

50376
1998
67

N° d'ordre : 2252

UNIVERSITE DE LILLE I
U.F.R. DE CHIMIE

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Discipline : spectrochimie, molécules, solides, réactivité

présentée et soutenue publiquement

par

Arezki FADLI

le 27 Avril 1998



**ETUDE CINÉTIQUE DES PROCESSUS D'OXYDATION
THERMIQUE DU 1,3-C₄Cl₆, CH₂Cl₂, C₆H₅Cl :
EXPERIENCES ET MODELISATION**

Directeur de thèse : Jean-Pierre SAWERYSYN

JURY

J. P. Sawerysyn	Professeur - Université de Lille I	Président
L. Delfosse	Professeur - Ecole de Chimie de Mulhouse	Rapporteur
C. Vovelle	Directeur de Recherches CNRS - LCSR Orléans	Rapporteur
E. Poncelet	Ingénieur A.D.E.M.E.	Examineur
G. Leclercq	Professeur - Université de Lille I	Examineur
C. Baillet	Ingénieur de Recherches - Université de Lille I	Examineur

A mes parents

A mes frères

A ma sœur

REMERCIEMENTS

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

Je tiens à remercier vivement Monsieur Louis-René SOCHET, Directeur de Recherches au CNRS pour m'avoir accueilli chaleureusement au sein du laboratoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je suis également reconnaissant à Monsieur Lucien DELFOSSE, Professeur à l'École de Chimie de Mulhouse et à Monsieur Christian VOVELLE, Directeur de Recherches au CNRS, de l'honneur qu'il me font en acceptant d'être rapporteurs de ce travail.

Je remercie également Madame Elisabeth PONCELET, Ingénieur A.D.E.M.E., et Madame Ginette LECLERCQ, Professeur à l'Université de Lille I qui ont accepté de juger ce travail.

Je voudrais exprimer ma sincère gratitude à Madame Christiane BAILLET, Ingénieur de Recherches à l'Université de Lille I, pour m'avoir initié à la recherche et fait profiter de son expérience. Ses qualités humaines et son soutien m'auront grandement aidé dans la réalisation de travail. Je tiens par ailleurs à la remercier d'avoir accepté de participer à ce jury.

Nos remerciements vont également à Monsieur Joseph W. BOZZELLI de l'Institut de Technologie du New Jersey avec qui nous avons collaboré lors de son séjour au laboratoire en Juin et Juillet 1995. Nous lui sommes reconnaissant pour nous avoir fait bénéficier de sa grande expérience dans le domaine de la modélisation, notamment en nous initiant aux divers codes de calculs.

Mes plus vifs remerciements vont à l'ensemble du personnel du laboratoire et plus particulièrement à Monsieur Gabriel MAILLE (« Ch'Coulonneux ») pour son grand talent de

souffleur de verre et son amitié ; Monsieur Jean-Jacques LEDEE (« Le cauchemar des virus informatiques ») pour son aide en informatique et la réalisation de divers programmes de calculs fort utiles ; Monsieur Bernard LHOYEZ pour ses compétences en électronique et pour ses bonnes histoires ; Monsieur Hervé TRULLARD pour son aide dans la réalisation de divers pièces mécaniques, Mademoiselle Mariska LEMENU pour sa disponibilité et ses discussions exotiques et dépaysantes ; Madame Valérie VILAIN, notre très aimable secrétaire, pour son aide en bureautique ; Monsieur Patrick BARTIER pour la gentillesse et l'amitié qu'il m'a témoignées ; Mademoiselle Pascale DESGROUX pour ses encouragements. Je tiens à remercier tout spécialement Madame Béatrice BAILLEUL pour son Amitié et son soutien permanent dans les moments difficiles.

Je voudrais exprimer ma sympathie à Christelle BRIOIS, Marc DELROISE, Nathalie GOMEZ, Franck GRATPANCHE, Florent LOUIS, Muriel MAZZUCA, Coralie MOREAU, Anne ROUBAUD, Corinne SCHADKOWSKI avec lesquels j'aurai accompli une partie de mes études. Je remercie tout particulièrement Christelle BRIOIS pour l'aide qu'elle m'a apportée dans l'exploitation et la réalisation des dernières expériences. Je leur souhaite à tous bon courage et une bonne réussite pour la suite de leurs études.

Je remercie très chaleureusement mes parents, mes frères et ma sœur pour leurs encouragements et le soutien qu'ils m'ont toujours apportés. Un grand merci à toute ma famille et à tous mes amis.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à l'A.D.E.M.E. (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) et à la Région Nord/Pas-de-Calais pour avoir cofinancé ma bourse de thèse.

Les études cinétiques entreprises dans ce travail s'inscrivent dans le cadre du Contrat d'Objectifs « Chimie des Procédés Propres - Méthodes de traitement de polluants atmosphériques par procédés thermiques et catalytiques ». A ce titre, elles ont été partiellement financées par le Conseil Régional de la Région Nord/Pas-de-Calais et par le Fond Européen de Développement Régional (FEDER) que nous tenons vivement à remercier. Une partie de ce travail a également été financée par un Contrat de l'Association RECORD. Nous lui adressons également tous nos remerciements.

Imagination is more important than knowledge.

A. Einstein

SOMMAIRE

	page
INTRODUCTION GENERALE	1
<hr/>	
<i>CHAPITRE I « Méthodes expérimentales »</i>	4
<hr/>	
I. Réalisation prémélange solvant/air (ou gaz inerte)	5
II. Traitement thermique	7
II.1 Description du réacteur	7
II.2 Profils thermiques du four de traitement	8
II.3 Profils thermiques du réacteur	9
II.4 Lignes de transfert des effluents gazeux	10
III. Méthodes analytiques	11
III.1 Analyse des composés organiques volatils	11
III.1.a Identification	11
III.1.b Quantification	12
III.2 Analyse des oxydes de carbone	20
III.3 Analyse du phosgène	20
III.3.a Etalonnage	21
III.3.b Quantification	21
III.4 Analyse du dichlore	22
III.5 Analyse du chlorure d'hydrogène	22

CHAPITRE II « Modélisation »	24
I. Code de calcul CHEMKIN-II	25
II. Code de calcul SENKIN	30
III. Estimation des grandeurs thermodynamiques : THERM	34
III.1 Présentation	34
III.2 Exemple	36
IV. Estimation des constantes de vitesse : CHEMACT/DISSOC	37
IV.1 Présentation	37
IV.2 Estimation des paramètres d'entrée	41
IV.3 Exemple	43
Bibliographie	48
<hr/>	
CHAPITRE III « Etude de la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène »	50
I. Etude bibliographique	52
II. Etude expérimentale de la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène	53
A. Etude de la pyrolyse pure dans l'hélium	53
A.1 Conditions expérimentales	53
A.2 Identification des produits organo-chlorés formés	53
A.3 Evolution de la concentration de l'hexachlorobutadiène	56
A.4 Evolution de la concentration du dichlore	57
A.5 Conclusion	58
B. Etude de l'oxydation thermique de C_4Cl_6 dans l'air	59

B.1 Conditions paramétriques	59
B.2 Identification des produits organo-chlorés formés	59
B.3 Evolution de la concentration de l'hexachlorobutadiène	63
B.4 Evolution de la concentration de COCl_2 , CCl_4 et C_2Cl_4	63
B.5 Evolution de la concentration des composés organo-chlorés minoritaires	64
B.6 Analyse des oxydes de carbone	64
B.7 Analyse du dichlore	65
B.8 Bilans carbone et chlore	65
III. Modélisation	68
III.A Elaboration du modèle	68
III.A.1 Calcul de constantes de vitesse par Chemact et/ou Dissoc	69
III.A.2 Estimation de constantes par analogie	69
III.A.3 Modèle proposé	69
III.B Comparaison des résultats expérimentaux et calculés	71
III.B.1 Cas de C_4Cl_6 et Cl_2	71
III.B.2 Cas du phosgène	71
III.B.3 Cas de CCl_4 et C_2Cl_4	72
III.B.4 Cas de CO et CO_2	72
IV. Etude cinétique. Détermination des chemins réactionnels principaux	73
V. Conclusion	77
Bibliographie	82

CHAPITRE IV « Etude de l'oxydation thermique du dichlorométhane »	84
I. Etude bibliographique	86
I.1 Etudes dans des systèmes sans flamme	86
I.2 Etudes dans des systèmes avec flamme	88
II. Résultats expérimentaux	92
II.1 Identification des composés organiques	92
II.2 Influence du couplage température-temps de séjour sur les profils de concentration	95
II.2.1 Disparition du dichlorométhane	95
II.2.2 Profils de concentration des organochlorés en C ₂	96
II.2.3 Evolution de la concentration du phosgène	96
II.2.4 Evolution de HCl et Cl ₂	97
II.2.5 Evolution de la concentration des oxydes de carbone	98
II.2.6 Bilans en éléments carbone et chlore	98
III. Modélisation	101
III.A Elaboration du modèle	101
III.A.1 Origine du mécanisme	101
III.A.2 Modifications apportées au mécanisme initial	101
III.A.2.a Suppression de réactions	101
III.A.2.b Ajout de réactions	102
III.A.2.c Ajustements	103
III.A.2.d Modèle proposé	103
III.B Comparaison des résultats expérimentaux et calculés	103

III.B.1 Cas du dichlorométhane	103
III.B.2 Cas des organochlorés en C ₂	103
III.B.3 Cas du phosgène	104
III.B.4 Cas du chlorure d'hydrogène et du dichlore	104
III.B.5 Cas des oxydes de carbone	105
IV. Etude cinétique. Détermination des chemins réactionnels principaux	106
V. Conclusion	110
Bibliographie	117

<i>CHAPITRE V « Etude de l'oxydation thermique du monochlorobenzène »</i>	121
--	------------

I. Etude bibliographique	123
II. Etude expérimentale	127
II.1 Identification des produits organo-chlorés formés	127
II.2 Etalonnages	134
II.2.1 Produits liquides	134
II.2.2 Produits gazeux	134
III. Résultats expérimentaux et discussion	135
III.1 Disparition du chlorobenzène	136
III.2 Evolutions des composés organiques intermédiaires	136
III.3 Evolutions des oxydes de carbone	138
III.4 Evolutions de Cl ₂ et HCl	138
III.5 Bilans en éléments carbone et chlore	139
IV. Schémas réactionnels	142

IV.1 Disparition du chlorobenzène	142
IV.1.a Réactions de pyrolyse	142
IV.1.b Réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène	142
IV.1.c Réactions d'abstraction d'un atome de chlore	143
IV.1.d Réactions de substitution	144
IV.2 Formation de l'acétylène C ₂ H ₂	144
IV.3 Formation du méthane CH ₄	146
IV.4 Formation du benzène C ₆ H ₆	148
IV.5 Formation du vinylacétylène C ₄ H ₄	148
IV.6 Formation de l'éthylène C ₂ H ₄	148
IV.7 Formation du chlorure de vinyle C ₂ H ₃ Cl	149
IV.8 Formation du monoxyde de carbone CO	149
IV.9 Formation du dioxyde de carbone CO ₂	150
IV.10 Formation du chlorure d'hydrogène HCl	150
IV.11 Formation du dichlore Cl ₂	151
V. Conclusion	152
Bibliographie	156
<hr/> CONCLUSION GENERALE	<hr/> 158
<hr/> ANNEXES CHAPITRE I	<hr/> 161
<hr/> ANNEXES CHAPITRE III	<hr/> 165
<hr/> ANNEXES CHAPITRE IV	<hr/> 177

**INTRODUCTION
GENERALE**

L'utilisation extrêmement importante de composés organiques volatils comme solvants, intermédiaires de synthèse, fluides frigorigènes, etc...dans nos sociétés industrialisées est devenue une préoccupation majeure pour la protection de notre 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 (COV) 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. Parmi les différentes techniques de traitement possibles, l'incinération peut être une technique de choix car elle permet une réduction considérable du volume des déchets solides et liquides en les transformant en composés volatils chimiquement inertes ou plus facilement éliminables. Par rapport aux composés hydrocarbonés non halogénés, la combustion des organo-chlorés présente des problèmes liés directement à la présence des atomes de chlore. D'une part, ils brûlent mal et semblent favoriser la formation de suies ; ils ont des chaleurs de combustion faibles et ce, d'autant plus que la teneur en chlore de la molécule est élevée pour une chaîne carbonée donnée. Leur vitesse de combustion diminue également quand le nombre d'atomes de chlore croît dans la molécule.

Les technologies actuelles d'incinération des composés chlorés visent à convertir totalement le chlore organique en chlorure d'hydrogène, ce composé pouvant être éliminé par captation (chaux vive, calcaire ou ciment, etc..) soit valorisé sous forme de sous-produits commercialisables. Cependant, si les conditions paramétriques nécessaires à la combustion complète des composés organiques et organo-chlorés ne sont pas réunies, la mise en oeuvre de ces technologies de destruction thermique peut conduire à la formation d'un grand nombre de produits intermédiaires généralement plus nocifs pour la santé de l'homme et l'environnement que les composés initiaux. Parmi ces composés intermédiaires, on peut citer les imbrûlés organiques et le CO et, en ce qui concerne les organo-chlorés, le phosgène, des composés perchlorés tels que l'hexachlorobutadiène, l'hexachlorobenzène, des perchlorophénols considérés comme précurseurs de la formation des dioxines, etc...Ainsi, la mise en place de technologies d'incinération "propres" c'est-à-dire suffisamment performantes et fiables pour permettre le respect des limites d'émissions des rejets vers l'environnement suppose une meilleure connaissance des processus responsables de

la dégradation des composés organiques traités et plus particulièrement , celle du mécanisme de formation des polluants atmosphériques qui leur sont associés.

Alors que les processus de combustion des hydrocarbures ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux de recherche tant sur le plan expérimental que concernant l'élaboration de modèles détaillés, les études entreprises pour améliorer notre compréhension des processus de dégradation thermique des composés organo-chlorés sont relativement récentes. De plus, elles se limitent essentiellement à des composés relativement simples, principalement des composés en C1 correspondant à la série des chlorométhanes et quelques composés en C₂ tels que C₂H₃Cl et C₂H₄Cl₂. Dans la littérature, il n'existe pas à notre connaissance de données pour les organochlorés supérieurs aux C₂. Ce manque de données concerne non seulement la nature des processus de dégradation thermique de ces espèces en fonction des paramètres concentration, température et temps de séjour mais également les paramètres cinétiques et les grandeurs thermodynamiques caractérisant les réactions chimiques responsables de leur dégradation.

L'objectif de ce travail est de contribuer à une meilleure connaissance des processus de dégradation thermique de quelques molécules modèles appartenant à différents types d'organochlorés tels que le dichlorométhane (composé paraffinique), l'hexachlorobutadiène (composé insaturé) et le monochlorobenzène (composé aromatique).

Ce document comporte cinq chapitres :

- le chapitre I décrit les différentes méthodes expérimentales mises en oeuvre dans cette étude,
- le chapitre II présente les techniques et codes de calculs utilisés pour l'estimation des paramètres thermodynamiques et cinétiques caractérisant un certain nombre d'espèces mises en jeu, ainsi que les codes de calcul nécessaires au traitement des mécanismes chimiques postulés.

-
- le chapitre III est consacré à l'étude expérimentale des processus de la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène par oxydation et par pyrolyse. Un mécanisme chimique rendant compte des faits expérimentaux obtenus en oxydation est également élaboré et discuté.

 - le chapitre IV présente les résultats expérimentaux obtenus sur les processus d'oxydation thermique du dichlorométhane. Les profils de concentration des principales espèces intermédiaires et finales observées sont également comparés aux profils calculés obtenus par le traitement du mécanisme chimique proposé.

 - enfin, le chapitre V rassemble les résultats expérimentaux obtenus sur les processus d'oxydation thermique du monochlorobenzène.

Des annexes fournies en fin de document complètent la présentation des méthodes et résultats.

CHAPITRE I : METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE I « Méthodes expérimentales »

	page
I. Réalisation prémélange solvant/air (ou gaz inerte)	5
II. Traitement thermique	7
II.1 Description du réacteur	7
II.2 Profils thermiques du four de traitement	8
II.3 Profils thermiques du réacteur	9
II.4 Lignes de transfert des effluents gazeux	10
III. Méthodes analytiques	11
III.1 Analyse des composés organiques volatils	11
III.1.a Identification	11
III.1.b Quantification	12
III.2 Analyse des oxydes de carbone	20
III.3 Analyse du phosgène	20
III.3.a Etalonnage	21
III.3.b Quantification	21
III.4 Analyse du dichlore	22
III.5 Analyse du chlorure d'hydrogène	22

Dans ce premier chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental (**figure I.1**) mis en œuvre au LC3 pour étudier les processus de dégradation thermique de composés chlorés. Les études entreprises dans le cadre du présent travail concernent l'hexachlorobutadiène (C_4Cl_6), le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et le monochlorobenzène (C_6H_5Cl).

Ce dispositif comporte trois parties principales destinées respectivement :

- à la réalisation du pré-mélange solvant/air (ou gaz inerte),
- au traitement thermique à hautes températures,
- à l'analyse des différents produits moléculaires formés.

I. REALISATION DU PREMELANGE SOLVANT/ AIR (OU GAZ INERTE)

Les trois organo-chlorés étudiés étant liquides à température ambiante, il a été nécessaire de les vaporiser avant leur introduction dans le réacteur. Pour ce faire, on introduit le composé liquide à traiter à l'aide d'un pousse-seringue dans une chambre chauffée de type chromatographique à une température voisine voire supérieure à la température d'ébullition de ce composé. De l'air synthétique (ou gaz inerte tel que l'hélium) balaye en permanence cette chambre de vaporisation. Un débitmètre massique (TYLAN, FC 260) assure la régulation et la mesure du débit. Il est pourvu en amont d'un filtre à particules pour éviter l'obstruction du capillaire métallique mis en jeu dans le débitmètre. De plus, deux filtres placés en série et contenant chacun du tamis moléculaire 5A sont installés en aval du débitmètre pour piéger d'éventuelles traces d'eau.

Le **tableau I.1** donne la pureté des gaz et celle des composés organochlorés utilisés dans cette étude.

Composé	Pureté (% vol.)
Air synthétique (N_2/O_2)	99,999
Hélium	99,9999
Hexachlorobutadiène C_4Cl_6	98
Dichlorométhane CH_2Cl_2	99,9
Chlorobenzène C_6H_5Cl	99,9

Tableau I.1 : pureté des produits utilisés

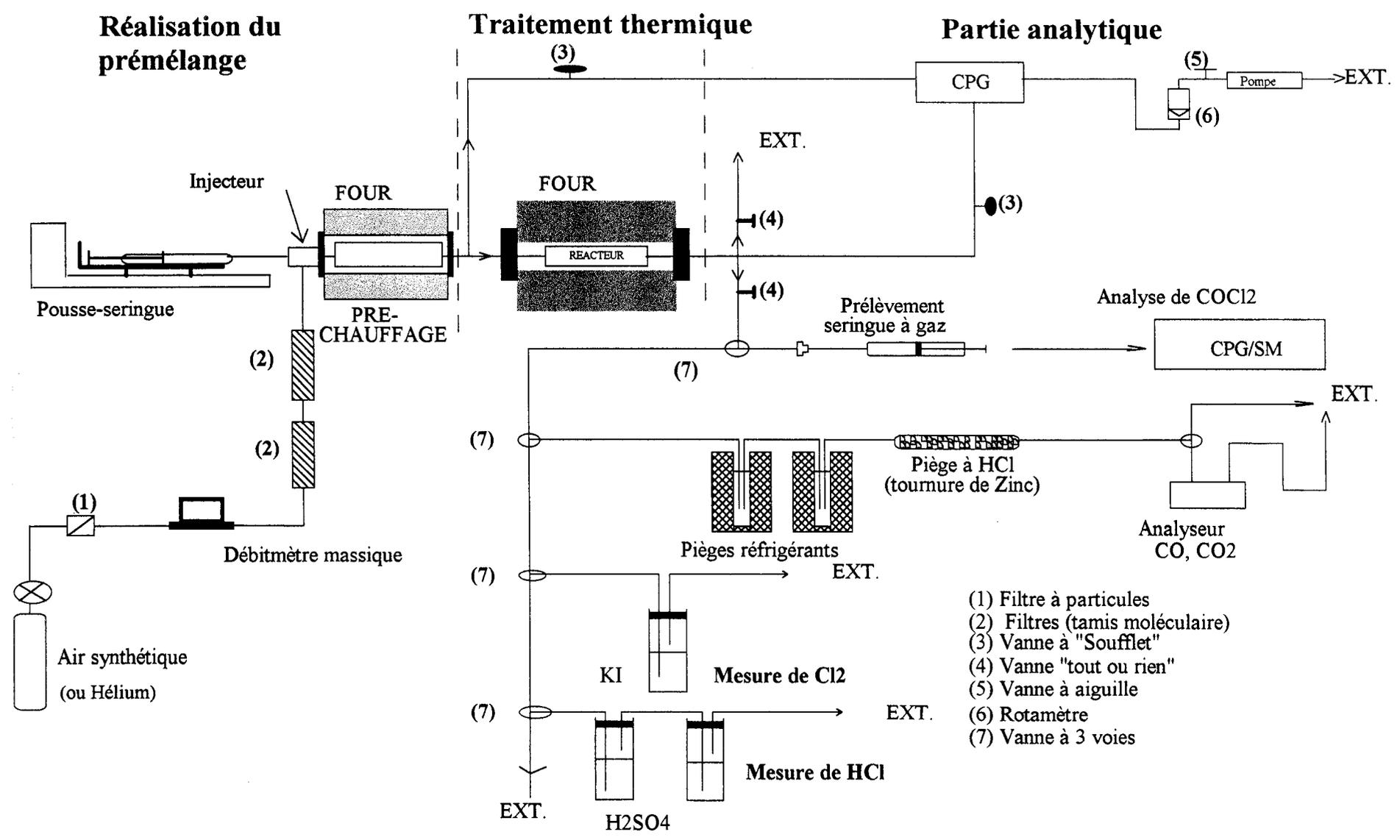


Figure I.1 : schéma du dispositif expérimental

II. TRAITEMENT THERMIQUE

II.1 Description du réacteur

Deux réacteurs tubulaires en quartz (réacteurs A et B) de dimensions différentes ont été utilisés. Ils ont tous deux une température maximale d'utilisation de 1200 °C. Le réacteur A, mis en œuvre pour l'étude des processus d'oxydation thermique de CH_2Cl_2 et $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ et pour celle des processus de pyrolyse pure de C_4Cl_6 présente les caractéristiques suivantes : - longueur : 10 cm

- diamètre interne : 3 cm
- volume : environ 66 cm³.

Il est pourvu à son entrée de quatre trous diamétralement opposés, permettant une meilleure diffusion du mélange réactionnel (**Figure I.2**)

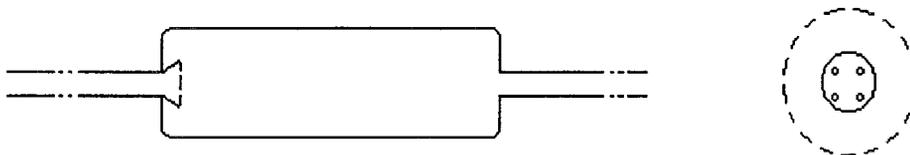


Figure I.2 : schéma du réacteur A (vues latérale et axiale)

Le réacteur B (**Figure I.3**) a été employé pour l'étude des processus d'oxydation thermique de C_4Cl_6 . Il présente les caractéristiques suivantes : - longueur : 15 cm

- diamètre interne : 5 cm
- volume : environ 267 cm³.

Il est équipé d'un doigt de gant ($\varnothing_i = 5 \text{ mm}$) permettant la mesure des températures par thermocouple le long de l'axe du réacteur. Il comporte également un système d'introduction des gaz en croix afin d'assurer un meilleur brassage du mélange réactionnel.

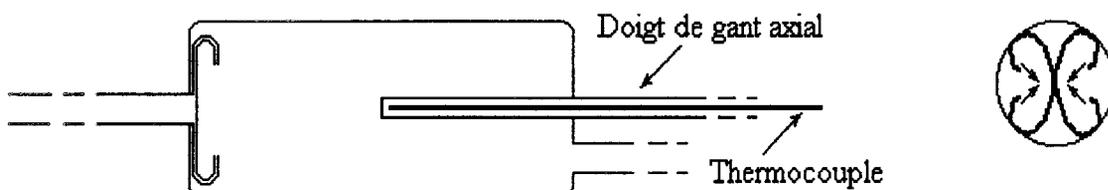


Figure I.3 : schéma du réacteur B (vues latérale et axiale)

II.2 Profils thermiques du four de traitement

Le réacteur utilisé est placé dans un four de marque VECSTAR capable de délivrer une puissance maximale de 9 kW. Il est équipé d'un dispositif de régulation de température de type Proportionnel-Intégral-Différentiel (P.I.D).

La température étant un paramètre déterminant pour l'étude des réactions de pyrolyse pure ou de pyrolyse oxydante, il est nécessaire de mettre en œuvre au sein du réacteur une distribution de températures aussi uniforme que possible. Afin de réduire les écarts de température le long de l'axe du réacteur, nous avons - préalablement à son positionnement - établi les profils thermiques le long de l'axe du four de traitement dans la gamme visée pour le traitement thermique des organo-chlorés. Le réacteur étant correctement positionné, nous avons ensuite évalué l'impact de l'écoulement gazeux dans la gamme de températures étudiées. Les profils thermiques ont été établis à l'aide d'un thermocouple «chromel-alumel» de type Thermocoax ($L=1\text{m}$, $\varnothing_e = 2\text{ mm}$) permettant de mesurer des températures maximales de $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

La **figure I.4** rassemble les profils thermiques obtenus le long de l'axe longitudinal du four de traitement pour des températures comprises entre 600°C et 850°C . On remarque que la température varie relativement peu ($\pm 10^\circ\text{C}$ par rapport à la température mesurée au centre du four) dans la zone centrale du four (25 à 45 cm). Compte tenu du profil thermique du four, le réacteur est placé au centre du four. Sur la **figure I.4**, il est symbolisé par des traits en pointillé).

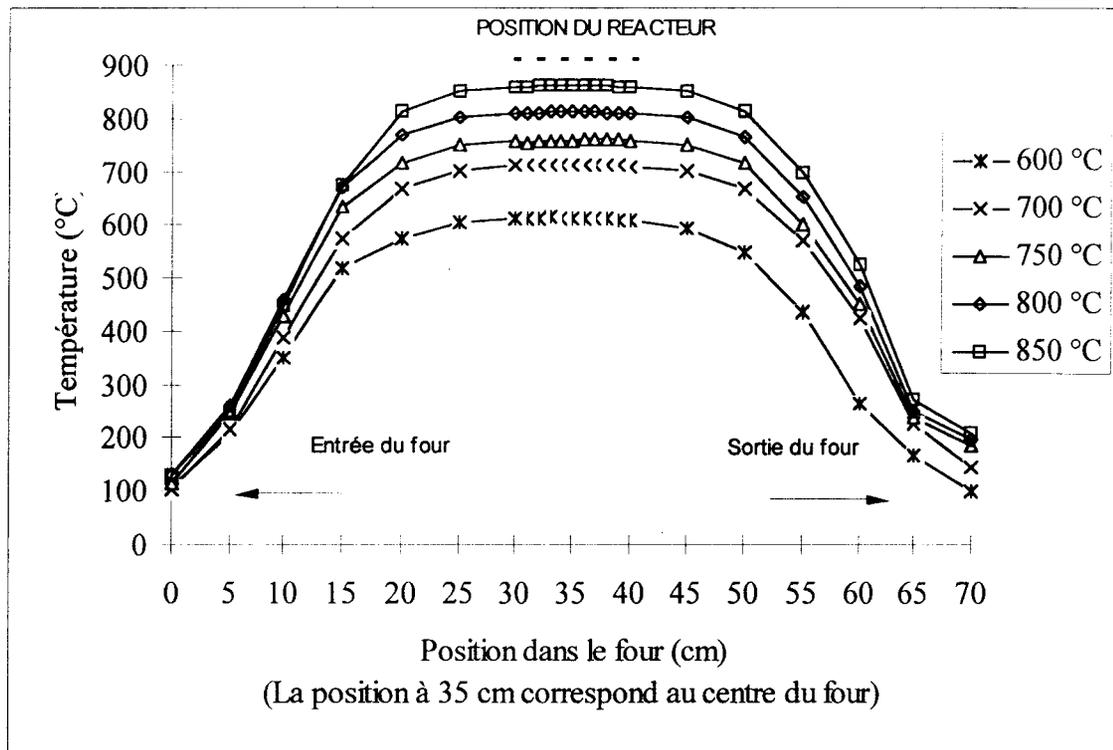


Figure I.4 : Profils thermiques le long de l'axe du four pour différentes températures de consigne

II.3 Profils thermiques du réacteur

Les profils thermiques le long de l'axe du réacteur ont été déterminés pour des températures de consigne du four comprises entre 750 et 850°C, la température du four de préchauffage étant de 200 °C. Pour chaque température, trois profils sont présentés :

- profils dans le cas où le débit gazeux (hélium) dans le réacteur est nul,
- profils obtenus dans le cas où le débit d'hélium utilisé est minimal,
- profils obtenus dans le cas où le débit d'hélium utilisé est maximal.

Ces profils sont représentés sur les **figures I.5 (a) à (d)**.

Remarque : sur ces figures, la position à 5 cm correspond au centre du réacteur.

L'examen de ces figures montre que les profils thermiques le long de l'axe du réacteur sont très satisfaisants. L'écart entre la température minimale et la température maximale le long de l'axe du réacteur est d'environ 8 °C pour une température comprise entre 750 °C et 850 °C lorsque le débit d'hélium est nul ; cet écart se réduit à environ 6,5 °C lorsque les débits

d'hélium les plus élevés sont utilisés. Le débit d'hélium ne modifie donc pas de façon significative le gradient thermique existant dans le réacteur.

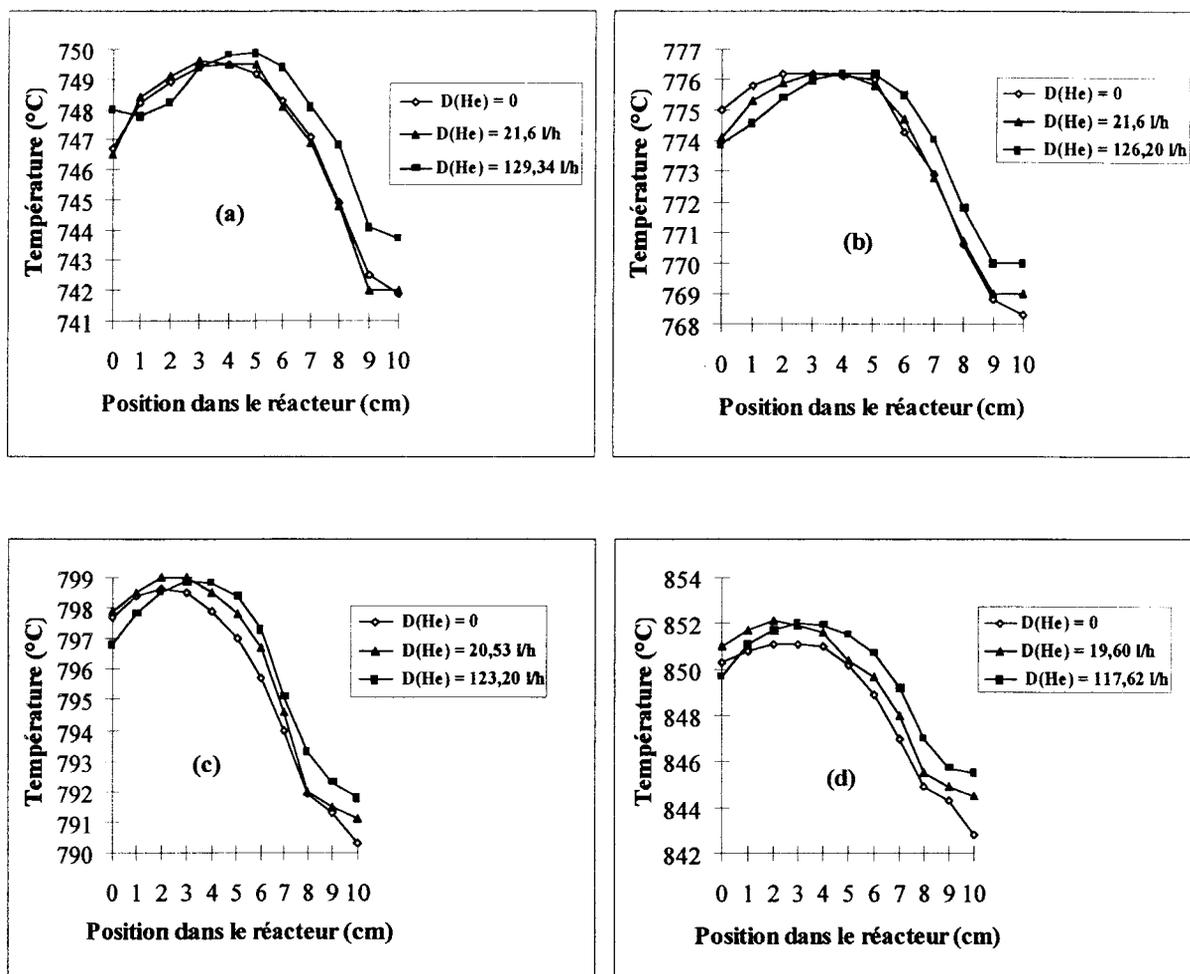


Figure I.5 : Profils thermiques du réacteur

Températures de consigne = 750 °C (a) ; 775 °C (b) ; 800 °C (c) ; 850 °C (d)

II.4 Lignes de transfert des effluents gazeux

Deux lignes de transfert des effluents gazeux ont été installées (cf figure I.1). La première relie la sortie du four de préchauffage au chromatographe en phase gazeuse. Cette ligne permet de contrôler et de mesurer régulièrement la quantité initiale du composé organochloré injecté. La seconde assure le transfert des effluents sortant du réacteur au chromatographe. Afin d'éviter toute condensation des produits réactionnels, ces lignes sont

chauffées à une température voisine de 300 °C pour les produits de dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène et du monochlorobenzène, et, à 200°C pour ceux du dichlorométhane.

III. METHODES ANALYTIQUES

La grande diversité des produits obtenus lors de la dégradation thermique des trois composés chlorés étudiés a nécessité la mise en œuvre de plusieurs techniques analytiques.

III.1 Analyse des composés organiques volatils

III.1.a Identification

Afin de déterminer la nature des produits formés lors du traitement thermique de nos composés, nous avons utilisé la technique du couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CPG/SM). Il s'agit d'un appareil de marque Hewlett-Packard (CPG : 5890 ; SM : 5971). Cet appareil n'étant pas monté en ligne sur notre installation, nous avons adopté le protocole expérimental suivant : les effluents gazeux, sortant du réacteur, circulent dans un tube en U plongé dans un bain réfrigérant à -100°C environ, pendant un temps suffisamment long pour recueillir une quantité détectable de condensât. Après réchauffage à la température ambiante, une fraction du condensât obtenue est injectée dans le chromatographe équipé d'un analyseur quadripolaire comme détecteur. Cette technique s'avère bien adaptée lorsqu'il s'agit d'identifier des produits à masse moléculaire élevée, non gazeux à température ambiante. Pour que l'identification soit la plus complète possible, on se place généralement dans des conditions de température et de temps de séjour où les produits intermédiaires sont à la fois les plus nombreux et présents en quantité relativement importantes.

L'appareil CPG/SM est couplé à un micro-ordinateur permettant l'acquisition des spectres et leur exploitation. L'identification des produits est réalisée par comparaison des spectres de masse expérimentaux avec les spectres de référence de la bibliothèque NBS (49000 spectres en mémoire) implantée sur le micro-ordinateur. Lorsque nous ne disposons pas du spectre de référence, un dépouillement du spectre de masse expérimental nous permet de proposer une formule brute, voire la structure du composé à identifier.

III.1.b Quantification

Les composés organiques sont séparés et quantifiés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse monté en ligne. Une fraction des effluents gazeux, soutirée à la sortie du réacteur, circule en permanence dans une boucle d'échantillonnage chauffée. Pour les composés identifiés, les facteurs de réponse du détecteur à ionisation de flamme sont déterminés par injection à la vanne à gaz de quantités connues de ces composés.

L'analyse chromatographique des composés organiques intermédiaires formés lors des processus de dégradation thermique des trois organo-chlorés étudiés a exigé la mise au point de différentes méthodes analytiques selon la masse molaire et la nature des composés à séparer.

Les produits résultant de la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène (cf. chapitre III) ont été analysés selon deux méthodes chromatographiques (A et B) :

Méthode A :

- *Chromatographe* : Perkin-Elmer $\Sigma 2$
- *Colonne* : SE30 sur chromosorb 60/80, $\varnothing = 1/8''$, L = 10 m, isotherme à 200°C
- *Gaz vecteur* : hélium, 41 ml/min
- *Injecteur* : vanne à gaz chauffée à 250°C ; volume de 5 cm³
- *Détecteur* : à ionisation de flamme FID : 200°C
- *Intégrateur* : PE Nelson

La **figure I.6** fournit un exemple de chromatogramme obtenu par la méthode A lors de l'analyse des principaux produits majoritaire d'oxydation thermique de C₄Cl₆.

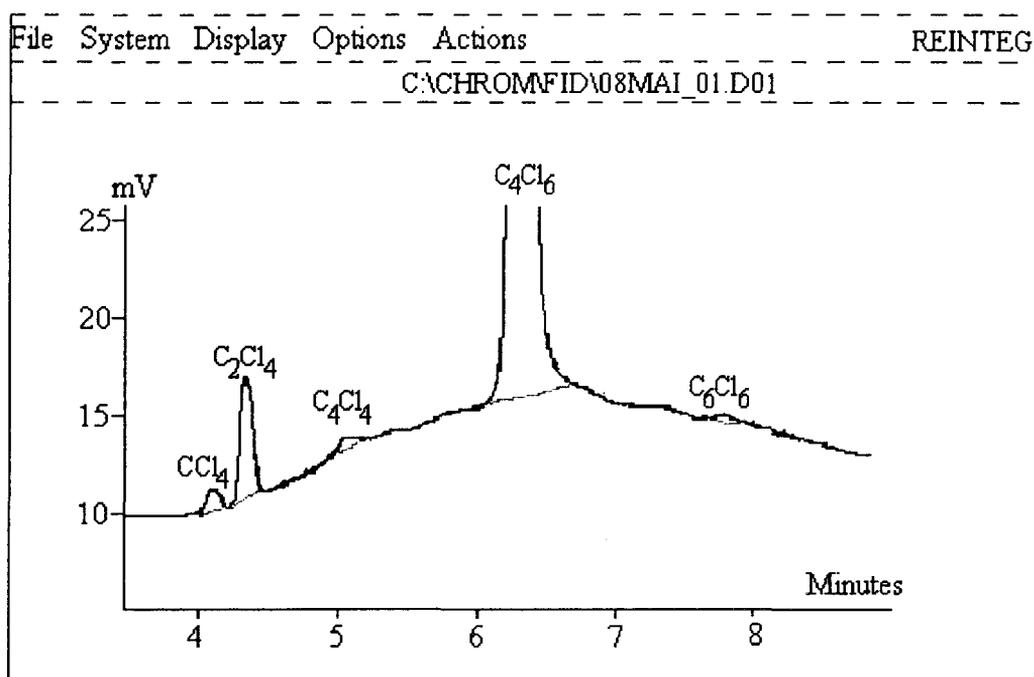


Figure I.6 : exemple de chromatogramme obtenu avec les produits de pyrolyse de C_4Cl_6 à 750°C pour un temps de séjour de 2 secondes (Méthode A).

Méthode B :

- *Chromatographe* : Shimadzu GC-14A
- *Colonne* : capillaire HP5 , L = 50 m, $\phi = 0.32$ mm, isotherme à 80°C pendant 4 minutes puis rampe de température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 260°C .
- *Gaz vecteur* : hélium, 2,5 ml/min
- *Injecteur* : vanne à gaz chauffée à 175°C ; volume de 5 cm^3
- *Détecteur* : à ionisation de flamme : 260°C
- *Intégrateur* : Shimadzu C-R4A

Sur la **figure I.7** est fourni un exemple de chromatogramme obtenu par la méthode B pour la séparation des produits issus de l'oxydation thermique de C_4Cl_6 à 700°C , 2 s.

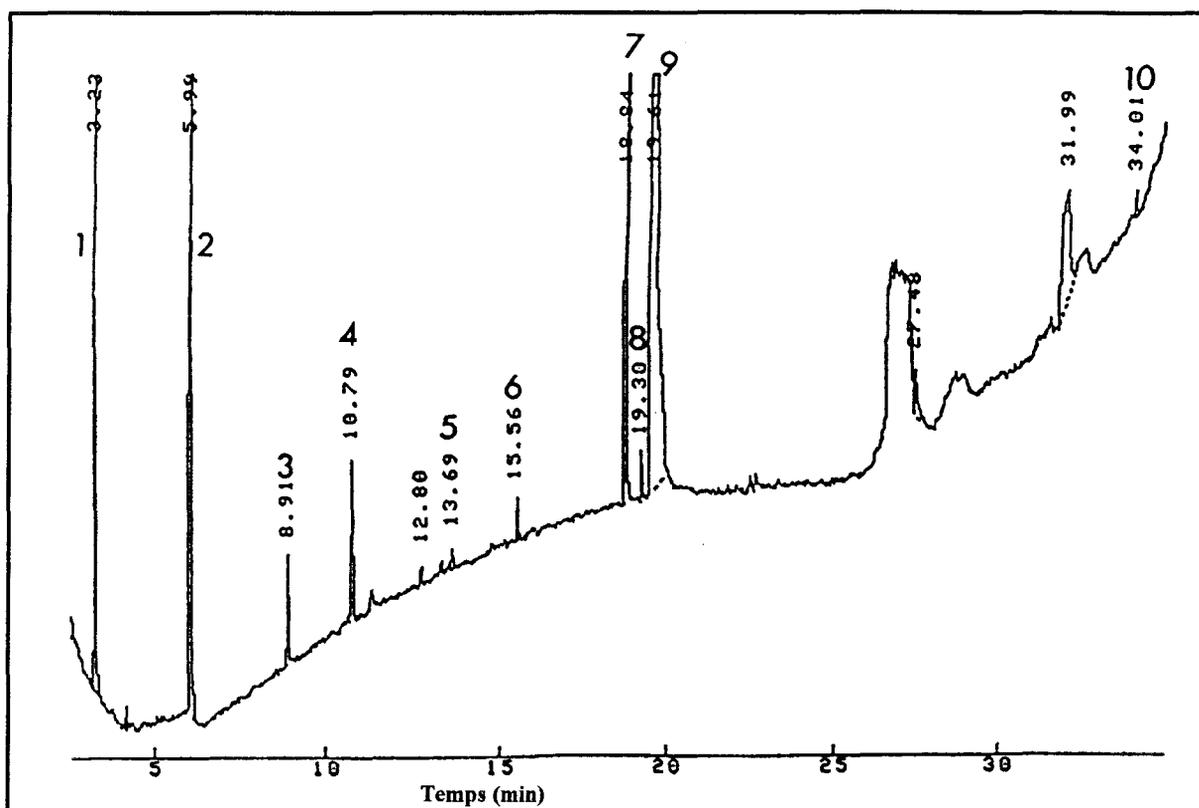


Figure I.7 : exemple de chromatogramme obtenu avec les produits d'oxydation thermique de C_4Cl_6 à $700\text{ }^\circ\text{C}$, 2 s. (1. CCl_4 , 2. C_2Cl_4 , 3. $C_3Cl_4(l)$, 4. C_3Cl_4O , 5. C_4Cl_4O , 6. C_2Cl_6 , 7. 1,2- C_4Cl_6 (isomère), 8. C_3Cl_6 , 9. C_4Cl_6 , 10. C_6Cl_6). (Méthode B).

Les produits formés par la dégradation thermique du dichlorométhane (cf. chapitre IV) ont été analysés dans les conditions chromatographiques de la méthode C

Méthode C :

- *Chromatographe* : Shimadzu 14 A
- *Colonne* : Poraplot Q, $\varnothing = 0.53\text{ mm}$, $L = 25\text{ m}$, isotherme à 170°C
- *Gaz vecteur* : hélium, 5.6 ml/min
- *Injecteur* : vanne à gaz chauffée à 150°C ; volume de 2 cm^3
- *Détecteur* : à ionisation de flamme, 200°C
- *Intégrateur* : Shimadzu CR 4.

La **figure I.8** présente un exemple de chromatogramme obtenu lors de l'analyse des produits d'oxydation thermique de CH_2Cl_2 .

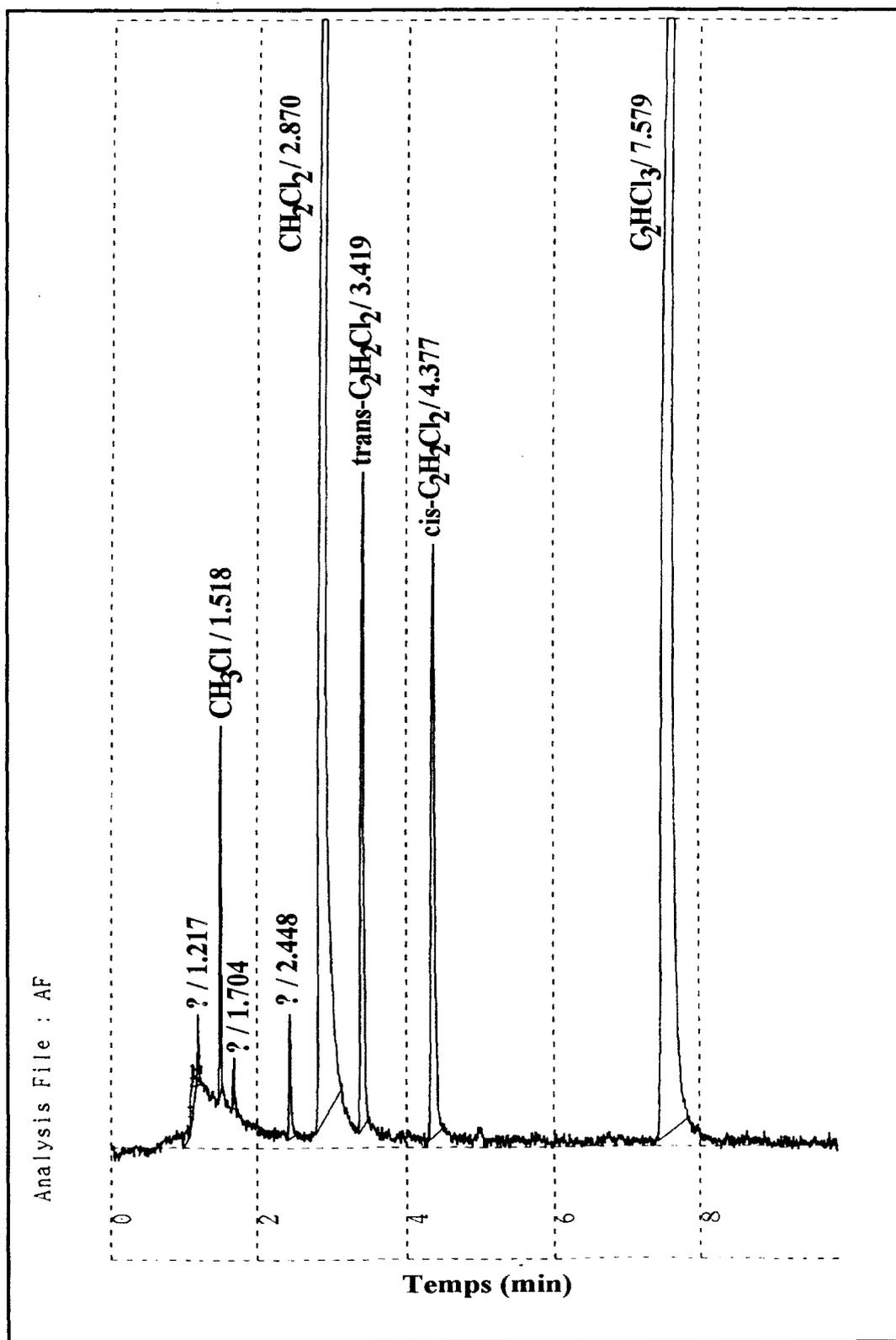


Figure I.8 : exemple de chromatogramme montrant la séparation des produits issus de la dégradation thermique du dichlorométhane à 725°C, pour un temps de séjour de 2 secondes. (Méthode C)

L'analyse quantitative des produits de la dégradation thermique du monochlorobenzène (cf. chapitre V) a été réalisée dans les conditions chromatographiques des méthodes D et E. La méthode D a été mise au point pour la séparation des produits de masse élevée, la méthode E pour celle des produits légers.

Méthode D :

- *Chromatographe* : Shimadzu 14 A
- *Colonne* : HP 5 , $\varnothing = 0.32$ mm, L = 50 m, 35°C pendant 10 min puis rampe de température de 5°C/min jusqu'à 250°C
- *Gaz vecteur* : hélium, 5.6 ml/min
- *Injecteur* : vanne à gaz chauffée à 150°C ; volume de 2 cm³
- *Détecteur* : à ionisation de flamme, 250°C
- *Intégrateur* : Shimadzu C-RA

Sur la **figure I.9**, nous présentons un exemple de chromatogramme type obtenu par séparation des produits issus du traitement thermique du chlorobenzène à 700°C et un temps de séjour de 2 secondes. Le composé de formule C₄H₄ a été identifié par GC/MS lors de nos premières expériences comme étant le vinylacétylène (ou but-3-ényne). L'identification des autres composés donnés sur ce chromatogramme a été effectuée par comparaison des temps de rétention de ces composés et ceux des produits commerciaux que nous avons injectés dans le chromatographe. Il s'agit des espèces suivantes : le chlorure de vinyle C₂H₃Cl, du furane C₄H₄O, du benzène C₆H₆, du 2-chlorophénol ClC₆H₄OH et du benzofurane C₈H₆O. Le chromatogramme de la **figure I.9** montre également la présence d'un pic (2 à 3 produits) vers 3,5 minutes. Aucune programmation en température de la colonne, donnant à la fois une bonne séparation de ce pic (et des autres produits) et un temps d'analyse acceptable n'a pu être trouvée. L'utilisation d'une autre colonne capillaire de type PLOT Al₂O₃/KCl s'est avérée nécessaire. Cette colonne est particulièrement bien adaptée à la séparation d'hydrocarbures légers (Méthode E).

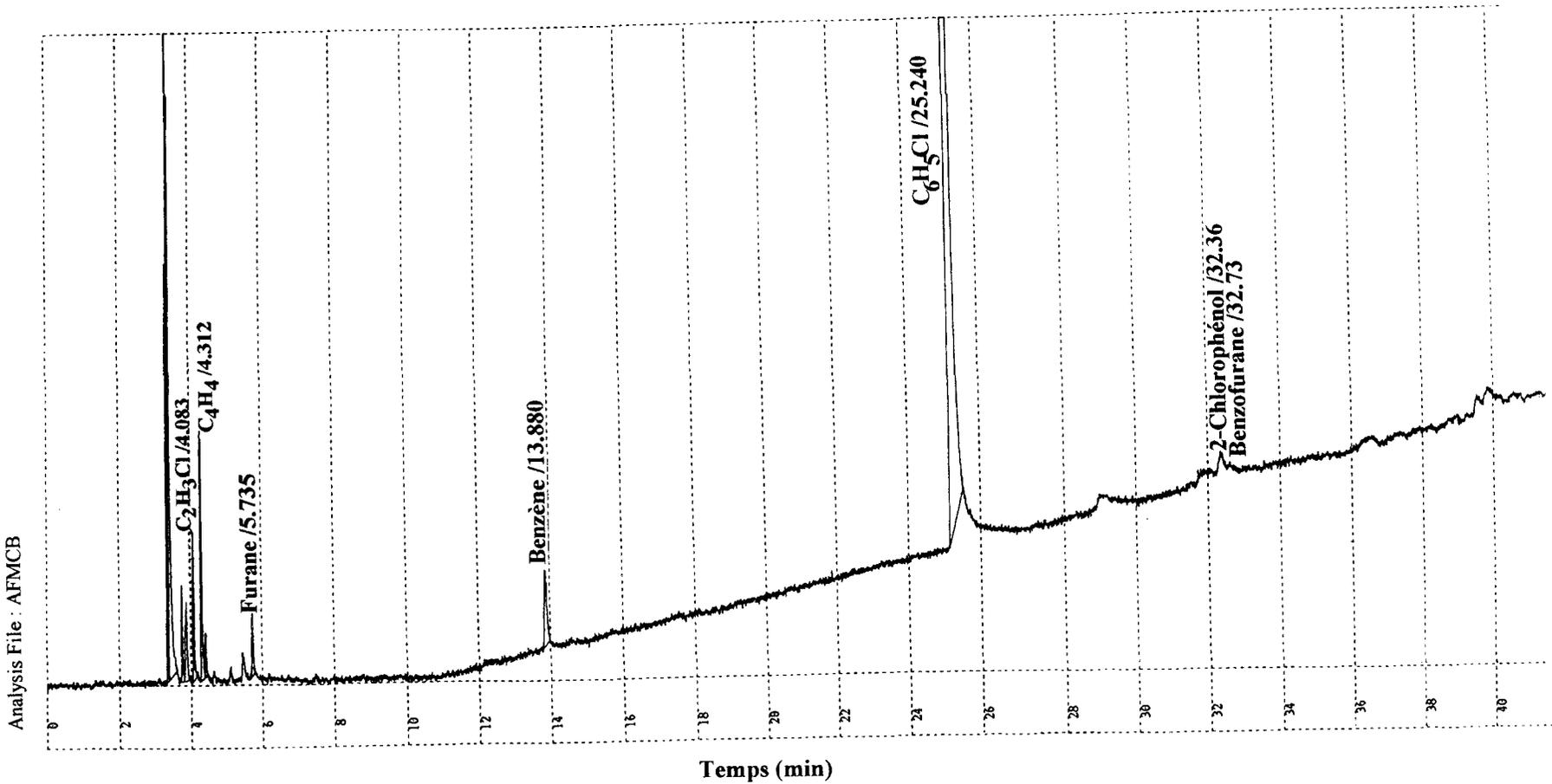


Figure I.9: exemple de chromatogramme donnant la séparation des produits issus de l'oxydation thermique du chlorobenzène à 700°C, pour un temps de séjour de 2s (colonne HP5, 35°C, 10 min, 5°C/min, 250°C. détecteur DIF: 250°C)

Méthode E :

- *Chromatographe* : Shimadzu 14 A
- *Colonne* : $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$, $\varnothing = 0.53$ mm, $L = 50$ m, $T_{\text{initiale}} = 70^\circ\text{C}$ puis rampe de température de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 200°C
- *Gaz vecteur* : hélium, 1 ml/min
- *Injecteur* : vanne à gaz chauffée à 150°C ; volume de 2 cm^3
- *Détecteur* : à ionisation de flamme, 250°C
- *Intégrateur* : Shimadzu CR 4.

Sur la **figure I.10** est représenté un chromatogramme obtenu dans les conditions chromatographiques définies par la méthode E. Outre les produits précédemment identifiés, ce chromatogramme révèle la présence de méthane CH_4 , d'éthylène C_2H_4 et d'acétylène C_2H_2 . Ces trois espèces contribuaient au pic multiple observé sur le chromatogramme de la figure I.9. De même que précédemment, l'identification des composés mentionnés sur ce chromatogramme a été effectuée par injection des produits commerciaux et comparaison des temps de rétention. Pour des raisons d'échelle, le chlorobenzène, dont le temps de rétention est voisin de 55 minutes dans les conditions chromatographiques utilisées ici, n'apparaît pas sur la **figure I.10**.

