

Numéro d'ordre : 3224

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LILLE I

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité

Par

Christelle BRIOIS



**ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DES
PROCESSUS DE DEGRADATION THERMIQUE DU
2-CHLOROPHENOL. MECANISMES DE FORMATION DE
« DIOXINES » EN PHASE GAZEUSE.**



Soutenue le 20 décembre 2002, devant le jury composé de :

G. LECLERCQ	Professeur - USTL	Présidente du Jury
L. DELFOSSE	Professeur de l'Université de Mulhouse	Rapporteur
P.M. MARQUAIRE	Chargé de Recherche du CNRS-ENSIC-INPL	Rapporteur
E. FIANI	Ingénieur A.D.E.M.E	Examinateur
C. BAILLET	Ingénieur de Recherche – USTL	Examinatrice
J.-P. SAWERYSYN	Professeur –USTL	Directeur de Thèse

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (U.M.R. C.N.R.S. 8522) dans l'équipe « Combustion des déchets et composés organiques volatils » dirigée par M. Jean-Pierre Saverysyn, Professeur à l'Université de Lille 1. C'est à ce dernier que je tiens tout d'abord à exprimer ma plus profonde reconnaissance pour m'avoir guidé tout au long de ma thèse. De part ses grandes compétences scientifiques sa grande rigueur et sa disponibilité, il m'a permis de mener à terme ce travail. J'aimerais également le remercier pour l'acharnement méticuleux et les heures passées à calculer diverses données cinétiques. Merci également d'être resté optimiste, merci d'avoir su être profondément humain et compréhensif à mon égard surtout dans les moments difficiles. Merci pour tout.

Ma gratitude va également tout naturellement à Mlle Christiane Baillet, Ingénieur de Recherche à l'Université de Lille1, pour m'avoir initié aux joies expérimentales de la recherche et fait profiter de son expérience. Je tiens également à la remercier pour l'aide constante et l'intérêt qu'elle a porté à mon travail ainsi que pour sa douceur et sa gentillesse. Merci aussi d'avoir accepté de participer à mon Jury de Thèse.

Je prie Mme Ginette Leclercq, professeur à l'Université de Lille 1, d'accepter mes plus vifs remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury de Thèse.

Ma gratitude va également à Messieurs Lucien Delfosse, Professeur à l'Université de Mulhouse et Paul-Marie Marquaire, Chargé de Recherche au C.N.R.S. à l'E.N.S.I.C. de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Qu'ils reçoivent ici l'expression de mes plus sincères remerciements.

Je remercie également M. Emmanuel Fiani, Ingénieur A.D.E.M.E., pour avoir suivi ce travail. Je voudrais lui exprimer de vifs remerciements pour sa sympathie et sa gentillesse mais aussi pour son soutien et ses encouragements fort appréciés à l'égard de mon travail.

Je remercie l'ensemble des membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce mémoire.

Je tiens également à remercier M. Louis-René Sochet, Directeur du Laboratoire lors de ma première année de thèse, pour m'avoir accueilli au sein de celui-ci.

Je remercie au même titre M. Jean-François Paudels, Professeur à l'Université de Lille, qui a repris la direction du laboratoire pour son soutien à terminer ce travail dans de bonnes conditions.

Ma gratitude va bien entendu à tout le personnel du laboratoire, aussi bien pour leur disponibilité que pour leur gentillesse, et plus particulièrement à M. Gabriel Maille (Gaby « chtio bello ») pour ses talents inestimables en soufflage de verre, sa rapidité à intervenir et sa jovialité ; M. Jean-Jacques Lédée, le pilier du laboratoire, pour ses multi-compétences et sa maîtrise incontestable à mater n'importe quel virus informatique ; Mlle Mariska Lemenu pour sa gaieté, sa fraîcheur et sa serviabilité ; Mme Béatrice Secrenier pour sa gentillesse et sa bonne humeur ; Mme Valérie Vilain pour sa sympathie et son aide précieuse dans les méandres de l'administration ; M. Patrick Bartier pour sa prévenance et tous les services qu'il est toujours prêt à rendre ; M. Bernard Shoyez pour ses interventions sur divers montages électroniques.

Je tiens à saluer bien amicalement tous les doctorant(e)s et étudiant(e)s du PC2A rencontrer aux cours de ces années, pour leur présence et leur sympathie : Laure Pillier qui m'a soutenu indéfectiblement dans les pires moments de doute et restera à jamais plus qu'une amie, merci ma puce ; Gontrand Leyssens un mec vraiment bien sous ses apparences bourruées ; Coralie Moreau pour sa gaieté communicative, tu m'as manqué cette dernière année de thèse ; Virginie Decottignies pour son dynamisme et sa gentillesse ; Guillaume Vanhore pour les discussions, les joies mais aussi les peines partagées ; Aezki Fadli qui m'a initié aux joies de l'expérimentation ; mais aussi Corinne Schadkowski, Anne Roubaud, Olivier lemaire, Franck Gratpanche, Muriel Mazzuca, Xavier Mercier, Laurent Dupont, Nathalie Gomez, Antoine Thiriez, Nicolas Visez, Eric Delbos, Isabelle Caplain, Corinne Sueur, Yannick Flandrin, Estelle Turpin et les derniers arrivés. Je remercie tout particulièrement Nicolas Visez pour l'aide qu'il m'a apporté dans l'exploitation et la réalisation des dernières expériences.

Je tiens à remercier Christophe pour son écoute et son soutien durant cette période, mes parents et ma sœur. Un grand merci.

REMERCIEMENTS.

Je tiens enfin à exprimer mes sincères remerciements à l'A.D.E.M.E. (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) ainsi qu'à la Région Nord/Pas-de-Calais pour avoir cofinancé ma bourse de thèse. Je voudrais y associer l'U.F. de Béthune au sein duquel j'ai enseigné.

୧୦୩

SOMMAIRE

୧୦୩

ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DES PROCESSUS DE
DEGRADATION THERMIQUE DU 2-CHLOROPHENOL. MECANISMES
DE FORMATION DES « DIOXINES » EN PHASE GAZEUSE.

❧

INTRODUCTION GENERALE p 1

CHAPITRE I

❧

Revue des travaux consacrés aux mécanismes de formation des « dioxines »

❧

I.1. QUE SONT LES « DIOXINES » ? p 3

I.2. LEURS ORIGINES..... p 6

I.3. MECANISMES DE FORMATION..... p 9

 I.3.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE A PARTIR
 DE PRECURSEURS..... p 11

 I.3.1.a. Synthèse homogène..... p 11

 I.3.1.b. Synthèse hétérogène..... p 18

 I.3.1.b.1. La nature du précurseur..... p 20

 A. Les chlorophénols..... p 20

 B. Autres composés organiques..... p 23

 I.3.1.b.2. Influence de la température..... p 25

 I.3.1.b.3. Echelle de temps..... p 26

 I.3.1.b.4. Le lit réactionnel..... p 27

 A. Les cendres volantes..... p 27

 B. Les matrices modèles..... p 28

 C. L'influence du catalyseur..... p 28

 D. Taille des particules..... p 30

I.3.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE « DE-NOVO »	p 31
I.3.2.a. <u>Nature du carbone</u>	p 34
I.3.2.b. <u>Catalyseur- source de chlore</u>	p 36
I.3.2.c. <u>Influence du chlore en phase gazeuse (HCl, Cl₂)</u>	p 37
I.3.2.d. <u>Influence de l'oxygène en phase gazeuse</u>	p 38
I.3.2.e. <u>Influence de H₂O en phase gazeuse</u>	p 39
I.3.2.f. <u>Influence de la température</u>	p 40
I.3.2.g. <u>Influence du temps de réaction</u>	p 40
I.3.3. MODELISATION ET CONTROVERSES.....	p 42
I.3.3.a. <u>Modélisation</u>	p 42
I.3.3.a.1. Synthèse homogène.....	p 42
I.3.3.a.2. Synthèse hétérogène.....	p 44
I.3.3.a.3. Synthèse « De-Novo »	p 46
I.3.3.b. <u>Controverses</u>	p 48
 <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I</u>	 p 51

<h2>CHAPITRE II</h2>

❧

Méthodes expérimentales

❧

<u>II.1. L'ALIMENTATION EN MELANGE 2-CHLOROPHENOL/AIR</u>	p 67
II.1.1. ETUDES EN REACTEUR OUVERT – L'ALIMENTATION EN MELANGE 2- CHLOROPHENOL/AIR	p 67
II.1.1.a. <u>Les réactifs</u>	p 67
II.1.1.b. <u>La méthode d'alimentation</u>	p 68
II.1.1.b.1. Caractéristiques	p 68
II.1.1.b.2. Description	p 69
II.1.1.b.3. Voies de circulation des fluides	p 70

II.1.1.c. <u>Contrôle de la quantité initiale</u>	p 71
II.1.1.c.1. Tests de reproductibilité	p 72
II.1.1.c.2. Vérification de l'étalonnage établi en usine	p 73
II.1.1.d. <u>Conséquences</u>	p 75
II.1.1.d.1. Correction à apporter aux débits initiaux	p 77
II.1.1.d.2. Conséquences sur l'étude	p 77
II.1.1.e. <u>Fonctionnement spécifique lié à l'étude des réactions hétérogènes</u>	p 78
II.1.2. PREPARATION DE LA MATRICE POUR LES ETUDES DE REACTIONS HETEROGENES.....	p 78
II.1.3. ETUDE EN REACTEUR FERME – MELANGE DU PRECURSEUR AVEC LA MATRICE.....	p 79
<u>II.2. TRAITEMENT THERMIQUE</u>	p 79
II.2.1. ETUDES EN REACTEUR OUVERT	p 79
II.2.1.a. <u>Cas de la réaction en phase gazeuse</u>	p 80
II.2.1.a.1. Profils thermiques du four	p 80
II.2.1.a.2. Influence du préchauffage sur les profils thermiques du réacteur.....	p 82
II.2.1.a.3. Le réacteur	p 83
A. <u>Description du réacteur</u>	p 83
B. <u>Principe</u>	p 84
II.2.1.a.4. Lignes de transfert des effluents gazeux	p 87
II.2.1.b. <u>Cas de la réaction en phase hétérogène</u>	p 87
II.2.1.b.1. Profils thermiques du four.....	p 88
II.2.1.b.2. Le réacteur.....	p 89
II.2.2. ETUDE EN REACTEUR FERME (TUBES SCÉLÉES)	p 89
<u>II.3. METHODES ANALYTIQUES</u>	p 89
II.3.1. ETUDES EN PHASE HETEROGENE – EXTRACTION DES PRODUITS DE LA MATRICE	p 90
II.3.2. ANALYSE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS	p 91
II.3.2.a. <u>Identification</u>	p 91
II.3.2.a.1. Protocole de l'étude en phase gazeuse.....	p 93
II.3.2.a.2. Protocole des études en phase hétérogène.....	p 93

II.3.2.b. <u>Quantification</u>	p 94
II.3.2.b.1. Description du dispositif.....	p 94
A. <u>Détecteur à ionisation de flamme : D.I.F.</u>	p 94
B. <u>Détecteur à conductivité thermique : D.C.T.</u>	p 94
C. <u>Configuration d'analyse</u>	p 95
II.3.2.b.2. Protocole de l'étude de la réaction en phase gazeuse (figure II.1)	p 97
II.3.2.b.3. Protocole de l'étude de la réaction en phase hétérogène en réacteur ouvert (figure II.2).....	p 98
II.3.2.b.4. Protocole de l'étude de la réaction hétérogène en réacteur fermé.....	p100
II.3.3. ANALYSE DES OXYDES DE CARBONE (REACTEUR OUVERT)	p100

<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES du chapitre II</u>	p102
---	------

CHAPITRE III



Etude expérimentale de l'oxydation du 2-chlorophénol en phase gazeuse



<u>III.1. ASPECTS GENERAUX</u>	p105
III.1.1. POURQUOI LE CHOIX DU 2-CHLOROPHENOL ?	p105
III.1.2. CARACTERISTIQUES GENERALES DES CHLOROPHENOLS.....	p106
III.1.3. LE 2-CHLOROPHENOL EN PARTICULIER.....	p107
III.1.3.a. <u>Utilisation</u>	p107
III.1.3.b. <u>Propriétés physiques</u>	p108
III.1.3.c. <u>Propriétés chimiques générales</u>	p108
III.1.3.d. <u>Risques toxicologiques</u>	P109
<u>III.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	p109
III.2.1. PYROLYSE ET OXYDATION DES (CHLORO)PHENOLS.....	P109
III.2.2. PYROLYSE ET OXYDATION DES CHLOROBENZENES.....	p113
III.2.3. TABLEAUX RECAPITULATIFS.....	p120

III.3. ETUDE EN PHASE GAZEUSE	p132
III.3.1. ETUDE EXPERIMENTALE PRELIMINAIRE	p132
III.3.1.a. <u>Identification des produits organiques formés</u>	p134
III.3.1.b. <u>Quantification des produits organiques formés</u>	p142
III.3.1.b.1. Nature des composés.....	p142
III.3.1.b.2. Etalonnage des composés.....	p144
III.3.2. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES PRODUITS EN FONCTION DE DIVERS PARAMETRES.....	p145
III.3.2.a. <u>Conditions paramétriques de l'étude</u>	p145
III.3.2.b. <u>Disparition du 2-chlorophénol</u>	p146
III.3.2.c. <u>Profils de concentration des composés organiques identifiés</u>	p147
III.3.2.d. <u>Profils de concentration des oxydes de carbone</u>	p153
III.3.2.e. <u>Bilans en éléments carbone et chlore</u>	p155
III.3.2.e.1. Bilan en élément carbone	p155
III.3.2.e.2. Bilan en élément chlore.....	p158
III.4. ETUDE EN PHASE HETEROGENE	p161
III.4.1. REACTIONS EN TUBES SCELLES : REACTEUR FERME	p161
III.4.1.a. <u>Identification des composés</u>	p163
III.4.1.b. <u>Distribution des composés</u>	p165
III.4.1.b.1. Nature des composés	p165
III.4.1.b.2. Etalonnage	p167
III.4.1.c. <u>Profils de concentrations des produits - Influence du temps de séjour et de la température</u>	p168
III.4.1.c.1. Disparition du 2-chlorophénol	p168
III.4.1.c.2. Profils de concentration des composés quantifiés	p169
III.4.1.c.3. Rendement en espèces organiques formées.....	p174
III.4.2. REACTIONS SUR LIT FIXE EN REACTEUR OUVERT	p175
III.4.2.a. <u>Identification des composés</u>	p176
III.4.2.a.1. Produits présents en phase gazeuse (piégeage).....	p176
III.4.2.a.2. Produits en phase solide	p178
III.4.2.a.3. Comparaison entre les distribution des produits présents en phase gazeuse et en phase solide	p181

III.4.2.b. <u>Distribution des composés observés en phase gazeuse</u>	p182
III.4.2.b.1. Nature des produits gazeux observés en ligne	p182
III.4.2.b.2. Influence du temps d'exposition sur la distribution de produits observés en ligne	p185
<u>III.5. CONCLUSION</u>	p188
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES du chapitre III</u>	p192
<u>ANNEXE A du chapitre III</u>	p199
<u>ANNEXE B du chapitre III</u>	p201
<u>ANNEXE C du chapitre III</u>	p203

CHAPITRE IV



Modélisation de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse



<u>IV.1. METHODOLOGIE DE LA MODELISATION</u>	p207
IV.1.1. LE COMPILATEUR CHIMIQUE CHEMKIN-II.....	p207
IV.1.1.a. <u>Structure de CHEMKIN-II</u>	p207
IV.1.1.b. <u>La base de données thermodynamiques</u>	p208
V.1.1.b.1. Formalisme employé par CHEMKIN-II	p209
IV.1.1.b.2. Ecriture des données thermodynamiques dans la base	p210
IV.1.1.b.3. Où trouver ces données thermodynamiques ?.....	p210
IV.1.1.c. <u>La base de données cinétiques</u>	p211
IV.1.2. LE CODE DE CALCUL PSR.....	p214
IV.1.2.a. <u>Gamme d'utilisation</u>	p214
IV.1.2.b. <u>Structure de CHEMKIN-PSR</u>	p216
IV.1.3. LE LOGICIEL D'ESTIMATION : T.H.E.R.M.....	p219
IV.1.4. ESTIMATION DES CONSTANTES DE VITESSES : CHEMACT/DISSOC	p222
IV.1.4.a. <u>Présentation</u>	p222
IV.1.4.b. <u>Estimation des paramètres d'entrée</u>	p227

IV.1.4.c. <u>Exemple</u>	p228
IV.2. ELABORATION DU MECANISME DETAILLE D'OXYDATION	
<u>THERMIQUE DU 2-CHLOROPHENOL</u>	p232
IV.2.1. FORMATION DES PRODUITS PRIMAIRES.....	p232
IV.2.1.a. <u>Processus unimoléculaires de décomposition</u>	p233
IV.2.1.b. <u>Processus bimoléculaires</u>	p234
IV.2.1.b.1. Amorçage par le dioxygène.....	p235
IV.2.1.b.2. Réactions d'arrachement par attaque radicalaire (métathèse).....	p235
A. <u>D'un atome d'hydrogène</u>	p235
B. <u>De l'atome de chlore</u>	p236
IV.2.1.b.3. Réactions de substitutions.....	p236
A. <u>Par les atomes d'hydrogène. Formation du phénol et du chlorobenzène</u>	p236
B. <u>Par les atomes de chlore. Formation de dichlorophénols et d'un dichlorobenzène</u>	p237
C. <u>Par le groupement hydroxyle. Formation de la 2-chlorohydroquinone</u>	p238
IV.2.1.b.4. Réactions d'addition du dioxygène sur le noyau aromatique. Formation d'un radical précurseur de la 2-H-pyranone.....	p238
IV.2.1.b.5. Réactions de condensation. Formation de phénylphénoxyéthers.....	p239
IV.2.2. DEVENIR DES PRODUITS PRIMAIRES. MECANISME SECONDAIRE.....	p239
IV.2.2.a. <u>Réactions de consommation du phénol</u>	p239
IV.2.2.a.1. <u>Processus unimoléculaires de décomposition</u>	p240
IV.2.2.a.2. <u>Processus bimoléculaires</u>	p241
A. <u>Amorçage par le dioxygène</u>	p241
B. <u>Réactions d'arrachement par attaque radicalaire</u>	p242
C. <u>Réactions de substitution des atomes H ou du groupement OH</u>	p242
C.1- <i>Par les atomes de chlore. Formation de monochlorophénols ou du chlorobenzène</i>	p242
C.2- <i>Par les atomes d'hydrogène. Formation du benzène</i>	p243
C.3- <i>Par les radicaux hydroxyle. Formation de l'hydroquinone</i>	p243

IV.2.2.b. Réactions de consommation du chlorobenzène.....	p243
IV.2.2.b.1. Processus unimoléculaires de décomposition.....	p244
IV.2.2.b.2. Processus bimoléculaires.....	p245
A. Amorçage par le dioxygène.....	p245
B. Réactions d'arrachement par attaque radicalaire.....	p245
C. Réactions de substitution des atomes d'hydrogène.....	p245
C.1- Par les atomes de chlore. Formation des dichlorobenzènes.....	p245
C.2- Par les radicaux hydroxyle. Formation des monochlorophénols.....	p246
D. Réactions de substitution de l'atome de chlore	p247
D.1- Par les atomes d'hydrogène. Formation de benzène	p247
D.2- Par les radicaux hydroxyle. Formation du phénol.....	p247
D.3- Par les radicaux perhydroxyle. Formation d'un peroxyde, suivie de sa décomposition	p247
D.4- Par le radical phényle. Formation du biphenyle.....	p248
D.5- Par le radical phényle. Formation d'un biphenyle chloré.....	p248
IV.2.2.c. Réactions de consommation du radical CLPHOXY(O).....	p248
IV.2.2.c.1. Réaction de décomposition.....	p248
IV.2.2.c.2. Réaction de recombinaison radicalaire. Formation de précurseurs de « dioxines »	p249
IV.2.2.d. Réactions de consommation du radical C ₆ H ₄ Cl.....	p249
IV.2.2.d.1. Réactions de décomposition unimoléculaire.....	p249
IV.2.2.d.2. Réactions de recombinaison biradicalaire.....	p250
A. Avec un atome de chlore. Formation des dichlorobenzènes.....	p250
B. Avec un radical hydroxyle. Formation des monochlorophénols.....	p251
C. Avec un atome d'hydrogène. Formation du chlorobenzène.....	p251
D. Avec un radical aromatique. Formation de précurseurs de « dioxines »	p252
IV.2.2.d.3. Réactions d'addition et de décomposition complexes.....	p252
A. Avec le dioxygène.....	p252
B. Avec le dichlore. Formation de dichlorobenzènes.....	p253
IV.2.2.d.4. Autres réactions.....	p254
IV.2.2.e. Réactions de consommation du radical C ₆ H ₄ OH.....	p254
IV.2.2.e.1. Réaction de décomposition unimoléculaire.....	p254
IV.2.2.e.2. Réactions de recombinaison biradicalaire.....	p255

A. Avec un atome de chlore. Formation des monochlorophénols.....	p255
B. Avec un radical hydroxyle. Formation de l'hydroquinone.....	p255
C. Avec un atome d'hydrogène. Formation de phénol.....	p256
D. Avec un autre radical aromatique. Formation de précurseurs de « dioxines »	p256
IV.2.2.e.3. Réactions d'addition et décomposition complexes.....	p256
A. Avec le dioxygène.....	p256
B. Avec le dichlore. Formation des monochlorophénols.....	p257
IV.2.2.f. Réactions de consommation du radical C_6H_5ClOH	p257
IV.2.2.f.1. Réactions de recombinaison biradicalaire.....	p257
A. Avec un atome de chlore. Formation de dichlorophénols.....	p258
B. Avec un radical hydroxyle. Formation de 2-chlorohydroquinone.....	p258
C. Avec un atome d'hydrogène. Formation de 2-chlorophénol.....	p258
IV.2.2.f.2. Réactions d'addition et de décomposition.....	p259
A. Avec le dichlore. Formation de dichlorophénols.....	p259
B. Avec le dioxygène.....	p260
IV.2.2.g. Réactions de consommation des dichlorophénols formés à partir du 2-chlorophénol.....	p260
IV.2.2.g.1. Processus unimoléculaire de décomposition.....	p260
IV.2.2.g.2. Processus bimoléculaires.....	p261
A. Amorçage par le dioxygène.....	p261
B. Réactions d'arrachement par attaque radicalaire.....	p262
B.1- D'un atome d'hydrogène.....	p262
B.2- D'un atome de chlore.....	p262
C. Réactions de substitution.....	p263
C.1- Par les atomes d'hydrogène. Formation des monochlorophénols.....	p263
C.2.- Par les atomes de chlore. Formation de trichlorophénols.....	p264
IV.2.2.h. Réactions de consommation du 1,2-dichlorobenzène.....	p264
IV.2.2.h.1. Processus unimoléculaire de décomposition.....	p265
IV.2.2.h.2. Processus bimoléculaires.....	p265
A. Amorçage par le dioxygène.....	p265
B. Réactions d'arrachement d'hydrogène par attaque radicalaire.....	p265
C. Réactions de substitution des atomes d'hydrogène.....	p265
D. Réactions de substitution des atomes de chlore.....	p266

D.1.- <i>Par les atomes d'hydrogène</i>	p266
D.2.- <i>Par les radicaux hydroxyles</i>	p266
IV.2.2.i. <u>Réactions de consommation de la 2-chlorohydroquinone</u>	p266
IV.2.2.i.1. Processus d'amorçage unimoléculaire.....	p267
IV.2.2.i.2. Processus bimoléculaires.....	p267
A. <u>Amorçage par le dioxygène</u>	p267
B. <u>Réactions d'arrachement par attaque radicalaire</u>	p267
C. <u>Réactions de substitution</u>	p268
C.1.- <i>Substitution de OH par un atome de chlore</i>	p268
C.2.- <i>Substitution de OH par un atome d'hydrogène</i>	p268
C.3.- <i>Substitution de Cl par un atome d'hydrogène</i>	p268
IV.2.2.j. <u>Réactions de consommation du radical PYRANR1</u> .	
<u>Formation de la 2H-pyran-2-one</u>	p269
IV.2.2.k. <u>Réactions de consommation des phénylphénoxyéthers</u>	p269
IV.2.2.k.1. Formation de « dioxines »	p269
IV.2.2.k.2. Autres réactions.....	p270
IV.2.2.l. <u>Réactions de consommation du chlorohydroxybiphényle</u>	p270
IV.2.2.l.1. Formation de « dioxines »	p270
IV.2.2.l.2. Autres réactions.....	p270
IV.2.3. DEVENIR DES PRODUITS SECONDAIRES . MECANISMES TERTIAIRE.....	p271
IV.2.3.a. <u>Réactions de consommation des monochlorophénols méta</u>	
<u>et para</u>	p271
IV.2.3.a.1. Pour le 3-chlorophénol, l'isomère méta.....	p271
IV.2.3.a.2. Pour le 4-chlorophénol, l'isomère para.....	p272
IV.2.3.b. <u>Réactions de consommation des 3,4 et 3,5-dichlorophénols</u>	p273
IV.2.3.c. <u>Réactions de consommation du 2,4,6-trichlorophénol</u>	p273
IV.2.3.c.1. Processus d'amorçage unimoléculaire.....	p273
IV.2.3.c.2. Processus d'amorçage bimoléculaire.....	p274
IV.2.3.c.3. Processus de condensation.....	p274
IV.2.3.d. <u>Réactions de consommation des dichlorobenzènes méta et para</u>	p274
IV.2.3.e. <u>Réactions de consommation du 1,3-cyclopentadiène</u>	p274
IV.2.3.e.1. Réaction d'amorçage unimoléculaire.....	p275
IV.2.3.e.2. Réactions bimoléculaires.....	p275

A. Réactions d'amorçage par le dioxygène.....	p275
B. Réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène par les radicaux H, O, OH, Cl et HO ₂	p275
C. Réactions d'addition du dioxygène et décomposition . Formation de la 4-cyclopentène-1,3-dione.....	p276
IV.2.3.f. <u>Réactions de consommation du benzène</u>	p277
IV.2.3.f.1. Processus d'amorçage unimoléculaire.....	p277
IV.2.3.f.2. Processus bimoléculaires.....	p277
A. Réactions d'amorçage par le dioxygène.....	p277
B. Réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène par les radicaux H, O, OH, Cl et HO ₂	p277
C. Réactions de substitution d'un atome d'hydrogène par OH, Cl ou O.....	p278
IV.2.3.g. <u>Réactions de consommation de l'hydroquinone</u>	p278
IV.2.3.g.1. Processus d'amorçage unimoléculaire.....	p278
IV.2.3.g.2. Processus bimoléculaires.....	p279
A. Réactions d'amorçage par le dioxygène.....	p279
B. Réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène par attaque radicalaire.....	p279
C. Réactions de substitution.....	p279
IV.2.3.h. <u>Réactions de consommation des chlorobiphényles</u>	p280
IV.2.3.i. <u>Réactions de consommation du radical phénoxy</u>	p280
IV.2.3.i.1. Processus unimoléculaire.....	p280
IV.2.3.i.2. Processus bimoléculaires.....	p281
A. Réactions de décomposition.....	p281
B. Réactions de substitution.....	p281
IV.2.3.j. <u>Réactions de consommation du radical phényle</u>	p282
IV.2.3.j.1. Processus unimoléculaires.....	p282
IV.2.3.j.2. Processus bimoléculaires.....	p282
A. Réactions avec le dioxygène.....	p282
B. Réactions d'addition et décomposition.....	p283
C. Réactions produisant du biphényle.....	p283
IV.2.3.k. <u>Réactions de consommation du radical cyclopentadiényle</u>	p284
IV.2.3.k.1. Réaction avec un atome d'hydrogène.....	p284

IV.2.3.k.2. Réaction avec le radical hydroxyle.....	p285
IV.2.3.k.3. Réaction avec le radical perhydroxyle.....	p285
IV.2.3.k.4. Réaction avec l'atome d'oxygène.....	p285
IV.2.3.k.5. Réaction avec le dioxygène.....	p286
IV.2.3.k.6. Réaction avec les atomes de chlore.....	p286
IV.2.4. DEVENIR DES PRODUITS TERTIAIRES. MECANISME QUATERNAIRE.....	p287
IV.2.4.a. <u>Réactions de consommation des radicaux CLPHOXY(M et</u> <u>CLPHOXY(P</u>	p287
IV.2.4.a.1. Processus unimoléculaire de décomposition.....	p287
IV.2.4.a.2. Processus de recombinaison radicalaire.....	p287
IV.2.4.b. <u>Réactions de consommation des radicaux de type phenoxy</u> <u>obtenus à partir des di- et trichlorophénols et de l'hydroquinone</u>	p288
IV.2.4.b.1. Processus unimoléculaire de décomposition.....	p288
IV.2.4.b.2. Processus de recombinaison radicalaire.....	p289
IV.2.4.c. <u>Réactions de consommation du radical 2,4,6-trichlorophénol</u>	p292
IV.2.4.c.1. Processus unimoléculaire de décomposition.....	p292
IV.2.4.c.2. Processus de recombinaison radicalaire.....	p292
IV.2.4.d. <u>Réactions de consommation des radicaux de type phénoxy obtenus</u> <u>à partir de l'hydroquinone et de la 2-chloroquinone</u>	p293
IV.2.4.d.1. Processus unimoléculaire de décomposition.....	p293
IV.2.4.d.2. Processus de recombinaison radicalaire.....	p293
IV.2.4.e. <u>Réactions de consommation des radicaux de type C6H3Cl2</u>	p295
IV.2.4.e.1. Recombinaisons radicalaires avec H.....	p295
IV.2.4.e.2. Recombinaisons radicalaires avec OH.....	p295
IV.2.4.e.3. Recombinaisons radicalaires avec O.....	p296
IV.2.5. MECANISME DE BASE DES ESPECES DE C5 A C0.....	p297
<u>IV.3. COMPARAISON EXPERIENCE / MODELISATION</u>	p298
IV.3.1. COMPARAISON DES PROFILS DE CONCENTRATION DES ESPECES PRISES EN COMPTE.....	p298
IV.3.2. ANALYSE DES VOIES REACTIONNELLES.....	p304
<u>IV.4. CONCLUSION</u>	p307
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES du chapitre IV</u>	p308

<u>FICHER DES ESPECES IMPLIQUEES</u>	p324
<u>NOMS ET FORMULES DE QUELQUES ESPECES</u>	p328
<u>MECANISME REACTIONNEL</u>	p330

❧

CONCLUSION GENERALE.....	p346
--------------------------	------

ॐ

INTRODUCTION GENERALE

ॐ

L'ajout de chlore optimisant les propriétés des divers composés organiques auxquels il est ajouté, les composés organochlorés ont été utilisés à large échelle dans les industries chimiques, pétrochimiques et électroniques. Les hydrocarbures aromatiques chlorés représentent la majorité des composés toxiques des déchets à éliminer. De ce fait la gestion de ces déchets chlorés est devenue l'un des problèmes primordiaux à traiter sur le plan environnemental et sociétal.

L'incinération, ou oxydation thermique, peut être une méthode de choix pour détruire les déchets d'origine industrielle ou urbaine, puisqu'elle présente potentiellement un double intérêt : leur valorisation thermique et la réduction de leur volume mis en décharge en les transformant en composés chimiquement inertes ou plus facilement éliminables. Seulement, dans le cas d'un dysfonctionnement de l'installation, l'opération de traitement est alors conduite dans des conditions d'oxydation incomplète susceptibles d'émettre dans la troposphère des composés intermédiaires plus nocifs pour la santé humaine et l'environnement que les composés initiaux à supprimer. La destruction thermique des hydrocarbures chlorés ou en présence de chlore, induit notamment la production de composés extrêmement toxiques tels que le phosgène (COCl_2), des « dioxines » et des composés perchlorés précurseurs, des suies, etc.

La réglementation en matière de pollution atmosphérique industrielle est de plus en plus drastique. Les « dioxines » sont devenues une cible privilégiée. La mise en place de technologies d'incinération « propres » respectant les limites des rejets vers l'environnement, suppose une meilleure connaissance des mécanismes d'oxydation des organochlorés et en particulier des paramètres et des processus responsables de la formation et de la destruction des polluants atmosphériques.

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'un contrat de recherche financé par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et la région Nord/Pas-de-Calais en collaboration avec le laboratoire de Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de l'Unité Mixte de Recherche CNRS 8522. Le but ultime est d'approfondir la compréhension des phénomènes responsables de la formation des polychloro-dibenzo-p-dioxines (PCDDs) et des polychloro-dibenzofurannes (PCDFs). Dans ce travail, nous avons choisi d'examiner les processus de formation de ces composés à partir d'un précurseur, le 2-chlorophénol. Nous avons ainsi réalisé son oxydation thermique en phase gazeuse, et abordé son oxydation thermique en phase gazeuse hétérogène.

Le chapitre I de ce mémoire dresse une revue des travaux consacrés aux mécanismes de formation des « dioxines » après en avoir rappelé leurs structures et leurs origines.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les dispositifs expérimentaux établis pour les trois types d'études envisagées. Nous décrivons alors le système d'introduction de l'effluent dans l'installation conçue pour le traitement thermique, les dispositifs d'analyse chromatographique et les méthodes d'étalonnage des espèces.

Le troisième chapitre regroupe les résultats expérimentaux sur l'oxydation thermique du 2-chlorophénol dans l'air en phase gazeuse seule, puis en phase gazeuse hétérogène catalysée. Le choix du 2-chlorophénol, les aspects généraux relatifs au 2-chlorophénol et à la famille des chlorophénols, et un inventaire bibliographique des diverses études thermiques effectuées sur les chlorophénols, les phénols et les chlorobenzènes principalement en phase gazeuse sont également exposés.

Après la description des outils utilisés pour la modélisation, le quatrième chapitre est consacré à l'élaboration d'un mécanisme chimique détaillé rendant compte des données expérimentales obtenues lors de l'oxydation du 2-chlorophénol en phase gazeuse. Nous comparons les profils expérimentaux de concentration obtenus en fonction de la température et du temps de séjour aux mêmes profils modélisés. Le mécanisme actuel n'est pas final, il ne rend compte des principaux produits majoritaires de la dégradation. Le mécanisme est présenté à la fin du chapitre.

CHAPITRE I



REVUE DES TRAVAUX CONSACRES AUX MECANISMES DE FORMATION DES « DIOXINES »

<u>I.1. QUE SONT LES « DIOXINES » ?</u>	p 3
<u>I.2. LEURS ORIGINES</u>	p 6
<u>I.3. MECANISMES DE FORMATION</u>	p 9
I.3.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE A PARTIR DE PRECURSEURS.....	p 11
I.3.1.a. <u>Synthèse homogène</u>	p 11
I.3.1.b. <u>Synthèse hétérogène</u>	p 18
I.3.1.b.1. La nature du précurseur.....	p 20
<u>A. Les chlorophénols</u>	p 20
<u>B. Autres composés organiques</u>	p 23
I.3.1.b.2. Influence de la température.....	p 25
I.3.1.b.3. Echelle de temps.....	p 26
I.3.1.b.4. Le lit réactionnel.....	p 27
<u>A. Les cendres volantes</u>	p 27
<u>B. Les matrices modèles</u>	p 28
<u>C. L'influence du catalyseur</u>	p 28
<u>D. Taille des particules</u>	p 30
I.3.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE « DE-NOVO »	p 31
I.3.2.a. <u>Nature du carbone</u>	p 34
I.3.2.b. <u>Catalyseur- source de chlore</u>	p 36
I.3.2.c. <u>Influence du chlore en phase gazeuse (HCl, Cl₂)</u>	p 37
I.3.2.d. <u>Influence de l'oxygène en phase gazeuse</u>	p 38

I.3.2.e. <u>Influence de H₂O en phase gazeuse</u>	p 39
I.3.2.f. <u>Influence de la température</u>	p 40
I.3.2.g. <u>Influence du temps de réaction</u>	p 40
I.3.3. <u>MODELISATION ET CONTROVERSE</u>	p 42
I.3.3.a. <u>Modélisation</u>	p 42
I.3.3.a.1. Synthèse homogène.....	p 42
I.3.3.a.2. Synthèse hétérogène.....	p 44
I.3.3.a.3. Synthèse « De-Novo »	p 46
I.3.3.b. <u>Controverses</u>	p 48
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I</u>	p 51

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE I

P 5	Tableau I.1 - Facteurs d'équivalence de toxicité (FET) - valeurs proposées par l'O.M.S. (1997) pour les mammifères, humains compris
P 7	Tableau I.2 - Inventaire des émissions de « dioxines » dans les 17 pays de l'Europe de l'Ouest pour la période de 1993 à 1995 - estimation des émissions de « dioxines » en France (source CITEPA, 1995).
P 17	Tableau I.3 - Conditions opératoires des études traitant de la synthèse homogène des PCDD/Fs.
P 18-20	Tableau I.4 - Conditions opératoires des études traitant de la synthèse hétérogène des PCDD/Fs
P 25	Tableau I.5 - Gamme de températures utilisées en fonction du processus thermique mis en œuvre [68].
P 27	Tableau I.6 - Composition chimique de diverses cendres volantes d'incinérateurs.
P 32-33	Tableau I.7 - Conditions opératoires des études traitant de la synthèse De-Novo des PCDD/Fs.
P 43	Tableau I.8 - Mécanisme de formation des dioxines proposé par Shaub W.M. et Tsang W. [78].

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE I

P 4	Figure I.1 - Structures générales des PCDDs, PCDFs et PCBs..
P 8	Figure I.2 - Localisation des PCDD/Fs dans les procédés thermiques, d'après R. Wörner [99].
P 13	Figure I.3 - Formation directe de la dibenzodioxine (DD) [18].
P 13	Figure I.4 - Formation d'isomères tétrachlorodibenzo-p-dioxines (TCDDs) par réarrangement de Smiles [80].
P 13	Figure I.5 - Chemins réactionnels de la formation des DCDDs à partir du 2,6-dichlorophénol. 2 voies de condensation du radical phénoxy-phénoxy [68].
P 14	Figure I.6 - Chemin possible de formation des monochlorodibenzofurannes (MCDFs) [18].
P 14	Figure I.7 - Chemins réactionnels de la formation des DCDFs à partir du 3-chlorophénol. La formation de l'intermédiaire DOHB selon la voie(b) possède deux ordres de dégénérescence, les autres (a et c) un seul [68].
P 15	Figure I.8 - Processus de conversion de l'o,o'-dihydroxybiphényl (DOHB) [18].
P 21	Figure I.9 - Réactions sur le 2,4,6-trichlorophénol - Réarrangement de Smiles [19, 20, 58].
P 22	Figure I.10 - Formation des PCDD/Fs à partir du phénol, selon Cains et coll. [22].
P 24	Figure I.11 - Formation des PCDFs à partir de chlorobenzènes, selon Addink R. et coll. [6].
P 29	Figure I.12 - Réactions de type Ullmann pour la formation des PCDDs
P 43	Figure I.13 - Formules des espèce intervenant dans le mécanisme de Shaub W.M. et Tsang W. [78].

CHAPITRE I



REVUE DES TRAVAUX CONSACRES AUX MECANISMES DE FORMATION DES « DIOXINES »

L'origine des craintes relatives aux « dioxines » date de deux événements majeurs survenus il y a une trentaine d'années :

- l'utilisation par les troupes américaines durant la guerre du Viêt-nam du défoliant « Agent Orange » contaminé par les PCDD/Fs,
- l'accident de Seveso en Italie en 1976, où un nuage de trichlorophénol fut largué à la suite d'un incident technique sur un atelier de fabrication provoquant l'ouverture d'une soupape d'un réacteur.

Les événements récents à grands retentissements médiatiques, de pollution par les dioxines des produits laitiers en 1998 et 2002 dans la région Nord/Pas-de-Calais, et des poulets belges contaminés en 1999, ont de nouveau alerté l'opinion publique. Du coup, le consommateur est sujet à diverses réactions d'inquiétudes légitimes ou hasardeuses. Ceci se termine par une sévère mise en cause des services publics et de la politique d'incinération des déchets menée depuis quelques années en France. Le mot « dioxine » est alors devenu synonyme de poison engendré par l'activité industrielle.

I.1. QUE SONT LES « DIOXINES » ?

Le terme de « dioxine » est un terme vulgarisé qui englobe deux familles de composés : les dibenzo-p-dioxines polychlorées (PCDDs), les dibenzofurannes polychlorés (PCDFs). On ne

parle donc pas de la dioxine, mais des « dioxines ». Les polychloro-biphényles (PCBs) sont des composés aux comportements similaires, mais ils sont nettement moins toxiques que les PCDD/Fs. Ces composés sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques chlorés (H.A.P.C.), apparentés aux organo-chlorés, répondant aux formules brutes :

$C_{12}H_{8-n}Cl_nO_2$ pour les PCDDs, $C_{12}H_{8-n}Cl_nO$ pour les PCDFs et $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ pour les PCBs.

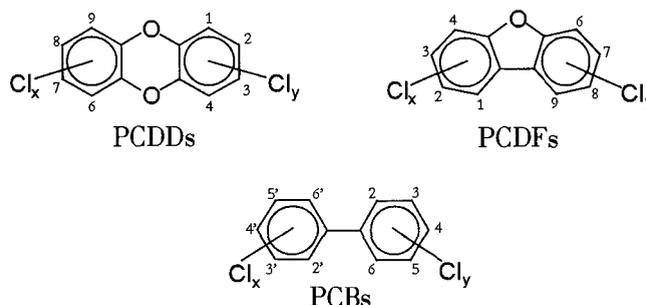


Figure I.1 – Structures générales des PCDDs, PCDFs et PCBs.

Suivant le nombre et la position des atomes de chlore dans ces composés, il existe 75 congénères pour les PCDDs, 135 pour les PCDFs et 209 pour les PCBs.

Ces divers composés sont dotés de propriétés chimiques voisines, qui expliquent la similarité des effets toxiques observés. Ils sont tous solides, avec des points d'ébullition et de fusion élevés, une très faible pression de vapeur (pollution de sol). Le risque qu'ils représentent pour la santé publique, réside dans leurs grandes stabilités chimique et physique qui en font des composés rémanents aussi bien dans l'environnement que dans les organismes. Leur très faible polarité leur confère une très faible solubilité dans l'eau (hydrophobie) et un fort caractère lipophile. Ils se concentrent alors au long des chaînes alimentaires au bout desquelles se trouve l'espèce humaine. Pour l'homme, plus de 90% de la consommation de ces polluants provient de l'alimentation. L'exposition provenant de l'inhalation des « dioxines » et de la pénétration cutanée représente moins de 10% de la consommation journalière.

Les effets toxicologiques qui leur sont attribués, comprennent des effets cancérogènes, hormonaux (thyroïde et reproduction), immunitaires, neurologiques (développement psychomoteur), sur la fonction hépatique (dégénérescence, nécrose, cirrhose, cancer), dermatologiques (chloracné, photosensibilité), et des oedèmes.

Ces 419 isomères ne présentent toutefois pas tous les mêmes niveaux de toxicité. La plupart d'entre eux serait d'ailleurs sans risque pour la santé. En raison de leur substitution aux positions 2,3,7 et 8 par un atome de chlore, 29 composés sur les 419 (7 PCDDs, 10 PCDFs et 12 PCBs) sont considérés comme des « équivalents-dioxines » c'est-à-dire comme très toxiques et probablement cancérigènes. Comme le montre le tableau I.1, chacun d'entre eux a été affecté d'un facteur d'équivalence de toxicité (F.E.T.) le comparant à la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzodioxine (dioxine de Seveso et de l'Agent Orange ou 2,3,7,8-T4CDD), référencée comme la « dioxine » la plus toxique.

	Isomère ou groupe homologue	FET
7 PCDDs	2,3,7,8-tétraCDD	1
	1,2,3,7,8-pentaCDD	1
	1,2,3,4,7,8-hexaCDD	0,1
	1,2,3,6,7,8-hexaCDD	0,1
	1,2,3,7,8,9-hexaCDD	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-heptaCDD	0,01
	OCDD	0,001
10 PCDFs	2,3,7,8-TCDF	0,1
	1,2,3,7,8-pentaCDF	0,05
	2,3,4,7,8-pentaCDF	0,5
	1,2,3,4,7,8-hexaCDF	0,1
	1,2,3,6,7,8-hexaCDF	0,1
	1,2,3,7,8,9-hexaCDF	0,1
	2,3,4,6,7,8-hexaCDF	0,1
	1,2,3,4,6,7,8-heptaCDF	0,01
	1,2,3,4,7,8,9-heptaCDF	0,01
	OCDF	0,0001
4 PCBs non ortho	3,3',4',5'-TCB	0,0001
	3,3',4,4'-TCB	0,0001
	3,3',4,4',5'-PeCB	0,1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0,01
8 PCBs mono-ortho	2,3,3',4',4'-PeCB	0,0001,
	2,3,4,4',5'-PeCB	0,0005
	2,3',4,4',5'-PeCB	0,0001
	2',3,4,4',5'-PeCB	0,0001
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0,0005
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0,0005
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0,00001
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0,0001

Tableau I.1 – Facteurs d'équivalence de toxicité (FET) – valeurs proposées par l'O.M.S. (1997) pour les mammifères, humains compris.

Il existe plusieurs normes, mais pour chacune d'elles, le facteur de toxicité équivalente (F.E.T.) de la 2,3,7,8-TCDD est pris égal à 1. La toxicité équivalente (TEQ) d'un échantillon

comprenant un ensemble de dioxines et furannes, est calculée en multipliant la quantité de chacun des composés par son F.E.T. qui lui est propre, et en additionnant la totalité des termes ainsi obtenus.

I.2. LEURS ORIGINES

Les « dioxines » n'ont jamais été produites intentionnellement, mais sont formées à l'état de traces dans de nombreux systèmes. Pratiquement, tout procédé de combustion qu'il soit d'origine anthropique ou naturelle, peut être soupçonné de former des « dioxines », à partir du moment où le combustible contient du carbone, de l'oxygène et du chlore. L'existence naturelle à l'état de traces de certains de ces produits n'est pas contestée (CADAS ^[21] en 1994). En effet, l'industrie n'est pas seule productrice de composés chlorés, un certain nombre d'organismes vivants en produisent. Ainsi, toute combustion de substances organiques en présence de chlorures, comme les feux de forêts, les éclairs, produit inévitablement de faibles quantités de « dioxines » chlorées.

Cependant, ce sont les activités humaines qui sont largement considérées comme la cause essentielle des rejets observés.

Pour l'industrie chimique, ce sont les procédés de production des chlorophénols, des chlorobenzènes, des chlorodiphényles, des chlorobenzoquinones et des teintures (phtalocianines et dioazines) qui sont sources importantes de « dioxines ». Les appareils de chauffage au charbon, les barbecues, la cigarette, les rejets des véhicules automobiles, la métallurgie, la sidérurgie, les industries utilisatrices de chlore comme les papeteries, l'industrie chimique pour la fabrication des herbicides, des pyralènes et des vernis, contribuent aussi à cette pollution de façon non négligeable mais non significative (hormis les rares possibilités d'accidents comme Seveso). A l'inverse, les incinérateurs de déchets, qu'ils soient industriels, hospitaliers (U.I.O.H.) ou ménagers (U.I.O.M.) sont reconnus comme les sources potentielles majeures de dispersion atmosphérique des polychloro-dibenzodioxines et polychloro-dibenzofurannes (PCDD/Fs).

Le tableau I.2 présente les résultats de l'inventaire des émissions de « dioxines » dans les 17 pays de l'Europe de l'Ouest pour la période de 1993 à 1995, réalisé par l'agence de l'environnement de Rhénanie-Wesphalie suite à un programme de recherche lancé en 1994 par la commission européenne. Ce tableau regroupe également les valeurs publiées par le CITEPA d'estimation des émissions de « dioxines » dans l'air en France.

ACTIVITES	Emissions pour les 17 pays de l'Europe de l'Ouest (1993-1995)		Emissions en France (source CITEPA 1995)	
	en g I-TEQ/an	% du total	en g I-TEQ/an	% du total
Incinération des déchets municipaux	1467	25,5	780	45,3
Incinération des déchets d'activité de soins	816	14,2		
Incinération des déchets industriels	37,5	0,7		
Sidérurgie, Métallurgie des ferreux et des non-ferreux, y compris la seconde fusion	1348	23,5	840	48,7
Combustion résidentielle du bois	945	16,4	92	5,4
Préservation du bois et des cultures	381	6,6	—	—
Feux accidentels	380	6,6	—	—
Brûlage sauvage de déchets domestiques	174	3	—	—
Circulation routière	111	1,9	11	0,6
Installation thermiques industrielles	21	0,4	—	—
Cimenteries	20	0,4	—	—

Tableau I.2 – Inventaire des émissions de « dioxines » dans les 17 pays de l'Europe de l'Ouest pour la période de 1993 à 1995 – estimation des émissions de « dioxines » en France (source CITEPA, 1995).

Selon l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), les principaux secteurs industriels à l'origine des émissions de « dioxines » en France, sont la combustion et l'incinération d'une part et la sidérurgie d'autre part.

Depuis ces dernières décennies, les installations d'incinération des déchets ménagers, sont responsables de la plupart des PCDDs et PCDFs émis dans l'air. Elles représenteraient environ 45% des émissions nationales.

En 1997 *Wörner R.*^[99] dans sa thèse présente un schéma sur la formation des PCDD/Fs dans le circuit d'évacuation d'un procédé thermique (tel qu'une U.I.O.M. ou une aciérie électrique) :

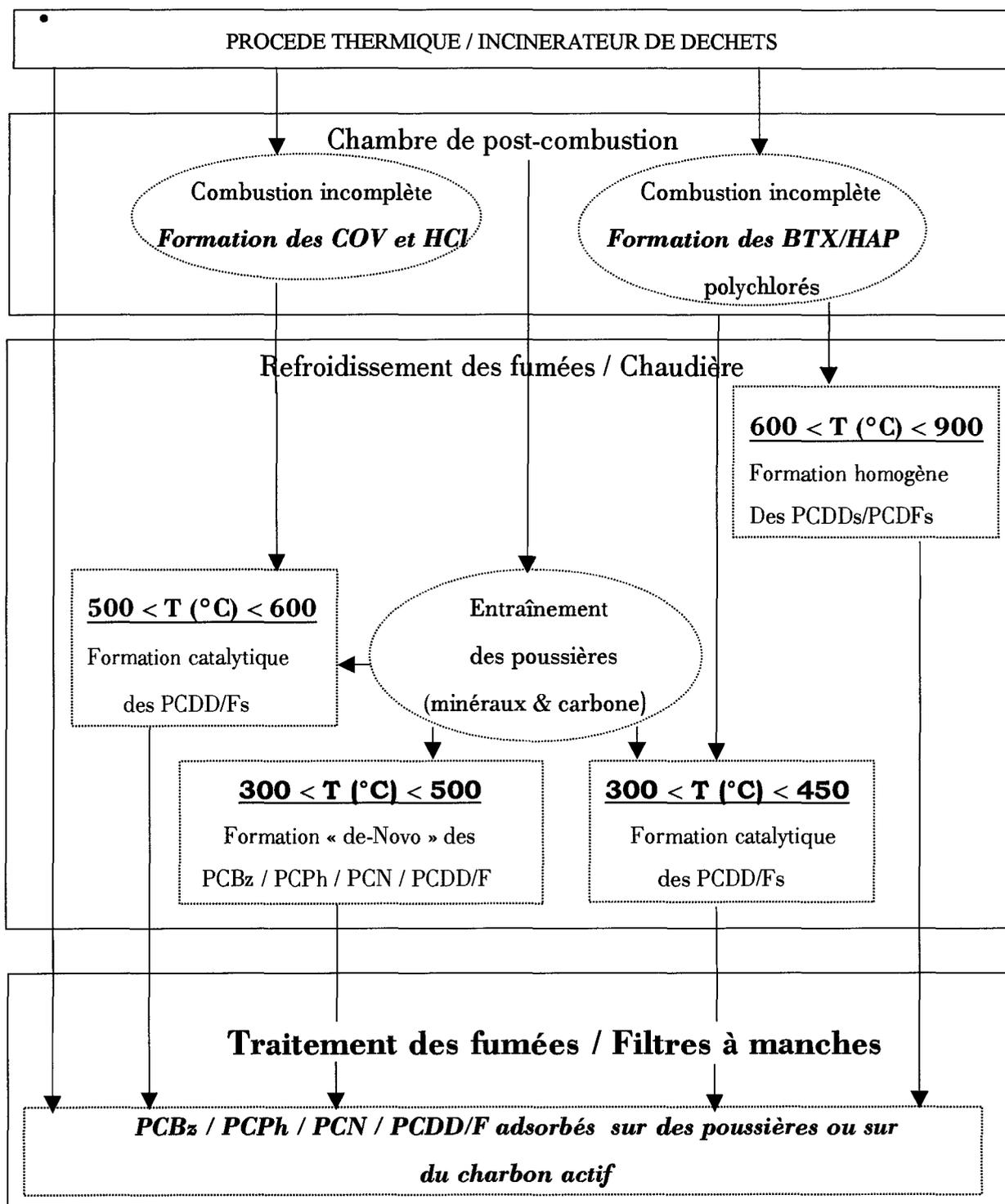


Figure I.2 – Localisation des PCDD/Fs dans les procédés thermiques, d'après R. Wörner^[99].

I.3. MECANISMES DE FORMATION

Depuis la découverte^[69] en 1977 de l'émission des polychloro-dibenzodioxines (PCDDs) et -dibenzofurannes (PCDFs) dans les gaz de combustion et les particules solides des incinérateurs d'ordures ménagères, un nombre important de travaux visant à comprendre les mécanismes de formation des « dioxines » dans les incinérateurs ainsi que l'influence de divers paramètres sur leur formation, a été stimulé par l'adoption de normes drastiques sur les teneurs en « dioxines » des rejets des incinérateurs (chiffre). Les réactions qui mènent à la formation des PCDD/Fs dans les systèmes d'incinération sont nombreuses et variées (*Choudhry G.C. et coll.*^[24] en 1983, *Addink R. et Olie K.*^[2] en 1995, *Gullett B.K et Seeker R.*^[39] en 1997).

Il est actuellement bien établi que ces émissions ne sont pas liées à la teneur initiale en PCDD/Fs des ordures à incinérer, puisque les quantités émises sont supérieures aux quantités initialement présentes et que ces composés ne résistent pas aux températures de combustion élevées atteintes dans le foyer. Les PCDD/Fs mis en évidence dans les procédés d'incinération se forment au cours du refroidissement des gaz de post-combustion, à des températures comprises entre 200°C et 900°C (*Mariani G. et coll.*^[60] en 1990, *Benfenatti E. et coll.*^[16] en 1991, *Fängmark I. et coll.*^[30] en 1994). On les retrouve majoritairement dans les cendres volantes, piégées par les systèmes de traitement des fumées. Leurs concentrations mesurées dépendent du type de déchets brûlés et d'un grand nombre de paramètres caractérisant le procédé même de combustion. Notons que la comparaison des quantités industrielles et de celles obtenues en laboratoire est difficile. L'empreinte, c'est-à-dire le rapport des teneurs en PCDDs sur les teneurs en PCDFs et la répartition en différents isomères, est « identique » d'un incinérateur à l'autre. Il est également important de souligner la différence entre les cendres volantes collectées, que l'on retrouve dans les filtres électrostatiques (E.S.P.(electrostatic precipitator)) et sur les parois, et les cendres volantes non collectées, qui se situent essentiellement dans les gaz en sortie de cheminée. Les cendres collectées ont des temps de séjour longs (quelques heures), les cendres non collectées des temps de séjour plus courts (de la seconde à la minute).

Les recherches actuelles sont ainsi essentiellement axées sur la formation des « dioxines » en aval du foyer, dans les installations de dépoussiérage et de lavage des fumées. Les nouvelles technologies de lavage des fumées réduiront les quantités de PCDD/Fs rejetés dans les flux gazeux sortant des incinérateurs de déchets, et par là même les émissions des

PCDD/Fs dans l'air. Toutefois la totalité des quantités formées de PCDD/Fs risque de ne pas être réduite, mais stockée dans les sections de lavage des déchets.

En 1980, *Lustenhouver J.W.A.* ^[59] a envisagé trois voies de synthèse possibles des PCDD/Fs, à savoir :

- deux processus de formation à partir de composés précurseurs : soit par des réactions en phase gazeuse seule à de hautes températures, soit par des réactions sur divers supports solides comme les particules de cendres volantes, que nous nommerons respectivement « synthèse homogène » et « synthèse hétérogène »,
- et un autre processus hétérogène de formation à partir de sources de carbone présentes dans les cendres volantes, communément appelé « synthèse De-Novo ».