Analysis File : AFMCB

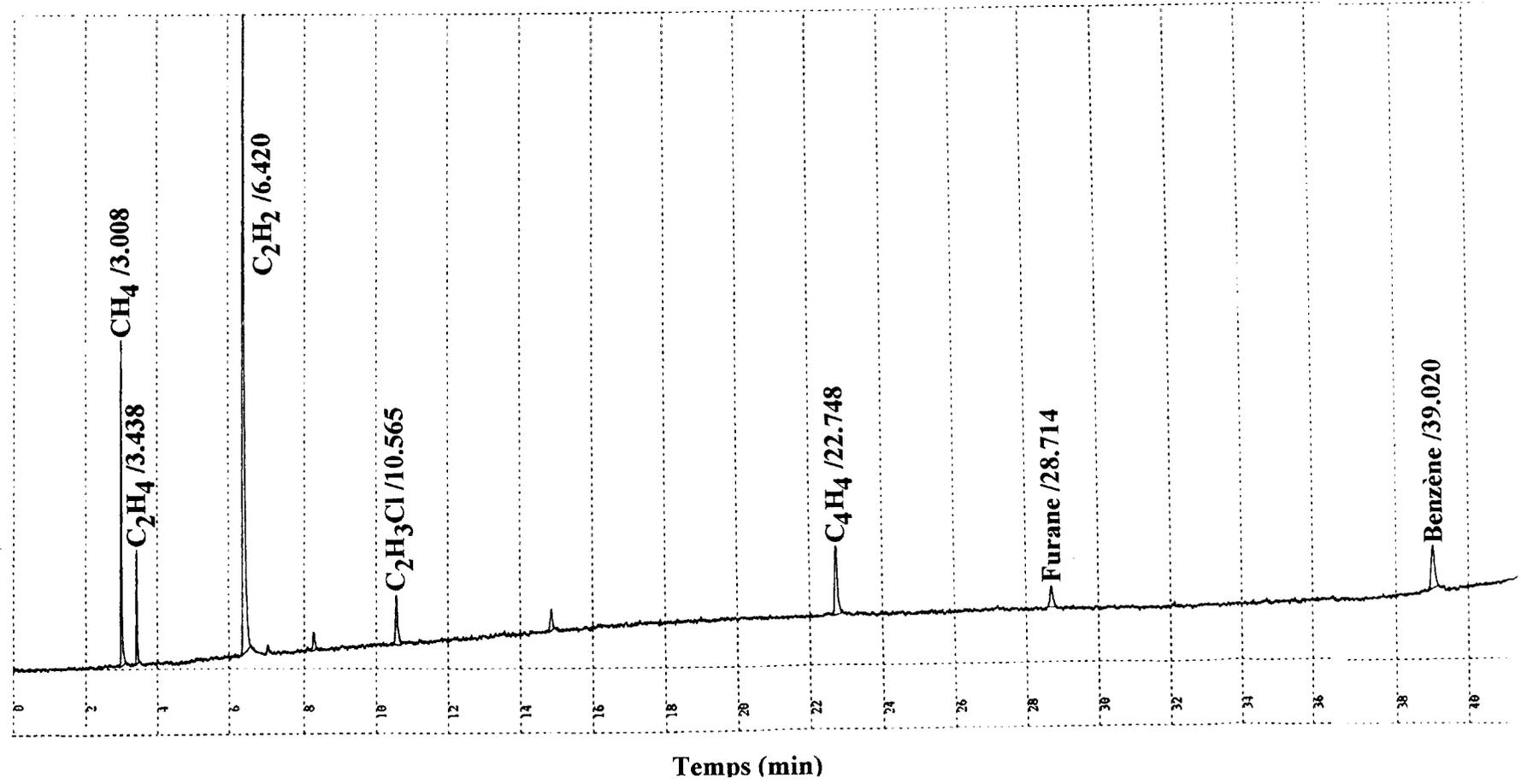


Figure I.10 : exemple de chromatogramme donnant la séparation des produits légers issus de l'oxydation thermique du monochlorobenzène à 700°C, pour un temps de séjour de 2s.
(Colonne Al₂O₃/KCl : T_{initiale} = 70°C puis 3°C/min jusqu'à 200°C. Détecteur FID : 250°C).

III.2 Analyse des oxydes de carbone

La quantification des oxydes de carbone CO et CO₂ produits par l'oxydation thermique de CH₂Cl₂ et C₆H₅Cl a été réalisée grâce à un analyseur infra-rouge non dispersif (Modèle Cristal 300 de marque COSMA) installé en ligne. L'analyse s'effectue sur les bandes d'absorption de CO et CO₂, respectivement à 2200 cm⁻¹ et 2400 cm⁻¹. Cet appareil permet de mesurer en continu les valeurs relatives de ces deux gaz dans le mélange des produits réactionnels issus du réacteur. Lors des mesures, on fait passer l'ensemble des effluents gazeux dans l'appareil. Les mesures doivent se faire sur des gaz secs. Pour cette raison, nous avons placé, en amont de l'analyseur, deux pièges froids (à environ -30°C). Ces pièges permettent de retenir l'eau et les divers produits chlorés. De plus, pour éviter une éventuelle corrosion de l'appareil, une cartouche contenant de la tournure de zinc est installée afin de capter le chlorure d'hydrogène. Avant chaque série de mesures, on réalise le calibrage de l'analyseur. On effectue d'abord le « zéro » de l'appareil en balayant les cellules IR avec du diazote, puis on calibre avec un mélange étalon contenant des quantités connues de CO et CO₂ dilués dans du diazote.

En ce qui concerne le suivi de CO et CO₂ issus de l'oxydation thermique de C₄Cl₆, il a été réalisé par chromatographie en phase gazeuse selon les conditions suivantes (Méthode F) :

Méthode F :

- *Chromatographe* : Perkin Elmer Σ2
- *Colonnes* : deux colonnes concentriques (Alltech CTR) Porapak Q/Tamis moléculaire 5 A
L = 2m, Ø_e = 1/4'', T_i = 40°C, 10°C/min jusqu'à 80°C.
- *Gaz vecteur* : hélium, 75 ml/min
- *Détecteur* : cellule à conductibilité thermique (TCD), T=150°C
- *Injecteur* : T=150°C.
- *Intégrateur* : PE Nelson

III.3 Analyse du phosgène

La mesure du phosgène (COCl₂) s'avère impossible par une technique de

chromatographie en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme car ce composé n'est pas détectable. Nous avons donc quantifié le phosgène par chromatographie en phase gazeuse ayant comme détecteur un spectromètre de masse.

III.3.a Etalonnage

Le facteur de réponse du détecteur de masse pour le phosgène a été déterminé en utilisant une solution commerciale contenant 20 % (en masse) de phosgène dissous dans du toluène. Divers mélanges étalons gazeux sont obtenus en injectant, à la température ambiante, différentes quantités de cette solution dans un ballon en Pyrex rempli d'air sec ($V \approx 2,26$ l). Les faibles quantités injectées (quelques μ l) et le faible point d'ébullition du phosgène (8°C sous 1 atm.) assurent son passage total en phase gazeuse. Les échantillons gazeux sont ensuite injectés dans le chromatographe à l'aide d'une seringue à gaz.

III.3.b Quantification

Les premiers essais de quantification du phosgène ont consisté à recueillir les effluents de combustion dans une poche souple en PVC ($V \approx 1$ l) à température ambiante permettant de maintenir la pression intérieure égale à la pression atmosphérique. Un volume connu d'échantillon était ensuite prélevé et injecté au CPG/SM à l'aide d'une seringue à gaz. Afin de valider la méthode d'analyse, nous avons réalisé plusieurs injections successives d'un même échantillon issu de la dégradation thermique du dichlorométhane. Nous avons alors observé que l'aire du pic attribué au phosgène n'était pas reproductible. A titre indicatif, lors de nos premiers essais, nous avons constaté une diminution de l'aire voisine de 30 % pour deux injections séparées dans le temps par deux heures. Nous avons interprété cette diminution par le fait que le phosgène, composé facilement hydrolysable, devait réagir avec l'eau également produite par le traitement thermique. Afin de minimiser cet effet, les échantillons gazeux ont depuis été prélevés directement en sortie du réacteur à l'aide d'une seringue à gaz et injectés au CPG/SM environ une minute après le prélèvement. Les résultats obtenus ont montré que les aires du pic chromatographique attribué au phosgène sont reproductibles à $\pm 5\%$.

Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes :

Méthode G :

Chromatographe : Hewlett-Packard 5890

Colonne : HP5, $\varnothing=0,32$ mm, L = 50 m, isotherme à 40°C durant 4 min, puis programmation linéaire de 5°C/min jusqu'à 250°C

Injecteur : 200 °C, mode split (1:10), volume d'échantillon = 2 cm³ à la pression atmosphérique

Détecteur : 280°C, analyseur quadripolaire

Gaz vecteur : hélium, 1 ml/min

Source d'ions : impact électronique, 70 eV, mode scan

III.4 Analyse du dichlore

Nous avons dosé le dichlore (Cl₂) par une méthode chimique classique. Durant quelques minutes, on fait barboter l'ensemble des effluents gazeux sortant du réacteur dans un ou plusieurs barboteurs contenant chacun une solution aqueuse d'iodure de potassium (KI). Le diiode (I₂) formé par l'oxydation des ions iodures par le dichlore est dosé par une solution de thiosulfate de sodium hydraté (Na₂S₂O₂, 5 H₂O). On déduit ainsi la quantité de Cl₂ produite. (La méthode de calcul est donnée en **annexe I.A**).

III.5 Analyse du chlorure d'hydrogène

Les premiers tests pour doser HCl ont consisté à piéger celui-ci dans une solution aqueuse de soude. L'ensemble des effluents gazeux sortant du réacteur passait dans une solution de soude à laquelle sont ajoutées quelques gouttes de phénolphtaléine (coloration rose). La soude restante était alors dosée en retour par une solution d'acide chlorhydrique titrée. Cependant, cette méthode ne s'est pas avérée fiable dans les conditions expérimentales où le chlore moléculaire était présent en quantités relativement importantes. Cela se traduisait par des bilans en élément chlore excédentaires. En effet, dans ces conditions, Cl₂ réagit avec la soude et peut donc interférer avec HCl lors du dosage :



A titre d'exemple, les premiers résultats concernant l'oxydation thermique du dichlorométhane donnaient des bilans en élément chlore voisins de 122 % lorsque la concentration en Cl_2 approchait 300 ppmV. Nous avons donc choisi de mesurer la teneur en HCl dans les effluents gazeux par argentimétrie (Méthode de Charpentier-Volhard). On fait barboter l'ensemble des effluents gazeux dans deux pièges, placés en série, contenant chacun une solution aqueuse d'acide sulfurique 0,1 M (200 cm^3 dans le premier, 100 cm^3 dans le second). Le fait d'utiliser une solution acide et non simplement une solution aqueuse évite la formation du chlorure d'hydrogène par hydrolyse du dichlore selon :



cette réaction équilibrée étant déplacée vers la gauche en milieu acide. Nos expériences ont montré que cette technique de piégeage s'avère efficace puisque près de 97 % du HCl formé sont captés dans le premier barboteur. Le piégeage étant effectué, on précipite les ions chlorures par ajout d'une solution de nitrate d'argent. On détermine la quantité d'ions chlorures présents (donc celle de HCl) en dosant les ions argent en excès par une solution de thiocyanate de potassium (KSCN), en présence d'alun ferrique $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Lorsque tous les ions Ag^+ ont réagi avec le thiocyanate de potassium, apparaît une coloration orangée caractéristique de la formation d'un complexe $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. La méthode de calcul du chlorure d'hydrogène est donnée en **annexe I.B**.

CHAPITRE II : MODELISATION

CHAPITRE II « Modélisation »

	page
I. Code de calcul CHEMKIN-II	25
II. Code de calcul SENKIN	30
III. Estimation des grandeurs thermodynamiques : THERM	34
III.1 Présentation	34
III.2 Exemple	36
IV. Estimation des constantes de vitesse : CHEMACT/DISSOC	37
IV.1 Présentation	37
IV.2 Estimation des paramètres d'entrée	41
IV.3 Exemple	43
Bibliographie	48

Pour modéliser la dégradation thermique de composés organiques volatils en phase gazeuse, on utilise généralement les codes de calcul Chemkin/Senkin. La modélisation suppose l'élaboration d'un mécanisme chimique, constitué lui-même d'un ensemble de réactions élémentaires. Pour chacune des réactions qui seront impliquées dans le mécanisme postulé, il est nécessaire de connaître l'expression de la constante de vitesse dans les gammes de température et de pression voulues. Dans le cas des réactions mettant en jeu des espèces organochlorées, les constantes de vitesse sont relativement peu connues ; de même, les grandeurs thermodynamiques (enthalpie et entropie standards de formation, capacités calorifiques à pression constante) de ces espèces. Pour estimer l'ensemble de ces paramètres, on a recours à tout un ensemble de codes de calculs qui seront présentés dans ce chapitre.

I. CODE DE CALCUL CHEMKIN-II

Chemkin II est un code de calcul développé par les laboratoires de la SANDIA (USA) [Kee et coll., 1989]. Ce programme, écrit en Fortran-77, permet la formulation et l'interprétation de problèmes de cinétique chimique en phase gazeuse tel qu'un mécanisme réactionnel où interviennent des réactions chimiques élémentaires.

Ce programme est constitué de deux blocs principaux :

- un interpréteur
- une bibliothèque de sous-programmes

L'interpréteur effectue une lecture symbolique des informations contenues dans le mécanisme chimique proposé. Ces informations concernent la nature des éléments et des espèces chimiques impliqués dans ce mécanisme et les réactions élémentaires. Ces réactions peuvent être réversibles ou irréversibles. Pour chacune de ces réactions lues dans le sens direct, on donne également la constante de vitesse k sous la forme d'Arrhénius à trois paramètres indépendants de la température :

$$k = A.T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

où

A est le facteur préexponentiel (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ou s^{-1})

n est l'exposant de la température absolue

E_a représente l'énergie d'activation (en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)

L'interpréteur extrait ensuite d'une base de données les grandeurs thermodynamiques nécessaires pour chaque espèce impliquée dans le mécanisme. Ces données sont l'enthalpie standard de formation (H_f°), l'entropie standard de formation (S_f°) et les capacités calorifiques C_p à pression constante.

A l'issue de cette "interprétation", l'interpréteur crée deux fichiers de résultats :

- un fichier lien (fichier binaire) dans lequel sont stockées toutes les informations relatives au mécanisme chimique,

- un fichier de sortie (fichier texte). Ce fichier, directement lisible par l'utilisateur, contient la liste des éléments, des espèces et le mécanisme postulé. Le rôle de ce fichier est d'informer l'utilisateur sur la présence éventuelle d'erreurs commises lors de l'interprétation.

Ces erreurs peuvent être les suivantes :

- duplication d'une réaction
- réaction ne respectant pas la conservation des éléments
- absence de grandeurs thermodynamiques pour une espèce chimique.

La structure de Chemkin est présentée sur la **figure II.1**.

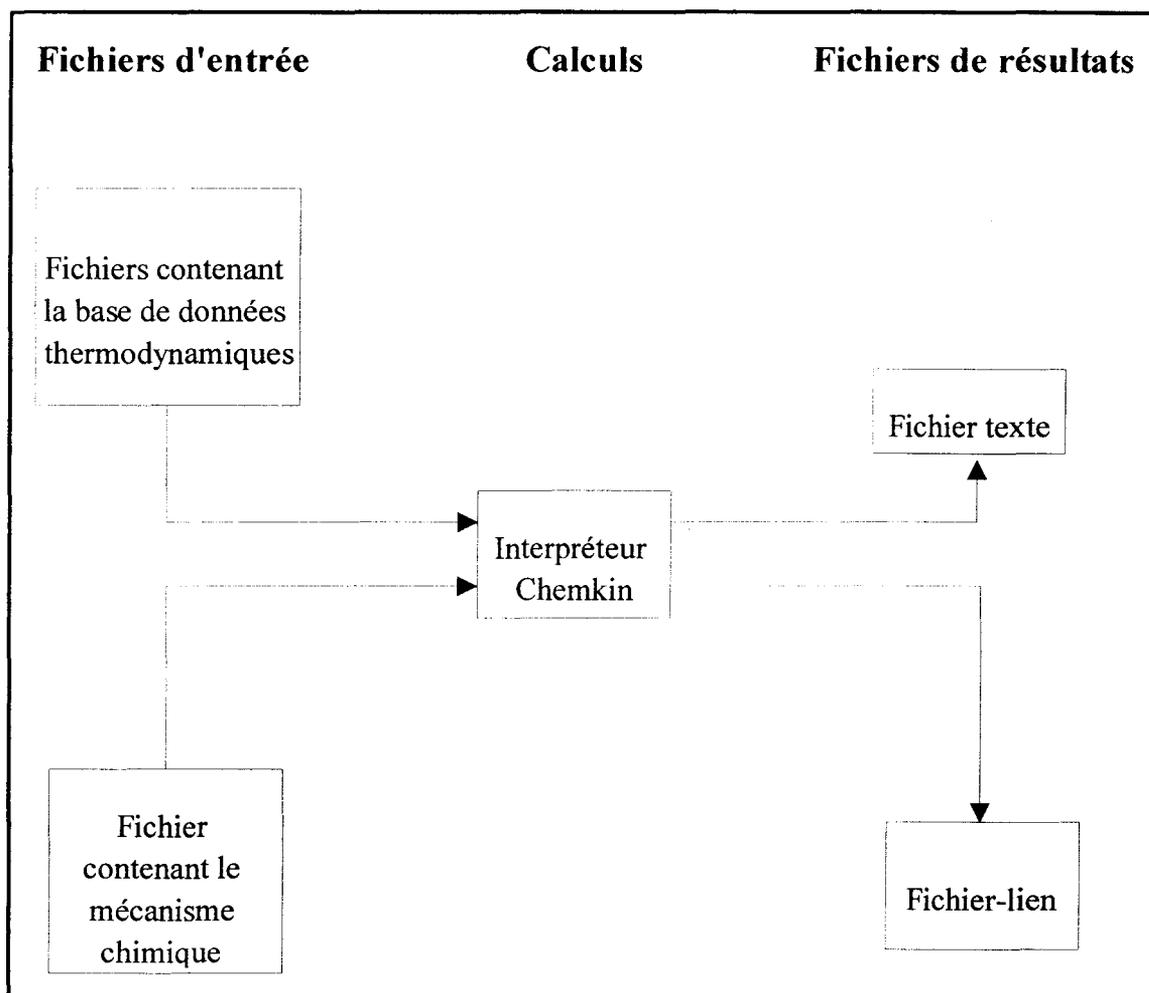


Figure II.1 : Structure de Chemkin

Pour que l'interpréteur Chemkin puisse extraire les grandeurs thermodynamiques d'une base de données, il faut que celles-ci soient représentées sous le format NASA. Sous ce format, les grandeurs thermodynamiques (H_f° , S_f° , C_p) de chaque espèce apparaissent sous la forme de polynômes où la variable est la température absolue T . Elles sont données dans deux domaines de température (300 K à T_{com} et T_{com} à 5000 K) où T_{com} est la température commune aux deux domaines. A cette température, les fonctions polynômiales décrivant les variations des grandeurs thermodynamiques avec la température et leurs dérivées sont égales. On a :

- pour les capacités calorifiques :

$$C_p(T) = R.(a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4) \quad \text{pour } T > T_{\text{com}} \quad (\text{II.1})$$

$$C_p(T) = R.(a_8 + a_9T + a_{10}T^2 + a_{11}T^3 + a_{12}T^4) \quad \text{pour } T < T_{\text{com}} \quad (\text{II.2})$$

- pour l'enthalpie de formation :

$$H_f(T) = R.(a_1T + \frac{a_2}{2}T^2 + \frac{a_3}{3}T^3 + \frac{a_4}{4}T^4 + \frac{a_5}{5}T^5 + a_6) \quad \text{pour } T > T_{\text{com}} \quad (\text{II.3})$$

$$H_f(T) = R.(a_8T + \frac{a_9}{2}T^2 + \frac{a_{10}}{3}T^3 + \frac{a_{11}}{4}T^4 + \frac{a_{12}}{5}T^5 + a_{13}) \quad \text{pour } T < T_{\text{com}} \quad (\text{II.4})$$

- pour l'entropie de formation :

$$S_f(T) = R.(a_1 \ln(T) + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7) \quad \text{pour } T > T_{\text{com}} \quad (\text{II.5})$$

$$S_f(T) = R.(a_8 \ln(T) + a_9T + \frac{a_{10}}{2}T^2 + \frac{a_{11}}{3}T^3 + \frac{a_{12}}{4}T^4 + a_{14}) \quad \text{pour } T < T_{\text{com}} \quad (\text{II.6})$$

où R est la constante des gaz parfaits ($R = 1,98 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

14 coefficients sont donc nécessaires pour décrire l'évolution des grandeurs thermodynamiques d'une espèce dans la zone de températures 300-5000 K.

Lorsque les réactions mises en jeu dans le mécanisme sont réversibles, Chemkin utilise ces données thermodynamiques pour déterminer les constantes de vitesses des réactions inverses. En effet, les I réactions impliquant K espèces, peuvent s'écrire de façon générale :

$$\sum_{k=1}^K v'_{ki} \cdot X_k = \sum_{k=1}^K v''_{ki} \cdot X_k \quad (i = 1, \dots, I) \quad (\text{II.7})$$

où v_{ki} représente le coefficient stoechiométrique algébrique de l'espèce de rang K dans la $i^{\text{ème}}$ réaction (v'_{ki} pour les réactifs et v''_{ki} pour les produits) et X_k est le symbole chimique de la $k^{\text{ème}}$ espèce.

La vitesse de réaction q_i est égale à la différence entre les vitesses directe et inverse ; soit :

$$q_i = k_{fi} \cdot \prod_{k=1}^K [X_k]^{\alpha'_{ki}} - k_{ri} \cdot \prod_{k=1}^K [X_k]^{\alpha''_{ki}} \quad (\text{II.8})$$

où $[X_k]$ est la fraction molaire de la $k^{\text{ième}}$ espèce, k_{fi} et k_{ri} sont respectivement les constantes de vitesse directe et inverse de la $i^{\text{ème}}$ réaction.

α'_{ki} et α''_{ki} sont les ordres partiels des k espèces dans les I réactions.

Pour des réactions élémentaires, ces ordres partiels sont respectivement égaux aux coefficients stoechiométriques ν'_{ki} et ν''_{ki} .

Certaines réactions unimoléculaires ou bimoléculaires nécessitent pour avoir lieu l'intervention d'un corps inerte M . M peut représenter une espèce quelconque X_k du milieu. Dans ce cas, la vitesse de réaction q_i s'écrit :

$$q_i = \left(\sum_{k=1}^K (\beta_{ki}) \cdot [X_k] \right) \cdot \left(k_{fi} \cdot \prod_{k=1}^K [X_k]^{\alpha'_{ki}} - k_{ri} \cdot \prod_{k=1}^K [X_k]^{\alpha''_{ki}} \right) \quad (\text{II.9})$$

où β_{ki} est le coefficient d'efficacité collisionnel de la $k^{\text{ième}}$ espèce (que représente M) dans la $i^{\text{ème}}$ réaction.

Si aucune précision sur la nature de M n'est donnée, alors la concentration de M est égale à $P/R'T$ où

- P est la pression totale (ici, elle vaut 1 atm)

- $R' = 82,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- T est la température en Kelvin.

Comme nous l'avons vu précédemment, les constantes k_{fi} sont données sous la forme suivante :

$$k_{fi} = A_i \cdot T^{n_i} \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (\text{II.10})$$

Les constantes de vitesse inverses sont calculées à partir des constantes d'équilibre K_{ci} :

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{ci}} \quad (\text{II.11})$$

Les constantes d'équilibre K_{ci} sont déterminées par l'expression suivante :

$$K_{ci} = K_{pi} \left(\frac{P_{atm}}{R'T} \right)^{\sum_{k=1}^K \nu_{ki}} \quad (\text{II.12})$$

où

K_{pi} est la constante d'équilibre de la $i^{\text{ème}}$ réaction en unités de pression

R' est la constante des gaz parfaits ($= 82,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

P_{atm} est la pression standard ($= 1 \text{ atm}$)

$$\nu_{ki} = \nu''_{ki} - \nu'_{ki}$$

$$K_{pi} = \exp\left(\frac{\Delta S_i^\circ}{R} - \frac{\Delta H_i^\circ}{RT}\right) \quad (\text{II.13})$$

où

ΔS_i° est la variation d'entropie de la $i^{\text{ème}}$ réaction

$$\Delta S_i^\circ = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} S_i^\circ \quad (\text{II.14})$$

et ΔH_i° est la variation d'enthalpie de la $i^{\text{ème}}$ réaction

$$\Delta H_i^\circ = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} H_k^\circ \quad (\text{II.15})$$

Ainsi, connaissant l'enthalpie standard de formation et l'entropie standard de formation de chaque espèce (respectivement H_k° et S_k°), il est possible de calculer la constante d'équilibre K_{ci} via le calcul de K_{pi} et de déduire la constante de vitesse inverse pour une réaction donnée

II. CODE DE CALCUL SENKIN

Senkin est un programme écrit en Fortran-77. Ce programme a également été développé dans les laboratoires de la SANDIA (USA) [Lutz et coll., 1987]. Il est destiné à

prédire l'évolution en fonction du temps d'un mélange gazeux réactif en système fermé. Il peut résoudre différents types de problèmes fréquemment rencontrés en combustion tels qu'un :

- système adiabatique à pression constante
- système adiabatique à volume constant
- système adiabatique où le volume varie en fonction du temps
- système où la pression et la température sont constantes
- système où la pression est constante et la température évolue dans le temps.

Notons que le quatrième cas correspond à nos conditions de travail puisque nous avons réalisé nos diverses expériences à une pression constante de 1 atm et à température constante.

Pour effectuer les calculs, Senkin nécessite l'utilisation des fichiers d'entrée suivants :

- le fichier lien créé par l'interpréteur de Chemkin
- un fichier contenant les données d'entrée du problème : la pression, la température, le temps d'intégration et les concentrations des réactifs initiaux.

Un exemple d'un tel fichier est donné sur la figure suivante :

SENS			<i>{commande pour effectuer des calculs de sensibilité}</i>
CONT			<i>{indique que la température et la pression sont constantes}</i>
PRES	1.0		<i>{pression en atmosphère}</i>
TEMP	1023		<i>{température en Kelvin}</i>
TIME	2.0		<i>{temps maximum d'intégration}</i>
DELT	0.2		<i>{les calculs sont affichés toutes les 0,2 secondes}</i>
REAC	C4CL6	0.001	
REAC	O2	0.199	<i>{fractions molaires des réactifs}</i>
REAC	N2	0.800	
END			

Figure II.2 : Exemple de fichier contenant les conditions initiales utilisé par Senkin

A l'issue des calculs, deux fichiers sont créés :

- un fichier texte qui fournit, pour chaque température et le temps de séjour désirés, les fractions molaires de chaque espèce impliquée dans le mécanisme.
- un fichier binaire pouvant notamment être utilisé pour effectuer des calculs de sensibilité brute.

Le coefficient de sensibilité normalisé d'une espèce k par rapport à une réaction i est donnée par la relation suivante :

$$S_{k,i} = \frac{\partial \ln[X_k]}{\partial \ln A_i} = \frac{A_i}{[X_k]} \times \frac{\partial [X_k]}{\partial A_i} \quad (\text{II.16})$$

La connaissance des coefficients de sensibilité permet de déterminer quelles sont les principales réactions qui influencent fortement la formation ou la disparition d'une espèce donnée.

La **figure II.3** présente l'organisation générale de l'ensemble Chemkin/Senkin.

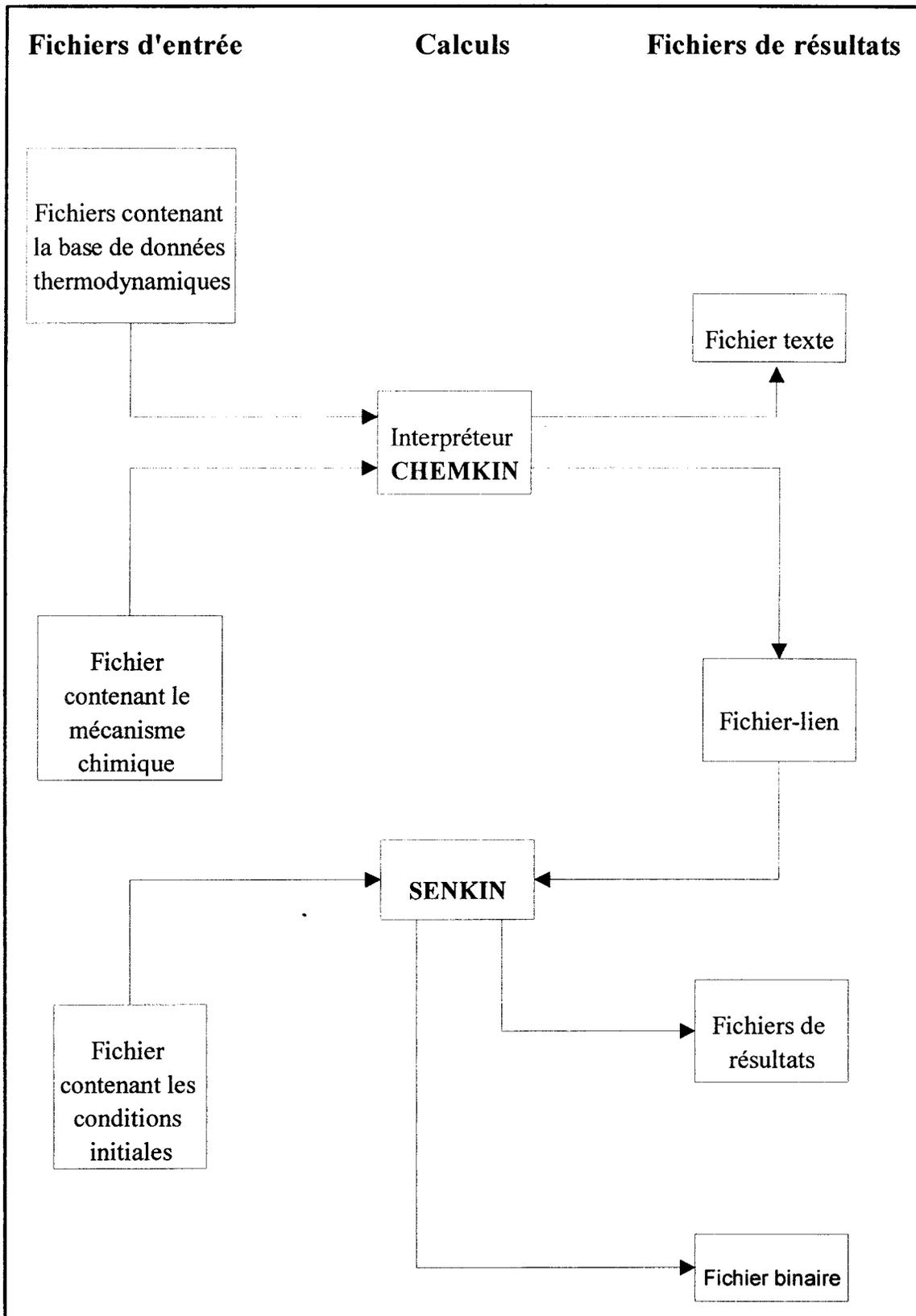


Figure II.3 : Organisation générale de Chemkin/Senkin

III. ESTIMATION DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES : THERM

III.1 Présentation

THERM (THERmodynamical Estimation for Radicals and Molecules) est un logiciel de calcul élaboré par [Ritter, 1991 ; Ritter et Bozzelli., 1991]. Il permet l'estimation des grandeurs thermodynamiques (H_f° , S_f° , C_p) pour des radicaux libres ou des molécules en phase gazeuse. Therm est fondé sur la Loi d'Additivité des Groupes décrite par BENSON en 1976 [Benson et coll., 1976].

Cette loi suppose qu'une propriété moléculaire (en particulier l'enthalpie standard et l'entropie standard de formation ainsi que les capacités calorifiques) peut être calculée à partir des contributions à cette propriété de chaque groupe constituant la molécule. On peut résumer ceci par la relation suivante :

$$[P] = \sum_{i=1}^k P_i$$

où

[P] est la propriété moléculaire que l'on veut calculer

P_i est la contribution du $i^{\text{ème}}$ groupe à la propriété P

Un groupe est défini par :

- un atome central de valence supérieure ou égale à 2 (atomes de carbone, d'oxygène, d'azote,...)

- les autres atomes liés à l'atome central (les ligands).

Dans le formalisme de BENSON, un groupe est représenté comme suit :



où

X est l'atome central

L_i le $i^{\text{ème}}$ ligand

N_{L_i} le nombre de ligands L_i

le symbole "/" signifie "lié à"

A titre d'exemple, le groupe C/C/H3 indique qu'un atome de carbone (l'atome central de valence 4) est lié à un autre atome de carbone (le premier ligand) et à trois atomes d'hydrogène (le deuxième ligand).

A chacun de ces groupes correspondent une enthalpie standard de formation $H_f^\circ(298\text{ K})$, une entropie standard de formation $S_f^\circ(298\text{ K})$ et des capacités calorifiques à pression constante C_p à 300, 400, 500, 600, 800 et 1000 K (pour certains groupes C_p est également donné à 1500 K).

Il faut noter que les valeurs attribuées à chacun des groupes ont été déterminées à partir de données expérimentales mesurées pour des molécules.

Remarques :

- seules les propriétés thermodynamiques de molécules possédant au moins deux atomes polyvalents peuvent être estimées par Therm. Par exemple, considérons la molécule de tétrachlorure de carbone CCl_4 : cette molécule ne possède qu'un atome polyvalent (l'atome de carbone) et ne peut donc être traitée par Therm.

- Therm permet de déterminer pour une réaction réversible les variations d'enthalpie (ΔH), d'entropie (ΔS), d'énergie interne (ΔU), d'enthalpie libre (ΔG), la constante d'équilibre (K_C) et

le rapport des facteurs préexponentiels direct et inverse ($\frac{A_f}{A_r}$).

- Therm offre également la possibilité de présenter sous format NASA les propriétés thermodynamiques que l'on a déterminées. Le fichier ainsi créé est donc directement utilisable par l'interpréteur de Chemkin.

- afin d'estimer le plus correctement possible H_f° , S_f° et C_p , Therm tient compte également (en plus des contributions des groupes) de corrections liées notamment à la présence d'axes de symétrie dans la molécule, de cycles ou d'interactions atomiques. Nous ne détaillerons pas ici ces corrections bien que nous en ayons tenu compte lors de nos estimations.

III.2 Exemple

Nous donnons ici un exemple de calcul effectué par Therm. La molécule considérée est l'hexachlorobutadiène-1,3 de formule C_4Cl_6 ($Cl_2C=CCl-CCl=CCl_2$).

Estimation pour la molécule									
C4CL6				C ₄ Cl ₆					
Unités : H_f° (kcal.mol ⁻¹), S_f° et C_p (cal.mol. ⁻¹ K ⁻¹)									
Nombre de groupes : 4									
Gr # -	Nom du groupe		Quantité						
1 -	CD/CL2		2						
2 -	CD/CD/CL		2						
3 -	INT/CD/CL3		2						
4 -	INT/CL2		1						
H_f°	S_f°	C_p	300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K	1500 K
-6.61	106.55		40.07	44.06	45.77	47.60	49.03	49.82	
Nombre de rotateurs : 1									
Symétrie : 2									

Figure II.4 : Exemple de calcul effectué par Therm pour l'hexachlorobutadiène-1,3

Remarques :

- CD correspond à un carbone vinylique (C=C)
- le groupe INT/CD/CL3 tient compte de l'interaction des 3 atomes de chlore positionnés sur la double liaison.
- le groupe INT/CL2 tient compte de l'interaction existant entre les 2 atomes de chlore liés aux deux atomes de carbone centraux.
- la symétrie est égale à 2 car la molécule C_4Cl_6 possède un axe de symétrie d'ordre 2.

- le nombre de rotateurs est égal au nombre de liaisons simples σ autour desquelles des groupements de la molécule peuvent "librement" tourner. Il est donc égal à 1 pour l'hexachlorobutadiène.

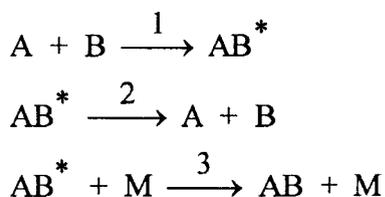
IV. ESTIMATION DES CONSTANTES DE VITESSE : CHEMACT/DISSOC

IV.1 *Présentation*

La mise au point d'un modèle nécessite une bonne connaissance des paramètres cinétiques des réactions impliquées dans ce modèle.

Les constantes de vitesse qui régissent l'évolution de ces réactions dépendent non seulement de la température mais peuvent également dépendre de la pression. C'est le cas des réactions d'addition, de recombinaison radicalaire ou de dissociation. Toutes ces réactions font intervenir une espèce chimiquement activée qui, par désactivation, peut conduire soit aux produits réactionnels ou redonner les réactifs initiaux.

Si l'on considère la réaction de recombinaison suivante :



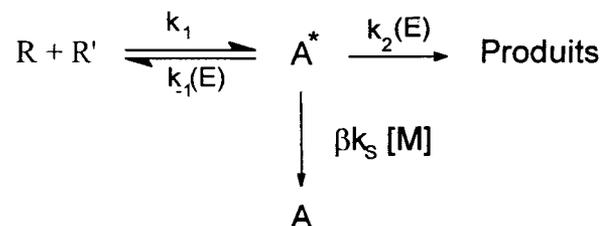
l'espèce chimiquement activée est la molécule AB^* (voie 1). Cette espèce peut reformer les réactifs A et B (voie 2) ou se désactiver par des processus collisionnels avec une espèce quelconque M pour conduire à la molécule stable AB (voie 3).

Afin de prédire l'effet de la température et de la pression sur les différentes constantes de vitesse mises en jeu dans ce type de réaction, [Dean et coll., 1991] ont développé deux programmes de calcul Chemact (CHEMical ACTivation) et Dissoc. Dissoc représente en fait un sous-programme de Chemact puisqu'il permet d'estimer exclusivement les paramètres cinétiques de réactions de dissociation.

Nous allons tout d'abord présenter Chemact/Dissoc. Puis, nous donnerons les différentes méthodes utilisées pour estimer les paramètres impliqués dans les calculs (lorsqu'ils n'existent pas dans la littérature).

Enfin, nous étudierons plus précisément un exemple de calcul pouvant être traité par Chemact.

Considérons le système réactionnel suivant mettant en jeu deux radicaux R et R' dans le cas d'une recombinaison radicalaire, ou un radical R et une molécule R' dans le cas d'une réaction d'addition (addition d'un radical sur un éthylénique, par exemple) :



où

A^* est l'espèce chimiquement activée. A^* peut soit se dissocier pour former les produits ou se stabiliser pour donner l'espèce A.

k_s représente la constante de vitesse de stabilisation

$[M]$ est la concentration d'une espèce quelconque appartenant au milieu, jouant le rôle d'inerte

k_1 , k_2 et k_{-1} sont des constantes de vitesse fonctions de l'énergie mise en jeu dans la collision

β est le coefficient de désactivation collisionnelle.

Il est donné par la formule de TROE [Troe, 1979] :

$$\frac{\beta}{1-\beta^2} \approx \frac{-\langle \Delta E \rangle}{F_E k_B T} \quad (\text{II.17})$$

où

$\langle \Delta E \rangle$ est l'énergie moyenne transférée par collision (en cal.mol⁻¹)

F_E est une constante égale à 1,15

Appliquons à l'espèce A* l'approximation de l'état quasi-stationnaire ($d[A^*]/dt \approx 0$) :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[R][R'] - k_{-1}[A^*] - k_2[A^*] - \beta k_s[A^*][M] \approx 0 \quad (\text{II.18})$$

ce qui donne :

$$[A^*] = \frac{k_1[R][R']}{k_{-1} + k_2 + \beta k_s[M]} \quad (\text{II.19})$$

Pour les produits, nous avons :

$$\frac{d[\text{Produits}]}{dt} = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [R][R']}{k_{-1} + k_2 + \beta k_s[M]} = k_{\text{react}}[R][R'] \quad (\text{II.20})$$

et pour l'espèce A :

$$\frac{d[A]}{dt} = \beta k_s [A^*][M] = \frac{\beta k_s k_1 [R][R'] [M]}{k_{-1} + k_2 + \beta k_s [M]} = k_{\text{stab}}[R][R'] \quad (\text{II.21})$$

où

$$k_{\text{react}} = \frac{d[\text{produits}] / dt}{[R][R']} = k_1 \cdot \sum_{E_{\text{seuil}}}^{\infty} \frac{k_2(E)}{\beta k_s [M] + k_{-1}(E) + k_2(E)} \times f(E) \quad (\text{II.22})$$

$$k_{\text{stab}} = \frac{d[A] / dt}{[R][R']} = k_1 \cdot \sum_{E_{\text{seuil}}}^{\infty} \frac{\beta k_s [M]}{\beta k_s [M] + k_{-1}(E) + k_2(E)} \times f(E) \quad (\text{II.23})$$

où

$f(E)$ la fraction d'espèces A* possédant une énergie E

E_{seuil} est l'énergie seuil de dissociation nécessaire à la formation des produits (les sommations se font par pas égaux à $h\nu$ où h est la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s) et ν est la fréquence correspondant à la moyenne géométrique de toutes les fréquences caractérisant les modes normaux de A*.

$f(E)$ est donnée par la relation suivante :

$$f(E) = \frac{k_{-1}(E) \cdot K(E)}{\sum_{E_{\text{seuil}}}^{\infty} k_{-1}(E) \cdot K(E)} \quad (\text{II.24})$$

avec

$$K(E) = \alpha^n (1-\alpha)^s \cdot \frac{(n + s - 1)!}{n!(s-1)!} \quad (\text{II.25})$$

où

$$\alpha = \exp(-hv/k_B T)$$

k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

s est le nombre de degrés de liberté vibrationnels ($s = 3N-6$ pour une molécule non linéaire et $3N-5$ pour une molécule linéaire où N est le nombre d'atomes dans la molécule)

n est le nombre de quanta d'énergie ($n = E/hv$)

D'après la théorie RRK quantique [*Rice, 1927a, 1927b*] et [*Kassel, 1928*], la totalité des $3N-6$ ou $3N-5$ oscillateurs est prise en compte. Pour simplifier le problème, on considère que les s oscillateurs possèdent tous la même fréquence égale à la moyenne géométrique des fréquences normales de la molécule.

A cette fréquence moyenne correspond un quantum d'énergie hv . L'énergie critique au-delà de laquelle la molécule possède l'énergie suffisante pour se dissocier correspond à m quanta tels que $m = E_{\text{seuil}}/hv$. L'énergie E contenue dans la molécule à une température donnée équivaut à n quanta tels que $n = E/hv$.

Dans ces conditions, la probabilité qu'un oscillateur particulier contienne au moins m quanta d'énergie moyenne hv est donnée par l'expression statistique suivante :

$$P(E \geq E_{\text{seuil}}) = \frac{n!(n - m + s - 1)!}{(n - m)! (n + s - 1)!} \quad (\text{II.26})$$

Les i constantes de vitesse dépendant de l'énergie s'écrivent finalement :

$$k_i(E) = A_{\infty, i} \times P(E \geq E_{\text{seuil}}) \quad (\text{II.27})$$

où

$A_{\infty, i}$ représente la valeur limite à haute pression du facteur préexponentiel affectant la constante de vitesse de la réaction i .

La constante de vitesse de stabilisation k_s est calculée par la formule de Lennard-Jones :

$$k_s = 2,708 \times k_{HS} \times \left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^{1/3} \quad (\text{II.28})$$

où

ε/k_B est le puits de potentiel (K)

k_{HS} est la constante de vitesse déterminée par la Théorie des Collisions dans le cadre de l'hypothèse des sphères rigides ("Hard Spheres").

$$k_{HS} = 10^6 \times N_A \times \sigma^2 \times \sqrt{\frac{8\pi RT}{\mu}} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (\text{II.29})$$

où

N_A est le Nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

σ est le diamètre de collision (en mètres)

μ est la masse réduite des deux espèces participant à la collision

$$\mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (\text{en kg} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (\text{II.30})$$

avec M_1 et M_2 étant les masses molaires des deux espèces.

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Tous ces calculs sont effectués par le programme Chemact/Dissoc. Cependant, nous constatons que pour déterminer les différentes constantes de vitesse mises en jeu, Chemact/Dissoc nécessite la connaissance de divers paramètres d'entrée.

IV.2 Estimation des paramètres d'entrée

Pour la molécule M (qui représente généralement le gaz diluant, majoritaire dans le milieu réactif), les paramètres requis sont le diamètre de collision σ , le puits de potentiel ε/k_B et l'énergie moyenne transférée par collision $\langle \Delta E \rangle$. Pour un certain nombre de molécules, les valeurs de ces paramètres ont été tabulées [Dean et coll., 1991]. Le **tableau II.1** donne ces valeurs pour quelques molécules M.

Molécule	σ (Å)	ε/k_B (K)	$\langle \Delta E \rangle$ (cal.mol ⁻¹)
He	2,581	10,2	431
N ₂	3,62	97,5	830
O ₂	3,458	107,4	971

Tableau II.1 : Valeurs de σ , ε/k_B et $\langle \Delta E \rangle$ pour quelques molécules.

Pour l'espèce chimiquement activée, le diamètre de collision et le puits de potentiel sont connus pour quelques molécules uniquement [Dor et coll., 1990]. Cependant, pour certaines molécules; notamment les espèces organochlorées, ces paramètres n'existent pas dans la littérature.

σ et ε/k_B peuvent alors être estimées respectivement à partir du volume critique V_c et de la température critique T_c de la molécule [Rohsenow et coll., 1973].

On a :

$$\sigma \approx 0,841 \times V_c^{1/3} \quad \text{avec } \sigma \text{ en } \text{Å} \text{ et } V_c \text{ en } \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\varepsilon / k_B \approx 0,77 \times T_c \quad \text{avec } \varepsilon/k_B \text{ en K et } T_c \text{ en K}$$

De même, lorsque le volume et la température critiques ne sont pas connus, il est nécessaire de les estimer. La première méthode utilisée est celle de Lydersen [Reid et coll., 1966]. Cette méthode nécessite la connaissance de la température d'ébullition de la molécule. Si cette température n'est pas disponible dans la littérature, la méthode de Forman et Thodos peut être utilisée [Reid et coll., 1966].

Pour l'espèce étudiée, on a également besoin de la valeur de la fréquence correspondant à la moyenne géométrique ν de toutes les fréquences normales de la molécule. Cette fréquence peut être calculée par le programme Cpfitt développé par RITTER. Ce programme nécessite la connaissance des capacités calorifiques à pression constante C_p en fonction de la température. Comme nous l'avons vu précédemment, les capacités calorifiques C_p peuvent être déterminées par le programme Therm (figure II.4).

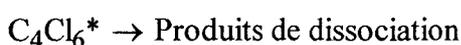
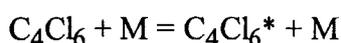
Enfin, pour chaque chemin réactionnel conduisant aux produits, les valeurs limites "haute pression" des paramètres cinétiques A et E_a sont nécessaires.

Ces paramètres peuvent être directement tirés de la littérature, notamment de la base de données NIST [Mallard et coll, 1994]. S'ils ne sont pas connus, il est alors nécessaire de les calculer soit par la théorie des collisions soit par la théorie de l'état de transition.

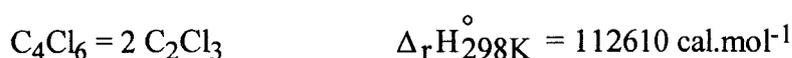
IV.3 Exemple

Pour illustrer ces différentes méthodes d'estimation, examinons le cas de la réaction de dissociation de l'hexachlorobutadiène-1,3 C_4Cl_6 .

Le schéma réactionnel est le suivant :



Cette dissociation peut se faire selon trois voies réactionnelles :



$C_4Cl_5.S$ a pour formule développée : $Cl_2C=C\cdot-ClC=CCl_2$

$C_4Cl_5.N$ a pour formule développée : $Cl_2C=ClC-ClC=C\cdot Cl$

Nous voulons déterminer par Chemact/Dissoc les trois constantes de vitesse impliquées dans la dissociation thermique de l'hexachlorobutadiène.

La **figure II.5** montre le fichier d'entrée utilisé par Chemact/Dissoc pour résoudre ce problème.

```

**** Espèce dissociée
Cl2C=CCl-CIC=CCl2
**** Produits Voie 1
Cl2C=C.-CIC=CCl2 + Cl
**** Produits Voie 2
Cl2C=CCl-CIC=C.Cl + Cl
**** Produits Voie 3
2 C2Cl3
*** Fréquence géométrique moyenne   Nombre de degrés de liberté vibrationnels = 3N-6
          377.3                          24
*** Masse;   Diamètre;   Puits de potentiel
          261.0,   6.66,   559.0
*** Partenaire collisionnel
          N2
** Masse ;   Diamètre;   Puits de potentiel ,   Energie moyenne transférée
          28.00,   3.630,   97.5,   830.0
**** Coefficient de collision β ****
          0.0
Voie1   Facteur A à haute pression (s-1)   Ea(kcal/mole)
          5.00E15,   73.52,
Voie 2   Facteur A à haute pression (s-1)   Ea(kcal/mole)
          1.18E16,   84.61 ,
Voie 3   Facteur A à haute pression (s-1)   Ea(kcal/mole)
          4.83E17,   109.6

Nombre de Températures   T1   T2   T3   T4   T5   T6 (K)
5,   600.,   750.,   800.,   1000.,   1200.
Nombre de Pressions      P1   P2   P3   P4   P5   P6 (Torr)
3,   7.6,   760.,   7600.,

```

Figure II.5 : Exemple de fichier d'entrée utilisé par Chemact
(cas de la dissociation de C_4Cl_6)

Nous avons choisi comme gaz diluant le diazote puisque nous avons travaillé expérimentalement avec un excès d'air (donc principalement N_2). Les paramètres utilisés pour N_2 sont ceux du **tableau 1**.

Pour l'hexachlorobutadiène :

- la fréquence géométrique moyenne ν a été déterminée par Cpfit à partir des capacités calorifiques C_p estimées par Therm (**figure II.4**). Elle vaut $377,3 \text{ cm}^{-1}$.

- le diamètre de collision et le puits de potentiel ont été évalués à partir du volume et de la température critique de C_4Cl_6 . La température d'ébullition de C_4Cl_6 étant égale à 212°C (soit 485 K), la méthode de Lydersen donne T_c égale à 726 K . Pour le volume critique, cette méthode fournit la valeur de $496,6 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.

On obtient ainsi :

$$\sigma = 6,66 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon/k_B = 559 \text{ K}$$

- le nombre de degrés de liberté vibrationnels s est égal à $3N-6$. L'hexachlorobutadiène comporte 10 atomes ($N = 10$); donc $s = 24$.

Pour les trois chemins réactionnels :

- les facteurs préexponentiels à haute pression des réactions directes sont calculés à partir des facteurs préexponentiels des réactions inverses. Ceux-ci ont été calculés par la théorie des collisions [*Bloch-Michel, 1995*]. Puis, nous avons déterminé le rapport des facteurs préexponentiels direct (A_f) et inverse (A_r) par Therm.

Les énergies d'activation sont prises égales aux variations des énergies internes $\Delta U_{298 \text{ K}}^0$ des réactions (calculées par Therm). En effet :

$\Delta U_{298\text{ K}}^0 = E_a - E_{-a}$ où E_{-a} est l'énergie d'activation de la réaction inverse. Or ici, les réactions inverses correspondent en fait à des recombinaisons radicalaires pour lesquelles on admet que l'énergie d'activation est voisine de zéro.

Donc, $E_a = \Delta U_{298\text{ K}}^0$.

Remarque :

Pour chaque réaction, l'énergie d'activation E_a représente également l'énergie de la liaison qui se rompt pour donner les radicaux.

Le **tableau II.2** rassemble pour chacune des réactions les différentes valeurs qui ont été calculées.

Réaction	A_r ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	(A_f/A_r) (mol/cm^3)	A_f (s^{-1})	$\Delta U_{298\text{ K}}^0$ (kcal/mol)
$\text{C}_4\text{Cl}_6 = \text{C}_4\text{Cl}_5 \cdot \text{S} + \text{Cl}$	$1,40 \times 10^{13}$	357,2	$5,00 \times 10^{15}$	73,52
$\text{C}_4\text{Cl}_6 = \text{C}_4\text{Cl}_5 \cdot \text{N} + \text{Cl}$	$1,40 \times 10^{13}$	841,2	$1,18 \times 10^{16}$	84,61
$\text{C}_4\text{Cl}_6 = 2 \text{C}_2\text{Cl}_3$	$1,30 \times 10^{12}$	$3,715 \times 10^5$	$4,83 \times 10^{17}$	109,6

Tableau II.2 : Valeurs des paramètres cinétiques régissant la dissociation de l'hexachlorobutadiène.

Les calculs sont effectués pour cinq températures (600, 750, 800, 1000 et 1200 K) et pour trois pressions (7,6; 760 et 7600 Torr).

Ainsi, dans cette gamme de température et pour une pression de 760 Torr (soit 1 atm), on obtient, pour chacune des trois réactions de dissociation, l'expression de la constante de vitesse k , sous la forme de l'expression d'Arrhénius modifiée (à trois paramètres) :

$$\text{C}_4\text{Cl}_6 = \text{C}_4\text{Cl}_5 \cdot \text{S} + \text{Cl} \quad k = 8,93 \times 10^{60} \times T^{-13,40} \cdot \exp(-93944/RT) \quad \text{s}^{-1}$$

$$\text{C}_4\text{Cl}_6 = \text{C}_4\text{Cl}_5 \cdot \text{N} + \text{Cl} \quad k = 2,32 \times 10^{68} \times T^{-15,8} \cdot \exp(-106649/RT) \quad \text{s}^{-1}$$

$$\text{C}_4\text{Cl}_6 = 2 \text{C}_2\text{Cl}_3 \quad k = 9,94 \times 10^{51} \times T^{-11,4} \cdot \exp(-119236/RT) \quad \text{s}^{-1}$$

Remarque :

Dans ces expressions, les trois paramètres A, n et E indépendants de la température n'ont pas à proprement parler de sens cinétique. Ils résultent d'un simple ajustement pour rendre compte de la variation de ces constantes de vitesse en fonction de la température.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

BENSON S.W., *"Thermochemical Kinetics"*, 2nd Ed., John WILEY & Sons, 1976

BLOCH-MICHEL V., *Thèse de Doctorat de 3^{ème} Cycle*, Université de Nancy, **Janvier 1995**
« Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse »

DEAN A.M., BOZZELLI J.W., RITTER E.R., *Combust. Sci. and Tech.*, 1991, 80, p. 63-85
« Chemact : a computer code to estimate rate constants for chemically-activated reactions »

DOR B.-A., HERSCHBACH D.R., *J. Phys. Chem.*, 1990, 94, p. 1038-1047
« Estimation of effective diameters for molecular fluids »

KASSEL L.S., *J. Phys. Chem.*, 1928, 32, 225 et 32, p. 1065

KEE R.J., RUPLEY F.M., MILLER J.A., Chemkin-II : *"A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics"*, Sandia National Laboratories, SAND89-8009 UC-401, 1989

LUTZ A.E., KEE R.J., MILLER J.A., Senkin : *"A Fortran Program for Predicting Homogeneous Gas Phase Chemical Kinetics with Sensitivity Analysis"*, Sandia National Laboratories, SAND87-8248, 1987

MALLARD W.G., WESTLEY F., HERRON J.T., *NIST (National Institute of Standards and Technology)*, Chemical Kinetics Database Version 6.0, 1994

REID R.C., SHERWOOD T.K., *"The Properties of Gases and Liquids"*, 2nd Ed., Mc Graw-Hill, New York, 1966

RICE O.K., RAMSPERGER H.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1927a, 49, p. 1617

RICE O.K., RAMSPERGER H.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1927b**, 50, p. 617

RITTER E.R., *J. Am. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1991**, 31, p. 767-778

« THERM : A computer code for estimating thermodynamic properties for species important to combustion and reacting modeling »

RITTER E.R., BOZZELLI J.W., *Int. J. Chem. Kinet.*, **1991**, 23, p. 767-778

« THERM : thermodynamic properties estimation for gas phase radicals and molecules »

ROHSENOW W. M., HARTNETT J.P., "*Handbook of Heat Transfert*", Mc Graw-Hill, **1973**

TROE J., *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, p. 114-126

« Predictive possibilities of unimolecular rate theory »

CHAPITRE III : ETUDE DE LA DEGRADATION

THERMIQUE DE L'HEXACHLOROBUTADIENE

CHAPITRE III « Etude de la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène »

	page
I. Etude bibliographique	52
II. Etude expérimentale de la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène	53
A. Etude de la pyrolyse pure dans l'hélium	53
A.1 Conditions expérimentales	53
A.2 Identification des produits organo-chlorés formés	53
A.3 Evolution de la concentration de l'hexachlorobutadiène	56
A.4 Evolution de la concentration du dichlore	57
A.5 Conclusion	58
B. Etude de l'oxydation thermique de C ₄ Cl ₆ dans l'air	59
B.1 Conditions paramétriques	59
B.2 Identification des produits organo-chlorés formés	59
B.3 Evolution de la concentration de l'hexachlorobutadiène	63
B.4 Evolution de la concentration de COCl ₂ , CCl ₄ et C ₂ Cl ₄	63
B.5 Evolution de la concentration des composés organo-chlorés minoritaires	64
B.6 Analyse des oxydes de carbone	64
B.7 Analyse du dichlore	65
B.8 Bilans carbone et chlore	65
III. Modélisation	68
III.A Elaboration du modèle	68
III.A.1 Calcul de constantes de vitesse par Chemact et/ou Dissoc	69

III.A.2 Estimation de constantes par analogie	69
III.A.3 Modèle proposé	69
III.B Comparaison des résultats expérimentaux et calculés	71
III.B.1 Cas de C_4Cl_6 et Cl_2	71
III.B.2 Cas du phosgène	71
III.B.3 Cas de CCl_4 et C_2Cl_4	72
III.B.4 Cas de CO et CO_2	72
IV. Etude cinétique. Détermination des chemins réactionnels principaux	73
V. Conclusion	77
Bibliographie	82

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Relativement peu de travaux ont été consacrés à l'étude de l'hexachlorobutadiène. En 1970, [Poluetkov et Ageev] réalisèrent l'oxydation de C_4Cl_6 en phase liquide à des températures comprises entre 120 et 200°C. Les auteurs ont montré que la vitesse d'oxydation était maximum vers 170°C et que des chlorures d'acides et de diacides constituaient les principaux produits formés. Du phosgène et du tétrachlorure de carbone ont également été mis en évidence mais en quantités moindres.