Pour certains auteurs, les réactions de formation en phase gazeuse ont une forte contribution aux rendements en dibenzodioxines et dibenzofurannes observés dans un incinérateur réel (*Dickson L.C. et coll.* ^[26] en 1992, *Altwicker E.R.* ^[12] en 1993). Cette supposition a été fortement controversée par la suite. Il faut noter que la « synthèse De-Novo » est la seule voie permettant de reproduire un rapport [PCDD]/[PCDF] voisin de ceux observés dans la réalité industrielle. Il semble alors actuellement établi que le processus majoritaire soit la « synthèse De-Novo » (*Huang H. et Buekens A.* ^[47] en 1995, *Addink R. et Olie K.* ^[2] en 1995, *Stieglitz L. et coll.* ^[82] en 1989), et le minoritaire la synthèse en phase gazeuse seule à partir de précurseurs (« synthèse homogène ») (*Trouvé G. et Delfosse L.* ^[89-91] en 1997 et 1998, *Douté C. et Vovelle C.* ^[27] en 1998, *Douté C. et coll.* ^[28] en 1999). Néanmoins, l'intérêt pour ce dernier processus demeure, avec cependant des objectifs différents. En effet, la connaissance des cinétiques et mécanismes de formation des PCDD/Fs en phase gazeuse à des températures élevées (500°C et plus) est indubitablement nécessaire pour comprendre l'importance du chemin homogène et la distribution des différents congénères dans les incinérateurs. *Ahonkhai S.I. et coll.* ^[10] (en 2000) ont insisté sur ce fait et ont suggéré l'existence d'un scénario « précurseur plus », suite à la nature des émissions trouvées sur un établissement pilote à Umea ^[98] (*Wikström E. et Marklund S.* en 2000).

En s'inspirant des études bibliographiques établies par l'équipe de *Trouvé G. et Delfosse L.* en 1997 ^[89-91], nous allons rappeler et compléter les connaissances actuelles sur le sujet des « dioxines ».

I.3.1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE A PARTIR DE PRECURSEURS

On entend par précurseur, soit des molécules organiques aux structures proches des « dioxines », soit des molécules aux structures éloignées démunies de noyau aromatique.

En effet, vu la complexité structurale des « dioxines », il semble logique de supposer leur formation à partir d'autres molécules de structures voisines, comme le cas de molécules comportant un noyau aromatique déjà substitué ou non par des halogènes et/ou des atomes d'oxygène. On pense alors au benzène, aux chlorobenzènes, aux quinones, aux hydroquinones et surtout aux chlorophénols qui paraissent les plus appropriés du point de vue de leur structure. Mais de nombreuses molécules ne possédant pas ces critères (de simples hydrocarbures aliphatiques ou insaturés) ont également montré une aptitude à former les PCDD/Fs.

Ces précurseurs sont localisés sur les cendres volantes, les solides divisés, mais aussi dans les gaz. Ils peuvent être amenés par le combustible ou se former au cours du processus de combustion, étant alors des intermédiaires réactionnels issus d'une réaction en phase gazeuse ou d'un processus catalytique. Ils se transforment selon deux processus distincts mais que l'on suppose fonctionner en parallèle ou de manière concertée : la « synthèse homogène » et la « synthèse hétérogène ».

I.3.1.a. Synthèse homogène

Nous avons limité notre étude bibliographique aux chlorophénols, qui sont des composés utiles dans divers domaines comme la pharmacie, l'agriculture, la production du bois, etc, et par conséquent difficilement remplaçables.

A notre connaissance, les premiers travaux proposant des mécanismes assez détaillés de la formation des PCDD/Fs à partir des chlorophénols, ont été réalisés par *Born J.G.P. et coll.* ^[18-20] (1989 et 1993) respectivement en « synthèse homogène » et « en synthèse hétérogène ». Les recherches portant sur la formation des PCDD/Fs en phase gazeuse seule sont rares.

Ainsi, la première étude ^[18] expérimentale de laboratoire consacrée à la pyrolyse en phase gazeuse et à l'oxydation thermique du phénol et des monochlorophénols (ortho-, méta-, para-), a été réalisée à une seule température de 490°C. Au cours de cette étude, les résultats

suivants ont été obtenus : la pyrolyse ou l'oxydation thermique de chacun des monochlorophénols génère uniquement des dibenzofurannes mono- et dichlorés (MCDFs et DCDFs). Il n'y a que le 2-chlorophénol qui forme des dibenzodioxines. L'ajout de phénol comme co-réactif aux monochlorophénols produit en plus du dibenzofuranne (DF), et un initiateur radicalaire permet de convertir de façon remarquable le phénol en dibenzofuranne. Il ressort de leurs travaux que, les radicaux phénoxy sont les intermédiaires clés de la formation des PCDDs et PCDFs. Il apparaît que l'ortho-substitution chlorée est essentielle pour la formation en phase gazeuse des dibenzodioxines à partir des phénols. On note également que la présence d'oxygène moléculaire favorise la formation des dichlorodibenzofurannes (DCDFs) sur celle de la dibenzo-p-dioxine (DD) et mène à la formation des dibenzodioxines monochlorées (MCDD). Ces auteurs ont également proposé une interprétation mécanistique de formation des différents isomères des « dioxines » observées.

D'après ces auteurs, la formation des PCDDs à partir des chlorophénols, d'une part, se produirait par une recombinaison O-ortho-C de deux radicaux chlorophénoxy ^[18, 34, 57, 93, 100, 68] (*Born J.G.P. et coll.* en 1989, *Grotheer H.H. et coll.* en 1996, *Louw R. et coll.* en 1997, *Weber R. et coll.* en 1997, *Yang Y. et coll.* en 1998, *Mulholland et coll.* en 2001), suivie d'une élimination de l'atome de chlore sur le carbone en position ortho de la molécule de phénol aboutissant à la formation de l'intermédiaire o-phénoxyphénol (ou ortho-hydroxybiphényléther, dénommé sous le sigle POP par la suite), et non par des réactions de type *Shaub W.M. et Tsang W.* ^[78,79]. Le radical phénoxy-phénoxy est alors formé sous sa forme résonante stabilisée. Il s'ensuit alors une condensation cyclique soit directement (figure I.3, ici le POP est représenté sous sa forme kéto-tautomère) soit après un réarrangement de Smiles (figure I.4). Toutes ces réactions sont schématisées sur la figure I.5 pour le 2,6-dichlorophénol ^[68] (*Mulholland et coll.* en 2001). Le chemin (a) représente la condensation cyclique directe du radical phénoxy-phénoxy impliquant 6 atomes dans le cycle, qui est suivie d'une autre substitution d'un atome de chlore sur un carbone en position ortho. Le chemin (b) représente la condensation cyclique par réarrangement de Smiles impliquant 5 atomes dans le cycle. La voie (a) ne produirait qu'un seul produit PCDD ^[18] (*Born et coll.* en 1989), alors que la voie (b) produirait une paire d'isomères PCDDs ^[80, 93] (*Sidhu et coll.* en 1995, *Weber R. et coll.* en 1997).

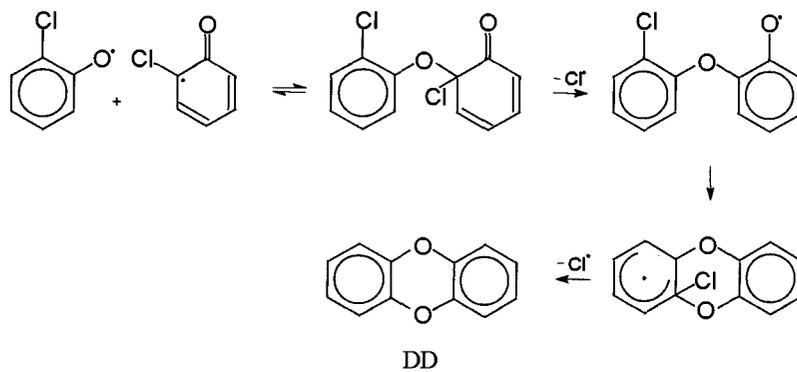


Figure 1.3 – Formation directe de la dibenzodioxine (DD) ^[18].

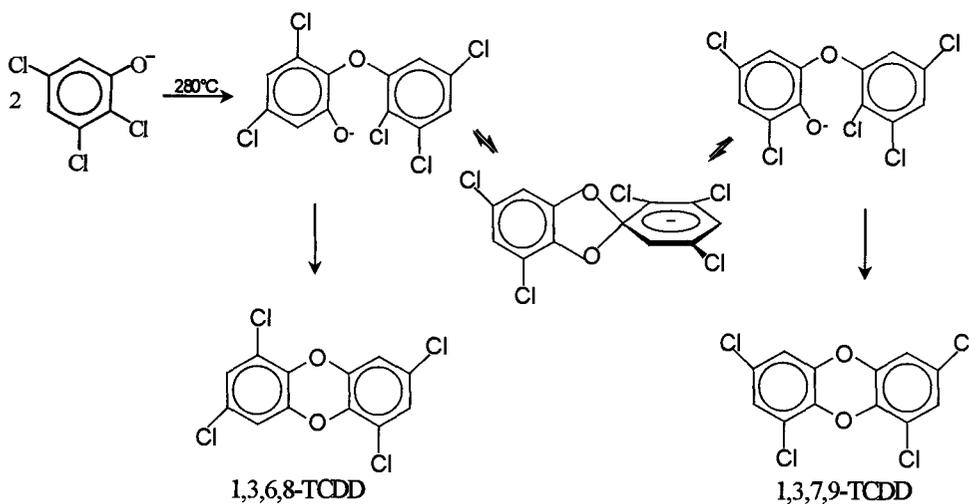


Figure 1.4 – Formation d'isomères tétrachlorodibenzo-*p*-dioxines (TCDDs) par réarrangement de Smiles ^[80].

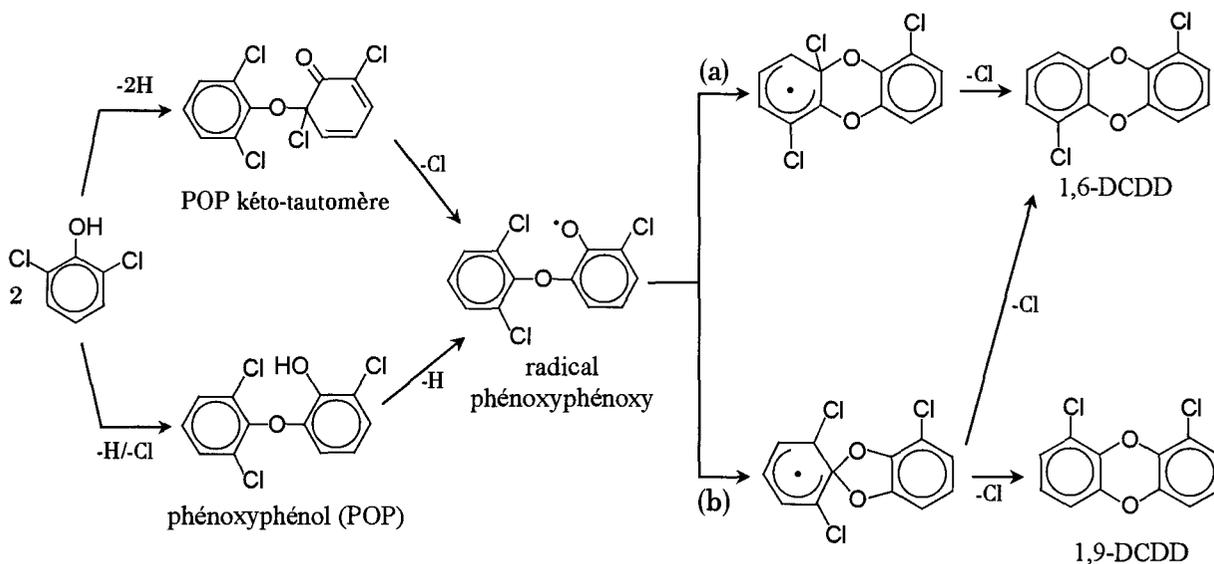


Figure 1.5 – Chemins réactionnels de la formation des DCDDs à partir du 2,6-dichlorophénol.

2 voies de condensation du radical phénoxy-phénoxy ^[68].

D'autre part, la formation des PCDFs à partir des chlorophénols se produirait par une dimérisation de deux radicaux phénoxy sur les sites ortho non substitué formant la forme kéto-tautomère de l'intermédiaire l'*o,o'*-dihydroxybiphényl (DOHB) ^[18, 93, 68] (Born J.G.P. et coll. en 1989, Weber R. et coll. en 1997, Mulholland et coll. en 2001) qui, après réarrangement et élimination d'eau aboutit à la forme de PCDFs (figures I.6 ^[18] et I.7 ^[68]). La conversion de cet intermédiaire clé des PCDFs résulterait d'un processus radicalaire en chaînes avec le radical OH ^[18] (figure I.8).

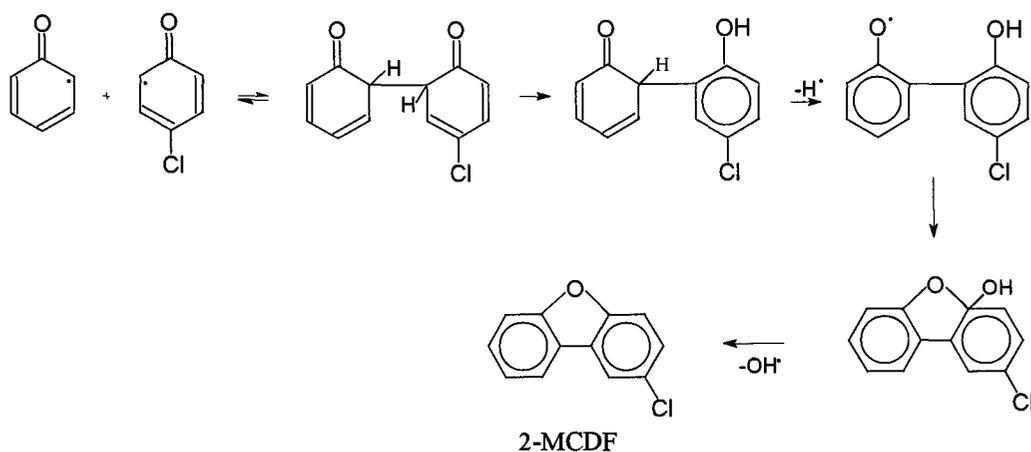


Figure I.6 – Chemin possible de formation des monochlorodibenzofurannes (MCDFs) ^[18].

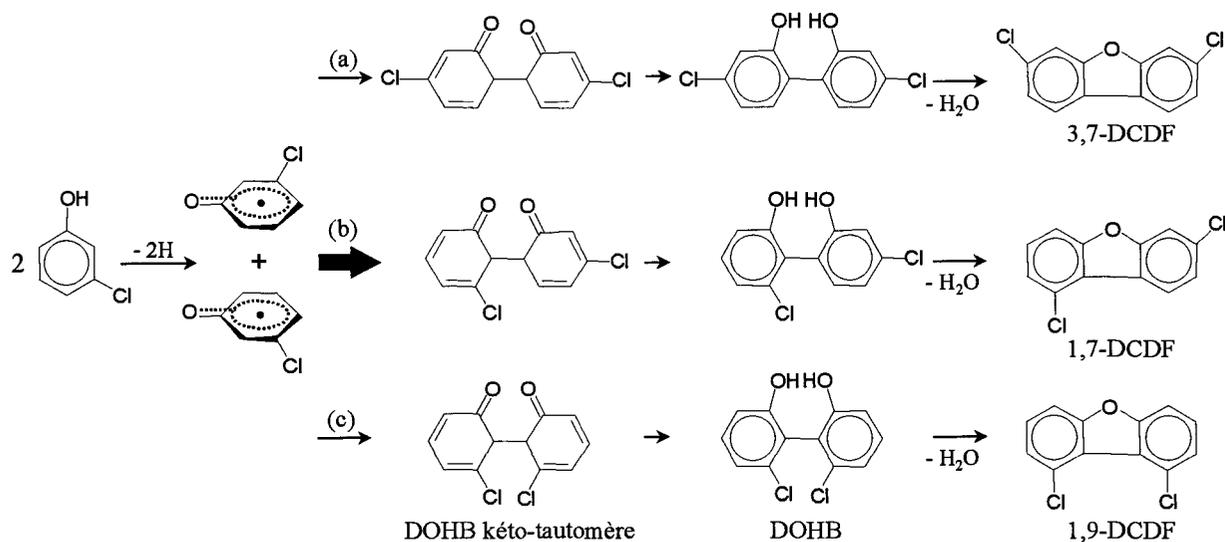


Figure I.7 – Chemins réactionnels de la formation des DCDFs à partir du 3-chlorophénol. La formation de l'intermédiaire DOHB selon la voie(b) possède deux ordres de dégénérescence, les autres (a et c) un seul ^[68].

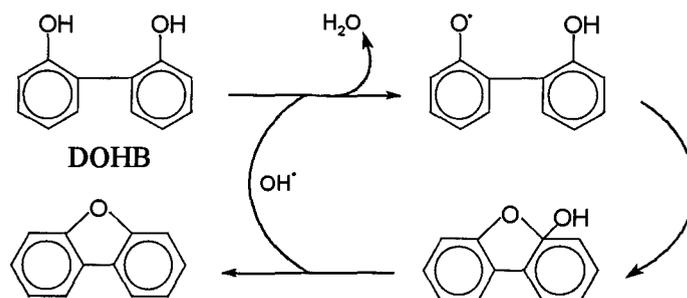


Figure I.8 – Processus de conversion de l'*o,o'*-dihydroxybiphényl (DOHB) ^[18].

Les travaux de *Weber R. et Hagenmeier H.* ^[93] en 1997, sur la combustion des chlorophénols conduite dans des ampoules scellées en verre ou en quartz, ont également permis de souligner d'autres faits expérimentaux et mécanistiques. Ces auteurs ont notamment observé que lorsque les chlorophénols sont incinérés à 350°C, ceux-ci donnent, entre autres, des PCDDs mais pas de PCDFs. La combustion doit se faire au-dessus de 350°C pour obtenir des PCDFs. Ils ont montré que la tendance à former des PCDDs augmente avec le degré de chloration du phénol. Et finalement, que si chaque position ortho du phénol est occupée par un atome de chlore, la formation des PCDFs est inhibée. Ces deux dernières constatations ont été attribuées aux structures même des intermédiaires supposés. En effet, la formation des DOHBs (les intermédiaires des PCDFs) est alors stériquement inhibée par les atomes de chlore très volumineux, alors qu'au contraire les POPs (les intermédiaires des PCDDs) présentent une plus grande facilité d'attaque nucléophile de l'atome d'oxygène en raison d'une plus grande densité électronique du système aromatique. En 1999 ^[95], ces auteurs ont complété leur étude sur les intermédiaires et les processus intervenant lors de la dégradation thermique du phénol et des chlorophénols mono-, di- et tri-chlorés, en examinant plus particulièrement la formation des PC-DOHB (polychloro-DOHB) par une approche théorique et une approche expérimentale basée sur l'emploi de la R.M.N. (Résonance Magnétique Nucléaire). Dans cet article, ils décrivent également l'influence des substitués chlore dans les chlorophénols sur la formation des PCDD/Fs, qui peut être résumée comme suit :

- l'ortho substitution en chlore permet la formation de PCDDs, et celle de PCDFs par le biais d'une déchloration partielle. Lorsque l'on compare avec le phénol non substitué, le rapport POP/DOHB reste constant,

- la méta substitution diminue l'activité radicalaire de l'oxygène du radical phénoxy, et la formation des DOHB est favorisée par rapport à celle des POP,
- la para substitution augmente l'activité radicalaire de l'oxygène, et la formation des POP est favorisée, comparativement à celle des DOHB jusqu'à 450°C.

En somme, la réactivité du radical phénoxy au niveau de l'oxygène (en rapport direct avec la condensation en DOHB ou POP) augmente avec la substitution en chlore dans l'ordre suivant META < ORTHO < PARA. L'article fait également état de résultats sur la dépendance en température des rendements totaux en PCDD/Fs et le rapport PCDDs sur PCDFs à partir des chlorophénols, mais pas sur celle de la distribution en isomères PCDD/Fs. Une information de cet ordre est essentielle pour prédire la distribution isomérique et l'équivalence toxique totale des PCDDs et PCDFs formés à hautes et basses températures dans les incinérateurs.

En 1998, pour élucider les mécanismes de formation thermique des PCDDs, *Wehrmeier A. et coll.* ^[97] ont exploité divers résultats expérimentaux consacrés à la distribution en isomères PCDDs, la chloration et l'hydrodéchloration des PCDDs, et effectué des calculs sur les réactivités et stabilités thermodynamiques par la méthode semi-empirique AM1. Ils ont constaté que les abondances relatives en isomères PCDDs calculées à partir des stabilités thermodynamiques étaient similaires à celles mesurées par combustion, et que les quelques différences observées pouvaient être attribuées à des effets cinétiques. D'autres études réalisées par *Mulholland J.A. et coll.* ^[66, 68] (en 1992 et 1993), ont montré que le couplage thermique de deux molécules d'o-dichlorobenzènes aboutissait à la formation d'isomères polychlorobiphényles (PCBs) thermodynamiquement distribués en raison de facteurs statistiques et d'effets stériques associés à une substitution chlorée. A partir de résultats expérimentaux récents (*Yang Y. et coll.* ^[100] en 1998, *Mulholland et coll.* ^[68] en 2001), ces auteurs ont suggéré qu'à hautes températures les distributions des DCCD/Fs étaient gouvernées par des facteurs thermodynamiques, ou par des différences de symétrie et d'encombrements stériques dans la structure des isomères produits, ce qui n'est pas le cas aux basses températures.

Pour le moment, il est impossible de construire un modèle de formation des PCDD/Fs basé sur les propriétés thermodynamiques et les paramètres cinétiques des réactions postulées. Nous ne détaillerons pas ici les divers modèles envisagés pour expliquer la formation des PCDD/Fs. Ils seront détaillés ultérieurement dans un prochain paragraphe.

EN RESUME :

En phase gazeuse, sous une température de 340°C, en présence d'oxygène, les chlorophénols se transforment en PCDDs et en PCDFs. Dans une première étape les radicaux phénoxy capables de se transformer en PCDD/Fs sont formés. Les radicaux DOHBs (polychloro-dihydroxybiphényles) sont les intermédiaires des PCDFs. Ceux-ci sont formés par dimérisation de deux radicaux phénoxy au niveau de la liaison carbone-hydrogène en position ortho. Les PCDDs sont formées en phase gazeuse par les radicaux POPs (ortho-phénoxyphénols) de façon analogue à la pyrolyse des phénates, à la seule différence que durant la première étape de condensation des POPs, non seulement les atomes de chlore mais aussi les atomes d'hydrogène sont capables de se substituer. Néanmoins, la voie de synthèse en phase gazeuse semble mineure.

Le tableau I.3 ci-dessous, résume les conditions opératoires des diverses études citées dans la littérature et traitant de la synthèse homogène des PCDD/Fs.

Références, auteurs	Type d'étude	Phase gazeuse		Tps de séjour (s)	T (°C)	Réacteur
		Précurseur	Gaz vecteur			
(78) Shaub & Tsang, 1983	Théorique - Construction d'un mécanisme					
		Phénol	H ₂ O, N ₂ , nitroCH ₄	95	494	
		2-CP	N ₂	113	455	
(18) Born & al., 1987	Expérimentale	3-CP		106	490	Ouvert
		4-CP	H ₂ O, N ₂			
(66) Mulholland & al., 1992	Expérimentale	1,2-diCB		0,1 - 1,5	827-1227	Ouvert
		1,2-diCB et toluène	N ₂			
(67) Mulholland & al., 1993	Estimation méthode AM1	1,2-diCB	Pyrolyse pure	n.i.	823-1123	n.i.
(80) Sidhu & al., 1995	Expérimentale	2,4,6-triCP	O ₂	n.i.	300-800	Ouvert
(34) Grotheer & al., 1996	Expérimentale	P + CB	N ₂ /O ₂ (3/1)	40	455-711	Ouvert
(57) Louw & al., 1997						
(93) Weber & al., 1997	Expérimentale	phénol		n.i.	200-600	Fermé
		2-CP	N ₂ et N ₂ /O ₂			
		3-CP				
		4-CP				
(97) Wehrmeier & al., 1998	Bilan - Calculs réactivités et stabilités thermodynamiques					
		phénol				
		2-CP				
		3-CP				
(100) Yang & al., 1998	Expérimentale	4-CP	He	10	350-750	Ouvert
		2,3-diCP				
		2,4-diCP				
		2,6-diCP				
		3,4-diCP				
(92) Weber & al., 1999	Bilan - proposition de mécanismes					
		3-CP	Pyrolyse pure : He	2-10	500-900	
			Oxydation : N ₂ /O ₂		400-650	
			Catalyse hétérogène sur support SiO ₂ /CuCl ₂	520	300-500	Ouvert
(68) Mulholland & al., 2001	Expérimentale - Diagrammes d'énergies		Pyrolyse pure : He	2-10	600-900	
		2,6-diCP	Oxydation : N ₂ /O ₂		350-650	
			Catalyse hétérogène sur support SiO ₂ /CuCl ₂	520	175-500	

Tableau I.3 – Conditions opératoires des études traitant de la synthèse homogène des PCDD/Fs.

I.3.1.b. Synthèse hétérogène

De nombreuses expériences conduites en laboratoire et sur des installations industrielles ont permis de constater que les PCDD/Fs sont surtout formés à la surface de particules solides, comme les cendres volantes des incinérateurs. La formation des PCDD/Fs à partir de précurseurs gazeux par réactions catalytiques avec le support solide constituant le lit de cendres volantes d'un incinérateur de déchets, est affectée par un grand nombre de paramètres. On peut citer : la composition du lit réactionnel, la nature et les propriétés du catalyseur, la source de chlore, la source d'oxygène, le temps de réaction, la température et bien évidemment la nature du ou des précurseurs. C'est d'ailleurs ce dernier facteur qui semble influencer le plus fortement sur la formation des « dioxines » par ce processus, les autres paramètres n'ayant que relativement peu d'influences.

Le tableau I.4 suivant résume les conditions opératoires des diverses études portant sur la synthèse hétérogène des PCDD/Fs, que nous avons relevées dans la littérature.

Références, auteurs	Phase solide	Phase gazeuse	Temps t réactionnel (min)	T (°C)	T max de formation des PCDD/Fs (°C)
(53) Karasek & Dickson, 1987	brique réfractaire (extraite au C ₆ H ₆)	N ₂ , pentaCP	60	300	
	cendres volantes (extraites au C ₆ H ₆)	N ₂ , 2,4,5-triCP		150, 250,	250
		N ₂ , 3,4,5-triCP		300, 340,	n.i.
(25) De Leer & al., 1989	cendres volantes (traitées)	N ₂ , O ₂ , toluène, TCE ou HCl ou B	90	300-425	n.i.
		N ₂ , O ₂ , benzène, TCE			
		N ₂ , O ₂ , benzaldéhyde			
		N ₂ , O ₂ , acide benzoïque			
		N ₂ , O ₂ , phénol			
(72) Ross & al., 1990	cendres volantes (<150 µm, extraites au C ₆ H ₆), pentaCP ou pentaCdi-phényléther déposé à l'entrée	N ₂ , O ₂	60	300	
		N ₂ , O ₂ , H ₂ O			
		N ₂ , O ₂ , HCl, H ₂ O			
		N ₂ , O ₂ , HNO ₃ , H ₂ O			
		N ₂ , O ₂ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O			
(44) Hinton & Lane, 1991	cendres volantes (extraites au toluène), pentaCP déposé à l'entrée	N ₂	60	300	
(36) Gullett & al., 1992	2,3,4-triCP, 2,3,5-triCP, 2,3,6-triCP, 2,3,5,6-tétraCP, pentaCP déposés à l'entrée du réacteur	Laine de roche, CuO	30	200-500	400
		Laine de roche, Fe ₂ O ₃			n.i.
		Laine de roche, ZnO			n.i.
		Laine de roche, NiO			n.i.
		Laine de roche, Al ₂ O ₃			n.i.
		Laine de roche, Cu ₂ O			n.i.
		Laine de roche, Cu			n.i.
Laine de roche, Fe ₃ O ₄	n.i.				
Laine de roche, Fe	n.i.				

Tableau I.4 – Conditions opératoires des études traitant de la synthèse hétérogène des PCDD/Fs.

Références, auteurs	Phase solide	Phase gazeuse	Temps t réactionnel (min)	T (°C)	T max de formation des PCDD/Fs (°C)	
(37) Gullett & al., 1992	Laine de roche, CuO	N ₂ , O ₂ , phénol, HCl, Cl ₂ , SO ₂	30	300-600	300-400	
	Laine de roche, CuSO ₄					
(45) Hinton & Lane, 1992	Laine de roche, CuO	N ₂ , O ₂	60	300		
	Laine de roche, CuSO ₄					
(20) Born & al., 1993 et (6) Born & al., 1993	2 types de cendres volantes (traitées)	N ₂ , O ₂ , 2-CP	15-30	152-527	452	
		N ₂ , O ₂ , phénol, 2-CP, H ₂ O			n.i.	
		N ₂ , O ₂ , phénol, 3-CP, H ₂ O			n.i.	
		N ₂ , O ₂ , phénol, 4-CP, H ₂ O			n.i.	
		N ₂ , O ₂ , phénol, CB, H ₂ O			n.i.	
(6) Born & al., 1993	Al ₂ O ₃ , CuCl ₂	N ₂ , O ₂ , phénol, H ₂ O, HCl + exp. à teneurs variées en O ₂ , phénol, HCl, H ₂ O	0,3s-0,65s analyses en ligne (phase gazeuse)		PCDD/Fs	
Al ₂ O ₃ , CuO			n.i.			
(12) Altwicker & Milligan, 1993	cendres volantes (<210 µm) 0,1g cendres volantes + 0,9g billes de verre	N ₂ , O ₂ , 2,3,4,6-tétraCP	2, 5, 15 2-120			
(58) Luijk & al., 1994	carbone activé, CuCl ₂ , 2,4,6-triCP carbone activé, 2,4,6-triCP	N ₂ , O ₂ , H ₂ O, HCl	n.i.	300, 600		
(76) Schoonenboom & Olie, 1995	Al ₂ O ₃ (basique), CuCl ₂ , KCl, anthracène	Air	120	300	300	
	Al ₂ O ₃ (acide), CuCl ₂ , KCl, anthracène			250, 300, 350, 400		
	Al ₂ O ₃ (acide), CuCl ₂ , KCl, 2-chloroanthracène			300		
(6) Addink & al., 1995	cendres volantes (traitées), CuCl ₂	N ₂ , O ₂ , HCl, phénol	50-60	348		
		N ₂ , O ₂ , HCl, CB				
		N ₂ , O ₂ , HCl, 1,2,4,5 tétraCB				
		N ₂ , O ₂ , HCl, pentaCB				
		N ₂ , O ₂ , HCl, hexane				
		N ₂ , O ₂ , HCl, toluène				
		N ₂ , O ₂ , HCl, anthraquinone				
N ₂ , O ₂ , HCl, acide 2-anthraquinonique						
(65) Minghui & al., 1996	Tube scellé : hexachlorocyclohexane, Fe ₂ O ₃		30-480	250-400	350	
(63, 64) Milligan & Altwicker, 1996	0,1g cendres volantes (<210 µm) + 0,9g billes de verre	N ₂ , O ₂ , 2,4,3,6-tétraCP & pentaCP (20:1)	5-120	300		
		N ₂ , O ₂ , 2,4,3,6-tétraCP, pentaCP (20:1)	15	250-400	350 (et plus)	
(31), Froese & Hutzinger, 1996	cendres volantes < 1mm (extraite au toluène)	SiO ₂	30	300-600	n.i.	
		SiO ₂ /Al ₂ O ₃				
		SiO ₂ /Fe ₂ O ₃				
		SiO ₂ /CuO				
(32), Froese & Hutzinger, 1996	cendres volantes < 1mm (extraite au toluène)	SiO ₂	30	300-600	n.i.	
		SiO ₂ /Al ₂ O ₃				
		SiO ₂ /CuO				
(22) Cains & al., 1997	6 cendres volantes différentes, eau, Cl ₂	Air, penta-CP, eau	n.i.	312		
(88) Taylor & al., 1998	Mousse de borosilicate (Na ₂ O, K ₂ O, B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂) + CuCl ₂ .2H ₂ O	C ₂ H ₂ , O ₂ , He	60	150-500	n.i.	
	Mousse de borosilicate (Na ₂ O, K ₂ O, B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂) + CuO	C ₂ H ₂ , HCl, O ₂ , He			n.i.	
(97) Wehrmeier & al., 1998	Mousse de borosilicate (Na ₂ O, K ₂ O, B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂) + CuCl ₂ .2H ₂ O	He, O ₂ , C ₂ H ₂	60	150, 200,	n.i.	
	Mousse de borosilicate (Na ₂ O, K ₂ O, B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂) + CuO	He, O ₂ , C ₂ H ₂ , HCl		250, 300,	n.i.	
	Mousse de borosilicate (Na ₂ O, K ₂ O, B ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂) + CuO	He, O ₂ , C ₂ H ₂		400, 500	n.i.	
		He, O ₂ , C ₂ H ₂ , HCl			n.i.	

Tableau I.4 (suite1) – Conditions opératoires des études traitant de la synthèse hétérogène des PCDD/Fs.

Références, auteurs	Phase solide	Phase gazeuse	Temps + réactionnel (min)	T (°C)	T max de formation des PCDD/Fs (°C)
(52) Iino & al., 1999	phénol + H ₂ O + gel de silice + CuCl ₂ .2H ₂ O	N ₂ , O ₂	30	300	
	anthracène + H ₂ O + gel de silice + CuCl ₂ .2H ₂ O				
	phénanthrène + H ₂ O + gel de silice + CuCl ₂ .2H ₂ O				
	pyrène + H ₂ O + gel de silice + CuCl ₂ .2H ₂ O				
	pérylène (C ₂₀ H ₁₂) + H ₂ O + gel de silice + CuCl ₂ .2H ₂ O				
(51) Iino & al., 1999	1,2,8,9-dibenzopentacène (C ₃₀ H ₁₈) + H ₂ O + gel de silice + CuCl ₂ .2H ₂ O	N ₂ , O ₂	120	400	
	coronène (C ₂₄ H ₁₂) + H ₂ O + gel de silice + CuCl ₂ .2H ₂ O				
	ovalène (C ₃₂ H ₁₄) + H ₂ O + gel de silice + CuCl ₂ .2H ₂ O				
	pérylène (C ₂₀ H ₁₂), graphite (<125 µm), CuCl				
(53) Kasai & al., 2000	benzo[ghi]pérylène (C ₂₂ H ₁₂), graphite (<125 µm), CuCl	Ar + CB + O ₂ + HCl	0-300	200-400	300
	coronène (C ₂₄ H ₁₂), graphite (<125 µm), CuCl				
(55) Kawamoto & al., 2000	1,2,8,9-dibenzopentacène (C ₃₀ H ₁₈), graphite (<125 µm), CuCl	N ₂ , CO ₂ , O ₂ , HCl, S ₂ O, 2-CP	240	350	
	ovalène (C ₃₂ H ₁₄), graphite (<125 µm), CuCl				
(42) Hell & al., 2000	Minerai (Fe, FeO, CaO, MgO) + SiO ₂ + Al ₂ O ₃	N ₂ , O ₂ , 2,4,6-triCP	30	300	350 (PCDDs) 325-350 (PCDFs)
	Cendres volantes (2 traitées et 2 d'origine), SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃				
	Cendres volantes (<200 µm, extraites au toluène), billes de verre (<200 µm)				
	Florisol (SiO ₂ 85%, MgO 15%), KCl, CuCl ₂ .2H ₂ O, billes de verre (<200 µm)				
(43) Hell & al., 2001	Cendres volantes (<200 µm, extraites au toluène), billes de verre (<200 µm), 2,4,6-triCP (teneurs variées)	N ₂ , O ₂	1-60	250-400	pour 15min 300 (PCDDs) 350 (PCDFs)
	Florisol (SiO ₂ 85%, MgO 15%), KCl, CuCl ₂ .2H ₂ O, billes de verre (<200 µm), 2,4,6-triCP (teneurs variables)				
(68) Mulholland & al., 2001	Florisol (SiO ₂ 85%, MgO 15%), KCl, CuCl ₂ .2H ₂ O et 2,4,6-triCP	He, O ₂	7	300-500	400 360
	SiO ₂ , CuCl ₂	N ₂ , O ₂ , 3-CP N ₂ , O ₂ , 2,6-diCP			

Tableau I.4 (suite2) – Conditions opératoires des études traitant de la synthèse hétérogène des PCDD/Fs.

I.3.1.b.1. La nature du précurseur

Comme le montre le tableau I.4, les recherches sur la synthèse hétérogène des PCDD/Fs ont été conduites avec diverses familles de composés.

A. Les chlorophénols

Ce sont le plus souvent les composés chlorés possédant un seul cycle aromatique qui ont été le plus étudiés, comme les polychlorobenzènes ^[6,11,53] et plus particulièrement les polychlorophénols ^[19, 20, 22, 36, 37, 42-45, 53, 55, 63, 64, 68, 72].

La formation des PCDDs sur les cendres volantes à partir de chlorophénols est connue depuis un certain nombre d'années. *Born J.G.P et coll.*^[19 et 20] en 1993 ont recherché le mécanisme pouvant être impliqué, en étudiant l'oxychloration, l'oxydation et la condensation du phénol et des monochlorophénols par des réactions sur cendres volantes. Les résultats montrent la particularité des chlorophénols à former exclusivement des PCDDs par arrachement des atomes de chlore en position ortho. Ces auteurs suggèrent alors la formation prédominante de 1,3,6,8- et 1,3,7,9-tétraCDD par réarrangement de Smiles. Cette interprétation a également été formulée par *Luijk R. et coll.*^[58] en 1994. Pour eux, le 2,4,6-trichlorophénol est un produit intermédiaire important puisque l'oxychloration du phénol sur cendres volantes ne donne pratiquement que des substitutions en ortho et para.

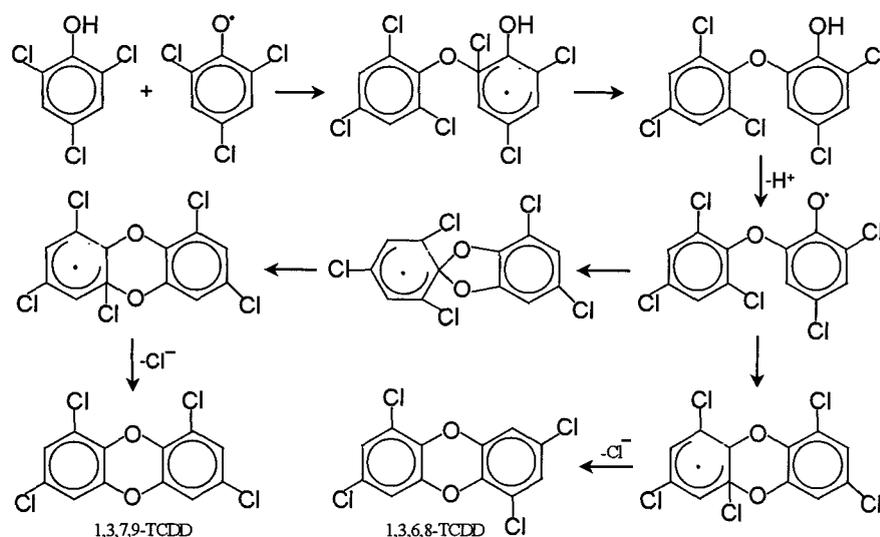


Figure I.9 – Réactions sur le 2,4,6-trichlorophénol – Réarrangement de Smiles^[19, 20, 58].

Cette réaction est catalysée par les cendres volantes et a lieu aussi bien en absence qu'en présence de dioxygène. *Altwicker E.R. et Milligan M.S.*^[12] en 1993, ont souligné qu'en présence d'oxygène, plus de PCDDs étaient formées à partir des chlorophénols, et spécifiquement les congénères hautement chlorés. En étudiant les équilibres d'adsorption/désorption du 2,4,3,6-tétrachlorophénol^[63, 64] sur des cendres volantes et sa conversion en dibenzo-p-dioxines polychlorées, ils en déduisent que les chlorophénols sont très adsorbés sur les cendres volantes, et que ce procédé satisfait l'isotherme de Freundlich. Ils remarquent également que les chlorophénols s'adsorbent moins sur les cendres volantes quand il y a de l'oxygène, ce qu'ils expliquent par une compétition entre les sites catalytiques. Il faut

toutefois souligner que *Luijk R. et coll.* ^[58] (en 1994) n'ont relevé aucun effet de l'oxygène lors de l'étude de la formation des PCDDs à partir du 2,4,6-trichlorophénol, la différence provenant sans doute du support utilisé, à savoir du carbone plutôt que des cendres volantes.

A partir de leurs travaux sur le pentachlorophénol et les cendres volantes, *Cains et coll.* ^[22] en 1997, ont montré l'existence d'une corrélation entre les sources de furannes, les cendres et les résidus carbonés, et ont proposé un mécanisme global expliquant la formation des PCDDs et des PCDFs à partir du phénol. Le benzofuranne est probablement formé à partir de simples composés aromatiques par des réactions de condensation cyclique et/ou d'addition. Les dibenzofurannes viennent sans doute de radicaux non substitués de deux phénols.

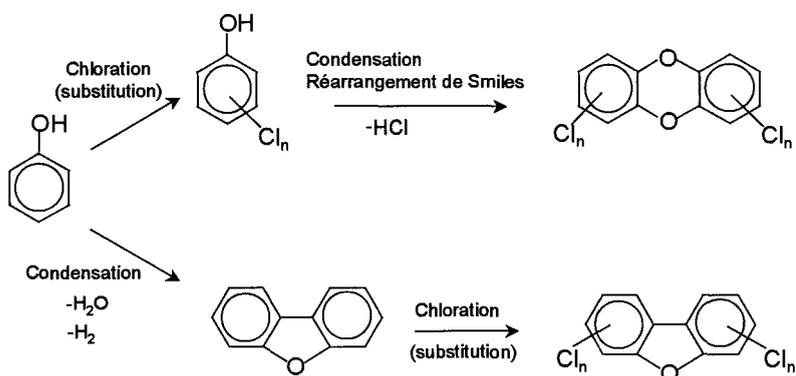


Figure I.10 – Formation des PCDD/Fs à partir du phénol, selon *Cains et coll.* ^[22].

Altwicker E.R. et Milligan M.S. ^[12] en 1993, ont comparé les réactivités de différents isomères des chlorophénols. La réactivité du 2,3,4,6-tétrachlorophénol est plus élevée que celle du 2,4,5-trichlorophénol, du 2,4,6-trichlorophénol, et du pentachlorophénol. D'après *Karasek F.W. et Dickson L.C.* ^[53] (en 1987), les congénères PCDDs les plus fortement formés à partir du 2,4,5-trichlorophénol sont les hexa-chlorés, à partir du 3,4,5-trichlorophénol les hepta- et octa-chlorés. A partir du 2,4,6-trichlorophénol, ce sont les tétraCDDs d'après *Luijk R. et coll.* ^[58] (en 1994). A partir du pentachlorophénol, il semble ^[52] que les premiers congénères formés soient les octaCDDs. Des réactions de déchloration produiraient ensuite les congénères moins chlorés. L'étude de *Born J.G.P. et coll.* ^[20] révèle que les taux de PCDDs formées à partir des monochlorophénols (ortho-, méta- et para-) ne diffèrent pas notablement, ce qui signifierait que l'ortho-substitution du chlore n'est pas un critère nécessaire à la formation des PCDDs à partir des chlorophénols.

B. Autres précurseurs organiques

Outre les chlorophénols, nombre de composés ayant des structures bien différentes ont été étudiés comme précurseurs de la formation hétérogène des PCDD/Fs sur un support solide. Les diverses structures des précurseurs considérés, chlorés ou non chlorés, vont de composés à plusieurs cycles aromatiques (divers dérivés d'antraquinones ^[6], anthracène ^[52, 76], 2-chloroanthracène ^[76], chlorodiphényléthers ^[72], hydrocarbures polyaromatiques (H.A.P.s) ^[50, 51], de composés à un seul cycle aromatique (phénol ^[6, 19, 20, 37, 50], benzène ^[25,77], chlorobenzènes ^[6, 11, 20, 54], toluène ^[6, 25]), comme à de simples hydrocarbures aliphatiques (acétylène ^[31, 88, 96], éthylène ^[32], éthane ^[32]).

Les précurseurs comportant au moins deux noyaux aromatiques semblent conduire à la fois aux PCDDs et aux PCDFs. Les dérivés d'antraquinones, étudiés par l'équipe de *Addink R. et coll.* ^[6] en 1995, sont constitués de groupements fonctionnels qui jouent un rôle potentiellement important dans la formation des PCDD/Fs. Ces auteurs obtiennent un rapport PCDF/PCDD de 0,8 avec un groupement carboxylé en position ortho sur l'antraquinone. L'étude menée par *Schoonenboom M.H. et Olies K.* ^[76], montre que l'anthracène et le 2-chloroanthracène peuvent générer des PCDD/Fs selon la température utilisée. Quant aux polychlorodiphényléthers ^[72], ils forment facilement des PCDFs par perte préférentielle du chlore en position ortho. Bien que l'absence de chlore sur cette position ne soit pas rédhibitoire à la formation de PCDFs, leur formation s'avère moins importante. Les polychlorodiphényléthers sont des précurseurs directs des PCDFs et beaucoup moins des PCDDs. Pourtant, on observe également la formation de PCDDs à partir des polychlorodiphényléthers, mais surtout lorsque ceux-ci sont hautement chlorés. En fait, suivant le nombre d'atomes de chlore les constituant, les polychlorodiphényléthers conduisent à des rapport PCDF/PCDD variant de 0 à 23. En 1999, *Iino F. et coll.* ^[50, 51] ont étudié la formation des PCDD/Fs à partir de quelques H.A.P.. Ceux-ci semblent produire préférentiellement des PCDFs. Quelques PCDDs faiblement chlorées sont difficilement formées. D'après ces auteurs, les H.A.P., qui sont généralement reconnus comme précurseurs de suies, représentent la base structurale du carbone imbrûlé. Ils sont de plus émis, lors de processus de combustion, dans des proportions plus importantes que les PCDD/Fs. De ce fait, *Iino F. et coll.* suggèrent que les H.A.P.s jouent plus un rôle dans la catalyse hétérogène par synthèse De-Novo que par synthèse hétérogène.

Pour les précurseurs à un seul cycle aromatique, il est bien établi qu'ils conduisent presque exclusivement à des PCDDs à basse température ^[12] (<400°C), et qu'à haute température les PCDFs sont produits en quantité plus importante ^[185]. Des résultats contradictoires ont été trouvés pour la formation des PCDDs et des PCDFs à partir du benzène et des chlorobenzènes. L'équipe de *Born J.G.P.* ^[20] et celle de *De Leer E.W.B.* ^[25] ne trouvent aucun PCDD ni PCDF à partir, respectivement, des chlorobenzènes et du benzène. Mais, d'autres auteurs tels que *Addink R. et coll.* ^[6] ont détecté aussi bien des PCDDs que des PCDFs à partir du chlorobenzène, du 1,2,4,5-tétrachlorobenzène, du pentachlorobenzène ainsi que du phénol. Cette divergence de résultats peut provenir de différences dans la composition des réactifs présents. En effet, *Addink R. et coll.* ^[6] ont ajouté HCl comme agent chlorant, ce qui produit une source de chlore supplémentaire à celle naturellement présente dans les cendres volantes. La formation des PCDDs à partir des chlorobenzènes peut être expliquée en supposant une oxydation en chlorophénols, suivie de réactions de condensation par réarrangement de Smiles (figure I.9). La formation des PCDFs à partir des chlorobenzènes peut être interprétée par des réactions comme celles schématisées sur la figure I.11 suivante.

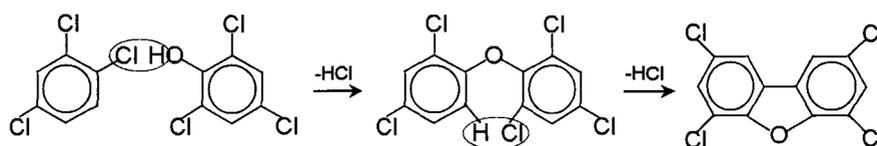


Figure I.11 – Formation des PCDFs à partir de chlorobenzènes, selon *Addink R. et coll.* ^[6].

L'étude de *De Leer E.W.B. et coll.* ^[25] montre qu'à partir du toluène, le benzaldéhyde est l'un des produits majoritairement formés. Il en est de même des PCDD/Fs. Ces auteurs suggèrent que la formation des PCDD/Fs s'effectue par un processus impliquant le benzaldéhyde, l'acide benzoïque et le phénol.

La formation des PCDD/Fs est également observée à partir d'aliphatiques tels que l'acétylène ^[31, 88, 96], l'éthylène ^[32] et l'éthane ^[32]. Cette formation passe nécessairement par la formation intermédiaire de composés aromatiques. Les quantités générées de PCDDs et de PCDFs dépendent de la température.

I.3.1.b.2. Influence de la température

Les réactions hétérogènes de formation des PCDD/Fs, s'effectuent à des températures plus basses qu'en synthèse homogène, toutes choses étant égales par ailleurs.

C'est ce qu'illustre très bien l'étude publiée récemment par l'équipe de *Mulholland J.A. et coll.* ^[68] en 2001. Cette étude est consacrée à l'influence de la température sur la distribution en isomères DCDD/Fs à partir de précurseurs chlorophénoliques pour trois types différents d'expérience : deux en phase gazeuse seule, la pyrolyse et l'oxydation thermique, et le troisième sous des conditions catalytiques. Le tableau I.5 résume les divers résultats observés pour les trois processus étudiés.

Nature du précurseur	GAMME DE TEMPERATURES (°C)		
	Catalyse	Oxydation	Pyrolyse
2,6-dichlorophénol	175-505	355-655	610-900
3-chlorophénol	300-500	400-650	500-700

Tableau I.5 – Gamme de températures utilisées en fonction du processus thermique mis en œuvre ^[68].

La vitesse de formation des PCDD/Fs varie avec la température. Elle passe par un maximum pour diminuer ensuite lorsque les réactions de décomposition l'emportent sur celles de formation ^[53]. Beaucoup de publications dans la littérature indiquent que l'optimum des teneurs en « dioxines » se situe entre 250° et 400°C. Illustrons ce fait par quelques exemples.

Gullett et coll. ^[36] en 1992 ont rapporté qu'une concentration maximale de PCDDs était obtenue pour des températures allant de 300 à 500°C, le maximum se situant vers 400°C. En opérant entre 350° et 450°C avec le 2-chlorophénol, *Born J.G.P et coll.* ^[19 et 20] ont mis en évidence une augmentation de la quantité de PCDDs avec l'élévation de la température, et une disparition totale du 2-chlorophénol à 450°C. Par ailleurs, en 1996, *Froese K.L. et Hutzinger O.* ^[31] ont réalisé des travaux dédiés à la combustion hétérogène de l'acétylène. En variant la température entre 300° et 600°C, ces auteurs ont observé la formation de produits polychlorés appartenant à quatre familles principales (benzénique, phénolique, dioxinique et dibenzofurannique). Ils remarquent expérimentalement que la quantité de tous les polychlorobenzènes augmente avec la température. En ce qui concerne les polychlorophénols, le maximum de concentration est atteint à 500°C et même à 400°C pour le pentachlorophénol.

Les PCDDs se caractérisent par deux maxima de concentration à des températures différentes, l'un à 400°C pour les octachloro-dibenzodioxines et le second à 600°C pour toutes les autres dioxines. Les PCDFs atteignent leur maximum de concentration à 500°C avec une quantité jusqu'à 100 fois supérieure à celle des teneurs relevées à 400° et 600°C. En 2000 et 2001, *Hell K. et coll.* ^[42, 43] ont étudié la conversion du 2,4,6-trichlorophénol en PCDD/Fs sur des cendres volantes provenant d'une U.I.O.M. et sur une cendre volante modèle de florissil/KCl/CuCl₂. La concentration des PCDDs formées passe par un maximum après 15 minutes de réaction à 300°C, celle des PCDFs à 350°C.

Il ressort de tous ces résultats que des températures supérieures à 300° et 400°C sont essentielles à la formation initiale d'un cycle aromatique, et que le domaine de température est d'autant plus bas que la structure du précurseur est proche de celle des PCDD/Fs.

Un autre effet attribuable à la température, a été relevé par les travaux d'*Altwicker E.R. et coll.* ^[13] en 1994, et plus récemment en 2000, par *Kasai E. et coll.* ^[54]. Plus la température augmente, plus la concentration des PCDD/Fs en phase gazeuse est élevée par rapport à celle recueillie sur la phase solide. A 250°C, on retrouve la totalité des PCDD/Fs formés sur la matrice solide, seulement 1% se trouve en phase gazeuse. Puis la teneur des PCDD/Fs présents en phase gazeuse augmente, ainsi que la teneur totale des PCDD/Fs. Après 300°C, la quantité totale de PCDD/Fs baisse. A 350°C, 94% de la teneur totale des PCDD/Fs formés se retrouve en phase gazeuse. Ceci peut s'expliquer par une élévation des taux de désorption et de destruction avec l'élévation de la température.

I.3.1.b.3. Echelle de temps

Lors de la synthèse hétérogène des « dioxines », les temps de séjour sont de l'ordre de la minute. Des temps de séjour plus longs vont diminuer les concentrations en PCDD/Fs, la décomposition ainsi que la déchloration prenant le pas sur la formation.

Les résultats publiés dans la littérature sont souvent différents en ce qui concerne l'influence qu'a le temps de réaction sur la production des PCDDs à partir des chlorophénols. En effet, en 1992, *Dickson L.C. et coll.* ^[26] ont constaté une réduction des quantités de PCDDs produites à partir du pentachlorophénol lors d'une augmentation du temps de réaction entre 10 et 60 minutes. Par contre, *Milligan M.S. et Altwicker E.R.* ^[63, 64] relèvent lors de leur étude avec le 2,3,4,6-tétrachlorophénol, un accroissement des teneurs en PCDDs pour un temps de

réaction allant de 20 à 120 minutes. Dans l'étude récente de *Hell K. et coll.* ^[43] (en 2001) menée sur la formation des « dioxines » à partir du 2,4,6-trichlorophénol, la concentration maximale est rapidement atteinte au bout de 15 à 30 minutes. D'autres auteurs n'observent aucune diminution, ni augmentation de la quantité produite de PCDD/Fs avec le temps, comme le montre l'étude réalisée par *Minghui Z. et coll.* ^[65] en tubes scellés à partir de l'hexachlorocyclohexane en présence de Fe_2O_3 . Ces différences semblent provenir des conditions opératoires, notamment la composition de la phase solide, la quantité de précurseur initialement présente. Pour des expériences conduites avec une alimentation en continu des précurseurs dans l'écoulement gazeux ^[20, 31, 58], la formation des PCDD/Fs se produit avec des temps de résidence de la seconde à quelques secondes.

I.3.1.b.4. Le lit réactionnel

A. Les cendres volantes

La composition chimique et les caractéristiques physiques des cendres volantes du lit d'un incinérateur dépendent de l'alimentation du foyer et varient donc fortement d'un incinérateur à l'autre.

Le tableau I.6 permet d'illustrer la diversité et la complexité structurale des cendres volantes collectées sur le terrain.

Quelques exemples de composition chimique de différentes cendres volantes d'U.I.O.M. (% massique)	Référence
$[Al_2O_3] \cong 13\%$; $[SiO_2] \cong 42\%$; $[CaO] \cong 9\%$; $[Fe_2O_3] \cong 8,7\%$; $[Cu_2O] \cong 0,2\%$; suies $\cong 10\%$	7
13 cendres volantes différentes, les éléments principaux qui les constituent sont dans des proportions différentes : Al $\cong 1,5$ à $14,3\%$; C $\cong 0$ à $5,6\%$; Ca $\cong 0$ à $6,8\%$; Cl $\cong 1,8$ à $31,9\%$; Cr $\cong 0$ à $0,3\%$; Cu $\cong 0$ à $0,2\%$; Fe $\cong 0,6$ à $5,7\%$; K $\cong 1,8$ à $6,8\%$; Mg $\cong 0,3$ à $2,1\%$; N $\cong 0$ à $0,3\%$; Na $\cong 0,4$ à $10,8\%$; P $\cong 0,7$ à $2,5\%$; S $\cong 0,2$ à 12% ; Si $\cong 1,4$ à $23,6\%$; Ti $\cong 0,4$ à $18,3\%$; Zn $\cong 0$ à $14,8\%$	44
Al $\cong 6\%$; C $\cong 8,2\%$; Ca $\cong 4,4\%$; ; Cr $\cong 0,2\%$; Cu $\cong 0,15\%$; Fe $\cong 9,8\%$; Mg $\cong 0,4\%$; Ni $\cong 0,4\%$; Pb $\cong 0,4\%$; Si $\cong 34\%$; Zn $\cong 0,2\%$; $H_2O \cong 2,4\%$	70
Al $\cong 10\%$; C $\cong 2,2\%$; Ca $\cong 10\%$; Cl $\cong 9,1\%$; Cu $\cong 0,1\%$; Fe $\cong 1\%$; K $\cong 0,2\%$; Mg $\cong 2\%$; N $\cong 0$ à $0,3\%$; Na $\cong 0,5\%$; Pb $\cong 0,2\%$; S $\cong 1\%$; Sn $\cong 0,1\%$; Ti $\cong 0,5\%$; Zn $\cong 0,5\%$	87

Tableau I.6 – Composition chimique de diverses cendres volantes d'incinérateurs.

Les études de laboratoire sont parfois réalisées sur des cendres volantes directement prélevées en sortie d'incinérateur. Les travaux effectués sur ces particules solides réelles supposent qu'elles soient parfaitement caractérisées aussi bien chimiquement que physiquement. Cette démarche implique des analyses de surface (spectroscopie par émission de raies X (XES)), dans la masse (absorption atomique), ainsi que la mesure de l'aire spécifique (méthode BET), la distribution de la taille des pores (porosimétrie au mercure), et la topologie de la surface (microscopie électronique à balayage).