Plus récemment, en 1984, [Dellinger et coll.] ont examiné la stabilité thermique d'une vingtaine de composés organiques dont l'hexachlorobutadiène dans le but d'effectuer un classement des composés traités selon des critères d'incinérabilité. Dans les conditions opératoires utilisées (10 ppmV de C_4Cl_6 dans l'air), les auteurs indiquent qu'une température de 750°C et un temps de séjour de 2 secondes sont nécessaires pour détruire 99% de C_4Cl_6 .

[Taylor et coll., 1996a] ont étudié la pyrolyse pure de l'hexachlorobutadiène dans l'hélium entre 300 et 1000°C pour un temps de séjour de 1,7 s et à une pression de 1,83 atm. Cette étude a été réalisée dans deux réacteurs tubulaires en quartz identiques mais de diamètre interne différent (0,1 et 1 cm). Les auteurs ont particulièrement examiné l'influence du rapport surface/volume (S/V) du réacteur sur la disparition de C_4Cl_6 ainsi que sur la nature et la distribution des produits formés. Ils signalent qu'une température de 950°C est nécessaire pour détruire 99 % de C_4Cl_6 lorsque le réacteur a un diamètre de 1 cm, 890°C pour un diamètre de 0,1 cm. Les produits observés se répartissent en produits légers (C_1 à C_4) et en produits plus lourds que C_4Cl_6 (C_5 à C_{16}). Un mécanisme chimique est proposé pour expliquer la formation des différents produits

Une étude approfondie de l'oxydation thermique de l'hexachlorobutadiène a été réalisée entre 550 et 1100°C au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion [Baillet et coll., 1996]. Ce travail a permis d'identifier les principaux produits intermédiaires moléculaires formés : le tétrachloroéthylène (C_2Cl_4), le tétrachlorure de carbone (CCl_4), le phosgène ($COCl_2$), le monoxyde de carbone (CO). A côté de ces produits majoritaires, un nombre relativement important de produits minoritaires (environ 40) du type C_xCl_y et $C_xCl_yO_z$ a pu

être mis en évidence. Parmi ces composés, l'octachlorostyrène (C₈Cl₈) est le produit le plus lourd que nous ayons détecté. Cette étude sera présentée dans la partie II.B de ce chapitre.

Par ailleurs, l'hexachlorobutadiène est un composé intermédiaire stable souvent rencontré dans les effluents gazeux issus de la dégradation thermique d'autres dérivés chlorés plus simples tels que CHCl₃ [Taylor et coll., 1991], C₂HCl₃ [Chang et coll., 1989 ; Yasuhara et Morita, 1990 ; Mulholland et coll., 1991 ; Taylor et coll., 1994] et C₂Cl₄ [Tirey et coll., 1990 ; Yasuhara, 1993 ; Taylor et coll., 1996b] et C₃Cl₆ [Taylor et coll., 1996c].

II. ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DE L'HEXACHLOROBUTADIENE

A. Etude de la pyrolyse pure dans l'hélium

A.1) Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales choisies pour cette étude sont les suivantes :

- **Température de préchauffage** : 200°C
- **Mélange** : 1000 ppmV C₄Cl₆/He
- **Pression** : 1 atm
- **Température** : 700°C à 850°C
- **Temps de séjour** : 0,5 à 3 secondes

A.2) Identification des produits organo-chlorés formés

L'identification des produits intermédiaires issus de la pyrolyse de l'hexachlorobutadiène a été réalisée par CPG/SM. L'analyse a été effectuée sur les produits formés à 750°C pour un temps de séjour de 2 secondes. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Colonne : HP5, Ø = 0,32 mm, longueur = 50 m

isotherme à 80°C pendant 4 minutes puis programmation linéaire de température (5°C/min) jusqu'à 260°C

<i>Injecteur :</i>	200°C, splitless, quantité injectée = 0,5 µl
<i>Gaz vecteur :</i>	hélium; 1ml/min
<i>Détecteur :</i>	280°C, quadripôle
<i>Source d'ions :</i>	impact électronique, 70 eV, mode scan

La **figure III.1** présente le chromatogramme obtenu après injection de 0,5 µl du condensat des produits issus de la pyrolyse de C₄Cl₆ à 750°C et à 2 secondes. Parmi l'ensemble des produits formés, certains ont pu être identifiés par comparaison avec leur spectre de référence (ils sont notés en gras sur la figure). Lorsque nous ne disposions pas du spectre de référence, un dépouillement du spectre de masse expérimental nous a permis de proposer une formule brute pour quelques composés (les noms correspondants sont notés en italique).

Remarque : le pic de l'hexachlorobutadiène n'apparaît pas sur le chromatogramme car l'appareil dispose d'une mise en sécurité n'autorisant pas des pressions trop élevées dans la source d'ions. L'hexachlorobutadiène étant le produit majoritaire dans le condensat, nous avons volontairement évité sa détection.

Le **tableau III.1** donne la liste de ces produits. On remarque notamment la présence de produits de masse molaire élevée (composés en C₆, C₈ et C₉).

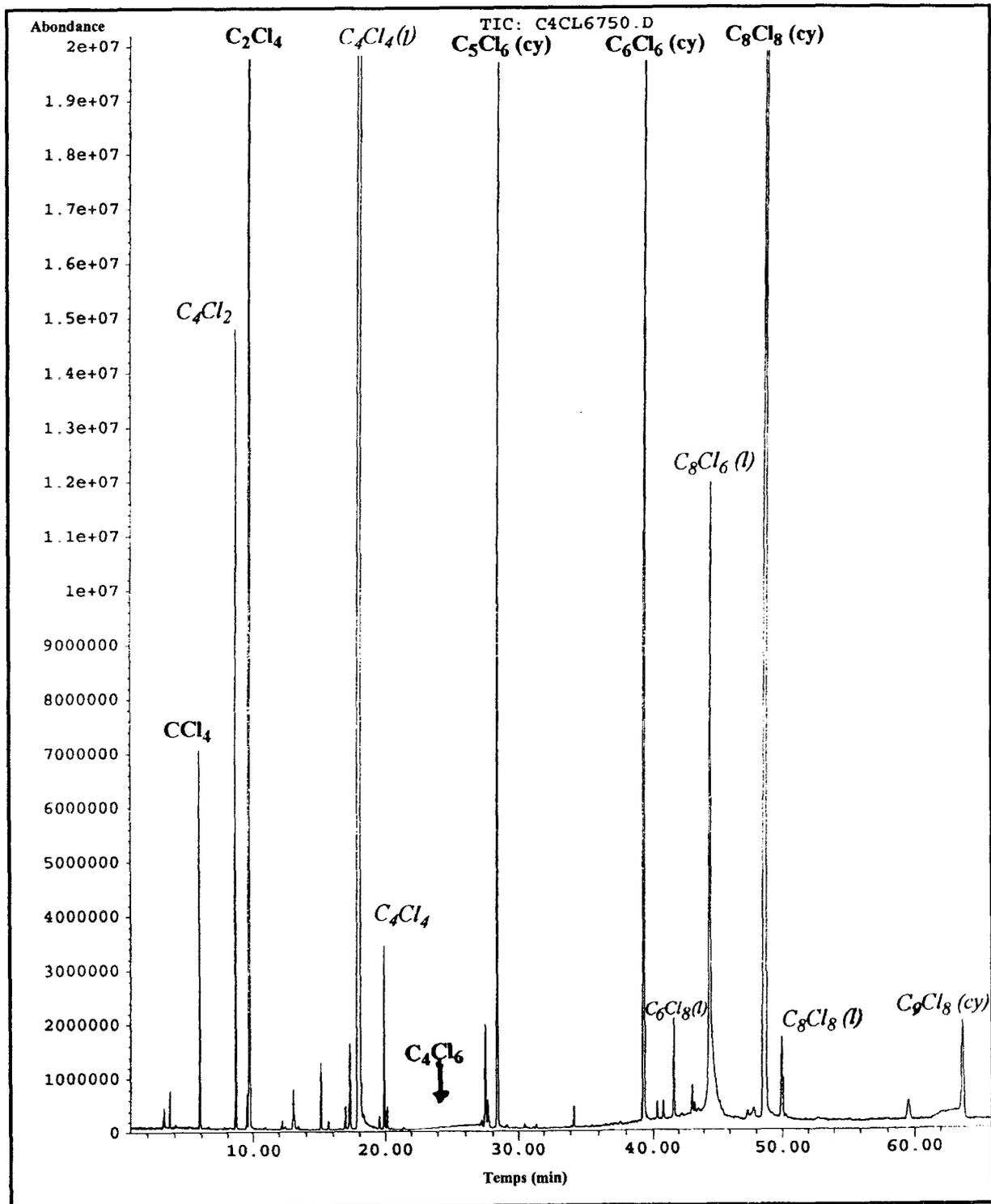


Figure III.1 : Chromatogramme obtenu après injection de 0,5 μl du condensat des produits issus de la pyrolyse de C_4Cl_6 dans He à 750 °C et pour un temps de séjour de 2 secondes.

Formules	Noms
CCl_4	tétrachlorure de carbone
C_2Cl_4	tétrachloroéthylène
C_4Cl_2	dichlorobutadiyne ?
$^+\text{C}_4\text{Cl}_4$	tétrachlorobutényne
C_4Cl_4	?
C_5Cl_6 (cy)	hexachlorocyclopentadiène
C_6Cl_6	hexachlorobenzène
$^+\text{C}_6\text{Cl}_8$ (l)	octachlorohexa-1,3,5-triène
C_8Cl_6 (l)	?
C_8Cl_8 (cy)	octachlorostyrène
C_8Cl_8 (l)	?
$^*\text{C}_9\text{Cl}_8$ (cy)	octachloroindène

Tableau III.1 : liste de quelques produits issus de la pyrolyse de C_4Cl_6 ($T = 750^\circ\text{C}$, $t = 2$ s) observés par spectrométrie de masse. *produit identifié comme étant l'octachloroindène par comparaison avec le spectre de masse de ce produit proposé par [Mulholland et coll., 1991].

+ composés identifiés par comparaison avec les produits observés par [Taylor et Coll., 1996].

A.3) Evolution de la concentration de l'hexachlorobutadiène

La **figure III.2** représente les courbes de disparition de l'hexachlorobutadiène en fonction du temps de séjour pour différentes températures de traitement. D'après ces résultats, on constate que la disparition de C_4Cl_6 est amorcée à 700°C . Environ 7% de C_4Cl_6 sont dégradés pour un temps de séjour de 0,5 seconde. Cependant, à partir de 1,5 seconde, la consommation de l'hexachlorobutadiène paraît se ralentir de façon significative. Sa concentration semble tendre vers 800 ppmV. Aux températures plus élevées, la concentration de l'hexachlorobutadiène décroît rapidement jusqu'à 0,5 seconde (environ 30% sont détruits à 750°C et 78% le sont à 850°C). Puis, aux temps de séjour plus longs, la dégradation thermique

est plus lente. A 850°C et pour un temps de séjour de 3 secondes, environ 97,6% de l'hexachlorobutadiène sont consommés. A titre de comparaison, les études réalisées au LC3 sur l'oxydation thermique de C_4Cl_6 nous ont montré que le taux de destruction était proche de 99% à 800°C pour un temps de séjour de 2 secondes [Baillet et coll., 1996].

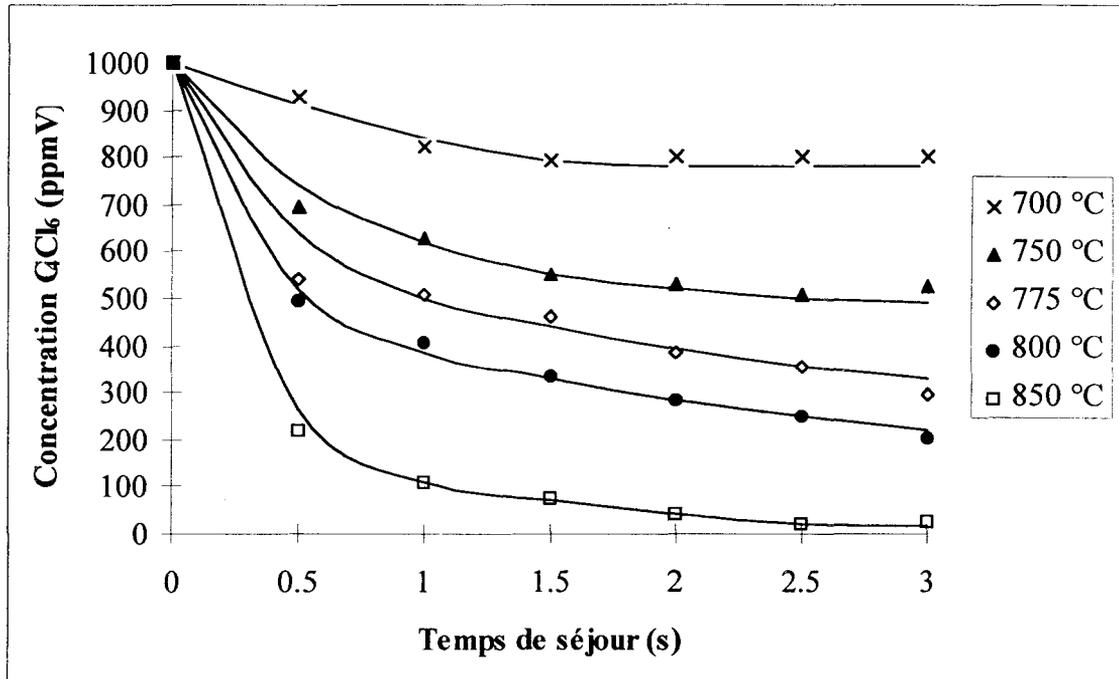


Figure III.2 : Evolution de la concentration de l'hexachlorobutadiène en fonction du temps de séjour à différentes températures.

A.4) Evolution de la concentration du dichlore

Sur la **figure III.3** sont rassemblées les courbes d'évolution de la concentration du dichlore en fonction du temps de séjour pour des températures comprises entre 700 et 850°C. L'examen de ces courbes montre que le dichlore apparaît rapidement dans les effluents gazeux. Environ 110 ppmV sont formés à 700°C pour un temps de séjour de 0,5 seconde. De 700 à 775°C, la concentration de Cl_2 croît lentement. A trois secondes, elle atteint une valeur de 230 ppmV à 700°C, 780 ppmV à 750°C et 880 ppmV à 775°C. A ces trois températures, la concentration du dichlore semble tendre vers une valeur limite. A 800 et 850°C, la concentration du dichlore augmente plus rapidement. Les effluents gazeux contiennent 2000 ppmV de Cl_2 à 850°C pour un temps de séjour de 3 secondes (soit environ les deux tiers de la concentration de l'élément chlore introduit initialement sous forme de C_4Cl_6).

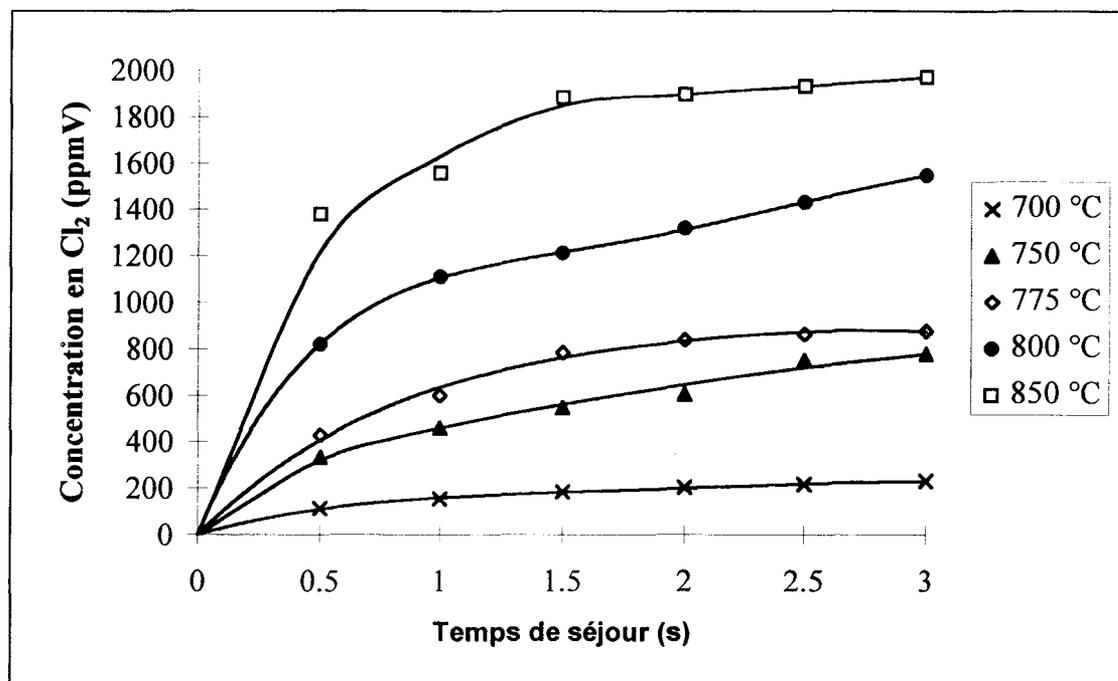


Figure III.3 : Evolution de la concentration du dichlore en fonction du temps de séjour à différentes températures.

A.5 Conclusion

Les études effectuées en pyrolyse nous ont permis d'obtenir les profils de concentration de l'hexachlorobutadiène et du dichlore en fonction du temps de séjour (0,5 à 3 secondes), pour des températures comprises entre 700 et 850°C. Ces profils suggèrent que la décomposition thermique de C_4Cl_6 exigerait pour être totale des conditions de températures et de temps de séjour plus sévères que celles nécessaires en oxydation thermique. Une étude préliminaire de la distribution qualitative des produits formés a été réalisée à l'aide d'une technique de couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse. Cette étude met en évidence non seulement la formation de produits de masse plus faible que C_4Cl_6 (de C_2 à C_4) mais également celles de composés bien plus lourds résultant de réactions d'addition (de C_5 à C_9). Dans nos conditions expérimentales, la présence de ces composés de masse élevée constitue une source de difficultés analytiques tant du point de vue de leur transfert que de leur séparation en chromatographie en phases gazeuse.

B. Etude de l'oxydation thermique de C_4Cl_6 dans l'air

Dans cette partie, nous rappelons les principaux résultats acquis antérieurement au laboratoire concernant l'oxydation thermique à hautes températures de l'hexachlorobutadiène [Baillet et coll., 1996]. Après avoir décrit le dispositif expérimental mis en œuvre, nous donnerons les profils de concentration obtenus pour l'espèce initiale ainsi que pour les principales espèces intermédiaires et finales que nous avons détectées. Ces résultats expérimentaux seront ensuite confrontés à ceux donnés par le modèle proposé.

B.1) Conditions paramétriques

L'oxydation thermique de l'hexachlorobutadiène a été réalisée dans les conditions suivantes :

Mélange initial	: 0,1% C_4Cl_6 dans l'air (soit 1000 ppmV)
Pression	: 1 atm
Température	: 500°C à 1100°C
Temps de séjour	: 2 s

B.2) Identification des produits formés

Elle a été réalisée par CPG/SM. Sur la **figure III.4**, nous présentons la juxtaposition de divers chromatogrammes obtenus par injection des produits formés à différentes températures de traitement. Cette présentation permet de donner l'ensemble des produits observés sur toute la gamme de températures étudiées. Dans le **tableau III.2**, nous donnons la liste de l'ensemble des produits apparaissant sur le chromatogramme. Dans ce tableau, le degré de certitude de l'identification présente trois niveaux :

- « très bon » quand nous disposons du produit pur correspondant et par conséquent, vérifier la concordance des temps de rétention et celle des spectres de masse caractérisant le composé inconnu et le composé de référence (produit affecté d'une double croix dans le tableau)

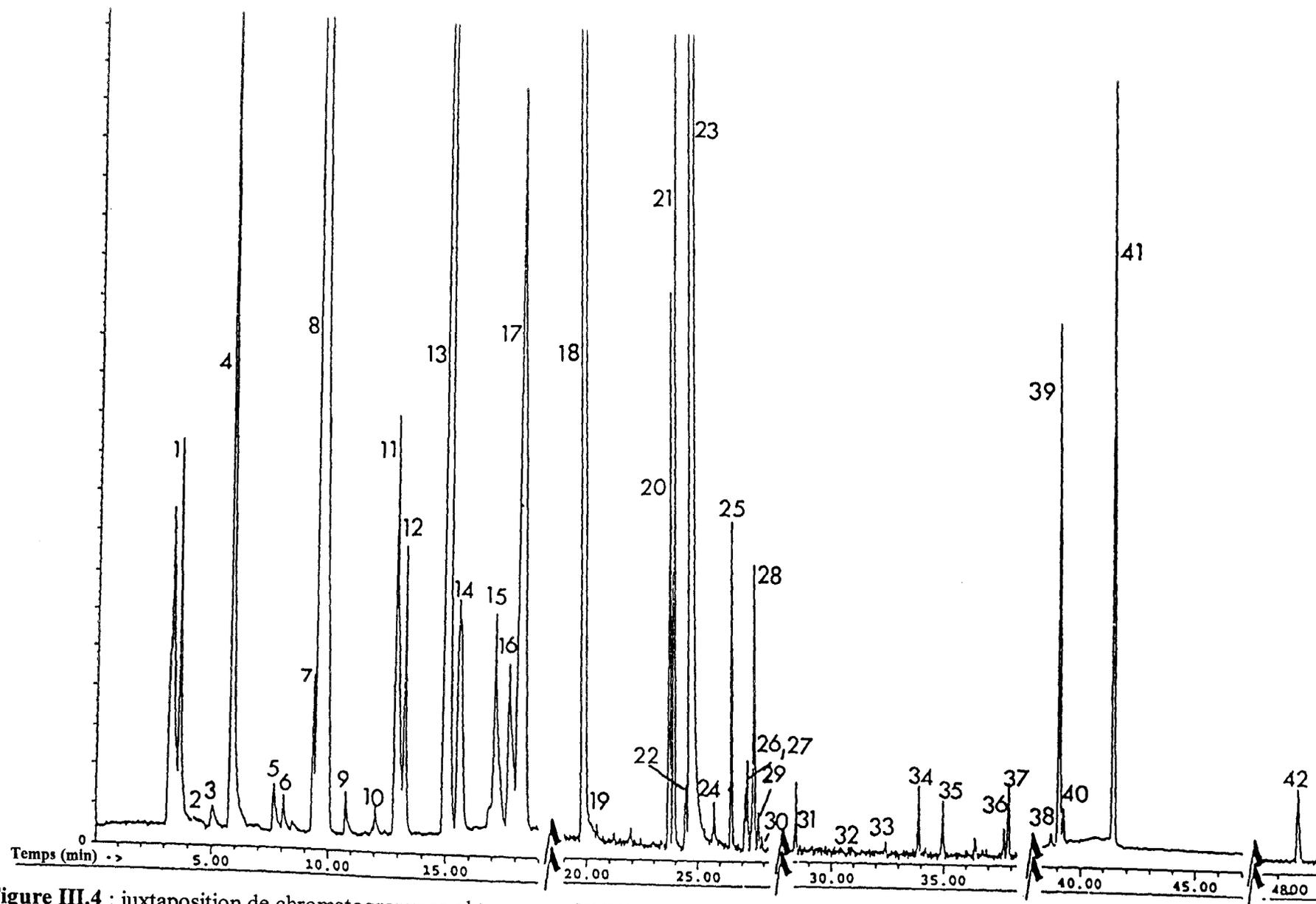


Figure III.4 : juxtaposition de chromatogrammes obtenus par CPG/SM après injection de 0,5 μ l du condensat des produits issus de l'oxydation thermique de l'hexachlorobutadiène (Colonne HP5, 80°C pendant 4 minutes, puis programmation linéaire de température de 5°C/min jusqu'à 260°C)

- « bon » quand, ne disposant pas du produit de référence, le spectre expérimental correspond à un spectre existant dans une bibliothèque Wiley et/ou NBS (produit affecté d'une simple croix dans le tableau)

- « probable » quand le spectre expérimental ne correspond à aucun spectre existant dans les deux bibliothèques. Un dépouillement du spectre nous a alors permis de proposer une formule brute pour le composé.

Remarques :

- on note la présence de quelques composés comportant des atomes d'hydrogène. Cette observation est certainement due à la présence d'eau dans l'air comprimé du réseau bien que celui-ci soit traité préalablement par des filtres (fig. III.4)

- l'octachlorostyrène C_8Cl_8 est le composé le plus lourd que nous ayons mis en évidence. Ce composé n'est apparu dans les condensats qu'à partir de $700^\circ C$. Sa présence a encore été décelée à $850^\circ C$

N° du pic	Spectre de référence	Formule brute	Formule brute proposée	Nom
1	+	<u>$COCl_2$</u> **		Phosgène
2	+	$C_2Cl_2^*$		Dichloroéthyne
3	+	$CHCl_3^*$		Trichlorométhane
4	+	<u>CCl_4</u> **		Tétrachlorométhane
5	+	$C_2HCl_3O^*$		Chlorure de dichloroacétyle
6	-		CCl_3CO_2H	Acide trichloroacétique
7	+	$C_2Cl_4O^*$		Chlorure de trichloroacétyle
8	+	<u>C_2Cl_4</u> **		Tétrachloroéthylène
9	+	$C_3Cl_4^*$		Tétrachlorocyclopropène
10	+	$C_2Cl_4O^*$		Oxyde de tétrachloroéthylène
11	-		<u>C_3Cl_4</u>	Tétrachloropropadiène
12	-		$C_2Cl_4O_2$	

13	+	<u>C₃Cl₄O</u> **		Chlorure de trichloropropénoyle
14	+	C ₄ Cl ₂ O ₃ *		3,5-dichloro-2,5-furanedione
15	+	<u>C₄Cl₄O</u> **		Tétrachlorocyclobut-2-én-1-one
16	+	C ₄ Cl ₄ *		Tétrachlorobutényne ?
17	-		C ₄ Cl ₄ O	isomère du produit 15 ?
18	+	C ₂ Cl ₆ *		Hexachloroéthane
19	-		C ₄ Cl ₄ O ₂	
20	-		C ₃ Cl ₆ O ₂	
21	+	C ₄ Cl ₆ **		1,2-hexachlorobutadiène
22	+	<u>C₃Cl₆</u> *		Hexachloropropène
23	+	<u>C₄Cl₆</u> **		1,3-hexachlorobutadiène
24			C _x Cl _y O _z	
25	-		C _x Cl _y O _z	
26	-		C ₄ Cl ₆ O	
27	+			
28	+			
29	-		C ₅ Cl ₆ O ₂	
30	-		C ₅ Cl ₆ O ₂	
31	+	C ₅ Cl ₆ **		Hexachlorocyclopentadiène
32	-		Mélange de 2 produits	
33	+	C ₆ HCl ₅ *		Pentachlorobenzène
34	+			
35	-		C _x Cl _y	
36	-		C _x Cl _y	
37	-		C ₄ Cl ₈	Octachlorobut-1-ène ?
38	+	C ₆ Cl ₆ **		Perchlorométhylèncyclopentadiène
39	+	<u>C₆Cl₆</u> **		Hexachlorobenzène
40	-		C _x Cl _y	

41	-		C_6Cl_8	
42	+	$C_8Cl_8^{**}$		Octachlorostyrène

Tableau III.2 : liste des produits apparaissant sur le chromatogramme de la figure III.4

- produit : composé dosé quantitativement (concentration maximale > 100 ppmV)
- produit : composé dosé quantitativement (concentration maximale < 10 ppmV)
- produit^{**} : composé identifié par son temps de rétention et son spectre de masse
- produit^{*} : composé identifié par son spectre de masse.

B.3) Evolution de la concentration de l'hexachlorobutadiène

Remarque : les courbes expérimentales des principales espèces dosées dans cette étude, comparées aux profils obtenus par modélisation ainsi que les profils des espèces minoritaires, sont données à la fin de ce chapitre.

La **figure III.5** (p. 79) représente la courbe de disparition de l'hexachlorobutadiène en fonction de la température pour un temps de séjour de 2 s. On constate que pour des températures inférieures à 500°C, il n'y a pas de destruction notable de C_4Cl_6 . La consommation de l'hexachlorobutadiène s'amorce à 600°C (taux de conversion voisin de 10%) et devient très importante vers 700°C. A 800°C, le taux de conversion atteint 99%.

B.4) Evolution de la concentration de $COCl_2$, CCl_4 et C_2Cl_4

Les courbes d'évolution de $COCl_2$, CCl_4 , C_2Cl_4 en fonction de la température, pour un temps de séjour de 2 s, sont regroupées sur les **figures III.6 et III.7** (p. 79 et 80).

Le phosgène a été mis en évidence entre 650°C et 850°C. Il représente le composé intermédiaire majoritaire. Elle passe par un maximum de 370 ppmV entre 700°C et 750°C.

La présence de CCl_4 et de C_2Cl_4 a été détectée dans les effluents dès 600°C. Aux températures inférieures à 700°C, les concentrations en CCl_4 restent supérieures à celles

de C_2Cl_4 . Leurs maxima se situent respectivement vers $700^\circ C$ et $730^\circ C$ et sont du même ordre de grandeur (110 ppmV et 130 ppmV). A $900^\circ C$, on trouve encore du C_2Cl_4 alors que CCl_4 n'est plus décelable à cette température.

B.5) Evolution de la concentration des composés organo-chlorés minoritaires

Parmi tous les produits minoritaires identifiés par CPG/SM, seule une très faible partie d'entr'eux a pu faire l'objet d'une analyse quantitative. Il s'agit des espèces suivantes : C_3Cl_4O (chlorure de trichloropropénoyle), C_4Cl_4O (cyclotétrachlorobut-2-én-1-one), $C_3Cl_4(l)$ (tétrachloropropadiène), C_3Cl_6 (hexachloropropène) et C_6Cl_6 (hexachlorobenzène). Leur quantification a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse selon la méthode B (cf. chapitre I).

Sur la **figure III.8** (p. 80), nous présentons les profils de concentration obtenus pour les cinq composés minoritaires. On constate que C_4Cl_4O est le composé qui apparaît aux températures les plus faibles. Sa concentration passe par un maximum vers $550^\circ C$ et il n'est plus décelable à $650^\circ C$. A des températures un peu plus élevées apparaissent C_3Cl_4 et C_3Cl_6 dont les concentrations passent par un maximum vers $650^\circ C$ et C_3Cl_4O , dont la concentration présente un maximum vers $670^\circ C$. A une température voisine de $750^\circ C$, seul l'hexachlorobenzène est encore présent dans les effluents d'oxydation. Ce composé atteint une concentration maximale vers $800^\circ C$. A $900^\circ C$, sa présence n'est plus détectée.

B.6) Analyse des oxydes de carbone

La **figure III.9** (p. 81) représente les distributions des concentrations en CO et CO_2 en fonction de la température pour un temps de séjour de 2 s. On constate que la courbe d'évolution de CO présente un maximum vers $900^\circ C$ et que celle de CO_2 croît continuellement avec la température, avec notamment une nette augmentation vers $900^\circ C$ environ, température à laquelle s'amorce la disparition de CO. On peut donc penser, qu'à partir de $900^\circ C$, le dioxyde de carbone formé serait issu de l'oxydation thermique de CO et que, pour des températures

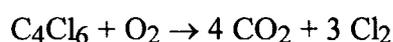
inférieures, d'autres processus chimiques doivent intervenir pour rendre compte de la formation de CO₂.

B.7) Analyse du dichlore

La concentration du dichlore croît avec la température (**figure III.5**, p. 79). Il se forme dès 550°C (quelques ppmV). Sa formation est importante vers 750°C. A partir de 900°C, sa concentration tend vers une valeur limite voisine de 3000 ppmV.

B.8) Bilans carbone et chlore

L'équation stoechiométrique de l'oxydation complète de C₄Cl₆ étant la suivante :



la conversion totale de 1000 ppmV de C₄Cl₆ donnerait 4000 ppmV de CO₂ et 3000 ppmV de Cl₂, soit 4000 ppmV théoriques en élément carbone (C) et 6000 ppmV théoriques en élément chlore (Cl). Afin de vérifier le bilan matière, nous avons donc calculé les rapports [C]/[C]₀ et [Cl]/[Cl]₀ où [C] et [Cl] représentent respectivement les quantités de carbone et de chlore contenues dans les composés analysés. Ces valeurs sont obtenues en additionnant les contributions à ces deux éléments de chacune des espèces dosées. [C]₀ et [Cl]₀ sont les quantités en éléments carbone et chlore introduites initialement (soit environ 4000 ppmV équivalents carbone et 6000 ppmV équivalents chlore). Les résultats sont rassemblés dans le **tableau III.3**.

Température (°C)	Bilans carbone	Bilans chlore
600	0,93	0,94
700	0,98	0,97
800	1,07	1,10
900	1,05	1,09
1000	0,94	1,09
1100	1,08	1,09

Tableau III.3: bilans en éléments carbone et chlore (exprimés en % molaire) en fonction de la température et pour un temps de séjour de 2 s.

L'examen de ce tableau montre que les bilans en élément carbone et chlore sont satisfaisants.

Ils sont vérifiés à $+8\%$ pour l'élément carbone et à $+10\%$ pour l'élément chlore.

A titre indicatif, nous présentons, sur les figures III.10 et III.11, les contributions aux bilans carbone et chlore des diverses espèces mesurées à 700°C.

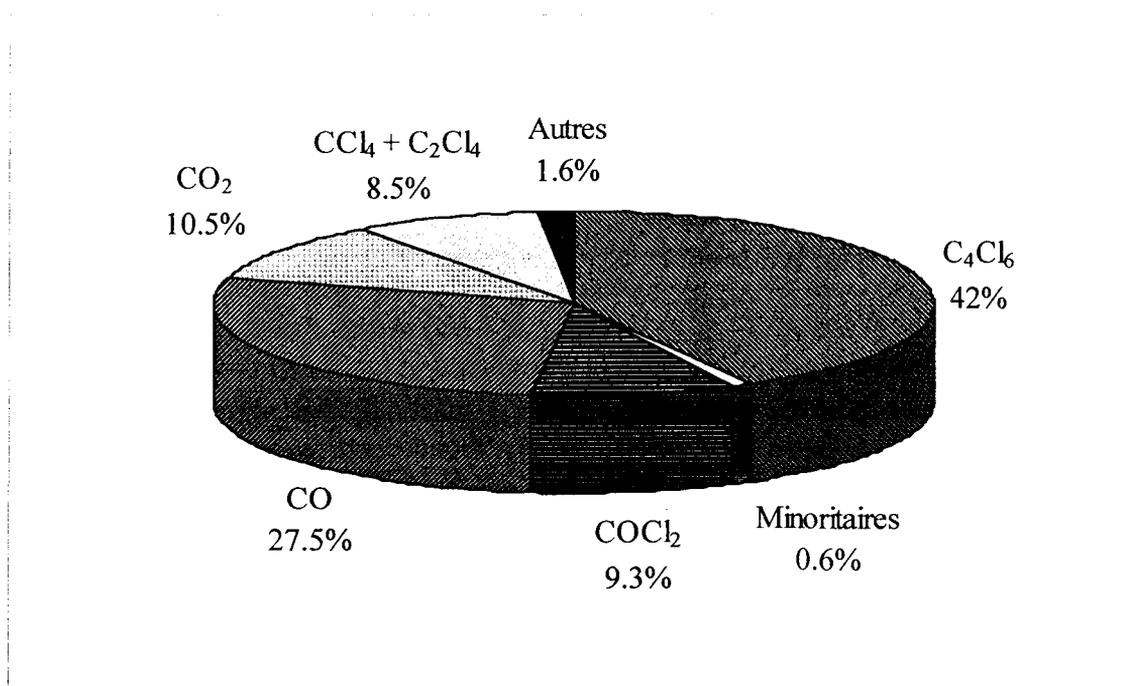


Figure III.10 : contributions (% molaire) au bilan carbone des diverses espèces dosées issues de l'oxydation thermique de l'hexachlorobutadiène à 700°C, 2 secondes

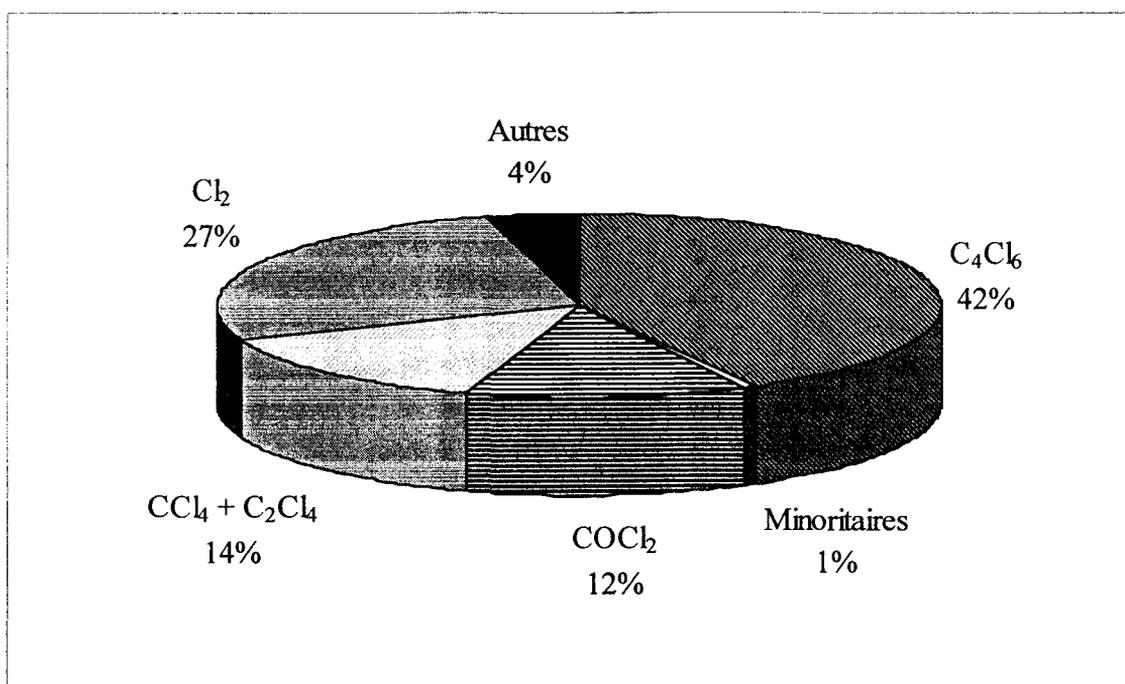


Figure III.11 : contributions (% molaire) au bilan chlore des diverses espèces dosées issues de l'oxydation thermique de l'hexachlorobutadiène à 700°C, 2 secondes

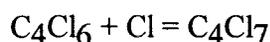
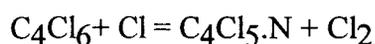
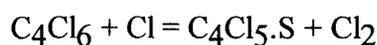
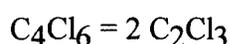
III. MODELISATION

A notre connaissance, aucun modèle n'a été publié pour rendre compte de l'oxydation thermique de molécules perchlorées contenant quatre atomes de carbone telles que l'hexachlorobutadiène. Seuls [Taylor et coll., 1996a] ont proposé un modèle pour décrire la pyrolyse de l'hexachlorobutadiène dans l'hélium.

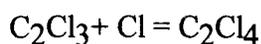
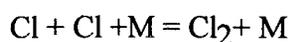
III.A Elaboration du modèle

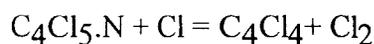
L'élaboration d'un modèle d'oxydation permettant de rendre compte des faits expérimentaux observés a été réalisée en collaboration avec Bozzelli lors de sa venue comme Professeur invité au laboratoire en Juin et Juillet 1995. Dans une première étape, nous nous sommes inspirés d'un mécanisme proposé par [Taylor et coll., 1994] pour interpréter la pyrolyse du trichloroéthylène. Ce mécanisme fait intervenir l'hexachlorobutadiène formé par la recombinaison des radicaux C_2Cl_3 , eux-mêmes formés par l'abstraction de l'atome d'hydrogène de la molécule C_2HCl_3).

Nous avons donc relevé les réactions impliquant le devenir de l'hexachlorobutadiène, comme par exemples :



ainsi que les réactions mettant en jeu les espèces radicalaires primaires formées telles que :





etc....

Des réactions d'oxydation ont ensuite été ajoutées. Ces réactions concernent essentiellement les attaques des radicaux primaires, issus de la pyrolyse de l'hexachlorobutadiène, par les espèces oxygénées telles que O_2 , O ou ClO .

III.A.1 Calcul de constantes de vitesse par Chemact et/ou Dissoc

Toutes les constantes de vitesse des réactions de dissociation mettant en jeu des espèces en C_3 ou C_4 ont été calculées à l'aide du code de calcul Dissoc (chapitre II). Pour certaines réactions impliquant des espèces en C_1 ou C_2 , les constantes de vitesse ont également été estimées par Dissoc. Il s'agit notamment des réactions de dissociation du phosgène ou du tétrachloroéthylène. Le code de calcul Chemact (chapitre II) a été utilisé pour évaluer les paramètres cinétiques de réactions bimoléculaires (radical + radical, radical + molécule). Il s'agit principalement des réactions entre des atomes de chlore ou l'oxygène moléculaire et des molécules ou radicaux en C_4 .

III.A.2 Estimation de constantes par analogie

Les réactions du type $\text{RCl} + \text{Cl} = \text{R} + \text{Cl}_2$ n'étant pas connues, notamment pour des molécules RCl contenant 4 atomes de carbone, les constantes de vitesses de ces réactions ont été estimées à partir de réactions du même type mettant en jeu des espèces en C_1 .

III.3 Modèle proposé

Le modèle que nous avons élaboré comporte 59 espèces impliquées dans 135 réactions. Il est donné dans l'annexe III.A. Pour les réactions dont les constantes de vitesse ont été estimées par Chemact ou Dissoc, les paramètres cinétiques données sont ceux calculés à la pression atmosphérique.

Remarque :

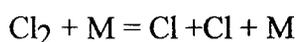
Un formalisme particulier a été utilisé pour nommer certaines espèces. Ce formalisme permet notamment de différencier deux (ou plus) molécules ayant la même formule brute. Dans l'**annexe III.B**, nous donnons, pour chaque espèce, son nom figurant dans le mécanisme, sa formule brute et sa formule développée.

Les grandeurs thermodynamiques (H_f° , S_f° , C_p) des espèces impliquées dans le mécanisme d'oxydation de l'hexachlorobutadiène sont rassemblées dans le tableau de l'**annexe III.C**.

III.B Comparaison des résultats expérimentaux et calculés

III.B.1 Cas de C_4Cl_6 et Cl_2 :

Sur la **figure III.5** (p. 79), sont présentés les profils expérimentaux et calculés de l'hexachlorobutadiène et du dichlore. Pour l'hexachlorobutadiène, le modèle reproduit de façon satisfaisante l'évolution expérimentale pour des taux de consommation inférieurs à 50% correspondant à des températures voisines de 650-675°C. A des températures supérieures, le modèle prévoit une disparition plus importante de l'hexachlorobutadiène que celle observée expérimentalement. Pour le dichlore, le profil calculé a la même allure que le profil expérimental pour des températures inférieures à 750°C. Jusqu'à cette température, les quantités prédites par le modèle sont en bon accord avec les concentrations mesurées expérimentalement. Pour des températures supérieures à 750°C, le modèle sous-estime la production de dichlore d'environ 20%. A partir de 950°C, on constate que le profil calculé décroît. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à cette température de 950°C, le dichlore doit se dissocier pour reformer des atomes de chlore suivant la réaction :



Or, par modélisation, nous obtenons les fractions molaires de toutes les espèces à la sortie du réacteur alors qu'expérimentalement, nous avons dosé le dichlore après l'avoir piégé dans une solution d'iodure de potassium à la température ambiante. Ce protocole expérimental permet en fait aux atomes de chlore de se recombinaison en sortie du réacteur pour reformer le chlore moléculaire.

III.B.2 Cas du phosgène

La **figure III.6** (p. 79) donne le profil expérimental et le profil calculé pour le phosgène. On constate que le profil calculé présente un décalage vers les basses températures d'environ 25 à 50°C par rapport à la courbe expérimentale. La concentration maximale prévue par le modèle est environ 1,4 supérieure à celle obtenue expérimentalement. Le modèle prédit également pour cette espèce une disparition vers 850°C alors que le phosgène n'est plus détecté expérimentalement vers 900°C.

III.B.3 Cas de CCl_4 et C_2Cl_4

Les profils expérimentaux et calculés de CCl_4 et C_2Cl_4 sont représentés sur la **figure III.7** (p. 80). Pour ces deux espèces, le modèle reproduit correctement la position des concentrations maximales observées expérimentalement. Quantitativement, l'accord expérience/modèle est bon pour le tétrachlorométhane jusqu'à 700°C . Cependant, dès 750°C , les quantités calculées pour ce composé ne sont plus significatives alors que nous ne le détectons plus vers 950°C expérimentalement. Pour le tétrachloroéthylène, l'accord est plus satisfaisant sur toute la gamme de températures étudiées. Néanmoins, le modèle surestime d'environ 40% la concentration maximale obtenue expérimentalement pour ce composé.

III.B.4 Cas de CO et CO_2

Sur la **figure III.9** (p. 81) sont présentés les profils expérimentaux et calculés des oxydes de carbone. On remarque que les courbes fournies par le modèle ont des allures proches à celles obtenues expérimentalement. Quantitativement, pour le monoxyde de carbone, l'accord expérience/modèle est satisfaisant jusqu'à 750°C . Au-delà de cette température, la production de CO reste inférieure à celle donnée par l'expérience. La concentration maximale est sous-estimée d'environ 40% par rapport à l'expérience. Pour le dioxyde de carbone, on observe le phénomène inverse, à savoir des quantités calculées plus importantes entre 750°C et 1050°C . L'écart se réduit lorsque la température augmente : facteur 1,8 à 800°C et 1,5 à 1000°C . Le modèle prédit en fait une oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone plus importante.

IV. ETUDE CINÉTIQUE. DETERMINATION DES CHEMINS RÉACTIONNELS PRINCIPAUX

Sur la **figure III.12**, nous avons représenté le schéma réactionnel décrivant la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène à 700°C, pour un temps de séjour de 2 secondes. Ce schéma donne les principales voies de formation et de disparition des espèces majoritaires dosées expérimentalement.

* Disparition de C₄Cl₆ :

l'hexachlorobutadiène disparaît principalement par la perte d'un atome de chlore, conduisant à la formation du radical primaire C₄Cl₅.S. Des réactions de moindre importance, mettant en jeu les attaques des radicaux Cl et O et donnant les espèces C₄Cl₅.S, C₄Cl₅.N, L₃VVL₂O et C₂Cl₃CClO, contribuent également à la disparition de C₄Cl₆. On peut remarquer par ailleurs que les coupures des liaisons C₄Cl₅.N-Cl et C₂Cl₃-C₂Cl₃ conduisant respectivement à la formation des radicaux C₄Cl₅.N et C₂Cl₃ sont des voies réactionnelles tout à fait négligeables et ne concourent pas de façon significative à la disparition de l'hexachlorobutadiène.

* Formation de COCl₂ :

le phosgène est principalement formé par des réactions de l'oxygène moléculaire avec le radical primaire C₄Cl₅.S ainsi qu'avec les radicaux secondaires C₂Cl₃ et CCl₃ ; la réaction avec CCl₃ étant la réaction dont la vitesse est la plus grande. A un degré moindre, la réaction du chlore atomique avec C₂Cl₃CClO conduit également à la formation du phosgène.

* Formation de C₂Cl₄ :

d'après le schéma proposé, le tétrachloroéthylène apparaît comme le seul composé organique majoritaire dosé expérimentalement dont la formation ne met pas en jeu le radical

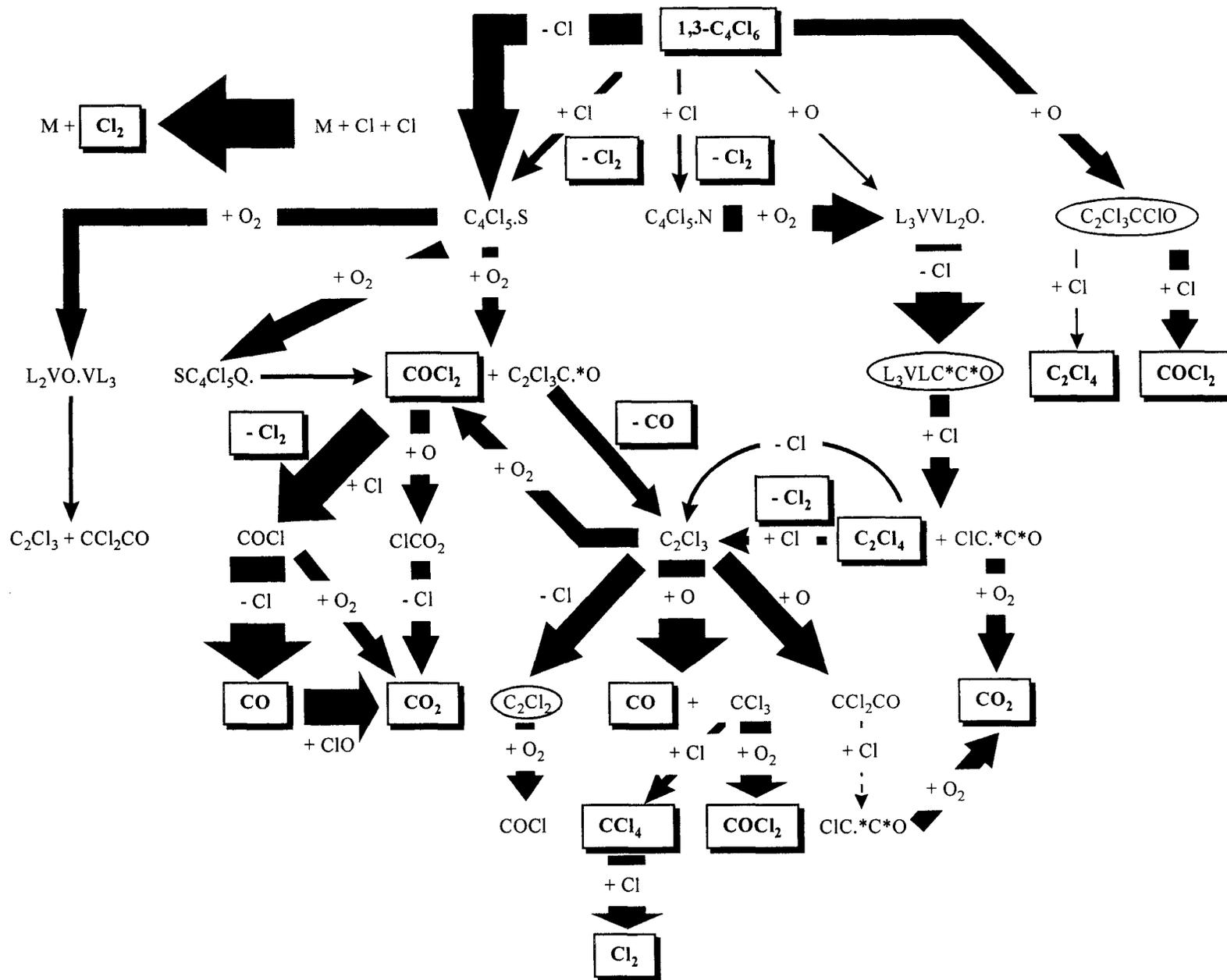


Figure III.12 : schéma réactionnel de la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène à 700°C, pour un temps de séjour de 2 secondes (mélange 0,1% C₄Cl₆/air). Espèce encadrée = espèce dosée expérimentalement ; espèce entourée = espèce identifiée par spectrométrie de masse mais non dosée. La taille des flèches indique l'importance du chemin réactionnel considéré.

primaire $C_4Cl_5.S$. En effet, la principale voie de formation de cette espèce passe par le radical $C_4Cl_5.N$ dont la réaction avec O_2 conduit au radical L_3VVL_2O . Ce dernier donne, par perte d'un atome de chlore, le composé $L_3VLC^*C^*O$ de formule C_4Cl_4O . Le tétrachloroéthylène est finalement produit par la réaction de C_4Cl_4O avec des atomes de chlore.

* Formation de CCl_4 :

le tétrachlorométhane est issu de la recombinaison des atomes de chlore avec les radicaux CCl_3 . Ceux-ci sont obtenus par la réaction des atomes d'oxygène avec les radicaux C_2Cl_3 .

* Formation du CO :

le radical chloroformyl $COCl$ est le principal précurseur du monoxyde de carbone. Le radical $COCl$ est obtenu par l'attaque des atomes de chlore sur $COCl_2$; cette réaction constituant en outre la principale voie de consommation du phosgène. Le monoxyde de carbone est également formé à partir du radical $C_2Cl_3C^*O$ issu de la réaction de $C_4Cl_5.S$ avec O_2 . Une troisième voie mettant en jeu la réaction du radical C_2Cl_3 avec l'oxygène atomique conduit aussi à la formation de monoxyde de carbone.

* Formation du CO_2 :

la réaction d'oxydation de CO par les radicaux ClO représente la principale réaction de formation du dioxyde de carbone et également la principale voie de disparition du monoxyde de carbone. Cependant, d'autres réactions ne faisant pas intervenir le monoxyde de carbone, conduisent aussi à la formation de CO_2 : il s'agit des réactions de l'oxygène moléculaire avec les radicaux $COCl$ et ClC^*C^*O et de la réaction $ClCO_2 = Cl + CO_2$. Le radical $ClCO_2$ est formé par la réaction du phosgène avec des atomes d'oxygène.

* Formation de Cl₂ :

le dichlore est formé principalement par la réaction de recombinaison des atomes de chlore ; ces derniers provenant essentiellement de la coupure de la liaison C₄Cl₅.S-Cl. Le dichlore est également produit par des réactions d'attaque des atomes de chlore avec COCl₂ et CCl₄ et, à un degré moindre avec C₂Cl₄ et C₄Cl₆. On peut également remarquer que ces réactions sont les principales réactions de disparition pour COCl₂, CCl₄ et C₂Cl₄.

V. CONCLUSION

Sur le plan expérimental, la dégradation thermique de 1000 ppmV d'hexachlorobutadiène a été étudiée par oxydation dans l'air et par pyrolyse dans l'hélium.

L'oxydation thermique de C_4Cl_6 dans l'air a été effectuée entre 550 et 1100°C, pour un temps de séjour de 2 secondes. Dans des conditions d'oxydation incomplète, le traitement thermique de l'hexachlorobutadiène génère un nombre relativement important de produits intermédiaires (environ 40) du type C_xCl_y et $C_xCl_yO_z$. Parmi ces composés, l'octachlorostyrène (C_8Cl_8) est le produit le plus lourd que nous ayons détecté. Les profils des principaux produits intermédiaires moléculaires formés à savoir le tétrachloroéthylène (C_2Cl_4), le tétrachlorure de carbone (CCl_4), le phosgène ($COCl_2$), le monoxyde de carbone (CO), ont été déterminés de même ceux de composés présents en quantités moindres (C_3Cl_4 (l), C_3Cl_6 , C_3Cl_4O , C_4Cl_4O , C_6Cl_6).

Les études effectuées en pyrolyse nous ont permis d'obtenir les profils de concentration de l'hexachlorobutadiène et du dichlore en fonction du temps de séjour (0,5 à 3 secondes), pour des températures comprises entre 700 et 850°C. Ces profils suggèrent que la décomposition thermique de C_4Cl_6 exigerait pour être totale des conditions de températures et de temps de séjour plus sévères que celles nécessaires en oxydation thermique. Une étude préliminaire de la distribution qualitative des produits formés a été réalisée à l'aide d'une technique de couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse. Cette étude met en évidence non seulement la formation de produits de masse plus faible que C_4Cl_6 (de C_2 à C_4) mais également celles de composés bien plus lourds résultant de réactions d'addition (de C_5 à C_9). Dans nos conditions expérimentales, la présence de ces composés de masse élevée constitue une source de difficultés analytiques tant du point de vue de leur transfert que de leur séparation en chromatographie en phases gazeuse.

Sur le plan de la modélisation, un mécanisme chimique comportant 135 réactions impliquant 59 espèces a été proposé pour décrire l'oxydation thermique de l'hexachlorobutadiène. Les résultats obtenus par ce modèle sont assez satisfaisants pour

C_4Cl_6 , Cl_2 , $COCl_2$ et C_2Cl_4 , prometteurs pour CCl_4 , CO et CO_2 . Une analyse des vitesses des réactions a permis de mettre en évidence les voies prépondérantes intervenant lors de l'oxydation thermique de l'hexachlorobutadiène. Un schéma réactionnel décrivant la dégradation thermique de C_4Cl_6 a été proposé pour une température de $700^\circ C$, à un temps de séjour de 2 secondes.

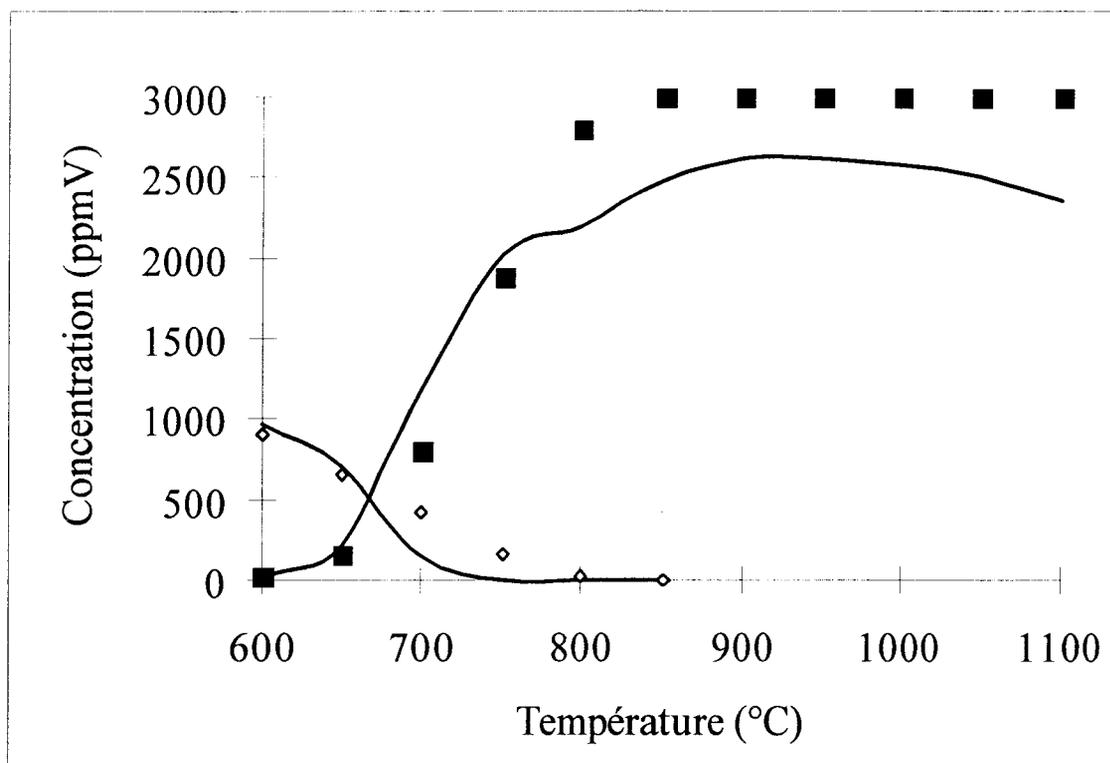


Figure III.5 : comparaison des profils pour C₄Cl₆ (◇ expérience, --- modèle) et pour Cl₂ (■ expérience, — modèle)

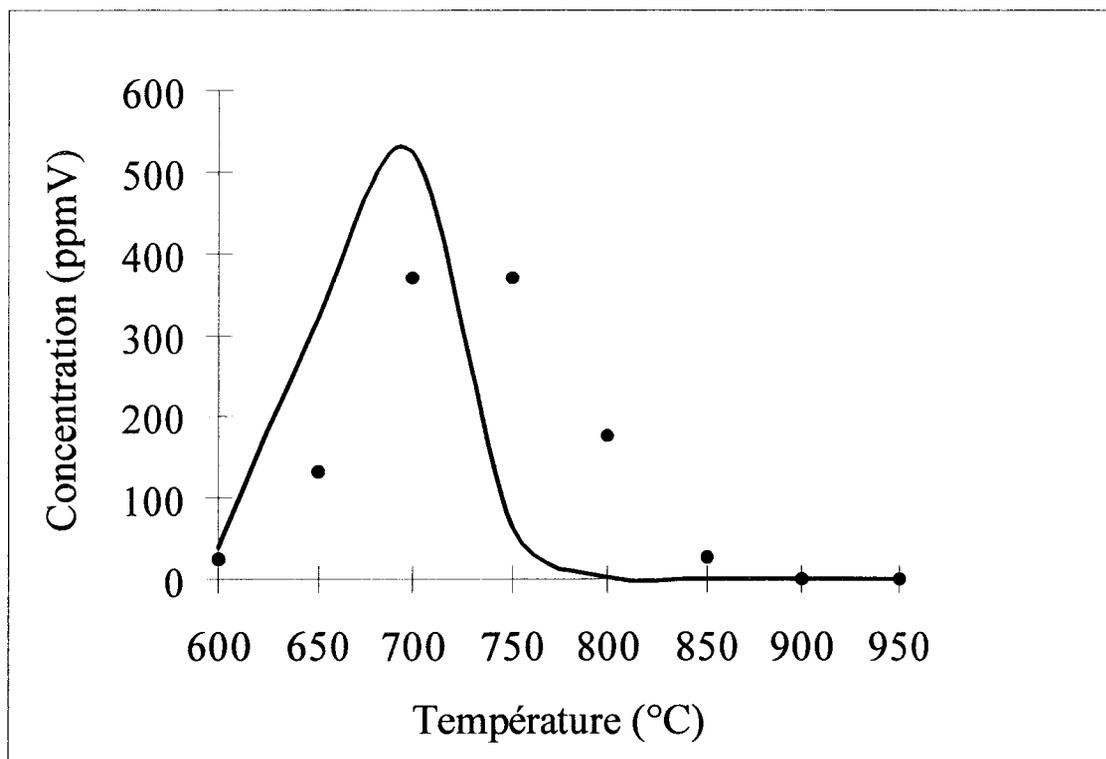


Figure III.6 : comparaison des profils pour COCl₂ (● expérience, — modèle)

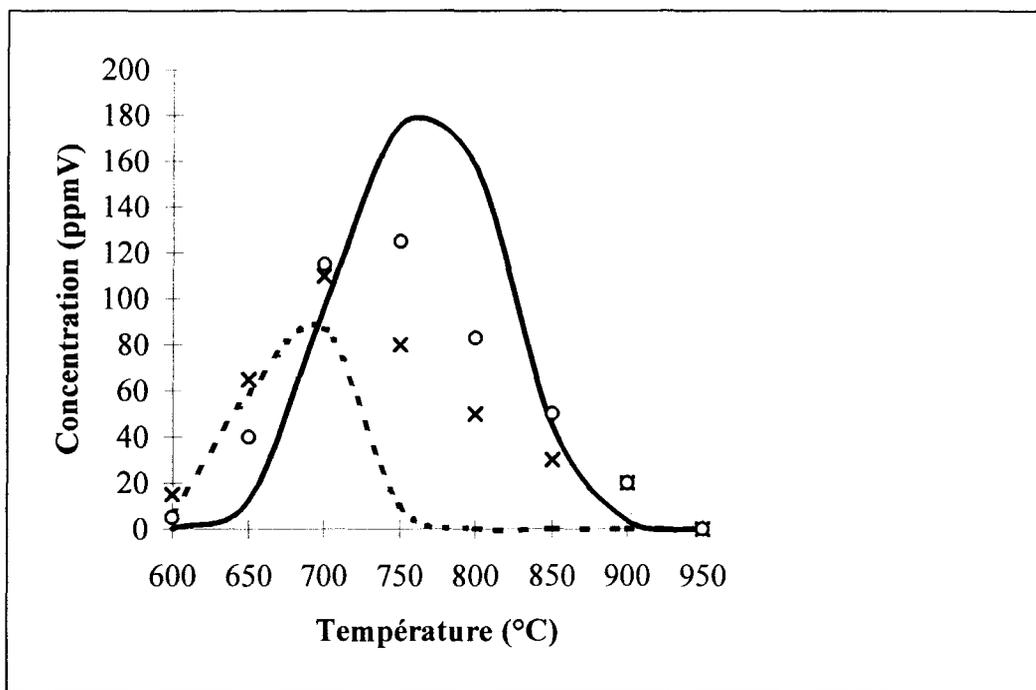


Figure III.7 : comparaison des profils pour CCl₄ (x expérience, --- modèle) et pour C₂Cl₄ (o expérience, — modèle)

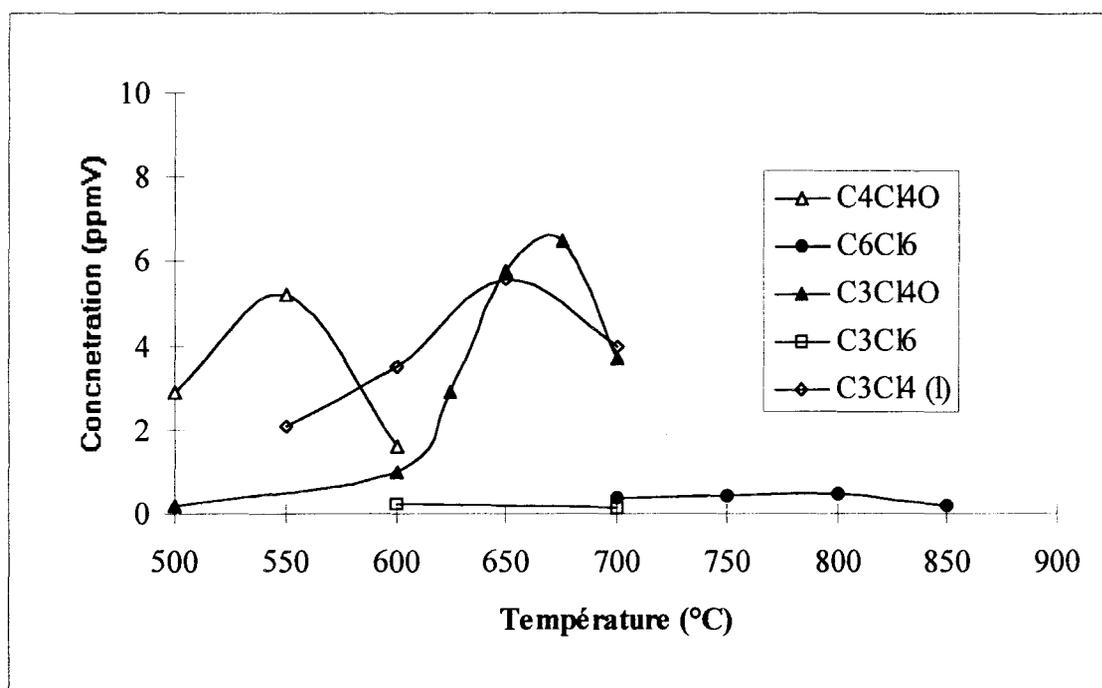


Figure III.8 : profils de concentration des espèces minoritaires issues de l'oxydation thermique de l'hexachlorobutadiène

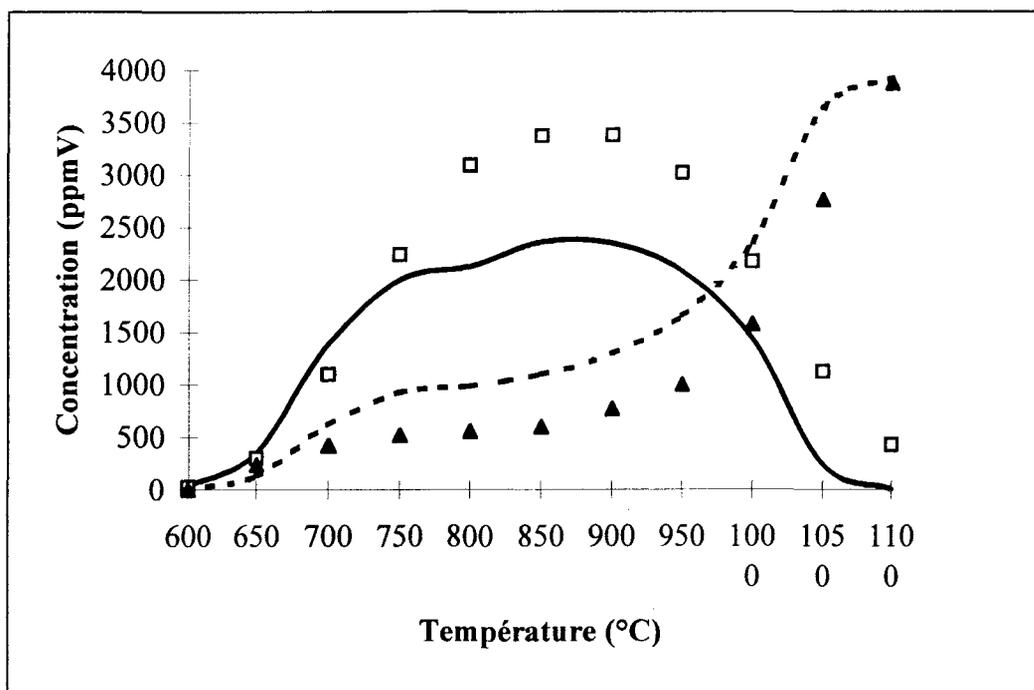


Figure III.9 : comparaison des profils pour CO (□ expérience, — modèle)
et pour CO₂ (▲ expérience, --- modèle)

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

BAILLET C., FADLI A., SAWERYSYN J.-P., *Chemosphere*, 1996, 32, n°7, p. 1261-1276

« Experimental study on the thermal oxidation of 1,3-hexachlorobutadiene at 500-1100°C »

CHANG W.-D., SENKAN S.M., *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23, n°4, p. 442-450

« Detailed chemical kinetic modeling of fuel-rich C₂HCl₃/O₂/Ar flames »

DELLINGER B., TORRES J.C., RUBEY W.A., HALL D.L., GRAHAM J.L., CARNES R. A.,
Hazardous Waste, 1984, 1, n°2, p.137-157

« Determination of the thermal stability of selected hazardous organic compounds »

**DEMORE W. B., GOLDEN D. M., HAMPSON R. F., HOWARD C. J., KURYLO M. J.,
MOLINA M. J., RAVISHANKARA A. R., SANDER S. P.**
Evaluation number 8, JPL Publication 87-41, 1987, 1

« Chemical Kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling »

**MULHOLLAND J.A., SAROFIM A.F., SOSOTHIKUL P., MONCHAMP P. A.,
PLUMMER E. F., LAFLEUR A. L.**, *Comb. and Flame*, 1992, 89, p. 103-115

« Formation of perchloroaromatics during trichloroethylene pyrolysis »

POLUETKOV V.A., AGEEV N.G., *Kinetika i Kataliz*, 1970, 11, n°3, p. 588-594

« Kinetics and mechanism of the oxidation of hexachlorobutadiene »

TAYLOR P.H., DELLINGER B., TIREY D.A., *Int. J. Chem. Kinet.*, 1991, 23, p. 1051-1074

« Oxidative pyrolysis of CH₂Cl₂, CHCl₃ and CCl₄ : I. Incineration implications »

TAYLOR P.H., TIREY D.A., RUBEY W. A., DELLINGER B., *Combust. Sci. Technol.*,
1994, 101, p. 75-102

« Detailed modeling of the pyrolysis of trichloroethene : formation of chlorinated aromatic species »

TAYLOR P.H., TIREY D.A., DELLINGER B., *Comb. and Flame*, 1996a, 106, p. 1-10

« The high-temperature pyrolysis of 1,3-hexachlorobutadiene »

TAYLOR P.H., TIREY D.A., DELLINGER B., *Comb. and Flame*, 1996b, 104, p. 260-271

« A detailed kinetic model of the high-temperature pyrolysis of tetrachloroethene »

TAYLOR P.H., TIREY D.A., DELLINGER B., *Comb. and Flame*, 1996c, 105, p. 486-498

« The high-temperature pyrolysis of hexachloropropene : kinetic analysis of pathways to formation of perchloro-arylbenzene »

TIREY D.A., TAYLOR P.H., KASNER J., DELLINGER B., *Combust. Sci. and Tech.*, 1990, 74, p. 137-157

« Gas phase formation of chlorinated aromatic compounds from the pyrolysis of tetrachloroethylene »

TSANG W., HAMPSON R. F., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1986, 15, p. 1087

Chemical kinetic database for combustion chemistry. Part I Methane and related compounds »

YASUHARA A., MORITA M., *Chemosphere*, 1990, 21, p. 479-485

« Formation of chlorinated compounds in pyrolysis of trichloroethylene »

YASUHARA A., *Chemosphere*, 1993, 26, n°8, p. 1507-1512

« Thermal decomposition of tetrachloroethylene »

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'OXYDATION

THERMIQUE DU DICHLOROMETHANE

CHAPITRE IV « Etude de l'oxydation thermique du dichlorométhane »

	page
I. Etude bibliographique	86
I.1 Etudes dans des systèmes sans flamme	86
I.2 Etudes dans des systèmes avec flamme	88
II. Résultats expérimentaux	92
II.1 Identification des produits organiques formés	92
II.2 Influence du couplage température-temps de séjour sur les profils de concentration	95
II.2.1 Disparition du dichlorométhane	95
II.2.2 Profils de concentration des organochlorés en C_2	96
II.2.3 Evolution de la concentration du phosgène	96
II.2.4 Evolution des concentrations de HCl et Cl_2	97
II.2.5 Evolution de la concentration des oxydes de carbone	98
II.2.6 Bilans en éléments carbone et chlore	99
III. Modélisation	101
III.A Elaboration du modèle	101
III.A.1 Origine du mécanisme	101
III.A.2 Modifications apportées au mécanisme initial	101
III.A.2.a Suppression de réactions	101
III.A.2.b Ajout de réactions	102
III.A.2.c Ajustements	103
III.A.2.d Modèle proposé	103

III.B Comparaison des résultats expérimentaux et calculés	103
III.B.1 Cas du dichlorométhane	103
III.B.2 Cas des organochlorés en C_2	103
III.B.3 Cas du phosgène	104
III.B.4 Cas du chlorure d'hydrogène et du dichlore	104
III.B.5 Cas des oxydes de carbone	105
IV. Etude cinétique. Détermination des chemins réactionnels principaux	106
V. Conclusion	110
Bibliographie	117

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La dégradation thermique du dichlorométhane a fait l'objet d'un nombre relativement important de travaux. Dans le cadre d'études réalisées au sein de divers laboratoires, on distingue principalement celles réalisées en présence d'une flamme et celles en absence de flamme.

I.1 Etudes dans des systèmes sans flamme

[Dellinger et coll., 1984] ont montré qu'une température de 770°C était nécessaire pour détruire 99% du dichlorométhane (mélange contenant 10 ppmV CH_2Cl_2 dans l'air traités dans un réacteur tubulaire), avec un temps de séjour de 2 secondes.

[Taylor et coll., 1988] ont réalisé la dégradation thermique de mélanges de chlorométhanes (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4) et de chacun de ces composés seuls soit par pyrolyse oxydante soit par pyrolyse pure. Ces auteurs ont étudié la stabilité de ces composés pris séparément et dans des mélanges. En se basant sur la température nécessaire pour obtenir 99% de dégradation, ces études révèlent que quelles que soient les conditions opératoires, le monochlorométhane apparaît comme étant le composé le plus stable et le trichlorométhane comme le moins stable. Quant au dichlorométhane, sa stabilité est voisine de celle du tétrachlorure de carbone dans des conditions de pyrolyse oxydante et inférieure dans des conditions de pyrolyse pure.

En pyrolyse oxydante, 99 % de CH_2Cl_2 sont détruits pour une température de 750°C et un temps de séjour de 2 secondes. En pyrolyse pure, une température de 850°C et un temps de séjour de 2 secondes sont nécessaires pour obtenir le même taux de destruction.

Plus récemment, [Taylor et coll., 1991] ont étudié la pyrolyse oxydante de CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 dans un mélange N_2/O_2 (mélange dont le rapport [Organochloré]/ $[\text{O}_2]$ = 3) pour un temps de séjour de 2 s. Ces auteurs indiquent que 99 % du dichlorométhane ont disparu à 755°C . Dans des conditions d'oxydation incomplète, les principaux produits formés issus du traitement thermique du dichlorométhane, sont : HCl , $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $1,2\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ et C_2HCl_3 , ce dernier étant l'intermédiaire chloré majoritaire.

[Ho et coll., 1992a] ont étudié la dégradation thermique de CH_2Cl_2 dans divers mélanges $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ contenant 1% de CH_2Cl_2 . Leurs études ont été réalisées à la pression atmosphérique, dans des réacteurs tubulaires de différent diamètre (0,4; 1,05 et 1,6 cm), entre 610 et 820°C et pour des temps de séjour compris entre 0,1 et 2 secondes. Les auteurs présentent leurs résultats obtenus pour le mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ (1/2/2/95) traité dans le réacteur de diamètre égal à 1,05 cm et pour un temps de séjour de 1 s. Dans ces conditions, une température de 800°C permet de détruire totalement le dichlorométhane. Les produits majoritaires sont : CH_3Cl , CH_4 , CO et HCl . Sont également formés en quantités moins importantes C_2H_2 , C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, 1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 et CO_2 . Les auteurs indiquent également que les principales espèces formées sont des espèces non chlorées (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4) ainsi que CO , CO_2 et HCl lorsque le taux de destruction de CH_2Cl_2 dépasse 90%. Finalement, pour rendre compte des faits expérimentaux, ils proposent un mécanisme chimique comportant 167 réactions.

La pyrolyse du dichlorométhane en présence de méthane et de diazote a été réalisée par [Tavakoli et Doney, 1993]. La présence d'un gaz réducteur tel que le méthane permet une meilleure transformation des composés chlorés en HCl et en hydrocarbures non chlorés. Les études de Tavakoli et Doney ont été effectuées dans des réacteurs tubulaires de différent diamètre (0,4 ;1 et 1,6 cm), à la pression atmosphérique, entre 750°C et 1042°C et pour des temps de séjour compris entre 0,02 et 2,5 secondes. Les produits majoritaires observés aux températures inférieures à 900°C correspondent à des espèces chlorées (CH_3Cl , C_2HCl_3 et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$), alors qu'il s'agit d'espèces hydrocarbonées (C_2H_2 , C_2H_4 , C_6H_6) ainsi que HCl et C(s) aux températures supérieures à 950°C. Les auteurs montrent que la présence initiale du CH_4 favorise la formation d'espèces hydrocarbonées non chlorées. Ceci a également été observé en présence de dihydrogène [Ho et coll., 1992]. De plus, en étudiant l'influence du rapport surface/volume du réacteur, les auteurs concluent que les réactions aux parois (importantes avec le réacteur de diamètre égal à 0,4 cm) inhibent la formation du chlorure d'hydrogène.

[Ho et Bozzelli, 1992b] ont élaboré un modèle cinétique pour rendre compte de la dégradation thermique du monochlorométhane et du dichlorométhane. Ce modèle est constitué

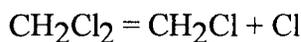
du mécanisme chimique proposé par [Ho et coll., 1992a] dont les paramètres cinétiques ont été modifiés pour certaines réactions et complété par des réactions faisant intervenir notamment le radical méthylène $^1\text{CH}_2$ et le phosgène. Les résultats prévus par ce modèle sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus par [Qun et Senkan, 1990] pour les espèces suivantes : CH_2Cl_2 , CH_4 , CO , CO_2 , C_2H_2 , CH_3Cl , C_2H_4 , C_2H_6 . Pour les cinq premières espèces, l'accord expérience/modèle est satisfaisant. Pour C_2H_4 , CH_3Cl et C_2H_6 , le modèle prévoit des concentrations environ dix fois inférieures à celles obtenus expérimentalement. Une étude de sensibilité montre que l'oxydation du CO en CO_2 est inhibée par la réaction $\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$. Cette réaction rapide consomme les radicaux OH et inhibe ainsi la réaction d'oxydation du CO en CO_2 : $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$. Dans ces conditions, les auteurs indiquent que les réactions $\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{OH}$ et $\text{CO} + \text{ClO} = \text{CO}_2 + \text{Cl}$ deviennent les principales réactions d'oxydation du CO en CO_2 . Par ailleurs, le modèle prédit que l'ajout d'eau dans le système favoriserait la conversion du CO en CO_2 par l'intermédiaire des réactions $\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{OH}$ et $\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{OH}$ qui contribueraient à la formation des radicaux hydroxyle.

I.2 Etudes dans des systèmes avec flamme

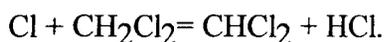
[Senser et coll., 1985] ont étudié des flammes pauvres plates de prémélanges $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{air}$. Dans cette étude, les auteurs se sont surtout intéressés à la nature des différents produits intermédiaires formés. Outre la formation des oxydes de carbone, ces auteurs ont observé la formation des produits organiques suivants : C_2H_2 , C_2H_4 , CH_3Cl , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, 1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 et C_2Cl_4 . Les auteurs classent ces composés en deux catégories, suivant l'allure de leur profil de concentration : les composés de « type A » qui apparaissent très tôt dans la flamme, présentant une concentration maximale relativement importante et qui disparaissent brutalement dans la zone de post-combustion (cas de C_2H_2 , C_2H_4 , CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, 1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3) et les composés de « type B » dont la formation dans la flamme est progressive et qui sont encore détectés dans la zone de post-combustion (cas de CHCl_3 et de C_2Cl_4).

Pour rendre compte des profils de concentration expérimentaux obtenus par [Senser et coll., 1985], [Miller et coll., 1994] proposent un modèle composé de 190 réactions impliquant 65 espèces. Ce modèle est formé du mécanisme précédemment proposé par [Ho et coll., 1992a], complété par 23 réactions. Les profils de concentration calculés pour CH₂Cl₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, 1,1-C₂H₂Cl₂, 1,2-C₂H₂Cl₂, C₂H₄, C₂H₃Cl et C₂HCl₃ sont comparés aux profils expérimentaux correspondants déterminés par [Senser et coll., 1985]. L'analyse des vitesses montre que le système évolue selon trois étapes :

- une étape d'initiation durant laquelle les principales réactions de disparition de CH₂Cl₂ sont :

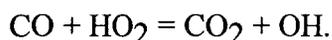


et

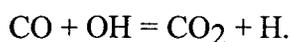


Les réactions de recombinaison des radicaux CH₂Cl, CHCl₂ et CH₃ sont responsables de la formation des espèces en C₂.

- une étape où l'oxydation du CO en CO₂ est inhibée par la présence des atomes de chlore et où la principale réaction de conversion du CO en CO₂ est :



- une étape finale où la conversion du CO en CO₂ s'opère par la réaction



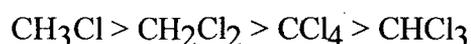
[Senser et coll., 1987] ont entrepris des études sur des flammes plates CH₂Cl₂/CH₄/air à la pression atmosphérique. Les produits identifiés sont les mêmes que ceux observés par [Senser et coll., 1985]. Les auteurs proposent un ensemble de réactions permettant de rendre compte qualitativement de la formation des diverses espèces observées.

[Qun et Senkan, 1990] ont étudié des flammes riches laminares de prémélanges CH₂Cl₂/CH₄/O₂/Ar en examinant particulièrement l'importance du rapport initial CH₂Cl₂/CH₄ sur la distribution des produits formés. Ils ont détecté, outre les produits précédemment observés par [Senser et coll., 1985], la présence de C₂H₆, 1,1,2,2-C₂H₂Cl₄, C₄H₄, C₄H₂, C₆H₆ et C₆H₅Cl. Plus le rapport initial CH₂Cl₂/CH₄ est grand, plus la

formation des radicaux CH_2Cl et CHCl_2 dans le système est favorisée. Cela se traduit par une formation plus importante des composés chlorés contenant deux atomes de carbone (en particulier celle de C_2HCl_3). Les auteurs remarquent également, dans le cas de la flamme ayant le rapport initial $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4$ le plus grand, que la disparition totale de CH_2Cl_2 s'accompagne de celle des autres composés organochlorés.

Au Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs d'Orléans, [Bouhria, 1994] a étudié l'influence de dérivés chlorés (HCl , CH_3Cl et CH_2Cl_2) sur des flammes plates stoechiométriques de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, à une pression voisine de 31 Torr. En l'absence de dérivés chlorés, la combustion du méthane génère principalement H_2O , CO_2 , CO , H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 et CH_2O constituent les espèces minoritaires. Les espèces actives (H , O , OH , CH_3 , CHO) ont également été mesurées. Un modèle comportant 131 réactions et 28 espèces a été élaboré pour rendre compte des faits expérimentaux observés sur les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Les résultats montrent que le modèle reproduit fidèlement la consommation des réactifs CH_4 et O_2 . L'accord est très satisfaisant pour les radicaux H , OH et O ; correct pour CH_2O et CHO . En revanche, le modèle surestime la production du radical CH_3 . Pour C_2H_2 et C_2H_4 , l'accord est satisfaisant. Sur le plan expérimental, l'ajout des dérivés chlorés ne modifie pas les profils de consommation de CH_4 et O_2 et décale ceux des produits principaux H_2O et CO_2 vers les gaz brûlés. Les profils des radicaux H , OH et O ne subissent qu'une légère diminution. Le principal effet des dérivés chlorés se traduit par une nette augmentation des quantités de CH_3 et surtout celles de C_2H_2 et C_2H_4 . Pour modéliser la structure des flammes avec les additifs chlorés, le mécanisme de combustion du méthane a été élargi à 348 réactions et 47 espèces. La confrontation des profils calculés et expérimentaux montre que le mécanisme proposé reproduit de manière très satisfaisante la consommation de l'additif, la formation de HCl et Cl ainsi que l'évolution des principaux intermédiaires chlorés. De même, l'augmentation de C_2H_2 et C_2H_4 observée expérimentalement est à un degré moindre prédite par le modèle. L'influence de l'addition de quantités croissantes de CH_3Cl et CH_2Cl_2 sur la formation de C_2H_2 et C_2H_4 a également été étudiée.

[Vitovec et coll., 1995] ont étudié la dégradation thermique de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 dans la zone de post-combustion d'une flamme de gaz naturel. Ces auteurs ont particulièrement examiné la formation des espèces intermédiaires formés entre 527 et 927°C. Le phosgène apparaît comme l'espèce chlorée majoritaire dans tous les cas sauf dans le cas du monochlorométhane où le chlorure de vinyle constitue la principale espèce chlorée intermédiaire. Le 1,2-dichloroéthylène (isomères cis et trans) et le trichloroéthylène sont également observés dans le cas du dichlorométhane. En se basant sur la température requise pour détruire 90% du composé chloré, les auteurs proposent le classement suivant, par ordre de stabilité thermique décroissante :



Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés antérieurement par [Taylor et coll., 1988]. Pour expliquer ce résultat, les auteurs pensent que la première étape de la dégradation thermique de ces composés est l'abstraction d'un atome d'hydrogène par des radicaux O, OH ou Cl ; la liaison C-H étant d'autant plus fragile que le composé comporte d'atomes de chlore (99 kcal.mol⁻¹ pour CH_3Cl , 95 kcal.mol⁻¹ pour CH_2Cl_2 et 92 kcal.mol⁻¹ pour CHCl_3). Dans le cas de CCl_4 , l'énergie de la liaison C-Cl vaut 68 kcal.mol⁻¹.

Au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion, [Devynck, 1997] a également étudié la dégradation thermique de CH_3Cl , CH_2Cl_2 et CHCl_3 dans des flammes de $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$. Dans le cas de la flamme de méthane dopée par 1% de CH_2Cl_2 , les espèces hydrocarbonées suivantes ont été détectées : C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , AC_3H_4 (allène), PC_3H_4 (propyne), C_4H_2 , C_4H_4 , C_4H_8 , C_6H_6 ainsi que les espèces chlorées : CH_3Cl , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, C_2HCl , 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, 1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (cis et trans), C_2HCl_3 et $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ (1-chloropropène). Un modèle comportant 179 réactions et faisant intervenir 50 espèces est proposé. Les résultats de la modélisation sont comparés avec les résultats expérimentaux.

II RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1 Identification des produits organiques formés

Nous présentons sur la **figure IV.1** un exemple de chromatogramme obtenu par analyse des effluents gazeux par CPG/SM lors de l'oxydation thermique de CH_2Cl_2 à 725 °C et à 2 s. On constate que les produits majoritairement formés dans nos conditions expérimentales sont le phosgène COCl_2 , le trichloroéthylène C_2HCl_3 et le 1,2-dichloroéthylène $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (isomères cis et trans). L'identification de ces composés a été réalisée par injection des composés purs et par comparaison des temps de rétention et des spectres de masse.

A côté de ces produits, on trouve également en quantités moindres du monochlorométhane CH_3Cl , le monochloroéthylène C_2HCl , le dichloroéthylène C_2Cl_2 , le trichlorométhane CHCl_3 et le tétrachloroéthane 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$. Le tétrachloroéthane représente le produit le plus lourd que nous ayons mis en évidence. CH_3Cl , C_2HCl et C_2Cl_2 ont été identifiés par comparaison de leur spectre expérimental avec celui proposé par le spectre de référence de la bibliothèque NBS. CHCl_3 et 1,1,2,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ont été identifiés par injection des composés purs et par comparaison des temps de rétention et des spectres de masse. La nature de ces produits nous conduit à faire les remarques suivantes :

- l'observation des principaux organochlorés intermédiaires (sauf le phosgène) - à savoir le trichloroéthylène et les isomères cis et trans du dichloroéthylène - est en bon accord avec les résultats rapportés par d'autres équipes. Néanmoins nous n'avons pas observé le 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ alors que ce composé a été signalé notamment par [Taylor et coll., 1991]. Ces auteurs ont trouvé, pour cette espèce, des concentrations voisines de celles mesurées pour le 1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$.

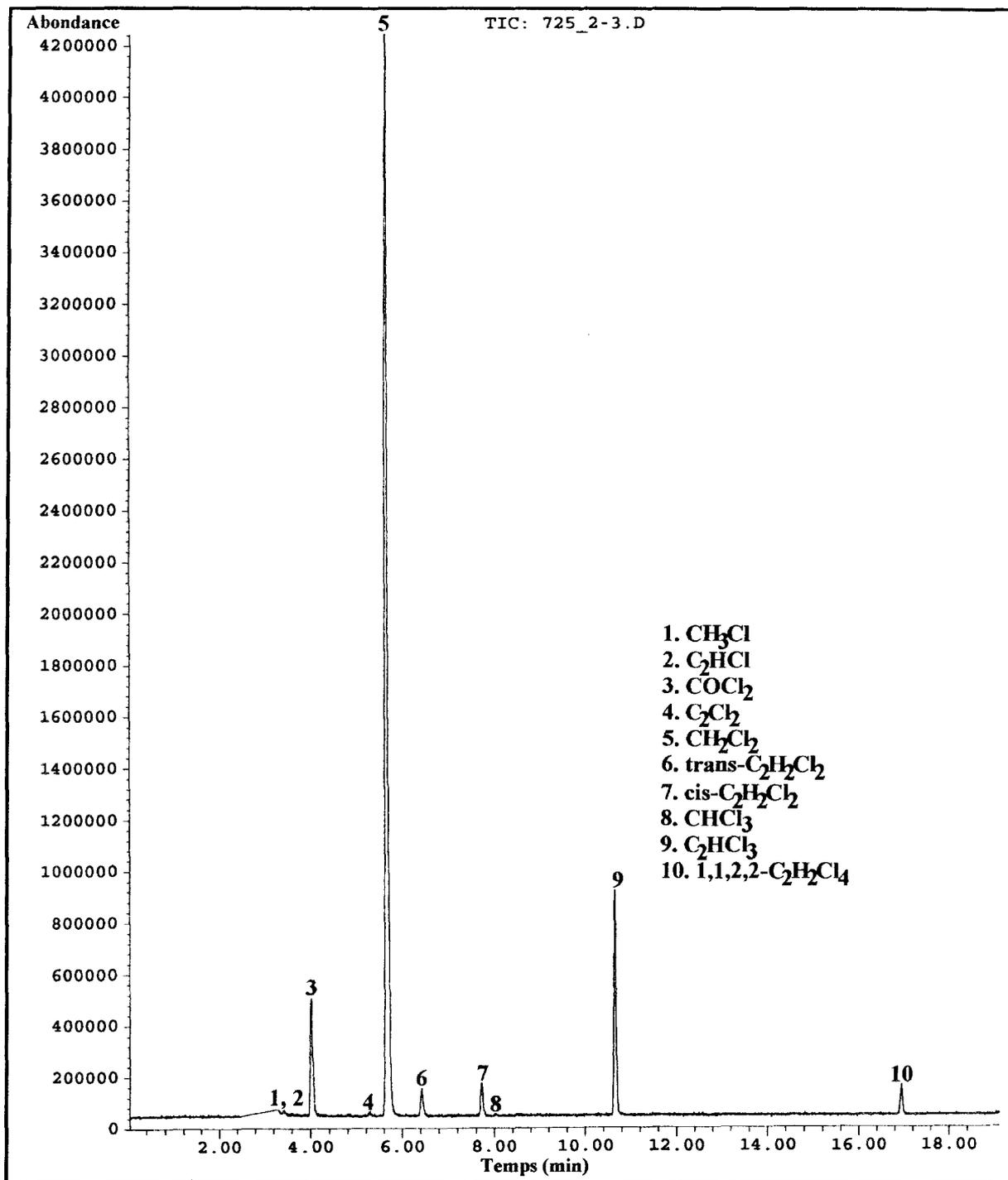


Figure IV.1 : exemple de chromatogramme obtenu par CPG/SM des produits d'oxydation du dichlorométhane à 725 °C, pour un temps de séjour de 2 s.

(injection de $2,4 \text{ cm}^3$ d'échantillon gazeux ; colonne Poraplot Q : 35°C pendant 5 minutes puis programmation linéaire de 5°C/min jusqu'à 200°C durant 30 minutes ; détecteur de masse : 280°C)

- nous avons détecté des quantités relativement importantes de phosgène (voir III.3). A notre connaissance, les équipes de recherche ayant étudié l'oxydation thermique de CH_2Cl_2 en absence de flamme, ne signalent pas la présence de ce composé. Toutefois, [Taylor et coll., 1991] indiquent qu'ils ont tenté, sans succès, de détecter l'existence de composés oxygénés chlorés (COHCl , COCl_2 et COCICHCl_2) dans les produits de pyrolyse oxydante du dichlorométhane. Seuls, [Vitovec et coll., 1995] mentionnent la formation majoritaire de phosgène lors de la dégradation thermique de CH_2Cl_2 dans la zone de post-combustion d'une flamme de gaz naturel (environ 2% du carbone introduit initialement).

- nous n'avons pas détecté la présence d'espèces hydrocarbonées non chlorées. [Tavakoli et Doney, 1993] signalent la présence de C_2H_2 et C_2H_4 lors de leur étude de la pyrolyse du dichlorométhane en présence de CH_4 et N_2 . [Senser et coll., 1985] et [Senser et coll., 1987] ont également observé la formation de C_2H_2 et C_2H_4 dans des flammes plates de prémélanges $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{Air}$. Par ailleurs, d'autres espèces hydrocarbonées telles que C_4H_2 , C_4H_4 et C_6H_6 ont également été observées dans des flammes laminaires riches de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Air}$ [Qun et Senkan, 1990]. La formation de ces composés est due à la présence, dans le mélange initial, d'un réactif donneur d'atomes d'hydrogène (le méthane). De même, [Ho et coll., 1992], en étudiant l'oxydation thermique de CH_2Cl_2 en présence de dihydrogène, ont détecté la formation de CH_4 , C_2H_2 et C_2H_4 .

II.2 Influence du couplage température-temps de séjour sur les profils de concentration

Les conditions expérimentales dans lesquelles a été étudiée l'oxydation thermique du dichlorométhane sont les suivantes :

- **Température de préchauffage** : 150°C
- **Mélange** : 1300 ppmV CH_2Cl_2 /air
- **Pression** : 1 atm
- **Température** : 700 à 900°C
- **Temps de séjour** : 0,5 à 3 secondes

Les résultats numériques sont regroupés sous forme de tableaux dans l'**annexe IV.A**.

Remarque : les courbes expérimentales, comparées aux profils obtenus par modélisation, sont données à la fin de ce chapitre.

II.2.1 Disparition du dichlorométhane

Les **figures IV.2.a à IV.2.f** (p. 111) rassemblent les courbes de disparition du dichlorométhane entre 700 et 800°C et à tous les temps de séjour étudiés. A 700 °C, la consommation de CH_2Cl_2 est peu importante. A cette température, il reste respectivement environ 1270 ppmV et 750 ppmV de CH_2Cl_2 à 0,5 s (soit 2 % de consommation) et 3 s (soit 42 % de consommation). L'ensemble de ces courbes montre que la disparition totale de CH_2Cl_2 dépend fortement du couplage température/temps de séjour. Pour un temps de séjour de 3 s, le dichlorométhane n'est plus détecté dans les effluents gazeux à 735 °C. A 750 °C, un temps de séjour de 2 s suffit pour détruire totalement le dichlorométhane. Ce résultat est en bon accord avec ceux publiés dans la littérature [Dellinger et coll., 1984 ; Taylor et coll., 1991]. Pour des températures supérieures à 800°C et des temps de séjour supérieurs à 0,5 s, le dichlorométhane n'est plus détecté dans les effluents gazeux.

II.2.2 Profils de concentration des organochlorés en C_2

Les profils de concentration des organochlorés en C_2 en fonction de la température et pour différents temps de séjour sont regroupés sur les **figures IV.3.a à IV.3.f et IV.4.a à IV.4.f** (p. 112 et 113). Ces composés correspondent aux produits intermédiaires de réaction minoritaires. L'évolution de la concentration de ces composés présente la même allure en fonction du couplage température/temps de séjour. A tous les temps de séjour étudiés, les concentrations maximales, pour chacune de ces espèces, sont observées à la même température. Entre 0,5 et 3 s et sur la gamme de températures étudiées, la somme de leurs concentrations maximales représente 15 à 26 % de l'élément carbone introduit initialement sous forme de CH_2Cl_2 . Les quantités produites en trichloroéthylène sont environ sept fois plus importantes que celles formées en dichloroéthylène (cis ou trans). Les isomères cis et trans du dichloroéthylène ont des concentrations voisines. La disparition de ces espèces est corrélée avec celle du dichlorométhane. Le comportement observé pour ces espèces est un comportement de composé de « type A » tel qu'il a été défini par [Senser et coll., 1985]. En effet, ces composés disparaissent brutalement des effluents à une température de traitement donnée ; cette température diminuant lorsque le temps de séjour augmente.

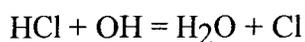
II.2.3 Evolution de la concentration du phosgène

Les courbes d'évolution de la concentration du phosgène en fonction de la température sont données sur les **figures IV.5 à IV.5.f** (p. 114). Dans nos conditions expérimentales, le phosgène est l'espèce organochlorée majoritaire produite lors du traitement thermique du dichlorométhane. Le phosgène présente des concentrations maximales comprises entre 330 et 470 ppmV dans la gamme de température allant de 725 à 825°C. Ces quantités représentent environ 25 à 37 % du carbone introduit initialement. Ce composé apparaît très stable thermiquement ; environ 13 ppmV sont encore détectables à 900 °C, pour un temps de séjour de 0,5 s.

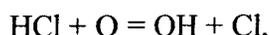
II.2.4 Evolution des concentrations de HCl et Cl₂

Les profils de concentration de ces deux espèces en fonction de la température sont rassemblés sur les **figures IV.6.a à IV.6.f** (p. 115). Le chlorure d'hydrogène et le chlore moléculaire sont les produits finals de l'oxydation thermique de CH₂Cl₂. Les quantités produites de HCl sont largement prépondérantes devant celles du dichlore. Pour tous les temps de séjour, les courbes d'évolution de HCl ont des allures similaires. Sa concentration croît rapidement aux plus basses températures étudiées puis se stabilise vers 1660 ppmV aux plus hautes températures. L'apparition de quantités significatives de dichlore est corrélée avec la disparition totale de CH₂Cl₂ et des composés organochlorés en C₂. Pour les temps de séjour supérieurs à 0,5 s, les concentrations de cette espèce passent par un maximum. Au-delà de ce maximum, la disparition du dichlore semble se faire au profit du chlorure d'hydrogène. Pour des températures supérieures à 825 °C et des temps de séjour supérieurs à 2 s, la concentration de Cl₂ tend vers 380 ppmV environ. Pour des températures supérieures à 825 °C, le rapport (HCl)/(Cl₂) tend vers 4,3 quel que soit le temps de séjour. On peut noter ici que les autres équipes ayant étudié la dégradation thermique du dichlorométhane n'ont pas détecté la formation de dichlore. Dans nos conditions expérimentales, l'apparition de ce composé peut avoir deux raisons :

- d'une part, la présence largement excédentaire de O₂ favorise la formation de Cl₂ via les réactions suivantes [Qun et Senkan, 1990] :

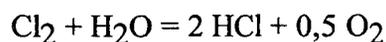


et



Les atomes de chlore ainsi produits peuvent se recombinaer et donner Cl₂.

- d'autre part, la présence de Cl₂, HCl, H₂O et O₂ dans le milieu réactionnel peut conduire à l'établissement de l'équilibre de DEACON :



Cet équilibre peut être déplacé dans le sens conduisant à la formation de HCl soit par addition d'eau, soit par une augmentation de la température, la réaction étant endothermique (Principe de Lechatelier). Expérimentalement, nous observons une diminution du dichlore mais

il est probable que la gamme de températures envisagée ici est insuffisante pour convertir tout le dichlore en chlorure d'hydrogène.

II.2.5 Evolution de la concentration des oxydes de carbone

Sur les **figures IV.7.a à IV.7.f** (p. 116), nous avons reporté les profils de concentration du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone en fonction de la température et pour tous les temps de séjour étudiés. Le monoxyde de carbone représente l'espèce intermédiaire majoritaire issue du traitement thermique. Les maxima de concentration relevés pour ce composé sont compris entre 800 et 890 ppmV dans la gamme de températures examinées, soit environ 60 à 65 % du carbone initial. Les concentrations de CO_2 sont largement inférieures à celles de CO aux basses températures ($T < 800^\circ C$). L'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone s'opère pour des températures voisines de $850^\circ C$ pour les temps de séjour de 0,5 et 1 seconde ; des températures voisines de $800^\circ C$ à 1,5 et 2 secondes ; des températures inférieures à $800^\circ C$ à 2,5 et 3s. Afin d'augmenter la conversion du CO en CO_2 , nous avons réalisé quelques expériences à $925^\circ C$. A cette température et pour un temps de séjour de 3 secondes, il reste encore environ 100 ppmV de CO et la quantité de CO_2 est voisine de 1140 ppmV (soit environ 88 % de $[CH_2Cl_2]_0$).

II.2.6 Bilans en éléments carbone et chlore

Afin de vérifier le bilan matière, nous avons calculé les rapports $[C]/[C]_0$ et $[Cl]/[Cl]_0$ où $[C]$ et $[Cl]$ représentent respectivement les quantités en éléments carbone et chlore contenues dans les espèces mesurées expérimentalement. Ces valeurs sont obtenues en tenant compte de l'ensemble des espèces dosées. $[C]_0$ et $[Cl]_0$ symbolisent les quantités en éléments carbone et chlore introduites initialement. Nous avons consigné dans le **tableau III.1** les résultats obtenus pour un temps de séjour de 2 s, à toutes les températures. L'examen de ce tableau montre que les bilans en C et Cl sont vérifiés à $\pm 5\%$ suivant la température, avec parfois des écarts plus importants observés ($\pm 10\%$). Ces résultats sont satisfaisants compte tenu de la très grande diversité des espèces mesurées. Aux autres temps de séjour étudiés, les bilans présentent les mêmes incertitudes (annexe IV.A).

Température (°C)	[C]/[C] ₀	[Cl]/[Cl] ₀
700	0,98	0,97
725	0,93	1,02
735	0,93	1,00
750	0,95	1,05
775	0,96	1,10
800	0,92	1,00
825	0,96	1,02
850	0,95	1,03
875	1,05	0,98
900	0,98	0,99



Tableau IV.1 : Bilans en éléments carbone et chlore à 2 s (exprimés en % molaire), pour toutes les températures étudiées.

A titre indicatif, nous présentons, sur les **figures IV.8. à IV.11**, les contributions aux bilans carbone et chlore à 725 et 750°C pour un temps de séjour de 2 s. Ces figures indiquent qu'entre 725 et 750°C, la disparition du dichlorométhane et des organochlorés en C_2 se fait essentiellement au profit du monoxyde de carbone, du phosgène et du chlorure d'hydrogène.

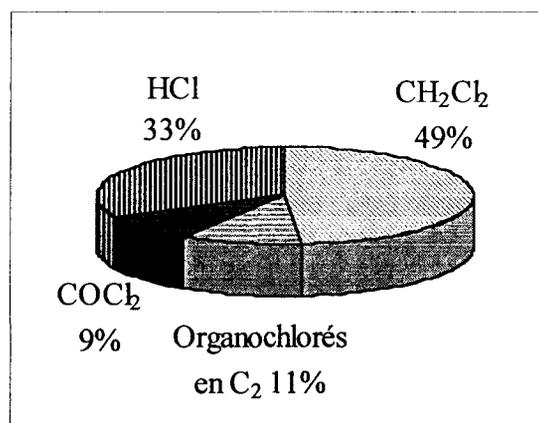
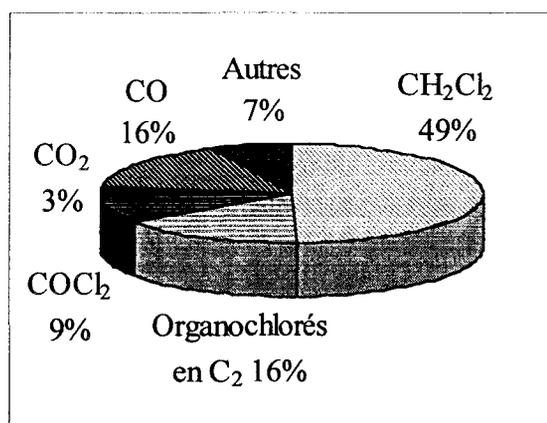


Figure IV.8 : contributions (% molaire) au bilan carbone des produits issus de l'oxydation thermique du dichlorométhane à 725°C, 2 s

Figure IV.9 : contributions (% molaire) au bilan chlore des produits issus de l'oxydation thermique du dichlorométhane à 725°C, 2 s

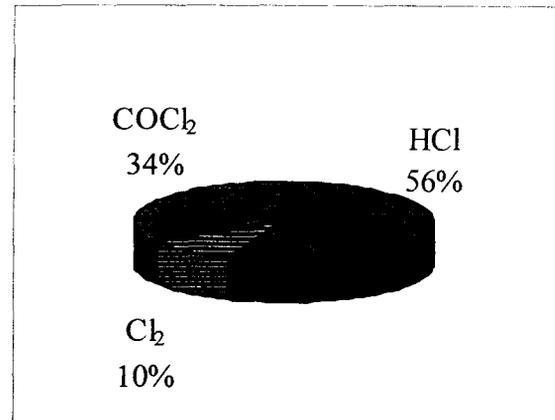
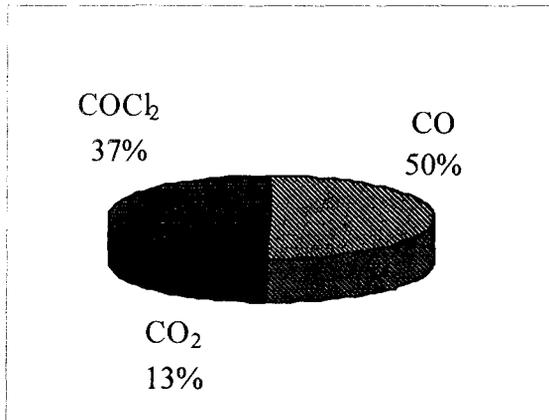


Figure IV.10: contributions (% molaire) au bilan carbone des produits issus de l'oxydation thermique du dichlorométhane à 750 °C, 2 s

Figure IV.11: contributions (% molaire) au bilan chlore des produits issus de l'oxydation thermique du dichlorométhane à 750 °C, 2 s

III. MODELISATION

III.A. Elaboration du mécanisme

III.A.1 Origine du mécanisme

Afin d'élaborer un modèle permettant de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus sur l'oxydation thermique du dichlorométhane, nous nous sommes inspirés d'un mécanisme chimique (435 réactions, 120 espèces) communiqué par Bozzelli, lors de sa venue au laboratoire en Juin 1995. Ce modèle est constitué des mécanismes chimiques proposés par [Ho et coll., 1992a] et [Ho et Bozzelli, 1992b]. Les résultats prévus par le modèle de [Ho et Bozzelli, 1992b] ont été comparés aux résultats expérimentaux obtenus par [Qun et Senkan, 1990] sur des flammes riches laminaires de prémélanges $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Pour cette raison, le mécanisme initialement communiqué par Bozzelli prenait également en compte la chimie de dégradation du méthane. Pour certaines réactions, les paramètres cinétiques calculés par Chemact, ont été réactualisés. De plus, ces mécanismes ont été complétés par des réactions faisant intervenir notamment la recombinaison des radicaux primaires issus de la dégradation thermique du dichlorométhane (CHCl , CH_2Cl et CHCl_2) conduisant à la formation des espèces organochlorées en C_2 (C_2HCl_3 , 1,2- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (cis ou trans), 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, C_2HCl et C_2Cl_2) et les réactions de ces mêmes radicaux avec d'autres espèces telles que ClO , O , OH , O_2 .

Pour élaborer un modèle dans le cadre de notre étude, nous sommes donc partis de ce mécanisme auquel nous avons apporté des modifications.

III.A.2 Modifications apportées au mécanisme initial

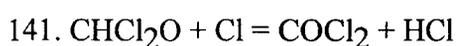
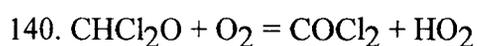
III.A.2.a Suppression de réactions

Nous avons étudié l'oxydation du dichlorométhane dans l'air en absence de méthane. De plus, ce composé n'ayant pas été identifié dans les produits d'oxydation

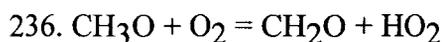
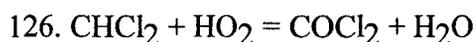
du dichlorométhane, les réactions faisant intervenir le méthane ont été exclues du mécanisme initialement proposé par Bozzelli.