B. Les matrices modèles

Malgré l'avantage du réalisme, la complexité des cendres volantes rend difficile les interprétations mécanistiques. De plus, il faut souligner que ces cendres ne sont pas utilisées telles quelles dans les études menées en laboratoire. En effet, afin de se débarrasser au maximum des traces de composés organiques et de carbone qu'elles peuvent contenir et éviter une interférence avec la synthèse De-Novo, elles doivent être traitées par oxydation ou par extraction, ce qui peut modifier leurs propriétés physico-chimiques.

C'est pourquoi, l'utilisation de matrices modèles directement préparées au laboratoire est souvent préférée. On peut ainsi mieux maîtriser ses propriétés chimiques. L'interprétation en est alors simplifiée. Toutes sortes de matrices modèles ont été étudiées, comme : la laine de roche (Schoonenboom M.H. et coll. ^[75] en 1992), le sable (Altwickler E.R et coll. ^[11] en 1992), le quartz, l'alumine Al_2O_3 (neutre, basique ou acide (Born J.G.P et coll. ^[20] en 1993)), la silice SiO_2 , SiO_2NaOH , $Al_2O_3SiO_2$, le florasil $MgOSiO_2$ (Hell K. et coll. ^[42, 43] en 2000 et 2001), le tenax, ... Ces matrices modèles correspondent à des supports solides car elles ne simulent correctement les cendres volantes collectées des incinérateurs que lorsqu'elles contiennent un catalyseur. L'influence du catalyseur est traitée dans le paragraphe suivant.

C. L'influence du catalyseur

Les cendres volantes contiennent des traces de métaux (cuivre, fer, étain, manganèse, zinc, ...) leur conférant certaines propriétés catalytiques. Nombre d'études ont démontré que les composés jouant le rôle de catalyseurs étaient le plus souvent des composés de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

Karasek F.W. et Dickson L.C. [53] ont étudié en 1987 la formation des PCDDs par des réactions de catalyse hétérogène sur cendres volantes à partir de précurseurs chloroaromatiques. Seules les « dioxines » ont été analysées. Ils montrent ainsi que la condensation des chlorophénols en PCDDs sur les cendres volantes est attribuée à l'activité catalytique des sites métalliques par des réactions de type Ullmann. La condensation d'Ullmann correspond à la formation catalysée sur le cuivre de diphenyléthers par des réactions entre des chlorobenzènes et des phénolates de métaux alcalins. Le cuivre au degré I d'oxydation est l'espèce active intervenant dans les réactions de substitution nucléophile aromatique.

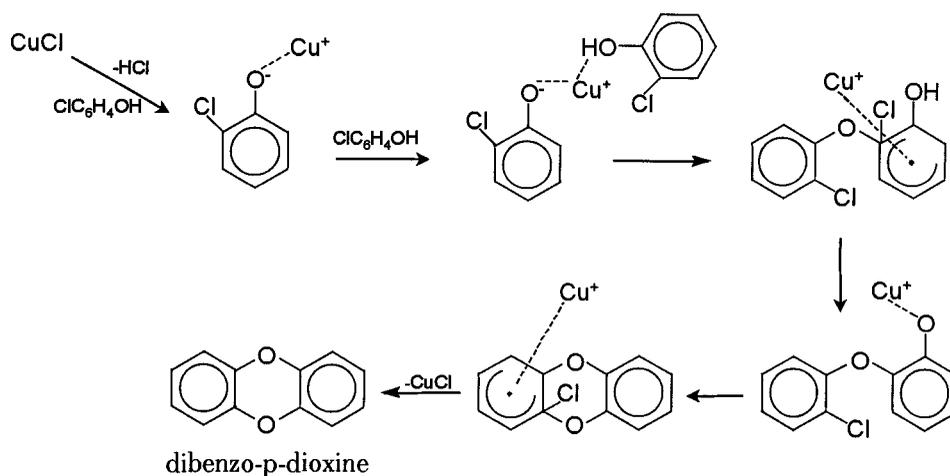


Figure I.12 – Réactions de type Ullmann pour la formation des PCDDs

En 1992, lors d'une étude sur la formation des PCDD/Fs à partir d'un mélange de chlorophénols, Gullett B.K. et coll. [36] ont testé une série de catalyseurs différents, et ont examiné l'effet du degré d'oxydation pour le cuivre et le fer. Ils en ont conclu que le cuivre de degré (II) est plus efficace que le cuivre de degré (I) et (0), alors que pour le fer, son efficacité ne dépend pas de son degré d'oxydation. Pour ces auteurs, CuO est le catalyseur le plus efficace. Froese K.L. et Hutzinger O., en 1996, ont testé l'influence du catalyseur sur la combustion hétérogène de l'acétylène [31], de l'éthylène et l'éthane [32]. Avec SiO_2/CuO comme catalyseur, ils constatent une distribution des différents homologues des quatre groupes (benzène, phénol, dioxine et dibenzofuranne) très voisine de celle observée dans les incinérateurs. Ils relèvent ainsi le rôle-clé du cuivre dans les processus de formation des PCDD/Fs dans la zone de refroidissement par voie catalytique. Pour Froese K.L. et Hutzinger O. [31] et Dickson L.C. et coll. [26] CuCl_2 favorise les réactions de décomposition des PCDDs.

Halonen I. et coll. [41] en 1995 ont analysé l'influence de la nature des catalyseurs et des sources de chlore sur la formation des composés organochlorés en utilisant une installation

pilote de laboratoire de 32kW (brûleur à huile Oilon Junior). Ils ont réalisé deux séries de tests d'incinération catalysée. Le chlorure de sodium employé en tant que source de chlore « inorganique », et le tétrachloroéthylène en tant que source de chlore « organique », ont été mélangés à un hydrocarbure aliphatique liquide comprenant 10 à 13 carbones. Dans la première série d'expériences, les chlorures de fer III (FeCl_3), d'étain (SnCl_2) et de cuivre II (CuCl_2) sont ajoutés à la flamme. Les paramètres de combustion sont ajustés pour obtenir une combustion complète et une autre incomplète. Le but est d'étudier la distribution en composés organochlorés entre les particules et la phase gazeuse dans les flux gazeux en fonction des paramètres de combustion. Dans la seconde série d'expériences, les nitrates de cuivre II ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), de fer II ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) et de manganèse ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) sont ajoutés à la flamme. A partir de ces résultats, les auteurs concluent que le chlore « organique » et le catalyseur amorcent la formation des particules liées aux PCDD/Fs, et que le chlore « inorganique » lui, provoque la formation des PCDD/Fs se situant plus dans la phase gazeuse qu'au niveau des particules. Ceci suppose que des mécanismes de formation différents peuvent être impliqués aussi bien dans la phase gazeuse que sur la surface des particules.

D. Taille des particules

Plusieurs travaux répertoriés dans la littérature permettent de souligner le fait que ce sont les particules les plus fines qui jouent un rôle crucial dans la formation des PCDD/Fs.

On peut citer notamment les travaux de l'équipe d'*Altwickler E.R. et coll.* ^[11] réalisés en 1992. Ces travaux ont été consacrés à la formation des PCDD/Fs dans la zone de post-combustion d'un lit fluidisé (sable) utilisant un mélange combustible de 1,2-dichlorobenzène/heptane. Durant la combustion, l'attrition du sable dans le lit génère des fines qui passent ensuite dans la région de post-combustion. Les fines recueillies ont une taille inférieure à 5 μm . Une nette augmentation de la formation des PCDD/Fs dans la zone de post-combustion est observée en moins de quelques secondes lorsque la température est faiblement abaissée (de 430° à 380°C). En 2000, *Chang M.B. et Huang T.F.* ^[23] ont étudié les effets de la température et de l'oxygène sur des cendres volantes provenant des diverses zones d'un incinérateur, la chaudière, le cyclone et les pièges électrostatiques. Ils constatent que la concentration en PCDD/Fs augmente lorsque la taille des particules diminue. Les concentrations

sont d'autant plus importantes que les particules sont collectées dans les pièges électrostatiques, puis les cendres du cyclone, puis les cendres de la chaudière.

EN RESUME :

La synthèse hétérogène des PCDD/Fs se caractérise par :

- un domaine de température plus bas qu'en synthèse homogène. La formation optimale dépend de la nature du précurseur. Plus la structure chimique est éloignée de celle des « dioxines », plus la zone de température se déplace vers les hautes températures.

- une durée de la réaction de l'ordre de la minute, ce qui suppose que les réactions aient lieu sur les cendres non collectées. Les longs temps de séjour font diminuer les concentrations en PCDD/Fs, car les réactions de déchloration sont toujours en compétition avec la synthèse.

- le rôle important des particules fines ($\phi < 10 \mu m$).

- l'existence de nombreux types de surface.

- des catalyseurs à base de métaux de transition ou d'alcalins et alcalino-terreux. Ils agissent sur les processus de chloration, et sur la condensation des noyaux aromatiques. Le degré d'oxydation du métal, sa spéciation et sa concentration jouent aussi des rôles importants.

I.3.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA SYNTHÈSE « DE-NOVO »

Dans la synthèse De-Novo des PCDD/Fs, les « précurseurs » sont des sources de carbone non extractibles classiquement et présents dans les cendres volantes. Ce sont des charbons « actifs » ou bitumeux, des structures prégraphitiques, des suies, du carbone résiduel [2, 38, 47]. Typiquement, afin de simuler les conditions de post-combustion se déroulant à l'intérieur d'un incinérateur de déchets, les études de laboratoire sur ce processus de formation des PCDD/Fs sont généralement effectuées dans des réacteurs à lit fixe. Les lits, placés à l'intérieur du réacteur, sont alors soit constitués de cendres volantes « fraîches » d'un incinérateur de déchets, soit de cendres volantes pré-traitées, soit de supports solides modèles. Le réacteur est porté à la température désirée, et pour un temps de réaction donné, un courant d'air ou de gaz synthétique le traversant. Les PCDD/Fs désorbés sont alors piégés en aval du système. Les PCDD/Fs contenus dans ces pièges (froids) et ceux retenus sur la matrice sont alors analysés.

Références, auteurs	Phase solide	Phase gazeuse	Temps t expo. (min)	T (°C)	Phase solide Tmax de formation des PCDD/Fs (°C)	Phase gazeuse Tmax de formation des PCDD/Fs (°C)	Paramètres étudiés
(35) Gullett & al., 1990	Cu ₂ O			300-500	n.i.	n.i.	
	CuO						
	Cu			400			
	CuCl	N ₂ , O ₂ , HCl	15-30				O ₂ , Cl, t, T, Cu, Fe
	Fe						
	Fe ₂ O ₃ FeCl ₂ .4H ₂ O			300-500	n.i.	n.i.	
(83) Stieglitz & al., 1990	cendres volantes (sans C), divers C activés	N ₂ , O ₂	120	300	H ₂ O + de PCDDs que de PCDFs	n.i.	Source de C, H ₂ O, t
	cendres volantes (sans C), charbon activé						
	cendres volantes (C, Cu) (extraites au toluène)	N ₂ , O ₂ , H ₂ O	60				
(2) Addink & al., 1991	cendres volantes (sans C), charbon activé	N ₂ , O ₂ , H ₂ O	0-360	300-350	350	n.i.	t, T
(74) Schawrz & Stieglitz, 1992	cendres volantes (ESP, extraites au toluène), charbon, CuSO ₄ , NaCl, KF ou KBr, Al ₂ O ₃	N ₂ , O ₂	120	250-650	n.i.	n.i.	T, halogénures, Cu
(75) Schoonenboom & al., 1992	Al ₂ O ₃ (basique)	N ₂	30				
	Al ₂ O ₃ (basique), KCl, CuCl ₂ , C activé	N ₂ , O ₂					
	Al ₂ O ₃ (basique), KCl, CuCl ₂ , C activé		120	300			acidité, O ₂ , t, H ₂ O
	Al ₂ O ₃ (neutre), KCl, CuCl ₂ , C activé	N ₂ , O ₂ , H ₂ O					
(61) Milligan & Altwicker, 1993	3 cendres volantes (< 210µm, extraites au toluène)	N ₂ , O ₂	5-30	275, 300, 325, 350	Pour 30 min 300-325 (PCDDs) 325-350 (PCDFs)	n.i.	C, t, T
	charbon				PCDD/Fs	n.i.	
(84) Stieglitz & al., 1993	cendres volantes (présence de chlore organique)	N ₂ , O ₂	15-480	275-400	275	300 début de la transition	C, t, T, Cl
		N ₂ , O ₂ , CO, H ₂	5-60	300			
(13) Altwicker & al., 1994	cendres volantes (<210 µm)	N ₂ , O ₂	60	250-350	250 (PCDDs) 285 (PCDFs)	350 (PCDD/Fs)	O ₂ , t, T
(29) Eichberger & Stieglitz, 1994	cendres volantes (ESP, extraites au toluène & cyclohexane), C (bois) activé avec HNO ₃						
	cendres volantes (ESP, extraites au toluène & cyclohexane), C (bois) activé avec H ₂ O ₂	He, O ₂	120	TGA : 25 à 300, 50°C/min -30 min- 300 à 1100, 50°C/min -50min		n.i.	C, T
	cendres volantes (ESP, extraites au toluène & cyclohexane), C (bois) activé avec Cl ₂						
	cendres volantes (ESP, extraites au toluène & cyclohexane), C activé (charbon)						
(58) Luijk & al., 1994	carbone activé, CuCl ₂	N ₂ , O ₂ , H ₂ O, HCl	n.i.	300, 600	n.i.	n.i.	C, T, Cu, Cl
	carbone activé						
(83) Stieglitz & al., 1994	MgO, Al ₂ O ₃ , C activé, KCl, CuCl ₂ (qq PCDD/Fs)	N ₂ , O ₂	0-360	150, 200, 275, 300, 350	n.i.	n.i.	t, T, Cl
	cendres volantes (traitées)						
(3) Addink & Olie, 1995	cendres volantes (traitées), C activé, NaCl	N ₂ , O ₂ (0-10%) sans flux	50 50-230	348			O ₂ , t, flux de gaz
		N ₂ , sans flux	30				
		N ₂ (scellé)	30	20-348			
		sans flux	30				
(4) Addink & al., 1995	cendres volantes (traitées), C	N ₂ , O ₂ , HCl			373	n.i.	t, T, Cl, flux de gaz
		N ₂ , O ₂ , Cl ₂	60	298-398	[+ de PCDFs] 323 (PCDDs) 398 (PCDFs)	Début 348-373 Max à 398	
(62) Milligan & Altwicker, 1995	cendres volantes (traitées)	N ₂ , O ₂ , ¹³ CO ₂					
	¹³ C amorphe, cendres volantes (traitées)	N ₂ , O ₂ , ¹³ CO	30	300	¹² C ₁₂ -PCDD/Fs ¹² C ₁₂ PCDD/Fs	n.i.	origine de C dans les PCDD/Fs, T
	¹³ C activé avec O ₂ , cendres volantes (traitées)	N ₂ , O ₂		300-350	¹² C ₁₂ et ¹³ C ₁₂ PCDD/Fs 325		

Tableau I.7 – Conditions opératoires des études traitant de la synthèse De-Novo des PCDD/Fs.

Références, auteurs	Phase solide	Phase gazeuse	Temps t expo. (min)	T (°C)	Phase solide Tmax de formation des PCDD/Fs (°C)	Phase gazeuse Tmax de formation des PCDD/Fs (°C)	Paramètres étudiés
(5) Addink & al., 1995	cendres volantes (traitées), C activé	N ₂ , O ₂ , H ₂ O	30-360	300	Interprétation cinétique		t, taux de formation
	Cendres volantes (sans C), ¹² C amorphe				¹² C ₁₂ PCDD/Fs		
	Cendres volantes (sans C), ¹³ C amorphe				¹³ C ₁₂ PCDD/Fs : plus abondants		
	Cendres volantes (sans C), ¹² C amorphe, ¹³ C amorphe (rapport ¹² C : ¹³ C = 1:1)				¹³ C ₁₂ > ¹² C ₁₂ ≅ ¹² C ₆ - ¹³ C ₆ PCDDs		
(86) Stieglitz & al., 1997	Cendres volantes (sans C), ¹² C amorphe, ¹³ C amorphe (rapport ¹² C : ¹³ C = 1:1)	N ₂ , O ₂ , H ₂ O	120	300, 350	¹³ C ₁₂ > ¹² C ₁₂ >>> ¹² C ₆ - ¹³ C ₆ PCDFs	(PCDDs baisse quand T élevée) (Pas pour les PCDFs)	origine de C dans les PCDD/Fs, T
	Cendres volantes (sans C), ¹² C amorphe, ¹³ C amorphe (rapport ¹² C : ¹³ C = 2:1)				¹² C ₁₂ > ¹³ C ₁₂ ≥ ¹² C ₆ - ¹³ C ₆ PCDDs		
	Cendres volantes (sans C), ¹² C amorphe, ¹³ C amorphe (rapport ¹² C : ¹³ C = 1:2)				¹³ C ₁₂ > ¹² C ₁₂ >>> ¹² C ₆ - ¹³ C ₆ PCDFs		
(9) Addink & Altwicker, 1998	cendres volantes (210 µm, extraites au toluène) + billes de verre	KCl NaCl Cu CuCl CuCl ₂ 2[Cu(NO ₃) ₂].5H ₂ O Cu ₂ O CuSO ₄ .5H ₂ O CuCl ₂ , KCl	N ₂ , O ₂	15-120	251-297	n.i.	t, T, Cu, Cl
(8) Addink & al., 1998	cendres volantes (210 µm, extraites au toluène) + billes de verre				251-548	299	PCDD/Fs
	cendres volantes (210 µm, extraites au toluène) + NaCl + billes de verre		15-240			299	t, T, Cl
(15) Altwicker & Ryan, 1998	C (sources diverses), (FeCl ₂ .4H ₂ O), Al ₂ O ₃ , CaO, SiO ₂		60	300			
	C noir, (FeCl ₂ .4H ₂ O), Al ₂ O ₃ , CaO, SiO ₂	N ₂ , O ₂ (variable)	20-90	300-325	300 ou 325	+ de 325	C, t, T, O ₂ , Cl
	C activé, Al ₂ O ₃ , CaO, SiO ₂			275, 300			
	C activé, CuCl, Al ₂ O ₃ , CaO, SiO ₂		60	275			
	C activé, CuCl ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, SiO ₂						
(94) Weber & al., 1999	cendres volantes traitées, C activé, CuCl ₂ , KCl						
	Al ₂ O ₃ (basique), C activé, CuCl ₂ , KCl						
	SiO ₂ avec CaO, C activé, CuCl ₂ , KCl						
	SiO ₂ avec MgO, C activé, CuCl ₂ , KCl						
	SiO ₂ , C activé, CuCl ₂ , KCl						
	cendres volantes traitées, C activé, CuCl ₂ , KCl, H ₂ SO ₄	N ₂ , O ₂	60	300			rôle des oxydes basiques, Cl
	Al ₂ O ₃ (basique), C activé, CuCl ₂ , KCl, H ₂ SO ₄						
	SiO ₂ avec CaO, C activé, CuCl ₂ , KCl, H ₂ SO ₄						
	cendres volantes traitées	N ₂ , O ₂ , HCl					
(97) Wehrmeier & al., 1998	cendres volantes traitées, charbon	N ₂ , O ₂	480	250, 350, 450	Calculs de la distribution isomérique par méthode AMI - comparaison		T
(23) Chang & Huang, 2000	cendres volantes (chaudière, cyclone, ESP (extraites au toluène)), C activé (0-20%)	N ₂ , O ₂	60	200, 250, 300, 350, 400	300 (cyclone)	n.i.	cendres volantes, C, T, O ₂ ,
		N ₂		300	250-300 (ESP)		
		O ₂					
(70) Pekarek & al., 2001	cendres volantes (Si, Fe, C, Al, Ca, Mg, Zn, H ₂ O, Cr, Ni, Cu, Pb) (extraites au toluène, 250 µm), NaCl, (CuCl ₂ .2H ₂ O), C	N ₂	90	340			O ₂

Tableau I.7 (suite) – Conditions opératoires des études traitant de la synthèse De-Novo des PCDD/Fs.

Nous allons détailler les paramètres les plus importants qui entrent en jeu dans ce type de mécanisme. Les conditions opératoires des diverses études portant sur la synthèse De-Novo des PCDD/Fs, que nous avons relevées dans la littérature, sont résumées dans le tableau I.7. Il faut néanmoins souligner que, par le nombre abondant de paramètres à contrôler, l'interprétation des résultats et la comparaison des divers travaux publiés dans la littérature sont très difficiles, parfois même au sein d'une même équipe. De plus, dans les expériences de laboratoire, les conditions paramétriques utilisées sont parfois très différentes de celles rencontrées dans les incinérateurs.

I.3.2.a. Nature du carbone

Dans la synthèse De-Novo, le précurseur conduisant à la formation des PCDD/Fs ou autres aromatiques chlorés (polychlorophénols, polychlorobenzènes, polychlorobiphényles, etc), est le carbone résiduel non organique des cendres volantes. De nombreuses expériences prouvent ce fait. En effet, malgré l'extraction par solvant ^[8, 23, 29, 61, 70, 74] et/ou traitement thermique sous courant gazeux ^[3-5, 62, 85, 95, 96], des matières organiques adsorbées sur les cendres volantes provenant d'incinérateurs de déchets, les cendres utilisées continuent à produire des PCDD/Fs. De même pour la synthèse De-Novo, le carbone ne provient pas de la phase gazeuse. C'est ce qu'illustrent bien les expériences de *Milligan M.S. et Altwicker E.R.* en 1995 ^[62]. Les PCDD/Fs formés après passage d'un flux N₂/O₂ contenant CO ou CO₂ marqués au ¹³C, sur diverses cendres volantes d'incinérateurs, ne contiennent aucun carbone marqué. Par contre, le traitement thermique sous flux N₂/O₂, de cendres volantes traitées et chargées par du carbone activé marqué au ¹³C, montre la formation de PCDD/Fs constitués soit de carbone ¹³C, soit de carbone ¹²C, mais aucun mélange des deux types de carbone dans la structure des PCDD/Fs n'est observé. Un autre fait est également mis en lumière : en synthèse De-Novo, les produits sont générés en cycles aromatiques complets à partir du support solide, peut-être par des réactions impliquant l'oxygène en phase gazeuse. En outre, *Stieglitz L. et coll.* en 1997 ^[86], ont réalisé une étude voisine en ajoutant du carbone ¹²C et ¹³C sous forme amorphe à une cendre volante, dont le carbone d'origine a été extrait. Ces auteurs constatent la formation de trois types de PCDDs, une partie étant constituée de deux cycles marqués ¹³C, une autre de deux cycles marqués ¹²C, et une troisième partie constituée d'un cycle en ¹²C et d'un autre en ¹³C. Ces auteurs suggèrent que les PCDDs sont formées en partie par la condensation de cycles de

composés phényliques formés de façon intermédiaire (ex phénols). Cependant, cette observation est en léger désaccord avec l'hypothèse précédente formulée par *Milligan M.S. et Altwicker E.R.* en 1995 ^[62]. Pour les PCDFs, on trouve aussi ces trois formes de structure, mais celle constituée d'un cycle marqué en ¹²C et d'un autre cycle en ¹³C est produite dans des proportions négligeables. Cette dernière constatation implique que les structures benzofurannées soient générées directement sous forme de cycles aromatiques complets, comme l'ont supposé précédemment *Milligan M.S. et Altwicker E.R.* en 1995 ^[62]. On peut toutefois relever des différences dans la nature du carbone utilisé pour les expériences de *Milligan M.S. et Altwicker E.R.* ^[62] et de *Stieglitz L. et coll.* en 1997 ^[86]. La première équipe a travaillé avec une cendre volante possédant son carbone ¹²C originel, et la seconde avec une cendre volante libérée de son carbone ¹²C originel. Ainsi, pour les deux classes de composés, PCDDs et PCDFs, il semblerait qu'il y ait deux précurseurs complètement différents et donc deux chemins réactionnels.

Un grand nombre d'études ^[2, 58, 61, 62, 83] a montré que la nature et la morphologie du carbone influait sur le rendement total en PCDDs et PCDFs, le rapport PCDF/PCDD, et les distributions des isomères et des homologues. On ne peut pas avancer d'hypothèses mécanistiques à partir de la nature seule du carbone, cependant sa structure et sa morphologie ^[46, 47, 74] présentent diverses implications sur les réactions qui ont lieu. Ainsi, en 1993, *Milligan M.S. et Altwicker E.R.* ^[61] ont travaillé sur la capacité des cendres volantes d'U.I.O.M. à promouvoir la gazéification du carbone, ainsi que sur la synthèse De-Novo des PCDD/Fs, des chlorobenzènes et des chlorophénols à partir de carbone « natif ». Les vitesses de gazéification du carbone de trois cendres volantes d'U.I.O.M. sont supérieures d'au moins un ordre de grandeur à celles d'un carbone pur. Ces résultats soulignent l'importance de l'activité catalytique des cendres volantes et de la morphologie du carbone. Selon ces auteurs, le carbone présent dans les cendres volantes a des propriétés similaires à celles du carbone activé, pouvant ainsi avoir une surface constituée de groupements fonctionnels oxygénés. Dans un autre article ^[62], cette idée paraît confirmée par le fait que la formation de PCDD/Fs à partir d'un carbone amorphe nécessite une procédure d'activation à basse température par le dioxygène. En conclusion, *Huang H. et Buekens A.* ^[46, 47] considèrent que dans ce mécanisme, le carbone pour être actif doit posséder une structure graphitique dégénérée (imperfections structurales, dues à des vacances, des dislocations ou la présence d'hétéro-atomes), et qu'il existe donc une relation directe entre la formation des « dioxines » et la capacité d'un procédé de combustion à former

des suies. Ils supposent alors que les petites particules de suie peuvent être une source principale de « dioxines » par la synthèse De-Novo en raison d'un très haut degré de graphitisation.

I.3.2.b. Catalyseur- source de chlore

De nombreuses études montrent que l'oxydation du carbone est catalysée par les cendres volantes. C'est notamment le cas de l'étude menée en 1992 par *Schwarz G. et Stieglitz L.* [74] sur le rôle potentiel des poussières dans la formation des composés aromatiques polychlorés. Leurs travaux montrent que la dégradation oxydante du carbone dépend de la réactivité du système. Les cendres volantes contiennent des quantités appréciables de chlore organique résiduel. Par traitement thermique dans l'air, les structures macromoléculaires de carbone sont oxydées et partiellement transformées en composés extractibles et volatils. La transformation du carbone conduit à la formation d'une variété de composés organiques halogénés volatils. L'oxydation du carbone de la cendre volante en CO₂ commence à 295°C et atteint son intensité maximale à 345°C. Ces basses températures mettent bien en évidence l'effet catalytique des métaux dans ce processus. Un catalyseur sous forme d'ions métalliques est indispensable à la formation des PCDD/Fs en synthèse De-Novo [26, 35, 74, 84]. *Dickson L.C. et coll.* [26] au cours de leurs expériences démontrent la nécessité de la présence du cuivre pour l'obtention de « dioxines ». Beaucoup d'autres ions de métaux de transition ou d'alcalins et d'alcalino-terreux ont été testés, mais principalement sous forme de chlorures ou en présence de chlore. Il n'est donc pas aisé d'en déduire s'ils jouent un rôle de catalyseur ou d'agent de chloration.

Les travaux de *Stieglitz L. et coll.* [82] en 1989 ont montré que la synthèse De-Novo des halogénures organiques à partir de particules de carbone et de chlore inorganique activé par les ions cuivriques conduit aux PCDD/Fs et à une variété d'autres composés tels que les polychlorophénols, les polychloronaphtalènes, les polychlorobiphényles. L'étude de *Stieglitz L. et coll.* [74] réalisée en 1992 sur un mélange charbon/CuSO₄/KBr ou KF prouve que d'autres halogénures peuvent aussi oxyder le carbone en présence de cuivre. En 1990, *Gullett B.K. et coll.* [35] ont étudié l'influence catalytique des métaux Cu et Fe sur la promotion du dichlore en tant que principal agent de chloration des PCDD/Fs. Ces travaux fournissent des résultats similaires quel que soit le degré d'oxydation du cuivre utilisé (Cu (0), CuO (+2) et Cu₂O (+1)).

La meilleure activité catalytique est obtenue à 430°C. La présence de cuivre à l'état (0) dans les cendres volantes d'une U.I.O.M. facilite la conversion de HCl en Cl₂ (réaction de Deacon). La décomposition thermique de chlorures métalliques comme CuCl₂, CuCl, ou autres, conduit à la formation de Cl₂. Cl₂ est alors l'espèce chlorée qui joue un rôle prédominant dans la formation des agents chlorants des PCDD/Fs. Il semble donc que diminuer la concentration de Cl₂ dans la région de formation des PCDD/Fs entraînerait la diminution des niveaux de concentration de ces composés toxiques dans les U.I.O.M.. En 1994, l'équipe de *Luijk R.* ^[58] a étudié la combustion d'un carbone « activé » (le Norit RX Extra) catalysé par le chlorure de cuivre II (CuCl₂) sous un flux d'air humide (à 5% en volume d'HCl) à 300°C, dans le but de comprendre le mécanisme de formation des PCDD/Fs. La concentration en catalyseur variait de 0,01 à 5% en poids. Aux basses teneurs en cuivre, les PCDDs sont formées par les réactions de condensation des chlorophénols à des taux plus élevés que les PCDFs. Ces chlorophénols proviennent de produits à bas poids moléculaires, eux même issus du carbone de structure macromoléculaire. Pour les hautes teneurs en cuivre, la distribution en isomères PCDD/Fs s'inverse. Les quantités de PCDFs sont alors supérieures à celles des PCDDs, comme pour les cendres volantes d'incinérateurs de déchets. Le cuivre intervient donc à la fois dans la formation et la destruction des PCDD/Fs. Dans ces expériences il y a deux agents chlorants : CuCl₂ et HCl. Leur présence simultanée est la cause d'une compétition entre plusieurs processus déterminants dans le rapport des concentrations en PCDDs sur celles en PCDFs et dans leur distribution isomérique. La chloration des phénols est plus rapide que celle des PCDDs. Pour ces auteurs, la formation des PCDDs par couplage de chlorophénols et de carbone est 3000 fois plus rapide que la synthèse De-Novo.

En 1998, les travaux de *Addink R. et Altwicker E.R.* ^[9] ont montré que les ions Cu⁺ et Cu²⁺ ont une faible activité catalytique lorsqu'ils ne sont pas chlorés. Seuls CuCl et CuCl₂ sont fortement réactifs.

I.3.2.c. Influence du chlore en phase gazeuse (HCl, Cl₂)

En 1995, *Addink R. et coll.* ^[4] se sont intéressés au problème de l'influence du chlore se trouvant en phase gazeuse, en expérimentant la synthèse De-Novo en présence de ces deux gaz, HCl et Cl₂. Dans des conditions similaires, la formation des PCDFs est favorisée par rapport à celle des PCDDs, par la présence de Cl₂ plutôt que par celle de HCl. Selon la nature de l'agent

chlorant, les voies de formation des PCDD/Fs seraient différentes. En s'appuyant sur les travaux de *Gullett B.K. et coll.* ^[35], ces auteurs supposent de plus qu'en présence de HCl, d'autres voies de chloration, que celle de Cl₂ généré par le procédé Deacon, interviennent. En effet, la quantité de chlore présente dans les PCDD/Fs est relativement identique, aussi bien pour les expériences réalisées en présence de HCl dans la phase gazeuse, que celles conduites avec Cl₂, alors que HCl génère 100 fois moins de Cl₂ par le procédé Deacon.

Les expériences menées par *Luijk R. et coll.* ^[58] sur l'influence de la quantité de CuCl₂ ajouté à du carbone activé en présence ou non de HCl en phase gazeuse, montrent que l'absence de HCl dans l'écoulement gazeux augmente le rendement en PCDD/Fs, et que la distribution en isomères PCDD/Fs ressemble à celle provenant d'une « cendre volante ». La nature du chlore a donc un rôle important dans les mécanismes de formation des PCDD/Fs.

I.3.2.d. Influence de l'oxygène en phase gazeuse

La présence d'oxygène dans le courant gazeux est une condition indispensable à la formations des « dioxines » par la synthèse De-Novo. De nombreuses études l'ont démontré ^[3, 4, 13, 15, 23, 61, 70, 75]. Sous diazote pur, la vitesse de formation des « dioxines » est quasiment nulle, les PCDD/Fs n'étant formés qu'à l'état de traces ^[3, 4, 23, 70] voire non détectés ^[4]. Mais il convient de rappeler qu'en comparant les divers travaux, une attention particulière doit être apportée aux différences relevées dans les conditions opératoires. Parfois la présence d'un catalyseur ou d'une source de chlore peut conduire à des résultats contradictoires.

Il paraît toutefois incontestable que l'augmentation de la concentration en dioxygène dans la phase gazeuse induit une augmentation des teneurs totales en PCDD/Fs ^[3, 4, 13, 23, 70]. La présence de l'oxygène n'a cependant pas la même importance selon qu'il s'agisse des PCDDs ou des PCDFs ^[3, 23]. Les PCDFs apparaissent plus valorisés que les PCDDs, en raison de leurs différences structurales et du nombre d'atomes d'oxygène les constituant. Les PCDFs ont une structure cyclique beaucoup plus simple que celles des PCDDs, et ces derniers ont besoin de deux fois plus d'oxygène pour bâtir leur structure. La formation des PCDDs est donc par conséquent beaucoup plus sensible à la présence de dioxygène.

Toutefois l'équipe de *Addink R.* ^[3, 4] en 1995, et plus récemment celle de *Chang M.B et Huang T.F.* ^[23] en 2000, ont observé une formation des PCDD/Fs en absence de O₂ (plus

précisément en absence d'un flux gazeux) dans des proportions plus importantes qu'en présence de N₂ pur. Il existerait donc une autre voie de formation des « dioxines » directement sur les cendres volantes, n'ayant pas besoin d'oxygène provenant de la phase gazeuse. *Addink R. et Olie K.* ^[3] ont suggéré deux hypothèses pour expliquer ce fait, et effectué diverses expériences pour les confirmer ou les infirmer. Leur première hypothèse évoque la possibilité que l'oxygène présent à l'intérieur des cendres volantes ou adsorbé à la surface du lit de cendres, puisse participer à la formation des PCDD/Fs, ce qui reste en accord avec les expériences réalisées sous flux de N₂. Dans ce cas, dès les premières minutes de l'expérience, O₂ est purgé du lit par le courant gazeux, et l'on ne retrouve pas de PCDD/Fs formés. Pour valider cette hypothèse, *Addink R. et Olie K.* ^[3] ont alors réalisé un traitement thermique de l'échantillon (voir tableau I.7) à 348° pendant 4 heures sous courant d'azote, puis ont maintenu cette température pendant 1 heure sans débit de gaz, en gardant le réacteur ouvert. La formation de PCDD/Fs est alors constatée. Cette hypothèse est donc infirmée. La seconde supposition est que lors des essais effectués sans flux, le réacteur étant ouvert, O₂ entre par diffusion à travers le lit de cendres. Ils ont ainsi réalisé une expérience en tube scellé sous azote, qui n'a pas abouti à la formation de PCDD/Fs. Cette théorie est vérifiée. De plus, la comparaison des taux de formation de « dioxines » avec et sans flux, met en évidence le caractère surprenant des résultats. Les teneurs en PCDD/Fs par diffusion de O₂ à travers le lit de cendres volantes sont plus importantes que par l'apport de O₂ dans le courant gazeux. On peut également souligner que le degré de chloration est plus important avec un flux d'air (présence principale d'homologues hepta- et octa-chlorés sous flux d'air, et d'homologues tétra- et penta-chlorés sans flux d'air).

I.3.2.e. Influence de H₂O en phase gazeuse

Dans l'équilibre de Deacon, l'eau a une influence négative sur la formation de Cl₂. Par conséquent, elle devrait inhiber les réactions de chloration à la surface du carbone. De nombreuses études ont été menées sur le rôle de l'addition de vapeur d'eau au courant gazeux. Des résultats contradictoires ont été obtenus, surtout pour son effet sur les quantités de PCDD/Fs produites. Une augmentation a été rapportée par *Stieglitz L. et coll.* ^[83] surtout pour les PCDDs d'où un rapport PCDD/PCDF élevé. *Addink R. et coll.* ^[4] n'observent aucun effet de l'eau sur les quantités de PCDD/Fs que ce soit en présence ou en absence d'eau. Par contre, d'autres équipes constatent une diminution.

Il semble néanmoins que l'addition de vapeur d'eau favorise les réactions de déchloration ^[81].

I.3.2.f. Influence de la température

La température optimale de formation des PCDD/Fs à partir du carbone par la synthèse De-Novo, se situe entre 300° et 350°C ^[2, 8, 15, 23, 61, 62]. Toutefois, *Altwickler E.R. et coll.* ^[13] relèvent un maximum de concentration entre 250°C et 350°C avec des cendres volantes non traitées, *Addink R. et coll.* ^[4] obtiennent ce maximum de concentration entre 323° et 398°C, et *Stieglitz L. et coll.* ^[74] à 470°C lors de l'oxydation du carbone en présence de NaCl. En augmentant la température, *Addink R. et coll.* ^[2] ont constaté un déplacement de la distribution des homologues vers les moins chlorés, alors que *Schoonenboom M.H. et coll.* ^[77] observent tout à fait l'inverse. Rappelons que *Schoonenboom M.H. et coll.* ^[77] utilisent de l'alumine comme support solide et non des cendres volantes.

Ces différences observées aussi bien pour la température optimale, que pour la nature des homologues formés, sont peut-être dues à la diversité des supports solides utilisés dans ces expériences. Il n'est cependant pas aisé de le vérifier en raison du manque de données sur la spéciation des cendres.

Les fractions de PCDD/Fs formés en phase solide et en phase gazeuse ont été analysées séparément dans certaines études ^[4, 8, 13, 15, 84]. La température influe sur les teneurs en PCDD/Fs entre les deux phases. Plus la température augmente, plus les PCDD/Fs se retrouvent en phase gazeuse. En général pour des températures inférieures à 325-350°C (325°C pour les PCDDs et 350°C pour les PCDFs en moyenne), la totalité des PCDD/Fs est en phase solide. Au-dessus de 350°C, la transition entre les deux phases commence, et la majorité des PCDD/Fs se retrouve en phase gazeuse autour de 400°C. Ces températures sont des indications générales, d'autres paramètres pouvant influencer sur les résultats.

I.3.2.g. Influence du temps de réaction

Les travaux que nous avons relevés dans la littérature relatent d'expériences mettant en jeu des traitements entre 0 et 8 heures. Mais certaines expériences ont été réalisées avec des

temps allant jusqu'à 22 heures de traitement. Pour des temps inférieurs à 30 minutes, la vitesse de formation des PCDD/Fs semble élevée et probablement relativement constante ^[61, 82]. Les matrices modèles donnent des vitesses plus grandes que les cendres volantes, sans doute en raison de la nature du catalyseur qui les constitue. De même, la distribution en divers homologues varie peu ^[82] entre 15 et 30 minutes, un déplacement vers les plus chlorés paraît toutefois observé pour les PCDDs. Pour des temps de réaction plus longs, la vitesse de formation a tendance à diminuer ^[82, 85]

Une étude cinétique a été réalisée en 1995 par *Addink R. et coll.* ^[5]. La formation des PCDD/Fs suit une cinétique du premier ordre durant la première partie des expériences. Avec des temps de réaction plus longs, les réactions de dégradation deviennent plus importantes. Les valeurs des constantes de vitesse mesurées se situent entre 0,01 et 0,04 min⁻¹.

En 1993, en travaillant sur des cendres volantes d'U.I.O.M., *Milligan M.S. et Altwicker E.R.* ^[61] ont suggéré l'existence d'un autre mécanisme que la synthèse De-Novo. En effet, la vitesse de formation des PCDD/Fs de 2.10⁻² µg/g.min (pour un temps de 5 à 30 min) suffit à expliquer les teneurs en PCDD/Fs obtenues pour des cendres volantes collectées dans beaucoup d'incinérateurs (pendant 20 minutes sur les électro-filtres à poussières (E.S.P.) on en recueille 400 ng/g.min), par contre elle ne suffit pas pour les cendres volantes non collectées.

EN RESUME :

La synthèse De-Novo des « dioxines et furannes » exige :

- *des températures entre 250° et 400°C.*
- *des temps de séjours longs (quelques minutes à quelques heures).*
- *la présence simultanée d'une source de carbone, de chlore et d'oxygène ainsi que d'un catalyseur pour permettre la formation de molécules comme les polychlorobenzènes, les polychlorophénols et les PCDD/Fs.*
- *un carbone résiduel non organique dans les cendres. L'influence de sa nature et de la température sur les rendements en PCDD/Fs montrent qu'un grand nombre d'études s'accordent sur le rôle joué par la structure et la morphologie du carbone en tant que précurseur de la synthèse De-Novo. Le carbone amorphe est inactif catalytiquement par rapport au carbone activé. Les structures prégraphitiques sont les sources actives de carbone. Il existe une relation directe entre la capacité à former des suies et les quantités de PCDD/Fs.*

- de la silice, de l'alumine (Al_2O_3) ou des aluminosilicates en présence de carbone et de sels métalliques comme KCl et $CuCl_2$. L'alumine en présence de carbone activé et de sels métalliques est un bon modèle de cendres. Schoonenboom M.H. montre aussi que l'alumine acide est plus active pour la formation des PCDDs que les alumines neutres ou basiques. Al_2O_3 basique est un puissant agent de déchloration (sur les PCDDs). Les aluminosilicates acides sont considérés comme des agents de chloration.

- des sources de chlore : des gaz tels que HCl et Cl_2 , et des sels inorganiques tels que KCl et $CuCl_2$.

- des catalyseurs : ions métalliques à base de cuivre et de fer.

- de l'oxygène (on ne connaît pas son mode d'action). Les PCDDs sont plus sensibles à la concentration en oxygène que ne le sont les PCDFs, en effet le rapport des concentrations $[PCDD]/[PCDF]$ augmente avec la teneur en O_2 .

I.3.3. MODELISATION ET CONTROVERSES

I.3.3.a. Modélisation

Les paragraphes précédents montrent bien le nombre important des recherches conduites en laboratoire simulant chacune des trois voies de synthèse possibles des PCDD/Fs. Le but ultime de ces recherches restant d'arriver à une meilleure compréhension des mécanismes de formation des « dioxines », différents modèles thermocinétiques ont été proposés. A ce jour, il est toujours impossible de construire un modèle fondamental basé sur la thermodynamique et les réactions cinétiques.

I.3.3.a.1. Synthèse homogène

Le plus ancien modèle est celui de *Shaub W.M. et Tsang W.* en 1983 ^[78]. Il est le premier à avoir ouvert la voie sur la construction d'un modèle tant thermodynamique que cinétique, expliquant la formation des « dioxines ». Il se présente comme suit. Le tableau I.8 en rassemble les diverses réactions mises en jeu.

N°	Etape réactionnelle	Constante de vitesse	Unités
R1	$P \rightarrow P^* + H$	$10^{15.5} \exp(-86\,500/RT)$	s^{-1}
R2	$P + OH \rightarrow P^* + H_2O$	10^6	$L.m^{-1}.s^{-1}$
R3	$P^* \rightarrow P_R$	$10^{13.6} \exp(-57\,654/RT)$	s^{-1}
R4	$P + P^* \rightarrow PD + Cl$	$10^9 \exp(-26\,000/RT)$	$L.m^{-1}.s^{-1}$
R5	$PD \rightarrow D + HCl$	$10^{14} \exp(-45\,000/RT)$	s^{-1}
R6	$PD + OH \rightarrow D + H_2O$	10^9	$L.m^{-1}.s^{-1}$
R7	$P^* + R \rightarrow P + R$	$10^8 \exp(-26\,000/RT)$	$L.m^{-1}.s^{-1}$
R8	$P^* + OH \rightarrow P_R$	10^9	$L.m^{-1}.s^{-1}$
R9	$D \rightarrow P_R$	$10^{15.5} \exp(-80\,000/RT)$	s^{-1}
R10	$D + OH \rightarrow P_R$	10^8	$L.m^{-1}.s^{-1}$
R11	$P^* + O_2 \rightarrow P_R$	10^8	$L.m^{-1}.s^{-1}$
R12	$R + OH \rightarrow R^* + H_2O$	10^9	$L.m^{-1}.s^{-1}$
R13	$R \rightarrow P_R$	$10^{16} \exp(-90\,000/RT)$	s^{-1}

Tableau I.8 – Mécanisme de formation des dioxines proposé par Shaub W.M. et Tsang W. [78].

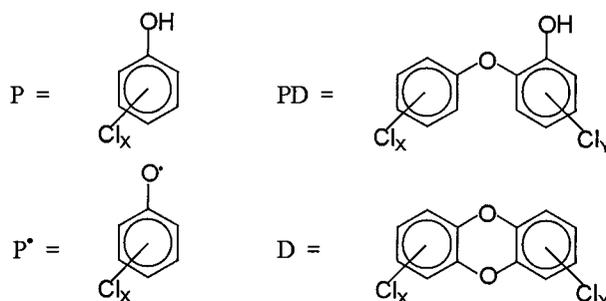


Figure I.13 – Formules des espèces intervenant dans le mécanisme de Shaub W.M. et Tsang W. [78].

Ce modèle est composé de 13 réactions dont les constantes de vitesse sont ajustées pour rendre compte de la formation des dibenzodioxines. Il met l'accent sur le déplacement du chlore par le radical phénoxy en tant que chemin préférentiel pour la condensation des noyaux aromatiques et leur fermeture. Il est basé sur l'hypothèse que la concentration en radicaux hydroxyle joue un rôle important dans la réaction de combustion en phase gazeuse à haute température. Ce modèle ne conduit qu'à de faibles rendements en dibenzodioxines aux températures de flamme dans la limite de détection. La formation des PCDDs en phase gazeuse est donc peu probable quand les précurseurs sont en faible concentration en phase gazeuse.

Depuis, ce modèle sert toujours, aux nombreux modèles lui succédant, comme une base de calcul des vitesses de formation des PCDDs.

Le modèle proposé par Ritter E.R. et Bozzelli de 1994 [71] vise à définir sur le plan thermodynamique, les chemins possibles de formation des PCDD/Fs à partir des dérivés chlorés aromatiques et des chlorophénols (trois mécanismes possibles). Il met l'accent sur le rôle très

important des radicaux hydroxyle. La voie initiale la plus importante est l'attaque d'un aromatique portant un chlore. Toutes les réactions sont exothermiques et thermodynamiquement favorisées.

Le modèle de *Sidhu S.S. et coll.* de 1995 ^[80] est une modification du mécanisme de *Shaub W.M. et Tsang W.* ^[78]. La différence réside dans l'introduction d'un intermédiaire réactionnel, et dans la diminution de l'énergie d'activation (E_a) de la réaction de formation du diphenyléther (déplacement de l'halogène Cl ou Br par le phénoxy) de 26 kcal/mol à 19,5 et 8,8 kcal/mol respectivement. Ainsi les teneurs en dibenzodioxines chlorées calculées sont cinquante fois plus élevées qu'avec le mécanisme de *Shaub W.M. et Tsang W.*, et six cent fois pour les dibenzodioxines bromées. D'après ces auteurs, les réactions homogènes en phase gazeuse ont été largement sous-estimées jusqu'ici. Cette supposition est sujette à de nombreuses controverses.

I.3.3.a.2. Synthèse hétérogène

Le modèle de *Shaub W.M. et Tsang W.* ^[79], proposé en 1985, est fondé sur les réactions des polychlorophénols à la surface des cendres volantes. Dans ce modèle, les échanges entre la phase gazeuse et le solide sont permanents, et les autres molécules présentes sont en compétition avec les chlorophénols pour l'occupation des sites actifs. Afin de se placer dans les conditions des incinérateurs, les auteurs ont fait plusieurs hypothèses simplificatrices. Le modèle suit la théorie cinétique des gaz et les équilibres des phénomènes d'adsorption. Il est de type Eley-Rideal.

En 1996, *Altwicker E.R. et coll.* ^[14] ont proposé une modification du modèle de *Shaub W.M. et Tsang W.* ^[79] en incluant des réactions de déchloration et de décomposition des dioxines. Ces auteurs introduisent la notion de sites actifs et super actifs engendrant une réactivité plus ou moins rapide. Ce mécanisme suit préférentiellement le modèle d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood et obéit également au modèle de Freundlich.

En 1999, afin d'expliquer leurs résultats ^[40, 41], *Tuppurainen K. et Ruuskanen J.* ^[92] ont élaboré une théorie sur la formation d'une structure tricyclique stable, qui est l'une des étapes

clés des mécanismes de formation des PCCD/Fs par les précurseurs. Pour cela des calculs d'orbitales moléculaires par les méthodes *ab initio* et semi-empirique AM1 ont été réalisés. Les résultats soutiennent la théorie d'un mécanisme d'oxydation par du cuivre catalysé couplé aux chlorophénols, dans lequel les espèces binucléaires de chlorophénolate ponté avec du cuivre (II) sont les intermédiaires.

Dernièrement (en 2000), *Huang H. et Buekens A.* ^[49] ont développé un modèle cinétique sur la formation des PCDDs catalysée par les cendres volantes d'incinérateurs à partir de chlorophénols. L'étape clé de ce modèle est la formation des PCDDs par la liaison de deux chlorophénols adsorbés. C'est une étape élémentaire de type Langmuir-Hinshelwood. Les vitesses de formation des PCDDs calculées par ce modèle, sont en bon accord avec les mesures obtenues en laboratoire rapportées dans la littérature.

En conclusion, deux types de mécanismes basiques permettent de simuler les réactions de chlorophénols à la surface des cendres volantes.

- le mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood : formation d'une molécule de PCDD par liaison de deux molécules de chlorophénol adsorbées sur les cendres volantes,
- le mécanisme de type Eley-Rideal : formation d'une molécule de PCDD par liaison d'une molécule de chlorophénol en phase gazeuse et d'une molécule de chlorophénol adsorbée sur les cendres volantes.

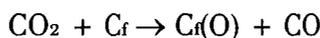
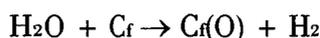
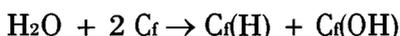
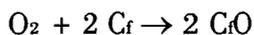
Cependant, à cause de la nature très hétérogène de la surface, le modèle de type Langmuir-Hinshelwood ne permet pas de représenter les résultats, obtenus en laboratoire ou encore moins en installations réelles, de manière très satisfaisante. On doit y ajouter le modèle de Freundlich qui suppose une distribution exponentielle des énergies des sites actifs.

Néanmoins, le manque de données thermodynamiques et cinétiques pour ce type de modèle fait toujours cruellement défaut. Des études récentes ^[92, 73] cherchent à évaluer par l'utilisation de méthodes semi-empiriques, les divers paramètres thermodynamiques des PCDDs, des PCDFs, des PCBs, aussi bien que des polychlorobenzènes et des polychlorophénols.

I.3.3.a.3. Synthèse « De-Novo »

En 1996, *Huang H. et Buekens A.* ^[48] ont proposé un schéma réactionnel pour la synthèse De-Novo des PCDDs et des PCDFs à partir du carbone de cendres volantes. Ce schéma réactionnel se compose des étapes suivantes :

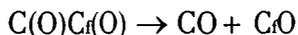
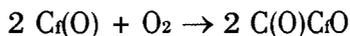
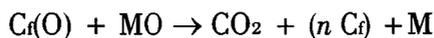
1. L'oxygène gazeux O_2 se chimisorbe sur des sites catalytiques :



(avec C_f un site libre de la structure carbonée ; M un site métallique ; $C_f(O)$, $C_f(H)$ et $C_f(OH)$ des complexes de surfaces de la semi-quinone, de « l'hydrogène inactif » et du phénol)

puis le carbone est « gazéifié »

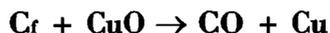
(NB : ce sont les carbones sur les ponts des feuillets graphitiques qui sont gazéifiés)



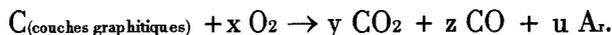
en remplaçant M par Cu, on obtient les équations globales suivantes (en gras)



2. L'oxygène est transféré sur un site libre de la structure carbonée et le carbone est oxydé en CO :



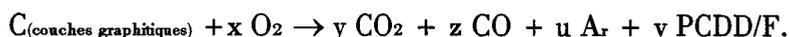
3. Au cours de la gazéification du carbone, la décomposition de la structure carbonée produit aussi quelques composés aromatiques (A_r):



(ici les atomes d'oxygène des PCDD/Fs proviennent de réactifs gazeux)

Ces composés aromatiques sont des polychlorobenzènes, des polychlorophénols et des polychlorobiphényles qui subissent ensuite les réactions d'Ullmann menant à la formation des PCDD/Fs. Les PCDD/Fs peuvent être formés d'une autre manière : directement à partir de la

décomposition des structures carbonées par des complexes oxygénés situés sur les plans basaux de graphite :



(ici les atomes d'oxygène des PCDD/Fs préexistent dans les feuillets graphitiques avant les réactions de gazéification)

4. Par halogénéation/déshalogénéation sur la structure carbonée, les composés aromatiques et les structures DD/F peuvent apparaître en concurrence dans les transformations chimiques ci-dessus.

5. Puis, il y a décomposition des PCDD/Fs.

Peu de données cinétiques existent. On dispose seulement de mesures de vitesse de formation des PCDD/Fs. On suppose que le mécanisme de la synthèse De-Novo des PCDD/Fs intervient en trois étapes principales:

1. La formation d'un complexe du cuivre tel que $CuCl_2$, $[CuCl_2]^-$, $[CuCl_3]^-$, qui permet la chloration d'une macromolécule de carbone,
2. Le transfert de l'ion chlorure sur un carbone de la macromolécule de carbone prégraphitique qui entraîne une réduction de l'agent de chloration,
3. La coupure oxydante de la macromolécule de carbone pour former les produits et sous-produits de la réaction.

Il reste cependant quelques points obscurs sujets à discussion, comme :

- l'ordre des étapes.
- l'origine de l'oxygène: l'oxygène provient-il de l'oxydation de l'air dans le lit de cendres ou de l'utilisation de l'oxygène des fonctions éthers, COOH, anthraquinones présentes dans les structures graphitiques de résidus carbonés comme les suies ?
- la présence initiale dans la macromolécule de squelettes PCDD/Fs ou de molécules aromatiques précurseurs comme les polychlorobenzènes et les polychlorophénols.

Il existe des différences réactionnelles entre les PCDDs et les PCDFs. En effet lors d'un marquage au carbone 13 seul le cycle dibenzofuranné préexiste et les PCDDs sont formées par condensation de cycles déjà existants (contradiction par Milligan pour les DDs).

- les modes d'action du cuivre restent ambigus.

I.3.3.b. Controverses

Selon *Shaub W.M. et Tsang W.* ^[78, 79] (1983, 1985), la formation des PCDDs en phase gazeuse à partir de molécules de structures proches ne contribue que faiblement aux niveaux d'émissions des incinérateurs et n'explique pas les quantités retrouvées dans les cendres volantes. Tous les auteurs semblent en général approuver cette théorie, sauf *Sidhu S.S. et coll.* ^[80] (1995).

Mais, la plus importante controverse porte plutôt sur les deux mécanismes hétérogènes.

En 1992, *Dickson L.C. et coll.* ^[26] ont réalisé la comparaison entre la synthèse De Novo et la synthèse par les précurseurs en phase gazeuse hétérogène. Les expériences ont été menées dans des tubes de verre. La sortie du tube est obturée par de la laine de verre pré extraite en borosilicate, et 1,6 g de silicagel. Le lit absorbant d'une épaisseur de 12 cm supporte 0,5 g de mélange à tester (soit environ 2 cm). Cette équipe obtient une distribution en homologues influencée par le temps de chauffage, le débit d'air et la température, avec des différences très nettes pour les deux chemins. Leurs résultats montrent des rendements relatifs en PCDDs formées par le pentachlorophénol 72 à 90000 fois plus élevés que celles formées à partir de charbon activé.

Altwicker E.R. et Milligan M.S. ^[12] en 1993, ont aussi étudié la compétition pour la formation des PCDD/Fs sur cendres volantes entre les synthèses à partir de différents polychlorophénols et les réactions De-Novo. Le système utilisé était un lit fixe ^[61, 62]. *Altwicker et Milligan* ont d'abord fait une étude de réactivité sur quatre chlorophénols différents (le 2,4,5-trichlorophénol, le 2,4,6-trichlorophénol, le 2,3,4,6-tétrachlorophénol et le pentachlorophénol) afin de choisir le plus actif pour la formation des PCDDs : le choix s'est porté sur le 2,3,4,6-tétrachlorophénol. Avec ce composé le taux de formation des PCDD/Fs atteint 4,4 $\mu\text{g/g}\cdot\text{min}$, alors que pour une synthèse De-Novo il était de 0,02 $\mu\text{g/g}\cdot\text{min}$. D'après ces résultats, la synthèse De-Novo (surtout celle des PCDFs) en présence d'un précurseur en phase gazeuse est plus lente qu'en son absence, ce qui supposerait une compétition pour les sites actifs entre les réactions hétérogènes avec précurseur et la synthèse De-Novo.