III.A.2 b Ajout de réactions

Les premiers essais de modélisation ont montré que les quantités prédites pour le phosgène étaient inférieures à celles mesurées expérimentalement. Des réactions de formation de cette espèce ont donc été ajoutées. Il s'agit des trois réactions suivantes :



Les paramètres cinétiques de ces réactions n'existant pas dans la littérature, nous les avons respectivement assimilés par analogie à ceux des trois réactions suivantes (**Tableau IV.2**):



N° Réaction	Réaction analogue	k (cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Référence
139	126	$6.51 \times 10^5 \times T^{1.56} \cdot \exp(350/RT)$	<i>Chemact</i>
140	236	$10^{13} \cdot \exp(-7170/RT)$	[Warnatz, 1984]
141	128	$1.65 \times 10^{15} \times T^{-0.92} \cdot \exp(-900/RT)$	<i>Chemact</i>

Tableau IV.2 : constantes de vitesse de quelques réactions estimées par analogie avec d'autres réactions.

Remarque : les numéros figurant devant chaque réaction se réfèrent aux numéros des réactions du mécanisme donné en **annexe IV.B**.

III.A.2.c Ajustements

Le modèle initial sous-estimait la consommation du dichlorométhane. Une analyse de sensibilité brute a montré que les réactions $CH_2Cl_2 = CHCl + HCl$ et $CH_2Cl_2 = CH_2Cl + Cl$ étaient les principales réactions responsables de la disparition de cette espèce. Les paramètres cinétiques de ces deux réactions ont été estimés par Bozzelli à l'aide du code de calcul Chemact. Afin d'augmenter la consommation du dichlorométhane, nous avons multiplié par deux les facteurs préexponentiels de ces deux réactions.

III.A.2.d Modèle proposé

Finalement, le modèle que nous proposons comporte 351 réactions impliquant 107 espèces. Ce modèle est donné dans **l'annexe IV.B**.

III.B Comparaison des résultats expérimentaux et calculés

III.B.1 Cas du dichlorométhane

Sur les **figures IV.2.a à IV.2.f** (p. 111), nous avons regroupé les profils expérimentaux et calculés du dichlorométhane. A tous les temps de séjour étudiés, le modèle prédit une consommation plus importante du dichlorométhane (facteur 1,5 à 3,4 environ). Cependant, la disparition brutale du dichlorométhane observée expérimentalement pour chaque temps de séjour est bien reproduite par le modèle.

III.B.2 Cas des organochlorés en C_2

Les figures **IV.3.a à IV.3.f** et **IV.4.a à IV.4.f** (p. 112 et 113) présentent respectivement les profils calculés et expérimentaux pour le dichloroéthylène et le trichloroéthylène. Notre modèle ne faisant pas la distinction entre les isomères cis et trans du dichloroéthylène, les

profils expérimentaux donnés sur les **figures IV.3.a à IV.3.f** sont obtenus en additionnant, pour chaque température et temps de séjour considérés, les concentrations mesurées de ces deux isomères.

Pour ces deux espèces, le modèle reproduit correctement les allures des profils expérimentaux à tous les temps de séjour étudiés. En effet, expérimentalement et par modélisation, les concentrations de ces composés augmentent rapidement avec la température pour un temps de séjour donné et disparaissent brutalement. Quantitativement, on observe, pour le dichloroéthylène, un bon accord entre l'expérience et le modèle, notamment pour des temps de séjour variant de 0,5 à 1,5 s. Aux temps de séjour plus élevés, le modèle sous-estime d'un facteur 1,3 à 1,7 les concentrations maximales observées. Concernant le trichloroéthylène, le désaccord expérience/modèle est plus important. Le modèle sous-estime les concentrations maximales d'un facteur 1,4 à 2,8 environ, l'écart observé augmentant avec le temps de séjour.

III.B.3 Cas du phosgène

Les **figures IV.5.a à IV.5.f** (p. 114) donnent la comparaison entre les profils calculés et expérimentaux pour le phosgène. Pour chaque temps de séjour étudié, on constate que l'allure des profils ainsi que la position des concentrations maximales prévues par le modèle sont conformes à ce qui est observé expérimentalement. Quantitativement, les concentrations maximales calculées sont voisines de celles obtenues expérimentalement (facteur 0,9 à 1,3). De part et d'autre du maximum, le modèle prévoit des concentrations en phosgène supérieures, notamment aux plus basses températures étudiées.

III.B.4 Cas du chlorure d'hydrogène et du dichlore

Pour ces deux espèces, les profils expérimentaux et calculés sont comparés sur les **figures IV.6.a à IV.6.f** (p. 115). A tous les temps de séjour étudiés, le modèle reproduit très bien l'allure des profils expérimentaux obtenus pour le chlorure d'hydrogène. Pour des temps de séjour compris entre 0,5 et 2,5 s, on observe, pour cette espèce, un très bon accord quantitatif entre les concentrations calculées et expérimentales; notamment aux plus basses

températures étudiées ($T < 800^\circ C$). Aux températures supérieures, le modèle surestime la production de HCl d'environ 15% en moyenne par rapport aux valeurs expérimentales.

Concernant le dichlore, les profils expérimentaux et calculés présentent les mêmes allures, à savoir l'apparition de quantités significatives de Cl_2 à partir d'une certaine température, cette température correspondant à la disparition totale des composés organiques (sauf le phosgène) puis le passage par un maximum et enfin une consommation lente au profit du chlorure d'hydrogène. Quantitativement, les résultats fournis par le modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux, d'autant plus que le temps de séjour augmente. Néanmoins, les concentrations calculées restent inférieures à celles obtenues expérimentalement : pour les concentrations maximales relevées, le modèle sous-estime la production de dichlore d'un facteur 1,4 à 1,6 environ.

III.B.5 Cas des oxydes de carbone

Sur les **figures IV.7.a à IV.7.f** (p. 116) sont rassemblés les profils expérimentaux et calculés pour les oxydes de carbone. Pour le monoxyde de carbone, le modèle reproduit très bien les allures des profils expérimentaux. Quantitativement, l'accord entre le modèle et l'expérience est également très satisfaisant sur l'ensemble des gammes de température et de temps de séjour considéré. Ceci se traduit également pour le dioxyde de carbone par des concentrations calculées inférieures aux concentrations mesurées. Pour le dioxyde de carbone, on observe aussi un bon accord tant sur les allures des profils que sur les quantités prédites.

IV. ETUDE CINETIQUE. DETERMINATION DES CHEMINS REACTIONNELS PRINCIPAUX

Sur la **figure IV.12**, est représenté le schéma réactionnel décrivant la dégradation thermique du dichlorométhane à 725°C, pour un temps de séjour de 2 secondes. Ce schéma donne les voies principales de formation et de disparition des espèces majoritaires dosées expérimentalement.

* Disparition de CH_2Cl_2 :

le dichlorométhane est principalement consommé par des réactions bimoléculaires mettant en jeu des attaques des radicaux Cl et OH conduisant à la formation du radical primaire $CHCl_2$. Le dichlorométhane disparaît également par des réactions de pyrolyse en perdant soit un atome de chlore soit une molécule de HCl formant respectivement les radicaux primaires CH_2Cl et $CHCl$. La perte d'un atome d'hydrogène de la molécule de CH_2Cl_2 est une voie sans importance.

* Formation de $COCl_2$:

deux réactions principales concourent à la formation du phosgène. Il s'agit des réactions entre le radical $CHCl_2$ et ClO et entre le radical $CHCl_2O$ et O_2 . Le radical $CHCl_2O$ est obtenu par réaction des radicaux ClO ou HO_2 avec le radical $CHCl_2$. La réaction du radical C_2Cl_3 avec l'oxygène moléculaire contribue également à la formation de $COCl_2$. Cette réaction joue cependant un rôle moins important que dans le cas de l'hexachlorobutadiène (chapitre III).

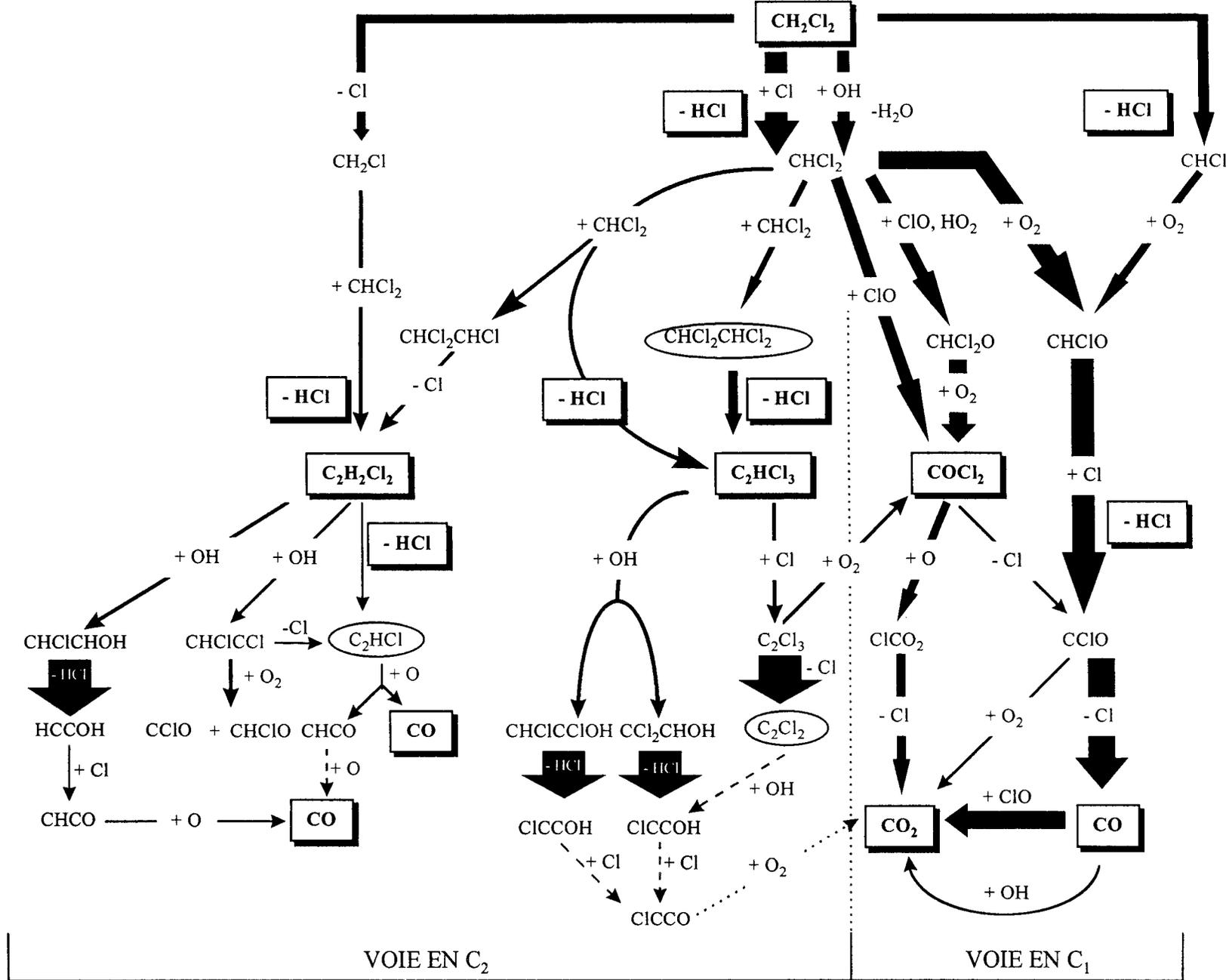


Figure IV.12 : schéma réactionnel de la dégradation thermique du dichlorométhane à 725°C , pour un temps de séjour de 2 secondes (mélange 0,13% $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{air}$). Espèce encadrée = espèce dosée expérimentalement ; espèce entourée = espèce identifiée par spectrométrie de masse mais non dosée. La taille des flèches indique l'importance du chemin réactionnel considéré.

* Formation de C_2HCl_3 :

le trichloroéthylène est obtenu par la recombinaison des radicaux $CHCl_2$ qui conduit au 1,1,2,2-tétrachloroéthane ($CHCl_2CHCl_2$) détecté expérimentalement par spectrométrie de masse. Ce composé, en perdant une molécule de HCl , forme C_2HCl_3 .

* Formation de $C_2H_2Cl_2$:

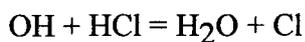
ce composé est obtenu par recombinaison des radicaux primaires CH_2Cl et $CHCl_2$ et aussi par la recombinaison des radicaux $CHCl_2$. D'après le schéma, on remarque que ces deux réactions constituent en fait deux voies de disparition peu importantes du radical $CHCl_2$. Ceci explique les faibles concentrations obtenues expérimentalement pour le dichloroéthylène.

* Formation du CO :

comme dans le cas de l'hexachlorobutadiène, le principal précurseur du monoxyde de carbone est le radical $COCl$. Ce radical est majoritairement formé par l'attaque des radicaux Cl sur $CHClO$, lui-même obtenu par les réactions de l'oxygène moléculaire avec les radicaux primaires $CHCl_2$ et $CHCl$. La formation de $COCl$ à partir de $COCl_2$ est ici une voie peu importante contrairement à ce qui avait été observé dans le cas de l'hexachlorobutadiène.

* Formation du CO_2 :

l'oxydation du monoxyde de carbone par les radicaux ClO constitue la principale réaction de formation du CO_2 . La voie classique de production du CO_2 par l'oxydation de CO par les radicaux OH est ici peu importante. En effet, les radicaux hydroxyle sont principalement consommés par la réaction suivante :



A 725°C-2s, cette réaction a une vitesse environ 18 fois plus grande que celle de la réaction $CO + OH = CO_2 + H$.

Comme dans le cas de l'hexachlorobutadiène, le dioxyde de carbone est aussi formé par deux autres réactions ne faisant pas intervenir CO : il s'agit de la réaction de l'oxygène moléculaire avec le radical COCl et de la réaction $ClCO_2 = Cl + CO_2$. Le radical ClCO₂ est issu de l'attaque du phosgène par les atomes d'oxygène ; cette réaction constituant par ailleurs la principale voie de disparition de COCl₂.

* Formation de HCl :

le chlorure d'hydrogène est formé à partir de l'espèce initiale soit par attaque des atomes de chlore sur le dichlorométhane soit par pyrolyse de ce dernier. La réaction $CHClO + Cl = HCl + COCl$ participe également de façon importante à la production du chlorure d'hydrogène.

V. CONCLUSION

L'oxydation thermique d'un mélange 0,13% CH_2Cl_2 /air a été étudiée à 1 atm en régime permanent dans un réacteur en quartz. Cette étude visait à identifier et à quantifier les principaux produits moléculaires intermédiaires et finals en fonction de la température (700-900°C) et du temps de séjour (0,5-3 s).

L'oxydation incomplète du dichlorométhane génère treize produits moléculaires dont les principaux sont COCl_2 , HCl , CO et C_2HCl_3 . Aucun composé possédant plus de deux atomes de carbone n'a été mis en évidence dans nos conditions opératoires (absence de méthane).

A 750°C, un temps de séjour de 2 s est suffisant pour détruire totalement le dichlorométhane. Ces conditions paramétriques permettent également d'assurer la destruction totale des organochlorés en C_2 .

Par contre, l'élimination totale des deux composés intermédiaires les plus importants - à savoir le phosgène et le monoxyde de carbone- exigent des températures et des temps de séjour plus élevés. A 900°C, 10 ppmV de COCl_2 et 220 ppmV de CO sont encore détectables pour un temps de séjour de 3s. A 925 °C, il reste encore environ 100 ppmV de CO pour un temps des séjour de 3s. Ces résultats indiquent que la transformation totale du carbone initial en CO_2 exigerait des conditions de traitement thermique encore plus sévères.

Un mécanisme chimique (351 réactions, 107 espèces) a été proposé pour rendre compte de l'oxydation thermique du dichlorométhane dans la gamme de températures allant de 700 à 900°C et pour des temps de séjour compris entre 0,5 et 3 secondes. Les profils calculés et expérimentaux des principales espèces observées (CH_2Cl_2 , COCl_2 , C_2HCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, HCl , Cl_2 , CO et CO_2) ont été comparés. Pour l'ensemble de ces composés, aux températures et temps de séjour étudiés, le modèle reproduit de façon satisfaisante les allures des profils expérimentaux. Quantitativement, un très bon accord est obtenu pour $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, HCl , Cl_2 , CO et CO_2 . Une analyse des vitesses de toutes les réactions mises en jeu dans le mécanisme proposé a permis de dégager les chemins réactionnels principaux intervenant lors de l'oxydation thermique du dichlorométhane à 725°C et pour un temps de séjour de 2 secondes.

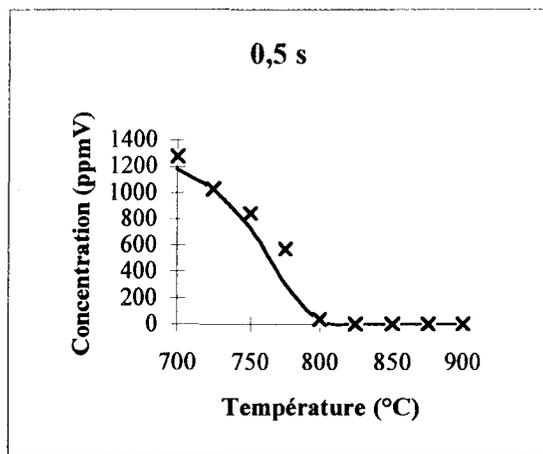


Figure IV.2.a

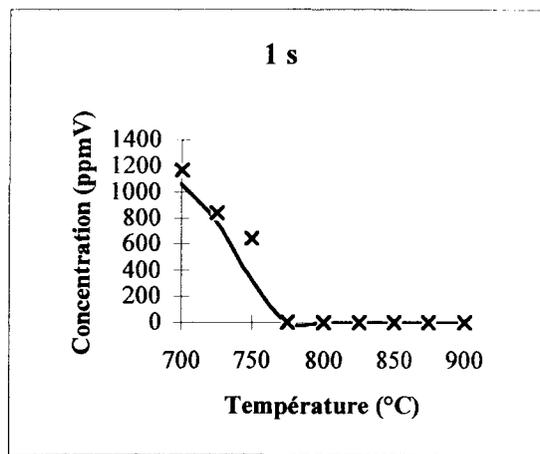


Figure IV.2.b

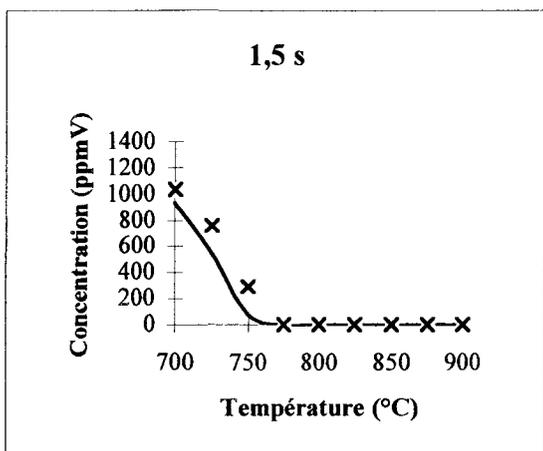


Figure IV.2.c

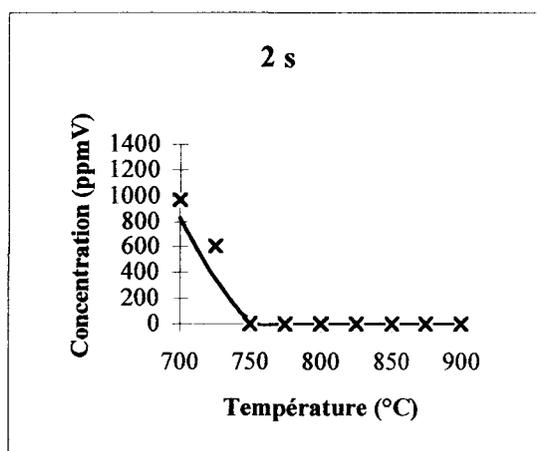


Figure IV.2.d

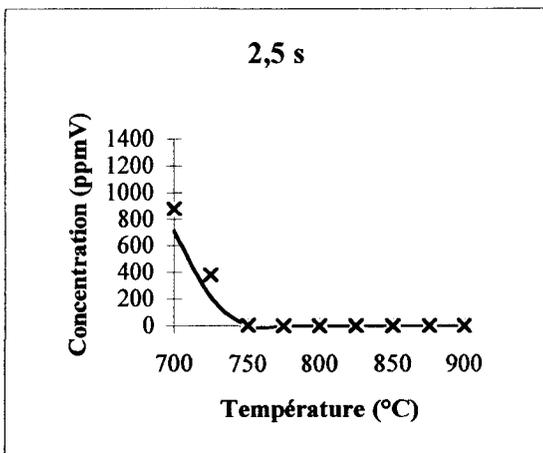


Figure IV.2.e

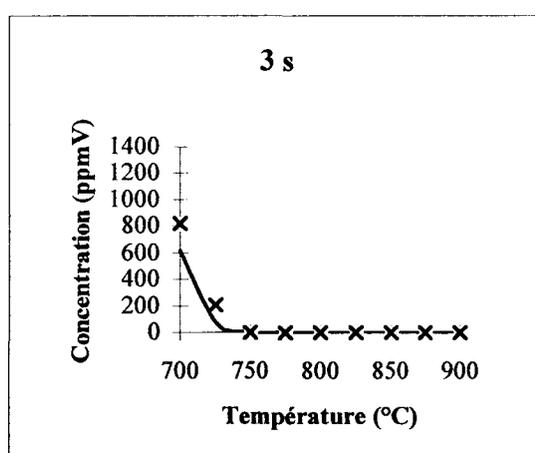


Figure IV.2.f

Comparaison des profils pour CH_2Cl_2 (× expérimental, — modèle).

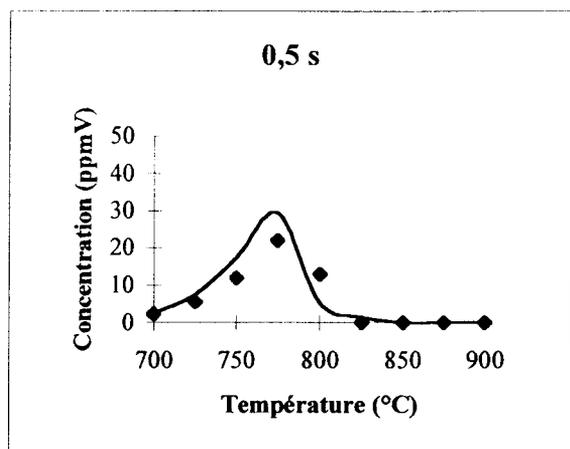


Figure IV.3.a

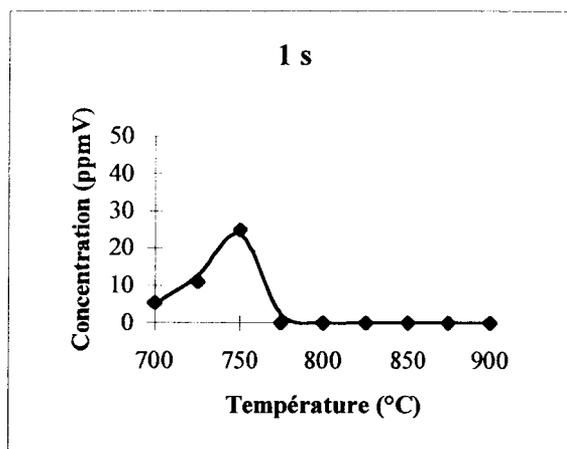


Figure IV.3.b

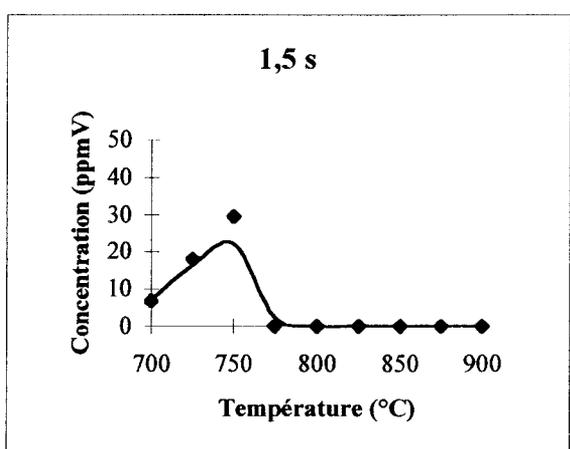


Figure IV.3.c

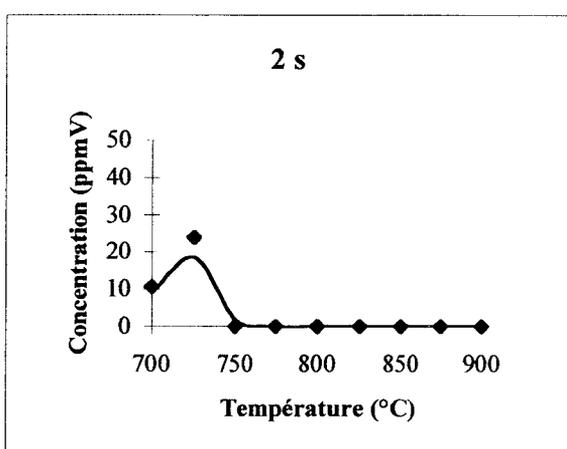


Figure IV.3.d

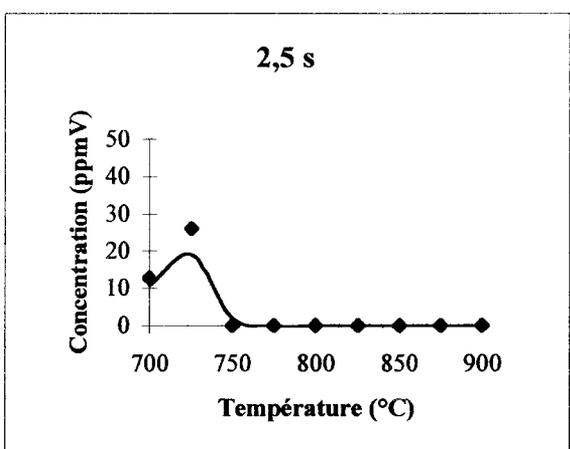


Figure IV.3.e

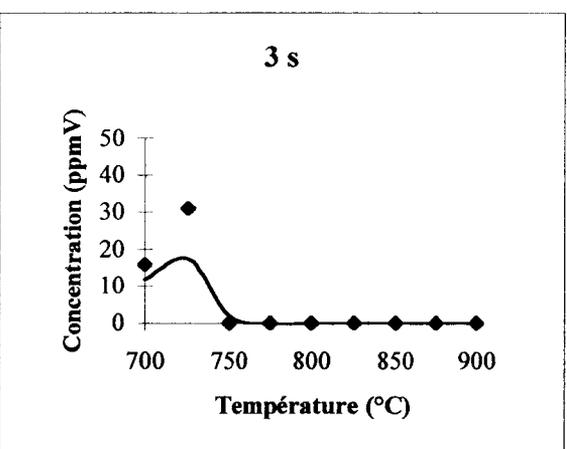


Figure IV.3.f

Comparaison des profils pour $C_2H_2Cl_2$ (♦ expérimental, — modèle).

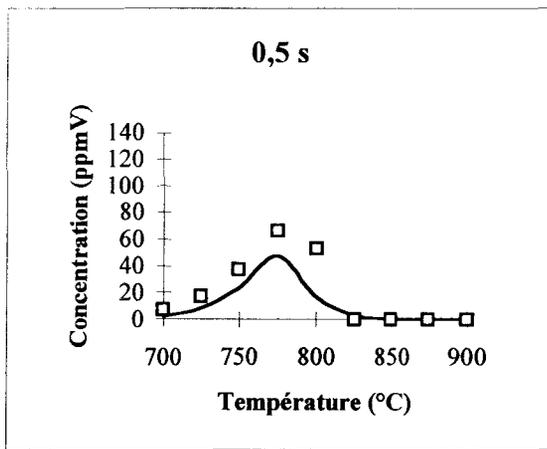


Figure IV.4.a

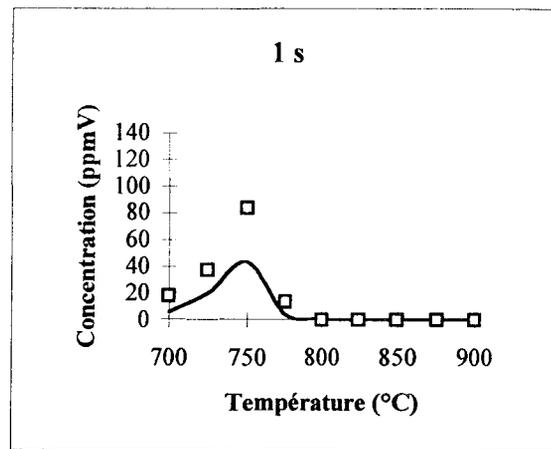


Figure IV.4.b

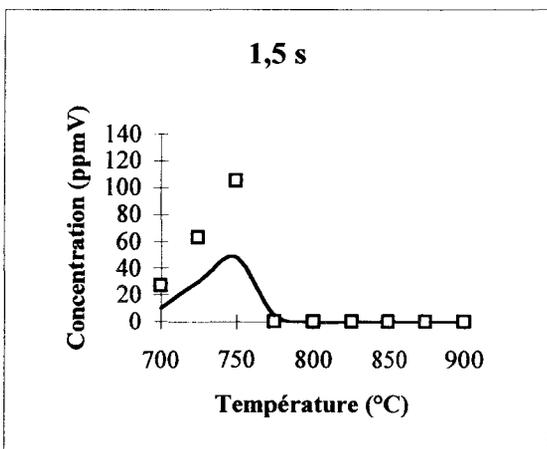


Figure IV.4.c

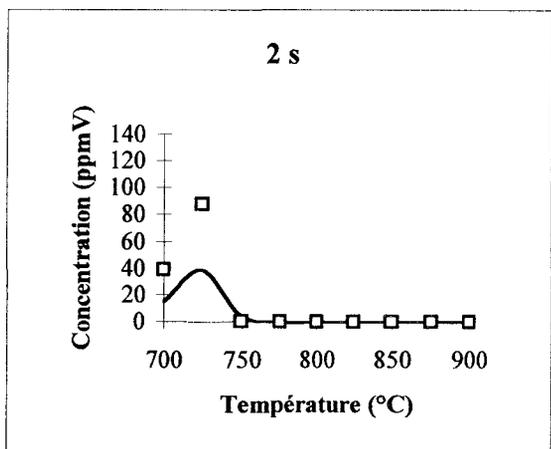


Figure IV.4.d

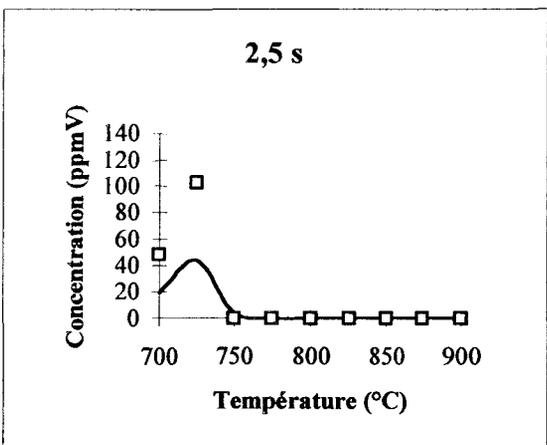


Figure IV.4.e

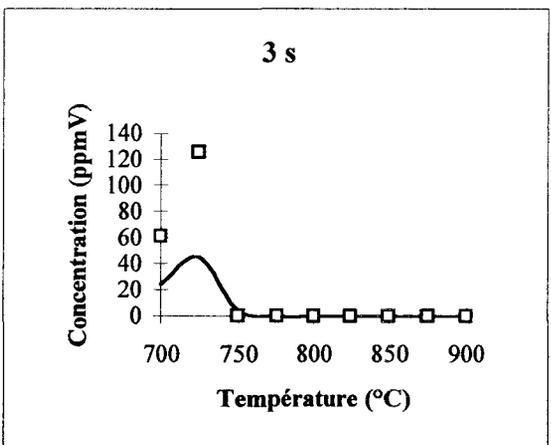


Figure IV.4.f

Comparaison des profils pour C_2HCl_3 (□ expérimental, — modèle).

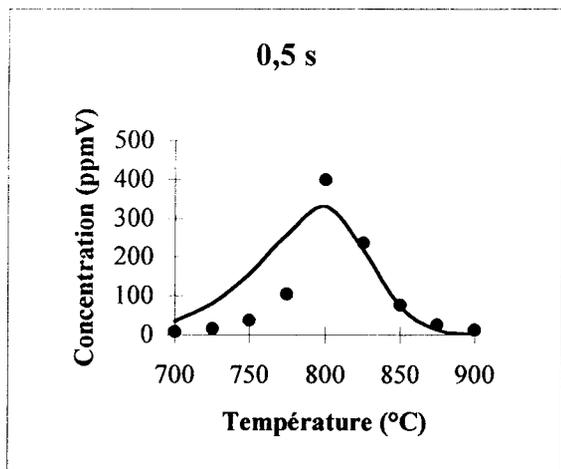


Figure IV.5.a

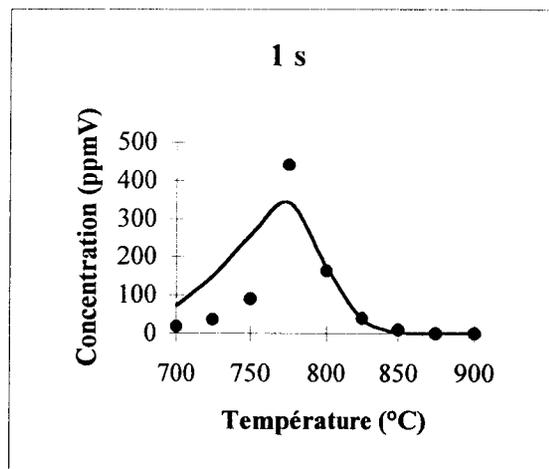


Figure IV.5.b

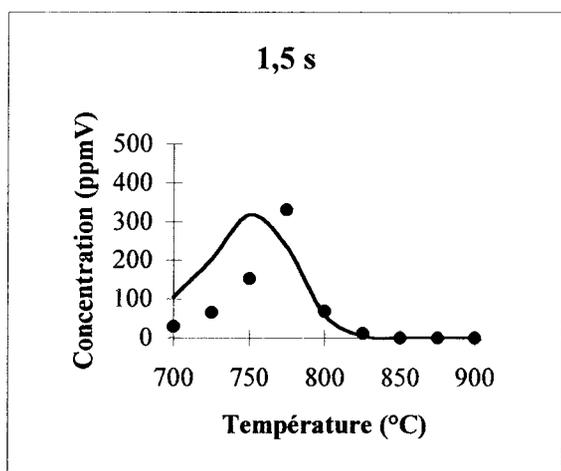


Figure IV.5.c

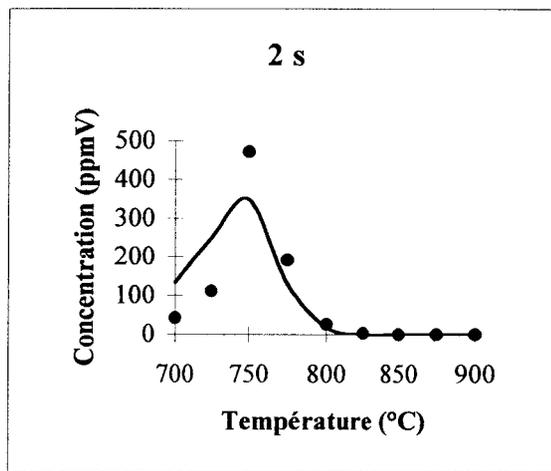


Figure IV.5.d

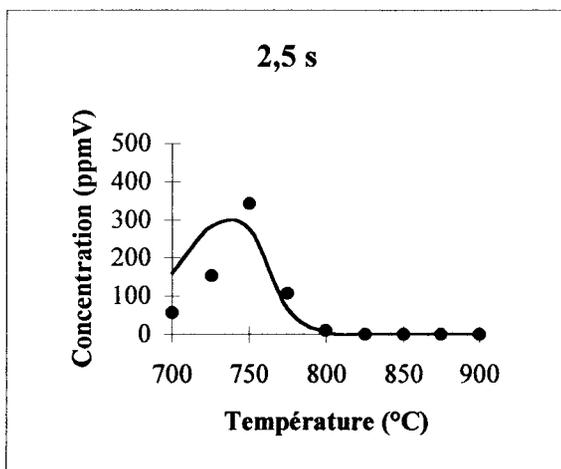


Figure IV.5.e

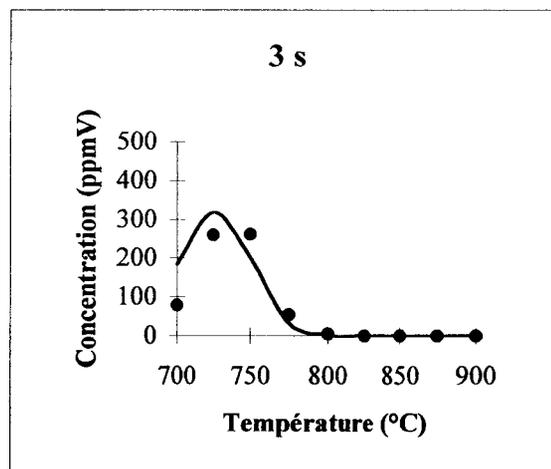
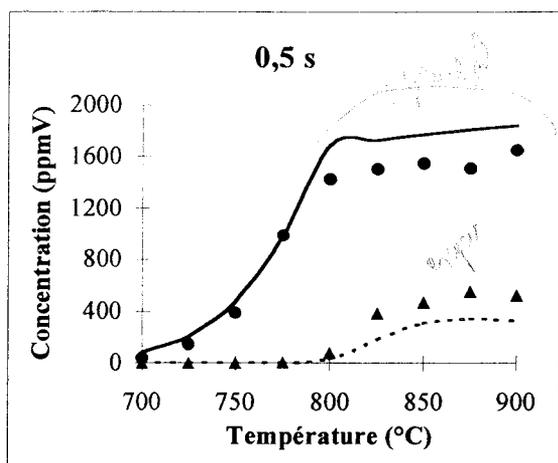
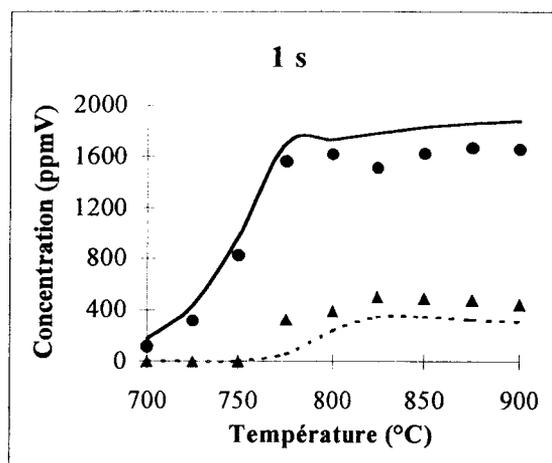
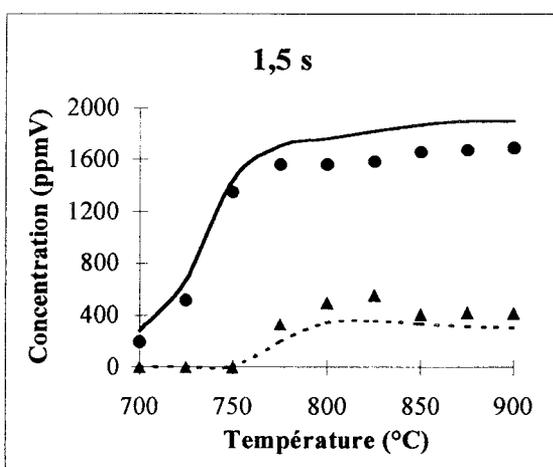
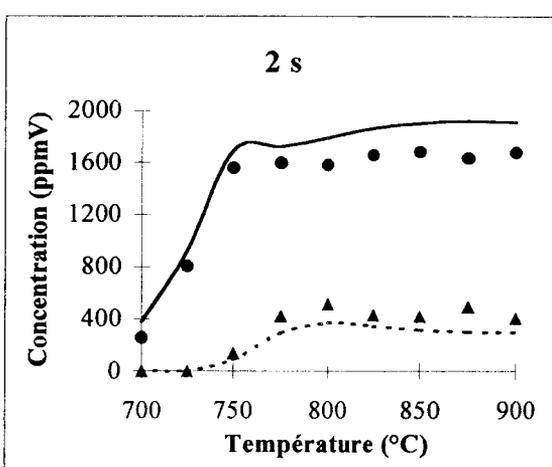
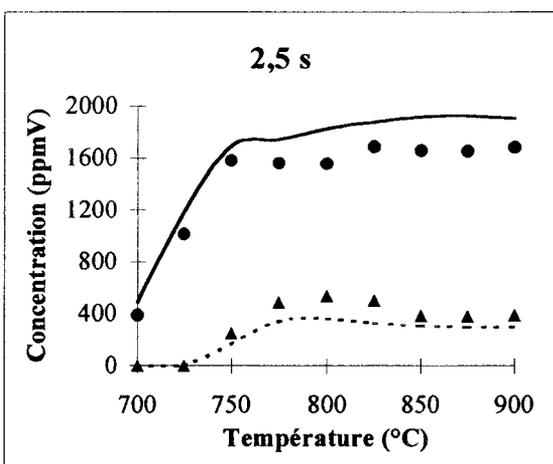
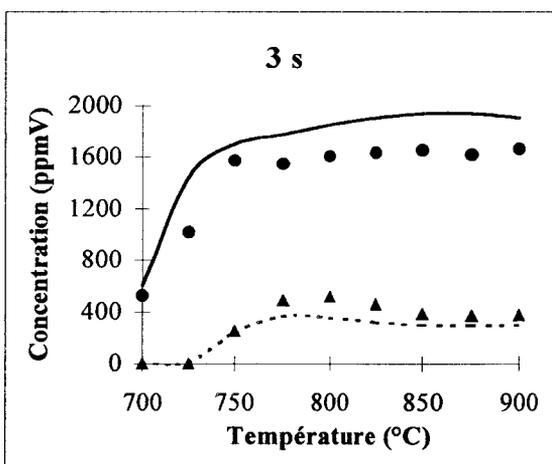


Figure IV.5.f

Comparaison des profils pour $COCl_2$ (• expérimental, — modèle).

**Figure IV.6.a****Figure IV.6.b****Figure IV.6.c****Figure IV.6.d****Figure IV.6.e****Figure IV.6.f**

Comparaison des profils pour HCl (• expérimental, — modèle) et pour Cl_2 (▲ expérimental, ---- modèle).

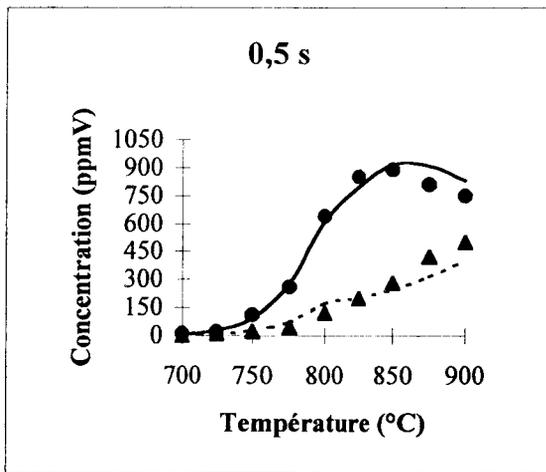


Figure IV.7.a

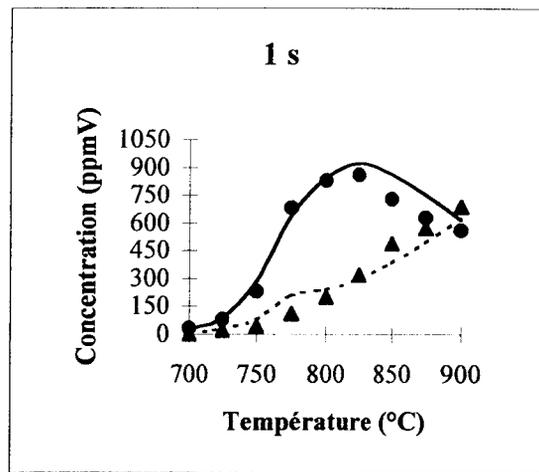


Figure IV.7.b

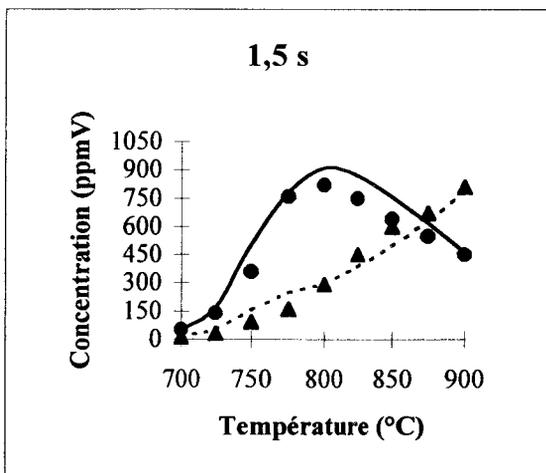


Figure IV.7.c

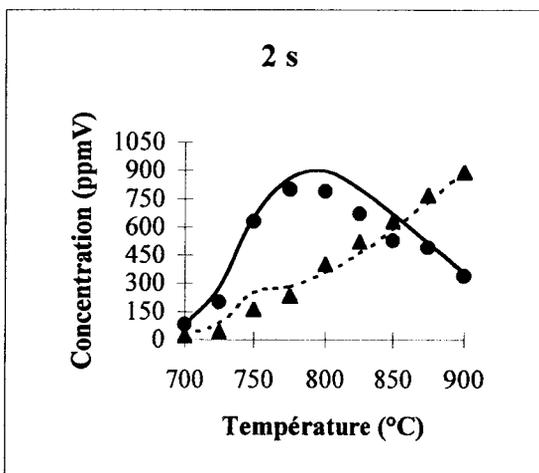


Figure IV.7.d

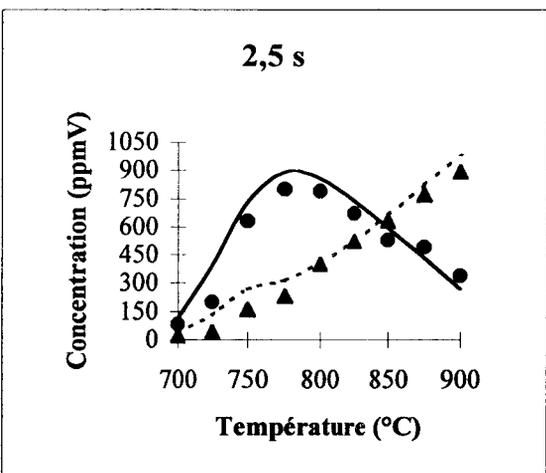


Figure IV.7.e

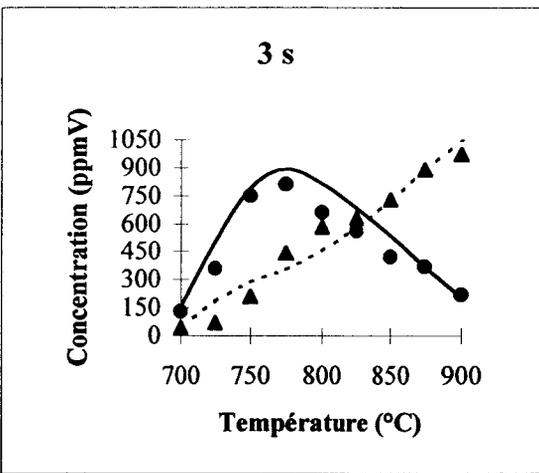


Figure IV.7.f

Comparaison des profils pour CO (● expérimental, — modèle) et pour CO₂ (▲ expérimental, ---- modèle).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

ATKINSON R., BAULCH D. L., COX R. A., HAMPSON R. F., KERR J. A., TROE J.,
J. Phys. Chem. Ref. Data, 1989, 18, p. 881

« Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Supplement III. »

ATKINSON R., BAULCH D. L., COX R. A., HAMPSON R. F., KERR J. A., TROE J.,
J. Phys. Chem. Ref. Data, 1992, 21, p. 1125-1568

« Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement IV.
IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry »

BAULCH D. L., DUXBURY J., GRANT S. J., MONTAGUE D. C.,
J. Phys. Chem. Ref. Data, 1981, 10,

« Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Volume 4- Homogeneous gas phase
reactions of halogen and cyanide containing species »

**BAULCH D.L., COBOS C.J., COX R.A., ESSER C., FRANK P., JUST Th., KERR J.
A., PILLING M.J., TROE J., WALKER R.W., WARNATZ J.**

J. Phys. Chem. Ref. Data, 1992, 21, p. 411-429

« Evaluated kinetic data for modelling combustion »

BOUHRIA M., *Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, Mai 1994*

« Influence de la présence de dérivés chlorés sur la cinétique de combustion du méthane »

CHANG W.-D., SENKAN S.M., *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23, n°4, p. 442-450

« Detailed chemical kinetic modeling of fuel-rich $C_2HCl_3/O_2/Ar$ flames »

**DELLINGER B., TORRES J. L., RUBEY W. A., HALL D.L., GRAHAM J.L.,
CARNES R. A.,** *Hazardous Waste*, 1984, 1, n°2, p. 137-157

« Determination of the thermal stability of selected hazardous organic compounds »

DEMORE W. B., GOLDEN D. M., HAMPSON R. F., HOWARD C. J., KURYLO M. J., MOLINA M. J., RAVISHANKARA A. R., SANDER S. P.

Evaluation number 8, JPL Publication 87-41, 1987, 1

« Chemical Kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling »

DEVYNCK P., *Thèse de Doctorat, Université de Lille I, Novembre 1997,*

« Dégénération thermique de composés organiques volatils chlorés dans des flammes de méthane. Analyse expérimentale et modélisation cinétique »

HO W.-P., BARAT R. B., BOZZELLI J. W., *Comb. and Flame, 1992a, 88, p. 265-295*

« Thermal reactions of CH_2Cl_2 in H_2/O_2 mixtures : implications for chlorine inhibition of CO conversion to CO_2 »

HO W.-P., BOZZELLI J. W., *24th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburg, 1992b, p. 743-748*

« Validation of a mechanism for use in modeling CH_2Cl_2 and/or CH_3Cl combustion and pyrolysis »

QUN M., SENKAN S. M., *Hazardous Waste and Hazardous Materials, 1990, 7, n°1, p. 55-71*

« Chemical structures of fuel-rich, premixed, laminar flames of CH_2Cl_2 and CH_4 »

KARRA S. B., SENKAN S. M., *Ind. Eng. Chem. Res., 1988, 27, n°7, p. 1163-1168*

« A detailed chemical kinetic mechanism for the oxydative pyrolysis of CH_3Cl »

KERR J. A., MOSS S. J., 1981, *Handbook of bimolecular and termolecular gas reaction, CRC Press, Boca Raton, FL, Vols I et II*

KO T., FONTIJN A., LIM K. P., MICHAEL J. V., *Symp. Int. Combust. Proc., 1992, 14, p. 735-742*

« A kinetic study of the $\text{O}(3\text{P}) + \text{CH}_3\text{Cl}$ reaction over the 556-1485 K range by the HTP and LP-ST techniques »

LARSON C. W., STEWART P. H., GOLDEN D. M., *Int. J. Chem. Kinet.*, 1988, 20, p. 27

« Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. An approach for combustion and atmospheric chemistry modelers. Application to $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow [\text{HOCO}] \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ »

LIU A. -D., MULAC W. A., JOHAH C. D., *Int. J. Chem. Kinet.*, 1987, 19, p. 25-34

MANION J. A., LOUW R., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, 1988, 2, p. 1547

« Gas phase hydrogenolysis of chloroethene : rate, products and computer modelling »

MILLER G.P, CUNDY V. A., LESTER T. W., BOZZELLI J. W.,

Combust. Sci. and Technol., 1994, 98, p. 123-136

« The computational simulation of a stoichiometric $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4$ /Air flame »

SENER D. W., MORSE J. S., CUNDY V. A.,

Hazardous Waste and Hazardous Materials, 1985, 2, n°4, p. 473-486

« PICs - A consequence of stable intermediate formation during hazardous waste incineration (dichloromethane) »

SENER D. W., CUNDY V. A., MORSE J. S., *Combust. Sci. and Technol.*, 1987, 51; p. 209-233

« Chemical species and temperature profiles of laminar dichloromethane-methane-air flames.

I. Variation of chlorine/hydrogen loading »

TAVAKOLI J., DONEY J. A., *Chem. Eng. Comm.*, 1993, 119, p. 135-150

« Pyrolysis of methylene chloride in methane/nitrogen bath using a flow reactor »

TAYLOR P.H., DELLINGER B., *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22, p.438-447

« Thermal degradation characteristics of chloromethane mixtures »

TAYLOR P.H., DELLINGER B., LEE C. C., *Environ. Sci. Technol.*, 1990, 24, p.316-328

« Development of a thermal stability based ranking of hazardous organic compound incinerability »

TAYLOR P. H., DELLINGER B., TIREY D. A., *Int. J. Chem. Kinet.*, **1991**, p. 1051-1074
« Oxydative pyrolysis of CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 - I : Incineration implications »

TAYLOR P. H., JIANG Z., DELLINGER B., *Int. J. Chem. Kinet.*, **1993**, 25, p. 9-23
« Determination of the gas-phase reactivity of hydroxyl with chlorinated methanes at high temperature : effects of laser/thermal photochemistry »

TIMONEN R. S., RATAJCZAK E., GUTMAN D., WAGNER A. F.,
J. Phys. Chem., **1987**, 91, p. 5325
« The addition and dissociation reaction $\text{H} + \text{CO} = \text{HCO}$. 2. Experimental studies and comparison with theory »

THOMSON M. J., LUCAS D., KOSHLAND C. P., SAWYER R. F., WU Y.-P., BOZZELLI J. W.
Comb. and Flame, **1994**, 98, p. 155-169
« An experimental and numerical study of the high-temperature oxidation of 1,1,1- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ »

TSANG W., HAMPSON R. F., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1986**, 15, p. 1087
Chemical kinetic database for combustion chemistry. Part I Methane and related compounds »

VITOVEC W., HIGGINS B. S., LUCAS D., KOSHLAND C. P., SAWYER R. F.,
3rd Asian-pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization, **1995**, p. 62-66
« The formation of toxic byproducts during high temperature post-flame oxidation of chlorinated hydrocarbons in a laboratory scale reactor »

WARNATZ J., *Combustion chemistry*, (edition W. C. Gardiner, Jr), **1984**
« Rate coefficient in the C/H/O system »

WON Y. S., *Ph.D Thesis, New Jersey Institute of Technology, Newark, NJ*, **1991**
« Kinetic studies on pyrolytic and oxidative decomposition of chlorocarbons in a tubular flow reactor »

**CHAPITRE V : ETUDE DE L'OXYDATION
THERMIQUE DU MONOCHLOROBENZENE**

CHAPITRE V « Etude de l'oxydation thermique du monochlorobenzène »

	page
I. Etude bibliographique	123
II. Etude expérimentale	127
II.1 Identification des produits organo-chlorés formés	127
II.2 Etalonnages	134
II.2.1 Produits liquides	134
II.2.2 Produits gazeux	134
III. Résultats expérimentaux et discussion	135
III.1 Disparition du chlorobenzène	136
III.2 Evolutions des composés organiques intermédiaires	136
III.3 Evolutions des oxydes de carbone	138
III.4 Evolutions de Cl_2 et HCl	138
III.5 Bilans en éléments carbone et chlore	139
IV. Schémas réactionnels	142
IV.1 Disparition du chlorobenzène	142
IV.1.a Réactions de pyrolyse	142
IV.1.b Réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène	142
IV.1.c Réactions d'abstraction d'un atome de chlore	143
IV.1.d Réactions de substitution	144
IV.2 Formation de l'acétylène C_2H_2	144
IV.3 Formation du méthane CH_4	146
IV.4 Formation du benzène C_6H_6	148

IV.5 Formation du vinylacétylène C_4H_4	148
IV.6 Formation de l'éthylène C_2H_4	148
IV.7 Formation du chlorure de vinyle C_2H_3Cl	149
IV.8 Formation du monoxyde de carbone CO	149
IV.9 Formation du dioxyde de carbone CO_2	150
IV.10 Formation du chlorure d'hydrogène HCl	150
IV.11 Formation du dichlore Cl_2	151
V. Conclusion	152
Bibliographie	156

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A notre connaissance, les premiers travaux concernant le chlorobenzène datent de 1954 [Cullis et Priday]. Ces auteurs ont étudié la dégradation thermique de ce composé dans un réacteur en quartz, pour des températures allant de 720°C à 800°C, en présence de N₂, O₂, NO ou NH₃. Leurs résultats montrent que l'ajout de N₂ ou de O₂ dans le système réactionnel accélère la vitesse de disparition du chlorobenzène alors que NO ou NH₃ présentent à la fois un caractère inhibiteur ou promoteur suivant leur concentration relative dans le milieu. Les principaux produits formés sont le chlorure d'hydrogène et le dihydrogène. Aucun produit organique volatil n'a été détecté mais les auteurs mentionnent la présence de dépôts brunâtres à la surface du réacteur.

[Cullis et Manton, 1958] ont étudié la pyrolyse du chlorobenzène dans un réacteur en quartz, entre 770°C et 880°C. Lors de leur étude, ils ont mis en évidence deux zones réactionnelles différentes. Entre 770 et 800°C, la dégradation thermique de C₆H₅Cl s'opère sans rupture du noyau aromatique, donnant comme espèces majoritaires HCl, H₂ et le p,p'-dichlorophényle (C₁₂H₈Cl₂). Entre 800 et 850°C, la dégradation thermique de C₆H₅Cl se produit par l'ouverture du cycle aromatique, fournissant comme espèce chlorée majoritaire le chlorure de vinyle C₂H₃Cl. L'ajout de dihydrogène dans le système favorise la consommation du chlorobenzène, notamment entre 770 et 800°C.

[Dellinger et coll., 1984] indiquent qu'une température de 710°C et un temps de séjour de 2 s sont nécessaires pour détruire 99% de chlorobenzène (10 ppmV/air) dans un réacteur en quartz ayant un diamètre interne de 1 mm.

En étudiant la stabilité thermique d'environ 70 composés, [Taylor et coll., 1990] ont obtenu, dans des conditions opératoires analogues, un taux de destruction du chlorobenzène identique à 990°C mais en travaillant avec du diazote « dopé » avec 1000 ppmV de dioxygène. Ces deux études suggèrent le rôle important joué par O₂ lors de l'oxydation thermique du chlorobenzène.

[Louw et coll., 1984] ont réalisé la dégradation thermique du chlorobenzène en présence d'un excès de H₂ et/ou N₂, dans un réacteur en quartz, à la pression atmosphérique,

entre 497°C et 957°C, et un temps de séjour voisin de 6 s dans le réacteur. Ils ont particulièrement étudié la formation du méthane et proposent pour celle-ci un mécanisme qualitatif mettant en jeu l'isomérisation du radical cyclohexadiényle en radical méthylcyclopentadiényle qui, par dissociation, produit le radical méthyle précurseur du méthane. Les produits observés sont les suivants : CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , $C_{12}H_{10}$ (biphényle), le chlorobiphényle et les divers dichlorobiphényles. Les auteurs ont également montré que la présence de H_2 favorise la déchloration du chlorobenzène et la formation corrélée de HCl : à 750°C, la concentration de HCl représente 30% de celle du chlore initial et seulement 3% si H_2 est remplacé par N_2 .

[*Mulder et Louw, 1985*] ont étudié l'oxydation thermique du chlorobenzène en présence de cyclohexadiène entre 300 et 350°C, pour un temps de séjour de 2 minutes. Les principaux produits formés sont le benzène, le phénol, des chlorophénols et la cyclohexa-3-énone.

[*Graham et coll., 1986*] ont réalisé une étude sur la pyrolyse pure et la pyrolyse oxydante du chlorobenzène. Ces auteurs rapportent qu'une température supérieure à 1000°C et un temps de séjour de 2 secondes sont nécessaires pour obtenir un taux de destruction de 99% en absence de dioxygène. En pyrolyse oxydante, avec un excès de dioxygène, le même taux de dégradation est obtenu à 730°C.

[*Ritter et Bozzelli, 1990*] ont étudié le comportement thermique du chlorobenzène dans les systèmes C_6H_5Cl/H_2 et $C_6H_5Cl/H_2/O_2$ dans un réacteur tubulaire, entre 560 et 1000°C et pour des temps de séjour compris entre 0,2 et 3 secondes. Ces auteurs obtiennent un taux de destruction de 99% à 925°C en présence uniquement de H_2 et à 660°C en travaillant avec un mélange H_2/O_2 contenant 4% de dioxygène. Les produits formés sont : C_6H_6 , $C(s)$, HCl , CH_4 et C_2H_6 (produits majoritaires) et le toluène, le cyclopentadiène, le biphényle, C_2H_2 , C_2H_4 , CO et CO_2 (produits minoritaires).

[*Cicek et Senkan, 1992*] ont étudié des flammes laminaires plates de prémélange $C_6H_5Cl/CH_4/O_2/Ar$ et $C_6H_5Cl/O_2/Ar$ ($[C_6H_5Cl]_0 = 0,5\% \text{ à } 5,5\%$). Les auteurs donnent les profils de concentration pour les espèces suivantes : CO , CO_2 , HCl , H_2O , H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 ,

C_2H_6 , C_4H_2 , C_4H_4 , C_5H_6 , C_6H_6 , $C_6H_5CH_3$, $C_6H_5C_2H_3$, $C_6H_5C_2H$, C_6H_5OH , ClC_6H_4OH , $ClC_6H_4CH_3$, $C_6H_4Cl_2$ et $C_{10}H_8$ (naphtalène). Dans leurs conditions expérimentales, l'acétylène, le monoxyde de carbone, l'eau et le dihydrogène représentent les composés majoritaires avec respectivement des concentrations maximales voisines de 3 à 5%, 20%, 20% et 20 à 30%). Dans le cas d'une flamme pauvre de chlorobenzène exempte de CH_4 , les auteurs ont également observé la formation de composés contenant de 2 à 4 atomes de chlore tels que : $Cl_2C_6H_3OH$, C_2HCl_3 , $C_6H_3Cl_3$, CCl_4 , C_2Cl_4 , et $C_5H_2Cl_4$. Un mécanisme qualitatif est proposé pour rendre compte de la formation des différents produits observés.

[Sethuraman et coll., 1992] ont étudié l'oxydation du chlorobenzène en absence de flamme dans des mélanges O_2/Ar (C_6H_5Cl]0 = 5000 ppmV), à la pression atmosphérique, dans la gamme de températures 630-850°C et des temps de séjour compris entre 0,4 et 1,94 s. Les oxydes de carbone, HCl, H_2O , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_4H_4 , C_6H_6 , $C_{10}H_8$ (naphtalène) constituent les principaux produits formés. Les auteurs ont particulièrement examiné l'influence du taux de dioxygène sur la consommation de l'espèce initiale et sur la distribution des espèces intermédiaires et finales. Leurs travaux ont montré que le dioxygène favorise la consommation du chlorobenzène (à 750°C, 5% sans O_2 et 35 % avec 1,8% de O_2). Un taux de destruction proche de 90% est obtenu pour une température de 800°C et un temps de séjour de 1 s. Les auteurs présentent également de manière qualitative un ensemble de réactions pour décrire la formation des produits détectés.

[Graham et coll., 1993] ont comparé l'oxydation thermique et l'oxydation thermique-photolytique du chlorobenzène dans un réacteur en quartz. Leurs études ont été réalisées entre 300°C et 710°C et pour un temps de séjour de 10 s. Les auteurs montrent que le traitement thermique-photolytique est plus efficace qu'une oxydation thermique « classique ». En effet, à 500°C, cette dernière ne donne qu'une consommation de 5% du chlorobenzène contre 61% dans l'autre cas. Le phénol C_6H_5OH représente le principal produit organique intermédiaire dans les deux systèmes étudiés. A côté de ce composé, les auteurs observent également la formation de benzène, de chlorophénols et de composés naphtaléniques. Au cours du traitement photolytique, les auteurs remarquent la présence de composés organiques cycliques tels que l'anhydride maléique et le 2-(3H) furanone. Ils proposent un mécanisme qualitatif mettant en jeu des réactions photolytiques pour expliquer la formation de ces produits.

Une étude concernant la pyrolyse et la combustion du chlorobenzène dans des mélanges N_2/O_2 a également été entreprise au Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement de Mulhouse [Rouzet et coll., 1997]. Les auteurs ont étudié la dégradation thermique du chlorobenzène dans un réacteur tubulaire entre 650 et 1170°C et pour des temps de séjour compris entre 1,1 et 1,7 s. Ils ont mis en évidence comme produits majoritaires le benzène, le naphthalène, l'acétylbenzène, le biphenyle, des chlorobiphényles et des dichlorobiphényles. A haute température, tout l'élément chlore introduit sous forme de chlorobenzène se retrouve sous forme de chlorure d'hydrogène. Les auteurs signalent que la température de disparition complète du chlorobenzène est abaissée par la présence de l'oxygène moléculaire.

[Higgins et coll.] ont étudié la dégradation thermique du chlorobenzène dans la zone de post-combustion d'une flamme air/gaz naturel entre 452 et 747°C, pour un temps de séjour de 320 ms et une concentration initiale de chlorobenzène de 719 ppmV. Environ 97% de C_6H_5Cl sont consommés à 730°C. Les produits intermédiaires majoritaires observés sont : CO, CH_2O , C_6H_5OH et ClC_6H_4OH (ortho, méta, et para). Les auteurs indiquent que la somme des concentrations maximales des trois isomères du chlorophénol représente environ 28% du carbone initial vers 680°C. C_2H_2 , HCOOH, C_2H_4 et C_2H_3Cl constituent les produits minoritaires. Les concentrations maximales de ces quatre composés sont observées vers 700°C.

II. ETUDE EXPERIMENTALE

II.1 Identification des produits organo-chlorés formés

Nous avons réalisé l'identification par CPG/SM des produits intermédiaires formés lors de l'oxydation du chlorobenzène à 700°C, pour un temps de séjour de 2 secondes. Les produits sont accumulés dans un piège froid pendant environ 3h30, à une température voisine de -90°C. Un exemple de chromatogramme montrant l'ensemble des produits observés est donné sur les **figures V.1.a** et **V.1.b**.

Remarque : le pic dû au chlorobenzène (pic 22) n'apparaît pas sur le chromatogramme car l'appareil dispose d'une mise en sécurité n'autorisant pas des pressions trop élevées dans la source d'ions. Le chlorobenzène étant le produit majoritaire dans le condensât, nous avons volontairement évité sa détection.

On constate que l'oxydation thermique du chlorobenzène génère, dans nos conditions expérimentales, une multitude de produits (plus d'une centaine). Dans les **tableaux V.1.a** et **V.1.b**, nous présentons la liste de l'ensemble des produits formés. Tous les produits observés n'ont pas pu être identifiés avec certitude. Les composés notés en gras sont ceux pour lesquels nous avons pu disposer du produit pur correspondant et par conséquent vérifier la concordance des temps de rétention et les spectres de masse (14 produits). Il s'agit du benzène C₆H₆, du chlorophénol ClC₆H₄OH (isomères ortho, méta et para), du benzofurane C₈H₆O, du dichlorobenzène C₆H₄Cl₂ (isomères ortho, méta et para), du 2,4-dichlorophénol Cl₂C₆H₃OH, du 1-chloronaphtalène, du 3-phényl chlorure de propénoyle C₉H₇ClO, du 2H-1-benzopyran-2-one C₉H₆O₂ et de la xanthone C₁₃H₈O₂.

Les espèces écrites en gras et en italique sont celles ayant fait l'objet d'une étude quantitative (4 produits). Pour les espèces dont nous ne disposons pas du produit commercial, nous proposons une identification correspondant à celle réalisée par comparaison du spectre de masse avec ceux de la bibliothèque NBS implantée sur le micro-ordinateur couplé à l'appareil de CPG/SM. Dans les tableaux, les valeurs mentionnées dans la colonne « qualité » indiquent le pourcentage de bonne reconnaissance de l'espèce. On peut considérer que l'identification est

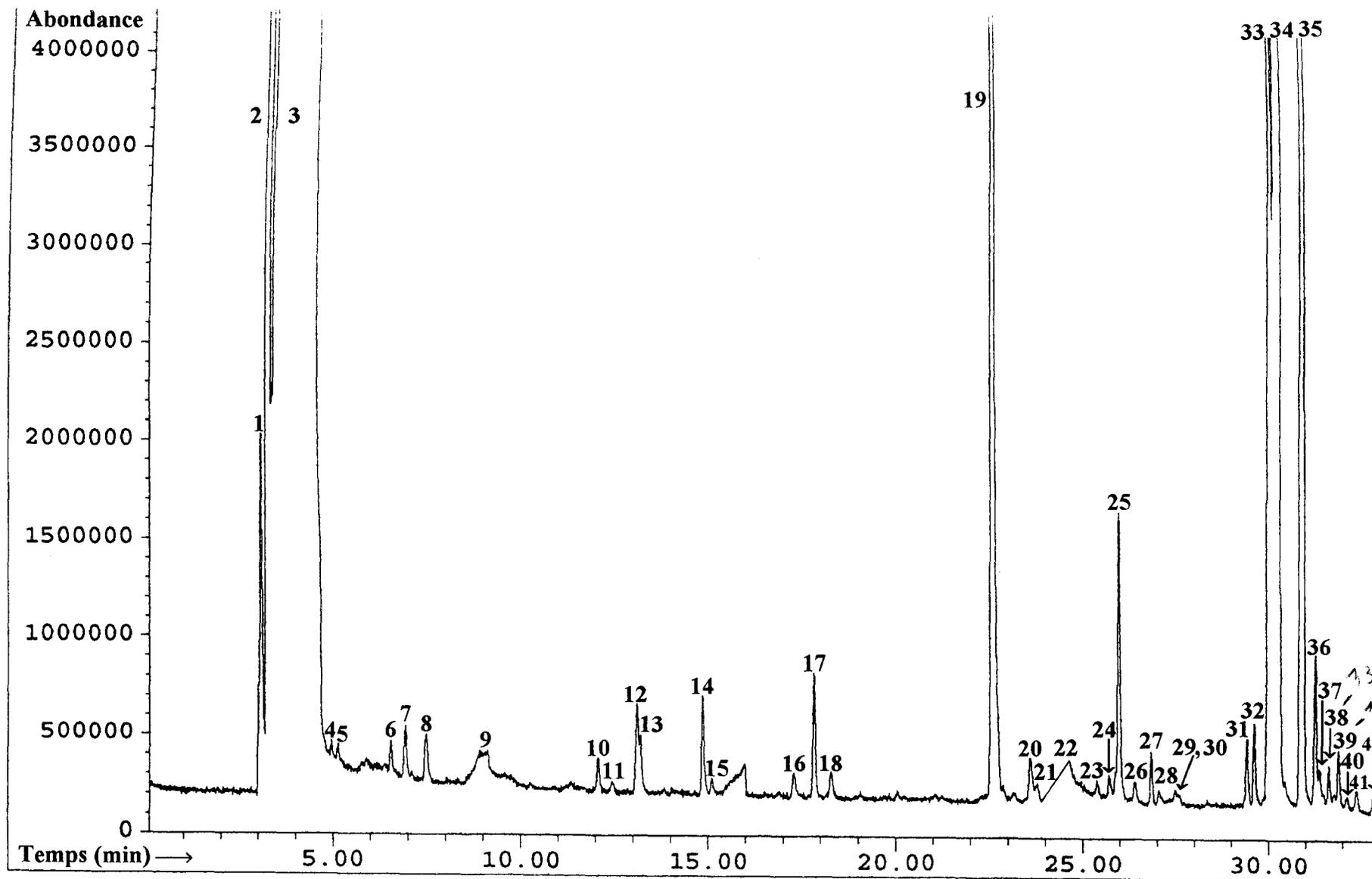


Figure V.1.a : exemple de chromatogramme obtenu après injection de 0,5 µl du condensât des produits intermédiaires issus de l'oxydation thermique de C₆H₅Cl à 700°C-2 s (analyse par CPG/SM, colonne HP5 : 35°C, 10 min, 5°C/:min, 250°C)

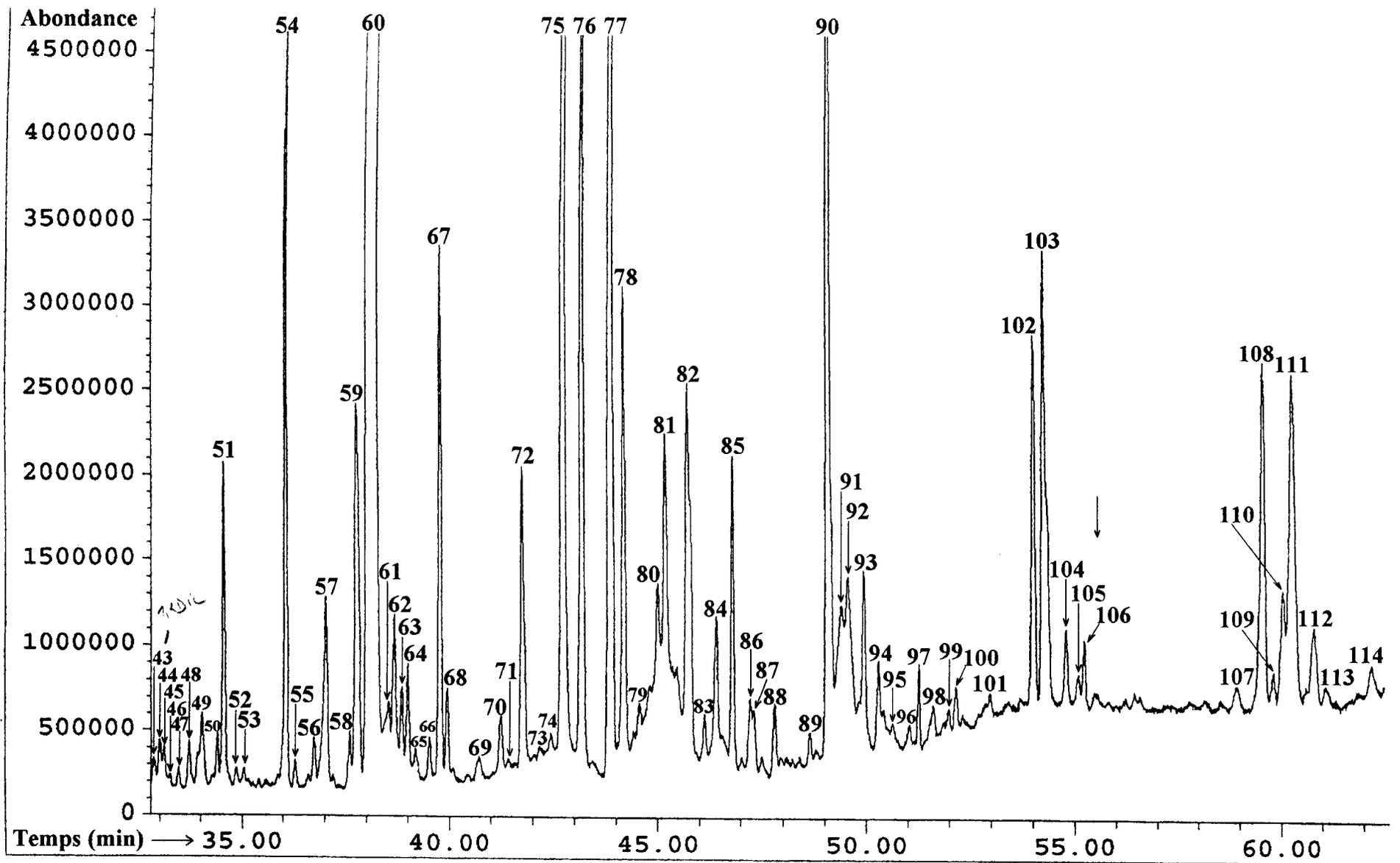


Figure V.1.b : exemple de chromatogramme obtenu après injection de 0,5 µl du condensat des produits intermédiaires issus de l'oxydation thermique de C₆H₅Cl à 700°C-2 s (analyse par CPG/SM, colonne HP5 : 35°C, 10 min, 5°C/:min, 250°C)

Pic	Nom proposé	Formule	Qualité	Pic	Nom proposé	Formule	Qualité
1	Air	(O ₂ , N ₂)		31	Chlorure de 2-carboxylfurane	C ₅ H ₃ ClO ₂	81
2	Eau	H ₂ O		32	Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	95
3	Chlorure d'hydrogène	HCl		33	Phénol	C ₆ H ₆ O	91
4	2-propenal	C ₃ H ₄ O	72	34	2H-pyran-2-one	C ₅ H ₄ O ₂	91
5	Propanal	C ₃ H ₆ O	64	35	2-chlorophénol	C ₆ H ₅ ClO	93
6	?			36	Benzofurane	C ₈ H ₆ O	91
7	3-méthyl-pent-1-ène	C ₆ H ₁₂	91	37	4-hydroxy benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O ₂	72
8	Chloroacétaldéhyde	C ₂ H ₃ ClO	95	38	1,3-dichlorobenzène	C ₆ H ₄ Cl ₂	97
9	Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	80	39	1,4-dichlorobenzène	C ₆ H ₄ Cl ₂	94
10	Chlorométhoxyéthane	C ₃ H ₇ ClO	78	40	?		
11	3-méthyl penta-1,3-diène (Z)	C ₆ H ₁₀	76	41	1,1-dichloro-2-éthényl-cyclopropane	C ₅ H ₆ Cl ₂	42
12	Benzène	C₆H₆	97	42	3-méthyl-furane	C ₅ H ₆ O	83
13	?			43	1,2-dichlorobenzène	C ₆ H ₄ Cl ₂	95
14	?			44	2 ou 3 ou 4-méthylphénol	C ₇ H ₈ O	91
15	?			45	2-hydroxybenzaldéhyde	C ₇ H ₆ O ₂	91
16	1,1-dichloro-2-éthényl cyclopropane	C ₅ H ₆ Cl ₂	40	46	Propa-1,2-diényl-benzène	C ₉ H ₈	80
17	1-chloroacétone	C ₃ H ₅ ClO	38	47	Ethanoate de phényle	C ₈ H ₈ O ₂	94
18	isomère du produit 16	C ₅ H ₆ Cl ₂	33	48	?		
19	(pic parasite dû à la colonne)			49	Chlorure de benzoyle	C ₇ H ₅ ClO	25
20	2-furanecarboxaldéhyde	C ₅ H ₄ O ₂	91	50	?		
21	3-méthyl-furane		59	51	2-chloro cyclohexa-2,5-diène	C ₆ H ₇ Cl	98
22	Chlorobenzène	C₆H₅Cl	-	52	Dichlorure de but-2-énoyle	C ₄ H ₂ Cl ₂ O ₂	78
23	1,4-diméthylbenzène	C ₈ H ₁₀	74	53	1-chloro, 3-méthoxybenzène	C ₇ H ₇ ClO	90
24	Ethénylbenzène	C ₈ H ₈	30	54	(pic parasite dû à la colonne)		
25	?			55	3 ou 4-chlorobenzaldéhyde	C ₇ H ₅ ClO	97
26	Ethynylbenzène	C ₈ H ₆	74	56	?		
27	?			57	?		
28	?			58	5 ou 7-chlorobenzofurane	C ₈ H ₅ ClO	93
29	3,4-dihydro-2H-pyrane	C ₅ H ₈ O	64	59	2,4-dichlorophénol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	93
30	Methoxybenzène	C ₇ H ₈ O	43	60	3-chlorophénol	C ₆ H ₅ ClO	90

Tableau V.1.a: liste des produits observés lors de l'oxydation thermique du chlorobenzène à 700°C, pour un temps de séjour de 2 secondes (analyse par CPG/SM)

Pic	Nom proposé	Formule	Qualité	Pic	Nom proposé	Formule	Qualité
61	4-chlorophénol	C₆H₅ClO	90	91	?		
62	<i>Naphtalène</i>	<i>C₁₀H₈</i>	90	92	?		
63	<i>Naphtalène -1,2-dione</i>	<i>C₁₀H₆O₂</i>	93	93	<i>2,3,5,6-tétrachlorophénol</i>	<i>C₆H₂Cl₄O</i>	94
64	isomère du produit 59	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	59	94	?		
65	5-chloro, 2-hydroxy benzaldéhyde	C ₇ H ₅ ClO ₂	64	95	?		
66	?			96	?		
67	?			97	?		
68	<i>2,6-dichlorocyclohexa-1,3-diène-1,4-dione</i>	<i>C₆H₂Cl₂O₂</i>	94	98	?		
69	<i>2 ou 4-chloro, 6 ou 3-méthylphénol</i>	<i>C₇H₇ClO</i>	90	99	?		
70	2-chloro, 5 (ou 6)-méthylphénol	C ₇ H ₇ ClO	42	100	4-hydroxy [1,1'-biphényle]	C ₁₂ H ₁₀ O	30
71	dichloro 4-méthyl phénol	C ₇ H ₆ Cl ₂ O	83	101	?		
72	,			102	?		
73	?			103	4,4'-oxybisphénol	C ₁₂ H ₁₀ O ₃	28
74	<i>Acide 3 (ou 2 ou 4)-chlorobenzoïque</i>	<i>C₇H₅ClO₂</i>	95	104	?		
75	<i>2-chloro, 1,4-dihydroxybenzène</i>	<i>C₆H₅ClO₂</i>	91	105	2,3-diméthyl naphtalène -1,2-dione	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	38
76	<i>2,5-dichloro, 1,4-dihydroxybenzène</i>	<i>C₆H₄Cl₂O₂</i>	90	106	(pic parasite dû à la colonne)		
77	?			107	Xanthone	C₁₃H₈O₂	96
78	?			108	<i>dichlorodibenzofurane</i>	<i>C₁₂H₆Cl₂O</i>	91
79	<i>2,3,4 ou 2,3,6 ou 2,4,6-trichlorophénol</i>	<i>C₆H₃Cl₃O</i>	95	109	(pic parasite du à la colonne)		
80	1-chloronaphtalène	C₁₀H₇Cl	93	110	<i>isomère du produit 108</i>	<i>C₁₂H₆Cl₂O</i>	95
81	3,4-dichlorophénol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	87	111	<i>isomère du produit 108</i>	<i>C₁₂H₆Cl₂O</i>	90
82	3-phényl chlorure de propénoyle	C₉H₇ClO	72	112	<i>isomère du produit 108</i>	<i>C₁₂H₆Cl₂O</i>	93
83	?			113	?		
84	<i>1-chloro, 4-éthénylbenzène</i>	<i>C₈H₇Cl</i>	91	114	<i>isomère du produit 108</i>	<i>C₁₂H₆Cl₂O</i>	93
85	2H-1-benzopyrone	C₉H₆O₂	50				
86	?						
87	?						
88	3-chlorométhyl, 1-méthoxy, 2,4,6-triméthylbenzène	C ₁₁ H ₁₅ ClO	49				
89	?						
90	?						

Tableau V.1.b: liste des produits observés lors de l'oxydation thermique du chlorobenzène à 700°C, pour un temps de séjour de 2 secondes (analyse par CPG/SM)

bonne lorsque la valeur dépasse 90 (composés notés en italique). Pour les identifications de qualité inférieure, une attention toute particulière est nécessaire pour le dépouillement du spectre expérimental.

L'examen des tableaux nous conduit à faire les remarques suivantes :

- les produits non condensables (produits gazeux) que nous avons observés par chromatographie en phase gazeuse lors de nos analyses en ligne (cf chapitre I) n'apparaissent pas sur ce chromatogramme
- les produits de masse moléculaire plus faible que celle du chlorobenzène, comportant moins de six atomes de carbone, sont beaucoup moins nombreux que les produits de masse moléculaire élevée résultant de réactions d'addition (6 à 13 atomes de carbone)
- de nombreux composés comportent un noyau benzénique plus ou moins substitué par des atomes de chlore (1 à 4) et/ou des groupements hydroxyle (1 ou 2) et/ou par divers groupements alkyle
- les hauteurs des pics observés sur les chromatogrammes des **figures V.1.a** et **V.1.b** suggèrent que le phénol (pic 33), le 2H-pyran-2-one (pic34), le 2-chlorophénol (pic 35), le 3-chlorophénol (pic 60), le 2-chloro 1,4-dihydroxybenzène (pic 75) et le 2,5-dichloro 1,4-dihydroxybenzène (pic 76) soient les composés condensables majoritaires.
- des composés précurseurs de dioxines tels que les furanes substitués (pics 31, 36, 42), des chlorobenzofuranes (pic 58) ou des chlorophénols (pics 35, 59, 60, 61) sont décelés.
- des composés de structure voisine de celle des dioxines ont été détectées. Il s'agit des dichlorodibenzofuranes (pics 108, 110, 111, 112 et 114). On peut noter que [Sethuraman et coll., 1992] n'ont pas observé la présence de ces produits bien qu'ils aient travaillé dans des conditions expérimentales proches des nôtres.

A titre indicatif, nous donnons dans le **tableau V.2** la formule développée de quelques composés aromatiques « particuliers » que nous avons identifiés.

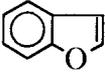
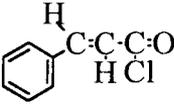
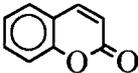
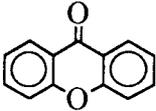
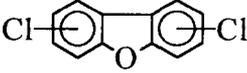
Nom du composé	Formule développée
Benzofurane	
3-phényl chlorure de propénoyle	
2H-1-benzopyrone	
Xanthone	
Dichlorodibenzofurane	
2H-pyran-2-one	

Tableau V.2 : formule développée de quelques composés identifiés par CPG/SM lors de l'oxydation thermique du chlorobenzène à 700°C, 2 secondes

II.2 Etalonnage

II.2.1 Produits liquides

Les coefficients de réponse au détecteur à ionisation de flamme des composés liquides à température ambiante - à savoir le furane, le benzène, le chlorobenzène, le 2-chlorophénol et le benzofurane - ont été déterminés à partir de mélanges liquides étalons. Afin de respecter le protocole opératoire utilisé, les mélanges sont introduits dans tout le dispositif expérimental (four de préchauffage + réacteur) portés à 250°C à l'aide du pousse-seringue. Leur injection s'effectue dans le chromatographe à l'aide de la vanne à gaz.

L'étalonnage et la quantification de ces composés ont été effectués dans les mêmes conditions chromatographiques que celles données sur la **figure I.9** (Chapitre I, Partie III (Méthode D)).

II.2.2 Produits gazeux

Afin de déterminer les coefficients de réponse de CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 et C_2H_3Cl , nous avons réalisé, dans un ballon en Pyrex, un mélange contenant des quantités connues de ces espèces diluées dans de l'hélium, à une pression totale proche de 2 bars. Un débitmètre massique placé en sortie de ce ballon permet de délivrer le débit souhaité de ce mélange. En aval du ballon, un débit d'hélium additionnel permet de diluer le mélange initial. Pratiquement, pour obtenir des taux de concentration correspondant à ceux attendus pour chacun des produits, nous avons fixé ce débit supplémentaire d'hélium et avons fait varier celui du mélange initial contenu dans le ballon. Les mélanges finals ainsi réalisés traversent tout notre système expérimental et sont injectés au chromatographe par la vanne à gaz. L'étalonnage et la quantification de ces espèces ont été réalisés dans les conditions chromatographiques précisées sur la **figure I.10** (Chapitre I, Partie III, (Méthode E)).

Ne disposant pas au laboratoire du vinylacétylène C_4H_4 pur, le coefficient de réponse de ce composé a été estimé à partir de celui déterminé expérimentalement pour C_2H_2 . Le détecteur à ionisation de flamme étant essentiellement sensible aux liaisons C-C et C-H d'une molécule, nous avons calculé le rapport théorique des coefficients de réponse de C_4H_4 et C_2H_2 à partir de la table proposée par [Grob, 1985]. Cette table donne la contribution au

coefficient de réponse de chaque « type » d'atome de carbone présent dans la molécule. Dans le **tableau V.3**, nous présentons un extrait de cette table.

Type de carbone	Contribution
Carbone aliphatique	1
Carbone éthylénique	0,95
Carbone acétylénique	1,3

Tableau V.3 : contributions théoriques au coefficient de réponse (DIF) de l'atome de carbone
(d'après GROB, 1985)

L'acétylène possède deux atomes de carbone acétyléniques. Le vinylacétylène possède deux atomes de carbone éthyléniques et deux atomes de carbone acétyléniques.

Pour les deux espèces considérées ici, nous trouvons donc :

$$\frac{\text{Coefficient de réponse de C}_4\text{H}_4}{\text{Coefficient de réponse de C}_2\text{H}_2} = \frac{2 \times 1,3 + 2 \times 0,95}{2 \times 1,3} \approx 1,7$$

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Les conditions expérimentales dans lesquelles a été étudiée l'oxydation du chlorobenzène sont les suivantes :

- **Température de préchauffage** : 150°C
- **Mélange** : 1000 ppmV C₆H₅Cl/air
- **Pression** : 1 atm
- **Température** : 575 à 825°C
- **Temps de séjour** : 2 secondes

Remarque : les courbes expérimentales sont données à la fin de ce chapitre.

III.1 Disparition du chlorobenzène

Sur la **figure V.2** (p. 153), nous avons représenté la courbe de disparition du chlorobenzène en fonction de la température et pour un temps de séjour de 2 secondes. On constate que, dans nos conditions opératoires, le chlorobenzène est stable thermiquement jusqu'à 575°C environ puisqu'aucune dégradation n'a pu être observée à cette température. La consommation du chlorobenzène s'amorce entre 600 et 650°C où environ 5 à 7% sont détruits. Puis elle devient beaucoup plus importante : environ 80% sont consommés à la température de 700°C et à partir de 725°C, le chlorobenzène n'est plus détecté dans les effluents gazeux. Ce résultat est en bon accord avec celui publié en 1984 par [Dellinger et coll.] et [Graham et coll., 1986] puisque ces auteurs avaient obtenu respectivement un taux de destruction de 99% à 710°C et à 730°C, pour un temps de séjour de 2 secondes, dans des conditions opératoires analogues aux nôtres.

III.2 Evolutions des composés organiques intermédiaires

* Les profils de concentration de CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₃Cl et C₄H₄ sont donnés sur la **figure V.3** (p. 153). On constate que l'acétylène et le méthane sont les composés organiques majoritaires. Ces deux espèces présentent, en fonction de la température, des allures identiques. L'acétylène est détecté dans les effluents gazeux dès 600°C alors que le méthane n'apparaît qu'à 650°C. Ces résultats suggèrent que le méthane est un produit issu de la dégradation thermique de l'acétylène. Les concentrations maximales sont observées à 700°C : 48 ppmV pour CH₄ et 102 ppmV pour C₂H₂. Pour l'acétylène, ceci représente environ 3% du carbone introduit initialement. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés par [Sethuraman et coll., 1992], [Cicek et Senkan, 1992] et [Higgins et coll.].

L'éthylène, le chlorure de vinyle et le vinylacétylène présentent des concentrations plus faibles. Les profils de concentration de l'éthylène et du chlorure de vinyle ont des allures identiques. Les concentrations de ces deux espèces sont voisines sur la gamme de températures étudiée avec une concentration maximale proche de 9 ppmV à 700°C. On peut noter que seuls [Cullis et Manton, 1958] et [Higgins et coll.] ont mentionné la présence du chlorure de vinyle lors du traitement thermique du chlorobenzène. [Higgins et coll.] indiquent également que les concentrations maximales de C₂H₄ et C₂H₃Cl se situent vers 700°C. Les quantités de

vinylacétylène sont un peu plus importantes. Pour ce composé, une concentration maximale de 15 ppmV est observée vers 675°C. Ces cinq composés ne sont plus détectés à 725°C.

* Les profils de concentration du furane et du benzène sont représentés sur la **figure V.4** (p. 154). On constate que les quantités produites sont faibles puisque des concentrations maximales voisines de 4 ppmV sont relevées dans les effluents gazeux pour ces deux espèces ; soit environ 0,4% du carbone introduit initialement pour le benzène et 0,3% pour le furane.

On peut noter que [Sethuraman et coll., 1992], qui ont étudié l'oxydation thermique de C₆H₅Cl dans des conditions semblables aux nôtres (étude dans un réacteur en quartz, mélanges : C₆H₅Cl/O₂/Ar (0,5%/1,8-3%/96,5-97,7%)) n'ont pas observé la formation du furane dans les produits d'oxydation. En revanche, ils ont détecté et quantifié le benzène. Ils ont observé une diminution de la concentration maximale de ce composé lorsque la concentration relative initiale en dioxygène augmentait. A titre d'exemple, pour un temps de séjour de 1 s, le benzène représente respectivement 7% et 5% du carbone injecté initialement lorsque la concentration en O₂ est de 1,8% et de 3%. De même, un déplacement de ces maxima vers les basses températures est observé lorsque la concentration initiale en O₂ augmente (825°C avec 1,8% O₂ et 775°C avec 3% de O₂).

Les résultats que nous obtenons pour le benzène sont cohérents avec ces différentes observations. En effet, nous avons travaillé avec un excès de dioxygène (20%) et nous observons une concentration maximale de benzène relativement faible (0,4% du carbone injecté initialement) à environ 700°C.

Dans le **tableau V.4**, nous avons consigné les concentrations de tous les composés organiques intermédiaires mesurées à 700°C pour un temps de séjour de 2 secondes. L'examen de ce tableau montre que l'oxydation du chlorobenzène fournit comme produits intermédiaires principaux des hydrocarbures légers non chlorés (excepté C₂H₃Cl). Les composés résultant de réactions d'addition tels que le 2-chlorophénol ou le benzofurane présentent des concentrations très faibles. Il est probable que les autres produits lourds identifiés par CPG/SM soient présents à des concentrations aussi faibles voire plus faibles. Ces résultats semblent indiquer, que dans nos conditions opératoires, les réactions mettant en jeu la coupure du noyau aromatique soient favorisées par rapport aux réactions d'addition.

Espèce	Concentration (ppmV)
CH ₄	48
C ₂ H ₂	102
C ₂ H ₄	9
C ₂ H ₃ Cl	9
C ₄ H ₄	9
Furane	3
Benzène	4
2-Chlorophénol	≈ 3
Benzofurane	≈ 0,5

Tableau V.4 : concentration des composés organiques intermédiaires issus de l'oxydation thermique du chlorobenzène à 700°C et 2 s.

III.3 Evolution des oxydes de carbone

Les profils de concentration relatives des oxydes de carbone sont donnés sur la **figure V.5** (p.154). On constate que pour des températures inférieures à 725°C, les concentrations en CO restent supérieures à celles du CO₂. A 700°C, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone représentent respectivement environ 51% et 9% du carbone introduit initialement. La formation du CO₂ est faible jusque 700°C puis augmente de façon importante avec la température. Au-delà de 725°C, le dioxyde de carbone produit résulte de l'oxydation thermique du monoxyde de carbone puisque aucun produit organique n'est plus détecté à cette même température. Aux températures étudiées les plus élevées, la concentration en CO₂ tend vers 6000 ppmV correspondant à la conversion totale du carbone organique injecté initialement.

III.4 Evolutions de Cl₂ et HCl

Les évolutions du dichlore et du chlorure d'hydrogène sont représentées sur la **figure V.6** (p. 155). La formation de ces deux espèces n'a pas été décelée pour des

températures inférieures à 650°C. La concentration en HCl croît de façon significative entre 650°C et 725°C, puis semble se stabiliser vers 800 ppmV. Le dichlore est observé dans les effluents gazeux à partir de 700°C (\approx 50 ppmV). Il faut noter que l'apparition du chlore moléculaire est corrélée avec la disparition totale des composés organiques des effluents gazeux. De même, sa concentration semble se stabiliser et atteindre environ 90 ppmV. Pour des températures supérieures à 775°C, le rapport (HCl)/(Cl₂) ne semble plus évoluer et vaut environ 9.

III.5 Bilans en éléments carbone et chlore

Afin de vérifier le bilan matière, nous avons calculé les rapports $[C]/[C]_0$ et $[Cl]/[Cl]_0$ où $[C]$ et $[Cl]$ représentent respectivement les quantités de carbone et de chlore contenues dans les composés analysés. Ces valeurs sont obtenues en additionnant les contributions à ces deux éléments de chacune des espèces dosées. $[C]_0$ et $[Cl]_0$ sont les quantités en éléments carbone et chlore introduites initialement (soit environ 6000 ppmV équivalents carbone et 1000 ppmV équivalents chlore). Les résultats sont rassemblés dans le **tableau V.5** suivant :

Température (°C)	(C)/(C) ₀	(Cl)/(Cl) ₀
575	1.01	1.01
600	0.99	0.98
625	0.96	0.94
650	0.99	0.97
675	0.94	0.89
700	0.90	0.85
725	0.97	0.89
750	1.03	0.94
775	1.01	0.96
800	1.00	0.97
825	1.01	0.98

Tableau V.5 : bilans en éléments carbone et chlore (exprimés en % molaire) en fonction de la température et pour un temps de séjour de 2 s.

Seuls, les bilans à 700°C prennent en compte toutes les espèces dosées. Aux autres températures, les composés pris en compte dans les calculs sont : C₆H₅Cl, CO, CO₂,

HCl, Cl_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_3Cl , C_4H_4 , le furane et le benzène. L'examen de ce tableau montre que les bilans en élément carbone sont les plus déficitaires (10%) à 675°C et 700°C. En effet, à ces deux températures, de nombreux composés intermédiaires observés par CPG/SM (**figures V.1.a et V.1.b, tableaux V.1.a et V.1.b**) n'ont pas été quantifiés. Certes, les concentrations de ces composés doivent être faibles mais leur grand nombre et leur teneur élevée en élément carbone (6 à 12 atomes de carbone) peuvent expliquer les déficits observés. Quant aux bilans chlore à ces températures, des déficits plus importants sont observés (environ 15%) ; certainement dus d'une part, également à une quantification incomplète de tous les produits intermédiaires, et d'autre part aux incertitudes expérimentales sur la mesure du chlorure d'hydrogène HCl ($\pm 5\%$).

Les composés intermédiaires étant moins importants aux températures inférieures à 675°C, les bilans C et Cl sont plus satisfaisants. Enfin, aux températures supérieures à 725°C - température à laquelle nous ne décelons plus d'espèces organiques - les mesures des oxydes de carbone et des produits chlorés inorganiques (HCl et Cl_2) permettent de vérifier le bilan carbone à $\pm 3\%$, le bilan chlore présentant un déficit d'environ 5%.

A titre indicatif, nous présentons sur les **figures V.8 et V.9**, les contributions aux bilans carbone et chlore des diverses espèces mesurées à 700°C.

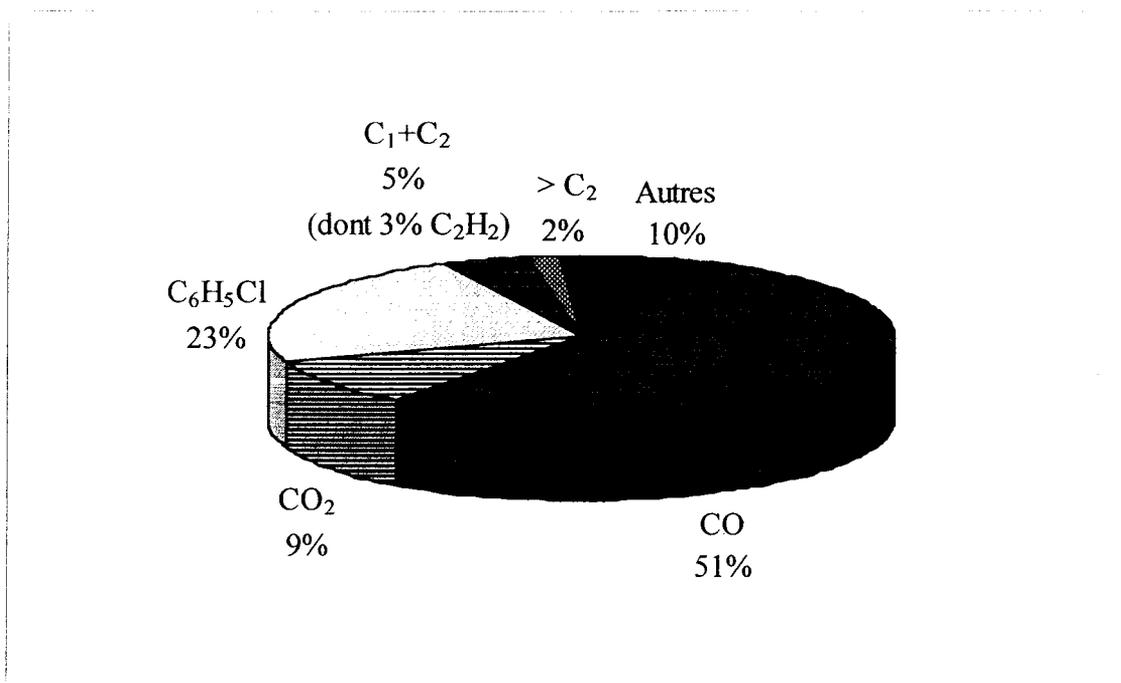


Figure V.8 : contributions au bilan carbone (% molaire) des diverses espèces dosées issues de l'oxydation thermique du chlorobenzène à 700°C, 2 secondes

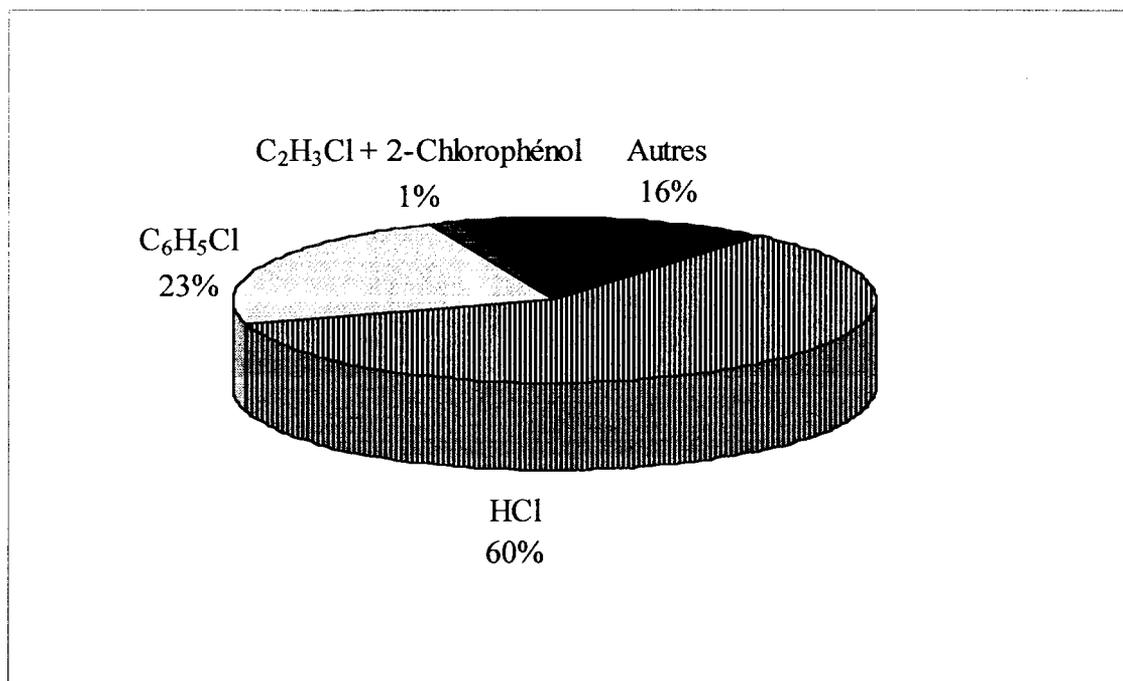


Figure V.9 : contribution au bilan chlore (% molaire) des diverses espèces dosées issues de l'oxydation thermique du chlorobenzène à 700°C, 2 secondes

IV. SCHEMAS REACTIONNELS

Afin d'expliquer la disparition du chlorobenzène et la formation des principales espèces intermédiaires et finales, nous proposons ici, de manière qualitative, un ensemble de réactions. Les valeurs indiquées entre parenthèses après les réactions sont les enthalpies de réaction $\Delta_r H$ à 298 K (en kcal.mol⁻¹) calculées à l'aide du code de calcul THERM.

IV.1 Disparition du chlorobenzène

IV.1.a Réactions de pyrolyse

Les réactions de pyrolyse du chlorobenzène peuvent a priori se produire par rupture d'une des cinq liaisons C-H ou de la liaison C-Cl. Dans le **tableau V.6**, nous avons consigné les énergies des liaisons C-H et C-Cl.

Liaison	Energie (kcal.mol ⁻¹)
C ₆ H ₄ Cl-H	110*
C ₆ H ₅ -Cl	97

Tableau V.6 : énergie des liaisons dans la molécule de chlorobenzène

(* valeur dans le cas du benzène)

Les énergies de liaison montrent que la réaction favorisée est celle mettant en jeu à la coupure de la liaison C-Cl conduisant à la formation du radical phényle :



IV.1.b Réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène

- soit par Cl[•]:

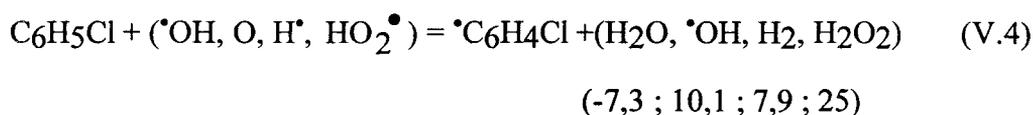


• soit par O₂ [Sethuraman et coll., 1992] :



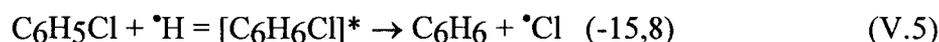
Cette réaction doit être importante dans nos conditions étant donné la présence excédentaire de l'oxygène moléculaire dans le milieu réactionnel. Le radical $\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ peut représenter n'importe lequel des trois isomères (ortho, méta ou para).

D'une façon générale, on peut avoir les réactions du type :



IV.1.c Réactions d'abstraction d'un atome de chlore :

• soit par $\cdot\text{H}$ [Cicek et Senkan, 1993]:

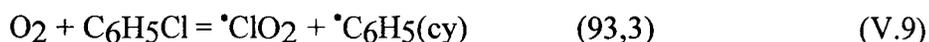


Les radicaux $\cdot\text{H}$ nécessaires peuvent être produits par la réaction de décomposition du radical HO₂[•] (obtenu par la réaction V.3) :



- soit par O₂ [Sethuraman et coll., 1992] :

La réaction d'abstraction d'un atome de chlore par O₂ est plus endothermique que la réaction (V.3) et semble donc défavorisée [Sethuraman et coll., 1992] :



D'une façon générale, on peut avoir les réactions du type :



où X peut représenter un radical quelconque ($\cdot\text{OH}$, O, H \cdot , HO₂ \cdot , ...)

IV.1.d Réactions de substitution

Ces réactions peuvent expliquer la formation du phénol C₆H₅OH, des divers chlorophénols OHC₆H₄Cl et du chlorodihydroxybenzène (OH)₂C₆H₃Cl que nous avons identifiés par spectrométrie de masse [Cicek et Senkan, 1993] :



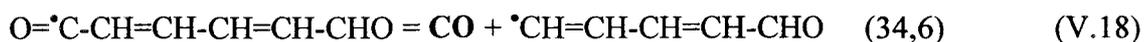
IV.2 Formation de l'acétylène C₂H₂ :

L'acétylène étant le produit organique majoritaire, on peut penser qu'il se forme directement à partir du radical phényle issu de la pyrolyse du chlorobenzène [Sethuraman et coll., 1992]:

- Voie mettant en jeu l'isomérisation du radical [•]C₆H₅(cy) :



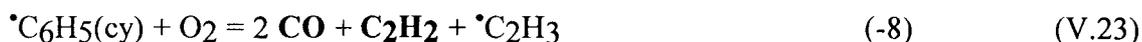
- Voie mettant en jeu la réaction du radical [•]C₆H₅(cy) avec O₂ :



[Cicek et Senkan, 1993] proposent également la réaction suivante :



[Zhang et McKinnon, 1995] ont élaboré un mécanisme comportant 514 réactions pour rendre compte des faits expérimentaux obtenus sur une flamme riche de benzène à basse pression. Dans ce mécanisme, la réaction suivante est proposée :



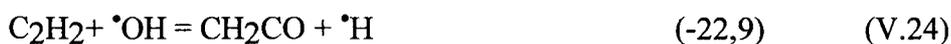
Cet ensemble de réactions a également l'avantage de proposer une formation rapide du monoxyde de carbone CO qui est l'espèce intermédiaire majoritaire dans notre étude.

IV.3 Formation du méthane CH₄ :

La formation du méthane nécessite comme précurseur le radical méthyle $\cdot\text{CH}_3$.

Divers schémas réactionnels sont possibles pour expliquer la formation de ce radical :

- Schéma 1 : à partir de l'oxydation de C₂H₂ [Sethuraman et coll., 1992] :



où RH désigne un composé hydrocarboné quelconque.

- Schéma 2 : à partir du radical cyclohexadiényle [Louw et coll., 1984] :

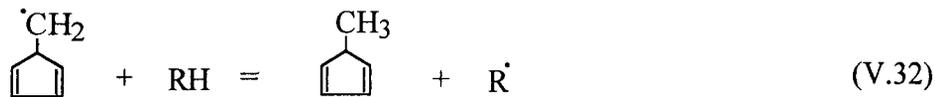
- formation du radical cyclohexadiényle :



- isomérisation en radical méthylèncyclopentadiényle :



- formation du radical méthylcyclopentadiène :



- formation du radical méthyle :



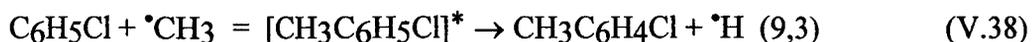
- formation du méthane :



où RH est un composé hydrocarboné donneur d'hydrogène. Dans notre cas, pour interpréter la production relativement importante du méthane dans nos expériences (48 ppmV à 700°C), nous suggérons la réaction suivante, faisant intervenir le chlorobenzène [Cicek et Senkan, 1993] :



Les radicaux méthyle peuvent également subir les réactions suivantes :



Cependant, dans nos conditions expérimentales, ces réactions doivent être défavorisées par rapport à la réaction (V.35) puisque le chlorométhane CH₃Cl (V.36), le toluène C₆H₅CH₃ (V.37), le chlorométhylbenzène CH₃C₆H₄Cl (V.38) et l'éthane C₂H₆ (V.39) n'ont pas été observés.

IV.4 Formation du benzène C₆H₆ :

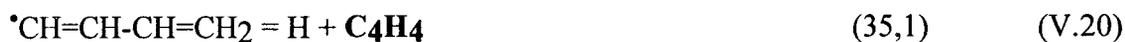
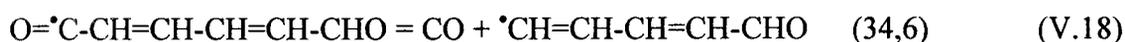
Ce composé peut se former à partir du chlorobenzène [Cicek et Senkan, 1993] :



[Zhang et McKinnon, 1995] proposent également la réaction suivante :



IV.5 Formation du vinylacétylène C₄H₄ :



IV.6 Formation de l'éthylène C₂H₄ :

L'éthylène peut résulter de l'hydrogénation du radical vinyle $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$:



La formation de l'éthylène à partir de la déshydrogénation de l'éthane paraît ici peu probable compte tenu de l'absence de l'éthane dans nos produits d'oxydation.