A la suite d'une étude sur les vitesses relatives de formation des PCDD/Fs à partir des réactions avec précurseurs ou des réactions De-Novo, *Altwick E.R.* ^[14] conclut que les réactions basées sur les précurseurs sont plus rapides lorsqu'elles sont calculées sur la base d'une paire de carbone ce qui semble confirmé par quelques rapports (PCDD/PCDF) observés en incinérateur.

D'après *Huang H. et Buekens A.* ^[46, 47] (1994 et 1995), il semble que la synthèse « De Novo » correspondant à une dégradation oxydante de la macromolécule de carbone soit le mécanisme dominant de formation des PCDD/Fs. Peu de données cinétiques concernant la formation des PCDD/Fs à partir du carbone existent dans la littérature.

Ces auteurs ^[46] regroupent dans un tableau les diverses vitesses de formation des PCDD/Fs (toutes exprimées en $\mu\text{g/g}\cdot\text{min}$) mesurées expérimentalement. Pour la synthèse De-novo, le maximum de la formation des PCDD/Fs se situe autour de 300°C , avec des vitesses de formation allant de $0,034$ à $0,321 \mu\text{g/g}\cdot\text{min}$. Pour la formation par les précurseurs, les vitesses de formation diffèrent énormément ($7,26 \cdot 10^{-6}$ à $8,67 \mu\text{g/g}\cdot\text{min}$). En fait pour certaines expériences, les précurseurs sont des produits qui n'ont subi aucune combustion, ils sont donc en concentration beaucoup plus élevée que dans les conditions de post-combustion d'un incinérateur (traces). Après correction, les vitesses concernées ont des valeurs allant de $5,6 \cdot 10^{-6}$ à $2,3 \cdot 10^{-4} \mu\text{g/g}\cdot\text{min}$, et sont en accord avec les expériences où les précurseurs sont des produits de combustion des composés chlorés. Ainsi, il apparaît que la vitesse de formation des PCDD/Fs par la synthèse De-Novo est supérieure de deux ordres de grandeur à la formation par les précurseurs. De même, en 1995 ^[47] ils comparent les vitesses de formation par la synthèse « De Novo » et par la synthèse hétérogène en présence d'un support actif. Les vitesses de formation par la synthèse De-Novo sont alors 10 à 400 fois plus faibles qu'à partir de précurseurs ce qui est une tendance très éloignée de la réalité industrielle. Au laboratoire, les concentrations en précurseurs sont 10^5 à 10^8 fois plus fortes que celles rencontrées dans la zone de post-combustion d'un incinérateur. Par le calcul, Huang et Buekens démontrent que les vitesses de formation des PCDD/Fs à partir de précurseurs mesurées en laboratoire sont au minimum 10^6 fois plus faibles que celles trouvées dans les incinérateurs. Il faut donc réduire au minimum d'un facteur 1 million les vitesses de formation à partir de précurseurs obtenues en laboratoire. La synthèse De-Novo semble être le mécanisme dominant de la formation des « dioxines » dans les systèmes de combustion réels.

Après une étude plus complète réalisée en 1998 ^[27], *Douté C. et coll.*^[28], en 1999, ont passé brièvement en revue quelques travaux effectués sur la formation des PCDD/Fs par la synthèse hétérogène et par la synthèse De-Novo. Ils montrent que la complexité du problème réside dans le fait du nombre élevé de paramètres à contrôler, et des très faibles niveaux de concentrations en PCDD/Fs par rapport aux produits principaux comme CO₂, HCl, H₂O, CO ... Ils soulignent qu'actuellement, plusieurs faits expérimentaux conduisent à privilégier la synthèse De-Novo, mais ceux-ci peuvent être modérés. Il leur paraît donc prématuré de focaliser les travaux sur les « dioxines » uniquement sur cette seule voie.

En 1998, *Lenoir D. & coll.*^[56] ont dressé un état des connaissances sur la formation thermique des PCDD/Fs dans les incinérateurs : une discussion critique entre la théorie des précurseurs et celle De Novo. Ces auteurs soulignent, après comparaison des diverses observations, que le mécanisme par les précurseurs (plus en phase hétérogène qu'homogène) domine dans les conditions réelles d'une U.I.O.M..

Ils suggèrent ensuite que la traditionnelle distinction entre les deux principaux chemins sur la formation thermique des PCDD/Fs (théories des précurseurs ou De Novo) est de plus en plus obsolète. Ils concluent que la formation des PCDDs ne dépend pas du type de précurseurs mais de la stabilité thermodynamique des congénères PCDDs. Cette théorie est reprise par l'équipe de *Taylor P.H.* en 1998 ^[88].

En 2002, *Stanmore B.R.* ^[81] propose un modèle empirique regroupant aussi bien les réactions hétérogène par synthèse De-Novo et synthèse hétérogène, que les réactions en phase homogène. Ce modèle ne permet pas de faire la distinction entre les divers congénères formés, mais il prédit assez bien les taux et les vitesses globales de formation des PCDD/Fs, que ce soit pour les expériences de laboratoire, que pour les émissions des incinérateurs commerciaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

A

- 1 - **Addink R., Drijver D.J. & Olie K.** « *Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans in the carbon/fly ash system.* »
Chemosphere, 1991, Vol. 23, n° 8-10, p 1205-12111
- 2 - **Addink R. & Olie K.** « *Mechanism of formation and destruction of PCDD/Fs in heterogeneous systems.* »
Env. Sci. & Tech., 1995, Vol.29, n°6, p 1425-1435
- 3 - **Addink R. & Olie K.** « *Role of oxygen in formation of PCDD/Fs from carbon on fly ash.* »
Env. Sci. & Tech., 1995, Vol. 29, n°6, p 1586-1590
- 4 - **Addink R., Bakker W.C.M. & Olie K.** « *Influence of HCl and Cl₂ on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins :dibenzofurans in a carbon/fly ash mixture.* »
Env. Sci. &Tech., 1995, Vol. 29, n° 8, p 2055-2058
- 5 - **Addink R., Govers H.A.J. & Olie K.** « *Kinetics of formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from carbon on fly ash.* »
Chemosphere, 1995, Vol. 31, n° 6, p 3549-3552
- 6 - **Addink R., Cnubben P.A.J.P. & Olie K.** « *Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans on fly ash from precursors and carbon model compounds.* »
Carbon, 1995, Vol. 33, N°10,,p 1463-1471
- 7 - **Addink R., Antonioli M., Olie K. & Govers H.A.J.** « *Reactions of dibenzofuran and 1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo-p-dioxin on municipal waste incinerator fly ash.* »
Env. Sci. & Tech., 1996, Vol. 30, n°3, p 833-836
- 8 - **Addink R., Espourteille F. & Altxwicker E.R.** « *Role of inorganic chlorine in the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from residual carbon on incinerator fly ash.* »
Env. Sci. & Tech., 1998, Vol. 32, N° 21, p 3356-3359

- 9 - **Addink R. & Altwicker E.R.** « *Role of copper compounds in the De Novo Synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans.* »
Environmental Engineering Science, 1998, Vol. 15, n° 1, p 19-27
- 10 - **Ahonkhai S.I., Wiater I. & Louw R.** « *Pathways to dioxins in incinerators. Rôle and fate of (chloro)phenols.* »
Organohalogen Compounds, 2000, Vol. 46, p 74-77
- 11 - **Altwicker E.R., Konduri R.K.N.V., Lin C. & Milligan M.S.** « *Rapid formation of polychlorinated dioxins/furans in the post combustion region during heterogeneous combustion.* »
Chemosphere, 1992, Vol. 25, n° 12, p 1935-1944
- 12 - **Altwicker E.R. & Milligan M.S.** « *Formation of dioxins : competing rates between chemically similar precursors and 'de Novo' reactions.* »
Chemosphere, 1993, Vol. 27, n° 1-3, p 301-307
- 13 - **Altwicker E.R., Xun Y. & Milligan M.S.** « *Dioxin formation over fly-ash : oxygen dependence, temperature dependence and phase distribution.* »
In DIOXIN' 94, Organohalogen Compounds, 1994, Vol. 20, p 381-384
- 14 - **Altwicker E.R.** « *Relative rates of formation of polychlorinated dioxins and furans from precursor and de novo reactions.* » Chemosphere, Vol. 33, n° 10, 1996,, p1897-1904
- 15 - **Altwicker E.R. & Ryan S.** « *The role of iron in the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin/furan (PCDD/F) in thermal processes.* »
27th Symposium International of Combustion on Boulder, 1998, poster

B

- 16 - **Benfenati E., Mariani G., Fanelli R. & Farneti A.** « *Synthesis and destruction of PCDD and PCDF inside a municipal solid waste incinerator.* »
Chemosphere, 1991, Vol. 23, p 715-722
- 17 - **Bonni P., Rutz L., Sebbar N. & Bockhorn H.** « *Numerical and experimental investigation of pyrolysis and oxidation of dioxin precursors and other toxic byproducts.* »
27th Symposium International of Combustion on Boulder, 1998, (Posters-Abstract p 281)

- 18 - **Born J.G.P., Louw R. & Mulder P.** « *Formation of dibenzodioxins and dibenzofurans in homogenous gas-phase reactions of phenols.* »
Chemosphere, 1989, Vol. 19, p 401-406
- 19 - **Born J.G.P., Louw R. & Mulder P.** « *Fly ash mediated (oxy)chloration of phenol and its role in PCDD/F formation.* »
Chemosphere, 1993, Vol. 26, n° 12, p 2087-2095
- 20 - **Born J.G.P., Mulder P. & Louw R.** « *Fly ash mediated reactions of phenol and monochlorophenols : oxychloration, deep oxidation, and condensation.* »
Env. Sci. & Tech., 1993, Vol. 27, n° 9, p 1849-1863

C

- 21 - « *La dioxine et ses analogues.* »
Rapport commun n°4 de l'Académie des Sciences, CADAS, septembre 1994
- 22 - **Cains P.W., MCCausland L.J., fernandes A.R. & Dyke P.** « *PCDD/Fs formation in incineration: effects of fly ash and carbon source.* »
Env. Sci. & Tech., 1997, Vol.31, n°3, p 776-785
- 23 - **Chang M.B. & Huang T.F.** « *The effects of temperature and oxygen content on the PCDD/PCDFs formation in msw fly ash.* »
Chemosphere, 2000, Vol. 40, n° 2, p 159-164
- 24- **Choudhry G.C., Olie K. & Hutzinger O.** « *Mechanism in the thermal formation of chlorinated compounds including poly-chlorinated dibenzo-p-dioxins.* »
Pergamon Press : New-York, 1982, p 275-301

D

- 25 - **De Leer E.W.B., Lexmond R.J. & De Zeeuw M.A.** « *« De novo » synthesis of chlorinated biphenyls, dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins in the fly ash catalyzed reaction of toluene with hydrochloric acid.* »
Chemosphere, 1989, Vol. 19, p 1141-1152

- 26 - **Dickson L.C., Lenoir D. & Hutzinger O.** « *Quantitative comparison of de NOVO and precursor formation of PCDDs under simulated municipal solid incinerator postcombustion conditions.* »
Env. Sci. & Tech., 1992, Vol. 26, n°9, p 1822-1828
- 27- **Douté C. & Vovelle C.** « *Mécanisme de formation des dioxines et furanes dans les incinérateurs de déchets ménagers.* »
Rapport A.D.E.M.E. d'étude bibliographique, décembre 1998
- 28 - **Douté C., Delfau J.L. & Vovelle C.** « *Mécanisme de formation des dioxines et furanes dans les incinérateurs de déchets ménagers.* »
Journées techniques de l'A.D.E.M.E., Angers les 8 et 9 juin 1999

E

- 29 - **Eichberger M. & Stieglitz L.** « *The influence of different types of activated carbons on the formation of polychlorinated compounds in the de-Novo-synthesis.* »
In DIOXIN' 94, Organohalogen Compounds, 1994, Vol. 20, p 385-390

F

- 30 - **Fängmark I., Strömberg B., Berge N. & Rappe C.** « *Influence of postcombustion temperature profiles on the formation of PCDDs, PCDFs, PCBzs, and PCBs in a pilot incinerator.* »
Env. Sci. & Tech., 1994, Vol.28, n° 4, p 624-629
- 31 - **Froese K.L.& Hutzinger O.** « *Polychlorinated benzene, phenol, dibenzo-p-dioxin, and dibenzofuran in heterogeneous combustion reactions of acetylene.* »
Env. Sci. & Tech., 1996, Vol.30, n°3, p 998-1008
- 32 - **Froese K.L.& Hutzinger O.** « *Polychlorinated benzene and polychlorinated phenol in heterogeneous combustion of ethylene and ethane.* »
Env. Sci. & Tech., 1996, Vol.30, n°3, p 1009-1013

G

- 33 - **Chorishi S.B. & Altwicker E.R.** « *Rapid formation of polychlorinated dioxins/furans during the heterogeneous combustion of 1,2-dichlorobenzene and 2,4-dichlorophenol.* »
Chemosphere, 1996, Vol. 32, n° 1, p 133-144
- 34 - **Grotheer H.H. & Louw R.** « *The reaction of phenoxy radicals with mono-chlorobenzene and its meaning for gas-phase dioxin formation in incineration.* »
26th Symposium International on Combustion, 1996, p 2405-2411
- 35 - **Gullett B.K., Bruce K.R. & al.** « *The effect of metal catalysts on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin and polychlorinated dibenzofuran precursors.* »
Chemosphere, 1990, Vol. 20, p 1945-1952
- 36 - **Gullett B.K., Bruce K.R. & al.** « *Mechanistic steps in the production of PCDD and PCDF during waste combustion.* »
Chemosphere, 1992, Vol. 25, p 1387-1392
- 37 - **Gullett B.K., Bruce K.R. & Beach L.O.** « *Effect of sulfur dioxide on the formation mechanism of polychlorinated dibenzodioxin and dibenzofuran in municipal waste combustors.* »
Env. Sci. & Tech., 1992, Vol. 26, n° 10, p 1938-1943
- 38 - **Gullett B.K., Lemieux P.M. & Dunn J.E.** « *Role of combustion and sorbent parameters in prevention of PCDD/F formation during waste combustion.* »
Env. Sci. & Tech., 1994, Vol. 28, n°1, p 107-118
- 39 - **Gullett B.K. & Seeker R.** « *Chlorinated dioxin and furan formation, control and monitoring.* »
presented at ICCR Meeting Research, Triangle Park, September 17, 1997 –
<http://www.epa.gov/ttn/iccr/dirs/dioxinpr.pdf>

H

- 40 - **Halonen I., Tarhanen J., Ollikainen S., Ruokojärvi P., tuppurainen K. & Ruuskanen J.**
« *The effect of inorganic and organic compounds during incineration : laboratory pilot study.* »
Chemosphere, 1994, Vol. 28, n° 12,, p 2129-2138

- 41 - **Halonen I., Tarhanen J., Ruokojärvi P., Tuppurainen K. & Ruuskanen J.** « *Effect of catalysts and chlorine source on the formation of organic chlorinated compounds.* »
Chemosphere, 1995, Vol. 30, n° 7, p 1261-1273
- 42 - **Hell K., Altwicker E.R., Stieglitz L. & Addink R.** « *Comparison of 2,4,6-trichlorophenol conversion to PCDD/PCDF on a mswi-fly ash and a model fly ash.* »
Chemosphere, 2000, Vol. 40, n°9-11, p 995-1001
- 43 - **Hell K., Stieglitz L., Altwicker E.R., Addink R., & Will R.** « *Reactions of 2,4,6-trichlorophenol on model fly ash : oxidation to CO and CO₂, condensation to PCDD/F and conversion into related compounds.* »
Chemosphere, 2001, Vol. 42, p 697-702
- 44 - **Hinton W.S. & Lane A.M.** « *Synthesis of polychlorinated dioxins over MSW incinerator fly ash to identify catalytic species.* »
Chemosphere, 1991, Vol. 23, n°7, p 831-840
- 45 - **Hinton W.S. & Lane A.M.** « *Effect of zinc, copper, and sodium on formation of polychlorinated dioxins on MSW incinerator fly ash.* »
Chemosphere, 1992, Vol. 25, n° 6, p 811-819
- 46 - **Huang H. & Buekens A.** « *Engineering interpretation of some kinetic data of PCDD/F formation.* »
Organohalogen Compounds, 1994, Vol. 20, p 425-429
- 47 - **Huang H. & Buekens A.** « *On the mechanism of dioxin formation in combustion processes.* »
Chemosphere, 1995, Vol. 31, n° 9, p 4099-4117
- 48 - **Huang H. & Buekens A.** « *De novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans proposal of a mechanistic scheme.* »
The Science of the Total Environment, Vol 193, 1996,, p 121-141
- 49 - **Huang H. & Buekens A.** « *Chemical kinetic modelling of PCDD formation from chlorophenol catalysed by incinerator fly ash.* »
Chemosphere, 2000, Vol. 41, p 943-951

I

- 50 - **Iino F., Imagawa T., Takeuchi M., Sadakata M. & Weber R.** « *Formation rates of PCDD/Fs from polycyclic aromatic hydrocarbons, activated carbon and phenol.* »
Chemosphere, 1999, Vol.39, n° 15, p 2749-2756
- 51 - **Iino F., Imagawa T., Takeuchi M. & Sadakata M.** « *De Novo synthesis mechanism of polychlorinated dibenzofurans from polycyclic aromatic hydrocarbons and the characteristic isomers of polychlorinated naphthalenes.* »
Env. Sci. & Tech., 1999, Vol.33, n° 7, p 1038-1043

K

- 52- **Kanters M.J. & Louw R.** « *Thermal and catalysed halogenation in combustion reactions.* »
Chemosphere, 1996, Vol. 32, p 89- 97
- 53- **Karasek F.W. & Dickson L.C.** « *Model studies of polychlorinated dibenzo-p-dioxin formation during municipal refuse incineration.* »
Science, 14/08/87, Vol.237, p 754- 756
- 54 - **Kasai E., Kobayashi T., Nakamura T. & Shibata E.** « *PCDD/Fs formation from monochlorobenzene on some metallic oxides.* »
Organohalogen Compounds, 2000, Vol. 46, p 142-145
- 55- **Kawamoto K., Suzuki K. & Kanda N.** « *Formation and control of dioxins over fly ashes in a model test using a fixed bed reactors.* »
Organohalogen Compounds, 2000, Vol. 46, p 162-165

L

- 56 - **Lenoir D., Wehrmeier A., Schramm K.-W., Kaune A., Zimmermann R., Taylor P.H. & Sidhu S.S.** « *Thermal formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -furans : investigations on relevant pathways.* »
Environ. Eng. Sci., 1998, Vol.15, n°1, p 37-47

- 57 **Louw R., Grotheer H.H., Kanters M.J. & Wiater I.** « *Gas-phase pathways to 'dioxins' from halogenated phenols.* »
Organohalogen Compounds, 1996, Vol. 27, p 26-29
- 58 **Luijk R., McAkerman D., Slot P., Olie K. & Kapteijn F.** « *Mechanism of formation of PCDD/Fs in the catalysed combustion of carbon.* »
Env. Sci. & Tech., 1994, Vol. 28, n°2, p 312-321
- 59 **Lustenhouwer J.W.A., Olie K. & Hutzinger O.** « *Chlorinated dibenzo-p-dioxins and related compounds in incinerator effluents. A review of measurements and mechanisms of formation.* »
Chemosphere, 1980, Vol. 9, p 501-522

M

- 60 - **Mariani G., Benfenati E. & Fanelli R.** « *Concentrations of PCDD and PCDF in different points of a modern refuse incinerator.* »
Chemosphere, 1990, Vol. 21, n° 4-5, p 507-517
- 61 - **Milligan M.S. & Altwicker E.R.** « *The relationship between DE NOVO synthesis of PCDD/Fs and low-temperature carbon gasification in fly ash.* »
Env. Sci. & Tech., 1993, Vol. 27, n°8, p 1595-1601
- 62- **Milligan M.S. & Altwicker E.R.** « *Mechanistic aspects of the de Novo synthesis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans in fly ash from experiments using isotopically labeled reagents.* »
Env. Sci. & Tech., 1995, Vol. 29, n°5, p1353-1358
- 63- **Milligan M.S. & Altwicker E.R.** « *Chlorophenol reactions on fly ash. 1 ; Adsorption/Desorption equilibria and conversion to polychlorinated dibenzo-p-dioxins.* »
Env. Sci. & Tech., Vol. 30, n°1, 1996,, p 225-229
- 64- **Milligan M.S. & Altwicker E.R.** « *Chlorophenol reactions on fly ash. 2 ; Equilibrium surface coverage and global kinetics.* »
Env. Sci. & Tech., Vol. 30, n°1, 1996,, p 230-236

- 65 - **Minghui Z., Zhicheng B., Xiaobai X. & Keou W.** « *Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from the pyrolysis of hexachlorocyclohexane in the presence of iron (III) oxide.* »
Chemosphere, 1996, Vol. 32, n° 4, p 295-602
- 66- **Mulholland J.A., Sarofim A.F., Beer J.M. & Lafleur A.L.** « *Formation of PCBs and other biaryls during pyrolysis of o-dichlorobenzene and toluene.* »
24th Symposium International on Combustion, 1992, p 1091-1099
- 67- **Mulholland J.A., Sarofim A.F. & Rutledge G.C.** « *Semiempirical molecular orbital estimation of the relative stability of polychlorinated biphenyl isomers produced by o-dichlorobenzene pyrolysis.* »
J. Phys. Chem., 1993, Vol. 97, p 6890-6896
- 68 - **Mulholland J.A., Umesh A. & Yang Y., Ryu J.-Y.** « *Temperature dependence of DCDD/F isomer distributions from chlorophenol precursors.* »
Chemosphere, 2001, Vol. 42, p 719-727

O

- 69 - **Olie K., Vermeulen P.L. & Hutzinger O.** « *Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands.* »
Chemosphere, 1977, Vol. 8, p 455-459

P

- 70 - **Pekarek V., Grabic R., Marklund S., Puncochar M. & Ullrich J.** « *Effects of oxygen on formation of PCB and PCDD/F on extracted fly ash in the presence of carbon and cupric salt.* »
Chemosphere, 2001, Vol. 43, p 777-782

R

- 71- **Ritter E.R. & Bozzelli J.W.** « *Pathways to chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans from partial oxidation of chlorinated aromatics by OH radical : thermodynamic and kinetic insights.* »
Combust. Sci. & Tech., 1994, Vol. 101, p 153-169

- 72 - **Ross B.J., Lacombe D., Naikwadi K.P. & Karasek F.W.** « *Investigation of the effect of water, acids, and bases in the gas stream in the catalytic formation of PCDD and PCDF over MSW fly ash.* »
Chemosphere, 1990, Vol. 20, n° 10-12, p 1967-1972

S

- 73 - **Saito N. & Fuwa A.** « *Prediction for thermodynamic function of dioxins for gas phase using semi-empirical molecular orbital method with PM3 hamiltonien.* »
Chemosphere, 2000, Vol. 40, p 131-145
- 74 - **Schwarz G. & Stieglitz L.** « *Formation of organohalogen compounds in fly ash by metal-catalyzed oxidation of residual carbon.* »
Chemosphere, 1992, Vol. 25, p 277-282
- 75 - **Schoonenboom M.H., Smit P.N. & Olie K.** « *Alumina as a model support in the formation and dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans.* »
Chemosphere, 1992, Vol. 25, n° 12, p 1897-1906
- 76 - **Schoonenboom M.H. & Olie K.** « *Formation of PCDDs and PCDFs from anthracene and chloroanthracene in a model fly ash system.* »
Env. Sci. & Tech., 1995, Vol. 29, n°8, p 2005-2009
- 77 - **Schoonenboom M.H.** « *Dioxins in waste incineration: a study of the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and -dibenzofurans in a fly ash model system.* »
Thèse à l'Université d'Amsterdam, 30 mai 1995
- 78 - **Shaub W.M. & Tsang W.** « *Dioxin formation in incinerators.* »
Env. Sci. & Tech., 1983, Vol. 17, n°12, p721-730
- 79 - **Shaub W.M. & Tsang W.** « *Overview of dioxin formation in gas and solid phases under municipal incinerator conditions.* »
In Nat. Meeting A.C.S. 180. Miami, 1985, Vol. 2, p 469-487

- 80- **Sidhu S.S., Maqsd L., Dellinger B. & Mascolo G.** « *The homogeneous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxin from 2,4,6-trichloro- and 2,4,6-tribromophenols.* »
Combustion and Flame, 1995, Vol. 100, p 11-20
- 81 - **Stanmore B.R.** « *Modeling the formation of PCDD/F in solid waste incinerators.* »
Chemosphere, 2002, Vol. 47, p 565- 573
- 82- **Stieglitz L., Zwick G., Beck J., Roth W. & Vogg H.** « *Carboneous particles in fly ash – A source for the de novo synthesis of organochloro compounds .* »
Chemosphere, 1989, Vol.19, p 283-290
- 83 - **Stieglitz L., Zwick G., Beck J., Bautz H. & Roth W.** « *The role of particulate carbon in the de-novo synthesis of polychlorinated dibenzodioxins and furans in fly ash.* »
Chemosphere, 1990, Vol.20, n° 10-12, p 1953-1958
- 84 - **Stieglitz L., Eichberger M., Schleihauf J., Beck J., Zwick G. & Will R.** « *The oxidative degradation of carbon and its role in the de-novo-synthesis of organohalogen compounds in fly ash.* »
Chemosphere, 1993, Vol. 27, n° 1-3,, p 343-350
- 85 - **Stieglitz L., Eichberger M., Bautz H., Roth W., Romer J. & Schild D.** « *Investigation of chloride transfer and oxidation as processes in the de novo synthesis of PCDD/F on fly ash.* »
In DIOXIN' 94, Organohalogen Compounds, 1994, Vol. 20, p 391-396
- 86 - **Stieglitz L., Bautz H., Roth W. & Zwick G.** « *Investigation of precursors reactions in the De-Novo-Synthesis of PCDD/PCDF on fly ash.* »
Chemosphere, 1997, Vol. 34, n° 4-7, p 1083-1090

T

- 87 - **Takasuga T., Makino T., Tsubota K. & Takeda N.** « *Formation of dioxins (pcdds/pcdfs) by dioxin-free fly ash as a catalyst and relation with several chlorine sources.* »
Chemosphere, 2000, Vol. 40, n° 9-11, p 1003-1007

- 88 - **Taylor P.H., Sidhu S.S., Rubey W.A., Dellinger B., Wehrmeier A., Lenoir D. & Schramm K.-W.** « *Evidence for a unified pathway of dioxin formation from aliphatic hydrocarbons.* »
27th Symposium International on Combustion, 1998, Vol. 2, p 1769-1775
- 89 - **Trouvé G. & Delfosse L.** « *Etude bibliographique sur les conditions et mécanismes de formation à basses températures (200-400°C) des dibenzodioxines et dibenzofuranes polychlorés. (Résumé)* »
Labo. Gestion des Risques et Environnement MULHOUSE, Rapport de 1997, Contrat RE. CO. R. D. n° 96-208
- 90 - **Trouvé G. & Delfosse L.** « *Etude bibliographique sur les conditions et mécanismes de formation à basses températures (200-400°C) des dibenzodioxines et dibenzofuranes polychlorés.* »
Labo. Gestion des Risques et Environnement MULHOUSE, Rapport de 1997, Contrat RE. CO. R. D. n° 96-208
- 91 - **Trouvé G. & Delfosse L.** « *La formation des dioxines dans les incinérateurs : Quels mécanismes ?* »
Labo. Gestion des Risques et Environnement MULHOUSE, 1998 (Déchets Sciences & Techniques, 1998, n° 11, p17-26)
- 92- **Tuppurainen K. & Ruuskanen J.** « *A plausible mechanism for copper-catalyzed oxidative chlorophenol coupling reactions. Semi-empirical AM1 and ab initio 3-21G molecular orbital studies.* »
Chemosphere, 1999, Vol. 38, N° 8, p 1825-1832

W

- 93 - **Weber R. & Hagenmaier H.** « *On the mechanism of the formation of polychlorinated dibenzofurans from chlorophenols.* »
Organohalogen Compounds, 1997, Vol. 31, p 480-485
- 94 - **Weber R., Takasuga T. & Hagenmaier H.** « *Role of basic oxides on the De Novo Synthesis of PCDD/PCDF and the influence of the gas phase composition.* »
Organohalogen Compounds, 1999, Vol. 41, p 297-301

- 95 - **Weber R. & Hagenmeier H.** « *Mechanism of the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from chlorophenols in gas phase reactions.* »
Chemosphere, 1999, Vol. 38, n° 3, p 529-549
- 96 - **Wehrmeier A., Lenoir D., Sidhu S.S., Taylor P.H., Rubbey W.A. & Dellinger B.** « *Role of copper species in chlorination and condensation reactions of acetyleneX.* »
Env. Sci. & Tech., 1998, Vol. 32, N° 18, p 2741-2748
- 97 - **Wehrmeier A., Lenoir D., Schramm K.-W., Zimmermann R., Hahn K., Henkelmann B. & Kettrup A.** « *Patterns of isomers of chlorinated dibenzo-p-dioxins as tool for elucidation of thermal formation mechanism.* »
Chemosphere, 1998, Vol. 36, n° 13, p 2775-2801
- 98 - **Wikström E. & Marklund S.** « *Secondary formation of chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, benzenes, and phenols during MSW combustion.* »
Env. Sci. & Tech., 2000, Vol. 34, n°4, p 604-609 8
- 99 - **Wörner R., Rambaud P., Baronnet F. & Marquaire P.-M.** « *Mechanism of oxidation of furans and dioxins.* »
Organohalogen Compounds, 2000, Vol. 46, p 438-441

Y

- 100 - **Yang Y., Mulholland J.A. & Akki U.** « *Formation of furans by gas-phase reactions of chlorophenols.* »
27th Symposium International on Combustion, 1998, Vol.2, p 1761-1768

CHAPITRE II



METHODES EXPERIMENTALES

II.1. L'ALIMENTATION EN MELANGE 2-CHLOROPHENOL/AIR.....	p 67
II.1.1. ETUDES EN REACTEUR OUVERT – L'ALIMENTATION EN MELANGE 2- CHLOROPHENOL/AIR	p 67
II.1.1.a. <u>Les réactifs</u>	p 67
II.1.1.b. <u>La méthode d'alimentation</u>	p 68
II.1.1.b.1. Caractéristiques	p 68
II.1.1.b.2. Description	p 69
II.1.1.b.3. Voies de circulation des fluides	p 70
II.1.1.c. <u>Contrôle de la quantité initiale</u>	p 71
II.1.1.c.1. Tests de reproductibilité	p 72
II.1.1.c.2. Vérification de l'étalonnage établi en usine	p 73
II.1.1.d. <u>Conséquences</u>	p 75
II.1.1.d.1. Correction à apporter aux débits initiaux	p 77
II.1.1.d.2. Conséquences sur l'étude	p 77
II.1.1.e. <u>Fonctionnement spécifique lié à l'étude des réactions hétérogènes.....</u>	p 78
II.1.2. PREPARATION DE LA MATRICE POUR LES ETUDES DE REACTIONS HETEROGENES.....	p 78
II.1.3. ETUDE EN REACTEUR FERME – MELANGE DU PRECURSEUR AVEC LA MATRICE.....	p 79
II.2. TRAITEMENT THERMIQUE.....	p 79
II.2.1. ETUDES EN REACTEUR OUVERT	p 79
II.2.1.a. <u>Cas de la réaction en phase gazeuse</u>	p 80
II.2.1.a.1. Profils thermiques du four	p 80

II.2.1.a.2. Influence du préchauffage sur les profils thermiques du réacteur.....	p 82
II.2.1.a.3. Le réacteur	p 83
A. Description du réacteur.....	p 83
B. Principe.....	p 84
II.2.1.a.4. Lignes de transfert des effluents gazeux	p 87
II.2.1.b. <u>Cas de la réaction en phase hétérogène</u>	p 87
II.2.1.b.1. Profils thermiques du four.....	p 88
II.2.1.b.2. Le réacteur.....	p 89
II.2.1. ETUDE EN REACTEUR FERME (TUBES SCELLES)	p 89
II.3. <u>METHODES ANALYTIQUES</u>	p 90
II.3.1. ETUDES EN PHASE HETEROGENE – EXTRACTION DES PRODUITS DE LA MATRICE	p 90
II.3.2. ANALYSE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS	p 92
II.3.2.a. <u>Identification</u>	p 92
II.3.2.a.1. Protocole de l'étude en phase gazeuse.....	p 93
II.3.2.a.2. Protocole des études en phase hétérogène.....	p 93
II.3.2.b. <u>Quantification</u>	p 94
II.3.2.b.1. Description du dispositif.....	p 94
A. Détecteur à ionisation de flamme : D.I.F.	p 94
B. Détecteur à conductivité thermique : D.C.T.	p 94
C. <u>Configuration d'analyse</u>	p 95
II.3.2.b.2. Protocole de l'étude de la réaction en phase gazeuse (figure II.1)	p 97
II.3.2.b.3. Protocole de l'étude de la réaction en phase hétérogène en réacteur ouvert (figure II.2).....	p 98
II.3.2.b.4. Protocole de l'étude de la réaction hétérogène en réacteur fermé.....	p100
II.3.3. ANALYSE DES OXYDES DE CARBONE (REACTEUR OUVERT)	p100
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u> du chapitre II.....	p102

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE II

P 67	Tableau II.1 - Composition du 2-chlorophénol fourni par Aldrich
P 68	Tableau II.2 - Caractéristiques de l'appareillage Bronkhörst après modification
P 71	Tableau II.3 - Caractéristiques du débitmètre massique régulateur à gaz
P 73	Tableau II.4 - Caractéristiques du gaz étalon CO/CO ₂
P 77	Tableau II.5 - Gamme des débits à appliquer pour les conditions d'analyse envisagées.
P 81	Tableau II.6 - Variation de la température réelle au centre du four (sans débit gazeux).
P 95	Tableau II.7- Configuration du GC HP 6890 Series

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE II

P 65	Figure II.1 - Installation expérimentale dédiée à l'étude de la réaction en phase gazeuse.
P 66	Figure II.2 - Installation expérimentale dédiée à l'étude de la réaction en phase hétérogène.
P 69	Figure II.3 - Système de création du mélange gazeux 2-chlorophénol/air.
P 70	Figure II.4 - Circulation des fluides.
P 71	Figure II.5 - Courbe d'étalonnage du débitmètre massique obtenue avec l'air.
P 74	Figure II.6 - Courbe d'étalonnage du micro-débitmètre pour le 2-chlorophénol (temps de séjour de 1,2s).
P 74	Figure II.7 - Courbe d'étalonnage du micro-débitmètre pour le 2-chlorophénol (temps de séjour de 2s).
P 75	Figure II.8 - Courbe d'étalonnage du micro-débitmètre pour le 2-chlorophénol (temps de séjour de 3s).
P 76	Figure II.9 - Correspondance entre les teneurs en 2-chlorophénol appliquées et obtenues (1,2 s).
P 76	Figure II.10 - Correspondance entre les teneurs en 2-chlorophénol appliquées et obtenues (2 s).
P 76	Figure II.11 - Correspondance entre les teneurs en 2-chlorophénol appliquées et obtenues (3 s).
P 81	Figure II.12 - Profils thermiques le long de l'axe du four pour différentes températures ^[4] .
P 81	Figure II.13 - Profils longitudinaux de la température réelle sur 10 cm au cœur du four.
P 82	Figure II.14 - Zone de préchauffage.
P 83	Figure II.15 - Profils thermiques du dispositif de préchauffage.
P 84	Figure II.16 - Schéma du principe du réacteur sphérique auto-agité par jets gazeux.
P 84	Figure II.17 - Position et direction relatives des tuyères.
P 85	Figure II.18 - Allure du jet gazeux sortant d'une tuyère
P 86	Figures II.19 à II.22 - Détermination du diamètre interne des tuyères pour un rayon de 3 cm.
P 87	Figure II.23 - Dimensions du réacteur.

P 88	Figure II.24 - Profils thermiques le long de l'axe du four pour différentes températures de consigne.
P 89	Figure II.25 - Schéma du réacteur tubulaire employé pour l'étude de la réaction en phase hétérogène sous écoulement gazeux
P 90	Figure II.26 - Schéma d'un sohxlet
P 96	Figure II.27 - Système de commutation des vannes du chromatographe en phase gazeuse HP 6890 Series.
P 97	Figure II.28 - Exemple de chromatogramme obtenu lors de l'oxydation thermique du 2 - chlorophénol à 676°C 2s.
P 99	Figure II.29 - Exemple de chromatogramme obtenu pour la fraction gazeuse, lors de l'oxydation thermique hétérogène du 2-chlorophénol circulant à travers une matrice solide portée à 350°C.
P 100	Figure II.30 - Exemple de chromatogramme obtenu pour la fraction adsorbée sur la phase solide, lors de l'oxydation thermique hétérogène à 350°C du 2-chlorophénol en écoulement gazeux.

CHAPITRE II



METHODES EXPERIMENTALES

La majeure partie des travaux de cette thèse a été consacrée à l'étude cinétique de la réaction d'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse. Elle a été réalisée en utilisant un réacteur ouvert fonctionnant en régime permanent. La problématique de la formation des « dioxines » par voie hétérogène à partir d'un précurseur gazeux, a également été abordée par le biais de deux types d'expérience, d'une part en utilisant un réacteur ouvert, et d'autre part en utilisant un réacteur fermé (tubes scellés). Cette dernière étude a bénéficié de la collaboration de Nicolas Visez effectuant son stage de D.E.A. au sein du laboratoire.

Le dispositif expérimental mis en œuvre pour les expériences conduites en réacteur ouvert, comporte trois parties principales assurant des fonctions distinctes :

- l'alimentation du réacteur en précurseur (2-chlorophénol dilué dans l'air),
- la zone réactionnelle où se déroule le traitement thermique, (le four et le réacteur),
- l'analyse des différentes espèces moléculaires mises en jeu (réactifs et produits).

La figure II.1 représente l'installation expérimentale utilisée pour la réaction conduite en phase gazeuse, la figure II.2 celle correspondant à la voie hétérogène. Ces deux installations présentent une partie commune (l'alimentation) et des parties plus ou moins différentes, chargées du traitement thermique et de l'analyse.

Pour les expériences de cinétique hétérogène, une matrice modèle servant de lit réactionnel est préparée au laboratoire.

En réacteur fermé, la démarche expérimentale est de faire subir un traitement thermique isotherme à un ensemble constitué d'un précurseur (le 2-chlorophénol) déposé sur une matrice solide. Après le traitement, les produits sont extraits par Soxhlet, puis analysés par chromatographie.

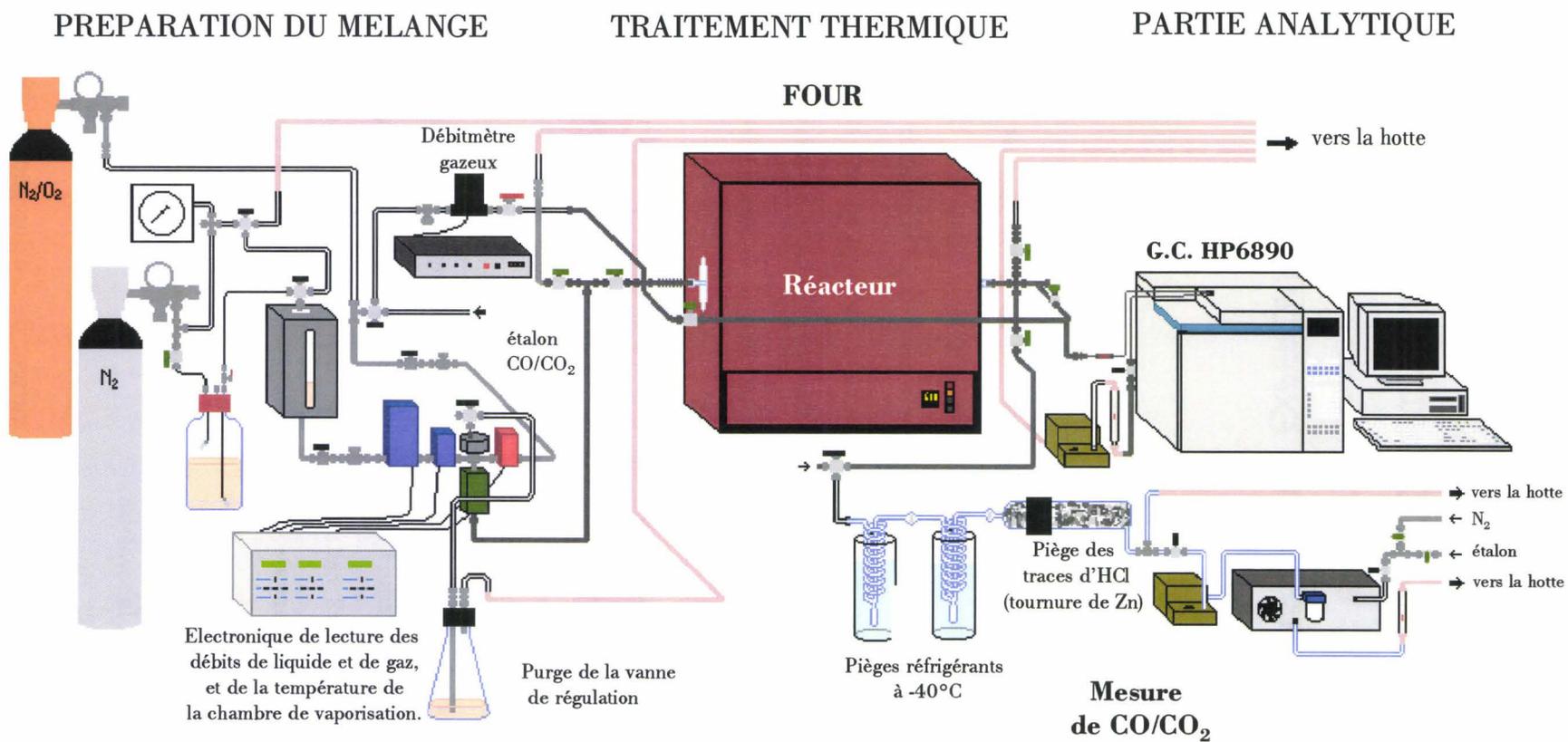


Figure II.1 – Installation expérimentale dédiée à l'étude de la réaction en phase gazeuse.

PREPARATION DU MELANGE

TRAITEMENT THERMIQUE

PARTIE ANALYTIQUE

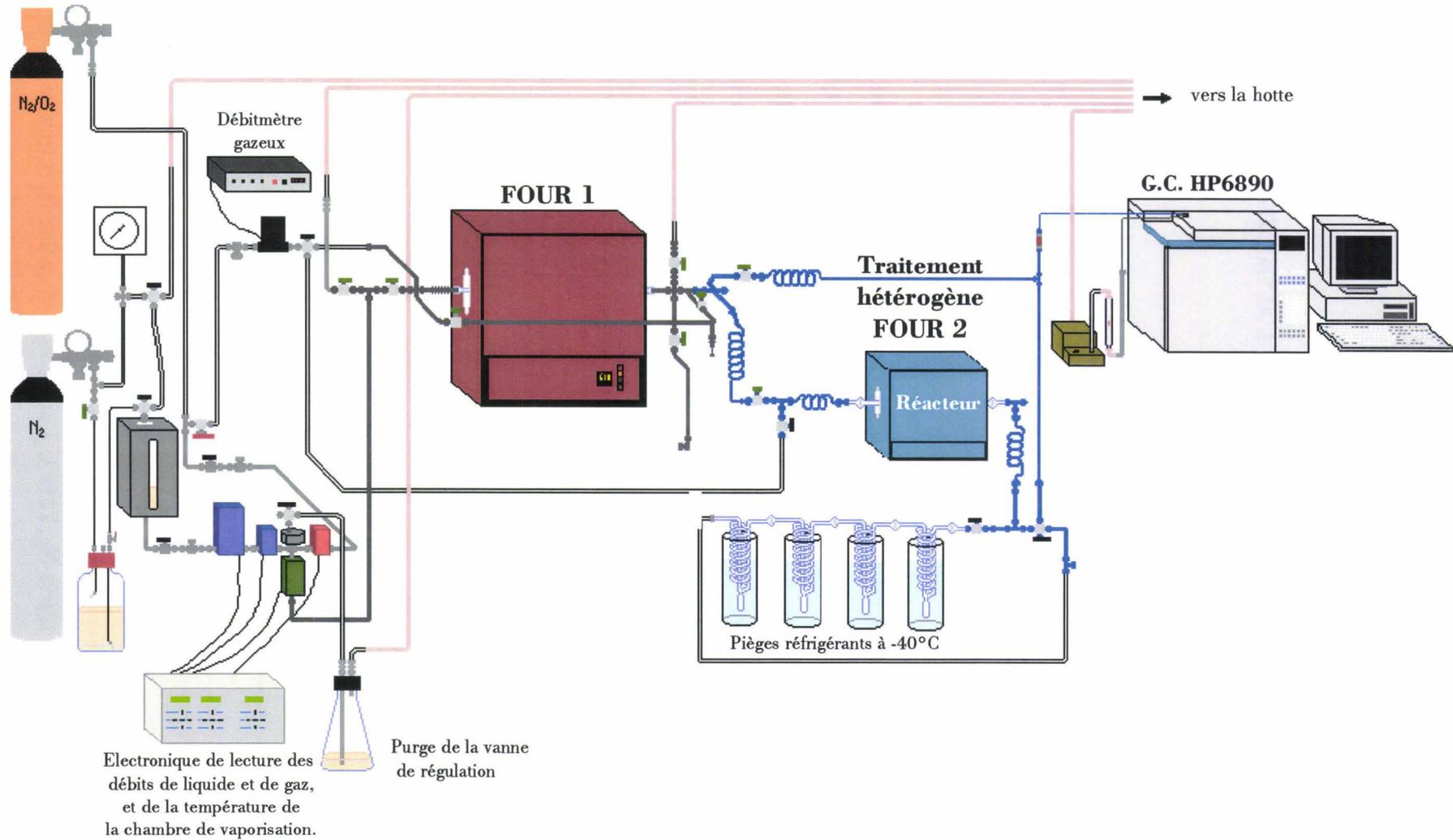


Figure II.2 – Installation expérimentale dédiée à l'étude de la réaction en phase hétérogène.

II.1. ALIMENTATION DU DISPOSITIF AVANT LE TRAITEMENT THERMIQUE

II.1.1. ETUDES EN REACTEUR OUVERT - L'ALIMENTATION EN MELANGE 2-CHLOROPHENOL/AIR

Cette partie du dispositif expérimental est commune aux deux études cinétiques envisagées en réacteur ouvert.

II.1.1.a. Les réactifs

Le 2-chlorophénol est un liquide de couleur ambrée à odeur persistante (limite de volatilité à 0,02 ppmV), ayant une température d'ébullition de 174,5°C à pression atmosphérique. Etant un produit toxique au contact et à l'inhalation, ce liquide a été stocké dans une bouteille réserve étanche (*Supelco*). Le 2-chlorophénol utilisé, fourni par la société *Aldrich*, a une pureté de plus de 99%. Sa composition est reportée dans le tableau II.1 suivant.

<i>Composé</i>	<i>Teneur en %</i>
2-chlorophénol	99,698 %
phénol	0,141 %
2-chlorohydroquinone	0,009 %
2,4-dichlorophénol	0,128 %
4-chlorophénol	0,003 %
2,6-dichlorophénol	0,021 %

Tableau II.1 – Composition du 2-chlorophénol fourni par Aldrich.

Les différents gaz utilisés (air synthétique et diazote) sont livrés par la société *Air Liquide*. Ils sont conditionnés sous haute pression dans des bouteilles de type "B50".

L'air synthétique (80% N₂, 20% O₂) utilisé est de qualité N50 (pureté de 99,999%). Il est exempt de CO₂.

II.1.1.b. La méthode d'alimentation

II.1.1.b.1. Caractéristiques

Le 2-chlorophénol étant liquide à température ambiante, il est nécessaire de le vaporiser avant son introduction dans le réacteur. Dans le but de délivrer des quantités de 2-chlorophénol de la façon la plus reproductible possible, nous avons choisi de transposer au 2-chlorophénol une méthode que notre équipe avait précédemment utilisée pour des solvants organiques. Cette méthode, préconisée par la société *Bronkhörst (Instrutec, en France)* est basée sur l'emploi d'un appareillage permettant de créer en continu des mélanges gazeux de vapeurs organiques diluées dans un gaz inerte. Dans sa version commerciale de base, il comporte un débitmètre massique à liquide, un débitmètre-régulateur à gaz, une vanne de régulation et une chambre de vaporisation contrôlée en température.

Souhaitant travailler avec des concentrations relativement faibles de 2-chlorophénol dans l'air pour limiter la production de quantités importantes de composés toxiques lors de son traitement, il s'est avéré nécessaire d'insérer dans l'installation un micro-débitmètre massique à liquide de gamme beaucoup plus faible que le débitmètre à liquide précédemment utilisé. Le tableau II.2 rassemble les caractéristiques des différents éléments constituant l'installation.

L'introduction du micro-débitmètre massique d'une part, et l'application de cet appareillage au 2-chlorophénol d'autre part, a nécessité le renvoi en usine (en Hollande) de tout le dispositif pour tests de fonctionnement et étalonnage par rapport au 2-chlorophénol. L'immobilisation de l'appareillage a duré 7 mois (de janvier à juillet 1999).

<i>Appareillage</i>	<i>Type</i>	<i>Produit</i>	<i>Gamme de mesure</i>	<i>Température</i>
Débitmètre liquide	L1-FA-22-O	2-chlorophénol	0 - 50 g/h ($\pm 0,2\%$)	ambiante
Micro-débitmètre	L0-FA-00-0	2-chlorophénol	0 - 1 g/h ($\pm 0,2\%$)	ambiante
Vanne de régulation	W-202-220-P (*)	2-chlorophénol	—	ambiante
Mélangeur & évaporateur	« C.E.M. » (*)	2-chlorophénol	—	ambiante - 200°C
Débitmètre à gaz	F-201C-FA-22-V (Air)	N ₂ /O ₂ (N50)	0 - 10 l/min ($\pm 0,2\%$)	ambiante

Tableau II.2 – Caractéristiques de l'appareillage Bronkhörst après modification.

(*): le C.E.M., Controlled Evaporator and Mixer, regroupe la vanne de régulation, le mélangeur et l'évaporateur / chambre de vaporisation.

II.1.1.b.2. Description

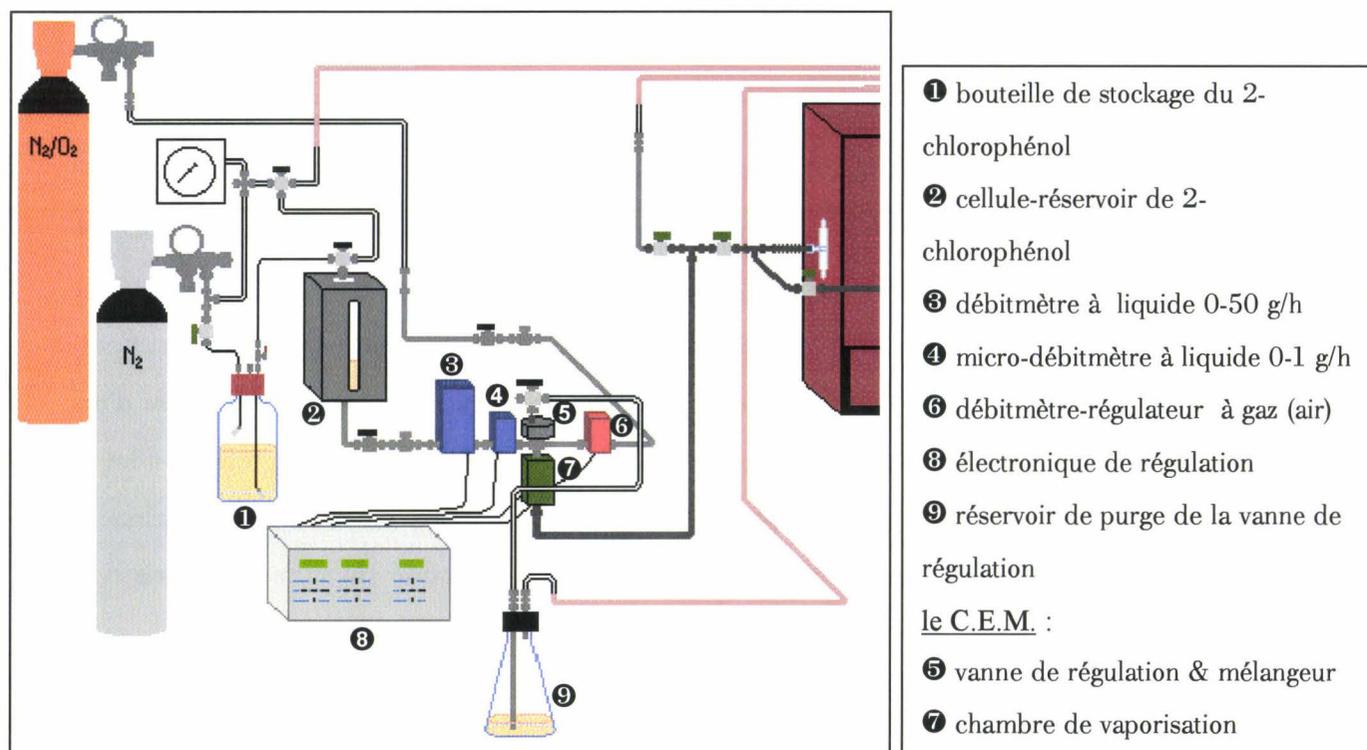


Figure II.3 – Système de création du mélange gazeux 2-chlorophénol/air.

Avant toute mise en fonctionnement du système de création du mélange gazeux 2-chlorophénol/air et son introduction dans le réacteur, deux précautions sont à prendre :

- la première : comme le montre la figure II.3, l'air synthétique délivré par le débitmètre régulateur ⑥ et le 2-chlorophénol liquide poussé par pression à travers les deux débitmètres à liquide ③ et ④, se rejoignent au niveau de la vanne de régulation et du mélangeur ⑤, avant l'entrée dans la chambre de vaporisation ⑦. Afin d'éviter une contamination du débitmètre à gaz par le liquide, il faut donc toujours commencer et finir par délivrer le gaz, ici l'air synthétique.
- la seconde : le micro-débitmètre massique n'étant pas un débitmètre régulateur, le débit de liquide réellement délivré lorsqu'il affiche la valeur maximale de sa gamme de lecture (1 g/h), est tel que l'évaporateur est incapable d'assurer la vaporisation complète du liquide. Si un tel mélange arrivait au réacteur, il y aurait alors formation et dépôt de suies sur les canalisations de sortie des effluents, obstruant partiellement ou totalement les vannes de sortie et le filtre en amont du chromatographe en phase gazeuse (figure II.1). Il s'avère donc impératif durant la période de réglage du

système, de ne pas alimenter le réacteur et d'évacuer le mélange vers l'extérieur (hotte).

Au démarrage, on obture l'accès au réacteur et on ouvre la vanne d'évacuation vers la sorbonne. On applique alors la consigne désirée en air synthétique afin de balayer en permanence la chambre de vaporisation.

Après avoir rempli la cellule-réservoir de 2-chlorophénol, la consigne du débitmètre liquide restant nulle, on le pousse par du diazote successivement dans le débitmètre à liquide ③, le micro-débitmètre ④, et la chambre de vaporisation chauffée ⑦. A l'aide du dispositif de purge au-dessus de la vanne de régulation ⑤, on vérifie l'absence de bulles dont la présence serait susceptible de perturber la régulation continue et constante du liquide. Ensuite on peut appliquer la consigne désirée en liquide. Après la stabilisation du système, les expériences peuvent commencer.

II.1.1.b.3. Voies de circulation des fluides

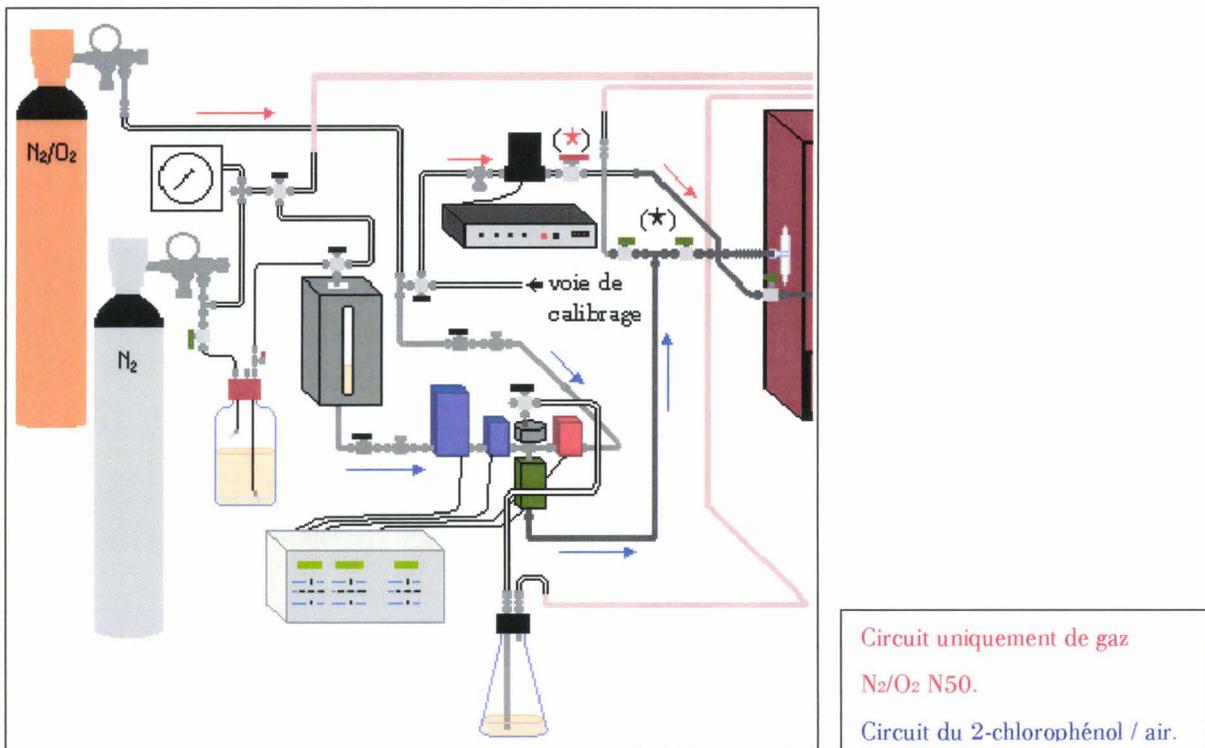


Figure II.4 – Circuits des fluides.