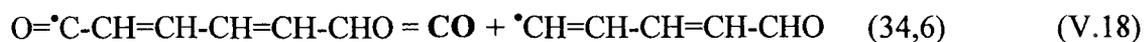
IV.7 Formation du chlorure de vinyle C₂H₃Cl :

A priori, deux réactions peuvent expliquer la formation de cette espèce :

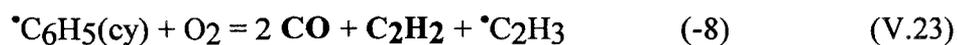


IV.8 Formation du monoxyde de carbone CO :

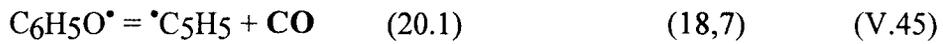
Les grandes quantités observées en monoxyde de carbone suggèrent que ce composé est également produit, tout comme l'acétylène, par la réaction du radical phényle avec l'oxygène moléculaire [Sethuraman et coll., 1992] :



et également [Zhang et McKinnon, 1995] :



[Cicek et Senkan, 1993] proposent la formation du CO à partir du radical phénoxy C₆H₅O[•] :



où [•]C₅H₅ représente le radical cyclopentadiényle

IV.9 Formation du dioxyde de carbone CO₂ :

Le dioxyde de carbone provient essentiellement de l'oxydation du CO suivant les réactions « classiques » :



IV.10 Formation du chlorure d'hydrogène HCl :

Les principales formations du chlorure d'hydrogène sont :

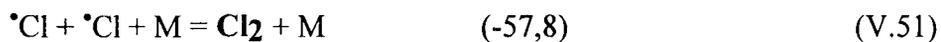


Et, d'une manière générale, les réactions suivantes mènent à la formation de HCl :



IV.11 Formation du dichlore Cl_2 :

La principale réaction de formation du dichlore est la réaction de recombinaison des atomes de chlore :



Compte tenu du fait que le dichlore n'est pas été observé dans des conditions où étaient encore présents des composés organiques ($T < 725^\circ C$), on peut penser que la réaction (V.51) est défavorisée par rapport aux réactions plus rapides que sont les réactions du type (V.50).

Cette réaction V.51 devient la réaction principale de formation du dichlore pour des températures supérieures à $725^\circ C$.

V. CONCLUSION

L'oxydation thermique du chlorobenzène a été réalisée en régime permanent dans un réacteur tubulaire en quartz, pour des températures comprises entre 575°C et 825°C, un temps de séjour de 2 secondes et une concentration initiale en chlorobenzène de 1000 ppmV dans l'air.

Nous avons identifié et quantifié les principaux produits intermédiaires et finals suivants : CO, CO₂, HCl, Cl₂, C₂H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₃Cl, C₄H₄, le furane C₄H₄O et le benzène C₆H₆. Le monoxyde de carbone représente l'espèce intermédiaire majoritaire (51% du carbone initial à 700°C) et l'acétylène le produit organique majoritaire (3% du carbone initial à 700°C).

Dans nos conditions expérimentales, une température de 725°C et un temps de séjour de 2 s sont nécessaires pour détruire totalement le chlorobenzène. Ces conditions assurent également la dégradation totale des autres espèces organiques.

Cependant, dans des conditions de température insuffisantes, l'oxydation thermique du chlorobenzène génère de nombreux produits intermédiaires. A 700°C, un étude par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse nous a montré la présence d'environ une centaine de composés intermédiaires, parmi lesquels de nombreux composés aromatiques contenant de 6 à 13 atomes de carbone. Seuls, le 2-chlorophénol ClC₆H₄OH et le benzofurane C₈H₆O ont pu faire l'objet d'une quantification à 700°C. A cette température, ces deux espèces présentent respectivement des concentrations voisines de 3 et 0,5 ppmV.

Cette étude a également révélé la présence de composés tels que les dichlorodibenzofuranes (C₁₂H₆Cl₂O) dont la structure est voisine de celle des dioxines.

Enfin, nous proposons un ensemble de réactions permettant de rendre compte qualitativement de la disparition du chlorobenzène et de la formation des principales espèces intermédiaires et finales.

Un travail de modélisation et une étude de sensibilité s'avèrent nécessaires pour évaluer l'importance relative de ces réactions et pour déterminer les principaux chemins réactionnels.

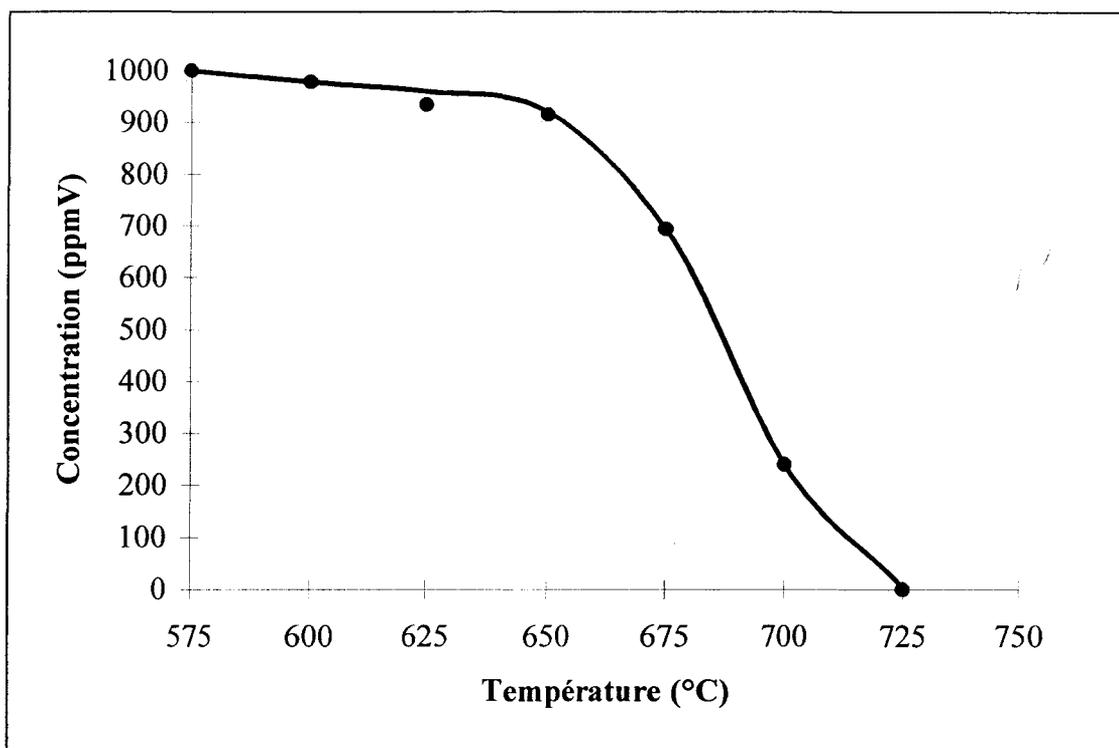


Figure V.2 : courbe de disparition du chlorobenzène C_6H_5Cl pour un temps de séjour de 2 s.

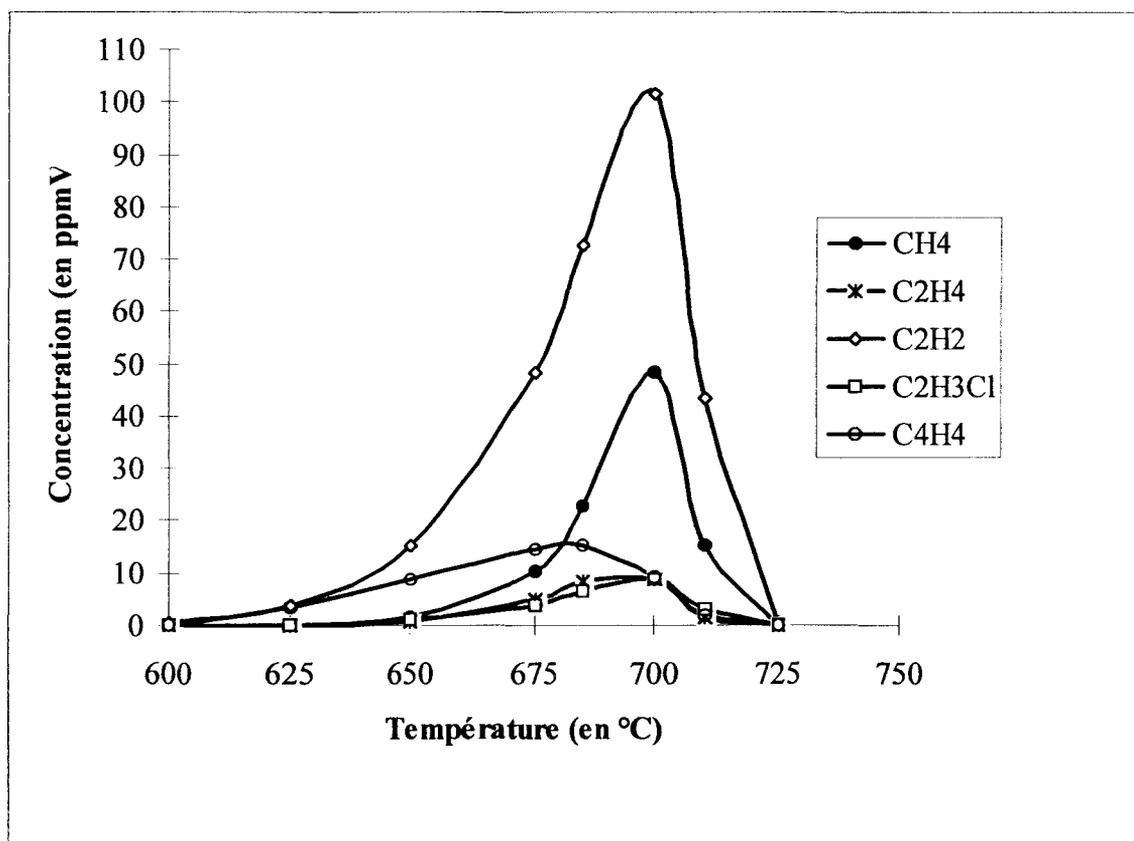


Figure V.3 : évolution des concentrations de CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_3Cl et C_4H_4 en fonction de la température, pour un temps de séjour de 2 s.

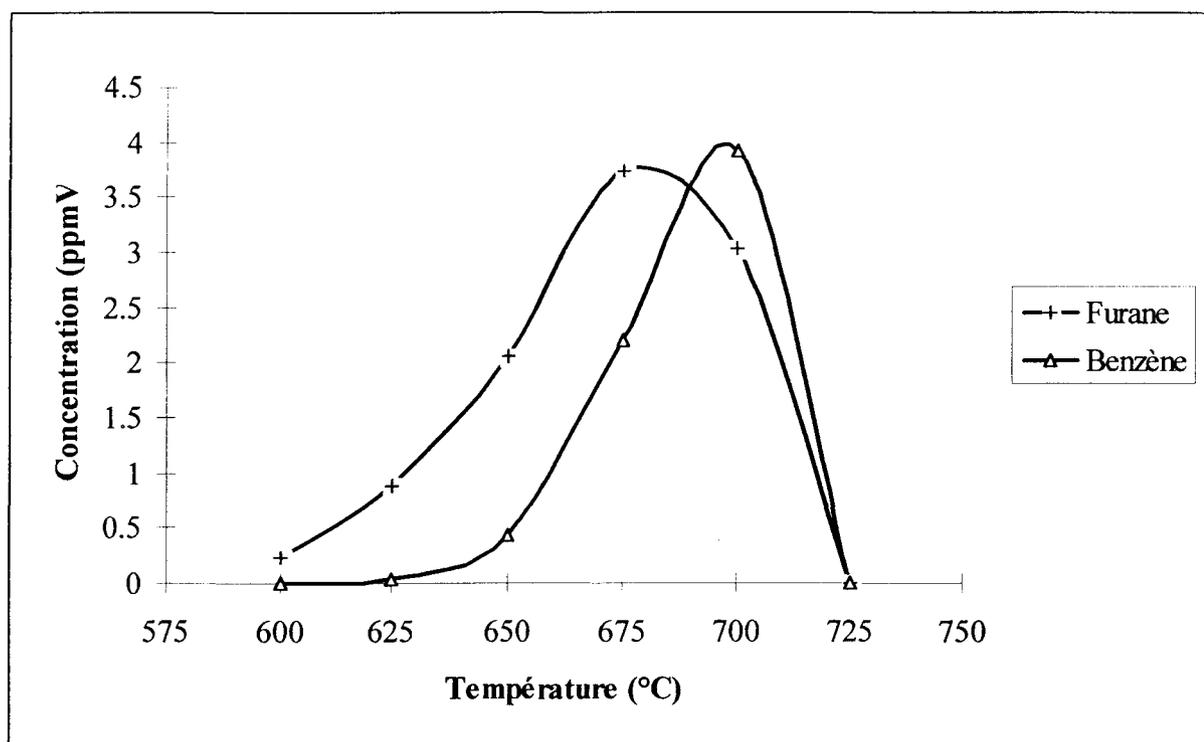


Figure V.4 : évolutions des concentrations en furane et benzène issus de l'oxydation thermique du chlorobenzène à pour un temps de séjour de 2 s.

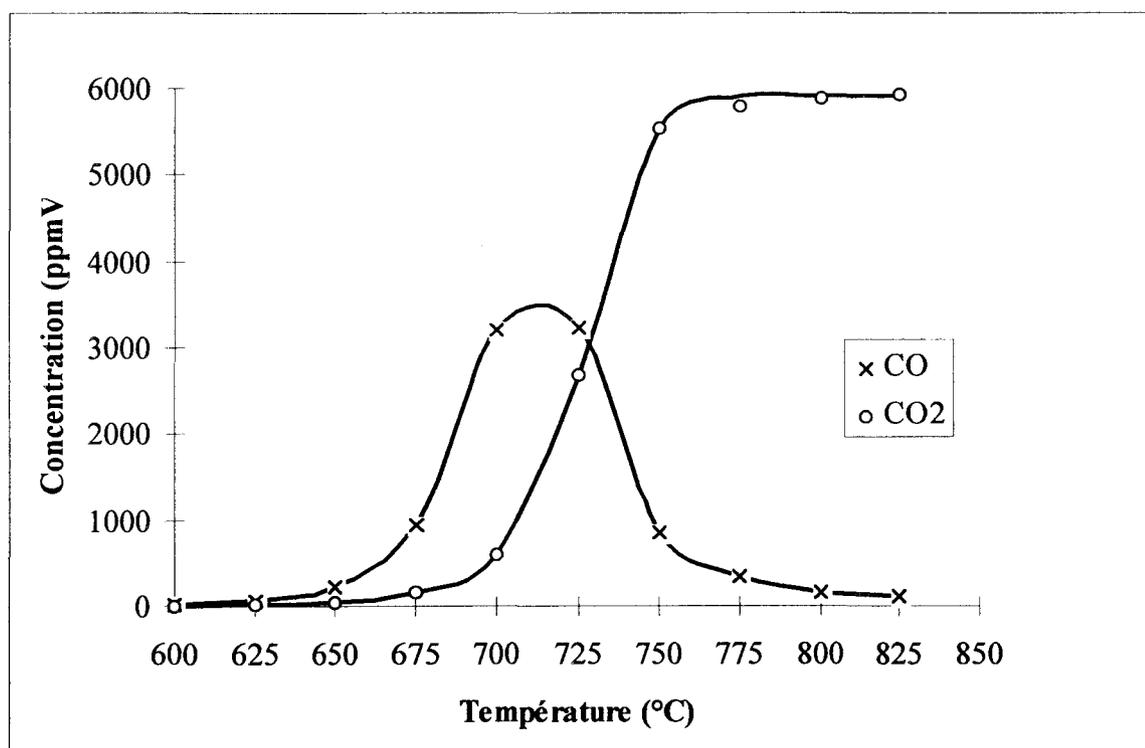


Figure V.5 : évolutions des oxydes de carbone issus de l'oxydation thermique du chlorobenzène pour un temps de séjour de 2 s.

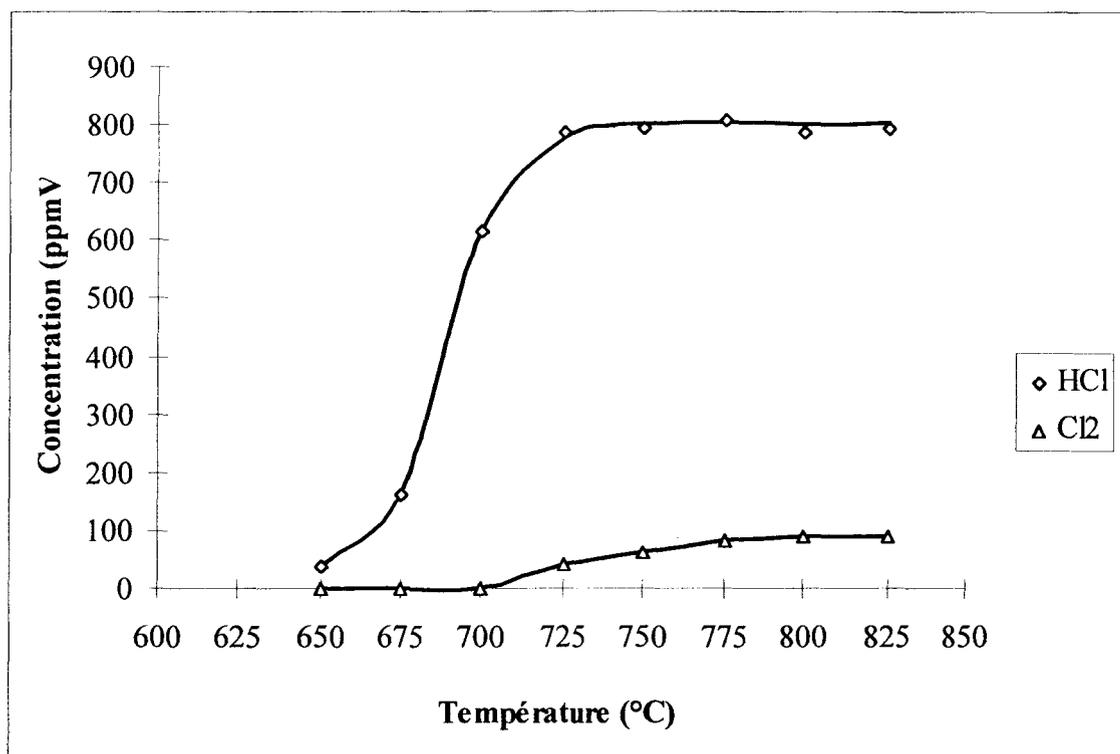


Figure V.6 : évolutions du dichlore et du chlorure d'hydrogène issus de l'oxydation thermique du chlorobenzène pour un temps de séjour de 2 s.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

CICEK B., SENKAN S. M., *Combust. Sci. and Tech.*, **1993**, 91, p. 53-72

« Chemical structures of fuel-rich, premixed, laminar flames of C₆H₅Cl/CH₄/O₂/Ar mixtures »

CULLIS C. F., PRIDAY K., *Proc. Royal Soc. London Ser. A.*, **1954**, 224, p. 308-321

« The thermal decomposition of aromatics compounds. I. Chlorobenzene »

CULLIS C. F., MANTON J. E., *Trans. Faraday Soc.*, **1958**, 54, p. 381-389

« The pyrolysis of chlorobenzene »

**DELLINGER B., TORRES J. L., RUBEY W. A., HALL D. L., GRAHAM J. L.,
CARNES R. A.,** *Hazardous Waste*, **1984**, 1, n°2, p. 137-157

« Determination of the thermal stability of selected hazardous organic compounds »

GRAHAM J. L., HALL D. L., DELLINGER B., *Environ. Sci. Technol.*, **1986**, 20, p. 703-710

« Laboratory investigation of thermal degradation of a mixture of hazardous organic compounds »

GRAHAM J. L., BERMAN J. M., DELLINGER B., *J. Photocem. Photobiol. A : Chem.*,
1993, 71, p. 65-74. « High temperature thermal-photolytic oxidation of monochlorobenzene »

GROB R. L. , **1985**, « Modern practice of gas chromatography »(Wiley & Sons, 2nd Edition)

HIGGINS B. S., KOSHLAND C. P., LUCAS D., SAWYER R. F., *communication privée*,

« Benzene and chlorobenzene oxidation in a combustion-driven flow reactor »

LOUW R., DIJKS J. H., MULDER P., *Recl. Trav. Chim. Pays. Bas.*, **1984**, 103, p. 275-

« Pyrolysis of benzene and chlorobenzene in an atmosphere of hydrogen ; formation of methane »

MULDER P., LOUW R., *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II*, **1985**, p. 1135-1141

« Vapour-phase chemistry of arenes . Part 10. Formation of phenols in air oxidation of benzene, chlorobenzene, m-dichlorobenzene and benzonitrile in the presence of cyclohexa-1,3-diene at *ca.* 600 K »

RITTER E., BOZZELLI J. W., *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, **1990**, 7, n°1, p. 103-115

« Chlorobenzene and dichlorobenzene reactions in hydrogen and in hydrogen/oxygen mixtures »

ROUZET G., SCHWARTZ D., GADIOU R., DELFOSSE L., *Réunion des Sections Française et Belge du Combustion Institute*, Lille 27-30 Mai 1997

« Pyrolyse et combustion du chlorobenzène »

SETHURAMAN S., SENKAN S. M. , GUTMAN D., *Combust. Sci. and Tech.*, **1992**, 82, p. 13-30

« An experimental study of the gas phase oxidation of C₆H₅Cl in a flow reactor »

TAYLOR P.H., DELLINGER B., LEE C. C., *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, 24, p.316-328

« Development of a thermal stability based ranking of hazardous organic compound incinerability »

ZHANG H. -Y., MCKINNON J. T., *Combust. Sci. and Tech.*, **1995**, 107, p. 261-300

« Elementary reaction modeling of high-temperature benzene combustion »

CONCLUSION GENERALE

Le but de ce travail est de contribuer à une meilleure compréhension des processus mis en jeu lors de la dégradation thermique de composés organo-chlorés choisis comme modèles : le 1,3-hexachlorobutadiène C_4Cl_6 , le dichlorométhane CH_2Cl_2 et le monochlorobenzène C_6H_5Cl . Nous avons étudié l'oxydation thermique de ces trois composés en phase gazeuse, à la pression atmosphérique, dans un réacteur tubulaire en quartz, et en présence d'un excès d'air. Une étude de la pyrolyse de C_4Cl_6 dans l'hélium a également été réalisée.

Les principaux objectifs de ce travail consistaient à :

- identifier les espèces intermédiaires et finales formées lors du traitement thermique de ces molécules
- quantifier les espèces majoritaires
- élaborer un mécanisme chimique permettant de rendre compte des faits expérimentaux observés (cas de C_4Cl_6 et CH_2Cl_2)
- à déterminer, à partir du mécanisme chimique proposé, les principaux chemins réactionnels impliqués dans la dégradation thermique de ces molécules

L'oxydation thermique de 1000 ppmV de C_4Cl_6 a été effectuée entre 550 et 1100°C, pour un temps de séjour de 2 secondes. Les profils de concentration des principales espèces intermédiaires et finales ($COCl_2$, CCl_4 , C_2Cl_4 , $C_3Cl_4(l)$, C_3Cl_6 , C_3Cl_4O , C_4Cl_4O , C_6Cl_6 , Cl_2 , CO et CO_2) ont été établis en fonction de la température. Les résultats montrent que le monoxyde de carbone et le phosgène - deux composés bien connus pour leur grande toxicité - sont les espèces intermédiaires majoritaires. De plus, une étude par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse a permis d'identifier environ une quarantaine de produits intermédiaires minoritaires sur la gamme de températures considérée.

Les études effectuées en pyrolyse nous ont permis d'obtenir les profils de concentration de l'hexachlorobutadiène et du dichlore en fonction du temps de séjour (0,5 à 3 s), pour des températures comprises entre 700 et 850°C. Dans nos conditions expérimentales, la quantification des autres espèces intermédiaires s'est avérée compliquée par la présence de produits de masse moléculaire élevée (C_5 à C_9).

Un mécanisme chimique (135 réactions, 59 espèces) a été proposé pour décrire l'oxydation thermique de l'hexachlorobutadiène. A notre connaissance, aucun modèle cinétique n'a été publié dans la littérature pour rendre compte de l'oxydation thermique de cette espèce.

Les résultats obtenus par ce modèle sont assez satisfaisants pour C_4Cl_6 , Cl_2 , $COCl_2$ et C_2Cl_4 , prometteurs pour CCl_4 , CO et CO_2 . A $700^\circ C$, une analyse de vitesse indique que C_4Cl_6 disparaît principalement par la perte d'un atome de chlore, conduisant à la formation du radical primaire $C_4Cl_5.S$. Le schéma réactionnel proposé montre que ce radical primaire est à l'origine des voies importantes de formation des espèces principales dosées expérimentalement excepté C_2Cl_4 . Le phosgène est formé principalement par les réactions des radicaux $C_4Cl_5.S$ et C_2Cl_3 avec le dioxygène. Le monoxyde de carbone est produit à partir du radical $COCl$ issu de la dégradation du phosgène. La réaction $CO + ClO = CO_2 + Cl$ constitue la principale voie de disparition du CO et aussi la principale voie de formation du dioxyde de carbone.

Les études entreprises sur le dichlorométhane visent à compléter les travaux réalisés antérieurement dans divers laboratoires en examinant plus particulièrement l'influence du couplage température/temps de séjour sur la distribution des principaux produits intermédiaires et finals. L'oxydation thermique d'un mélange 0,13% CH_2Cl_2 /air a donc été réalisée entre 700 et $900^\circ C$, pour un temps de séjour compris 0,5 et 3 secondes. Les profils de concentration des principales espèces intermédiaires et finales ($C_2H_2Cl_2$ (cis et trans), C_2HCl_3 , $COCl_2$, HCl , Cl_2 , CO et CO_2) ont été établis en fonction des deux paramètres température et temps de séjour. A $750^\circ C$, un temps de séjour de 2 s est nécessaire pour détruire totalement le dichlorométhane. Ces conditions paramétriques permettent également d'assurer la destruction totale des autres composés organiques (excepté $COCl_2$). L'élimination totale des deux composés intermédiaires les plus importants et aussi les plus toxiques - à savoir CO et $COCl_2$ - exige des conditions de température et de temps de séjour plus sévères.

Un mécanisme chimique (351, réactions, 107 espèces) a été proposé pour rendre compte des résultats expérimentaux obtenus entre 700 et $900^\circ C$ et pour des temps de séjour compris entre 0,5 et 3 s. Les profils calculés et expérimentaux de CH_2Cl_2 , $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 , $COCl_2$, HCl , Cl_2 , CO et CO_2 ont été comparés. Pour l'ensemble de ces composés, aux températures et temps de séjour étudiés, le modèle reproduit de façon satisfaisante les allures des profils expérimentaux. Quantitativement, un très bon accord est obtenu pour $C_2H_2Cl_2$, HCl , Cl_2 , CO et CO_2 . A $725^\circ C$ -2 s, une analyse de vitesse montre que le dichlorométhane disparaît principalement par des réactions bimoléculaires mettant en jeu les attaques des

radicaux Cl et OH conduisant à la formation du radical CHCl_2 . Ce radical est à l'origine de la formation de COCl_2 (réaction avec ClO), de C_2HCl_3 (réaction avec CHCl_2) et de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ (réaction avec CH_2Cl). Les résultats indiquent également que la réaction d'oxydation de CO par les radicaux OH est inhibée par la réaction $\text{OH} + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$. Le monoxyde de carbone disparaît principalement par réaction avec les radicaux ClO.

L'étude de la dégradation thermique de composés benzéniques mono ou polychlorés est motivée par le fait que ces composés peuvent, dans des conditions de traitement thermique insuffisant donner naissance à des produits finals très stables tels que les dioxines. Au laboratoire, nous avons entrepris l'étude de l'oxydation thermique du monochlorobenzène entre 575 et 825°C, pour un temps de séjour de 2 secondes. Nous avons établi les profils de concentration des produits intermédiaires et finals principaux suivants : CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, C_4H_4 , HCl, Cl_2 , CO et CO_2 . La nature de ces composés suggère que, dans nos conditions expérimentales, la dégradation thermique de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ s'effectue principalement par des réactions de rupture du noyau aromatique. Le monoxyde de carbone représente l'espèce intermédiaire majoritaire et l'acétylène l'espèce organique majoritaire. Dans nos conditions expérimentales, une température de 725°C est nécessaire pour détruire totalement le monochlorobenzène. A cette température, nous observons également la disparition de tous les autres composés organiques des effluents gazeux.

Cependant, dans des conditions de température insuffisante, l'oxydation thermique de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ génère un nombre très important de produits intermédiaires (environ une centaine à 700°C). Une étude par spectrométrie de masse a révélé la présence de nombreux produits aromatiques contenant de 6 à 13 atomes de carbone. En outre des composés précurseurs de dioxines tels que des furanes substitués, des chlorobenzofuranes ou des chlorophénols ont été détectés. Des dichlorobenzofuranes ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$) dont la structure est proche de celles des dioxines ont également été décelés.

Ces résultats expérimentaux permettront de valider un modèle d'oxydation en cours d'élaboration au laboratoire.

ANNEXES
CHAPITRE I

ANNEXE I.A « METHODE DE CALCUL DE LA CONCENTRATION DE
DICHLORE »

Nomenclature :

n_i : nombre de moles de l'espèce i (en mol)

$[S_2O_3^{2-}]$: concentration de la solution de thiosulfate de sodium (en mol.l⁻¹)

t : temps de piégeage (en min)

V_T : volume total de solution de diiode recueilli après le piégeage (en cm³)

V_d : volume échantillon de diiode dosé (en cm³)

n_T : nombre de moles total de gaz ayant traversé les barboteurs (en mol)

T_j : température du jour où la mesure de Cl₂ est effectuée (en K)

P_j : pression du jour où la mesure de Cl₂ est effectuée (en atm)

R : constante des gaz parfaits (= 0,082 l.atm.mol⁻¹.K⁻¹)

D : débit total de gaz traversant les barboteurs (en l.h⁻¹)

V : volume total de gaz ayant traversé les barboteurs pendant le temps t (en l)

Lors du dosage du dichlore, nous avons les deux réactions-bilan suivantes :



La réaction (A.1) donne $n_{Cl_2} = \frac{n_{I^-}}{2}$ (A.3)

La réaction (A.2) donne $n_{I^-} = n_{S_2O_3^{2-}}$ (A.4)

D'après (A.3) et (A.4), il vient :

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} \quad (\text{A.5})$$

Et :

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = \left(V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right)_{\text{éq.}} \times \left[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \right] \times 10^{-3} \quad (\text{A.6})$$

On déduit donc le nombre total de moles de dichlore formé :

$$n_{\text{Cl}_2} = \frac{1}{2} \times \frac{V_{\text{T}}}{V_{\text{d}}} \times \left(V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right)_{\text{éq.}} \times \left[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \right] \times 10^{-3} \quad (\text{A.7})$$

On exprime la quantité de Cl₂ en ppmV :

$$[\text{Cl}_2]_{\text{ppmV}} = \frac{n_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{T}}} \times 10^6 \quad (\text{A.8})$$

où

$$n_{\text{T}} = \frac{P_{\text{j}}V}{RT_{\text{j}}} \quad (\text{A.9})$$

et

$$V = D \times \frac{t}{60} \quad (\text{A.10})$$

Il vient, compte tenu des relations (A.8), (A.9) et (A.10) :

$$[\text{Cl}_2]_{\text{ppmV}} = 6 \times 10^7 \times n_{\text{Cl}_2} \times \frac{RT_{\text{j}}}{P_{\text{j}}D} \times \frac{1}{t} \quad (\text{A.11})$$

Ainsi, on obtient, à partir des relations (A.7) et (A.11) :

$$\boxed{[\text{Cl}_2]_{\text{ppmV}} = 3 \times 10^4 \times \frac{V_{\text{T}}}{V_{\text{d}}} \times \left(V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right)_{\text{éq.}} \times \left[\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \right] \times \frac{RT_{\text{j}}}{P_{\text{j}}D} \times \frac{1}{t}}$$

**ANNEXE I.B « METHODE DE CALCUL DE LA CONCENTRATION
EN CHLORURE D'HYDROGENE »**

Nomenclature :

n_i : nombre de moles de l'espèce i (en mol)

$[i]$: concentration de l'espèce i (en mol.l⁻¹)

t : temps de piégeage (en min)

V_T : volume total de solution de HCl obtenue après le piégeage (en cm³)

V_d : volume échantillon de solution de HCl dosée (en cm³)

n_T : nombre de moles total de gaz ayant traversé les barboteurs (en mol)

T_j : température du jour où la mesure de HCl est effectuée (en K)

P_j : pression du jour où la mesure de HCl est effectuée (en atm)

R : constante des gaz parfaits (= 0,082 l.atm.mol⁻¹.K⁻¹)

D : débit total de gaz traversant les barboteurs (en l.h⁻¹)

V : volume total de gaz ayant traversé les barboteurs pendant le temps t (en l)

Lors du dosage du chlorure d'hydrogène, nous avons les deux réactions-bilan suivantes :



$$\text{Les réactions (B.1) et (B.2) donnent : } n_{\text{Cl}^-} = \left(n_{\text{Ag}^+} \right)_0 - \left(n_{\text{Ag}^+} \right)_{\text{excès}} \quad (\text{B.3})$$

où $\left(n_{\text{Ag}^+} \right)_0$ est le nombre de moles initiales ajoutées au volume échantillon de la solution de HCl recueillie après piégeage.

$$\text{On a : } \left(n_{\text{Ag}^+} \right)_0 = V_{\text{AgNO}_3} \times 10^{-3} \times [\text{AgNO}_3]$$

$$\text{et : } \left(n_{\text{Ag}^+} \right)_{\text{excès}} = \left(V_{\text{KSCN}} \right)_{\text{é q}} \times 10^{-3} \times [\text{KSCN}]$$

On déduit donc le nombre total de moles d'ions chlorures formés :

$$n_{\text{Cl}^-} = \frac{V_T}{V_d} \times \left(V_{\text{AgNO}_3} \times [\text{AgNO}_3] - \left(V_{\text{KSCN}} \right)_{\text{é q}} \times [\text{KSCN}] \right) \times 10^{-3} \quad (\text{B.4})$$

On exprime la quantité de HCl en ppmV :

$$[\text{HCl}]_{\text{ppmV}} = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{n_T} \times 10^6 \quad (\text{B.5})$$

$$\text{où } n_T = \frac{P_j V}{RT_j} \quad (\text{B.6})$$

$$\text{et } V = D \times \frac{t}{60} \quad (\text{B.7})$$

Il vient, compte tenu des relations (B.5), (B.6) et (B.7) :

$$[\text{HCl}]_{\text{ppmV}} = 6 \times 10^7 \times n_{\text{Cl}^-} \times \frac{RT_j}{P_j D} \times \frac{1}{t} \quad (\text{B.8})$$

Ainsi, on obtient, à partir des relations (B.4) et (B.8) :

$$\boxed{[\text{HCl}]_{\text{ppmV}} = 6 \times 10^4 \times \frac{V_T}{V_d} \times \left(V_{\text{AgNO}_3} \times [\text{AgNO}_3] - \left(V_{\text{KSCN}} \right)_{\text{é q}} \times [\text{KSCN}] \right) \times \frac{RT_j}{P_j D} \times \frac{1}{t}}$$

ANNEXES
CHAPITRE III

ANNEXE III.A : Mécanisme chimique proposé pour décrire l'oxydation thermique de l'hexachlorobutadiène dans l'air (135 réactions, 59 espèces)

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

Unités : A_i (mol., cm³, s), E_i (cal/mol)

Réactions de pyrolyse	A_i	n_i	E_i	ref
1. 1,3-C ₄ Cl ₆ = Cl + C ₄ Cl ₅ .S	8.93E+60	-13.4	93944.0	a
2. 1,3-C ₄ Cl ₆ = 2 C ₂ Cl ₃	9.94E+51	-11.4	119236.0	a
3. 1,3-C ₄ Cl ₆ = Cl + C ₄ Cl ₅ .N	2.32E+68	-15.8	106649.0	a
4. 1,3-C ₄ Cl ₆ + Cl = Cl ₂ + C ₄ Cl ₅ .S	4.52E+13	0.0	25000.0	b
5. 1,3-C ₄ Cl ₆ + Cl = Cl ₂ + C ₄ Cl ₅ .N	9.04E+13	0.0	28000.0	b
6. C ₄ Cl ₅ .N + Cl = Cl + C ₄ Cl ₅ .S	1.12E+42	-7.9	25337.0	c
7. C ₄ Cl ₅ .N + Cl = 2 C ₂ Cl ₃	5.37E+15	-0.5	31804.0	c
8. 1,3-C ₄ Cl ₆ + Cl = C ₄ Cl ₇ .P	6.38E+33	-6.6	5473.0	c
9. C ₄ Cl ₇ .P = C ₂ Cl ₄ + C ₂ Cl ₃	6.63E+23	-3.8	45118.0	a
10. C ₄ Cl ₇ .P = C ₄ Cl ₇ .S	1.38E+67	-17.4	29686.0	a
11. C ₄ Cl ₇ .S = Cl + 1,3-C ₄ Cl ₆	4.13E+46	-10.5	32414.0	a
12. C ₄ Cl ₄ + Cl = C ₄ Cl ₅ .N	1.02E+46	-10.2	13324.0	c
13. C ₄ Cl ₄ + Cl = C ₂ Cl ₂ + C ₂ Cl ₃	1.28E+16	-0.8	34238.0	c
14. C ₄ Cl ₄ + Cl = C ₄ Cl ₅ .S	3.91E+42	-9.2	8932.0	c
15. C ₄ Cl ₄ + Cl = C ₄ Cl ₃ .S + Cl ₂	2.23E+13	0.0	22200.0	b
16. C ₄ Cl ₄ + Cl = C ₄ Cl ₃ NV. + Cl ₂	4.46E+13	0.0	28200.0	b
17. C ₄ Cl ₅ .S = C ₄ Cl ₄ A + Cl	1.01E+30	-5.7	46168.0	a
18. C ₄ Cl ₅ .S = C ₂ Cl ₂ + C ₂ Cl ₃	9.57E+17	-2.4	64716.0	a
19. C ₄ Cl ₅ .N = C ₄ Cl ₄ A + Cl	4.47E+36	-7.7	40595.0	a
20. C ₄ Cl ₄ = C ₄ Cl ₃ .S + Cl	4.58E+54	-11.7	95737.0	a
21. C ₄ Cl ₄ = C ₄ Cl ₃ NV. + Cl	1.90E+61	-13.9	105381.0	a
22. C ₄ Cl ₄ A + Cl = C ₄ Cl ₃ .S + Cl ₂	9.04E+13	0.0	26000.0	b
23. C ₄ Cl ₂ + Cl = C ₄ Cl ₃ NV.	1.36E+40	-8.5	11266.0	c

24. $C_4Cl_2 + Cl = C_4Cl_3.S$	2.19E+37	-7.7	6738.0	c
25. $C_4Cl_3NV. = C_4Cl_3.S$	6.82E+30	-6.4	12826.0	a
26. $C_2Cl_5 + Cl = C_2Cl_6$	4.12E+66	-16.4	22513.0	a
27. $C_2Cl_5 + Cl = 2 CCl_3$	7.20E+35	-6.3	19767.0	c
28. $C_2Cl_6 = 2 CCl_3$	7.59E+70	-16.5	92180.0	a
29. $C_2Cl_6 + Cl = C_2Cl_5 + Cl_2$	1.36E+14	0.0	17000.0	b
30. $CCl_3 + C_2Cl_3 = C_3Cl_5 + Cl$	3.55E+20	-2.3	13320.0	c
31. $CCl_3 + C_2Cl_3 = C_3Cl_6$	1.11E+26	-4.0	5600.0	c
32. $C_2Cl_4 + Cl = C_2Cl_5$	2.09E+20	-3.4	-3945.0	c
33. $C_2Cl_4 + Cl = C_2Cl_3 + Cl_2$	9.04E+13	0.0	26000.0	b
34. $C_2Cl_4 = C_2Cl_3 + Cl$	8.58E+55	-12.1	100817.0	a
35. $C_2Cl_3 = C_2Cl_2 + Cl$	9.32E+33	-7.0	28340.0	a
36. $CCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + Cl$	4.60E+11	0.0	4918.0	b
37. $CCl_3 + Cl = CCl_4$	1.76E+49	-11.4	11414.0	c
38. $CCl_3 + Cl = CCl_2 + Cl_2$	9.28E+13	-0.8	3668.0	c
39. $CCl_2 + Cl = CCl_3$	1.67E+39	-8.5	6521.0	c
40. $CCl_2T + M = CCl_2 + M$	5.00E+13	0.0	12000.0	d
41. $CCl_2T + Cl_2 = CCl_3 + Cl$	2.00E+12	0.0	2000.0	b
42. $C_2Cl_2 + Cl = C_2Cl + Cl_2$	4.56E+13	0.0	47200.0	b
43. $Cl + Cl + M = Cl_2 + M$	4.01E+16	0.0	-995.3	d

Réactions d'oxydation

44. $1,3-C_4Cl_6 + O = L_3VVL_2O. + Cl$	3.00E+12	0.0	2500.0	c
45. $1,3-C_4Cl_6 + O = C_2Cl_3CClO$ $+ CCl_2T$	4.00E+13	0.0	2500.0	c
46. $C_4Cl_5.N + O_2 = NC_4Cl_5Q.$	1.19E+22	-3.6	-151.0	c
47. $C_4Cl_5.N + O_2 = L_3VVL_2O. + O$	4.77E+24	-3.6	7940.0	c
48. $C_4Cl_5.N + O_2 = COCl + C_2Cl_3CClO$	5.35E+36	-7.7	10719.0	c
49. $C_4Cl_5.N + O_2 = O*COCl.L_4V$	2.51E+05	-0.6	-2009.0	c
50. $C_4Cl_5.N + ClO = L_3VVL_2O. + Cl$	1.00E+13	0.0	3000.0	d
51. $C_4Cl_5.N + ClO = 1,3-C_4Cl_6 + O$	1.00E+12	0.0	2000.0	b

52. $\text{NC}_4\text{Cl}_5\text{Q.} = \text{COCl} + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{CClO}$	9.48E+35	-7.4	31466.0	a
53. $\text{NC}_4\text{Cl}_5\text{Q.} = \text{O}^*\text{COC.L}_4\text{V}$	1.05E+02	0.6	17229.0	a
54. $\text{NC}_4\text{Cl}_5\text{Q.} + \text{Cl} = \text{L}_3\text{VVL}_2\text{O.} + \text{ClO}$	5.05E+12	0.0	0.0	b
55. $\text{O}^*\text{COC.L}_4\text{V} = \text{COCl} + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{CClO}$	1.16E+35	-6.8	31540.0	a
56. $\text{L}_3\text{VVL}_2\text{O.} = \text{L}_3\text{VLC}^*\text{C}^*\text{O} + \text{Cl}$	5.00E+13	0.0	33000.0	a
57. $\text{L}_3\text{VLC}^*\text{C}^*\text{O} + \text{Cl} = \text{Cl}_2 + \text{LC.}^*\text{CLKT}$	4.45E+13	0.0	28000.0	b
58. $\text{L}_3\text{VLC}^*\text{C}^*\text{O} + \text{Cl} = \text{Cl}_2 + \text{L}_2\text{V.LKT}$	2.26E+13	0.0	22000.0	b
59. $\text{L}_3\text{VLC}^*\text{C}^*\text{O} + \text{Cl} = \text{Cl}_2 + \text{L}_3\text{VK.T}$	2.26E+13	0.0	22000.0	b
60. $\text{L}_3\text{VLC}^*\text{C}^*\text{O} + \text{Cl} = \text{L}_4\text{C.CLKT}$	1.20E+18	-2.5	-3405.0	c
61. $\text{L}_4\text{C.CLKT} = \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{CLC.}^*\text{C}^*\text{O}$	2.25E+22	-3.2	31346.0	a
62. $\text{L}_3\text{VLC}^*\text{C}^*\text{O} + \text{Cl} =$	3.60E+17	-0.8	22295.0	c
$\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{CLC.}^*\text{C}^*\text{O}$				
63. $\text{L}_3\text{VLC}^*\text{C}^*\text{O} + \text{Cl} = \text{L}_5\text{VCC.}^*\text{O}$	2.12E+13	-1.0	-436.0	c
64. $\text{L}_5\text{VCC.}^*\text{O} = \text{C}_3\text{Cl}_5 + \text{CO}$	1.99E+11	-0.6	-394.0	a
65. $\text{C}_3\text{Cl}_5 + \text{O}_2 = \text{C}_3\text{Cl}_5\text{Q}$	8.70E+12	0.0	0.0	c
66. $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{Q} + \text{Cl} = \text{C}_3\text{Cl}_5\text{O} + \text{ClO}$	5.00E+12	0.0	0.0	c
67. $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{O} = \text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{COCl}_2$	5.00E+12	0.0	0.0	c
68. $\text{LC.}^*\text{CLKT} + \text{O}_2 =$	8.00E+11	0.0	0.0	d
$\text{COCl} + \text{CCL}^*\text{OLKT}$				
69. $\text{CCL}^*\text{OLKT} + \text{Cl} = \text{Cl}_2 + \text{C.}^*\text{OLKT}$	2.26E+13	0.0	10500.0	b
70. $\text{C.}^*\text{OLKT} = \text{CO} + \text{CLC.}^*\text{C}^*\text{O}$	5.00E+13	0.0	24000.0	d
71. $\text{L}_2\text{V.LKT} + \text{O}_2 = \text{COCl}_2 + \text{C.}^*\text{OLKT}$	8.00E+11	0.0	0.0	d
72. $\text{L}_3\text{VK.T} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{C.}^*\text{O}$	8.00E+11	0.0	0.0	d
73. $\text{C}_4\text{Cl}_5.\text{S} + \text{O}_2 = \text{SC}_4\text{Cl}_5\text{Q.}$	4.82E+42	-9.8	8331.0	c
74. $\text{C}_4\text{Cl}_5.\text{S} + \text{O}_2 = \text{L}_2\text{VO.VL}_3 + \text{O}$	3.99E+25	-3.8	14484.0	c
75. $\text{C}_4\text{Cl}_5.\text{S} + \text{O}_2 = \text{COCl}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{C.}^*\text{O}$	3.04E+39	-8.4	15644.0	c
76. $\text{C}_4\text{Cl}_5.\text{S} + \text{O}_2 = \text{L}_5\text{VO}^*\text{COC.}$	7.90E+31	-6.8	12352.0	c
77. $\text{C}_4\text{Cl}_5.\text{S} + \text{ClO} = \text{L}_2\text{VO.VL}_3 + \text{Cl}$	1.00E+13	0.0	2000.0	d
78. $\text{C}_4\text{Cl}_5.\text{S} + \text{ClO} = 1,3\text{-C}_4\text{Cl}_6 + \text{O}$	1.00E+12	0.0	10000.0	b
79. $\text{L}_2\text{VO.VL}_3 = \text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{CCl}_2\text{CO}$	5.00E+13	0.0	46000.0	d
80. $\text{SC}_4\text{Cl}_5\text{Q.} = \text{COCl}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{C.}^*\text{O}$	1.88E+44	-10.3	33820.0	a
81. $\text{L}_5\text{VO}^*\text{COC.} = \text{COCl}_2 + \text{C}_2\text{Cl}_3\text{C.}^*\text{O}$	5.12E+28	-5.4	20912.0	a

82. $SC_4Cl_5Q. = L_5VO * COC.$	1.09E+34	-7.8	29345.0	a
83. $SC_4Cl_5Q. + Cl = L_2VO.VL_3 + ClO$	5.00E+12	0.0	0.0	b
84. $C_2Cl_3CClO = C_2Cl_3C.*O + Cl$	1.59E+34	-5.6	87543.0	a
85. $C_2Cl_3CClO = COCl + C_2Cl_3$	1.92E+48	-10.1	107348.0	a
86. $C_2Cl_3CClO + Cl = C_2Cl_4 + COCl$	3.00E+12	0.0	15000.0	d
87. $C_2Cl_3CClO + Cl = C_2Cl_3 + COCl_2$	3.50E+13	0.0	12000.0	d
88. $C_2Cl_3C.*O = C_2Cl_3 + CO$	9.92E+38	-8.1	37101.0	a
89. $CO + O_2 = CO_2 + O$	2.53E+12	0.0	47600.0	e
90. $CO + O + M = CO_2 + M$	6.17E+14	0.0	3000.0	e
N ₂ Enhanced by	1.000E+00			
CO Enhanced by	3.000E+00			
CO ₂ Enhanced by	7.000E+00			
O ₂ Enhanced by	1.200E+01			
91. $O + O + M = O_2 + M$	1.88E+13	0.0	-1788.0	e
N ₂ Enhanced by	1.000E+00			
92. $CO + ClO = Cl + CO_2$	6.03E+11	0.0	7352.0	f
93. $COCl = Cl + CO$	1.45E+08	0.3	3774.0	a
94. $COCl + O = CO_2 + Cl$	1.00E+13	0.0	0.0	d
95. $COCl + O = CO + ClO$	1.00E+13	0.0	0.0	d
96. $COCl + Cl = CO + Cl_2$	1.50E+19	-2.2	1500.0	b
97. $COCl + O_2 = CLC * OQ.$	1.74E+31	-6.3	5764.0	c
98. $COCl + O_2 = CO_2 + ClO$	1.18E+18	-1.8	3451.0	c
99. $CLC * OQ. = CO_2 + ClO$	3.14E+32	-6.2	43137.0	a
100. $COCl_2 = Cl + COCl$	9.25E+30	-5.4	75798.0	a
101. $COCl_2 = Cl_2 + CO$	1.68E+21	-3.4	84450.0	a
102. $COCl_2 + O = COCl + ClO$	2.00E+13	0.0	17000.0	d
103. $COCl_2 + O = ClCO_2 + Cl$	2.00E+13	0.0	3000.0	d
104. $COCl_2 + Cl = COCl + Cl_2$	5.20E+13	0.0	18500.0	b
105. $CCl_2 + O_2 = COCl_2 + O$	1.11E+14	-0.7	25548.0	c
106. $CCl_2 + O_2 = COCl + ClO$	5.45E-01	3.5	30581.0	c
107. $CCl_2 + ClO = COCl_2 + Cl$	5.00E+13	0.0	13000.0	d
108. $CCl_3 + O_2 = CCl_3O_2$	3.97E+30	-6.7	2977.0	c

109. $\text{CCl}_3 + \text{O}_2 = \text{COCl}_2 + \text{ClO}$	1.65E+03	2.7	13506.0	c
110. $\text{CCl}_3\text{O}_2 = \text{COCl}_2 + \text{ClO}$	4.26E+20	-3.5	34176.0	c
111. $\text{CCl}_3 + \text{O} = \text{COCl}_2 + \text{Cl}$	6.19E+13	-0.2	130.0	c
112. $\text{CCl}_3 + \text{ClO} = \text{CCl}_4 + \text{O}$	1.00E+12	0.0	2000.0	b
113. $\text{ClCO}_2 = \text{Cl} + \text{CO}_2$	5.14E+10	-0.4	6626.0	a
114. $\text{C}_2\text{Cl} + \text{O}_2 = \text{COCl} + \text{CO}$	2.50E+12	0.0	0.0	d
115. $\text{C}_2\text{Cl} + \text{O}_2 = \text{CCl} + \text{CO}_2$	2.50E+12	0.0	0.0	d
116. $\text{C}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2 = \text{COCl} + \text{COCl}$	1.00E+11	0.0	5000.0	g
117. $\text{CCl} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{Cl}$	1.00E+13	0.0	0.0	d
118. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O}_2 = \text{CL}_2\text{C}^*\text{CCLOO.}$	1.22E+26	-5.2	520.0	c
119. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O}_2 = \text{CL}_2\text{C}^*\text{CCLO.} + \text{O}$	1.50E+13	-0.4	2796.0	c
120. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O}_2 = \text{COCl}_2 + \text{COCl}$	9.39E+17	-1.8	2407.0	c
121. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O}_2 = \text{CCl}_2\text{CO} + \text{ClO}$	6.20E+02	2.4	3309.0	c
122. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O}_2 = \text{CCl}_3 + \text{CO}_2$	2.10E+01	2.4	3309.0	c
123. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O} = \text{CCl}_2\text{CO} + \text{Cl}$	1.70E+12	0.0	0.0	d
124. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O} = \text{CO} + \text{CCl}_3$	1.30E+13	0.0	0.0	d
125. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{ClO} = \text{C.CL}_2\text{CL}^*\text{O} + \text{Cl}$	5.00E+12	0.0	0.0	d
126. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{ClO} = \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{O}$	9.10E+11	0.0	0.0	b
127. $\text{C}_2\text{Cl}_5 + \text{ClO} = \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{O}$	1.00E+12	0.0	3000.0	b
128. $\text{CL}_2\text{C}^*\text{CCLOO.} = \text{COCl}_2 + \text{COCl}$	2.46E+42	-9.5	33128.0	a
129. $\text{CL}_2\text{C}^*\text{CCLO.} = \text{C.CL}_2\text{CL}^*\text{O}$	1.00E+13	0.0	0.0	d
130. $\text{C.CL}_2\text{CL}^*\text{O} = \text{CCl}_2\text{CO} + \text{Cl}$	5.00E+13	0.0	34000.0	d
131. $\text{C.CL}_2\text{CL}^*\text{O} = \text{CO} + \text{CCl}_3$	4.00E+12	0.0	31000.0	d
132. $\text{CCl}_2\text{CO} + \text{Cl} = \text{Cl}_2 + \text{CLC}^*\text{C}^*\text{O}$	5.20E+13	0.0	24800.0	b
133. $\text{CLC}^*\text{C}^*\text{O} + \text{O}_2 = \text{COCl} + \text{CO}_2$	1.00E+12	0.0	5000.0	d
134. $\text{ClO} + \text{O} = \text{Cl} + \text{O}_2$	5.75E+13	0.0	400.0	g
135. $\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{ClO} + \text{Cl}$	1.26E+13	0.0	2800.0	g

Références :

a calculé par Dissoc

b analogie

c calculé par Chemact

d communiqué par Bozzelli

e [Tsang et coll., 1986]

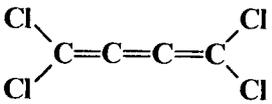
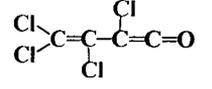
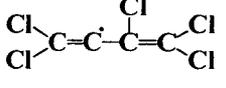
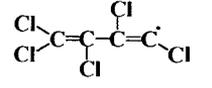
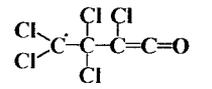
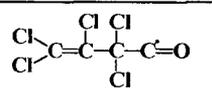
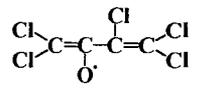
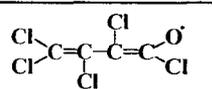
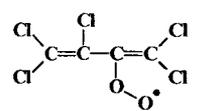
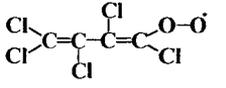
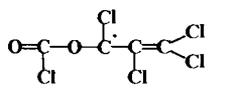
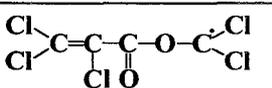
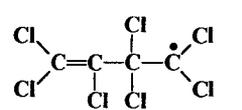
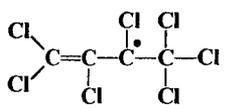
f[DeMore et coll., 1987]

g [Chang et coll., 1989]

Annexe III.B : noms, formules brute et développée de quelques espèces figurant dans le modèle d'oxydation de l'hexachlorobutadiène

Nom	Formule brute	Formule développée
CICO2.	CO ₂ Cl	
CLC*OQ.	CO ₃ Cl	
CCL2O	COCl ₂	
CLC.*C*O	C ₂ ClO	
CCL2CO	C ₂ Cl ₂ O	
CL2C*CCLO.	C ₂ Cl ₃ O	
C.CL2CL*O	C ₂ Cl ₃ O	
CCL3C.*O	C ₂ Cl ₃ O	
CL2C*CCLOO	C ₂ Cl ₃ O ₂	
C.*OLKT	C ₃ ClO ₂	
CCL*OLKT	C ₃ Cl ₂ O ₂	
L2V.CCLO	C ₃ Cl ₃ O	

C2CL3C.*O	C ₃ Cl ₃ O	
C2CL3CCLO	C ₃ Cl ₄ O	
C3CL5	C ₃ Cl ₅	
C3CL5O	C ₃ Cl ₅ O	
C3CL5Q	C ₃ Cl ₅ OO	
C3CL6	C ₃ Cl ₆	
L4C.CCCLO	C ₃ Cl ₅ O	
C4CL2	C ₄ Cl ₂	Cl-C≡C-C≡C-Cl
C4CL3.S	C ₄ Cl ₃	
C4CL3NV.	C ₄ Cl ₃	
L3VK.T	C ₄ Cl ₃ O	
LC.*CLKT	C ₄ Cl ₃ O	
L2V.LKT	C ₄ Cl ₃ O	
C4CL4	C ₄ Cl ₄	

C4CL4A	C ₄ Cl ₄	
L3VLC*C*O	C ₄ Cl ₄ O	
C4CL5.S	C ₄ Cl ₅	
C4CL5.N	C ₄ Cl ₅	
L4C.CLKT	C ₄ Cl ₅ O	
L5VCC.*O	C ₄ Cl ₅ O	
L2VO.VL3	C ₄ Cl ₅ O	
L3VVL2O.	C ₄ Cl ₅ O	
SC4CL5Q.	C ₄ Cl ₅ O ₂	
NC4CL5Q.	C ₄ Cl ₅ O ₂	
O*COC.L4V	C ₄ Cl ₅ O ₂	
L5VO*COC.	C ₄ Cl ₅ O ₂	
C4CL7.P	C ₄ Cl ₇	
C4CL7.S	C ₄ Cl ₇	

**Annexe III.C : grandeurs thermodynamiques des espèces impliquées
dans le mécanisme d'oxydation de l'hexachlorobutadiène**

+ grandeurs thermodynamiques calculées en utilisant THERM

Espèce	H_f^0 (kcal.mol ⁻¹) à 298 K	S_f^0 (cal.mol ⁻¹) à 298 K	C_p (cal.mol ⁻¹)						
			300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K	1500 K
O	59.57	38.47	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07	5.07
Cl	28.90	39.50	5.32	5.32	5.32	5.32	5.32	5.32	5.32
ClO	24.20	54.10	7.63	7.93	8.17	8.36	8.64	8.81	9.05
O2	0.00	49.01	6.96	7.24	7.48	7.69	8.04	8.30	8.74
Cl2	0.00	53.30	8.19	8.40	8.56	8.70	8.88	8.99	9.12
CO	-26.42	47.21	6.85	7.03	7.19	7.35	7.64	7.89	8.38
CO2	-94.02	51.00	8.98	9.89	10.66	11.29	12.26	12.93	13.84
CCl2	52.00	63.42	11.52	12.17	12.68	13.09	13.67	14.03	14.48
CCl2T	69.03	64.44	11.53	12.18	12.70	13.11	13.70	14.06	14.48
CCl	106.12	53.80	7.71	8.03	8.28	8.46	8.68	8.79	8.91
ClCO2	-55.40	67.48	12.59	14.02	15.14	16.00	17.16	17.84	18.73
CLC*OQ. +	-48.40	81.37	16.31	17.77	18.95	19.89	21.23	22.11	23.33
COCl	-4.00	63.52	10.77	11.24	11.63	11.96	12.47	12.84	13.39
CCl2O	-52.60	67.82	14.27	15.45	16.38	17.10	18.07	18.62	19.25
CCl3	19.00	72.02	15.86	17.00	17.85	18.46	19.17	19.48	19.74
CCl4	-22.90	74.22	19.93	21.51	22.67	23.50	24.46	24.90	25.40

C2Cl⁺	125.92	59.32	11.87	13.71	14.52	14.77	14.76	14.91	
ClC.*C*O⁺	30.90	68.30	15.29	16.90	18.03	18.79	19.60	19.92	20.41
C2Cl₂	50.10	65.02	15.76	16.82	17.65	18.30	19.19	19.71	20.30
CCl₂CO⁺	-23.76	72.38	18.73	20.71	22.14	23.14	24.27	24.75	25.33
C2Cl₃	53.00	79.12	19.29	20.83	22.01	22.89	24.01	24.59	25.23
Cl₂C*CClO⁺	-15.86	83.78	21.57	23.18	24.51	25.60	27.22	28.30	29.81
C.Cl₂Cl*O⁺	-26.70	83.48	22.09	24.43	26.16	27.39	28.83	29.49	30.20
Cl₂C*CClOO⁺	11.48	90.52	25.21	27.96	30.03	31.56	33.47	34.46	35.65
C.*OLKT⁺	-16.16	78.93	22.88	24.65	26.02	27.06	28.41	29.16	30.00
CCL*OLKT⁺	-68.73	85.74	27.28	29.25	30.74	31.85	33.27	34.11	35.38
L₂V.CClO⁺	6.36	91.15	25.66	27.92	29.70	31.08	32.94	34.03	35.37
C₂Cl₃C.*O⁺	-5.18	87.10	25.71	28.78	31.06	32.70	34.64	35.51	36.31
C₂Cl₄	-3.40	81.42	22.42	25.00	26.98	28.46	30.30	31.19	31.85
C₂Cl₃CClO⁺	-51.73	96.42	30.32	33.22	35.40	37.02	39.04	40.09	41.35
C₂Cl₅	7.50	92.22	27.77	30.77	32.94	34.43	36.07	36.70	37.33
C₂Cl₆	-33.80	95.12	32.50	35.38	37.53	39.09	40.97	41.87	42.85
C₃Cl₅⁺	20.52	108.02	34.72	37.29	39.07	40.23	41.37	41.73	42.27
C₃Cl₅O⁺	-3.06	106.25	2.77	14.24	23.83	31.65	42.58	48.25	48.64
C₃Cl₅Q⁺	-3.35	116.60	41.04	42.56	44.11	45.63	48.41	50.65	53.53
C₃Cl₆⁺	-20.48	103.72	35.03	37.62	39.70	41.36	43.71	45.16	46.92
L₄C.CCClO⁺	-33.53	107.50	35.65	38.82	41.15	42.81	44.75	45.65	46.72
C₄Cl₂⁺	103.46	78.14	22.04	23.71	25.09	26.23	27.94	29.09	30.67
C₄Cl₃.S⁺	96.81	89.36	25.93	28.85	30.99	32.50	34.25	35.04	35.95
C₄Cl₃NV⁺	103.73	89.01	26.29	28.45	30.17	31.52	33.38	34.46	35.67

L3VK.T⁺	24.40	93.77	34.73	35.73	36.83	37.97	40.15	41.98	44.20
LC.*CLKT⁺	32.33	92.73	150.81	174.42	191.60	203.64	216.77	221.37	224.95
L2V.LKT⁺	25.56	92.10	32.31	35.26	37.37	38.82	40.41	41.07	41.93
C4CL4⁺	47.14	9.84	30.37	33.28	35.45	37.03	38.95	39.92	41.17
C4CL4A⁺	56.90	90.81	29.56	33.13	35.79	37.74	40.10	41.25	42.54
L3VLC*C*O⁺	-23.59	98.64	37.02	39.92	42.06	43.62	45.49	46.42	47.58
C4CL5.S⁺	39.84	102.95	34.65	38.43	41.17	43.09	45.28	46.25	47.51
C4CL5.N⁺	49.31	103.41	50.42	52.47	54.50	56.45	59.92	62.62	65.68
L4C.CLKT⁺	-3.79	112.12	39.68	43.45	46.20	48.15	50.37	51.37	52.56
L5VCC.*O⁺	-11.49	115.07	38.87	41.69	43.92	45.67	48.10	49.60	51.57
L2VO.VL3⁺	-12.34	109.50	37.14	40.96	43.82	45.93	48.59	50.07	52.28
L3VVL2O. +	-23.54	110.27	43.62	44.51	45.83	47.43	50.91	54.05	57.83
SC4CL5Q. +	12.60	121.00	42.23	45.94	48.73	50.79	53.42	54.93	57.19
NC4CL5Q. +	12.02	122.14	45.39	48.49	50.83	52.56	54.76	56.00	57.75
O*COC.L4V⁺	-76.71	118.90	38.39	42.71	45.98	48.41	51.50	53.17	55.43
L5VO*COC. +	-69.59	124.48	40.49	43.99	46.78	48.99	52.09	53.97	56.27
1,3-C4CL6⁺	-6.61	106.57	39.36	43.23	46.10	48.19	50.69	51.90	53.33
C4CL7.P⁺	5.19	123.70	43.68	47.98	51.12	53.35	55.89	57.03	58.39
C4CL7.S⁺	-0.40	117.02	42.07	46.11	49.29	51.76	55.08	56.96	58.87

ANNEXES
CHAPITRE IV

ANNEXE IV.A : tableaux de résultats (oxydation thermique du dichlorométhane)

	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s	2,5 s	3 s
CH₂Cl₂	1273	1170	1035	972	876	820
trans-C₂H₂Cl₂	1	2,4	3,5	4,9	5,7	7,3
cis-C₂H₂Cl₂	1,3	2,9	4,4	5,7	7,1	8,5
C₂HCl₃	7,2	17,8	26,6	39,3	48	60,9
COCl₂	7,5	18,3	29,2	43,1	57,3	79,2
HCl	37	116	193	254	390	526
Cl₂	0	0	0	0	0	0
CO	10	30	50	80	110	130
CO₂	0	0	10	20	30	40
[C]/[C]₀	1	0,958	0,960	0,977	0,952	0,951
[Cl]/[Cl]₀	0,986	0,969	0,972	0,974	0,967	0,988

Concentrations (en ppmV) des principales espèces issues de l'oxydation thermique du dichlorométhane et bilans carbone et chlore à 700°C

	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s	2,5 s	3 s
CH₂Cl₂	1029	840	758	608	382	209
trans-C₂H₂Cl₂	2,4	5	8,2	11	11,9	14,4
cis-C₂H₂Cl₂	3	6,1	9,7	13	14,2	16,8
C₂HCl₃	17	37	63	72	103	126
COCl₂	16	36	65	112	154	260
HCl	146	316	515	803	1018	1236
Cl₂	0	0	0	0	0	1
CO	20	80	140	200	290	360
CO₂	10	20	30	40	60	70
[C]/[C]₀	0,897	0,844	0,929	0,934	1,02	0,977
[Cl]/[Cl]₀	0,912	0,867	0,959	1,017	0,974	1,054

Concentrations (en ppmV) des principales espèces issues de l'oxydation thermique du dichlorométhane et bilans carbone et chlore à 725°C

	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s	2,5 s	3 s
CH₂Cl₂	1012	781	593	392	131	0
trans-C₂H₂Cl₂	3,8	6,8	9,6	12,1	12,8	0
cis-C₂H₂Cl₂	4,5	8,2	11,3	14	14,7	0
C₂HCl₃	25,6	50	74	96	113	0
COCl₂	22	54	95	151	257	448
HCl	212	55	812	1082	1365	1531
Cl₂	0	0	0	0	3	121
CO	60	130	220	320	440	650
CO₂	10	20	40	50	70	150
[C]/[C]₀	0,931	0,879	0,908	0,927	0,945	0,99
[Cl]/[Cl]₀	0,942	0,928	0,978	1,005	1,006	1,059

Concentrations (en ppmV) des principales espèces issues de l'oxydation thermique du dichlorométhane et bilans carbone et chlore à 735°C

	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s	2,5 s	3 s
CH₂Cl₂	843	644	293	0	0	0
trans-C₂H₂Cl₂	5,5	11,7	13,6	0	0	0
cis-C₂H₂Cl₂	6,7	13,5	15,8	0	0	0
C₂HCl₃	37,1	84	105	0	0	0
COCl₂	38	90	153	471	343	262
HCl	390	824	1348	1558	1582	1573
Cl₂	0	0	2	141	251	253
CO	110	230	360	630	710	750
CO₂	20	40	90	160	180	210
[C]/[C]₀	0,884	0,997	0,93	0,953	0,973	0,964
[Cl]/[Cl]₀	0,912	1,058	1,045	1,051	1,093	1,027

Concentrations (en ppmV) des principales espèces issues de l'oxydation thermique du dichlorométhane et bilans carbone et chlore à 750°C

	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s	2,5 s	3 s
CH₂Cl₂	568	0	0	0	0	0
trans-C₂H₂Cl₂	10	0	0	0	0	0
cis-C₂H₂Cl₂	11,8	0	0	0	0	0
C₂HCl₃	66	13	0	0	0	0
COCl₂	105	442	331	192	108	54
HCl	988	1559	1563	1597	1563	1547
Cl₂	4	133	328	417	487	484
CO	260	680	760	800	880	810
CO₂	40	110	160	230	300	440
[C]/[C]₀	0,92	0,961	0,993	0,998	1,024	1,045
[Cl]/[Cl]₀	0,969	1,049	1,144	1,105	1,108	1,061

Concentrations (en ppmV) des principales espèces issues de l'oxydation thermique du dichlorométhane et bilans carbone et chlore à 775°C

	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s	2,5 s	3 s
CH₂Cl₂	37	0	0	0	0	0
trans-C₂H₂Cl₂	5,6	0	0	0	0	0
cis-C₂H₂Cl₂	7,1	0	0	0	0	0
C₂HCl₃	53	0	0	0	0	0
COCl₂	399	164	69	27	10	6
HCl	1428	1617	1561	1579	1555	1609
Cl₂	76	397	494	517	535	519
CO	640	830	820	790	730	620
CO₂	120	200	290	400	500	630
[C]/[C]₀	1,046	0,961	0,963	0,918	0,968	0,911
[Cl]/[Cl]₀	1,038	0,998	1,097	1,005	1,033	0,964

Concentrations (en ppmV) des principales espèces issues de l'oxydation thermique du dichlorométhane et bilans carbone et chlore à 800°C

	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s	2,5 s	3 s
CH₂Cl₂	0	0	0	0	0	0
trans-C₂H₂Cl₂	0	0	0	0	0	0
cis-C₂H₂Cl₂	0	0	0	0	0	0
C₂HCl₃	0	0	0	0	0	0
COCl₂	238	40	11	3	0	0
HCl	1507	1512	1588	1659	1685	1637
Cl₂	384	505	551	434	503	460
CO	850	860	750	670	620	560
CO₂	200	320	450	520	590	630
[C]/[C]₀	0,967	0,963	0,960	0,965	0,955	0,958
[Cl]/[Cl]₀	1,033	1,027	1,075	1,025	1,062	1,029

Concentrations (en ppmV) des principales espèces issues de l'oxydation thermique du dichlorométhane et bilans carbone et chlore à 825°C

	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s	2,5 s	3 s
CH₂Cl₂	0	0	0	0	0	0
trans-C₂H₂Cl₂	0	0	0	0	0	0
cis-C₂H₂Cl₂	0	0	0	0	0	0
C₂HCl₃	0	0	0	0	0	0
COCl₂	77	9	0	0	0	0
HCl	1548	1625	1661	1680	1656	1653
Cl₂	473	492	40+6	417	386	388
CO	890	730	640	530	470	420
CO₂	280	490	600	630	710	730
[C]/[C]₀	0,973	0,985	1,005	0,954	0,999	0,973
[Cl]/[Cl]₀	1,033	1,052	1,002	1,034	1,028	1,028

Concentrations (en ppmV) des principales espèces issues de l'oxydation thermique du dichlorométhane et bilans carbone et chlore à 850°C

	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s	2,5 s	3 s
CH₂Cl₂	0	0	0	0	0	0
trans-C₂H₂Cl₂	0	0	0	0	0	0
cis-C₂H₂Cl₂	0	0	0	0	0	0
C₂HCl₃	0	0	0	0	0	0
COCl₂	27	0	0	0	0	0
HCl	1510	1667	1673	1635	1652	1619
Cl₂	552	477	423	384	380	375
CO	810	630	550	490	410	370
CO₂	420	570	670	770	850	890
[C]/[C]₀	0,984	0,961	0,960	1,046	1,018	1,045
[Cl]/[Cl]₀	1,044	1,05	0,991	0,997	0,975	0,982

Concentrations (en ppmV) des principales espèces issues de l'oxydation thermique du dichlorométhane et bilans carbone et chlore à 875°C

	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s	2,5 s	3 s
CH₂Cl₂	0	0	0	0	0	0
trans-C₂H₂Cl₂	0	0	0	0	0	0
cis-C₂H₂Cl₂	0	0	0	0	0	0
C₂HCl₃	0	0	0	0	0	0
COCl₂	13	0	0	0	0	0
HCl	1650	1657	1696	1677	1681	1667
Cl₂	524	443	417	407	388	380
CO	750	560	450	340	280	220
CO₂	500	690	810	890	960	970
[C]/[C]₀	1,001	0,993	0,992	0,978	1,007	0,997
[Cl]/[Cl]₀	1,08	1,01	0,996	0,99	0,998	1,017

Concentrations (en ppmV) des principales espèces issues de l'oxydation thermique du dichlorométhane et bilans carbone et chlore à 900°C

ANNEXE IV.B :

Mécanisme chimique proposé pour décrire l'oxydation thermique du dichlorométhane dans l'air (351 réactions, 107 espèces)

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

Unités : A_i (mol., cm³, s), E_i (cal/mol)

REACTIONS	A_i	n_i	E_i	références
1. CH ₂ Cl ₂ = CHCl + HCl	5.28E+32	-5.7	77930.0	a
2. CH ₂ Cl ₂ = CH ₂ Cl + Cl	9.42E+35	-6.3	83580.0	a
3. CHCl ₂ + H = CH ₂ Cl ₂	4.81E+26	-4.8	3180.0	a
4. CH ₂ Cl ₂ + H = CH ₂ Cl + HCl	1.08E+13	0	6100.0	b
5. CH ₂ Cl ₂ + Cl = CHCl ₂ + HCl	5.00E+13	0	2900.0	b
6. CH ₂ Cl ₂ + Cl = CH ₂ Cl + Cl ₂	1.00E+14	0	21400.0	b
7. CHCl + CH ₂ Cl ₂ = CH ₂ ClCHCl ₂	1.18E+36	-8.0	8089.0	c
8. CHCl + CH ₂ Cl ₂ = CH ₂ CCl ₂ + HCl	4.26E+13	-0.7	4680.0	c
9. CHCl + CH ₂ Cl ₂ = CHCl ₂ CH ₂ + Cl	1.25E+06	1.9	4420.0	c
10. CHCl + CH ₂ Cl ₂ = CHClCHCl + HCl	1.91E+14	-0.7	4690.0	c
11. CHCl + CH ₂ Cl ₂ = CH ₂ ClCHCl + Cl	5.32E+08	1.0	3782.0	c
12. CH ₂ Cl + CH ₂ Cl ₂ = CH ₃ Cl + CHCl ₂	6.30E+11	0	15500.0	d
13. CHCl ₃ = CHCl ₂ + Cl	1.03E+34	-6.2	78820.0	a
14. CHCl ₃ = CCl ₂ + HCl	7.95E+32	-6.0	60060.0	a
15. CHCl ₃ + CHCl ₂ = CCl ₃ + CH ₂ Cl ₂	1.90E+09	0	6400.0	b
16. CHCl ₃ + H = CHCl ₂ + HCl	8.34E+12	0	5600.0	e
17. CHCl ₃ + Cl = CCl ₃ + HCl	1.60E+13	0	3300.0	e
18. CHCl ₃ + Cl = Cl ₂ + CHCl ₂	1.00E+14	0	21000.0	b
19. CH ₂ Cl + CH ₂ Cl = CH ₂ ClCH ₂ Cl	5.74E+42	-9.8	7242.0	c
20. CH ₂ Cl + CH ₂ Cl = CH ₂ ClCH ₂ + Cl	7.69E+13	-0.3	2313.0	c
21. CH ₂ Cl + CH ₂ Cl = C ₂ H ₃ Cl + HCl	4.21E+22	-3.0	3780.0	c
22. CH ₂ Cl + CHCl ₂ = CH ₂ ClCHCl ₂	7.64E+44	-10.6	8059.0	c
23. CH ₂ Cl + CHCl ₂ = CH ₂ ClCHCl + Cl	1.24E+18	-1.8	3418.0	c
24. CH ₂ Cl + CHCl ₂ = CHClCHCl + HCl	1.22E+37	-7.2	13640.0	c
25. CH ₂ Cl + CHCl ₂ = CHCl ₂ CH ₂ + Cl	1.78E+15	-0.9	3753.0	c
26. CH ₂ Cl + CHCl ₂ = CH ₂ CCl ₂ + HCl	6.10E+18	-2.2	4375.0	c
27. CHCl ₂ + CHCl ₂ = CHCl ₂ CHCl ₂	2.48E+39	-8.6	7631.0	c
28. CHCl ₂ + CHCl ₂ = CHCl ₂ CHCl + Cl	6.62E+17	-1.6	7345.0	c

29. $\text{CHCl}_2 + \text{CHCl}_2 = \text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{HCl}$	6.72E+35	-7.1	13210.0	f
30. $\text{CHCl} + \text{CHCl} = \text{CHClCHCl}$	2.68E+26	-5.5	3000.0	c
31. $\text{CHCl} + \text{CHCl} = \text{C}_2\text{HCl} + \text{HCl}$	1.33E+14	-0.6	470.0	c
32. $\text{CHCl} + \text{CHCl} = \text{CHCHCl} + \text{Cl}$	9.03E+10	0.4	-240.0	c
33. $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	1.61E+20	-2.2	57512.0	a
34. $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} = \text{CH}_2\text{ClCH}_2 + \text{Cl}$	1.36E+39	-7.6	84586.0	a
35. $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2 = \text{CH}_2\text{ClCHCl} + \text{Cl}$	9.45E+51	-11.6	82821.0	a
36. $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2 = \text{CHClCHCl} + \text{HCl}$	1.36E+30	-5.2	59759.0	a
37. $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2 = \text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{HCl}$	6.75E+31	-5.9	63367.0	a
38. $\text{CH}_2\text{ClCHCl}_2 = \text{CHCl}_2\text{CH}_2 + \text{Cl}$	5.81E+53	-12.1	88114.0	a
39. $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2 = \text{C}_2\text{HCl}_3 + \text{HCl}$	9.81E+15	-0.8	59854.0	a
40. $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2 = \text{CHCl}_2\text{CHCl} + \text{Cl}$	1.92E+36	-6.8	77946.0	a
41. $\text{CH}_2\text{ClCH}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}$	1.90E+35	-7.6	24900.0	a
42. $\text{CH}_2\text{ClCHCl} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{Cl}$	5.36E+37	-8.3	27077.0	a
43. $\text{CHCl}_2\text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{Cl}$	1.48E+25	-4.7	20717.0	a
44. $\text{CHCl}_2\text{CHCl} = \text{CHClCHCl} + \text{Cl}$	3.84E+35	-7.7	23308.0	a
45. $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2 = \text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{Cl}$	3.13E+37	-8.1	27055.0	a
46. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl}$	7.64E+33	-6.3	72516.0	a
47. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{Cl}$	5.15E+45	-10.0	100436.0	a
48. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{Cl} = \text{CHCHCl} + \text{HCl}$	5.00E+13	0	7000.0	g
49. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{Cl} = \text{CH}_2\text{CCl} + \text{HCl}$	3.00E+13	0	5500.0	e
50. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCl}$	1.00E+13	0	6500.0	e
51. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{H} = \text{CH}_2\text{ClCH}_2$	8.25E+09	-0.1	3524.0	c
52. $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}$	2.92E+13	-0.1	5900.0	c
53. $\text{CH}_2\text{CCl}_2 = \text{C}_2\text{HCl} + \text{HCl}$	2.62E+30	-5.1	76515.0	a
54. $\text{CH}_2\text{CCl}_2 = \text{CH}_2\text{CCl} + \text{Cl}$	4.41E+49	-10.9	95808.0	a
55. $\text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{H} = \text{CH}_2\text{CCl} + \text{HCl}$	1.20E+13	0	5500.0	h
56. $\text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{H} = \text{CHCl}_2\text{CH}_2$	7.43E+14	-1.2	6087.0	e
57. $\text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{Cl}$	4.63E+14	-0.6	7257.0	e
58. $\text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{H} = \text{CCl}_2\text{CH} + \text{H}_2$	1.58E+13	0	6000.0	h
59. $\text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{Cl} = \text{CCl}_2\text{CH} + \text{HCl}$	2.00E+13	0	7000.0	h
60. $\text{CHClCHCl} = \text{C}_2\text{HCl} + \text{HCl}$	4.79E+27	-4.3	74528.0	c
61. $\text{CHClCHCl} = \text{CHCHCl} + \text{Cl}$	2.81E+48	-10.8	97688.0	c
62. $\text{CHClCHCl} + \text{HCl} = \text{CH}_2\text{CCl}_2 + \text{HCl}$	1.45E+03	2.7	49060.0	a
63. $\text{CHClCHCl} + \text{HCl} = \text{CHCl}_2\text{CH}_2 + \text{Cl}$	7.78E+20	-1.9	69776.0	a
64. $\text{CHClCHCl} + \text{HCl} = \text{CH}_2\text{ClCHCl} + \text{Cl}$	6.77E+18	-1.5	64960.0	a
65. $\text{CHClCHCl} + \text{H} = \text{CHCHCl} + \text{HCl}$	1.20E+13	0	6000.0	a
66. $\text{CHClCHCl} + \text{H} = \text{CH}_2\text{ClCHCl}$	2.78E+17	-2.6	5455.0	a
67. $\text{CHClCHCl} + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} + \text{Cl}$	3.64E+13	0	5831.0	i
68. $\text{CHClCHCl} + \text{Cl} = \text{CHClCCl} + \text{HCl}$	2.50E+13	0	7000.0	e
69. $\text{C}_2\text{HCl}_3 = \text{CHClCCl} + \text{Cl}$	2.81E+46	-10.0	92118.0	c

70. $C_2HCl_3 = CCl_2CH + Cl$	2.76E+49	-11.3	95358.0	c
71. $C_2HCl_3 = C_2Cl_2 + HCl$	8.28E+26	-4.1	74822.0	c
72. $C_2HCl_3 + Cl = C_2Cl_3 + HCl$	1.70E+13	0	7000.0	e
73. $C_2HCl_3 + H = CH_2ClCCl_2$	5.70E+16	-2.3	5325.0	a
74. $C_2HCl_3 + H = CHCl_2CHCl$	1.76E+15	-2.2	5950.0	a
75. $C_2HCl_3 + H = CH_2CCl_2 + Cl$	1.63E+13	0	5814.0	a
76. $C_2HCl_3 + H = CHClCHCl + Cl$	7.16E+12	0	6504.0	a
77. $C_2HCl_3 + H = CHClCCl + HCl$	1.20E+13	0	4500.0	e
78. $C_2HCl_3 + H = CCl_2CH + HCl$	1.00E+13	0	5500.0	e
79. $C_2HCl + H = HCl + C_2H$	1.00E+13	0	17030.0	h
80. $C_2HCl + H = C_2H_2 + Cl$	2.00E+13	0	2100.0	h
81. $C_2HCl + Cl = HCl + C_2Cl$	8.00E+13	0	23800.0	e
82. $CH_2CCl = C_2HCl + H$	8.03E+39	-8.5	53853.0	c
83. $CHClCCl = C_2HCl + Cl$	4.23E+33	-7.1	26965.0	c
84. $CCl_2CH = C_2HCl + Cl$	5.03E+30	-6.3	21780.0	c
85. $CHCHCl = C_2H_2 + Cl$	7.50E+28	-5.8	21471.0	c
86. $C_2Cl_3 = C_2Cl_2 + Cl$	1.72E+32	-6.7	25456.0	c
87. $H + Cl + M = HCl + M$	7.20E+21	-2.0	0	e
88. $H + H + M = H_2 + M$	6.52E+17	-1.0	0	j
N ₂ Enhanced by 1.000E+00				
89. $H + HCl = H_2 + Cl$	2.30E+13	0	3500.0	b
90. $H + Cl_2 = HCl + Cl$	8.59E+13	0	1170.0	k
91. $Cl + Cl + M = Cl_2 + M$	4.01E+16	0	-995.3	e
92. $CH_3Cl + Cl = CH_2Cl + HCl$	3.20E+13	0	3100.0	b
93. $CH_3Cl + Cl = CH_3 + Cl_2$	1.00E+14	0	25000.0	b
94. $CH_3Cl + O = CH_2Cl + OH$	1.56E+13	0.3	11266.0	l
95. $CH_3Cl + OH = CH_2Cl + H_2O$	1.74E+10	0.9	2890.0	m
96. $CH_3Cl + O_2 = CH_2Cl + HO_2$	4.00E+13	0	52600.0	h
97. $CH_3Cl + HO_2 = CH_2Cl + H_2O_2$	9.00E+10	0	8500.0	h
98. $CH_2Cl_2 + O = CHCl_2 + OH$	6.62E+06	2.0	5710.0	e
99. $CH_2Cl_2 + OH = CHCl_2 + H_2O$	2.64E+09	1.1	1526.0	m
100. $CH_2Cl_2 + O_2 = CHCl_2 + HO_2$	4.00E+13	0	50800.0	e
101. $CH_2Cl_2 + HO_2 = CHCl_2 + H_2O_2$	6.00E+10	0	15300.0	e
102. $CHCl_3 + O = CCl_3 + OH$	1.14E+13	0.2	9400.0	e
103. $CHCl_3 + OH = CCl_3 + H_2O$	3.00E+07	1.5	516.0	m
104. $CHCl_3 + O_2 = CCl_3 + HO_2$	2.00E+13	0	46700.0	e
105. $CHCl_3 + HO_2 = CCl_3 + H_2O_2$	2.25E+12	0	14700.0	e
106. $CH_2Cl + O_2 = CH_2ClOO$	3.25E+30	-6.4	4135.0	c
107. $CH_2Cl + O_2 = CH_2ClO + O$	1.15E+24	-3.5	34427.0	c
108. $CH_2Cl + O_2 = CH_2O + ClO$	1.88E+11	0.2	85886.0	c

109. CH ₂ Cl + O ₂ = CHClO + OH	7.33E+13	-0.4	24786.0	c
110. CH ₂ Cl + HO ₂ = CH ₂ ClO + OH	1.14E+13	-0.1	74.0	c
111. CH ₂ Cl + HO ₂ = CHClO+H ₂ O	1.35E+04	2.1	-532.0	c
112. CH ₂ Cl + HO ₂ =CH ₂ ClOOH	3.33E+22	-4.2	2230.0	c
113. CH ₂ Cl + ClO = CH ₂ ClO + Cl	1.34E+11	0.4	-672.0	c
114. CH ₂ Cl + ClO = CHClO + HCl	4.60E+14	-0.7	1053.0	c
115. CH ₂ Cl + O = CH ₂ O + Cl	3.49E+16	-1.0	914.0	c
116. CH ₂ Cl + O = CHO + HCl	2.77E+09	1.1	-724.0	c
117. CH ₂ Cl + OH = CH ₂ O + HCl	3.38E+14	-0.5	444.0	c
118. CH ₂ Cl + OH = CH ₂ OH + Cl	7.31E+05	2.0	-386.0	c
119. CH ₂ Cl + CH ₂ O = CH ₃ Cl + CHO	5.50E+03	2.8	5860.0	c
120. CHCl ₂ + O ₂ = CHClO + ClO	1.84E-01	3.5	9660.0	c
121. CHCl ₂ + O ₂ = CHCl ₂ OO	1.00E+23	-4.7	1235.0	c
122. Cl + CHCl ₂ OO = ClO + CHCl ₂ O	4.63E+13	0	0	c
123. CHCl ₂ + O ₂ = CHCl ₂ O + O	1.41E+10	0.2	37117.0	c
124. CHCl ₂ + O ₂ = COCl ₂ + OH	2.21E-01	3.5	25918.0	c
125. CHCl ₂ + HO ₂ = CHCl ₂ O + OH	2.02E+13	-0.2	200.0	c
126. CHCl ₂ + HO ₂ = COCl ₂ + H ₂ O	6.51E+05	1.6	-350.0	c
127. CHCl ₂ + ClO = CHCl ₂ O + Cl	9.68E+10	0.4	-400.0	c
128. CHCl ₂ + ClO = COCl ₂ + HCl	1.65E+15	-0.9	900.0	c
129. CHCl ₂ + O = CHClO + Cl	3.63E+13	-0.1	98.0	c
130. CHCl ₂ + O = CClO + HCl	2.03E+06	1.7	-1032.0	c
131. CHCl ₂ + OH = CHClO + HCl	8.39E+14	-0.7	616.0	c
132. CHCl ₂ + OH = CHClOH + Cl	2.09E+05	2.1	-316.0	c
133. CHCl + O = CO + HCl	7.65E+08	0.9	-500.0	c
134. CHCl + O = CHO + Cl	4.95E+13	0	10.0	c
135. CHCl + OH = CH ₂ O + Cl	1.10E+09	0.3	-89.0	c
136. CHCl + OH = CHO + HCl	3.20E+09	0.6	-422.0	c
137. CHCl + OH = CHClO + H	6.35E+12	-0.3	307.0	c
138. CHCl + O ₂ = CHClO + O	3.21E+11	0	4.0	c
139. CHCl ₂ O + OH = COCl ₂ + H ₂ O	6.51E+05	1.6	-350.0	n
140. CHCl ₂ O + O ₂ = COCl ₂ + HO ₂	1.00E+13	0	7165.0	n
141. CHCl ₂ O + Cl = COCl ₂ + HCl	1.65E+15	-0.9	900.0	n
142. C ₂ H ₃ Cl + OH = CHCHCl + H ₂ O	1.00E+00	0	5800.0	i
143. C ₂ H ₃ Cl + OH = CH ₂ CCl + H ₂ O	5.00E+12	0	5300.0	i
144. C ₂ H ₃ Cl + OH = CH ₂ CHOH + Cl	1.44E+22	-2.7	5210.0	h
145. C ₂ H ₃ Cl + OH = CH ₃ + CHClO	3.13E+07	0.9	9390.0	h
146. C ₂ H ₃ Cl + OH = CH ₃ CHO + Cl	3.91E+13	-1.0	10370.0	h
147. C ₂ H ₃ Cl + O = CH ₂ CHClO	2.65E+32	-7.1	5960.0	h
148. C ₂ H ₃ Cl + O = CH ₂ + CHClO	5.01E+12	-0.2	1650.0	h
149. C ₂ H ₃ Cl + O = CHCHCl + OH	6.02E+07	1.6	7190.0	e

150. $C_2H_3Cl + O = CH_2CCl + OH$	3.00E+07	1.6	6190.0	e
151. $C_2H_3Cl + O_2 = CHCHCl + HO_2$	1.40E+13	0	57400.0	h
152. $C_2H_3Cl + O_2 = CH_2CCl + HO_2$	1.10E+13	0	56000.0	h
153. $C_2H_3Cl + ClO = CH_2Cl + CHClO$	1.00E+12	0	0	h
154. $CH_2CCl_2 + OH = CH_2CCl_2OH$	1.41E+30	-6.5	5020.0	h
155. $CH_2CCl_2 + OH = CH_2CClOH + Cl$	2.56E+13	-0.5	2000.0	h
156. $CH_2CCl_2 + OH = CH_3CClO + Cl$	1.21E+05	1.1	11800.0	h
157. $CH_2CCl_2 + OH = CH_3 + COCl_2$	4.23E+03	1.8	11690.0	h
158. $CH_2CCl_2 + OH = CH_2OHCCl_2$	6.79E+09	0	-6100.0	h
159. $CH_2CCl_2 + OH = CHCl_2CH_2O$	1.64E+05	0	5800.0	h
160. $CH_2CCl_2 + OH = CHCl_2 + CH_2O$	1.72E+10	0	12100.0	h
161. $CH_2CCl_2 + OH = CCl_2CH + H_2O$	1.00E+13	0	5800.0	h
162. $CH_2CCl_2 + O_2 = CCl_2CH + HO_2$	1.06E+13	0	61600.0	h
163. $CH_2CCl_2 + O = CH_2CCl_2O$	1.58E+15	-2.9	2910.0	h
164. $CH_2CCl_2 + O = CH_2 + COCl_2$	5.04E+11	0	2000.0	h
165. $CH_2CCl_2 + O = CCl_2CH + OH$	6.02E+07	1.6	7190.0	e
166. $CHClCHCl + O = CHClCCl + OH$	4.58E+14	0	14610.0	e
167. $CHClCHCl + O = CHCl_2 + CHO$	8.50E+11	0	1950.0	e
168. $CHClCHCl + O = Cl + CHClCHO$	8.50E+11	0	1950.0	e
169. $CHClCHCl + OH = CHClCHClOH$	5.56E+16	-3.0	-1053.0	c
170. $CHClCHCl + OH = CHClCHOH + Cl$	1.43E+12	0	-111.0	c
171. $CHClCHCl + OH = H_2O + CHClCCl$	1.00E+13	0	5300.0	c
172. $C_2HCl_3 + OH = CHClCCl_2OH$	2.01E+07	0	-6200.0	o
173. $C_2HCl_3 + OH = CHClCClOH + Cl$	2.89E+12	0	2400.0	o
174. $C_2HCl_3 + OH = CH_2Cl + COCl_2$	5.96E+07	0	14100.0	o
175. $C_2HCl_3 + OH = CHClOHCCl_2$	1.12E+07	0	-6000.0	o
176. $C_2HCl_3 + OH = CCl_2CHOH + Cl$	2.71E+12	0	2200.0	o
177. $C_2HCl_3 + OH = CHCl_2 + CHClO$	1.78E+08	0	15900.0	o
178. $C_2HCl_3 + OH = C_2Cl_3 + H_2O$	3.00E+12	0	5800.0	o
179. $C_2HCl_3 + O = CHClCCl_2O$	9.27E+09	0	600.0	o
180. $C_2HCl_3 + O = CHCl + COCl_2$	3.83E+11	0	4900.0	o
181. $C_2HCl_3 + O = CHClOCCl_2$	1.08E+10	0	-3000.0	o
182. $C_2HCl_3 + O = CHClO + CCl_2$	6.46E+11	0	1000.0	o
183. $C_2HCl_3 + O = C_2Cl_3 + OH$	3.10E+12	0	7000.0	o
184. $C_2HCl_3 + O_2 = C_2Cl_3 + HO_2$	1.10E+12	0	61900.0	o
185. $C_2HCl + OH = CH_2Cl + CO$	2.40E-03	4.0	-2000.0	h
186. $C_2HCl + O = CHCl + CO$	5.10E+06	2.0	1900.0	h
187. $C_2HCl + O = CHCO + Cl$	5.10E+06	2.0	1900.0	h
188. $CH_2CCl + O_2 = C^*CClOO$	8.07E+30	-6.4	3153.0	c
189. $CH_2CCl + O_2 = CH_2CO + ClO$	4.73E+05	1.8	4423.0	c
190. $CH_2CCl + O_2 = C^*CClO. + O$	9.60E+16	-1.3	4015.0	c

191. $\text{CH}_2\text{CCl} + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{HCl} + \text{HO}_2$	1.86E+10	0.6	3627.0	c
192. $\text{CH}_2\text{CCl} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CClO}$	4.56E+20	-2.6	3917.0	c
193. $\text{CHCHCl} + \text{O}_2 = \text{CCl}^*\text{COO}$	3.51E+28	-5.9	1483.0	c
194. $\text{CHCHCl} + \text{O}_2 = \text{ClC}^*\text{CO.} + \text{O}$	1.77E+13	-0.3	3606.0	c
195. $\text{CHCHCl} + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{HCl} + \text{HO}_2$	1.26E+12	0	3546.0	c
196. $\text{CHCHCl} + \text{O}_2 = \text{CHClO} + \text{CHO}$	2.61E+16	-1.2	1776.0	c
197. $\text{CHClCCl} + \text{O}_2 = \text{ClC}^*\text{CClOO}$	9.13E+28	-6.0	1729.0	c
198. $\text{CHClCCl} + \text{O}_2 = \text{CHClCO} + \text{ClO}$	7.03E+04	1.9	5461.0	c
199. $\text{CHClCCl} + \text{O}_2 = \text{ClC}^*\text{CClO.} + \text{O}$	1.01E+12	0.1	3674.0	c
200. $\text{CHClCCl} + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{Cl}_2 + \text{HO}_2$	6.56E+12	-0.2	9911.0	c
201. $\text{CHClCCl} + \text{O}_2 = \text{CHClO} + \text{CClO}$	1.84E+19	-2.1	3122.0	c
202. $\text{CCl}_2\text{CH} + \text{O}_2 = \text{Cl}_2\text{C}^*\text{COO}$	6.11E+25	-5.1	443.0	c
203. $\text{CCl}_2\text{CH} + \text{O}_2 = \text{CCl}_2\text{CO} + \text{OH}$	1.46E+03	2.4	2492.0	c
204. $\text{CCl}_2\text{CH} + \text{O}_2 = \text{Cl}_2\text{C}^*\text{CO.} + \text{O}$	1.03E+13	-0.3	2720.0	c
205. $\text{CCl}_2\text{CH} + \text{O}_2 = \text{COCl}_2 + \text{CHO}$	4.37E+16	-1.4	1956.0	c
206. $\text{CCl}_2 + \text{O}_2 = \text{COCl}_2 + \text{O}$	1.11E+14	-0.7	25548.0	c
207. $\text{CCl}_2 + \text{O}_2 = \text{CClO} + \text{ClO}$	5.45E-01	3.5	30581.0	c
208. $\text{CCl}_2 + \text{ClO} = \text{COCl}_2 + \text{Cl}$	5.00E+13	0	13000.0	e
209. $\text{CCl}_3 + \text{O}_2 = \text{CCl}_3\text{OO}$	3.97E+30	-6.7	2977.0	c
210. $\text{CCl}_3 + \text{O}_2 = \text{COCl}_2 + \text{ClO}$	1.65E+03	2.7	13506.0	c
211. $\text{CCl}_3\text{OO} = \text{COCl}_2 + \text{ClO}$	4.26E+20	-3.5	34176.0	c
212. $\text{CCl}_3 + \text{O} = \text{COCl}_2 + \text{Cl}$	6.19E+13	-0.2	130.0	c
213. $\text{CCl}_3 + \text{OH} = \text{COCl}_2 + \text{HCl}$	1.62E+13	0	-300.0	h
214. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O}_2 = \text{Cl}_2\text{C}^*\text{CClOO}$	1.22E+26	-5.2	520.0	c
215. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O}_2 = \text{CCl}_2\text{CO} + \text{ClO}$	6.20E+02	2.4	3309.0	c
216. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O}_2 = \text{Cl}_2\text{C}^*\text{CClO.} + \text{O}$	1.51E+13	-0.4	2796.0	c
217. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O}_2 = \text{COCl}_2 + \text{CClO}$	9.39E+17	-1.8	2407.0	c
218. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O}_2 = \text{CCl}_3 + \text{CO}_2$	2.10E+01	2.4	3309.0	c
219. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O} = \text{CCl}_2\text{CO} + \text{Cl}$	1.70E+12	0	0	e
220. $\text{C}_2\text{Cl}_3 + \text{O} = \text{CCl}_3 + \text{CO}$	1.30E+13	0	0	e
221. $\text{C}_2\text{Cl}_2 + \text{OH} = \text{Cl} + \text{ClCCOH}$	1.20E+12	0	-140.0	e
222. $\text{C}_2\text{Cl} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{CClO}$	2.50E+12	0	0	e
223. $\text{C}_2\text{Cl} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{CCl}$	2.50E+12	0	0	e
224. $\text{CCl} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{Cl}$	1.00E+13	0	0	e
225. $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	1.34E+14	-0.1	79.0	e
226. $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{OH}$	6.57E+12	0	-24.0	e
227. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OO}$	3.36E+34	-7.4	5960.0	e
228. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	7.89E+14	-0.5	31150.0	e
229. $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	1.58E+11	0	10420.0	e
230. $\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$	9.08E+15	-1.0	2909.0	e

231. CH ₃ + OH = CH ₂ O + H ₂	4.04E+12	-0.5	2839.0	e
232. CH ₃ + OH = CH ₂ OH + H	6.55E+13	-0.3	4619.0	e
233. CH ₃ + OH = CH ₃ O + H	5.61E+12	-0.2	12444.0	e
234. CH ₃ + HO ₂ = CH ₃ O + OH	2.00E+13	0	0	p
235. CH ₃ + ClO = CH ₃ O + Cl	3.33E+11	0.5	30.0	i
236. CH ₃ + ClO = CH ₂ O + HCl	3.47E+18	-1.8	2070.0	i
237. CH ₂ S + O ₂ = CO + OH + H	3.00E+13	0	0	q
238. CH ₃ O + O ₂ = CH ₂ O + HO ₂	1.00E+13	0	7170.0	r
239. CH ₃ O + M = CH ₂ O + H + M	1.96E+14	0	25070.0	r
240. CH ₃ O + CO = CO ₂ + CH ₃	1.57E+13	0	11804.0	p
241. CH ₃ O + HO ₂ = CH ₂ O + H ₂ O ₂	3.01E+11	0	0	p
242. CH ₃ O + O = OH + CH ₂ O	6.03E+12	0	0	p
243. CH ₃ O + OH = H ₂ O + CH ₂ O	1.81E+13	0	0	p
244. CH ₃ O + ClO = HOCl + CH ₂ O	2.41E+13	0	0	i
245. CH ₃ O + Cl = HCl + CH ₂ O	4.00E+14	0	0	e
246. CH ₂ O + ClO = CHO + HOCl	6.03E+11	0	4200.0	s
247. CH ₂ O + O = CHO + OH	4.16E+11	0.6	2762.0	e
248. CH ₂ O + OH = CHO + H ₂ O	3.44E+09	1.2	-447.0	j
249. CH ₂ O + HO ₂ = CHO + H ₂ O ₂	1.99E+12	0	11665.0	l
250. CH ₂ O + Cl = CHO + HCl	4.40E+13	0	0	h
251. CH ₂ O = CHO + H	2.54E+28	-5.2	71501.0	e
252. CH ₂ O = H ₂ + CO	2.26E+25	-4.7	81990.0	e
253. CH ₂ O + O ₂ = CHO + HO ₂	2.05E+13	0	38950.0	l
254. CH ₂ O + H = CHO + H ₂	2.29E+10	1.1	3279.0	j
255. CHO + M = H + CO + M	1.87E+17	-1.0	17000.	t
256. CHO + H = CO + H ₂	9.04E+13	0	0	j
257. CHO + O ₂ = CO ₂ + OH	5.45E+14	-1.1	2018.0	e
258. CHO + O ₂ = CO + HO ₂	6.25E+15	-1.1	2018.0	e
259. CHO + O = CO + OH	3.00E+13	0	0	j
260. CHO + OH = CO + H ₂ O	5.00E+13	0	0	r
261. CHO + HO ₂ = CO + H ₂ O ₂	5.00E+12	0	0	q
262. CHO + Cl = CO + HCl	1.50E+13	0	0	e
263. CO + OH = CO ₂ + H	6.32E+06	1.5	-497.0	j
264. CO + HO ₂ = CO ₂ + OH	1.51E+14	0	23648.0	p
265. CO + O ₂ = CO ₂ + O	2.53E+12	0	47693.0	p
266. CO + O + M = CO ₂ + M	6.17E+14	0	3000.0	p
N ₂ Enhanced by 1.000E+00				
CO Enhanced by 3.000E+00				
CO ₂ Enhanced by 7.000E+00				
O ₂ Enhanced by 1.200E+01				
267. H + O ₂ = O + OH	1.99E+14	0	16812.0	j

268. $H + O_2 + M = HO_2 + M$	6.16E+17	-0.8	0	j
N_2 Enhanced by 1.000E+00				
H_2 Enhanced by 3.410E+00				
H_2O Enhanced by 2.530E+00				
269. $H + H_2O = H_2 + OH$	6.19E+07	1.9	18411.0	j
270. $H + OH + M = H_2O + M$	8.34E+21	-2.0	0	j
N_2 Enhanced by 1.000E+00				
H_2O Enhanced by 1.696E+01				
271. $H + O + M = OH + M$	4.71E+18	-1.0	0	p
272. $H + HO_2 = OH + OH$	1.69E+14	0	874.0	p
273. $H + HO_2 = H_2 + O_2$	6.62E+13	0	2126.0	p
274. $H + HOCl = HCl + OH$	9.55E+13	0	7620.0	b
275. $H + H_2O_2 = OH + H_2O$	2.41E+13	0	3974.0	p
276. $H + H_2O_2 = H_2 + HO_2$	4.82E+13	0	7950.0	p
277. $O + O + M = O_2 + M$	1.88E+13	0	-1788.0	p
N_2 Enhanced by 1.000E+00				
278. $O + H_2 = H + OH$	5.12E+04	2.7	6285.0	j
279. $O + H_2O = OH + OH$	4.58E+09	1.3	17100.0	p
280. $O + HO_2 = OH + O_2$	1.75E+13	0	-397.0	p
281. $O + H_2O_2 = HO_2 + OH$	9.63E+06	2.0	3974.0	p
282. $O + HCl = OH + Cl$	6.03E+12	0	6637.0	h
283. $O + HOCl = OH + ClO$	6.03E+12	0	4370.0	s
284. $OH + HO_2 = H_2O + O_2$	1.45E+16	-1.0	0	p
285. $OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$	1.75E+12	0	318.0	p
286. $OH + HCl = Cl + H_2O$	2.45E+12	0	1100.0	p
287. $O_2 + H_2O_2 = HO_2 + HO_2$	5.42E+13	0	39744.0	p
288. $H_2O_2 + M = OH + OH + M$	1.29E+33	-4.9	53247.0	p
289. $H_2O_2 + Cl = HCl + HO_2$	6.62E+12	0	1947.0	q
290. $Cl + HO_2 = HCl + O_2$	1.08E+13	0	-338.0	u
291. $Cl + HOCl = Cl_2 + OH$	1.81E+12	0	260.0	s
292. $Cl + HOCl = HCl + ClO$	1.81E+12	0	258.0	s
293. $CClO = CO + Cl$	1.45E+08	0.3	3774.0	a
294. $Cl + HO_2 = ClO + OH$	2.47E+13	0	894.0	q
295. $HOCl = Cl + OH$	1.76E+20	-3.0	56720.0	i
296. $HOCl = H + ClO$	8.12E+14	-2.1	93690.0	i
297. $ClO + CO = Cl + CO_2$	6.03E+11	0	7352.0	s
298. $ClO + CH_3Cl = CH_2Cl + HOCl$	3.03E+11	0	10700.0	e
299. $ClO + H_2 = HOCl + H$	6.03E+11	0	9539.0	s
300. $CClO + OH = CO + HOCl$	3.30E+12	0	0	h
301. $CClO + OH = CO_2 + HCl$	7.17E+11	0	-117.0	e
302. $CClO + O = CO_2 + Cl$	1.00E+13	0	0	e
303. $CClO + O_2 = CO_2 + ClO$	1.18E+18	-1.8	3451.0	c

304. $\text{CClO} + \text{O}_2 = \text{ClC}^*\text{OQ}$.	1.74E+31	-6.3	5674.0	c
305. $\text{ClC}^*\text{OQ} = \text{CO}_2 + \text{ClO}$	3.14E+32	-6.2	43137.0	a
306. $\text{CClO} + \text{H} = \text{CO} + \text{HCl}$	3.50E+16	-0.8	5000.0	c
307. $\text{CClO} + \text{H} = \text{CHO} + \text{Cl}$	3.90E+09	1.1	-200.0	c
308. $\text{CClO} + \text{Cl} = \text{CO} + \text{Cl}_2$	1.50E+19	-2.2	1500.0	c
309. $\text{COCl}_2 = \text{CClO} + \text{Cl}$	9.25E+30	-5.4	75798.0	a
310. $\text{COCl}_2 = \text{CO} + \text{Cl}_2$	1.68E+21	-3.4	84450.0	a
311. $\text{COCl}_2 + \text{OH} = \text{CClO} + \text{HOCl}$	1.00E+13	0	15000.0	e
312. $\text{COCl}_2 + \text{OH} = \text{HCl} + \text{Cl} + \text{CO}_2$	1.00E+13	0	15000.0	e
313. $\text{COCl}_2 + \text{O} = \text{CClO} + \text{ClO}$	2.00E+13	0	17000.0	e
314. $\text{COCl}_2 + \text{O} = \text{ClCO}_2 + \text{Cl}$	2.00E+13	0	3000.0	e
315. $\text{ClCO}_2 = \text{CO}_2 + \text{Cl}$	5.14E+10	-0.4	6626.0	a
316. $\text{COCl}_2 + \text{H} = \text{CClO} + \text{HCl}$	1.20E+14	0	10400.0	e
317. $\text{COCl}_2 + \text{Cl} = \text{CClO} + \text{Cl}_2$	5.20E+13	0	18500.0	e
318. $\text{CHClO} + \text{H} = \text{CHO} + \text{HCl}$	8.33E+13	0	7400.0	e
319. $\text{CHClO} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{Cl}$	6.99E+14	-0.6	6360.0	a
320. $\text{CHClO} = \text{CHO} + \text{Cl}$	8.86E+29	-5.2	92920.0	a
321. $\text{CHClO} = \text{CO} + \text{HCl}$	1.10E+30	-5.2	92960.0	e
322. $\text{CHClO} + \text{OH} = \text{CClO} + \text{H}_2\text{O}$	7.50E+12	0	1200.0	h
323. $\text{CHClO} + \text{OH} = \text{HCO}_2 + \text{HCl}$	1.98E+07	1.2	-1516.0	c
324. $\text{HCO}_2 = \text{H} + \text{CO}_2$	1.74E12	0.31	32930.	v
325. $\text{CHClO} + \text{O} = \text{CClO} + \text{OH}$	8.80E+12	0	3500.0	h
326. $\text{CHClO} + \text{O}_2 = \text{CClO} + \text{HO}_2$	4.50E+12	0	41800.0	h
327. $\text{CHClO} + \text{Cl} = \text{CClO} + \text{HCl}$	1.25E+13	0	500.0	h
328. $\text{CHClO} + \text{ClO} = \text{CClO} + \text{HOCl}$	3.00E+11	0	7000.0	e
329. $\text{CH}_2\text{ClO} = \text{CHClO} + \text{H}$	1.83E+27	-5.1	21170.0	a
330. $\text{CH}_2\text{ClO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{Cl}$	4.53E+31	-6.4	22560.0	a
331. $\text{CHClCHOH} = \text{HCCOH} + \text{HCl}$	3.60E13	0	26000.0	n
332. $\text{CHClCClOH} = \text{ClCCOH} + \text{HCl}$	3.60E13	0	26000.	n
333. $\text{CCl}_2\text{CHOH} = \text{ClCCOH} + \text{HCl}$	3.60E13	0	26000.	n
334. $\text{HCCOH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CHO}$	1.00E13	0	0.	w
335. $\text{HCCOH} + \text{OH} = \text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E13	0	2630.	w
336. $\text{HCCOH} + \text{Cl} = \text{CHCO} + \text{HCl}$	5.00E13	0	1500.	w
337. $\text{HCCOH} + \text{Cl} = \text{CH}_2\text{Cl} + \text{CO}$	5.00E13	0	3000.	w
338. $\text{Cl}_2\text{C}^*\text{CClO} = \text{C.Cl}_2\text{Cl}^*\text{O}$	1.00E13	0	0.	e
339. $\text{C.Cl}_2\text{Cl}^*\text{O} = \text{CCl}_2\text{CO} + \text{Cl}$	5.00E13	0	34000.	e
340. $\text{C.Cl}_2\text{Cl}^*\text{O} = \text{CO} + \text{CCl}_3$	4.00E12	0	31000.	e
341. $\text{CCl}_2\text{CO} + \text{Cl} = \text{Cl}_2 + \text{ClC}^*\text{C}^*\text{O}$	5.20E13	0	24800.	e
342. $\text{ClC}^*\text{C}^*\text{O} + \text{O}_2 = \text{CClO} + \text{CO}_2$	1.00E12	0	5000	e
343. $\text{CHCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$	1.00E14	0	0.	h
344. $\text{CHCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{CO} + \text{OH}$	1.60E12	0	854.	e
345. $\text{CHCO} + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{CO}$	1.50E14	0	0.	w

346. ClCCOH + OH = H ₂ O + ClCCO	5.00E+12	0	0	e
347. ClCCOH + O = OH + ClCCO	1.00E+13	0	0	e
348. ClCCOH + Cl = HCl + ClCCO	1.00E+13	0	0	e
349. ClCCO + O ₂ = CClO + CO ₂	1.00E+12	0	5000.0	e
350. O + Cl ₂ = ClO + Cl	1.26E+13	0	2800.0	x
351. ClO + O = Cl + O ₂	5.75E+13	0	400.0	x

Références :

a Calculé par Dissoc	n estimé dans ce travail
b [Kerr et Moss, 1981]	o [Won, 1991]
c Calculé par Chemact	p [Tsang et Hampson, 1986]
d analogie à CH ₃ + CH ₂ Cl ₂ = CH ₃ Cl + CH ₂ Cl	q [Atkinson et coll., 1989]
[Ho et coll., 1992a]	r [Warnatz, 1984]
e communiqué par Bozzelli	s [Demore et coll., 1987]
f [Ho et coll., 1992a]	t [Timonen et coll., 1987]
g [Manion et Louw, 1988]	u [Atkinson et coll., 1992]
h [Thomson et coll., 1994]	v [Larson et coll., 1988]
i [Liu et coll., 1987]	w [Karra et Senkan, 1988]
j [Baulch et coll., 1992]	x [Chang et Senkan, 1989]
k [Baulch et coll., 1981]	
l [Ko et coll., 1992]	
m [Taylor et coll., 1993]	