Parallèlement au circuit de gaz réactif (2-chlorophénol/air) sortant du C.E.M., un circuit de gaz uniquement composé d'air N₂/O₂ N50 contrôlé par un débitmètre-régulateur à gaz de la marque (*Tylan*) permet par ouverture de la vanne (★), lorsque la vanne d'accès au réacteur est fermée (★), de faire des « blancs » chromatographiques avant de commencer l'analyse.

On peut également procéder aux étalonnages des divers produits issus de la dégradation du 2-chlorophénol, en se connectant au circuit de gaz annexe : cette voie servant alors de voie de calibrage.

Les caractéristiques du débitmètre massique du circuit annexe délivrant de l'air, sont reportées ci-dessous (tableau II.3), ainsi que sa courbe d'étalonnage (figure II.5).

Gaz (pureté)	Type de débitmètre	Précision	Gamme de mesure
N ₂ /O ₂ (N50)	TYLAN FC - 260 SERIES - He	±1% de la pleine échelle	0.10 - 5 l/min

Tableau II.3 – Caractéristiques du débitmètre massique régulateur à gaz.

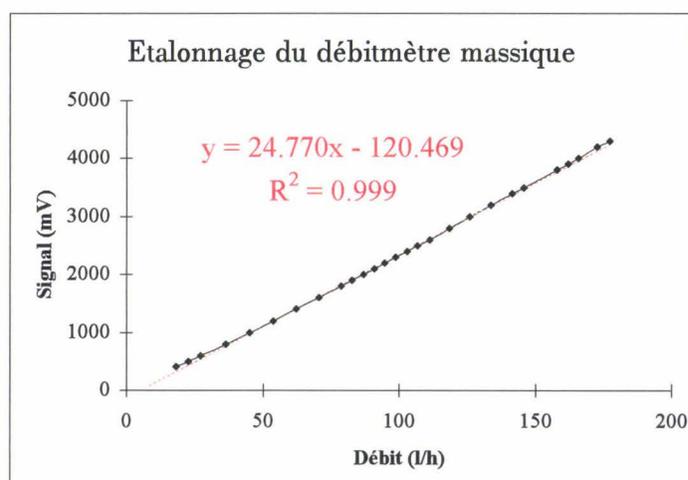


Figure II.5 – Courbe d'étalonnage du débitmètre massique obtenue avec l'air.

II.1.1.c. Contrôle de la quantité initiale

Dans le paragraphe précédent (II.1.1.b.1.), nous avons exposé le critère du choix d'un C.E.M. (Controlled Evaporator and Mixer) comme système de création du mélange 2-chlorophénol/air. Comme invoqué antérieurement, le système utilisé a dû subir une adaptation

et un calibrage des débitmètres massiques à liquide sur le 2-chlorophénol par la société *Bronkhörst*. Dès sa réception, et avant d'entreprendre l'étude de la dégradation oxydante du 2-chlorophénol dans l'air, nous avons souhaité vérifier si ce système délivrait bien de façon reproductible la concentration désirée en 2-chlorophénol.

II.1.1.c.1. Tests de reproductibilité

Le 2-chlorophénol ayant son point d'ébullition à 174,5°C à pression atmosphérique, nous avons tout d'abord fixé la consigne de température du C.E.M. à 180°C. Aux premiers tests réalisés, on a noté une irréproductibilité dans les aires chromatographiques du pic de 2-chlorophénol variant de façon aléatoire du simple au quadruple.

Trois causes étaient susceptibles d'être à l'origine de cette irréproductibilité : une fuite sur les lignes, une condensation du 2-chlorophénol en un point froid des lignes, ou encore un problème sur le C.E.M. lui-même l'empêchant de délivrer la quantité affichée. De multiples vérifications nous ont conduits à écarter les deux premières hypothèses (fuite ou condensation). Notre attention s'est alors focalisée sur le fonctionnement du C.E.M., bien qu'aucune anomalie n'ait été observée sur les valeurs numériques proposées pour les débits par l'appareil. Pour mieux comprendre les sources de problème liées au C.E.M., rappelons-en le principe de fonctionnement.

Le C.E.M. est constitué de trois pièces : la vanne de régulation, le mélangeur de liquide et de gaz et la chambre de vaporisation. Le mélangeur est composé d'un plongeur maintenant l'équilibre entre un volume de gaz entrant par le bas et un volume de liquide venant par le haut au sortir de la vanne de régulation. C'est cette dernière, la vanne de régulation, qui assure la quantité débitée de liquide. Ainsi, le gaz applique au plongeur une force vers le haut, et le liquide une force vers le bas. Lorsque l'équilibre est atteint, cela se traduit à l'affichage par des valeurs stables de débits. Le liquide se retrouve ensuite nébulisé dans le volume de gaz lors de la traversée de la chambre de vaporisation.

Le premier remède envisagé fut donc de porter la température de la chambre de vaporisation à 195°C, sachant que la valeur maximale de température de la chambre est de 200°C. On a alors remarqué une amélioration dans la reproductibilité des résultats, mais elle demeurait insuffisante. Une autre cause d'irréproductibilité pouvait être due à l'existence d'un volume mort de 1 cm³ de liquide au niveau du plongeur. Le 2-chlorophénol étant un produit

trop visqueux, une solution était de chauffer le liquide en amont de la chambre de vaporisation du C.E.M. afin de réduire sa viscosité. Nous avons testé cette hypothèse en appliquant un cordon chauffant permettant d'obtenir une température comprise entre 50 et 55°C, autour de la partie mélangeur du C.E.M., cette température ne pouvant pas dépasser 70°C au risque d'endommager l'électronique incorporée. Cette modification améliora la stabilité des débits délivrés mais de façon encore insatisfaisante.

Les températures applicables au C.E.M. ayant atteint leur limite supérieure, nous avons alors choisi d'abaisser la température consigne de la chambre de vaporisation, et de retirer le cordon chauffant placé autour de la partie mélangeur du C.E.M.. Nous avons choisi, arbitrairement de porter la température à 120°C. Ce qui fut judicieux, puisque la reproductibilité devint quasiment parfaite. Pour la suite des expériences, nous avons alors gardé cette consigne de 120°C pour la température du C.E.M..

II.1.1.c.2. Vérification de l'étalonnage établi en usine

Il est possible d'estimer la quantité réellement délivrée par le micro-débitmètre en réalisant l'oxydation du 2-chlorophénol en oxydes de carbone (CO + CO₂), les oxydes de carbone obtenus étant quantifiés à l'aide d'un analyseur continu infra-rouge non dispersif (Modèle Cristal 300 de marque COSMA), installé en ligne (cf. le paragraphe II.3.2.a. de ce chapitre). Dans le tableau II.4 est consignée la composition du mélange étalon utilisé pour calibrer l'analyseur :

<i>Constituants</i>	<i>Concentration</i>		<i>Incertitude</i>	
	<i>Demandée</i>	<i>Obtenue</i>	<i>Relative</i>	<i>Absolue</i>
CO	3000 ppmV	2996 ppmV	± 2 %	60 ppmV
CO ₂	7000 ppmV	7016 ppmV	± 2 %	140 ppmV
N ₂	QS	QS	—	—

Tableau II.4 – Caractéristiques du gaz étalon CO/CO₂.

Nous avons souhaité vérifier l'étalonnage du micro-débitmètre à liquide réalisé en usine pour le 2-chlorophénol pour les trois temps de séjour choisis pour l'étude prévue.

Afin d'oxyder totalement le 2-chlorophénol en oxydes de carbone, on fixe la température du four vers 900°C, température permettant d'oxyder tous les composés organiques. Ensuite on règle les débits de 2-chlorophénol dans l'air correspondant à une certaine teneur pour un temps fixé de séjour du mélange 2chlorophénol/air dans le réacteur. Les figures II.6, II.7 et II.8 montrent les correspondances obtenues entre le débit affiché pour le 2-chlorophénol et les équivalences en élément carbone, respectivement obtenues pour 1,2 seconde, 2 secondes et 3 secondes.

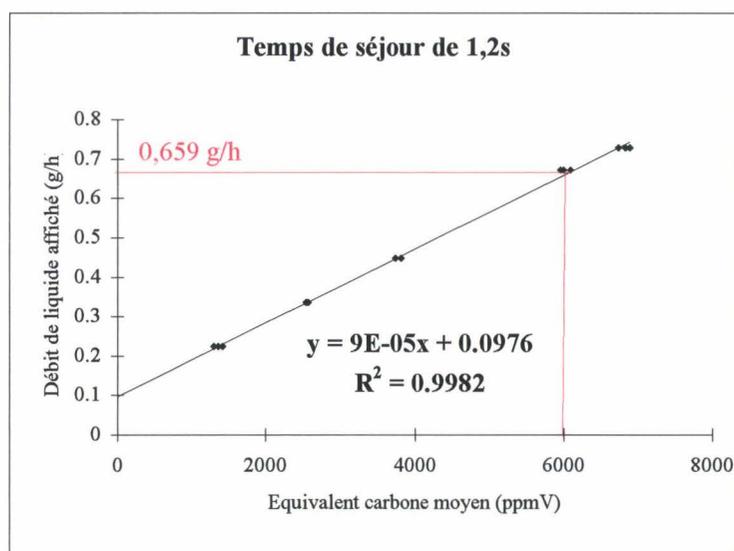


Figure II.6 – Courbe d'étalonnage du micro-débitmètre pour le 2-chlorophénol (temps de séjour de 1,2s).

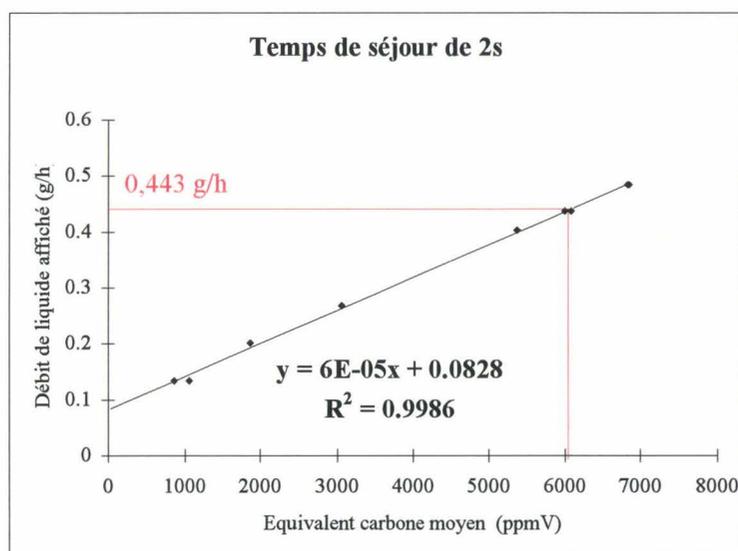


Figure II.7 – Courbe d'étalonnage du micro-débitmètre pour le 2-chlorophénol (temps de séjour de 2s).

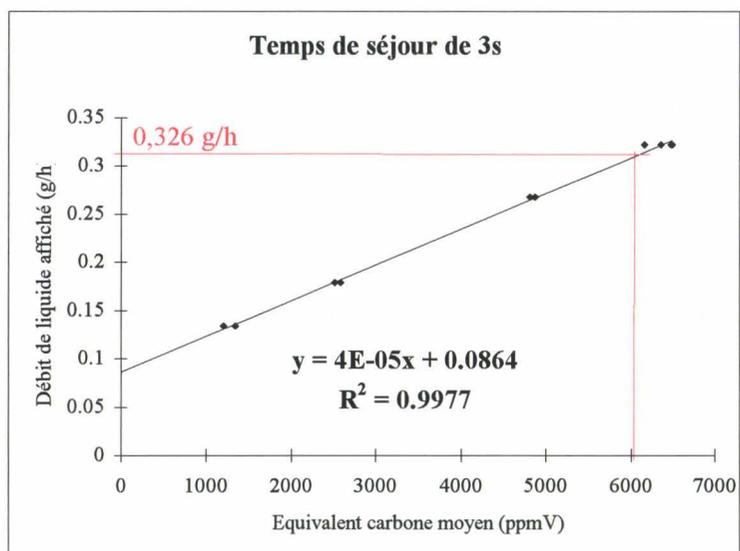


Figure II.8 – Courbe d'étalonnage du micro-débitmètre pour le 2-chlorophénol (temps de séjour de 3s).

A partir de ces trois courbes d'étalonnage, on constate que pour obtenir une teneur en équivalents carbone de 6000 ppmV (soit 1000 ppmV réel de 2-chlorophénol initialement introduit) autour de 900°C, il faut appliquer des débits en 2-chlorophénol de 0,659 g/h pour un temps de séjour de 1,2 seconde, et 0,443 g/h et 0,326 g/h respectivement pour 2 secondes et 3 secondes.

En fait, il s'est avéré que ces valeurs n'étaient pas celles prévues par nos calculs pour obtenir une teneur en 2-chlorophénol de 1000 ppmV. La raison en est que l'étalonnage réalisé en usine n'a pas été effectué avec du 2-chlorophénol mais avec de l'eau, impliquant l'utilisation d'un facteur correctif pour tenir compte des différences notables existant entre les propriétés physiques de ces deux composés.

Par ailleurs ces courbes montrent que la valeur minimale de débit liquide affichable et réglable est d'environ 0,09 g/h soit 9 % de la valeur maximale.

II.1.1.d. Conséquences

Les figures II.9, II.10 et II.11 suivantes sont une autre représentation des figures II.6, II.7 et II.8. En ordonnée, nous avons porté la teneur en 2-chlorophénol, qui correspond par calcul à un débit de consigne appliquée à l'appareil, et en abscisse, la valeur réellement obtenue en 2-chlorophénol, qui est estimée à partir des quantités de CO et CO₂ produites (la température du four étant environ 900°C).

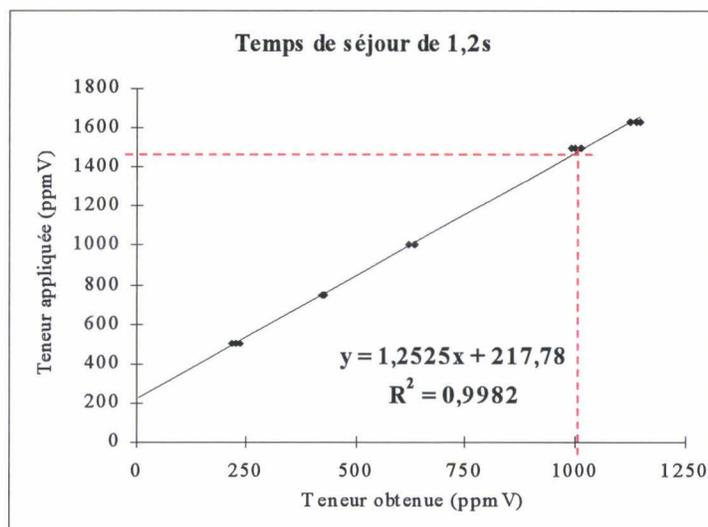


Figure II.9 – Correspondance entre les teneurs en 2-chlorophénol appliquées et obtenue (1,2 s).

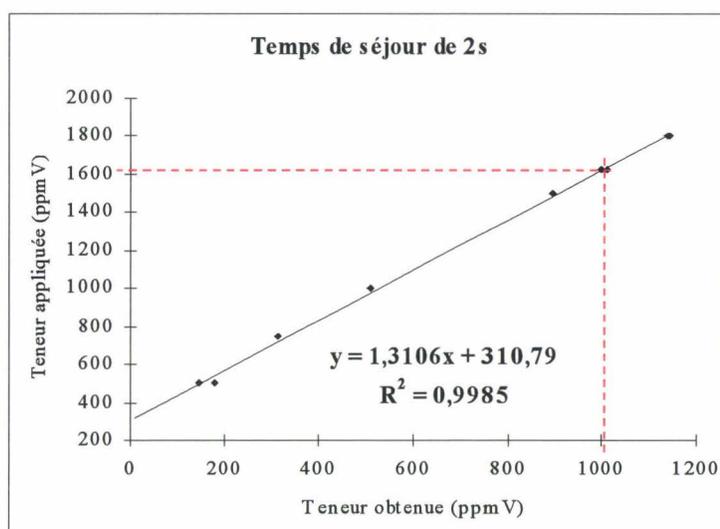


Figure II.10 – Correspondance entre les teneurs en 2-chlorophénol appliquées et obtenues (2 s).

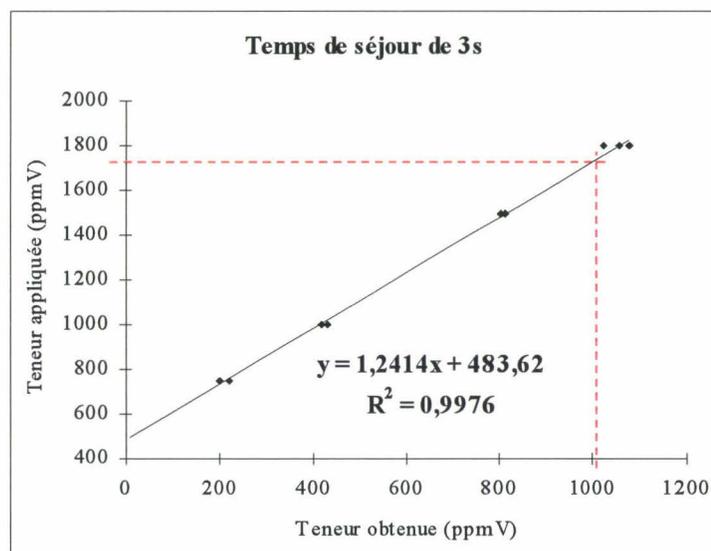


Figure II.11 – Correspondance entre les teneurs en 2-chlorophénol appliquées et obtenues (3 s).

On constate que pour obtenir réellement 1000 ppmV de 2-chlorophénol, il faut appliquer au micro-débitmètre à liquide, des débits de consigne correspondants à des teneurs de 1470 ppmV, 1625 ppmV et 1725 ppmV, respectivement pour 1,2 seconde, 2 secondes et 3 secondes.

II.1.1.d.1. Correction à apporter aux débits initiaux

Comme il n'était pas envisageable de renvoyer à nouveau l'appareillage en usine pour des raisons de délais, il s'est avéré alors nécessaire de corriger les calculs des débits de liquide d'un facteur de 1,47 pour un temps de séjour voulu de 1,2 seconde, de 1,625 et 1,725 respectivement pour 2 secondes et 3 secondes, les calculs pour les débits de gaz ne subissant aucune modification.

II.1.1.d.2. Conséquences sur l'étude

Cette correction a eu pour conséquence fâcheuse de travailler dans les limites d'utilisation du micro-débitmètre à liquide.

Le tableau II.5 fournit pour chaque temps de séjour choisi et pour des températures allant de 300°C à 890°C, les gammes de débits en 2-chlorophénol nécessaires pour obtenir réellement un mélange de 1000 ppmV de 2-chlorophénol dans l'air, compte tenu des facteurs correctifs à appliquer.

Température (°C)	Débits massiques		
	1,2 s	2 s	3 s
300	1,338 g/h	0,888 g/h	0,628 g/h
450	1,106 g/h	0,703 g/h	0,498 g/h
500	0,992 g/h	0,658 g/h	0,466 g/h
750	0,750 g/h	0,497 g/h	0,352 g/h
890	0,659 g/h	0,437 g/h	0,309 g/h

Tableau II.5 – Gamme des débits à appliquer pour les conditions d'analyse envisagées.

Pour un temps de séjour de 1,2 seconde, les débits de liquide à afficher sont supérieurs à la valeur maximale affichable du micro-débitmètre pour des températures inférieures à 500°C. L'étude à ce temps de séjour ne pourra donc être réalisée qu'à partir de 500°C.

II.1.1.e. Fonctionnement spécifique lié à l'étude des réactions hétérogènes

Comme le montre la figure II.2, la réaction hétérogène étudiée a lieu sur une matrice solide constituant le « lit fixe » d'un réacteur tubulaire. Comme le débit gazeux sortant du premier réacteur (préchauffage) est trop élevé pour être directement appliqué sans risque de déplacer la matrice, seule une fraction de ce débit est soutirée par pompage à travers la matrice, le débit excédentaire étant évacué par une ligne adjacente.

Les débits utilisés sont très faibles par rapport à ceux mis en œuvre pour l'étude en phase gazeuse seule (débits de 30 à 120 l/h suivant les températures et les temps de séjour souhaités). Ils sont de l'ordre de 10 l/h.

II.1.2. PREPARATION DE LA MATRICE POUR LES ETUDES DE REACTIONS HETEROGENES

Notre choix s'est porté sur une matrice modèle, élaborée au laboratoire afin d'en connaître précisément la composition. Elle est composée de magnésie (MgO) et de chlorure cuivrique (CuCl₂). Pour les expériences références, une matrice sans cuivre, constituée uniquement de magnésie est aussi réalisée.

La matrice est préparée selon la méthode préconisée par *Choon Choi W.* ^[1] à partir de carbonate de magnésium hydraté ((MgCO₃)₄, Mg(OH)₂, 5 H₂O) et de chlorure cuivrique hydraté (CuCl₂, 2 H₂O).

Pour réaliser une composition uniforme, le cuivre et le carbonate de magnésium sont dissous et mélangés dans l'eau distillée qui est ensuite éliminée à l'évaporateur rotatif, puis le tout est broyé. La poudre est ensuite desséchée pendant 24 heures à l'étuve (T > 100°C). Avant les expériences, la matrice est traitée à 500°C pendant 2 heures. Le carbonate de magnésium est décomposé en magnésie par perte de dioxyde de carbone et d'eau.

II.1.3. ETUDE EN REACTEUR FERME - MELANGE DU PRECURSEUR AVEC LA MATRICE

Deux techniques de répartition du précurseur sur la matrice ont été employées : un mélange par déposition et un mélange par imprégnation.

Le mélange par déposition correspond à un simple mélange mécanique. Le 2-chlorophénol étant un composé liquide, il est déposé en fines gouttelettes directement sur la matrice à l'aide d'une seringue. L'inconvénient de cette technique semble être l'inhomogénéité de la répartition du précurseur sur la matrice.

Le mélange par imprégnation nécessite une mise en solution du précurseur dans un solvant adapté. La matrice est ensuite additionnée à cette solution, puis le solvant est éliminé par évaporation à l'aide d'un évaporateur rotatif. Cette technique permet d'obtenir un mélange apparemment plus homogène que par le dépôt direct du précurseur sur le solide. Néanmoins la présence éventuelle de traces de solvant mal éliminées, peut générer lors du traitement thermique des réactions parasites mettant en jeu le solvant résiduel, par exemple une méthylation et une méthylation lors de l'utilisation de méthanol comme solvant, ou la formation d'alcane linéaires à longues chaînes avec de l'hexane. Mis à part ces problèmes, les deux méthodes donnent des résultats très voisins, tant en ce qui concerne la distribution qualitative des produits observés que les quantités correspondantes obtenues.

Par la suite, notre choix s'est porté sur le mélange direct de la matrice et du précurseur.

Cette méthode, plus simple, permet d'éviter l'emploi intermédiaire d'un solvant dont l'élimination incomplète peut être la cause de réactions parasites compliquant l'interprétation des résultats analytiques.

II.2. TRAITEMENT THERMIQUE

II.2.1. ETUDES EN REACTEUR OUVERT

Afin d'étudier l'oxydation thermique du 2-chlorophénol par voie homogène ou hétérogène, deux réacteurs ouverts spécifiques à chacune des expérimentations ont été réalisés.

De plus, comme on peut le voir sur les figures II.1 et II.2, les dispositifs de traitement thermique correspondant aux deux études cinétiques envisagées diffèrent quelque peu. Pour l'étude par voie hétérogène, un second four a été mis en série avec le four de l'installation initiale. Le four employé comme zone réactionnelle lors de l'étude par voie homogène, est alors utilisé comme simple zone de préchauffage. Ceci nous permet de garder une certaine continuité dans notre approche expérimentale.

II.2.1.a. Cas de la réaction en phase gazeuse

L'objectif de cette étude cinétique est de caractériser les processus de dégradation thermique du 2-chlorophénol sur un large domaine de températures et pour trois temps de séjour.

II.2.1.a.1. Profils thermiques du four

La température étant un paramètre déterminant pour l'étude des réactions de pyrolyse pure ou d'oxydation car elle conditionne la réactivité chimique, il est nécessaire de mettre en œuvre au sein du réacteur une distribution de températures aussi uniforme que possible.

Pour l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse, l'assemblage préchauffage/réacteur en quartz utilisé est placé au centre du cylindre d'alumine d'un four électrique de marque *Vecstar*, d'une longueur de 70 cm capable de délivrer une puissance maximale de 9 kW. Quatre baguettes en carbure de tungstène, placées de part et d'autre du cylindre d'alumine, assurent le chauffage du four. Ce four est équipé d'un dispositif de régulation de températures de type Proportionnel-Intégral-Différentiel (P.I.D.).

Lors de travaux antérieurs, consacrés à l'oxydation d'organo-chlorés (*Fadli A.* ^[4] en 1998), les profils thermiques le long de l'axe du four ont été établis au laboratoire (figure II.12). Ceux-ci montrent que la température varie relativement peu dans la zone centrale du four comprise entre 25 et 45 cm. On relève un écart de $\pm 10^{\circ}\text{C}$ entre la température mesurée au centre du four et les températures repérées aux extrémités de la zone centrale.

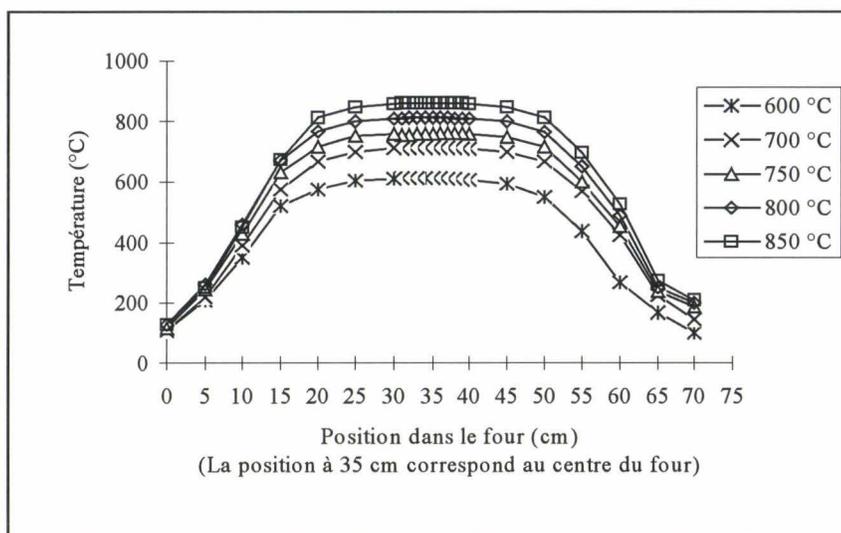


Figure II.12 – Profils thermiques le long de l’axe du four pour différentes températures ^[4].

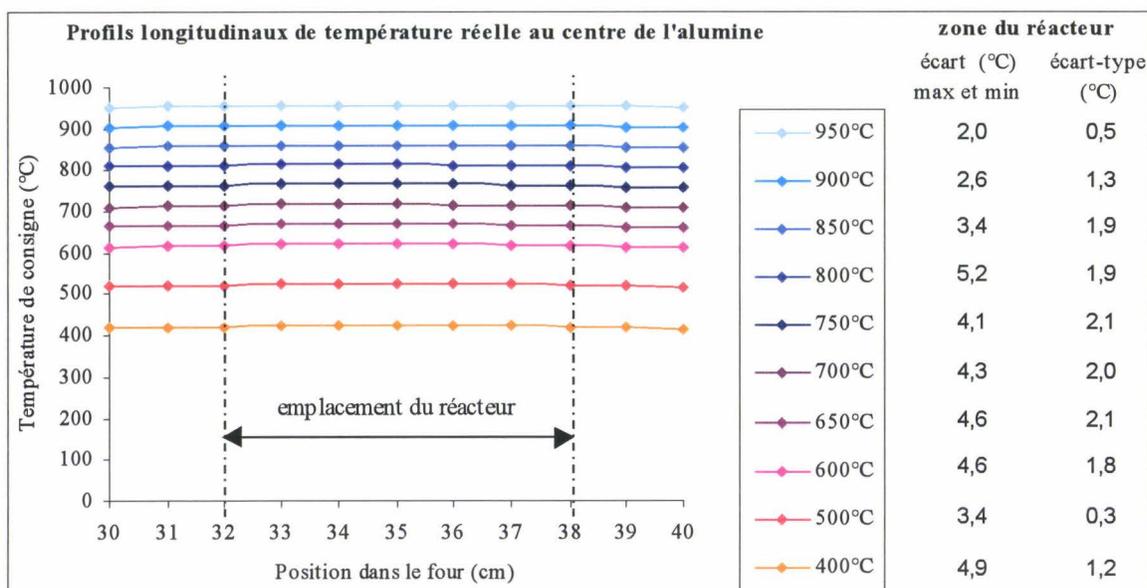


Figure II.13 – Profils longitudinaux de la température réelle sur 10 cm au cœur du four.

Température de consigne (°C)	Température réelle au centre du four (°C)			Ecart max et min (°C)
	haut	centre	bas	
400	423,8	425,9	430,3	6,5
500	524,5	526,9	531,9	7,4
600	620	622,3	626,9	6,9
650	666,8	670,2	675,8	9
700	716,1	718,5	722,1	6
750	762,5	766,7	771	8,5
800	810,7	815	818	7,3
850	857,7	861,3	865,8	8,1
900	906,3	909,4	912,3	6
950	953,5	957,9	961,4	7,9

Tableau II.6 – Variation de la température réelle au centre du four (sans débit gazeux).

Pour cette étude, comme nous voulions positionner le réacteur sphérique au centre du four, nous avons souhaité vérifier les profils thermiques longitudinaux de la zone centrale du four sur 10 cm (figure II.13), et estimer les écarts radiaux de températures au centre du four (bas, milieu, haut du réacteur) (tableau II.6). Ils ont été établis à l'aide de trois tiges de quartz placées en haut, au milieu et en bas sur l'axe central du cylindre d'alumine. On s'est servi d'un thermocouple de type K (chromel-alumel) ($L=1\text{m}$, $\varnothing = 2\text{ mm}$) permettant de mesurer des températures maximales de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les profils longitudinaux ont été réalisés sur l'axe central du cylindre d'alumine, sous un écoulement gazeux. Les profils radiaux, eux ont été déterminés sans écoulement gazeux.

L'examen de ces données montre que les profils thermiques le long de l'axe du réacteur sont satisfaisants. L'écart entre les températures minimale et maximale sur 6 centimètres de l'axe longitudinal de par et d'autre du centre du four est en moyenne de $3,9^{\circ}\text{C}$ lors d'un écoulement gazeux. L'écart entre les températures minimale et maximale, sur l'axe vertical au centre du four, est de $7,4^{\circ}\text{C}$ en moyenne, sans écoulement gazeux.

II.2.1.a.2. Influence du préchauffage sur les profils thermiques du réacteur

Nous avons souhaité évaluer l'efficacité du préchauffage en mesurant la température le long de l'axe central du four au niveau de l'emplacement prévu pour le réacteur. Pour ce faire, nous avons fait réaliser un dispositif en quartz (figure II.14) comprenant un serpentin et un tube aux dimensions similaires au système préchauffage/réacteur envisagé.

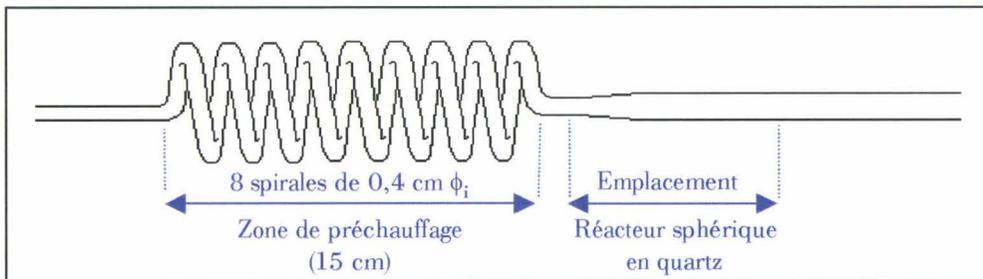


Figure II.14 – Zone de préchauffage.

Pour chaque température de consigne du four, deux profils sont présentés :

- profils dans le cas où le débit gazeux (N_2/O_2) dans le dispositif est nul,
- profils obtenus dans le cas d'un écoulement d'air (N_2/O_2).

La figure II.15 en donne quelques exemples. Soulignons que sur ces courbes, la position à 3 cm représente le centre du réacteur, celle à 6 cm l'extrémité de sortie du réacteur.

L'examen de ces courbes montre que les profils thermiques le long de l'axe du réacteur sont satisfaisants. L'écart entre les températures minimale et maximale le long de l'axe du réacteur est d'environ 6-7 °C lorsque le débit d'air est nul, il est moindre lorsque des débits d'air sont appliqués. Le débit d'air ne modifie donc pas de façon significative le gradient thermique existant dans le réacteur.

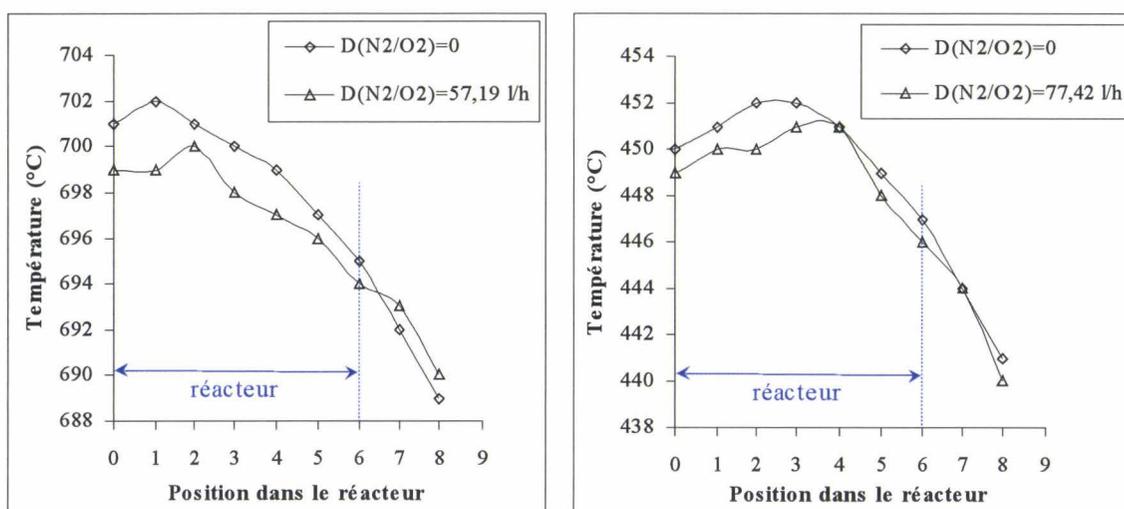


Figure II.15 – Profils thermiques du dispositif de préchauffage.

II.2.1.a.3. Le réacteur

A. Description du réacteur

Nous avons mis en place un réacteur auto-agité par jets gazeux issus de tuyères, en suivant les règles de construction mises au point par *Matras D.* [6, 7] et *coll.* [2, 3] ainsi que les règles de transfert de chaleur proposées par *Hinze J.O. et Van Der Hegge Zijnen B.G.* [5].

Ce réacteur utilise l'énergie cinétique des gaz pour assurer l'homogénéisation en températures et en concentrations du mélange. Les gaz pénètrent dans le réacteur sphérique par

quatre tuyères disposées aux extrémités d'un injecteur en forme de croix gammée gauche situé au centre du réacteur (figures II.16 & II.17). Il permet d'obtenir un macromélange parfait pour des temps de passage aussi courts que la seconde.

Avant leur introduction dans le réacteur, les gaz circulent dans un serpentin permettant de les porter à la température voulue.

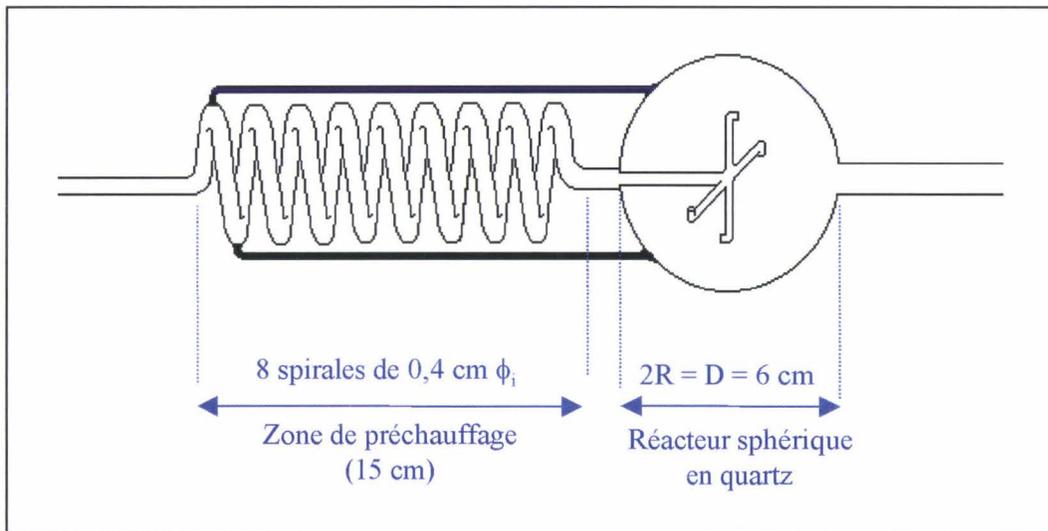


Figure II.16 – Schéma du réacteur sphérique auto-agité par jets gazeux.

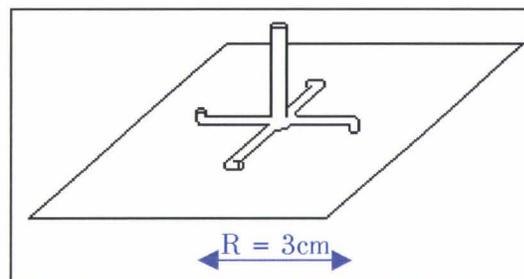


Figure II.17 – Position et direction relatives des tuyères.

B. Principe

La géométrie sphérique a l'avantage de ne pas présenter de volume mort.

Au débouché d'une tuyère, un jet de gaz met en mouvement l'atmosphère dans laquelle il est projeté, et cet accroissement de débit entraîne une distribution de l'énergie cinétique initiale dans des petits paquets de gaz animés d'une trajectoire turbulente.

Dans ce type de réacteur sphérique, l'injecteur en forme de croix est placé au milieu de la sphère. Il émet quatre jets gazeux à mi-rayon dans quatre directions différentes. On suppose

que le jet s'évase en forme de cône, tout en se courbant le long d'une circonférence passant par le débouché de 2 tuyères (figure II.18). On raisonne alors sur le jet libre des gaz à symétrie axiale, et on considère que le jet s'ouvre sur un angle au sommet β de 11° .

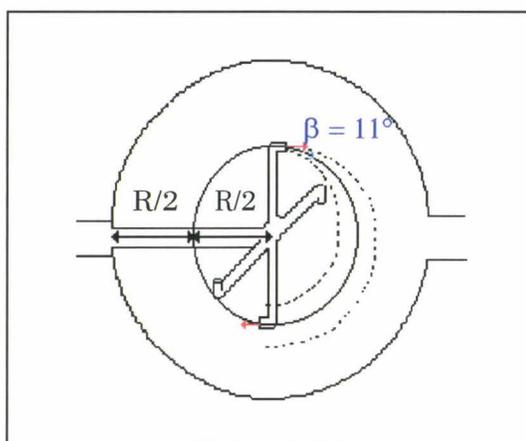


Figure II.18 – Allure du jet gazeux sortant d'une tuyère.

Selon les auteurs ^[2, 3, 5-7], trois critères doivent être vérifiés pour que le comportement du réacteur soit idéal, c'est-à-dire pour que les quatre tuyères rendent véritablement homogène la composition du mélange gazeux dans tout le réacteur :

- les jets doivent être turbulents, pour qu'il y ait un brassage interne dans le jet. Pour avoir une turbulence minimale, la vitesse du jet doit être suffisante en sortie de tuyère, ce qui implique qu'elle doit rester supérieure à une certaine limite,
- les gaz ne doivent pas dépasser la vitesse du son dans les tuyères, d'où une vitesse maximale,
- les jets doivent entraîner tout le volume du réacteur, il faut donc un taux de recyclage suffisamment élevé, ce qui impose une contrainte sur le rapport du diamètre interne des injecteurs et celui du réacteur. Ce taux de recyclage interne doit rester constant.

Ces trois relations relient le rayon du réacteur sphérique R , le diamètre des tuyères d et le temps de séjour moyen τ .

☞ Condition de turbulence du jet

$$\frac{AR^3\rho}{d\tau\eta} \geq 230$$

☞ Condition de la limite sonique

$$\frac{R^3}{d^2\tau} \leq \frac{4\mu_1}{3}$$

☞ Condition de recyclage

$$\frac{AR}{d} > 19$$

Avec, R : rayon interne de la sphère (cm)

d : diamètre interne de la tuyère (cm)

τ : temps de passage (s)

ρ : masse volumique de l'air (g/cm³)

η : viscosité de l'air (g/cm²/s)

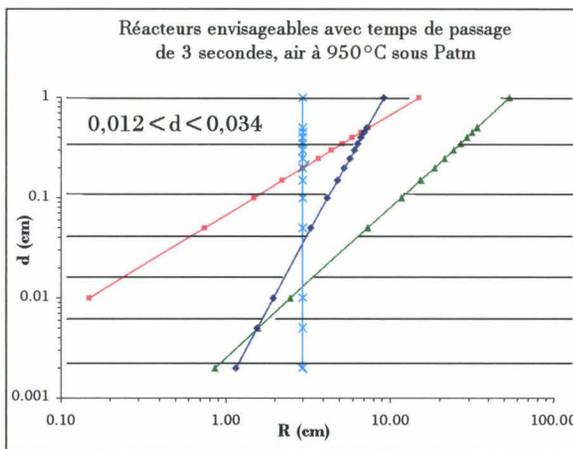
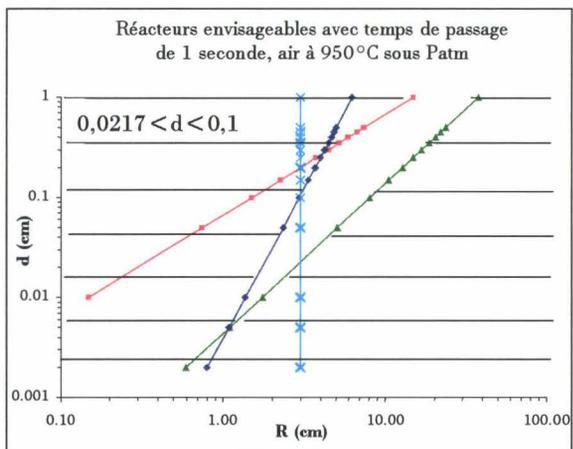
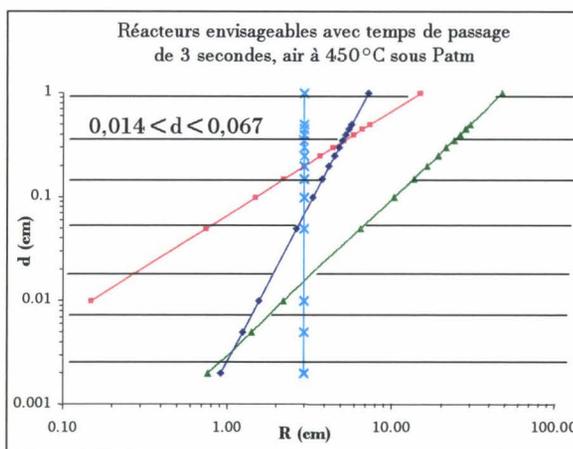
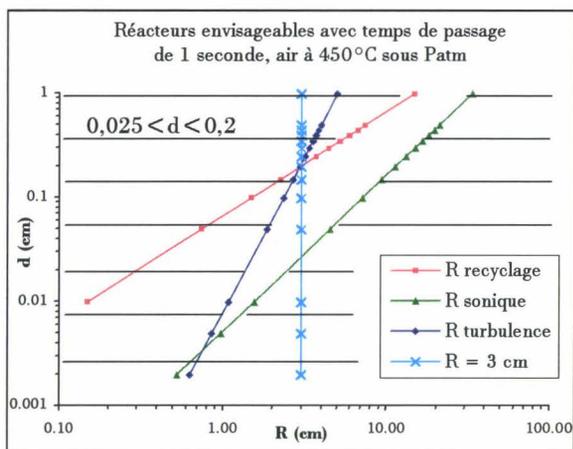
μ_1 : vitesse du son dans l'air (cm/s)

A : constante adimensionnelle

$$A = 0,47\left(\frac{2}{\pi}\right) \text{ à } 20^\circ\text{C}$$

$$A \approx \frac{4}{\pi} \text{ à } 450^\circ\text{C}$$

Ces trois conditions délimitent dans une représentation logarithmique de d en fonction de R, une zone triangulaire (figures II.19 à II.22). Si le réacteur est parfaitement agité pour un temps de passage τ , le point de fonctionnement se trouve à l'intérieur du triangle.



Figures II.19 à II.22 – Détermination du diamètre interne des tuyères pour un rayon de 3 cm.

Le réacteur utilisé pour cette étude a été réalisé en quartz (figure II.23).

Son volume est de $110,91 \text{ cm}^3$, en prenant en compte le volume intérieur des tuyères et de l'injecteur.

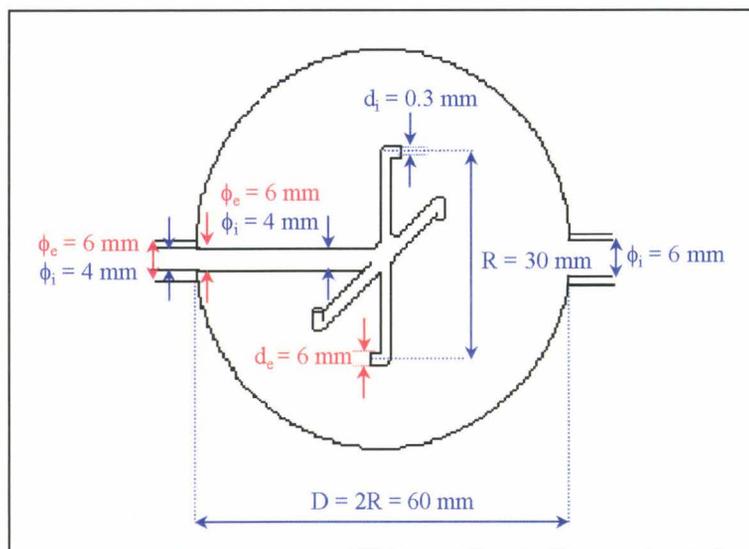


Figure II.23 – Dimensions du réacteur.

II.2.1.a.4. Lignes de transfert des effluents gazeux

Trois lignes de transfert des effluents gazeux ont été installées (figure II.1).

La première ne passe pas par le four, elle relie la sortie de la chambre d'évaporation à l'entrée au chromatographe en phase gazeuse. Cette ligne permet de contrôler et de mesurer régulièrement la quantité initiale du composé organochloré injecté. La deuxième assure le transfert des effluents sortant du réacteur jusqu'au chromatographe. La troisième va de la sortie du réacteur à l'analyseur d'oxydes de carbone.

Afin d'éviter toute condensation des produits réactionnels, ces lignes sont chauffées à une température de l'ordre de $200-300 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les produits de dégradation thermique du 2-chlorophénol.

II.2.1.b. Cas de la réaction en phase hétérogène

Afin de garder une certaine continuité dans notre montage expérimental, nous utilisons le four et le réacteur ayant servi dans l'étude de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en

phase gazeuse comme zone de préchauffage. A cet ensemble, nous associons un second four, placé en série, pour chauffer le réacteur à lit fixe. Avant de traverser la matrice solide constituant le lit fixe, les réactifs gazeux sont ainsi préchauffés à une température permettant d'éviter leur dégradation thermique (270°C).

II.2.1.b.1. Profils thermiques du four

Le four électrique utilisé est un four de chromatographe de marque *Perkin-Elmer*. Il a une longueur d'enceinte utile de 19 cm. Il est capable de délivrer des températures maximales de l'ordre de 500°C.

Les profils thermiques le long de l'axe du four ont été préalablement établis (figure II.24). Ceux-ci montrent que la température varie relativement peu dans la zone centrale du four : sur 5 cm l'écart n'est pas de 1°C. On relève un écart de moins de 15°C entre la température mesurée au centre du four et la consigne affichée.

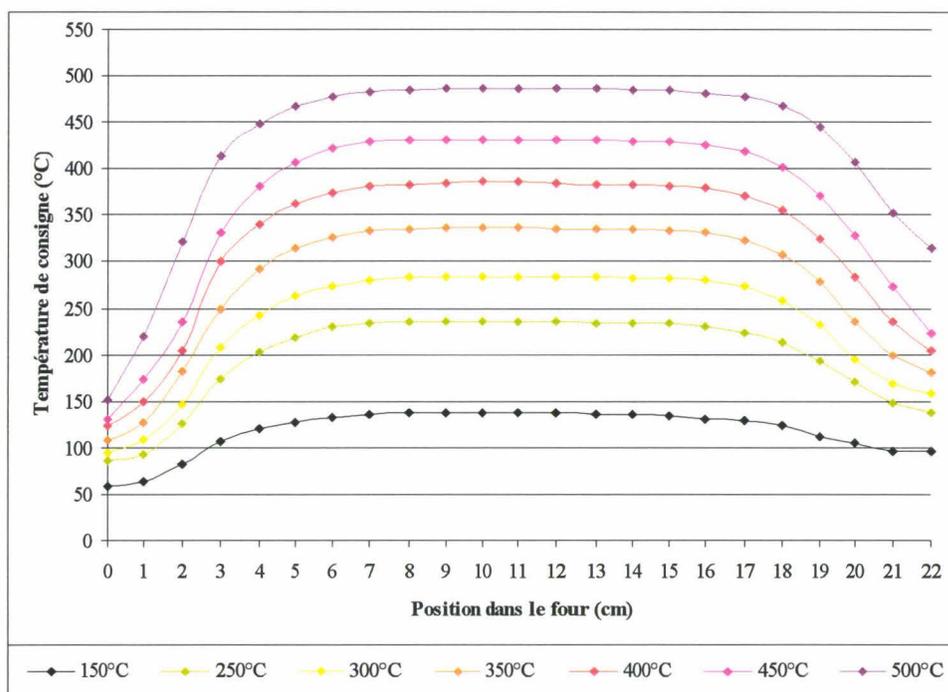


Figure II.24 – Profils thermiques le long de l'axe du four pour différentes températures de consigne.

II.2.1.b.2. Le réacteur (figure II.25)

Pour cette étude, nous avons utilisé la technique du réacteur tubulaire. Pour cela plusieurs tubes de pyrex d'une longueur de 28 cm, de 0,9 cm de diamètre intérieur ont été réalisés. Leurs extrémités sont constituées de rodages sphériques mâles, pour permettre une plus grande maniabilité aux cours des expérimentations. Ces réacteurs comportent deux petits ergots de verre à 15 cm de l'entrée, afin de bloquer le lit fixe. Le lit fixe est ainsi placé au centre du réacteur entre deux bouchons de laine de silice.

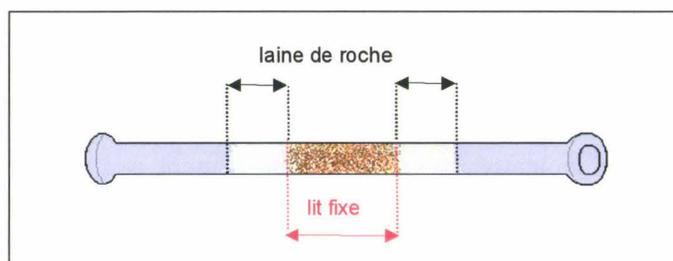


Figure II.25 – Schéma du réacteur tubulaire employé pour l'étude de la réaction en phase hétérogène sous écoulement gazeux.

II.2.1. ETUDE EN REACTEUR FERME (TUBES SCELLES)

Dans un premier temps, la matrice imprégnée du précurseur est placée dans des tubes en Pyrex (longueur 180 mm, diamètre interne de 8 mm) à raison de 250 mg par tube.

Ensuite on procède au scellage des tubes. Le bas des tubes est alors refroidi par trempage dans de l'azote liquide pour éviter toute évaporation du précurseur. Les tubes ne doivent cependant pas être trop refroidis pour éviter une condensation d'air liquide sur la matrice.

Les tubes scellés sont directement placés à l'intérieur d'un four à moufle, à la température désirée (isotherme entre 250° et 400°C). Les tubes sont maintenus couchés durant le traitement, ce qui a pour effet de répartir la matrice sur toute leur longueur.

A la fin du traitement, les tubes sont sortis et refroidis à la température ambiante, avant toute analyse de la matrice. Les tubes sont ensuite coupés, et la matrice est recueillie.

II.3. METHODES ANALYTIQUES

Les trois types d'études cinétiques envisagées ont nécessité la mise en place de plusieurs techniques analytiques en raison de la grande diversité des produits obtenus, de nature et de masse molaire bien différentes.

II.3.1. ETUDES EN PHASE HETEROGENE - EXTRACTION DES PRODUITS DE LA MATRICE

Les deux études en phase hétérogène nécessitent l'extraction des produits adsorbés sur la matrice solide. Nous avons choisi d'utiliser un extracteur de type sohxlet, comme la majorité des travaux sur le sujet.

Le schéma d'un sohxlet est représenté sur la figure II.25. Les sohxlets utilisés sont d'un volume de 60 ml. Leur fonctionnement nécessite l'emploi de 100 ml de solvant. La matrice est placée dans des manchons d'extraction en cellulose, de marque *Whatman* (22 mm x 80 mm).

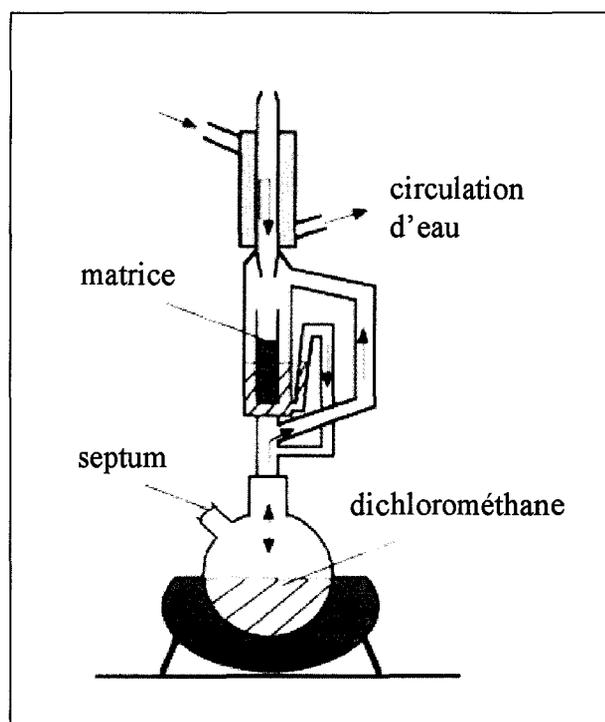


Figure II.26 – Schéma d'un sohxlet.

Le solvant présent dans le ballon est évaporé par chauffage. Il se condense dans le réfrigérant à eau, puis retombe dans la partie supérieure du sohxlet contenant le manchon. Celle-ci se remplit progressivement, et lorsque le niveau du solvant atteint le tube de circulation des gaz condensés, un siphonnage se produit. Le solvant est alors vidangé dans le ballon, avec les produits désorbés de la matrice. La totalité d'un cycle dure 5 à 30 minutes selon la température de chauffe du ballon et selon le solvant employé.

En raison de son point d'ébullition relativement bas (40°C à 1 atm) facilitant son élimination, le dichlorométhane (DCM) a été choisi comme solvant pour l'extraction. Le DCM utilisé, de la marque *Aldrich*, est d'une pureté minimum de 99,9 % (DCM HPLC et Biotech grade).

Dans le but d'optimiser le temps imparti à cette étape d'extraction pour la suite du travail, une série d'expériences a été réalisée avec différentes durées. Ces tests ont été effectués avec des matrices imprégnées de divers composés tels que le phénol, le 2-chlorophénol, la dibenzodioxine, le dibenzofuranne, et une monochlorodibenzodioxine. Il s'en suit que sous un chauffage au thermostat maximum, une durée de sohxlet de quatre heures semble suffisante pour obtenir un maximum de concentration, au-delà, il s'avère que certains composés subissent une évaporation partielle les entraînant de nouveau au contact de la magnésie où ils paraissent être ré-adsorbés et ne plus pouvoir en être extraits. Ces résultats sont surprenants, puisque les études publiées dans la littérature, utilisant cette technique, mentionnent généralement des durées beaucoup plus longues, de l'ordre de 24 à 48 heures. Sous un chauffage plus faible, on n'observe plus de maximum mais bien une augmentation de la concentration des produits extraits, seulement celle-ci est très lente et les concentrations atteintes sont largement inférieures à celles obtenues avec un chauffage élevé (de 50 %).

La durée de l'extraction choisie est donc de quatre heures en utilisant un chauffage correspondant au maximum du thermostat. Il faut souligner que ces réglages permettent de réaliser une extraction maximale d'environ 80 % des quantités initialement présentes sur la matrice.

II.3.2. ANALYSE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS

II.3.2.a. Identification

Nous avons utilisé la technique du couplage chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (C.P.G./S.M.) pour déterminer la nature des produits formés lors du traitement thermique du 2-chlorophénol par voie homogène ou hétérogène. L'appareillage utilisé est un chromatographe à gaz GC-5890 series II et un spectromètre de masse SM 5971 A, tous deux de la société *Hewlett-Packard* .

Le gaz vecteur employé est l'hélium N55 (pureté de 99,995%).

Notre intérêt étant essentiellement focalisé sur les espèces hydrocarbonées à plus de 5 carbones, leur séparation est réalisée sur une colonne capillaire de type HP5 (copolymère diphényle 5% - diméthylsiloxane greffé 95%).

Le chromatographe est équipé d'un analyseur *quadripolaire* comme détecteur.

L'appareil C.P.G./S.M. 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 N.B.S. (75 000 spectres en mémoire) implantée sur le micro-ordinateur. Lorsque nous ne disposons pas du spectre de référence, un dépouillement du spectre de masse expérimental est nécessaire pour proposer une formule brute, voire la structure du composé détecté.

Les caractéristiques d'utilisation de ce chromatographe sont les suivantes :

- *Chromatographe* : Hewlett Packard 5890
- *Spectromètre de masse* : Hewlett Packard SM 5971 A
- *Gaz vecteur* : hélium, 1,0 ml/min
- *Détecteur* : quadripôle
- *Split* : variable (entre 1/10 et 1/30°)
- *Injections* : 0,5 à 1,5 μ l
- *Colonne* : capillaire HP5, longueur 30 m, diamètre 0,32 mm, épaisseur 0,25 μ m
- *Programmation* : 0,1 min à 35°C, 5°C/min, 250°C pendant 30 min.

Remarque : l'appareil dispose d'une mise en sécurité n'autorisant pas des pressions dépassant 10^{-5} Torr dans la source d'ions. Dans nos conditions opératoires, les espèces majoritaires injectées étant le 2-chlorophénol, l'air et le méthanol ou le dichlorométhane, leur détection a été volontairement évitée.

Ce système d'analyse n'étant pas monté en ligne sur notre installation, nous avons adopté des protocoles expérimentaux différents suivant l'étude de la dégradation thermique du 2-chlorophénol entreprise.

II.3.2.a.1. Protocole de l'étude en phase gazeuse

Les effluents gazeux, sortant du réacteur, circulent dans un tube en U plongé dans un bain réfrigérant (éthanol/N₂ liquide) à -90°C environ, pendant un temps suffisant pour recueillir une quantité détectable de condensat, environ 1 cm³. Après réchauffement à la température ambiante, une fraction du condensat reprise avec du dichlorométhane, est injectée à la seringue dans le chromatographe.

Ce protocole ne permet d'identifier que les produits de masse molaire 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 en quantités relativement importantes.

II.3.2.a.2. Protocole des études en phase hétérogène

Pour l'étude en réacteur ouvert, on s'intéresse non seulement à l'identification des espèces organiques adsorbées sur la phase solide de la matrice mais aussi à celle des espèces organiques présentes en phase gazeuse. Pour l'étude réalisée en réacteur fermé, seules les espèces organiques adsorbées sur la matrice ont été identifiées.

Pour l'identification des espèces organiques générées en phase gazeuse, on procède pour ainsi dire presque de la même façon que pour l'étude par voie homogène. Mais ici, il n'est nul besoin d'installer le tube en U. En effet, comme on peut le voir sur le dispositif général de l'étude par voie hétérogène, figure II.2, la ligne permettant la quantification des oxydes de carbone par chromatographie en phase gazeuse comporte quatre pièges froids en série qui

condensent les produits organiques des effluents gazeux. Il suffit alors de récupérer une fraction de ce condensat et de procéder comme nous l'avons précédemment évoqué.

L'analyse qualitative des espèces organiques générées sur la phase solide requiert un protocole plus complexe (cf. paragraphe II.3.1). Les quantités extraites des produits étant trop faibles pour être directement évaluées par chromatographie en phase gazeuse, la solution obtenue est alors concentrée par évaporation du solvant à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis complétée précisément à 2 ml.

II.3.2.b. Quantification

II.3.2.b.1. Description du dispositif

L'analyse quantitative des produits a été réalisée à l'aide d'un autre chromatographe en phase gazeuse, un HP 6890 Series d'*Hewlett Packard*. Ce chromatographe monté en ligne pour les études en réacteur ouvert, a l'avantage d'être équipé de deux détecteurs et de trois colonnes chromatographiques différentes. Ces détecteurs sont un détecteur à ionisation de flamme (D.I.F.) et un détecteur à conductivité thermique ou catharomètre (D.C.T.). La permutation des colonnes s'effectue à l'aide de vannes pneumatiques programmables actionnées par de l'air.

A. Détecteur à ionisation de flamme : D.I.F.

A la sortie de la colonne, les composés organiques dilués dans le gaz vecteur sont brûlés dans une flamme air-hydrogène. Leur dégradation thermique génère dans la flamme un flux d'ions négatifs et d'électrons qui sont captés par une électrode collectrice placée près de la flamme. Le courant d'ions capté est alors transformé en courant électronique (de très faible intensité), puis amplifié par un électromètre. Il est ensuite converti sous forme numérique, puis envoyé à une unité de sortie. Le courant produit est proportionnel à la quantité d'échantillon brûlé.

B. Détecteur à conductivité thermique : D.C.T.

Le D.C.T. compare les conductivités thermiques de deux débits de gaz : gaz vecteur pur, appelé aussi gaz de référence, et gaz vecteur plus composants, appelé aussi effluent.

Ce détecteur contient un filament chauffé électriquement, porté à une température plus élevée que celle du corps du détecteur. La température du filament est maintenue constante pendant que des débits alternés de gaz de référence et d'effluent le traversent. Lorsqu'on ajoute l'échantillon, l'alimentation électrique nécessaire pour garder constante la température du filament, change. Les deux débits de gaz sont commutés sur le filament cinq fois par seconde et les différences d'alimentation électrique sont mesurées et enregistrées.

Comme le D.C.T. ne détruit pas l'échantillon pendant le processus de détection, ce détecteur peut être connecté en série à un D.I.F..

C. Configuration d'analyse

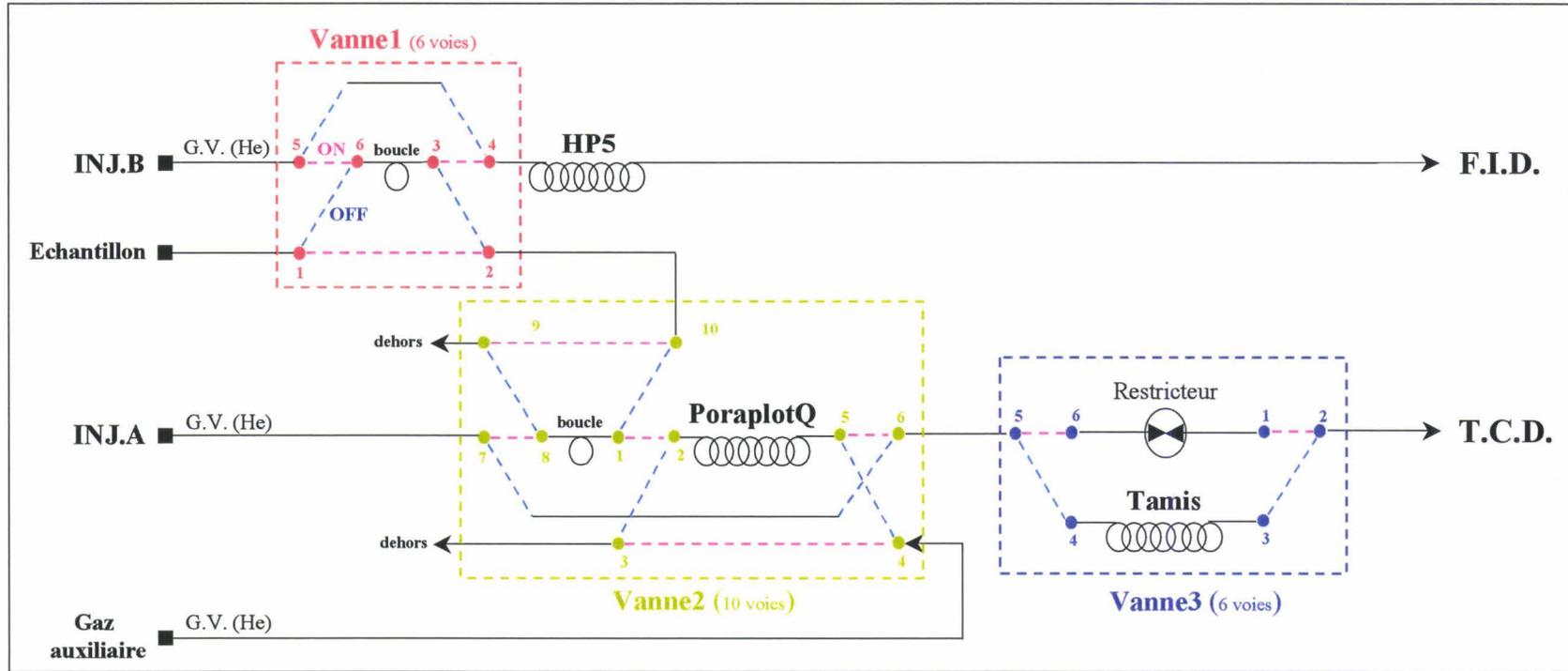
La figure II.26 présente le schéma du système de commutation de vannes employé pour réaliser toutes nos analyses en réacteur ouvert. Ce système comprend deux lignes d'analyse : une reliée au D.I.F qui permettra de séparer et quantifier les espèces hydrocarbonées formées et une autre reliée au D.C.T. afin de pouvoir réaliser la séparation et le dosage des oxydes de carbone. Le tableau II.7 ci-dessous regroupe la configuration des injecteurs, vannes, colonnes et détecteurs employés.

	Ligne reliée au D.I.F.	Ligne reliée au D.C.T.
Température de l'injecteur	250°C	150°C
Boucle d'injection	0,25 cm ³	0,5 cm ³
Colonne capillaire	HP5, 50m x 320µm x 1,02µm	♦ 2 PoraplotQ en série, 25m x 530µm x 20µm ♦ tamis HP MolSieve/5A, 30m x 530µm x 25µm
Température du détecteur	200°C	150°C
Intégrateur	Logiciel HP	

Tableau II.7 – Configuration du GC HP 6890 Series

Les conditions chromatographiques choisies pour toutes les études sur la colonne HP5 sont les suivantes :

- Débit He colonne : 2,8 ml/min soit une vitesse de 39 cm/s,
- Programmation de température : 95°C/4min 6°C/min 167°C 30°C/min 197°C/3min 8°C/min 250°C/30min.



En début d'analyse : vannes 1, 2 et 3 OFF → balayage des boucles d'échantillonnage par l'échantillon, balayage des colonnes HP5, PoraplotQ et Tamis par le gaz vecteur.

ANALYSE sur F.I.D. de l'échantillon

- V1 ON, V2 et V3 OFF :
- passage de l'échantillon poussé par l'He sur la colonne HP5, analyse sur F.I.D.
 - l'échantillon balaye toujours la V2 et est évacué vers l'extérieur,
 - la PoraplotQ et le Tamis sont toujours balayés par l'He.

ANALYSE sur T.C.D. de l'échantillon

- Si V2 ON et V3 OFF : l'échantillon passera d'abord par la PoraplotQ puis par le Tamis.
 Si V2 ON et V3 ON : l'échantillon passera uniquement par la PoraplotQ, le Tamis est isolé.

donc pour l'analyse de CO et CO₂ :

- V2 et V3 OFF : boucle balayée par l'échantillon, Tamis non isolé,
- V2 ON : l'échantillon balaye la PoraplotQ et un peu le Tamis,
- V3 ON au bout de 4 min : isolation du Tamis, analyse des produits sortant de la PoraplotQ (CO₂),
- V3 OFF au bout de 6 min : le Tamis est retraversé par l'He,
- V2 OFF tout de suite après : séparation des produits retenus sur le Tamis (CO).

Vanne ON : chemin --
 Vanne OFF : chemin - -

Figure II.27 – Système de commutation de vannes du chromatographe en Phase Gazeuse HP 6890 Series

II.3.2.b.2. Protocole de l'étude de la réaction en phase gazeuse (figure II.1)

Les composés organiques sont séparés et quantifiés à l'aide du chromatographe en phase gazeuse HP 6890 Series d'*Hewlett Packard*, monté en ligne. Une fraction des effluents gazeux, soutirée à la sortie du réacteur, circule en permanence dans les boucles d'échantillonnage du chromatographe chauffées à 250°C, puis est évacuée vers l'extérieur. Lorsque l'on souhaite réaliser l'analyse du mélange gazeux, grâce au commutateur pneumatique programmé avec soin, on bascule la vanne 1 permettant ainsi au gaz vecteur d'entraîner l'échantillon vers la colonne capillaire HP5 puis vers le D.I.F. (figure II.27). Au bout d'un temps de basculement suffisant, on inverse de nouveau le positionnement de la vanne 1.

Pour les conditions chromatographiques de séparation choisies, un exemple de chromatogramme obtenu lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse à 676°C et 2 s, est fourni sur la figure II.28. Par injection directe des gaz de sortie obtenus, 22 des espèces principalement générées ont été identifiées (cf. tableau III.9 au paragraphe III.3.1.b.1.).

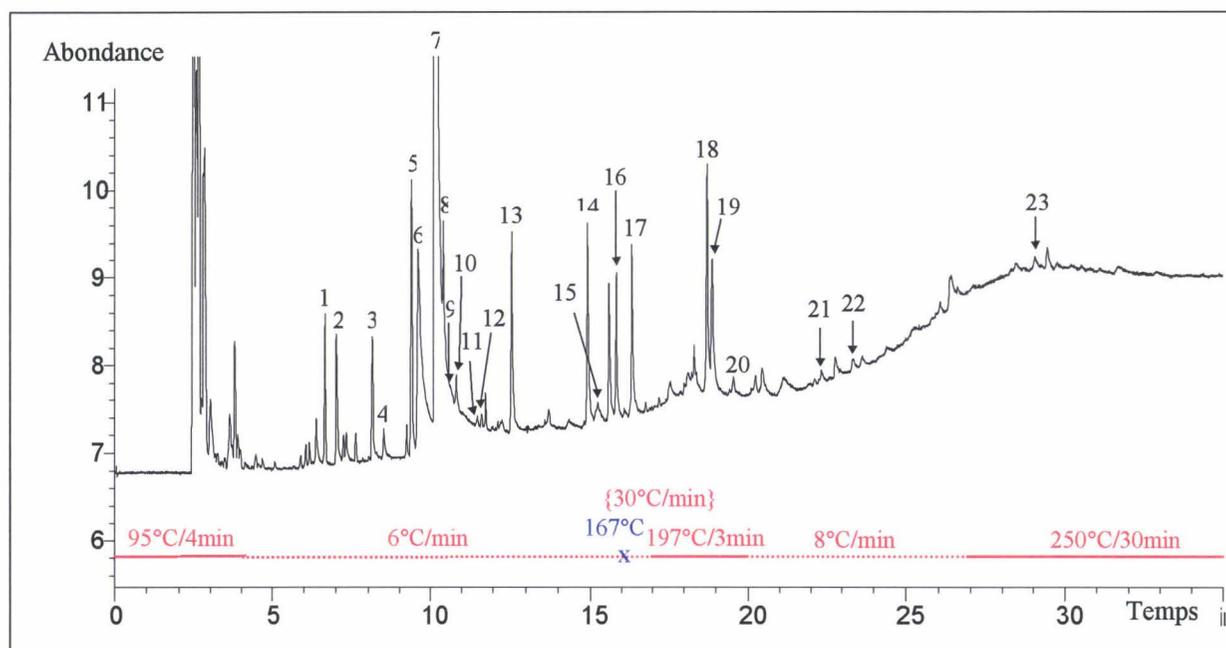


Figure II.28– Exemple de chromatogramme obtenu lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol à

676°C 2s.

L'aire de chaque pic chromatographique est proportionnelle à la quantité correspondante du composé injecté, au facteur de réponse du détecteur près. Afin de quantifier l'évolution des concentrations de ces 22 composés, leur facteur de réponse a été déterminé par injection à la vanne à gaz de quantités connues.

La méthode de l'étalon interne s'avérant difficilement applicable dans nos conditions opératoires, nous avons choisi une méthode de calibrage absolu en respectant autant que possible notre protocole opératoire. Cela suppose de faire passer les composés à l'état gazeux par le réacteur, à une température où ils ne sont pas dégradés, dans la même gamme de débits que ceux calculés pour le 2-chlorophénol, puis procéder à leur analyse chromatographique sous les mêmes conditions. Ce protocole opératoire a pu être mis en œuvre à l'aide de la technique du pousse-seringue.

Le composé ou le mélange liquide à calibrer est introduit à l'aide d'un pousse-seringue dans une chambre chauffée de type chromatographique à une température suffisante pour être vaporisé sans dégradation. Un gaz inerte (le diazote dans nos conditions opératoires) balaie en permanence cette chambre de vaporisation. Le débit de diazote est réglé et mesuré au moyen d'un débitmètre-régulateur massique (voir le paragraphe II.1.1.b.3. dans ce chapitre). Les concentrations en composés à analyser sont modifiées en variant la vitesse du pousse-seringue. Ainsi, on obtient des droites dont les pentes définissent les coefficients de réponse au détecteur à ionisation de flamme des différents composés analysés dans les conditions opératoires utilisées.

II.3.2.b.3. Protocole de l'étude de la réaction en phase hétérogène en réacteur ouvert (figure II.2)

Le temps imparti à cette étude, ne nous a pas permis de réaliser une étude quantitative. Le chromatographe en phase gazeuse HP 6890 Series d'*Hewlett Packard*, est ainsi uniquement employé dans le but de séparer les composés organiques formés. Les résultats présentés sont donc essentiellement d'ordre qualitatif. Néanmoins nous présentons les profils de quelques composés formés en unités d'aires afin de rendre compte de leur distribution. Ces résultats, « semi-quantitatifs », suscitent tout l'intérêt à poursuivre cette étude.

Cette étude nous permet d'avoir accès à deux types de données expérimentales : d'une part celles concernant la phase gazeuse et d'autre part celles caractérisant la phase solide.

Pour ce qui concerne la phase gazeuse, le chromatographe employé étant monté en ligne, l'analyse des effluents gazeux de sortie est directe. Elle ne nécessite aucune manipulation annexe. La séparation des espèces organiques présentes en phase gazeuse, est réalisée de la même façon que pour l'étude par voie homogène. Un exemple de chromatogramme de la fraction gazeuse obtenue lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol sur une matrice solide à 350°C, est fourni sur la figure II.29 (liste des produits identifiés : tableau III.18 au paragraphe III.4.2.b.1.).

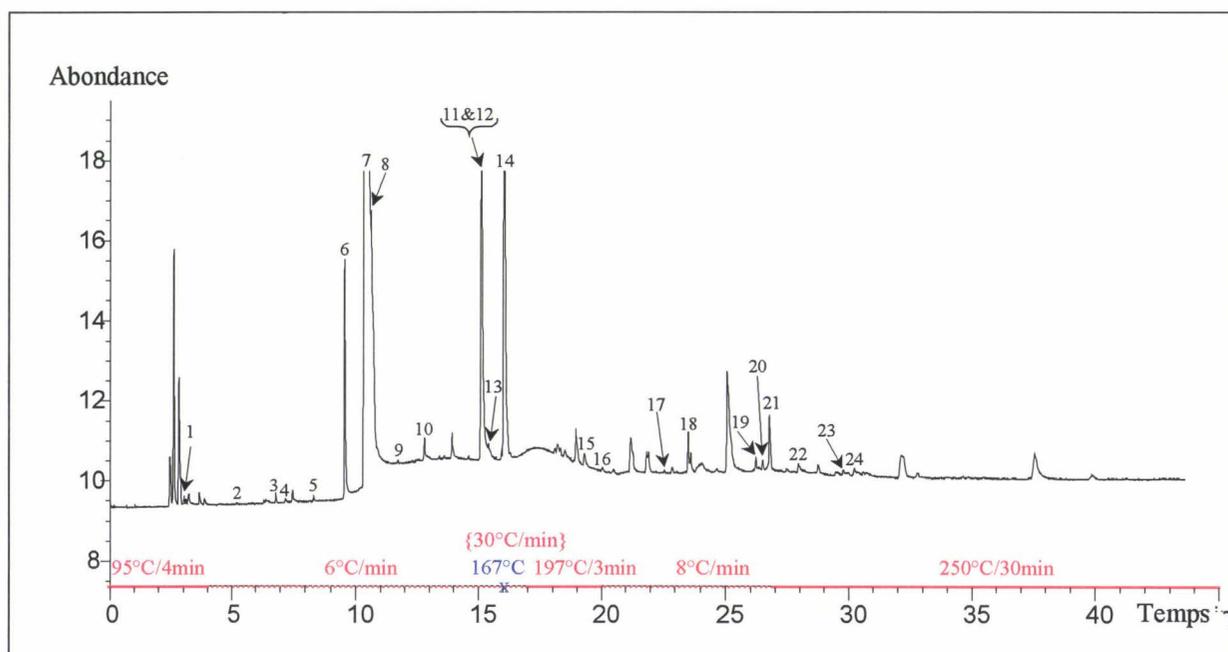


Figure II.29– Exemple de chromatogramme obtenu pour la fraction gazeuse, lors de l'oxydation thermique hétérogène du 2-chlorophénol circulant à travers une matrice solide portée à 350°C.

Pour ce qui est des données concernant la phase solide, les composés adsorbés sur la matrice sont extraits par du dichlorométhane dans un Soxhlet. La solution est concentrée. Les différents produits obtenus peuvent alors être identifiés et analysés selon la même méthode que précédemment. Seulement l'analyse de la solution extraite de la matrice n'ayant pas donné de résultats satisfaisants en spectrométrie de masse, nous nous sommes alors limité à l'étude de l'influence du temps d'exposition sur les composés émis en phase gazeuse. Lorsque les problèmes de reproductibilité des expériences (dus essentiellement à la non régularité du

pompage du précurseur gazeux mélangé dans l'air) seront résolus, il serait intéressant de poursuivre l'étude sur la phase solide en fonction du temps d'exposition.

II.3.2.b.4. Protocole de l'étude de la réaction hétérogène en réacteur fermé

L'identification et l'analyse semi-quantitative des espèces organiques générées en phase solide, est effectuée de la même façon que pour l'étude de la phase solide conduite en réacteur ouvert.

Un exemple de chromatogramme des produits adsorbés sur la phase solide lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en réacteur fermé à 350°C, est fourni sur la figure II.30 (liste des produits identifiés : tableau III.14 au paragraphe III.4.1.b.1.).

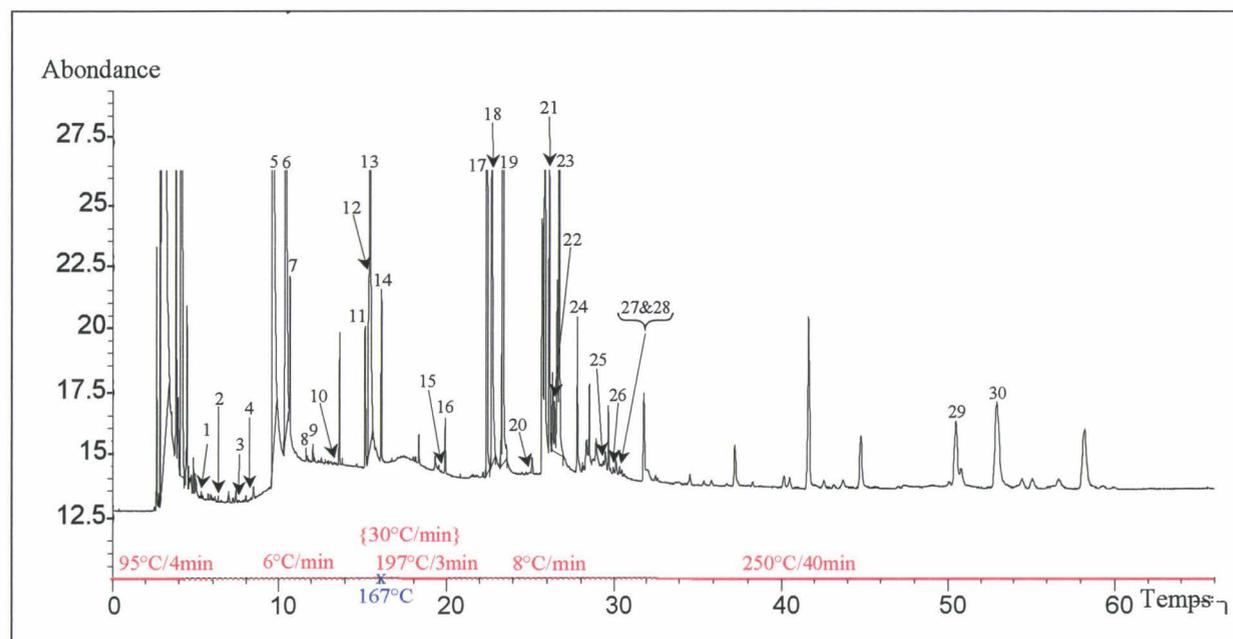


Figure II.30– Exemple de chromatogramme obtenu pour la fraction adsorbée sur la phase solide, lors de l'oxydation thermique hétérogène à 350°C du 2-chlorophénol déposé – réacteur fermé.

II.3.3. ANALYSE DES OXYDES DE CARBONE (REACTEUR OUVERT)

La quantification des oxydes de carbone, produits par l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse, 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 -40°C). Ces pièges permettent de retenir l'eau et les divers produits condensables. 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.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

C

- 1 - **Chon Choi W., Seob Kim J., Hong Lee T. & Ihl Woo S.** « *Balancing acidity and basicity for highly selective and stable modified MgO catalysts in the alkylation of phenol with methanol.* »
Catalysis Today , 2000, Vol. 63, p 229-236

D

- 2 - **David R. & Matras D.** « *Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agités par jets gazeux.* »
Canad. J. Chem. Eng., 1975, Vol. 53, p 297-300
- 3 - **David R., Houzelot J.L. & Villermaux J.** « *A novel and simple jet-stirred reactor for homogeneous and heterogeneous reactions with short residence times.* »
Chem. Eng. Sci., 1979, Vol. 34, p 867-876

F

- 4 - **Fadli A.** « *Etude cinétique des processus d'oxydation thermique du 1,3-C₄Cl₆, CH₂Cl₂, C₆H₅Cl : Expériences et Modélisation.* »
Thèse à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 27 avril 1998

H

- 5 - **Hinze J.O. & Van Der Hegge Zijnen B.G.** « *Transfer of heat and matter in the turbulent mixing zone of an axially symmetrical jet.* »
Appli. Sci. Res, 1949, Vol. A1, p 435-461

M

- 6 - **Matras D. & Villermaux J.** « *Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides.* »
J.Chem.Eng., 1973, Vol. 28, p 129- 137
- 7 - **Matras D.** « *Conception et essais d'un réacteur-autoagité pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides en phase gazeuse.* »
Thèse à l'Université de Nancy, 26 juin 1973

CHAPITRE III

SOQR

ÉTUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION DU 2-CHLOROPHENOL

Dans un premier temps nous avons réalisé l'étude expérimentale de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse. Rappelons que cette étude vise non seulement à améliorer les connaissances sur le mécanisme des processus de dégradation de ce composé, mais également à étudier le mécanisme de formation en phase gazeuse des « dioxines » à partir de ce précurseur. Dans un second temps, nous avons voulu aborder la problématique de la formation des « dioxines » par voie hétérogène à partir d'un précurseur gazeux. Pour cela nous avons entrepris deux types d'expérience sur l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase hétérogène.

Dans le premier paragraphe de ce chapitre, nous expliciterons les raisons du choix d'étudier le 2-chlorophénol, et détaillerons les aspects généraux relatifs à la famille des chlorophénols, et particulièrement toutes les données spécifiques au 2-chlorophénol.

Le deuxième paragraphe dresse un inventaire bibliographique des diverses études thermiques effectuées sur les chlorophénols, les phénols et les chlorobenzènes principalement en phase gazeuse. Le troisième paragraphe décrit les résultats de l'étude expérimentale de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse. Il est consacré à l'identification et à la quantification de la majeure partie des produits intermédiaires issus de cette dégradation. Il décrit également l'évolution en fonction de la température et du temps de séjour de ces espèces, à l'aide de leurs profils de concentrations et des bilans en éléments carbone et chlore.

Le quatrième paragraphe regroupe les résultats obtenus sur les études conduites en phase hétérogène.

III.1. ASPECTS GENERAUX

En premier lieu, il nous semble intéressant d'expliciter le choix du 2-chlorophénol, de déterminer à quelle famille de composés il appartient, et plus particulièrement de décrire les propriétés physico-chimiques et les précautions requises pour son utilisation.

III.1.1. POURQUOI LE CHOIX DU 2-CHLOROPHENOL ?

Le choix de cette molécule découle de plusieurs raisons.

Tout d'abord il s'agissait de choisir un précurseur organique de structure proche des PCDD/Fs. En 1996, *Ghorishi S.B. et Altwicker E.R.* ^[16] se sont consacrés à la combustion hétérogène du 1,2-dichlorobenzène et du 2,4-dichlorophénol afin de mettre en évidence, caractériser et quantifier les effets de ces deux précurseurs appartenant à deux familles différentes sur la formation rapide des PCDD/Fs. Il en ressort que la formation des PCDD/Fs à partir des chlorophénols, est plus rapide que celle observée à partir des chlorobenzènes. Notre choix s'est alors orienté vers la famille des chlorophénols. Il s'avère de plus que les chlorophénols sont utiles dans divers domaines, comme nous le verrons au paragraphe suivant, et qu'ils sont par conséquent difficilement remplaçables.

Ensuite notre choix s'est porté plus particulièrement sur un congénère monosubstitué de cette famille, pour trois raisons. La première est de réduire les problèmes posés par la modélisation en utilisant qu'une espèce cyclique, ne comportant qu'un atome de chlore et un groupement hydroxylé. La deuxième vient des conclusions tirées des travaux de *Born J.G.P. et coll.* (1989 ^[2], 1993 ^[3,4]) sur l'oxydation thermique du phénol et des monochlorophénols (ortho-, méta-, para-). Ceux-ci démontrent notamment que l'ortho-substitution chlorée est essentielle pour la formation en phase gazeuse des « dioxines » à partir des phénols ; d'où le choix du 2-chlorophénol. La troisième et dernière raison, non la moindre, est de ne pas créer des PCDD/Fs trop nocifs.

III.1.2. CARACTERISTIQUES GENERALES DES CHLOROPHENOLS

Les chlorophénols sont des produits chimiques obtenus par chloration du phénol, ou dans le cas de la production de phénols hautement chlorés, par chloration à hautes températures de phénols plus faiblement chlorés. Il existe cinq types de chlorophénols, soit au total dix neuf chlorophénols différents :

- les monochlorophénols (au nombre de trois),
- les dichlorophénols (au nombre de six),
- les trichlorophénols (au nombre de six),
- les tétrachlorophénols (au nombre de trois),
- et le pentachlorophénol.

Tous les chlorophénols sont solides à température ambiante, à l'exception du 2-chlorophénol qui est liquide. Les chlorophénols ont une saveur et une odeur médicinale fortement prononcée.

Tous les processus de production des chlorophénols entraînent la formation d'impuretés telles que les PCDDs, les PCDFs, les polychloro-phénoxyphénols, les polychloro-diphényl éthers, les polychloro-benzènes, et les polychloro-biphényles.

Tous les chlorophénols sont employés comme biocides.

Les monochlorophénols sont employés comme antiseptiques, bien qu'ils tendent à être remplacés par d'autres composés chimiques. Par ailleurs ils sont fabriqués essentiellement pour la production industrielle des polychlorophénols hautement chlorés. Le 2,4-dichlorophénol est un bon antimite. Les chlorophénols plus chlorés sont employés en tant que germicides, algicides et fongicides, notamment dans la préservation du bois. Les chlorophénols possédant aux moins deux atomes de chlore sont directement utilisés comme pesticides, ou convertis en pesticides.

En plus d'être produits commercialement, quelques conformères et particulièrement les mono- et les di-chlorophénols, peuvent être produits en petites proportions lorsque les eaux d'évacuation ou l'eau potable sont désinfectées avec du chlore si certains contaminants sont présents dans ces eaux. Ils sont également générés dans la production du papier lors du blanchiment des pulpes de bois par le chlore.

Ces informations générales ont été extraites de diverses données bibliographiques provenant de compte-rendus établis par l'I.P.C.S. ^[22] (International Program on Chemical Safety) et par l'A.T.S.D.R.I.C. ^[11] (Agency for Toxic Substances and Disease Registry Information Center) ou de publications ^[24].

III.1.3. LE 2-CHLOROPHENOL EN PARTICULIER

L'essentiel des informations provient des publications précédemment citées. ^[1, 22, 24], mais également de diverses fiches signalétiques indiquant plus spécifiquement les propriétés physiques et chimiques du 2-chlorophénol ^[12-15].

Par définition, le 2-chlorophénol comporte un atome de chlore en position ortho du groupe hydroxylé. Plusieurs appellations chimiques lui sont attribuées dans la littérature : l'ortho-chlorophénol, le 1-chloro-2-hydroxy-benzène, le 2-hydroxychlorobenzène. Il possède également deux noms génériques : le Septi-Kleen et le désinfectant Pine-O.

III.1.3.a. Utilisations

Le 2-chlorophénol est employé comme intermédiaire chimique dans diverses applications telles que la synthèse organique des teintures, la formation de chlorophénols hautement chlorés, celle de résines phénoliques et de conservateurs, la formulation de désinfectants, la solubilisation des fibres de polyesters, et aussi dans un procédé d'extraction du soufre et de l'azote contenus dans le charbon. Cet isomère ortho semble avoir une excellente action destructrice sur divers ascarides des œufs, les larves à la surface des sols, de la brique, du béton, des métaux et du bois. Ce stérilisant des sols est utilisé comme désinfectant, bactéricide et germicide des bactéries animales pathogènes. Ainsi les désinfectants Septi-Kleen et Pine-O sont communément employés pour l'assainissement et la stérilisation des locaux vétérinaires, domestiques, des infirmeries et de leur équipement, des surfaces des piscines, des locaux commerciaux, industriels, institutionnels, des salles de bains, des urinoirs, des toilettes et des containers à ordures.

III.1.3.b. Propriétés physiques

Le 2-chlorophénol est un liquide visqueux de couleur ambrée à odeur phénolique désagréable et persistante, de pH légèrement acide. Il est partiellement soluble dans l'eau, et dans de nombreux solvants organiques comme les alcools, l'éther, l'acétone, la soude en solution, le benzène et particulièrement les solvants alcalins.

C'est un combustible ayant un point éclair de 62,9°C en coupelle fermée. Sa température d'auto-inflammation dans l'air est de 550°C à pression atmosphérique.

Le tableau III.1 ci-dessous regroupe les autres propriétés physiques du 2-chlorophénol.

Masse molaire	128,56 g/mol
Point de fusion	8,9°C (à 1 atm)
Température d'ébullition	174,5°C (à 1 atm)
Température de décomposition	Supérieure à 300°C (à 1atm)
Masse volumique	1,256 g/cm ³ (à 25°C)
pKa	8,49 (à 25°C)
Tension de vapeur saturante	293,31 Pa (à 20°C)
Densité de vapeur	4,43
Viscosité	4,11 mPa.s (à 25°C)
Seuil olfactif	0,02 ppmV
Seuil gustatif dans l'eau	0,05 ppmV (à 40°C)

Tableau III.1 – Propriétés physiques du 2-chlorophénol.

III.1.3.c. Propriétés chimiques générales

Le 2-chlorophénol est un produit relativement stable à température ambiante. Il n'attaque pas la plupart des métaux, à l'exception toutefois d'alliages contenant du cuivre, tels que le laiton et le bronze. Lors d'une exposition à la chaleur et à l'humidité, il peut se décomposer, et libérer des gaz, des vapeurs irritantes et toxiques, du chlorure d'hydrogène qui, en présence d'humidité est très corrosif pour les métaux. Par ailleurs, il peut réagir vivement avec des agents oxydants.

III.1.3.d. Risques toxicologiques

L'exposition cutanée au 2-chlorophénol peut former des *dermites* de contact. Les vapeurs de 2-chlorophénol sont irritantes pour les muqueuses oculaires et celles des voies respiratoires, cette irritation pouvant aller jusqu'aux brûlures. Les organes principalement ciblés lors d'une exposition chronique, sont les reins, le système nerveux central, le foie et les poumons. Divers tests de toxicité du 2-chlorophénol ont été entrepris sur une population animale variée. Aucune information n'est disponible sur son éventuel caractère épidémiologique, neurotoxique ou mutagène. Par contre, il lui est reconnu des effets sur la capacité de reproduction, et des effets tératogènes. Pour ce qui est de son caractère cancérogène, les divers organismes de lutte contre le cancer classe le 2-chlorophénol comme produit suspect. Le 2-chlorophénol ne semble pas cancérogène pour l'homme, mais le critère de précaution s'impose.

III.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA PHASE GAZEUSE

III.2.1. PYROLYSE ET OXYDATION DES (CHLORO)PHENOLS

La question de la dégradation thermique des aromatiques chlorés est un problème relativement ancien qui a fait l'objet d'un grand nombre de travaux aussi bien en phase gazeuse, qu'en phase hétérogène, à la surface de matrices solides. Dans ce paragraphe, nous ne nous intéresserons qu'aux études réalisées en phase gazeuse (pyrolyse ou oxydation thermique). Relativement peu d'études ont été publiées sur la dégradation des monochlorophénols à hautes températures ^[2, 23, 43, 49]. De ce fait nous avons orienté notre étude bibliographique, non seulement sur la famille des chlorophénols, mais également sur le phénol.

Différentes techniques ont été employées pour étudier la dégradation thermique des aromatiques chlorés. Pour la pyrolyse ^[4, 2, 43, 49] comme pour l'oxydation thermique ^[2, 17, 23, 29, 41, 49] du phénol et des chlorophénols, c'est la technique du réacteur ouvert qui a été largement retenue, la technique des ampoules scellées (réacteur fermé) a été très peu employée. La principale technique d'analyse employée est la chromatographie en phase gazeuse équipée soit d'un détecteur à ionisation de flamme soit d'un spectromètre de masse.

En 1989, *Born J.G.P. et coll.* ^[2] ont étudié la pyrolyse et l'oxydation thermique en phase gazeuse du phénol et des monochlorophénols (ortho-, méta-, para-) à la température de 490°C, sous pression atmosphérique, en utilisant un réacteur ouvert en pyrex. Les réactifs (phénol, 2-chlorophénol, 3-chlorophénol ou 4-chlorophénol) ont été utilisés purs ou mélangés avec de l'eau et éventuellement additionnés d'un initiateur adéquat, le nitrométhane. Les réactifs liquides sont injectés à l'aide d'un pousse-seringue, et mélangés au diazote ou à un mélange N₂/O₂ avant d'être introduits dans le réacteur. Après 15 à 30 minutes, les produits sont collectés dans un piège refroidi à l'azote liquide. Lors de cette étude, ces auteurs se sont plus particulièrement attachés à identifier et quantifier les différents congénères de PCDDs et de PCDFs formés. Par conséquent cette publication ne rend pas état de la formation des autres produits organiques. Pour la pyrolyse du 2-chlorophénol, ils ont observé la formation de la dibenzodioxine non chlorée, du 4-monochlorodibenzofuranne, du 1,7- et du 4,6-dichlorodibenzofuranne. Il faut souligner le fait que l'oxydation thermique, par rapport à la pyrolyse, augmente indéniablement la quantité des produits émis.

En 1995 *Sidhu S.S. et coll.* ^[41] ont examiné la pyrolyse oxydante du 2,4,6-trichlorophénol et du 2,4,6-tribromophénol afin de valider un modèle, proposé antérieurement par *Shaub W.M. et Tsang W.* ^[40] (1983), sur la formation des « dioxines ». Ces recherches ont été menées dans un réacteur tubulaire ouvert de 1 cm de diamètre interne, sous des températures variant de 300° à 800°C, avec des concentrations en réactifs d'environ 3.10⁻⁷ mol.l⁻¹ dans l'air. Lors de l'oxydation thermique, de nombreux composés sont produits, mais dans cette publication, les auteurs ne s'intéressent qu'à la formation des congénères des dibenzodioxines poly-halogénées et particulièrement, à celles des tétra-halogénodibenzodioxines. Ils ne fournissent aucun renseignement sur les autres produits.

En 1996, *Kanters J. et Louw R.* ^[23] ont entrepris une étude sur l'oxydation thermique en phase gazeuse du phénol en présence de chlorure d'hydrogène qui mène aux ortho- et para-chlorophénols. Ils utilisent un réacteur tubulaire en quartz, sous 1 bar de pression, des temps de séjour de 3 à 17 secondes et des températures allant jusqu'à 700°C. Ils ont observé la formation en quantités importantes des oxydes de carbone, du méthane, du benzène, du benzofuranne, du dibenzofuranne, de l'ortho- et du para-chlorophénol, et dans une moindre mesure, la production d'acétylène, d'éthylène, de naphthalène, d'ortho- et de para-crésol,

d'anisole, de styrène, de benzaldéhyde, d'indène, de phénanthrène, de trois isomères hydroxy-dibenzofurannes, et de trois isomères de méthylène-bisphénol.

Ensuite, afin de vérifier les propositions de *Sidhu S.S. et coll.* ^[41] sur les mécanismes de formation des dibenzodioxines, avec la collaboration d'autres auteurs ^[17, 29], ils se sont attachés à étudier les réactions du radical phénoxy (produit par l'oxydation thermique du phénol) avec le chlorobenzène comme co-réactif, entre 455° et 711°C sous la pression atmosphérique. Les réactifs sont introduits à l'aide d'un pousse-seringue dans un réacteur cylindrique en quartz. Les produits sont accumulés dans une série de pièges froids. Lors de cette co-réaction, on peut noter la formation des oxydes de carbone, du dibenzofuranne et du diphényléther (les produits ciblés de l'étude), du chlorure d'hydrogène, du méthane, de l'acétylène, évidemment du phénol et du chlorobenzène (les réactifs initiaux), et d'un nombre considérable de produits de combustion incomplète, comme notamment l'ortho- et le para-chlorophénol, quatre isomères monochlorodibenzofurannes, la dibenzodioxine, le biphényle, et des produits à l'état d'ultra traces comme le styrène, le benzofuranne, les congénères chlorés du benzofuranne, et des méthylphénols.

En 1997, *Weber R. et coll.* ^[43] ont étudié la combustion des chlorophénols dans des ampoules scellées en verre ou en quartz, en variant les quantités d'oxygène. La pyrolyse du phénol génère des phénoxyphénols, des dihydroxy-biphényles, des dibenzofurannes, très peu de biphényléther mais pas de dibenzodioxines. La pyrolyse du 2-chlorophénol produit en faibles proportions, des dichlorodihydroxybiphényles, des phénoxyphénols mono- et di-chlorés, du 4-monochlorodibenzofuranne, du 4,6-dichlorodibenzofuranne, de la 1-monochlorodibenzodioxine, et de la dibenzodioxine. L'oxydation du 2-chlorophénol produit en quantités plus importantes, ces mêmes composés ainsi que du monochlorodibenzofuranne et du 2, 2'-dichlorodiphényléther. Plus la teneur en oxygène est élevée, plus les proportions de la dibenzodioxine, de la monochlorodibenzodioxine, du mono- et du dichlorodibenzofuranne sont importantes, tandis que celles des phénoxyphénols chlorés et des dihydroxybiphényles chlorés sont faibles. Dans cette étude, ils mettent en évidence quatre faits expérimentaux et mécanistiques. Premièrement, ils démontrent que lorsque les chlorophénols subissent une combustion à 350°C, ceux-ci donnent, entre autres, des PCDDs mais pas de PCDFs. Il faut les « brûler » au-dessus de 350°C pour obtenir des PCDFs. Deuxièmement, en ce qui concerne la pyrolyse du phénol non substitué entre 200° et 600°C, ces auteurs obtiennent du

dibenzofuranne non substitué et aucune dibenzodioxine. Ils suggèrent alors l'existence de trois intermédiaires dans la formation du dibenzofuranne à partir de deux molécules de phénol : le biphényléther, le phénoxyphénol (POP) et l'o,o'-dihydroxybiphényl (DOHB). Par analogie entre le phénol et les chlorophénols, dans la formation des PCDFs à partir des chlorophénols ces intermédiaires sont également probables. Après expérimentation, les seuls composés vraisemblables sont les dihydroxybiphényles polychlorés (PC-DOHB). Troisièmement, ces auteurs découvrent qu'en intensifiant le degré de chloration du phénol, la tendance à former des PCDDs augmente. Et finalement, que si chaque position ortho du phénol est occupée par le chlore, la formation des PCDFs est inhibée. Deux ans plus tard, en 1999 ^[44], ces auteurs ont réalisé un bilan des connaissances sur les intermédiaires et les processus intervenant lors de la combustion du phénol et des chlorophénols mono-, di- et tri-chlorés.

En 1998, *Yang Y. et coll.* ^[49] ont réalisé une étude semblable à celle menée par l'équipe de *Weber R.* ^[43] sur la formation des PCDFs à partir des chlorophénols monochlorés, mais cette fois, dans un réacteur à écoulement. Cette étude a été conduite avec ou sans débit d'oxygène entre 350° et 750°C par paliers de 50°C, pour un temps de séjour de 10 secondes et des teneurs en réactifs de 40 mg. Le tableau III.2 résume les divers produits obtenus suivant le réactif employé. A partir de la nature des produits générés lors de la pyrolyse des trois monochlorophénols, ils proposent plusieurs mécanismes permettant d'expliquer la formation des PCDFs.

Produits obtenus	Réactifs employés		
	2-chlorophénol	3-chlorophénol	4-chlorophénol
phénol	◇	◇	◇
chlorobenzène	◇	◇	◇
naphthalène	◇	◇	◇
benzène	◇	◇	◇
chloronaphthalènes	1- / 2-	1- / 2-	1- / 2-
dichloronaphthalène	n.d.	◇	◇
phénanthrène	◇	◇	◇
cyclopentaphénanthrène	◇	◇	◇
dibenzodioxine	◇	n.d.	n.d.
dibenzofuranne	◇	◇	◇
monochlorodibenzofurannes	4-	1- / 3-	2-
dichlorodibenzofurannes	4,6-	1,7- / 3,7- / 1,9-	2,8-
monochlorodibenzofurannol	n.d.	◇	n.d.
benzonaphthofurannes	4 isomères	trace	trace

n.d. : non détecté

Tableau III.2 – Espèces intermédiaires détectées lors de la pyrolyse des trois monochlorophénols ^[49].

III.2.2. PYROLYSE ET OXYDATION DES CHLOROBENZENES

Pour compléter cette présentation, nous examinerons aussi quelques études effectuées sur une molécule parente : le chlorobenzène, le plus simple des aromatiques chlorés.

La première étude sur la dégradation thermique du chlorobenzène a été entreprise en 1954 par *Cullis C.F. et Priday K.*^[7] dans un réacteur fermé en quartz. Ils ont réalisé leur étude pour des températures allant de 720°C à 800°C, en présence de N₂, O₂, NO ou NH₃, dans le but d'obtenir des informations sur la stabilité du cycle benzénique et son altération en présence de substituants chlorés. Un gaz inerte ou un gaz oxydant, comme le sont respectivement N₂ ou O₂, accélère la vitesse de disparition du chlorobenzène, alors que l'oxyde nitrique ou l'ammoniaque, suivant leur concentration peut l'inhiber ou la promouvoir. 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 sur les parois du réacteur. Ils ne les ont cependant pas analysés.

Puis en 1958, *Cullis C.F. et Manton J.E.*^[8] ont complété cette étude en utilisant un réacteur ouvert en quartz, à basse pression et pour des températures allant de 770°C à 890°C. 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, par perte de substituants principalement hydrogénés, donnant comme espèces majoritaires HCl, H₂ et le p,p'-dichlorodiphényle (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.

Dans le but d'établir une base de données pour le développement d'une échelle d'incinérabilité, un programme d'étude sur la stabilité thermique de divers composés organiques susceptibles d'être incinérés a été entrepris à partir de 1982. Dans cette optique, *Dellinger B. et coll.*^[9] ont étudié la stabilité thermique d'une vingtaine de composés, dont le monochlorobenzène, dans un réacteur en quartz ayant un diamètre interne de 1 mm, à une concentration de 10 ppmV dans l'air. A un temps de séjour de 2 secondes, ils obtiennent un taux de destruction de 99% pour le chlorobenzène à une température de 710°C, et un taux de

99,99% à 780°C . Dans des conditions opératoires analogues, *Taylor P.H. et coll.* en 1990^[42] dans le cadre de leur étude sur la stabilité thermique de 70 composés environ, ont obtenu 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 montrent le rôle important joué par O₂ lors de la dégradation thermique du chlorobenzène.

En 1983 et 1984, *Louw R. et coll.*^[27, 28] ont réalisé la pyrolyse du benzène et de quelques chlorobenzènes mono et di-chlorés (en position ortho, et para) en présence d'un excès de H₂ et/ou N₂, entre 497°C et 957°C. Cette étude a été réalisée dans un réacteur en quartz d'un volume d'environ 50 cm³, à la pression atmosphérique, et des temps de séjour de 5 à 10 secondes dans le réacteur (pour la seconde publication, les résultats sont ceux obtenus avec un temps de séjour voisin de 6 secondes). Ainsi la présence de H₂ favoriserait, par rapport au N₂, la déchloration du chlorobenzène et la formation corrélée de HCl. La pyrolyse en présence d'une quantité suffisante de dihydrogène semblerait être une méthode prometteuse de déchloration des composés organiques chlorés. Ils se sont plus particulièrement intéressés à la formation du méthane^[27] et ont proposé pour celle-ci un mécanisme qualitatif. Ce mécanisme réactionnel met en jeu l'isomérisation du radical cyclohexadiényle en radical méthylcyclopentadiényle qui, par dissociation, produit le radical méthyle précurseur du méthane. Les produits majoritaires observés sont les suivants : HCl, CH₄, des hydrocarbures en C₂ tels que C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, les produits benzéniques déchlorés, c'est-à-dire du benzène suivant le réactif de départ, C₁₀H₈ (naphtalène), C₁₂H₁₀ (biphényle), les biaryles, le chlorobiphényle et les divers dichlorobiphényles.

En 1985, *Mulder P. et Louw R.*^[30] ont étudié l'oxydation thermique du chlorobenzène en présence de cyclohexadiène entre 300 et 350°C, pour un temps de séjour de 2 minutes, à l'aide d'un réacteur ouvert. Les principaux produits formés sont le benzène, le phénol, des chlorophénols et la cyclohexa-3-énone.

En 1986, à l'aide d'un réacteur ouvert, pour des températures allant de 600 à 1000°C, *Graham J.L. et coll.*^[18] ont réalisé l'oxydation thermique et la pyrolyse de cinq composés organiques dont le monochlorobenzène. Cette étude a été entreprise dans le but d'examiner les effets de la concentration en oxygène sur la stabilité thermique de ces composés. Ces auteurs

rappellent qu'une température de 700°C et un temps de séjour de 2 secondes sont nécessaires pour obtenir un taux de destruction de 99% dans des conditions d'oxydation thermique obtenues avec un fort excès de dioxygène. Le même taux de dégradation est obtenu à 900°C lorsque le dioxygène est apporté en quantité suffisante pour assurer la combustion complète.

En 1990, *Ritter E. et Bozzelli J.W.* ^[34] ont étudié le comportement thermique du chlorobenzène et du méta-dichlorobenzène en présence de dihydrogène ou de mélanges dihydrogène/dioxygène. Pour cela, ils ont travaillé avec un réacteur tubulaire ouvert, entre 560 et 1002°C et pour des temps de séjour compris entre 0,2 et 3 secondes. En présence uniquement de H₂, un taux de destruction de 99% est obtenu aux températures de 925°C et de 901°C, respectivement pour le chlorobenzène et le dichlorobenzène. En travaillant avec un mélange H₂/O₂ contenant 4% de dioxygène, le taux de conversion de 99% du chlorobenzène est obtenu à 660°C. En effet le dioxygène peut initier une réaction d'oxydation en chaînes ramifiées lors de sa réaction avec l'hydrogène, d'où des températures de conversion plus basses lors de la présence de dioxygène. Les produits majoritaires formés sont : le benzène, C(s), HCl, CH₄, et C₂H₆. Les produits formés minoritairement sont le toluène, le cyclopentadiène, le biphényle, C₂H₂, C₂H₄, CO et CO₂. L'analyse par C.P.G./S.M. des dépôts carbonés obtenus, extraits avec du chlorure de méthylène, montrent la formation de composés ayant des masses molaires comprises entre 154 et 300 u.m.a., correspondant au biphényle, aux isomères monochlorobiphényles et dichlorobiphényles, ainsi qu'aux terphényles et triphénylènes chlorés et non chlorés. Avec la collaboration de *Dean A.M.* ^[35], ils ont développé un mécanisme chimique détaillé afin de décrire les réactions mises en jeu lors de la décomposition thermique du chlorobenzène dans H₂. Ils ont également proposé un schéma cinétique plausible expliquant la formation des produits minoritaires obtenus.

En 1990, *Manion J.A. et Louw R.* ^[31] ont réalisé la thermolyse de mélanges de benzène hexadeutéié avec un dérivé benzénique du type C₆H₅X (avec X=CH₃, CF₃, OH, Cl, and F) en présence de H₂, dans le but de déterminer leurs taux et mécanismes de désubstitution en phase gazeuse par les atomes d'hydrogène. Cette étude a été réalisée dans un réacteur ouvert, à la pression atmosphérique, entre 625°C et 766°C. Pour X=Cl, la désubstitution C₆H₅Cl + H →

C_6H_6 se produit par l'addition de l'atome H sur le cycle suivie de la perte de Cl à partir de l'intermédiaire cyclohexadiényle substitué, ou par une abstraction directe de Cl.

En 1992, *Cicek B. et Senkan S.M.* ^[6] ont étudié des flammes laminaires plates de prémélanges $C_6H_5Cl/CH_4/O_2/Ar$ et $C_6H_5Cl/O_2/Ar$ ($[C_6H_5Cl]_0 = 0,5\%$ à $5,5\%$) et une flamme pauvre de chlorobenzène exempt de CH_4 . Un mécanisme qualitatif est proposé pour rendre compte de la formation des différents produits observés. Les auteurs ont déterminé les profils de concentration des 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 (1,3-cyclopentadiène), C_6H_6 (benzène), $C_6H_5CH_3$ (toluène), $C_6H_5C_2H_3$ (styrène), $C_6H_5C_2H$ (éthynylbenzène), C_6H_5OH (phénol), ClC_6H_4OH (chlorophénol), $ClC_6H_4C_2H_3$ (chloroéthynylbenzène), $C_6H_4Cl_2$ (dichlorobenzène), 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 exempt de CH_4 , les auteurs ont également observé la formation de composés contenant de 2 à 4 atomes de chlore tels que : $Cl_2C_6H_3OH$ (dichlorophénol), C_2HCl_3 , $C_6H_3Cl_3$ (trichlorobenzène), CCl_4 , C_2Cl_4 , et $C_5H_2Cl_4$ (tétrachlorocyclopentadiène).

En 1992, *Sethuraman S. et coll.* ^[39] ont étudié l'oxydation thermique du chlorobenzène dans des mélanges O_2/Ar , le chlorobenzène ayant une concentration de 5000 ppmV dans ces mélanges. Les expériences ont été conduites dans un réacteur ouvert en quartz, 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. En s'intéressant à l'influence du taux de dioxygène sur la consommation de l'espèce initiale et sur la distribution des espèces intermédiaires et finales, ils montrent 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. Dans le but d'expliquer la formation des différents produits détectés, ces auteurs ont proposé de manière qualitative, un ensemble de réactions mettant en jeu diverses réactions susceptibles d'intervenir. 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.

En 1993, *Graham J.L. et coll.* ^[19] 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 « seule ». Ils ont proposé un mécanisme qualitatif mettant en jeu des réactions photolytiques pour expliquer la formation des produits observés. Le phénol représente le principal produit organique intermédiaire dans les deux systèmes étudiés. A coté de ce composé, les auteurs ont observé également la formation de benzène, de chlorophénols et de composés naphthaléniques. Au cours du traitement photolytique, les auteurs ont remarqué la présence de composés organiques cycliques tels que l'anhydride maléique et le 2-(3H) furanone.

De 1995 à 1998, *Fadli A.* ^[10] a réalisé une thèse portant sur l'étude de l'oxydation thermique du dichlorométhane, de l'hexachlorobutadiène et du chlorobenzène dans notre laboratoire. Au cours de mon D.E.A. ^[6], j'ai participé plus spécifiquement à l'étude de l'oxydation thermique du chlorobenzène. Nous avons réalisé cette étude à l'aide d'un réacteur tubulaire ouvert sous pression atmosphérique entre 525°C et 825°C pour un temps de séjour de 2 secondes, sous une concentration en chlorobenzène de 0,1% dans de l'air pur reconstitué (N₂/O₂ à 80/20). Parmi les divers produits analysés, les oxydes de carbone, le chlorure d'hydrogène, présentent des concentrations maximales de 800 à 6000 ppmV, l'acétylène et le méthane, des concentrations maximales de 50 à 100 ppmV, et l'éthylène, le chlorure de vinyle, le vinylacétylène, le furanne, le benzène, le 2-chlorophénol et le benzofuranne, des concentrations maximales inférieures à 15 ppmV. Jusqu'à 75 composés ont été identifiés à l'état de traces. Il s'agit notamment des dichlorobenzènes, des chlorophénols (mono-, di-, tri- et tétra-chlorés), des composés benzofuranniques chlorés, la 2H-pyran-2-one, la 2H-benzopyran-2-one, le naphthalène, des monochloronaphthalènes, la xanthone et un dichlorodibenzofuranne. Nous avons ensuite proposé une interprétation mécanistique possible permettant d'expliquer nos résultats. Ce travail a fait l'objet d'une publication ^[11].

Une thèse portant sur l'étude physico-chimique de la pyrolyse et de l'oxydation thermique du chlorobenzène dans des mélanges de N₂/O₂ a également été entreprise au Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement de Mulhouse par *Rouzet G.* ^[36] (de 1996 à 1998). La dégradation thermique du chlorobenzène a été conduite dans un réacteur tubulaire

ouvert pour des temps de séjour compris entre 1,1 et 1,7 s, entre 727-1127°C et 627-1127°C respectivement pour la pyrolyse et l'oxydation thermique. L'auteur signale que la température de disparition complète du chlorobenzène est abaissée par la présence de l'oxygène moléculaire. Au cours de la pyrolyse du chlorobenzène, les produits majoritaires mis en évidence, sont le chlorure d'hydrogène, le benzène, le dihydrogène, l'acétylène, le méthane et les résidus solides, et les produits minoritaires sont le phénylacétylène, le biphényle, les monochlorobiphényles (méta-, para-, ortho-), des dichlorobiphényles, le naphthalène, des monochloronaphthalènes et l'acénaphthylène. Au cours de l'oxydation thermique partielle du chlorobenzène, les produits majoritaires mis en évidence, sont les oxydes de carbone, le chlorure d'hydrogène, le benzène, l'acétylène, le méthane, les résidus solides et l'eau, et les produits minoritaires sont les mêmes que ceux de la pyrolyse en plus du phénol, et un monochlorophénol. A haute température, tout l'élément chlore introduit sous forme de chlorobenzène se retrouve sous forme de chlorure d'hydrogène. Un modèle cinétique a été réalisé pour simuler les conditions opératoires et les résultats obtenus lors de la pyrolyse du chlorobenzène. Ce travail a fait l'objet de deux publications, en 1997 ^[37] et 2001 ^[38].

En 1997, Higgins B.S. et coll. ^[20] ont étudié la dégradation thermique du benzène et du chlorobenzène dans la zone de post-combustion d'une flamme air/gaz naturel entre 452 et 747°C, en utilisant un réacteur ouvert. Ces deux études ont été réalisées avec une richesse égale à 0,5, pour un temps de séjour de 320 ms et une concentration initiale de 563 ppmV et de 719 ppmV respectivement pour le benzène et le chlorobenzène. Deux zones réactionnelles distinctes ont alors été observées : une à basse température où le phénol est formé, et une à haute température où la cassure du cycle aromatique se produit. En plus des produits classiquement générés lors de la combustion d'un composé organique, à savoir : l'eau, le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone (en quantité importante), les auteurs ont détecté de l'acétylène, de l'éthylène, de l'acide formique, en faibles proportions, et dans des quantités plus importantes, du formaldéhyde, et du phénol. Ces produits sont les intermédiaires obtenus à la fois lors de la dégradation thermique du benzène, mais aussi lors de celle du chlorobenzène. Lors de l'étude menée sur le chlorobenzène, d'autres composés intermédiaires ont été décelés : les trois monochlorophénols ortho, méta, et para-substitués, du chlorure de vinyle, et du chlorure d'hydrogène. En ce qui concerne le chlorobenzène, environ 97% sont consommés à 730°C. Les auteurs indiquent que la somme des concentrations maximales des trois isomères

du chlorophénol représente environ 28% du carbone initial vers 680°C. En 2001 ^[21], en examinant de façon approfondie les espèces chlorées et non-chlorées émises, ces auteurs tirent diverses conclusions sur l'oxydation thermique du chlorobenzène. Le chemin de dégradation du chlorobenzène par scission des liaisons C-Cl, dominant pour les études de pyrolyse n'est pas observé ici en oxydation. En contre-partie, ce sont les réactions d'abstraction d'atome d'hydrogène qui prévalent, menant ainsi à des concentrations élevées en sous-produits chlorés. A titre de comparaison et pour explorer les chemins réactionnels mis en jeu, ils ont réalisé également l'étude de l'oxydation du benzène. Afin de vérifier que l'oxydation du chlorobenzène se produit bien par un chemin de cassure et d'expulsion de CO, similaire à celui proposé pour le benzène, deux modèles cinétiques pour le chlorobenzène ont alors été proposés. C'est l'abstraction d'hydrogène par les radicaux hydroxyle qui initie la destruction aussi bien du benzène que du chlorobenzène, dans les conditions de l'étude.

Pour compléter cette étude bibliographique consacrée aux molécules les plus proches du chlorophénol, nous allons également nous intéresser aux études effectuées sur le 1,2-dichlorobenzène ^[45-48].

Dans les années 90, *Young C.M. et Voorhees K.J.* ^[45, 47] ont étudié le comportement thermique du 1,2-dichlorobenzène en phase gazeuse, afin d'évaluer l'influence de certains paramètres comme la température, le temps de séjour et la concentration en oxygène, sur la distribution des produits de combustion incomplète (P.I.C.). Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un réacteur ouvert, pour des temps de séjour de 1 et 2 secondes, sous trois conditions de concentration en oxygène (en excès, à la stoechiométrie, en défaut). En sortie de la zone réactionnelle, les effluents gazeux issus de la dégradation thermique du 1,2-dichlorobenzène ont été récupérés par une série de pièges contenant du méthanol. L'analyse par spectrométrie de masse d'une fraction du condensat a révélé la présence de nombreux composés intermédiaires comme des hydrocarbures chlorés insaturés, des chloro-cyclopentadiènes, des chlorobenzènes, des chlorophénols, des chloronaphtalènes, des acides benzoïques chlorés et des chlorodibenzofurannes. Le nombre de P.I.C. formés évolue en fonction de la température et de la concentration en oxygène. Les taux de P.I.C. formés sont plus faibles, sous des conditions de

température modérée ou d'excès d'oxygène. Diminuer le temps de séjour de 1 s revient à diminuer la température de 50°C.

Ensuite, ces auteurs^[46, 48] ont ajouté d'autres composés au 1,2-dichlorobenzène pour en étudier leurs effets spécifiques. Le 1,2-dichlorobenzène a été mélangé avec du chlorophénol, du chloroforme, du tétrachlorure de carbone, de l'hexane, du méthanol ou du benzène. Ils sont arrivés à la conclusion^[48] que, les P.I.C. générés varient non seulement en fonction de la température et de la concentration en oxygène mais aussi avec la concentration en chlore. Une forte concentration en chlore dans le système d'alimentation entraîne la formation de P.I.C. hautement chlorés. Lorsque cette concentration en chlore est supérieure à 50%, c'est le chlore qui contrôle la formation des produits de la combustion. Dans le cas contraire, ce sont les conditions opératoires qui la contrôlent. Ils se sont ensuite attachés à essayer d'expliquer la formation des produits identifiés^[46]. Ces composés peuvent être rassemblés dans divers groupes aux structures similaires. Ils ont alors proposé diverses réactions définissant jusqu'à plus de 90% des P.I.C. identifiés de l'étude. Ces processus de formation comprennent des réactions de chloration, de génération et de recombinaison de radicaux libres, ainsi que des réactions de dismutation.

III.2.3. TABLEAUX RECAPITULATIFS

Il nous a paru intéressant de rassembler, sous forme de tableaux récapitulatifs, toutes les informations recueillies lors de notre étude bibliographique afin d'en faciliter l'analyse et la comparaison. Deux types de tableaux sont proposés au lecteur :

- le premier correspond aux tableaux rassemblant les conditions expérimentales et les produits analysés par composé étudié,
- le second correspond aux tableaux ayant comme données d'entrée la famille de produits observés, puis à l'intérieur de cette famille, les composés eux-mêmes qui ont été identifiés lors des études précédentes.

Composé étudié	Composition initiale des réactifs	Pression (atm)	Tps de séjour	Réacteur	T (°C)	Produits analysés	Réf.
C ₆ H ₅ OH (P)	Q _P =59,3 mmol/h Q _{H₂O} =26,9 mmol/h Q _{N₂} =90 mmol/h Q _{nitroCH₃} 4,1 mmol/h	1	95 s	Ouvert	494	C ₂ H ₆ , anisole, o-crésol, p-crésol, DF	2
	P/HCl/H ₂ O/N ₂ /O ₂ (5,2/3,6/36/282/55 mmol/h)	0,98	3 à 17 s	Ouvert	600, 630, 650, 700	<i>Majoritaires</i> : CO, CO ₂ , CH ₄ , benzène, benzofuranne, dibenzofuranne, 2-CP, 4-CP <i>Minoritaires</i> : C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , naphthalène, 2-crésol, 4-crésol, anisole, styrène, benzaldéhyde, indène, phénanthrène, 3 isomères hydroxyDFs, 3 isomères méthylène-bisphénol	23
	P/HCl/H ₂ O/N ₂ /acétone (4,5/3/30/282/2,8 mmol/h) O ₂ : 55, 74,91 mmol/h				630	<i>Majoritaires</i> : CO, CO ₂ , CH ₄ , benzène, benzofuranne, dibenzofuranne, 2-CP, 4-CP <i>Minoritaires</i> : CH ₃ Cl, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , naphthalène, 2-crésol, 4-crésol, anisole, styrène, benzaldéhyde, indène, phénanthrène, 3 isomères hydroxyDFs, 3 isomères méthylène-bisphénol	
	1 mg de P dans N ₂	n.i.	n.i.	Fermé	200-600	DF, PCDFs, phénoxyphénols, dihydroxy-biphényles (DOHB), peu de diphényléther	43,44
o-C ₆ H ₄ ClOH (2-CP)	Q _{2-CP} =18,7 mmol/h Q _{N₂} =336 mmol/h	1	106 s	Ouvert	490	DD, 4-MCDF, 1,7-DCDF, 4,6-DCDF	2
	Q _{2-CP} =37,2 mmol/h Q _{H₂O} =10,2 mmol/h Q _{N₂} =310 mmol/h Q _{nitroCH₃} =0,8 mmol/h		113 s		455	DD, 1-MCDF, 3-MCDF, 4-MCDF, 1,7-DCDF, 1,6-DCDF, 3,6-DCDF, 4,6-DCDF	
	dans l'air 2-CP: O ₂ = 1:1	n.i.	600 s	Fermé	330-600	DD, 1-MCDD, DF, 4-MCDF, 4,6-DCDF, T3CDF, MCPPOP, DCPOP, MC-DOHB, DC-DOHB, 2,2'-DCbiphényléther, MCdibenzofurannol	43
	1 mg de 2-CP dans l'air 2-CP: O ₂ = 2:1, 1:2, 1:30, 1:3				410	DD, 1-MCDD, 4-MCDF, 4,6-DCDF, MCPPOP, DCPOP, MC-DOHB, DC-DOHB, MCdibenzofurannol	44
	dans O ₂ 2-CP: O ₂ = 1:20 2-CP : Ar = 1:1					Plus la [O ₂] est importante, plus les quantités sont importantes	
40 mg de 2-CP He	n.i.	10 s	Ouvert	350-750	phénol, chlorobenzène, naphthalène, benzène, 1-chloronaphthalène, 2-chloronaphthalène, phénanthrène, cyclopentaphénanthrène, DD, DF, 4-MCDFs, 4,6-DCDF, trois benzonaphthofurannes.	49	
m-C ₆ H ₄ ClOH (3-CP)	Q _{3-CP} =17 mmol/h Q _{H₂O} =9,3 mmol/h Q _{N₂} =328 mmol/h	1	106 s	Ouvert	490	1-MCDF, 3-MCDF, 1,7-DCDF, 1,8-DCDF, 3,7-DCDF, 2,7-DCDF, 1,9-DCDF	2
	1 mg de 3-CP dans l'air 3-CP : O ₂ = 1 : 1	n.i.	600 s	Fermé	200-600	1-MCDF, 3-MCDF, 1,7-DCDF, 3,7-DCDF, 1,9-DCDF, MC-POP, DC-POP, MC-DOHB, DC-DOHB, MCdibenzofurannol	43 44
	40 mg de 3-CP He	n.i.	10 s	Ouvert	350-750	phénol, chlorobenzène, naphthalène, benzène, 1-et 2-chloronaphthalènes, dichloronaphthalènes, phénanthrène, cyclopentaphénanthrène, DF, 1/3-MCDF, 1,7 /3,7 /1,9-DCDFs, MCdibenzofurannol, trace de benzonaphthofurannes.	49
p-C ₆ H ₄ ClOH (4-CP)	Q _{4-CP} =16,9 mmol/h Q _{H₂O} =10,5 mmol/h Q _{N₂} =328 mmol/h	1	105 s	Ouvert	490	2-MCDF, 2,8-DCDF	2
	1 mg de 4-CP dans l'air 4-CP : O ₂ = 1 : 1	n.i.	600 s	Fermé	360-600	2,8-DCDF, 2,7-DCDF, MC-POP, DC-POP, MC-DOHB, DC-DOHB, 2,2'-DCbiphényléther, MCdibenzofurannol	43 44
	40 mg de 4-CP He	n.i.	10 s	Ouvert	350-750	phénol, chlorobenzène, naphthalène, benzène, 1-et 2-chloronaphthalènes, dichloronaphthalènes, phénanthrène, cyclopentaphénanthrène, DF, 2-MCDF, 2,8-DCDFs, traces de benzonaphthofurannes.	49

Tableau III.3 – Résumés des diverses publications étudiées - Conditions opératoires et produits obtenus.

Composé étudié	Composition initiale des réactifs	Pression (atm)	Tps de séjour	Réacteur	T (°C)	Produits analysés	Ref.
2,4,6-triCP	3.10 ⁻⁷ mol.l ⁻¹ dans l'air O ₂	n.i.	n.i.	Ouvert	300-800	Nombreux mais non indiqués, cible uniquement des PCDDs (tétra-)	41
2,4,6-triBrP						Nombreux mais non indiqués, cible uniquement des PBrDDs (tétra-)	
C ₆ H ₂ Cl (CB)	n.i.	n.i.	n.i.	Fermé	720-800	HCl, H ₂ , Aucun COV Dépôts brunâtres aux parois	
	n.i.	Basse (?)	n.i.	Ouvert	770-890	HCl, H ₂ , p,p'-dichlorophényle (C ₁₂ H ₈ Cl ₂).	
	Q _{CB} =60 mmol/h Q _{H₂} =300-400 mmol/h et/ou de N ₂	1	5 à 10 s	Ouvert	497-957	HCl, CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , benzènes déchlorés, naphthalène, biphenyle, biaryls, chlorobiphenyle, divers dichlorobiphenyles.	27 28
	Q _{CB} =58,9 mmol/h Q _{cyclohexadiène} ? Q _{O₂} =152-175 mmol/h	n.i.	2 min	Ouvert	300-350	benzène, phénol, chlorophénols, cyclohexa-3-énone	30
	O ₂ en excès : φ=0,06 O ₂ en défaut, N ₂ O ₂ stoechio : φ=1 mélange	n.i.	2s	Ouvert	600-1000	n.i.	18
	X _{CB} =0,0037 mol Q _{H₂} = 50-3000 cm ³ /min	n.i.	0,2 à 3 s	Ouvert	560-1002	<i>Majoritaires</i> : benzène, carbone, HCl, éthane. <i>Minoritaires</i> : toluène, cyclopentadiène, dichlorobenzène, biphenyle, chlorobiphenyl, CH ₄ , C ₂ H ₄ , CO, CO ₂ . <i>C.P.G./S.M. des dépôts + DCM</i> : biphenyle, MCbiphenyles, DCbiphenyles, terphenyles, chloroterphenyles, triphenylènes, chlorotriphenylènes	34
	X _{CB} =0,0037 mol Q _{H₂} = 50-3000 cm ³ /min Q _{O₂} =1-150 cm ³ /min					<i>Majoritaires</i> : benzène, carbone, HCl, CH ₄ , C ₂ H ₆ . <i>Minoritaires</i> : toluène, cyclopentadiène, biphenyle, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , CO, CO ₂ . <i>C.P.G./S.M. des dépôts + DCM</i> : biphenyl, MCbiphenyles, DCbiphenyles, terphenyles, chloroterphenyles, triphenylènes, chlorotriphenylènes	
	[CB] ₀ = n.i. ; [H ₂]= n.i. thermolyse	1	n.i.	Ouvert	625-766	Benzène, cyclohexadiényl chloré	31
	CB/CH ₄ /O ₂ /Ar (2,22/18,4/27,08/52,3%) (0,5/4,55/35,45/23,5%)	n.i.	n.i.	Flamme plate de prémélang e	n.i.	O ₂ , CO, CO ₂ , HCl, H ₂ O, H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , vinylacétylène, biacétylène, 1,3-cyclopentadiène, chlorobenzène, dichlorobenzène, trichlorobenzène, styrène, éthynylbenzène, chloroéthynylbenzène, toluène, chlorotoluène, phénol, chlorophénol, naphthalène	
CB/O ₂ /Ar (5,47/43,9/50,63%)	O ₂ , CO, CO ₂ , HCl, H ₂ O, H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , vinylacétylène, biacétylène, 1,3-cyclopentadiène, benzène, chlorobenzène, dichlorobenzène, chlorophénol, dichlorophénol, trichloroéthène, tétrachlorocyclopentadiène, CCl ₄ , naphthalène						
[CB] ₀ =0,5% (5000 ppmV) [O ₂]=1,8 à 3% dans N ₂ (sans flamme)	1	0,4 à 1,94 s	Ouvert	630-850	CO, CO ₂ , HCl, H ₂ O, CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₄ H ₄ , benzène, naphthalène	39	

Tableau III.3 (suite) – Résumés des diverses publications étudiées - Conditions opératoires et produits obtenus.

Composé étudié	Composition initiale de réactifs	Pression (atm)	Tps de séjour	Réacteur	T (°C)	Produits analysés	Ref.
C ₆ H ₅ Cl (CB)	O ₂ O ₂ photolytique	n.i.	10 s	Ouvert	300-710	phénol, benzène, chlorophénols, composés naphthaléniques. Photolyse : aussi de anhydride maléique, 2-(3H)-furanone	19
	[CB]=0,1% (1000 ppmV) [O ₂]=20% [N ₂]= 80%	1	2 s	Ouvert	525-825	CO ₂ , CO, HCl, C ₆ , C ₂ H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₃ Cl, vinylacétylène, furanne, benzène, chlorobenzène, phénol, 2-chlorophénol, benzofuranne. <i>Divers composés (dans de l'éthanol) identifiés au C.P.G./S.M., comme:</i> 2-propénal, propanal, 3-méthyl-pent-1-ène, chloroacétaldéhyde, acide acétique, chlorométhoxyéthane, 3-méthylpenta-1,3-diène (Z), benzène, 2-furancarboxaldéhyde, 3-méthylfuranne, chlorobenzène, 1,4-diméthylbenzène, éthymylbenzène, 3,4-dihydro-2H-pyrane, chlorure de 2-carbonylfuranne, benzaldéhyde, phénol, 2H-pyran-2-one, 2-chlorophénol, benzofuranne, 4-hydroxybenzaldéhyde, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, 1,2-dichlorobenzène, méthylphénol, 2-hydroxybenzaldéhyde, propa-1,2-diénylbenzène, éthanoate de phényle, 2-chlorocyclohexa-2,5-diène, dichlorure de but-2-énoyle, 1-chloro-3-méthoxybenzène, chlorobenzaldéhyde, chlorobenzofuranne, 2,4-dichlorophénol, 3-chlorophénol, 4-chlorophénol, naphtalène, naphtalène-1,2-dione, 5-chloro-2-hydroxybenzaldéhyde, 2,6-dichlorocyclohexa-1,3-diène-1,4-dione, chlorométhylphénol, dichloro-4-méthylphénol, acide chlorobenzoïque, 2-chloro-1,4-dihydroxybenzène, 2,5-dichloro-1,4-dihydroxybenzène, 2,4,6-trichlorophénol, 1-chloronaphtalène, 3,4-dichlorophénol, 3-phényl chlorure de propénoyle, 1-chloro-4-éthénylbenzène, 2H-1-benzopyrone, 3-chlorométhyl-1-méthoxy-2,4,6-triméthylbenzène, 2,3,5,6-tétrachlorophénol, 4-hydroxy-1,1'-biphényle, 4,4'-oxybisphénol, 2,3-diméthylnaphtalène-1,2-dione, xanthone, 5 isomères de DCFs.	5 10 11
	Q _{tot} =Q _{N₂} =70l/h 2x teneurs de CB [CB]=6000 ppm [CB]=1900 ppm	n.i.	1,1 à 1,7 s	Ouvert	727-1127	<i>Majoritaires :</i> chlorobenzène, HCl, benzène, H ₂ , C ₂ H ₂ , CH ₄ , résidus solides <i>Minoritaires :</i> phénylacétylène, biphényle, monochlorobiphényles (ortho, méta, para), dichlorobiphényles, naphtalène, chloronaphtalène, acénaphtylène	36 37 38
	Q _{tot} =70l/h [CB]=6000 ppm 3 cas de quantité d'O ₂ : [O ₂]=4200 ppm [O ₂]=21000 ppm [O ₂]=42000 ppm				627-1127	<i>Majoritaires :</i> chlorobenzène, HCl, benzène, C ₂ H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ , résidus solides, H ₂ O <i>Minoritaires :</i> phénylacétylène, biphényle, monochlorobiphényles (ortho, méta, para), dichlorobiphényles, naphtalène, chloronaphtalène, acénaphtylène, phénol, monochlorophénols	36 37
	Fl. air/gaz naturel Rap. d'équiv. de 0,5 [CB] ₀ =719 ppmV	n.i.	320 ms	Ouvert	452-747	<i>Majoritaires :</i> H ₂ O, CO ₂ , CO, C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , acide formique <i>Minoritaires :</i> formaldéhyde, phénol + (chlorobenzène), 2-CP, 3-CP, 4-CP, chlorure de vinyle, HCl.	20 21

Tableau III.3 (suite) – Résumés des diverses publications étudiées - Conditions opératoires et produits obtenus.

Composé étudié	Composition initiale des réactifs	Pression (atm)	Tps de séjour	Réacteur	T (°C)	Produits analysés	Ref.
1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂ (1,2-dicB)	Q _{1,2-dicB} =60 mmol/h Q _{H₂} =300-400 mmol/h et/ou de N ₂	1	5 à 10 s	Ouvert	497-957	chlorure de vinyle, C ₂ H ₄ , HCl, CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₆ , benzènes déchlorés, naphthalène, biphenyle, biaryls, chlorobiphényle, divers dichlorobiphényles.	27 28
	O ₂ en excès	n.i.	1 s & 2 s	Ouvert	700, 750, 800	<i>Composés recueillis du méthanol, identifiés au C.P.G./S.M.</i> : dichlorobenzène, trichlorobenzène, tétrachlorobenzène, pentachlorobenzène, hexachlorobenzène, dichlorobutène, C ₆ H ₁₀ Cl ₂ , C ₆ H ₁₀ OCl, C ₃ H ₅ (OCH ₃)O ₃ Cl, hexachlorobutadiène	45 47
	O ₂ à la stoechiométrie					<i>Composés recueillis du méthanol, identifiés au C.P.G./S.M.</i> : chlorobenzène, dichlorobenzène, trichlorobenzène, tétrachlorobenzène, pentachlorobenzène, hexachlorobenzène, dichlorophénol, trichlorophénol, dichlorovinylacétylène, éthynylbenzène, trichlorovinylacétylène, dichlorocyclopentadiène, diméthylmalonate, 1-chloro-4-éthynylbenzène, méthyl benzoate, C ₇ H ₁₀ (OCH ₃)Cl, chlorobenzofuranne, dichloroéthynylbenzène, méthylchlorobenzoate, trichlorotoluène, dichlorobenzofuranne, chlorodihydronaphtalène, trichloroéthynylbenzène, chloronaphtalène, 3-phényl-2-méthylpropanoate, dichlorométhylbenzoate, dichlorométhoxyphénol, dichlorodihydronaphtalène, C ₉ H ₇ Cl ₃ , tétrachlorotoluène, C ₉ H ₉ Cl, dichloronaphtalène, C ₁₀ H ₁₀ (OCH ₃)Cl, C ₁₀ H ₉ OCl, trichloronaphtalène, MCDF, trichlorotétrahydronaphtalène, trichloro-1,1'-biphényl, tétrachloronaphtalène, DCDF, triCDF, tétrachloro-1,1'-biphényl, tétraCDF	
	O ₂ en défaut					<i>Composés recueillis du méthanol, identifiés au C.P.G./S.M.</i> : chlorobenzène, dichlorobenzène, trichlorobenzène, tétrachlorobenzène, pentachlorobenzène, dichlorophénol, trichlorophénol, dichlorovinylacétylène, éthynylbenzène, diméthylmalonate, 1-chloro-4-éthynylbenzène, méthyl benzoate, chlorostyrène, C ₇ H ₃ Cl ₃ , chlorobenzofuranne, naphthalène, dichloroéthynylbenzène, dichlorostyrène, méthylchlorobenzoate, dichlorobenzofuranne, C ₉ H ₈ Cl ₂ , chlorodihydronaphtalène, trichloroéthynylbenzène, chloronaphtalène, dichlorométhylbenzoate, biphenylène, dichlorodihydronaphtalène, tétrachlorotoluène, dichloronaphtalène, C ₁₀ H ₁₀ (OCH ₃)Cl, chlorobiphénylène, trichloronaphtalène, MCDF, trichlorotétrahydronaphtalène, tétrachlorobenzofuranne, trichloro-1,1'-biphényl, tétrachloronaphtalène, DCDF, triCDF, chloro-(phénylétynyl)-benzène, tétrachloro-1,1'-biphényl, C ₁₄ H ₈ Cl ₂ , tétraCDF, tétrachloronaphtol	

Tableau III.3 (suite) – Résumés des diverses publications étudiées - Conditions opératoires et produits obtenus.

Composé étudié	Composition initiale des réactifs	Pression (atm)	Tps de séjour	Réacteur	T (°C)	Produits analysés	Ref.
P + 2-CP	$Q_P=12$ mmol/h $Q_{2-CP}=8,4$ mmol/h $Q_{H_2O}=12$ mmol/h $Q_{N_2}=336$ mmol/h	1	105 s	Ouvert	490	DF, 2-MCDF, 2,8-DCDF	2
P + 4-CP	$Q_P=9,4$ mmol/h $Q_{4-CP}=8,6$ mmol/h $Q_{N_2}=336$ mmol/h		109 s			DD, DF, 1-MCDF, 3-MCDF, 4-MCDF, 1,7-DCDF, 1,8-DCDF, 4,6-DCDF	
2-CP + 3-CP	$Q_{2-CP}=12,1$ mmol/h $Q_{3-CP}=6,6$ mmol/h $Q_{N_2}=328$ mmol/h		108 s			DD, 1-MCDF, 3-MCDF, 4-MCDF, 1,7-DCDF, 1,6-DCDF, 3,7-DCDF, 2,7-DCDF, 3,6-DCDF, 4,6-DCDF, 1,9-DCDF	
2-CP + 4-CP	$Q_{2-CP}=12,2$ mmol/h $Q_{4-CP}=6,4$ mmol/h $Q_{N_2}=328$ mmol/h		108 s			DD, 2-MCDF, 4-MCDF, 2,8-DCDF, 2,6-DCDF, 4,6-DCDF	
3-CP + 4-CP	$Q_{3-CP}=9,7$ mmol/h $Q_{4-CP}=7,2$ mmol/h $Q_{H_2O}=9,7$ mmol/h $Q_{N_2}=336$ mmol/h		103 s			DF, 1-MCDF, 3-MCDF, 1,7-DCDF, 1,8-DCDF, 3,7-DCDF, 2,7-DCDF, 2,8-DCDF, 1,9-DCDF	
P + 2-CP + 3-CP + 4-CP	$Q_P=2,3$ mmol/h $Q_{2-CP}=6,7$ mmol/h $Q_{3-CP}=3,6$ mmol/h $Q_{4-CP}=7,6$ mmol/h $Q_{N_2}=336$ mmol/h		106 s			DD, DF, 1-MCDF, 3-MCDF, 2-MCDF, 4-MCDF, 1,7-DCDF, 1,4-DCDF, 1,8-DCDF, 1,6-DCDF, 3,7-DCDF, 2,7-DCDF, 3,6-DCDF, 2,8-DCDF, 2,6-DCDF, 4,6-DCDF, 1,9-DCDF	
P + 2-CP + 3-CP + 4-CP	$Q_P=2,3$ mmol/h $Q_{2-CP}=6,7$ mmol/h $Q_{3-CP}=3,6$ mmol/h $Q_{4-CP}=7,6$ mmol/h $Q_{O_2}=56$ mmol/h $Q_{N_2}=358$ mmol/h		87 s			En plus grande quantité DD, 1-MCDD, 2-MCDD, DF, 1-MCDF, 3-MCDF, 2-MCDF, 4-MCDF, 1,7-DCDF, 1,8-DCDF, 1,6-DCDF, 3,7-DCDF, 2,7-DCDF, 3,6-DCDF, 2,8-DCDF, 2,6-DCDF, 4,6-DCDF, 1,9-DCDF.	
P + CB	$Q_P=4,29$ mmol/h $Q_{CB}=11,8$ mmol/h $Q_{N_2/O_2 (3/1)}=395$ mmol/h	1	40 s	Ouvert	455-711	Accumulation dans pièges froids CO, CO ₂ , DF, diphenyléther, HCl, CH ₄ , acétylène, phénol, chlorobenzène, 2-CP, 4-CP, 4 isomères MCDFs, DD, biphenyl <i>Ultra-traces</i> : styrène, benzofuranne, chlorobenzofurannes, chlorométhylphénols	17 29

Tableau III.3 (suite) – Résumés des diverses publications étudiées - Conditions opératoires et produits obtenus.

Imposé dié	Composition initiale des réactifs	Pression (atm)	Tps de séjour	Réacteur	T (°C)	Produits analysés	Ref.
-diCB + CP	O ₂ en excès	n.i.	1 s & 2 s	Ouvert	750	<i>Composés recueillis du méthanol, identifiés au C.P.G./S.M.</i> : chlorobenzène, dichlorobenzène, trichlorobenzène, tétrachlorobenzène, pentachlorobenzène, hexachlorobenzène, chlorophénol, dichlorophénol, trichlorophénol, tétrachlorophénol, pentachlorophénol, éthyl cyclopentane, méthyl chlorobenzoate, 5-(2-propényl)-1,3-benzodioxole	46 48
	O ₂ à la stoechiométrie					<i>Composés recueillis du méthanol, identifiés au C.P.G./S.M.</i> : CB, diCB, triCB, tétraCB, pentaCB, hexaCB, CP, diCP, triCP, tétraCP, pentaCP, éthyl cyclopentane, dichlorovinylacétylène, dichloropropyne, éthynylbenzène, diméthylmalonate, chloroéthynylbenzène, méthyl benzoate, trichlorocyclopentadiène, dichlorooctène, chlorobenzaldéhyde, C ₆ H ₇ OCl, chlorobenzofuranne, naphthalène, dichloroéthynylbenzène, C ₉ H ₅ Cl, trichlorotoluène, C ₉ H ₁₃ OCl, dichlorobenzofuranne, méthyl dichlorobenzoate, chlorodihydronephthalène, chloronaphthalène, trichloroéthynylbenzène, trichloroéthylbenzène, dichlorométhoxyphénol, acénaphthalène, G ₀ H ₀ O, DF, dichlorodihydronephthalène, dichloroéthylbenzène, tétrachlorotoluène, C ₉ H ₇ Cl ₃ , dichloronaphthalène, C ₁₁ H ₁₃ OCl, C ₁₀ H ₉ OCl, chlorobiphénylène, trichlorodihydronephthalène, trichloronaphthalène, dichloro-1,1'-biphényl, MCDF, C ₁₀ H ₁₀ (OCH ₃)Cl, phénanthrène, trichloro-1,1'-biphényl, tétrachloronaphthalène, C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ , DCDF, dichloronaphtol, triCDF, tétrachloro-1,1'-biphényl, C ₁₁ H ₉ Cl ₃ , tétraCDF	
	O ₂ en défaut					<i>Composés recueillis du méthanol, identifiés au C.P.G./S.M.</i> : CB, diCB, triCB, tétraCB, pentaCB, hexaCB, monoCP, diCP, triCP, tétraCP, pentaCP, dichlorobutadiène, dichlorovinylacétylène, éthynylbenzène, styrène, diméthylmalonate, chloroéthynylbenzène, méthyl benzoate, C ₇ H ₁₀ OCl, C ₁₂ H ₁₃ Cl ₃ , dichlorotoluène, chlorobenzofuranne, naphthalène, dichloroéthynylbenzène, dichlorostyrène, trichlorotoluène, dichlorobenzofuranne, C ₈ H ₁₃ Cl, chlorodihydronephthalène, chloronaphthalène, trichloroéthynylbenzène, 3-(2-hydroxyphényl)-méthyl propénoate, 5-(2-propényl)-1,3-benzodioxole, acénaphthalène, DF, dichloronaphthalène, C ₁₄ H ₁₈ , chlorobiphénylène, triCnaphtalène, dichloro-1,1'-biphényl, MCDF, C ₁₀ H ₁₀ (OCH ₃)Cl, MCDD, phénanthrène, trichloro-1,1'-biphényl, tétraCnaphtalène, DCDF, dichloronaphtol, tétrachloro-1,1'-biphényl	
2-diCB + oroforme	O ₂ en défaut	n.i.	1 s & 2 s	Ouvert	750	<i>Composés recueillis du méthanol, identifiés au C.P.G./S.M.</i> : tétrachloroéthène, C ₇ H ₁₅ O, C ₇ H ₆ OCl, diCB, tétrachlorovinylacétylène, C ₅ H ₄ Cl ₄ , C ₆ H ₁₁ Cl ₃ , C ₆ H ₈ Cl ₄ , triCB, hexachlorobutadiène, hexachloro-1-propène, tétraCB, hexachloro-1-cyclopentadiène, C ₈ H ₁₁ OCl ₃ , pentaCB, hexaCB, C ₆ Cl ₆ , tétrachlorodihydronephthalène, heptachlorostyrène, C ₉ H ₄ Cl ₆ , octachlorostyrène, pentachlorodihydronephthalène, pentachloronaphthalène, hexachlorodihydronephthalène, hexachloronaphthalène, heptachloronaphthalène.	46 48
2-diCB + CCl ₄	Variation d'O ₂ , 3 cas : en défaut, en excès, à la stoechiométrie.					<i>Composés recueillis du méthanol, identifiés au C.P.G./S.M.</i> : tétrachloroéthène, CB, méthyltrichloroacétate, C ₉ H ₁₅ OCl, trichlorobutadiène, chlorotoluène, chlorométhoxybenzène, C ₄ H ₇ Cl ₃ , dichlorostyrène, C ₉ H ₄ Cl ₄ , C ₉ H ₁₀ OCl, hexachlorobutadiène, dichlorométhoxybenzène, hexachloropropène, C ₇ H ₃ Cl ₃ , trichlorométhoxybenzène, hexachlorocyclopentadiène, trichlorohexane, C ₈ H ₁₃ Cl ₃ , octachlorocyclopentène, C ₉ H ₄ Cl ₆ , C ₇ Cl ₆ , octachlorostyrène, octachloronaphthalène.	
2-diCB + CHCl ₃	Variation d'O ₂ , 3 cas : en défaut, en excès, à la stoechiométrie.					<i>Composés recueillis du méthanol, identifiés au C.P.G./S.M.</i> : diméthyl-2-cyclohexène-1-one, tétrachloroéthène, trichlorobutadiène, diméthylmalonate, C ₅ H ₁₀ Cl ₂ , C ₄ H ₇ OCl ₂ , diCB, C ₄ OCl ₄ , C ₄ H ₄ Cl ₃ , tétrachlorobutadiène, triCB, pentachlorobutadiène, hexachlorobutadiène, hexachloro-1-propène, tétraCB, hexachlorocyclopentadiène, pentaCB, dichloro-1,1'-biphényl-4-ol, hexaCB, pentachloroéthynylbenzène, C ₇ OCl ₆ , C ₈ HOCl ₅ , C ₆ Cl ₈ , C ₉ H ₂ OCl ₄ , tétrachlorodihydronephthalène, heptachlorostyrène, hexachloroéthynylbenzène, C ₉ OCl ₆ , octachlorostyrène, pentachloronaphthalène, pentachloronaphthalène, hexachlorodihydronephthalène, hexachloronaphthalène, heptachloronaphthalène.	

Tableau III.3 (suite) – Résumés des diverses publications étudiées - Conditions opératoires et produits obtenus.

Lexique de certaines abréviations :

n.i.	non inclu		
P	phénol	DD	dibenzodioxine
B	benzène	DF	dibenzofuranne
C	Chloro- (<i>préfixe</i>)	POP	phénoxyphénol
MC	Monochloro- (<i>préfixe</i>)	DOHB	dihydroxybiphényl
DC	Dichloro- (<i>préfixe</i>)	DCM	dichlorométhane

Pour le tableau III.4 suivant, nous avons mis en évidence par des couleurs, les composés qui ont été analysés lors de notre étude sur l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse.

Les composés en rouge sont les produits qui ont fait l'objet d'une analyse en ligne lors de notre étude. Ils ont été identifiés et quantifiés.

Les composés en violet n'ont fait l'objet que d'une analyse qualitative par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Ces composés n'ont pas pu être identifiés lors de l'analyse en ligne, car ils ne sont présents qu'à l'état de traces, voire d'ultra traces.

Les composés en vert représentent des produits isomères. Lors de notre étude nous ne les avons donc pas spécifiquement détectés, mais nous avons identifié des isomères de la même famille, souvent des isomères de position.

Références	M (g/mol)	Familles de produits ciblés
		Inorganiques
34	12	C
7, 36, 38		Dépôt sur les parois
5, 6, 10, 11, 17, 20, 21, 23, 29, 34, 36, 38, 39	28	CO
5, 6, 10, 11, 17, 20, 21, 23, 29, 34, 36, 38, 39	44	CO ₂
5, 6-8, 10, 11, 17, 20, 21, 27-29, 34, 36, 38, 39	36	HCl
5, 10, 11	70	Cl ₂
6	32	O ₂
6, 20, 21, 36, 38, 39	18	H ₂ O
6-8, 36, 38, 39	2	H ₂
		Aliphatiques en C1, C2, C4 & C6
5, 6, 10, 11, 17, 23, 27-29, 34, 36, 38, 39	16	CH ₄
5, 6, 10, 11, 17, 20, 21, 23, 27-29, 36, 38, 39	26	C ₂ H ₂
5, 6, 10, 11, 20, 21, 23, 27, 28, 34, 39	28	C ₂ H ₄
6,28, 34	30	C ₂ H ₆
5, 6, 10, 11, 39	52	Vinylacétylène (C ₄ H ₄)
6	50	Biacétylène (C ₄ H ₂)
6	152	CCl ₄
5, 10, 11, 20, 21, 27, 28	70	C ₂ H ₃ Cl
6	138	TriC-éthène (C ₂ HCl ₃)
6, 46, 48	172	TétraC-éthène (C ₂ Cl ₄)
46, 48	120	DC-propyne (C ₃ H ₂ Cl ₂)
45-48	140	DC-butène (C ₄ H ₆ Cl ₂)
45-48	274	HexaC-butadiène (C ₄ Cl ₆)
45-48	136	DC-vinylacétylène (C ₄ H ₂ Cl ₂)
45-48	170	TriC-vinylacétylène (C ₄ HCl ₃)
5, 10, 11	152	Dichlorure de but-2-énoyle (C ₄ H ₂ Cl ₂ O ₂)
5, 10, 11	82	3-méthyl-penta-1,3-diène (Z) (C ₆ H ₁₀)
5, 10, 11	84	3-méthyl-pent-1-ène (C ₆ H ₁₂)
		Aldéhydes, éthers en C1, C2 & C3
20, 21	30	Formaldéhyde (CH ₂ O)
5, 10, 11	78	chloroacétaldéhyde (C ₂ H ₃ ClO)
5, 10, 11	56	2-propénal (C ₃ H ₄ O)
5, 10, 11	58	propanal (C ₃ H ₆ O)
5, 10, 11	94	chlorométhoxyéthane (C ₃ H ₇ ClO)
		Composés monocycliques
46, 48	95	Ethylcyclopentane (C ₂ H ₅ -(C ₅ H ₈))
6, 34	66	1,3-cyclopentadiène (C ₅ H ₆)
45, 47	134	DC-cyclopentadiène (C ₅ H ₄ Cl ₂)
46, 48	168	TriC-cyclopentadiène (C ₅ H ₃ Cl ₃)
6	202	TétraC-cyclopentadiène (C ₅ H ₂ Cl ₄)
5, 10, 11	84	3,4-dihydro-2H-pyran (C ₅ H ₈ O)
5, 10, 11	96	2H-pyran-2-one (C ₅ H ₄ O ₂)
30	96	Cyclohexa-3-énone (C ₆ H ₈ O)
5, 10, 11	114	Chloro-cyclohexa-2,5-diène (C ₆ H ₇ Cl)
34	110	Chloro-cyclohexadiényl (C ₆ H ₅ Cl)
5, 10, 11	176	2,6-DC-cyclohexa-1,3-diène-1,4-dione (C ₆ H ₂ Cl ₂ O ₂)
45-48	176	DC-méthoxyphénol ((C ₆ H ₃ Cl ₂)-OCH ₃)
46, 48	174	DC-octène (C ₈ H ₈ Cl ₂)
		(Chloro)benzènes
5, 10, 11, 19, 23, 27, 28, 30, 31, 34, 36, 38, 39, 49	78	Benzène (C ₆ H ₆)
5, 6, 10, 11, 17, 20, 21, 27-29, 36, 38, 45-49	112	Chlorobenzène (C ₆ H ₅ Cl)
5, 6, 10, 11, 34, 45-48	146	Dichlorobenzènes (n.i.) (C ₆ H ₄ Cl ₂)
6, 45-48	146	1,2-DCbenzène
5, 10, 11	146	1,3-DCbenzène
5, 10, 11	146	1,4-DCbenzène
5, 10, 11	180	Trichlorobenzènes (n.i.) (C ₆ H ₃ Cl ₃)
45-48	214	Tétrachlorobenzènes (n.i.) (C ₆ H ₂ Cl ₄)
45-48	248	pentachlorobenzènes (n.i.) (C ₆ HCl ₅)
45-48	282	hexachlorobenzène (C ₆ Cl ₆)

Tableau III.4 – Liste des produits identifiés dans les diverses publications étudiées.

Références	M (g/mol)	Familles de produits ciblés
5, 6, 10, 11, 17, 19-21, 29, 30, 36, 38, 49 6, 19, 30, 36, 38, 46, 48 5, 10, 11, 17, 20, 21, 23, 29 5, 10, 11, 20, 21 5, 10, 11, 17, 20, 21, 23, 29 6, 45-48 5, 10, 11 5, 10, 11 45-48 5, 10, 11 46, 48 5, 10, 11 46, 48	94 128 128 128 128 162 162 162 196 196 230 230 264	(Chloro)phénols phénol (C ₆ H ₅ OH) monochlorophénols (n.i.) (C ₆ H ₄ ClOH) 2-CP 3-CP 4-CP dichlorophénols (n.i.) (C ₆ H ₃ Cl ₂ OH) 2,4-DCP 3,4-DCP trichlorophénols (n.i.) (C ₆ H ₂ Cl ₃ OH) 2,4,6-triCP tétrachlorophénols (n.i.) (C ₆ HCl ₄ OH) 2,3,5,6-tétraCP pentachlorophénol (n.i.) (C ₆ Cl ₅ OH)
6, 17, 23, 29, 36, 38, 46, 48 5, 10, 11, 45, 47 45-48 5/10/11 5, 10, 11, 23 5, 10, 11, 46, 48 5, 10, 11 5, 10, 11 2, 23 5, 10, 11 6, 34 5, 10, 11 17, 29 6 46, 48 45-48 5, 10, 11 45-48 2, 23 2, 23 5, 10, 11 5, 10, 11 5, 10, 11 46, 48 5, 10, 11, 46, 48 6, 45-48 6, 46, 48 45, 47 45-48 45-48 5, 10, 11 5, 10, 11	104 138 172 116 106 140 122 122 156 108 142 92 106 126 160 194 228 108 108 142 176 144 178 174 208 102 136 136 170 204 136 166	Autres composés benzéniques Styrène ((C ₆ H ₅)-C ₂ H ₃) <i>OU phénylacétylène, éthénylbenzène</i> MC-styrène ((C ₆ H ₄ Cl)-C ₂ H ₃) DC-styrène ((C ₆ H ₃ Cl ₂)-C ₂ H ₃) Propa-1,2-diénylbenzène ((C ₆ H ₅)-C ₃ H ₃) Benzaldéhyde ((C ₆ H ₅)-CHO) MC-benzaldéhyde (n.i.) ((C ₆ H ₄ Cl)-CHO) 2-hydroxybenzaldéhyde ((C ₆ H ₄ OH)-CHO) <i>OU salicylaldéhyde</i> 4-hydroxybenzaldéhyde ((C ₆ H ₄ OH)-CHO) 5-chloro-2-hydroxybenzaldéhyde ((C ₆ H ₃ ClOH)-CHO) Anisole ((C ₆ H ₅)-OCH ₃) <i>OU méthoxybenzène</i> 1-chloro-3-méthoxybenzène ((C ₆ H ₄ Cl)-OCH ₃) Toluène ((C ₆ H ₅)-CH ₃) 1,4-diméthylbenzène (CH ₃ -(C ₆ H ₄)-CH ₃) chlorotoluènes (n.i.) MC-toluènes (n.i.) ((C ₆ H ₄ Cl)-CH ₃) DC-toluènes (n.i.) ((C ₆ H ₃ Cl ₂)-CH ₃) TriC-toluènes (n.i.) ((C ₆ H ₂ Cl ₃)-CH ₃) TétraC-toluènes (n.i.) ((C ₆ HCl ₄)-CH ₃) Crésol (n.i.) ((C ₆ H ₄ OH)-CH ₃) 2-crésol ((C ₆ H ₄ OH)-CH ₃) 4-crésol ((C ₆ H ₄ OH)-CH ₃) MC-méthylphénol (n.i.) (C ₇ H ₇ ClO) DC-4-méthylphénol (C ₇ H ₆ Cl ₂ O) 2-chloro-p-hydroquinone (C ₆ H ₅ ClO ₂) 2,5-DC-p-hydroquinone (C ₆ H ₄ Cl ₂ O ₂) DC-éthylbenzène ((C ₆ H ₃ Cl ₂)-C ₂ H ₅) triC-éthylbenzène ((C ₆ H ₂ Cl ₃)-C ₂ H ₅) phényléthyne ((C ₆ H ₅)-C ₂ H) MC-éthynylbenzènes (n.i.) ((C ₆ H ₄ Cl)-C ₂ H) 1-chloro-4-éthynylbenzène ((C ₆ H ₄ Cl)-C ₂ H) DC-éthynylbenzènes (n.i.) ((C ₆ H ₃ Cl ₂)-C ₂ H) triC-éthynylbenzènes (n.i.) ((C ₆ H ₂ Cl ₃)-C ₂ H) éthanoate de phényle (C ₈ H ₈ O ₂) 3-phényl-2-chlorure de propénoyle ((C ₆ H ₅)-C ₃ H ₂ ClO)
5, 10, 11 5, 10, 11 5, 10, 11 5, 10, 11 5, 10, 11, 17, 23, 29 5, 10, 11, 17, 29, 45-48 45-48 45, 47	68 82 96 130 120 154 188 256	Composés furanniques Furanne (C ₄ H ₄ O) 3-méthylfuranne ((C ₄ H ₃ O)-CH ₃) 2-furaldéhyde ((C ₄ H ₃ O)-CHO) <i>OU furfural</i> chlorure de 2-carboxylfuranne ((C ₄ H ₃ O)-CClO) Benzofuranne ((C ₆ H ₄)-(OC ₂ H ₄)) <i>OU coumarone</i> MC-benzofurannes (n.i.) (C ₈ H ₇ ClO) DC-benzofurannes (n.i.) (C ₈ H ₆ Cl ₂ O) tétraC-benzofuranne (n.i.) (C ₈ H ₄ Cl ₄ O)

Tableau III.4 (suite) – Liste des produits identifiés dans les diverses publications étudiées.

Références	M (g/mol)	Familles de produits ciblés
23 5, 10, 11 46, 48 45, 47	116 146 163 212	Composés bicycliques Indène (C ₉ H ₈) 2H-1-benzopyrone (C ₉ H ₆ O ₂) <i>OU coumarine</i> 5-(2-propényl)-1,3-benzodioxole (C ₈ H ₆ -(C ₇ H ₅ O ₂)) Chloro-(phényléthynyl)-benzène ((C ₆ H ₅)-(C ₆ H ₄ Cl)-C ₂ H)
17, 27-29, 34, 36, 38 5, 10, 11 34, 45, 47 36, 38 36, 38 36, 38 27, 28, 34, 36, 38 45-48 45-48 45, 47 45-48 17, 29, 43 43 8, 46, 48 5, 10, 11	154 170 188 188 188 222 256 290 152 186 170 238 238 202	Composés biphényliques Biphényl ((C ₆ H ₅)-(C ₆ H ₅)) 4-hydroxy-1,1'-biphényle ((C ₆ H ₄ OH)-(C ₆ H ₅)) MC-biphényles (n.i.) ((C ₆ H ₄ Cl)-(C ₆ H ₅)) Ortho-chlorobiphényl Méta-chlorobiphényl Para-chlorobiphényl DC-biphényles (n.i.) (C ₁₂ H ₈ Cl ₂) TriC-1,1'-biphényl (n.i.) (C ₁₂ H ₇ Cl ₃) TétraC-1,1'-biphényl (n.i.) (C ₁₂ H ₆ Cl ₄) Biphénylène ((C ₆ H ₄)-(C ₆ H ₄)) MC-biphénylène (n.i.) ((C ₆ H ₃ Cl)-(C ₆ H ₄)) Biphényléther ((C ₆ H ₅)-O-(C ₆ H ₅)) 2,2'-DC-biphényléther (C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O) p,p'-DC-biphényléther (C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O) 4,4'-oxybisphénol (C ₁₂ H ₁₀ O ₃)
19 5, 6, 10, 11, 23, 27, 28, 36-38, 39, 45-49 36-38, 45-48 5, 10, 11, 49 49 45-49 45-48 45-48 46, 48, 36-38 45-48 45-48 46, 48 45, 47 5, 10, 11 5, 10, 11 46, 48 45, 47	128 162 162 162 196 230 264 152 164 198 232 234 158 186 212 280	Composés naphthaléniques Naphtalène (C ₁₀ H ₈) MC-naphtalènes (n.i.) (C ₁₀ H ₇ Cl) 1-chloronaphtalène (C ₁₀ H ₇ Cl) 2-chloronaphtalène (C ₁₀ H ₇ Cl) DC-naphtalènes (n.i.) (C ₁₀ H ₆ Cl ₂) triC-naphtalènes (n.i.) (C ₁₀ H ₅ Cl ₃) tétraC-naphtalènes (n.i.) (C ₁₀ H ₄ Cl ₄) acénaphtalène (C ₁₂ H ₈) MC-dihydronaphtalène (n.i.) (C ₁₀ H ₉ Cl) DC-dihydronaphtalène (n.i.) (C ₁₀ H ₈ Cl ₂) triC-dihydronaphtalène (n.i.) (C ₁₀ H ₇ Cl ₃) triC-tétrahydronaphtalènes (n.i.) (C ₁₀ H ₉ Cl ₃) naphtalène-1,2-dione (C ₁₀ H ₆ O ₂) 2,3-diméthyl-naphtalène-1,2-dione (C ₁₂ H ₁₀ O ₂) DC-naphtol (C ₁₀ H ₇ ClOH) tétraC-naphtol (C ₁₀ H ₅ Cl ₄ OH)
43 43 43	162 196 230	Phénoxyphénols (POPs) POPs ((C ₆ H ₅)-O-(C ₆ H ₄ OH)) MC-POPs (C ₁₂ H ₉ ClO ₂) DC-POPs (C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O ₂)
43 43 43	156 190 224	Dihydroxybiphényles (DOHBs) DOHBs ((C ₆ H ₅)-(C ₆ H ₇)) MC-DOHBs (C ₁₂ H ₁₁ Cl) DC-DOHBs (C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂)
23	168	3 isomères méthylène-bis-phénol ((C ₆ H ₅)-CH ₂ -(C ₆ H ₅))
23 17, 29, 43, 49 5, 10, 11 23, 43, 46, 48 43 34 34 34 34	170 218 196 178 190 228 230 230 230	Composés tricycliques 3 isomères hydroxydibenzofurannes (n.i.) (C ₁₂ H ₁₀ O) MC-dibenzofurannol (C ₁₂ H ₇ ClO ₂) Xanthone (C ₁₃ H ₈ O ₂) Phénanthrène (C ₁₄ H ₁₀) Cyclopentaphénanthrène (C ₁₅ H ₁₀) Triphénylène (C ₁₈ H ₁₂) <i>OU 9-10-benzophénanthrène</i> Chlorotriphénylènes (n.i.) (C ₁₈ H _{11-x} Cl _x) Terphényls (n.i.) ((C ₆ H ₅)-(C ₆ H ₄)-(C ₆ H ₅)) Chloroterphényls (n.i.) (C ₁₈ H _{14-x} Cl _x)

Tableau III.4 (suite) – Liste des produits identifiés dans les diverses publications étudiées.

Références	M (g/mol)	Familles de produits ciblés
2, 43, 49 46, 48 43 2 41	186 220 220 220 322	PCDDs Dibenzodioxine (C ₁₂ H ₁₀ O ₂) Monochlorodibenzodioxines (n.i.) (C ₁₂ H ₉ ClO ₂) 1-MCDD 2-MCDD Tétrachlorodibenzodioxines (n.i.) (C ₁₂ H ₆ Cl ₄ O ₂)
43 2, 23, 43, 49, 17, 29, 46, 48 45-48, 17, 29 2, 43, 49 2, 49 2, 43, 49 2, 43, 49 5, 10, 11, 45-48 2 2 2, 43, 49 2 2, 43, 49 2 2, 43 2, 43, 49 2 2, 43, 49 2 43, 45-48 45-48	170 204 204 204 204 204 238 238 238 238 238 238 238 238 238 238 238 238 238 238 272 306	PCDFs Dibenzofuranne (C ₁₂ H ₁₀ O) Monochlorodibenzofurannes (n.i.) (C ₁₂ H ₉ ClO) 1-MCDF 2-MCDF 3-MCDF 4-MCDF Dichlorodibenzofurannes (n.i.) (C ₁₂ H ₈ Cl ₂ O) 1,4-DCDF 1,6-DCDF 1,7-DCDF 1,8-DCDF 1,9-DCDF 2,6-DCDF 2,7-DCDF 2,8-DCDF 3,6-DCDF 3,7-DCDF 4,6-DCDF Trichlorodibenzofurannes (n.i.) (C ₁₂ H ₇ Cl ₃ O) Tétrachlorodibenzofurannes (n.i.) (C ₁₂ H ₆ Cl ₄ O)
49	218	Composés à plus de trois cycles 3 isomères benzonaphtofurannes (n.i.) (C ₁₆ H ₁₀ O)
20, 21 5, 10, 11 45-48 5, 10, 11 45-48 45, 47 45-48 45, 47 46, 48	46 60 132 156 136 170 204 162	Acides carboxyliques & Esters Acide formique (CH ₂ O ₂) Acide acétique (C ₂ H ₄ O ₂) Diméthylmalonate (C ₅ H ₈ O ₄) Acide chlorobenzoïque (C ₇ H ₅ ClO ₂) Méthylbenzoate (C ₈ H ₈ O ₂) MC-méthylbenzoate (C ₈ H ₇ ClO ₂) DC-méthylbenzoate (C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₂) 3-phényl-2-propénoïque acide méthyl ester (C ₁₀ H ₁₀ O ₂) 3-(2-hydroxyphényl)-méthylpropénoate
45, 47 45, 47 45, 47 46, 48 45, 47 46, 48 46, 48 45, 47 45-48 45, 47 45, 47 46, 48 46, 48 45-48 46, 48 46, 48 5, 10, 11 46, 48 46, 48 45, 47 46, 48	155 121 140 130 192 145 134 170 220 186 152 172 158 196 146 180 246 196 198 252 236 246 186	Composés sans dénomination C ₈ H ₅ (OCH ₃)O ₂ Cl C ₈ H ₁₀ ClO C ₈ H ₁₀ Cl ₂ C ₆ H ₇ OCl C ₇ H ₅ Cl ₃ C ₇ H ₁₀ OCl C ₈ H ₁₃ Cl C ₇ H ₁₀ (OCH ₃)Cl C ₉ H ₇ Cl ₃ C ₉ H ₈ Cl ₂ C ₉ H ₉ Cl C ₉ H ₁₃ OCl C ₉ H ₁₃ Cl C ₁₀ H ₉ ClO C ₁₀ H ₁₀ O C ₁₁ H ₉ Cl ₃ C ₁₀ H ₁₀ (OCH ₃)Cl C ₁₁ H ₁₃ OCl C ₁₁ H ₁₅ ClO C ₁₂ H ₅ Cl ₃ C ₁₃ H ₁₀ Cl ₂ C ₁₄ H ₈ Cl ₂ C ₁₄ H ₁₈

Tableau III.4 (suite) – Liste des produits identifiés dans les diverses publications étudiées.

III.3. ETUDE EN PHASE GAZEUSE

III.3.1. ETUDE EXPERIMENTALE PRELIMINAIRE

La teneur choisie du 2-chlorophénol dans l'air étant relativement faible (1000 ppmV, soit 0,1% ou une richesse de 0,03), l'analyse des produits formés peut s'avérer être une opération délicate. Il s'agit en effet d'analyser, dans un milieu fortement dilué par l'air (99,9%), une gamme très étendue de produits formés en très faible concentration et dont la nature et les masses molaires sont très différentes. De plus, une autre difficulté de ce travail réside dans la quantification des espèces intermédiaires formées dites « lourdes » (à plus de 5 carbones) et notamment des « dioxines ».

Afin d'évaluer l'influence de la température sur la conversion du 2-chlorophénol et pouvoir en choisir le domaine le plus pertinent pour l'identification du plus grand nombre d'espèces intermédiaires formées, nous avons préalablement réalisé l'étude de l'oxydation thermique sous pression atmosphérique entre 300°C et 900°C pour un temps de séjour de 2 secondes. La figure III.1 représente la courbe de disparition du 2-chlorophénol dans les conditions opératoires retenues, avec les écart-types correspondant aux incertitudes de mesures.

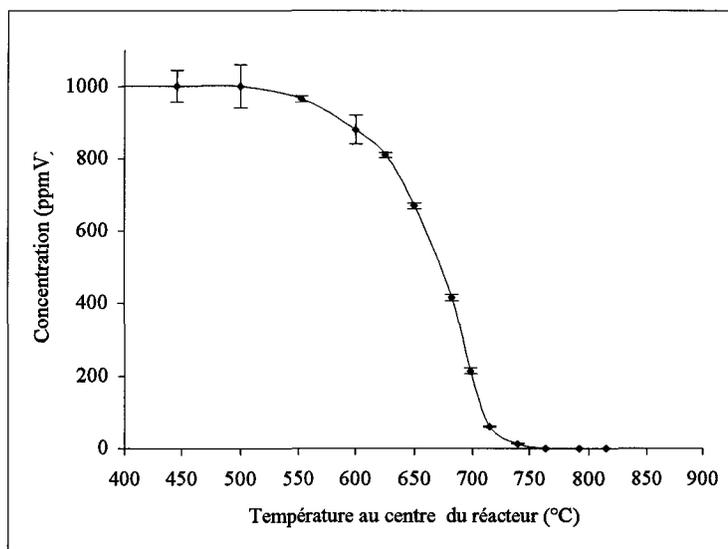


Figure III.1 – Profil de dégradation du 2-chlorophénol en fonction de la température pour un temps de séjour de 2 secondes.

On constate que, dans ces conditions opératoires, le 2-chlorophénol est thermiquement stable (aucune dégradation n'est observée) jusqu'à 500°C environ. Au-delà de cette température, la consommation du 2-chlorophénol s'amorce. Elle atteint environ 12% ($\pm 4,7\%$) à 600°C, 75% ($\pm 0,9\%$) vers 695°C, et environ 95% ($\pm 0,1\%$) vers 718°C. Dans nos conditions expérimentales, une température supérieure à 815°C est nécessaire pour détruire totalement le 2-chlorophénol ainsi que toutes les espèces organiques générées, comme on peut le constater sur la figure III.53 de l'annexe A représentant les chromatogrammes de l'évolution de la dégradation thermique du 2-chlorophénol en fonction de la température pour le temps de séjour de 2 secondes.

En incinération, il convient de calculer les températures correspondant à une destruction de 99% et de 99,99% du composé initial pour un temps de séjour de deux secondes (temps de séjour généralement considéré dans les textes réglementaires). Ces températures sont notées $T_{99/2}$ et $T_{99,99/2}$. Dans le cadre du programme d'étude sur la stabilité thermique de divers composés organiques lancé en 1982, un classement d'incinérabilité a été publié par l'équipe de *Dellinger B. et coll.* ^[9] sur 20 composés, puis par l'équipe de *Taylor P.H.* ^[42] sur 320 composés. Pour le chlorobenzène, *Dellinger B. et coll.* ^[9] ont trouvé une $T_{99/2}$ de 710°C et une $T_{99,99/2}$ de 780°C en travaillant à une concentration de 10 ppmV dans l'air. *Lee et coll.* ^[26] en 1982 ont proposé une corrélation permettant de calculer les conditions requises pour détruire certains composés (cf annexe B). Les températures étant exprimées en degrés Fahrenheit dans ces corrélations, *Klaeyle M.* ^[25] en 1993 en a présenté une forme modifiée dans les annexes de sa thèse, permettant d'exprimer les température en degrés Celsius. Ainsi par le calcul, on obtient pour le chlorobenzène une $T_{99/2}$ de 782°C et une $T_{99,99/2}$ de 799°C. Expérimentalement lors de l'oxydation thermique de 1000 ppmV de chlorobenzène dans l'air ^[5,10,11], nous avons obtenu une $T_{99/2}$ de 720°C et une $T_{99,99/2}$ de 725°C. Les calculs surestiment de 70°C environ les valeurs obtenues par l'expérience.

En ce qui concerne le 2-chlorophénol, les calculs nous donnent une $T_{99/2}$ de 697°C et une $T_{99,99/2}$ de 715°C, alors qu'expérimentalement on obtient une $T_{99/2}$ de 745°C et une $T_{99,99/2}$ de 815°C. Pour le 2-chlorophénol, les calculs sous-estiment les valeurs de 50 à 100°C.

Cette étude préliminaire permet également de mettre en évidence la nature des diverses espèces engendrées lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol. Parmi les produits observés, on note :

- des espèces inorganiques, comme les oxydes de carbone (dosés par infra-rouge), et bien-entendu, l'eau et le chlorure d'hydrogène (HCl) (non dosés). En tant que produits d'oxydation de composés hydrocarbonés chlorés, CO et CO₂ sont les produits majoritaires.
- de nombreuses espèces organiques, dont l'identification est assurée par l'emploi de la technique de la chromatographie en phase gazeuse sur colonnes capillaires équipée d'une détection par spectrométrie de masse (C.P.G./S.M.). Leur séparation et leur quantification sont menées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé de colonnes capillaires et d'un détecteur à ionisation de flamme. Ils sont à la fois les plus nombreux et les plus abondants à une température de 676°C (pour le temps de séjour étudié de 2 secondes).

III.3.1.a. Identification des produits organiques formés

Comme il est préférable de se placer dans des conditions de température où les produits intermédiaires sont à la fois les plus nombreux et les plus abondants, l'identification des divers composés intermédiaires formés lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol à un temps de séjour de 2 secondes, a été réalisée pour une température proche de 676°C, à 680°C. Le protocole expérimental suivi pour réaliser cette opération est celui mentionné au paragraphe II.3.2.a.1. du chapitre sur les méthodes expérimentales. Les effluents gazeux ont été accumulés pendant 7 heures, puis dissous dans du dichlorométhane. La solution obtenue présentant quelques agrégats, nous en avons repris une fraction par un alcool. Les deux solutions ont été utilisées pour l'identification systématique des pics chromatographiques caractérisant les divers produits formés.

L'alcool choisi dans un premier temps, était le méthanol. Ayant constaté que des interactions se produisaient entre certains produits générés et le méthanol, nous avons décidé de recommencer toute l'opération en utilisant cette fois-ci de l'éthanol pour renforcer la dissolution de tous les produits collectés.

Les figures III.2 et III.3 fournissent un exemple de chromatogramme obtenu lors de la reprise du condensat des effluents par le dichlorométhane. Il est à noter que les pics de la 2H-pyran-2-one, du 2-chlorophénol, du benzofuranne et du phénol n'apparaissent 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. Nous avons volontairement évité leur détection.

On constate que l'oxydation thermique du 2-chlorophénol génère au moins une cinquantaine de produits organiques.

Tous les produits observés n'ont pas pu être identifiés avec certitude.

Les composés en bleu sont une partie des composés qui ont été détectés en ligne et pour lesquels une étude quantitative a été réalisée.

Les **composés en gras et non en italique** sont ceux dont le pourcentage de reconnaissance du pic est supérieur ou égal à 90% par rapport à la proposition de la bibliothèque. De plus, l'identification est certaine car la concordance des temps de rétention a été vérifiée par l'injection du produit commercial disponible. Les composés en bleu sont ceux qui ont fait l'objet d'une étude quantitative.

Les **composés en gras et en italique** sont ceux dont le pourcentage de reconnaissance du pic est supérieur ou égal à 90% par rapport à la proposition de la bibliothèque. Pour ces valeurs, on peut considérer que l'identification est bonne. Leur proposition n'a pas pu être validée par l'injection du produit correspondant car il n'était pas disponible commercialement.

Les composés non gras et non en italique sont ceux dont le pourcentage de reconnaissance du pic est inférieur à 90% par rapport à la proposition de la bibliothèque, mais qui ont été confirmés par le dépouillement du spectre de masse expérimental. Néanmoins, il peut subsister un doute. Ce doute peut être levé en vérifiant la concordance des temps de rétention avec le produit pur correspondant, à condition toutefois de pouvoir en disposer.

Les **composés en italique et non gras** sont ceux dont le pourcentage est supérieur à 90% mais pour lesquels il peut s'agir d'isomères de ces molécules. Là aussi, l'injection du produit pur correspondant devrait ou non conforter les propositions d'identification effectuées.

La nature des produits identifiés nous conduit aux remarques suivantes :

- les produits non condensables (produits gazeux qui ne se sont pas condensés sous nos conditions de manipulation) n'apparaissent pas sur le chromatogramme.

- les produits de masse molaire plus faible que celle du 2-chlorophénol sont au nombre de treize, quatre comportent moins de 6 atomes de carbone. Ces produits sont beaucoup moins nombreux que les produits de masse molaire plus élevée résultant de réactions d'addition (6 à 12 atomes de carbone). Un produit a la même masse molaire que le 2-chlorophénol, trente et un ont une masse molaire plus élevée.
- d'autres composés précurseurs aux formules proches des PCDD/Fs sont présents, comme le benzofuranne, divers aldéhydes benzéniques, divers chlorophénols (di-, et tri-substitués), et des chlorobenzofurannes.
- les hauteurs des pics observés sur les chromatogrammes (figures III.2 et III.3) suggèrent, que le 4-cyclopentène-1,3-dione, le phénol, le 2H-pyran-2-one, le 2-chlorophénol, le benzofuranne, le 2,4-dichlorophénol, le 2,6-dichlorophénol, le 2-chlorohydroquinone et le 2,4,6-trichlorophénol, sont les composés condensables majoritaires de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol à 680°C et 2 secondes.
- il existe de nombreux composés comportant un noyau benzénique plus ou moins substitué par des atomes de chlore (de 1 à 5) et/ou des groupements hydroxyle (de 1 à 2) et/ou divers groupements alcoyle.
- on a également détecté des espèces comportant deux noyaux benzéniques : des dibenzo-p-dioxines mono et non chlorées, des dibenzo-p-furannes di et non chlorés, un monochlorofluorène, une fluorénone, la xanthone, une espèce comportant trois noyaux benzéniques : la fluoranthène, et des composés aux structures voisines. En ce qui concerne l'identification de l'isomère dibenzofuranne dichloré, il est à noter que notre bibliothèque de spectres de masse ne possède en référence que le spectre du 2,8-dichlorodibenzofuranne. Certes nous avons injecté ce composé, mais nous ne pouvons omettre la possibilité qu'un autre isomère DCDFs sorte au même temps de rétention pour la programmation de température choisie.

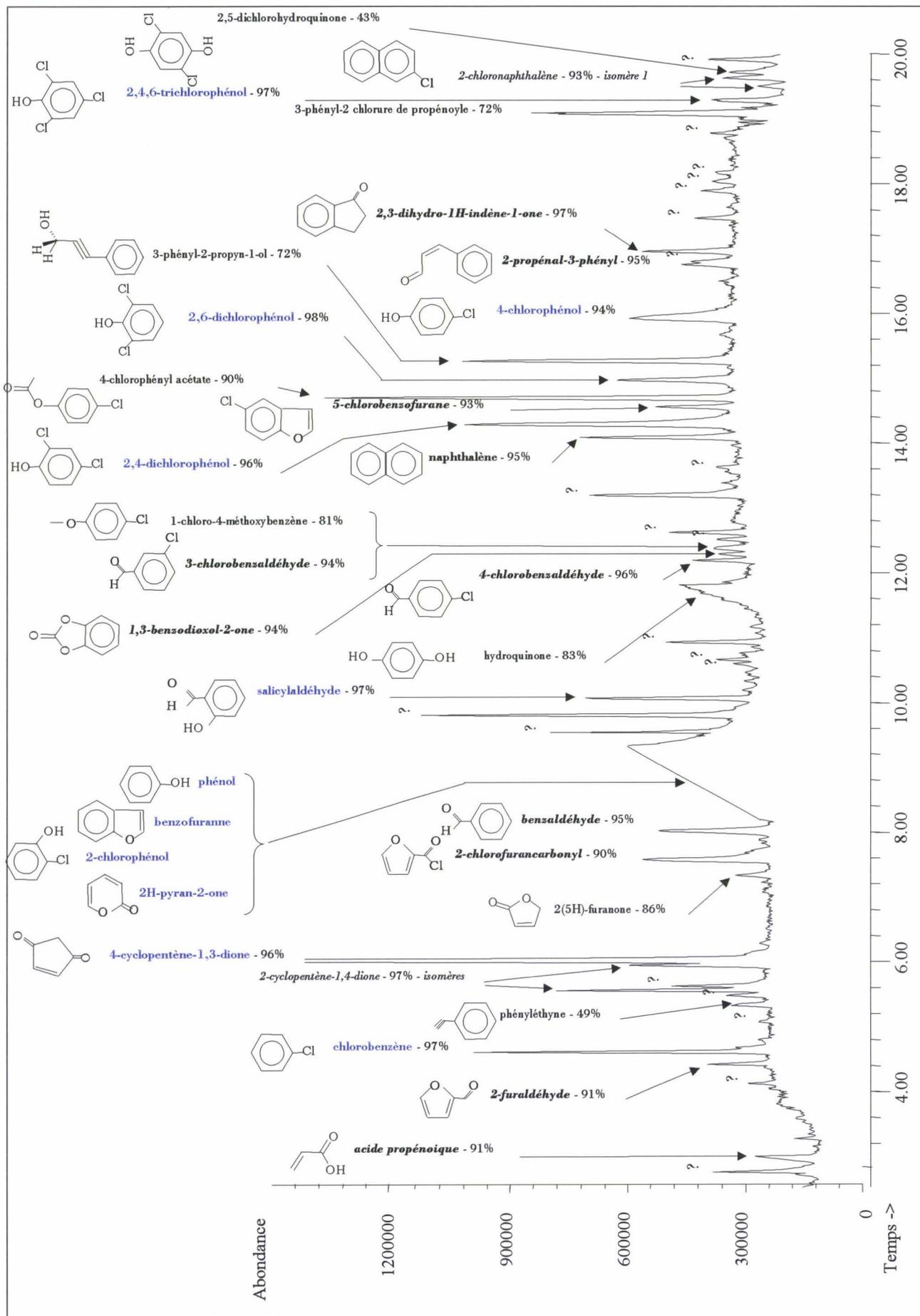


Figure III.2 - Chromatogramme de CPG/SM : 0,5 µl du condensat des produits intermédiaires, accumulés pendant 7 h, issus de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol à 680°C et 2 s, dissous dans du DCM - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min - (1ère partie).

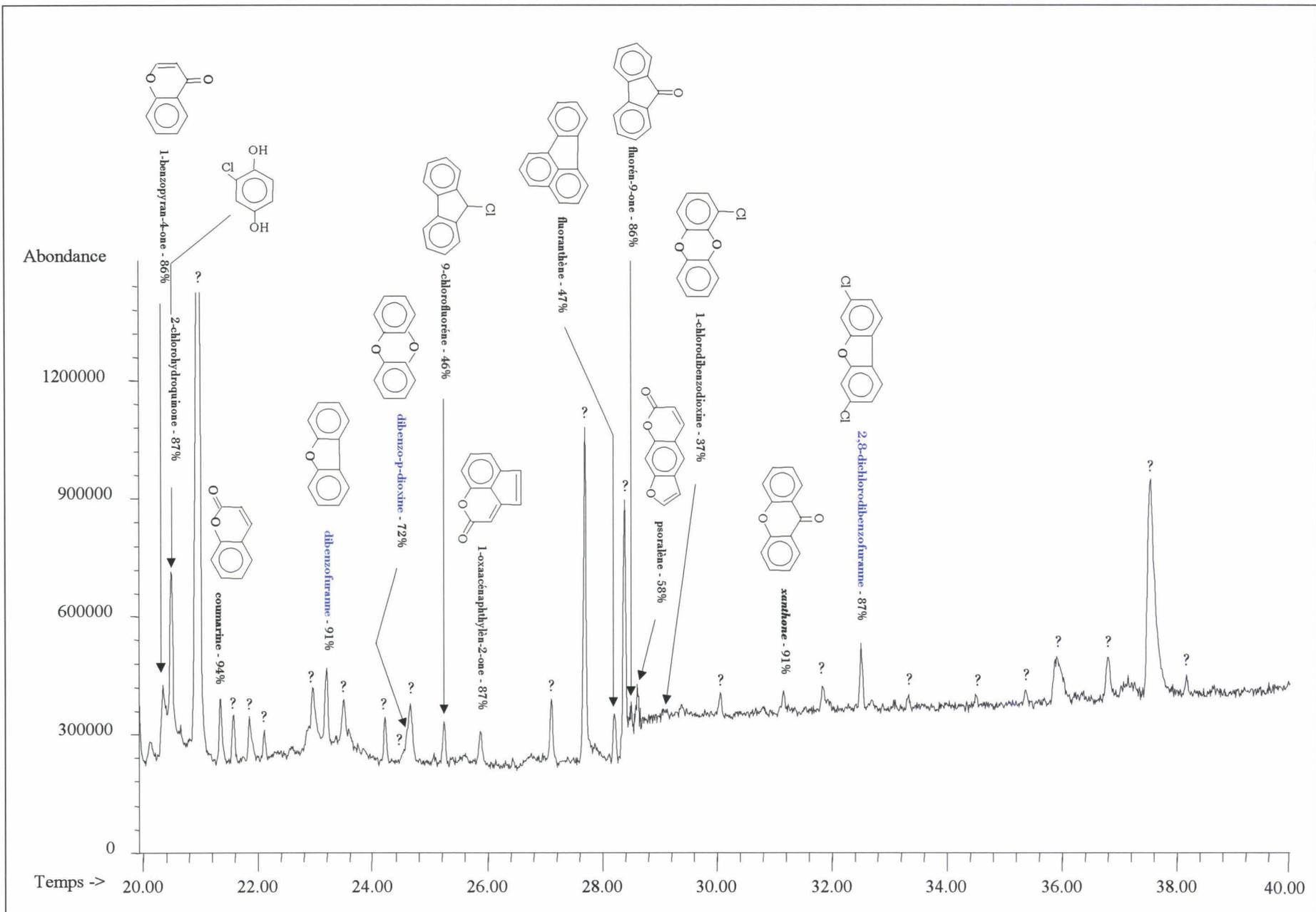


Figure III.3 - Chromatogramme de CPG/SM : 0,5 µl du condensat des produits intermédiaires, accumulés pendant 7 h, issus de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol à 680°C et 2 s, dissous dans du DCM - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min - (2nd partie).

Précédemment dans le tableau III.4, nous avons souligné par un jeu de couleurs les produits identifiés lors de notre étude qui ont été analysés dans d'autres travaux. Nombre de ces composés ont été détectés lors de diverses études comme celles portant sur la pyrolyse ou l'oxydation du chlorobenzène [27, 28, 34, 36-38 et 5, 10, 11, 30, 34 respectivement] (CB) ou du phénol [2, 23, 43 et 23 respectivement], la pyrolyse d'un monochlorophénol [2, 43, 49] (CP), ou encore l'oxydation du 1,2-dichlorobenzène seul [45, 47] ou mélangé à un monochlorophénol [46, 48], ou d'un mélange phénol et chlorobenzène [17, 29]. Nous avons établi un tableau (III.5) listant pour un composé donné, les différents types d'études signalant sa formation. Il est à noter que nous avons observé l'isomère 2,8-dichlorodibenzofuranne par injection du composé, alors que *Weber R. et coll.* [43, 44] et *Yang Y. et coll.* [34] ont détecté l'isomère 4,6- lors de la combustion du 2-chlorophénol. Nous n'avons pas pu vérifier ce fait car nous n'avons pu disposer du standard 4,6-DCDF.

PRODUIT OBTENU	Oxydation CB	Pyrolyse CB	Flamme air et CB	Pyrolyse CP	Pyrolyse phénol	Oxydation phénol	Oxydation 1,2-diCB	Oxydation CP + CB	Oxydation CP+ 1,2-diCB
chlorobenzène	◇			◇			◇	◇	◇
benzaldéhyde	◇				◇	◇			
2-chlorophénol	◇		◇		◇	◇		◇	
benzofuranne	◇				◇	◇		◇	
phénol	◇	◇	◇	◇					
naphthalène	◇	◇	◇	◇	◇	◇	◇		◇
4-chlorophénol	◇		◇		◇	◇		◇	
phényléthyne			◇				◇		◇
dibenzofuranne				◇	◇	◇		◇	◇
dibenzodioxine				◇				◇	
1-MCDD				◇					
2,8-DCDF				◇					

Tableau III.5 – Liste des différents types d'études (CB : chlorobenzène, CP : chlorophénol).

D'autres produits n'ont été identifiés que lors de l'oxydation thermique du chlorobenzène à 0,1% dans l'air sous 2 secondes [5, 10, 11]: le 2-furaldéhyde, le 2-chlorofurancarboxyl, la 2H-pyran-2-one, la salicyaldéhyde, le 2,4-dichlorophénol, le 2,4,6-trichlorophénol, le 1- et le 2-chloronaphthalène, le 2,5-dichlorohydroquinone, le 2-chlorohydroquinone, la coumarine, la xanthone.

Parmi les études que nous avons relevées, 17 composés n'y ont pas été détectés : l'acide propénoïque, la 4-cyclopentène-1,3-dione et ses isomères, l'hydroquinone, la 1,3-benzodioxol-2-one, le 4-chlorophényl acétate, le 2,6-dichlorophénol, le 3-phényl-2-propyn-1-ol, le 2-propenal-3-phényl, la 2,3-dihydro-1H-indène-1-one, le 3-phényl-2 chlorure de propénoyle, le 9-chlorofluorène, la 1-oxaacénaphtylène-2-one, le fluoranthène, le fluorène-9-one, et le psoralène.

Certains composés, ont été relevés dans ces études sous une autre forme isomérique : le 3- et le 4- chlorobenzaldéhyde, le 1-chloro-4-méthoxybenzène, et le 5-chlorobenzofuranne.

Une remarque supplémentaire doit être apportée à nos résultats sur les traces identifiées par spectrométrie de masse.

Les agrégats présents dans la solution composée du condensat des effluents gazeux repris par du dichlorométhane, ont été dissous par l'ajout de méthanol ou d'éthanol. L'examen des chromatogrammes de ces solutions révèle l'apparition de nouveaux pics chromatographiques par rapport aux chromatogrammes des solutions obtenues en utilisant le dichlorométhane comme solvant. Les différences observées entre les chromatogrammes suggèrent des interactions de produits de réaction avec les solvants hydroxylés (réaction d'estérification). Les tableaux III.6 à III.8 ci-dessous, regroupent la nature des nouveaux produits identifiés par C.P.G./S.M. lors de l'ajout de méthanol ou d'éthanol comme solvant, ainsi que les espèces précurseurs que nous pensons être réellement générées dans le réacteur.

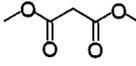
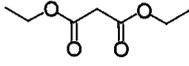
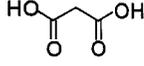
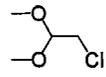
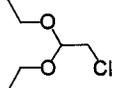
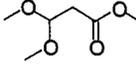
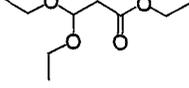
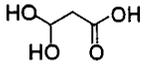
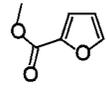
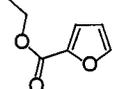
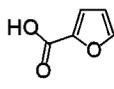
Solvant utilisé		Espèces précurseurs potentiellement formées dans le réacteur.
méthanol	éthanol	
Diméthylmalonate 	Diéthylmalonate 	Acide malonique 
2-chloro-1,1-diméthoxyéthane 	2-chloro-1,1-diéthoxyéthane 	Chlorodiéthanol 
Méthyl-3,3-diméthoxypropionate 	éthyl-3,3-diéthoxypropionate 	Acide propanoïque-3,3-diol 
Méthyl-2-furoate 	Ethyl-2-furoate 	Acide 2-furoïque 

Tableau III.6 – Etude comparative des nouvelles espèces détectées dans le condensat suivant le solvant utilisé – Propositions sur la nature des espèces réellement générées dans le réacteur.

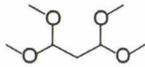
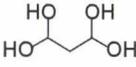
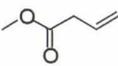
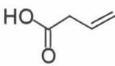
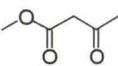
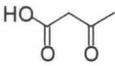
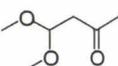
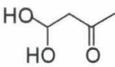
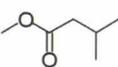
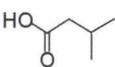
Solvant utilisé : le méthanol	Espèces précurseurs potentiellement formées dans le réacteur.
1,1,3,3-tétraméthoxypropane 	
Méthyl-vinylacétate 	Acide 3-buténoïque 
Méthyl-acétoacétate 	
4,4-diméthoxy-2-butanone 	
Méthyl-isovalérate 	Acide isovalérique 

Tableau III.7 – Nouvelles espèces détectées dans le condensat dissous par le méthanol – Propositions sur la nature des espèces réellement générées dans le réacteur.

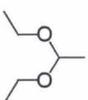
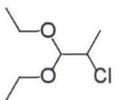
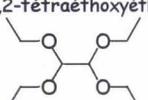
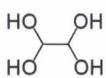
Solvant utilisé : l'éthanol	Espèces précurseurs potentiellement formées dans le réacteur.
1,1-diéthoxyéthane 	Ethanediol 
2-chloro-1,1-diéthoxypropane 	2-chloro-1,1-propanediol 
1,1,2,2-tétraéthoxyéthane 	

Tableau III.8 – Nouvelles espèces détectées dans le condensat dissous par l'éthanol – Propositions sur la nature des espèces réellement générées dans le réacteur.

III.3.1.b. Quantification des produits organiques formés

Le montage en ligne du chromatographe utilisé permet l'analyse directe de la composition des effluents gazeux émis en fonction de la température et du temps de séjour. Il existe par ailleurs des artefacts d'analyse, obtenus lors de la reprise des produits condensés par un solvant. Ces conditions opératoires ne permettent toutefois que l'analyse des produits les plus abondants.

III.3.1.b.1. Nature des composés

Nous avons ainsi réalisé la séparation et l'identification de 22 espèces organiques « lourdes ». La figure III.4 représente un exemple de chromatogramme obtenu lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol à 676°C et 2 secondes. Le tableau III.9 définit les correspondances entre chaque numéro de pic et la proposition de nom et de formule développée du composé identifié par comparaison du temps de rétention avec le temps de rétention du produit injecté à la seringue.

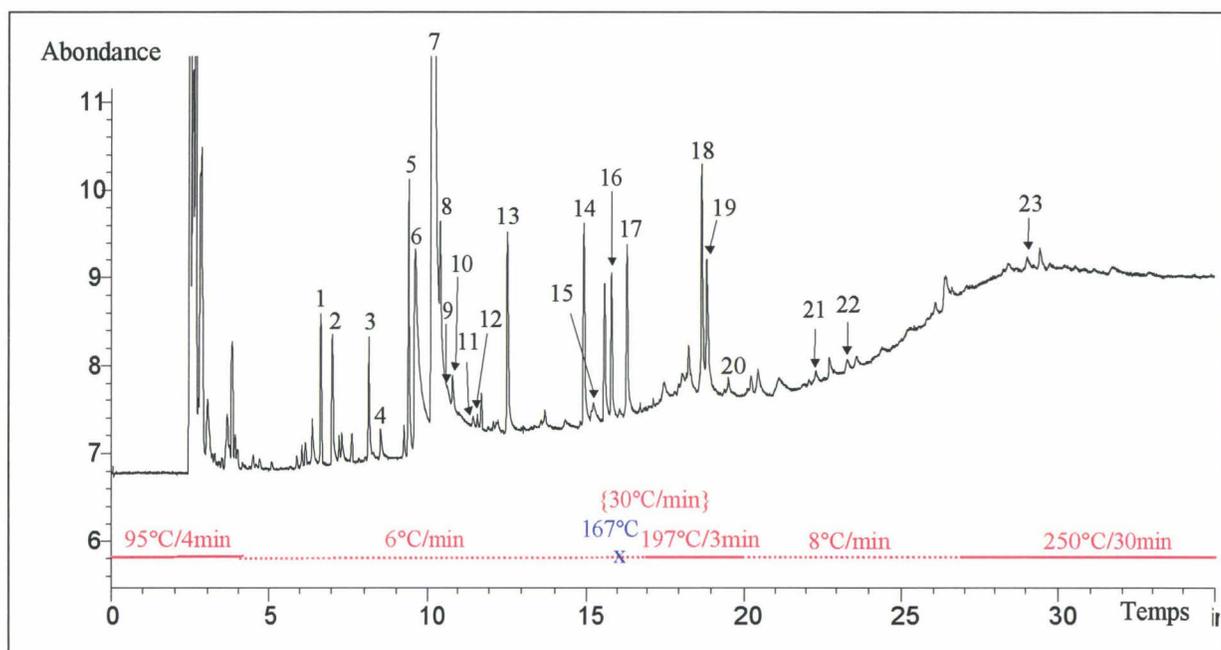


Figure III.4 – Exemple de chromatogramme obtenu en ligne lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol à 676°C et 2 s.

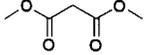
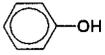
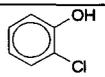
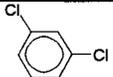
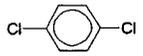
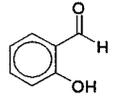
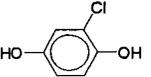
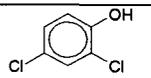
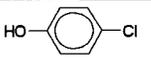
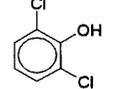
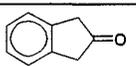
Numéro	Nom proposé	Formule développée	Etat (P,T ambiante)	M (g/mol)
1	chlorobenzène		liquide	112
2	4-cyclopentène-1,3-dione		solide	98
3	diméthylmalonate		liquide	132
4	hydroquinone		solide	110
5	phénol		solide	94
6	2H-pyran-2-one		liquide	96
7	2-chlorophénol		liquide	128
8	benzofuranne		liquide	118
9	1,3-dichlorobenzène		liquide	146
10	1,4-dichlorobenzène		solide	146
11	1,2-dichlorobenzène		liquide	146
12	2-salisaldéhyde		liquide	122
13	2-chlorohydroquinone		solide	144
14	2,4-dichlorophénol		solide	162
15	4-chlorophénol		solide	128
16	2,6-dichlorophénol		solide	162
17	2-indanone		solide	132

Tableau III.9 – Composés identifiés par injection, sur le C.G. HP 6890.

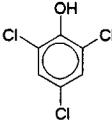
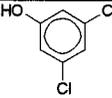
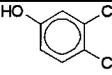
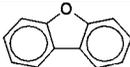
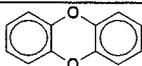
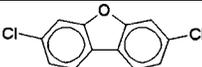
Numéro	Nom proposé	Formule développée	Etat (P,T ambiante)	M (g/mol)
18	2,4,6-trichlorophénol		solide	196
19	3,5-dichlorophénol		solide	162
20	3,4-dichlorophénol		solide	162
21	dibenzofuranne		solide	168
22	dibenzo-p-dioxine		solide	184
23	2,8-dichlorodibenzofuranne		solide	236

Tableau III.9 (suite) – Composés identifiés par injection, sur le C.G. HP 6890.

Néanmoins, nous émettons certaines réserves sur le pic en position 3, identifié comme étant le diméthylmalonate par injection du produit pur. En effet le diméthylmalonate étant un composé important, il devrait être retrouvé dans les produits accumulés par pièges froids et injectés au C.P.G./S.M.. Or comme il a été mentionné au précédent paragraphe dans la fraction recueillie dans du dichlorométhane, le diméthylmalonate est absent du chromatogramme. Ce n'est que lorsque la fraction est mélangée à du méthanol, qu'on le détecte, mais il s'agirait en fait de l'acide correspondant, l'acide malonique. Il est évident que l'injection de l'acide malonique ne donnerait pas le même temps de rétention que son ester, c'est-à-dire la position 3. Nous avons suspecté le benzaldéhyde, mais il ne s'agit pas non plus de ce composé. Il s'en suit que nous ne pouvons pas certifier la nature du pic n°3.

III.3.1.b.2. Etalonnage des composés

L'étalonnage des composés identifiés a été réalisé à l'aide d'une méthode absolue, permettant de respecter autant que possible notre protocole opératoire. Pour mettre en œuvre cette méthode, nous avons utilisé la technique du pousse-seringue. Elle a été décrite plus amplement au chapitre précédent, dans le paragraphe II.3.2.b.2.

La nature même des composés à quantifier nous a posé quelques problèmes. En effet, ceux-ci sont soit solides soit liquides à température et pression ambiantes.

Des mélanges liquides-étalons ont donc été réalisés en solubilisant les composés dans de l'éthanol, du dichlorométhane ou de l'isooctane (étalonnage des polychloro-dibenzo-p-dioxines et -dibenzofurannes (PCDD/Fs)), dans des proportions aussi voisines que possible de celles présentées par les effluents gazeux en sortie du réacteur.

A chaque vitesse imposée au pousse-seringue correspond une concentration donnée en divers constituants du mélange. Pour un même mélange, on procède de deux à six injections par concentration désirée. Quatre à six concentrations sont utilisées par courbe de calibrage. On moyenne les valeurs obtenues. Les pentes des droites obtenues (figures III.54 à III.75, en annexe C) définissent les coefficients de réponse du détecteur à ionisation de flamme pour les différents composés analysés dans les conditions opératoires utilisées. Les valeurs sur les courbes sont données avec les écart-types correspondant aux incertitudes de mesures. Sur ces figures, les écart-types sont d'autant plus importants, que le nombre de mesures pris en compte est restreint.

III.3.2. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES PRODUITS EN FONCTION DE DIVERS PARAMETRES

III.3.2.a. Conditions paramétriques de l'étude

L'étude préliminaire précédemment entreprise nous a permis d'avoir un aperçu global de l'influence de la température sur la conversion du 2-chlorophénol lors de son oxydation par l'oxygène de l'air. Afin d'obtenir des renseignements sur l'ordre de formation des produits, nous avons complété ces résultats en examinant l'évolution de la concentration des 25 espèces identifiées non seulement en fonction de la température mais aussi du temps de séjour. Ainsi nous tenterons de déterminer les principales voies réactionnelles régissant l'oxydation du 2-chlorophénol dans l'air.

Une moyenne de cinq à six prélèvements est effectuée à seize températures différentes pour chaque temps de séjour, quatorze pour le temps de séjour de 1,2 seconde en raison des contraintes expérimentales (cf. le paragraphe II.1.1.d.2.).

Les conditions expérimentales employées sont les suivantes :

- Mélange : 1000 ppmV réel de C₆H₄ClOH/air synthétique (N₂/O₂ 80/20),
- Pression : 1 atm,
- Température : 300 à 900°C,
- Temps de séjour : 2 s, puis 1,2 s et 3 s.

III.3.2.b. Disparition du 2-chlorophénol

Sur la figure III.5, nous avons représenté les courbes de disparition du 2-chlorophénol en fonction de la température pour les trois temps de séjour étudiés soit 1,2 seconde, 2 secondes et 3 secondes, avec les écart-types correspondant aux incertitudes de mesure.

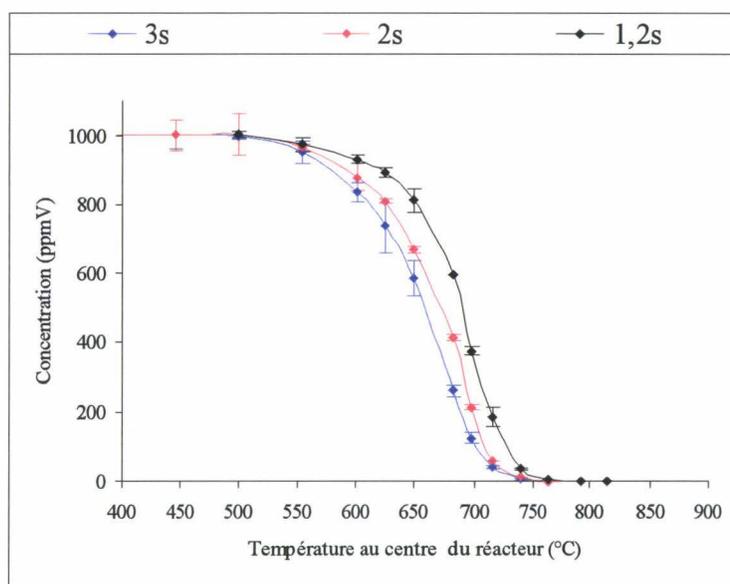


Figure III.5 – Profils de dégradation du 2-chlorophénol en fonction de la température pour les trois temps de séjour étudiés.

Ces courbes nous permettent de souligner l'influence du temps de séjour sur la dégradation thermique du 2-chlorophénol : plus le temps de séjour est long, plus la consommation du 2-chlorophénol est élevée à une température donnée.

On constate que dans ces conditions opératoires, le 2-chlorophénol est thermiquement stable (aucune dégradation n'est observée) jusqu'à 500°C, pour les trois temps de séjour. Puis la consommation du 2-chlorophénol s'amorce. A 600°C, elle atteint environ 7,5% ($\pm 1,2\%$)

pour un temps de séjour de 1,2 seconde, et respectivement environ 12% ($\pm 4,6\%$) et 16,5% ($\pm 2,7\%$) pour 2 secondes et 3 secondes. Ensuite, elle s'accroît considérablement en fonction de la température, jusqu'à 740°C pour 1,2 seconde, 715°C pour 2 secondes et 705°C pour 3 secondes. Pour un temps de séjour de 1,2 seconde, environ 75% du 2-chlorophénol sont consommés à 705°C, alors que pour 2 secondes il faut une température d'environ 695°C et pour 3 secondes une température d'environ 685°C. De même, pour atteindre une consommation d'environ 95%, la température approche 735°C pour 1,2 seconde, 718°C pour 2 secondes et 713°C pour 3 secondes. Dans nos conditions expérimentales, une température supérieure à 815°C aux trois temps de séjour est nécessaire pour détruire totalement le 2-chlorophénol.

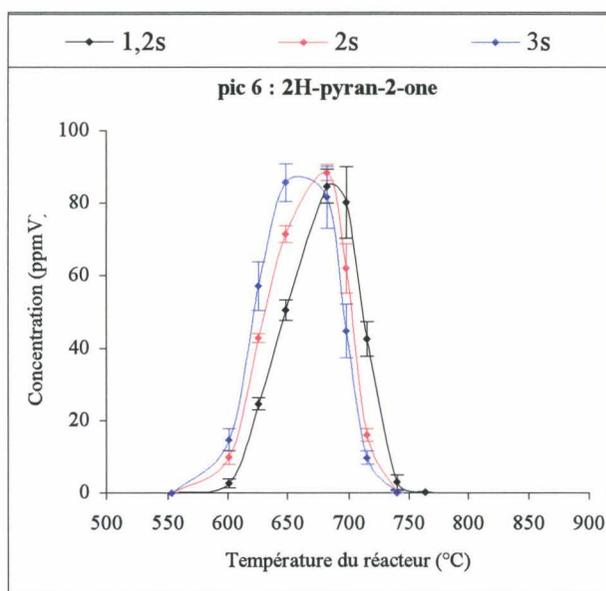
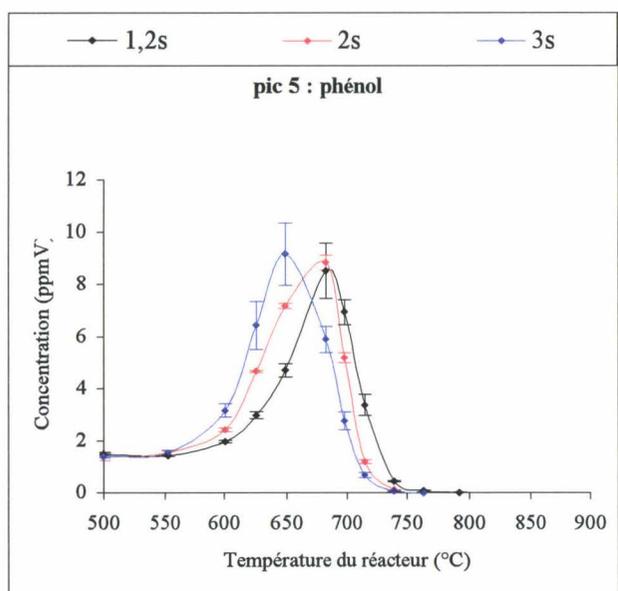
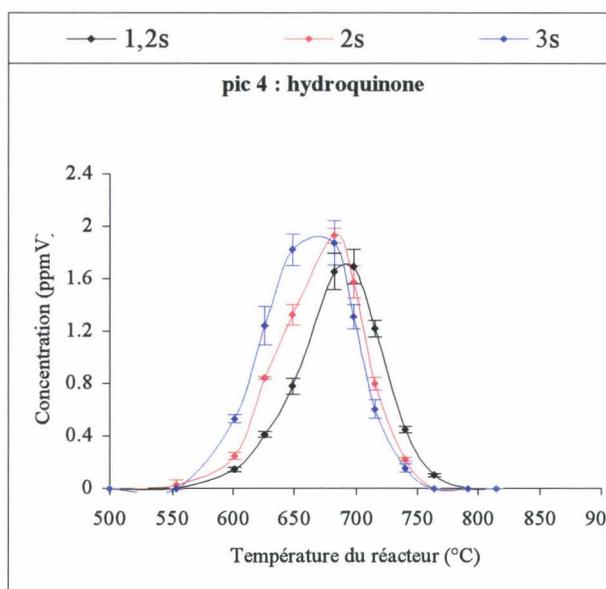
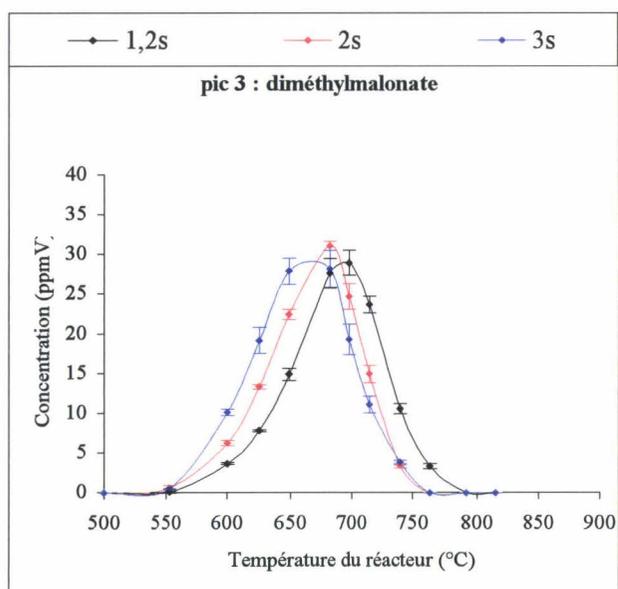
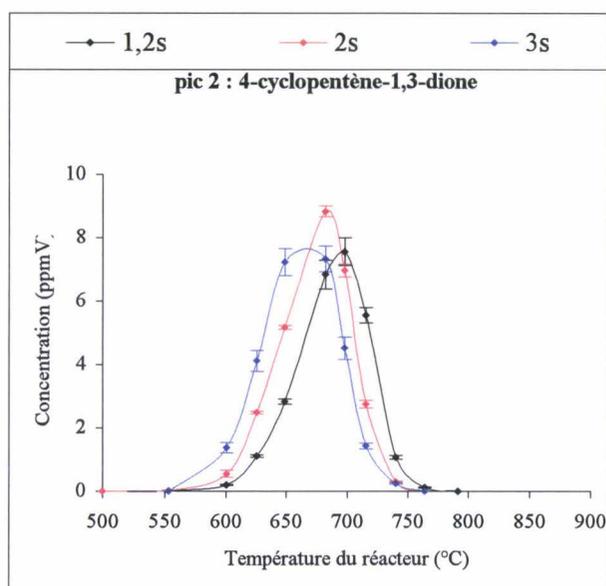
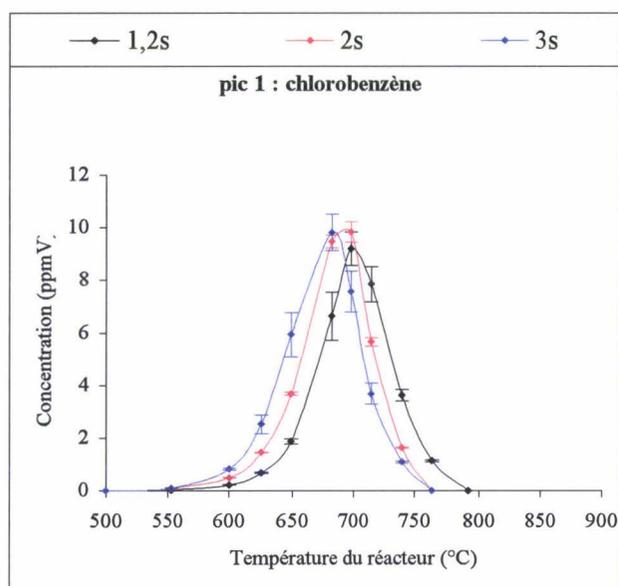
III.3.2.c. Profils de concentration des composés organiques identifiés

Les figures III.6 à III.27 présentent la distribution des 22 produits intermédiaires dosés en fonction des deux paramètres étudiés. Sur ces figures, les profils de concentration des composés identifiés sont donnés avec les écart-types correspondants aux incertitudes de mesures.

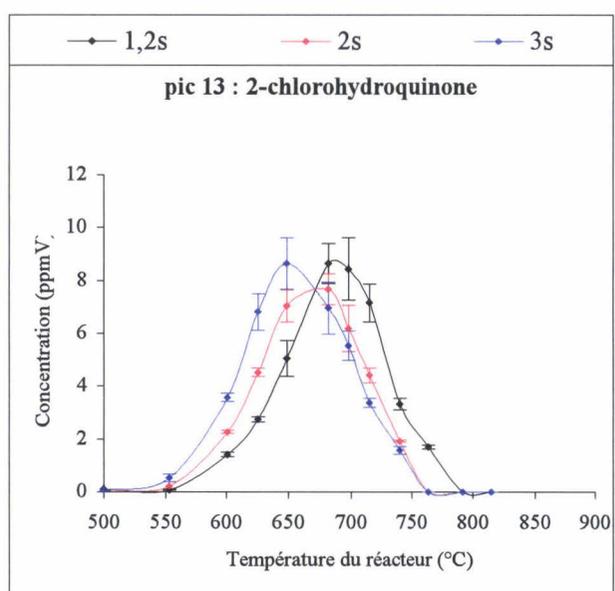
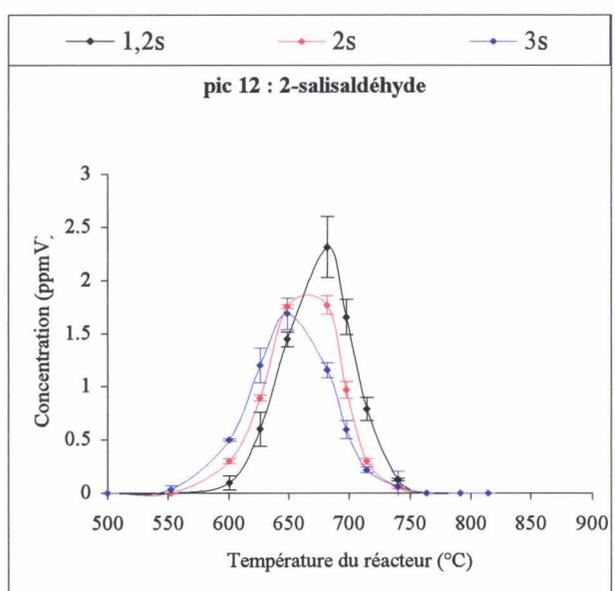
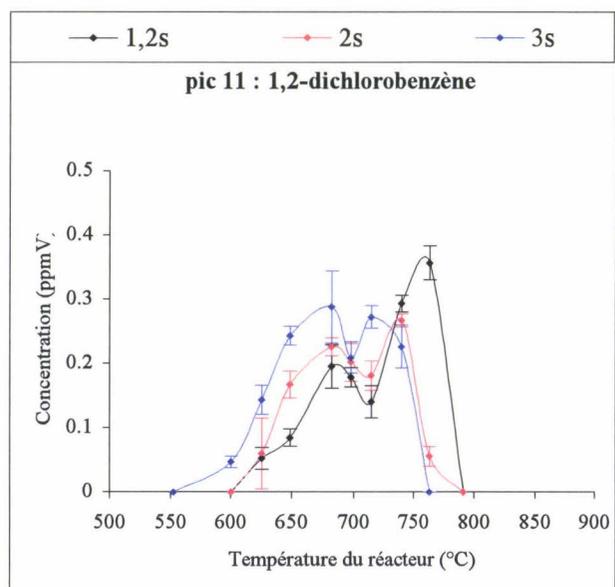
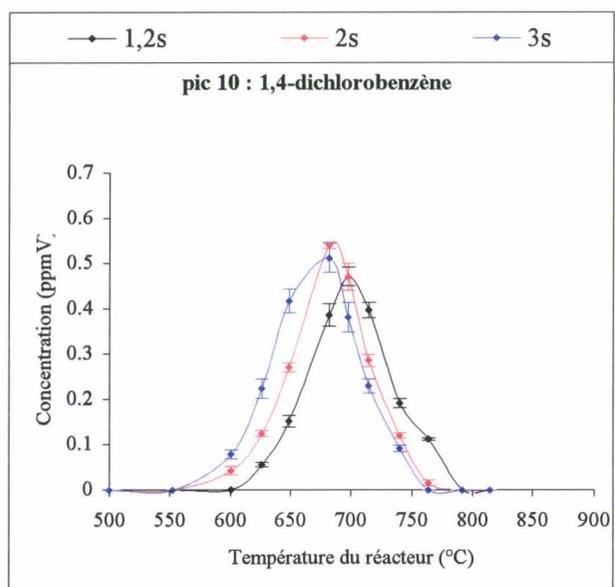
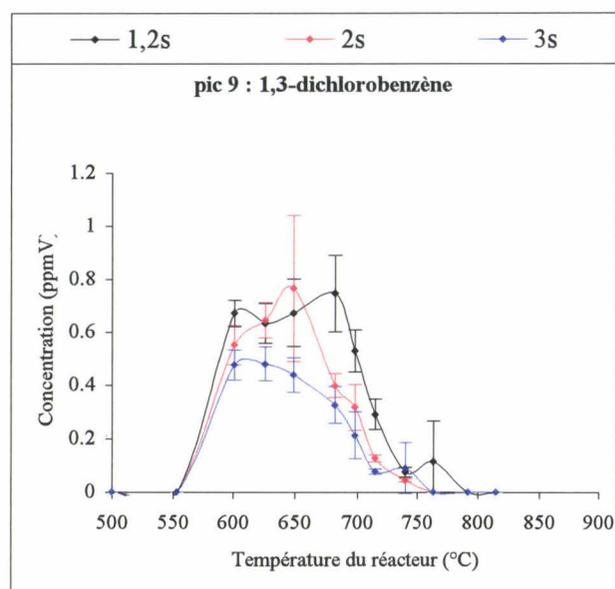
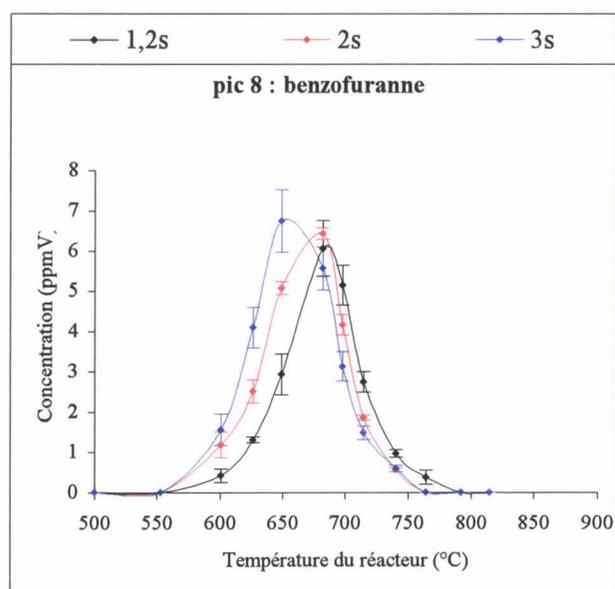
Un premier examen de ces profils de concentration, montre que le phénol, la 2-chlorohydroquinone, le 2,4-dichlorophénol, le 4-chlorophénol et le 2,6-dichlorophénol présentent une concentration non nulle à 500°C alors que le 2-chlorophénol n'est pas encore dégradé. Ceci peut paraître surprenant mais s'explique par la composition initiale du 2-chlorophénol employé pour notre étude. En effet, comme nous l'avons mentionné au précédent chapitre (paragraphe II.1.1.a.), le 2-chlorophénol utilisé contient d'autres composés en concentration plus ou moins faible. Sa composition a été précédemment consignée au chapitre II dans le tableau II.1 que nous rappelons ci-dessous :

<i>Composé</i>	<i>Teneur en %</i>
2-chlorophénol	99,698 %
phénol	0,141 %
2-chlorohydroquinone	0,009 %
2,4-dichlorophénol	0,128 %
4-chlorophénol	0,003 %
2,6-dichlorophénol	0,021 %

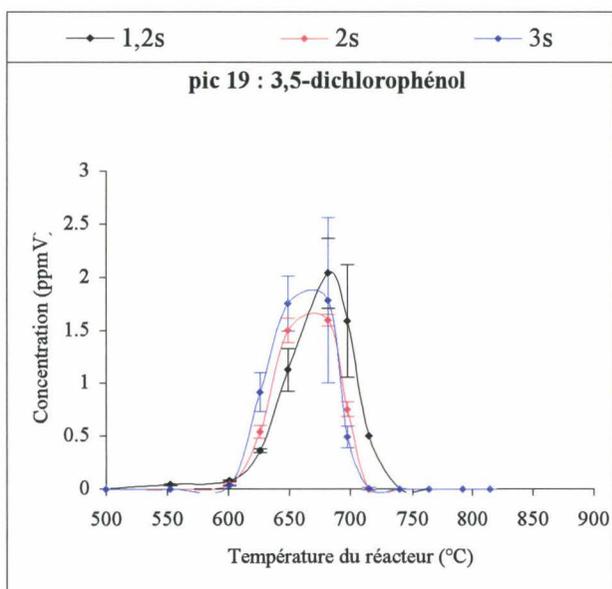
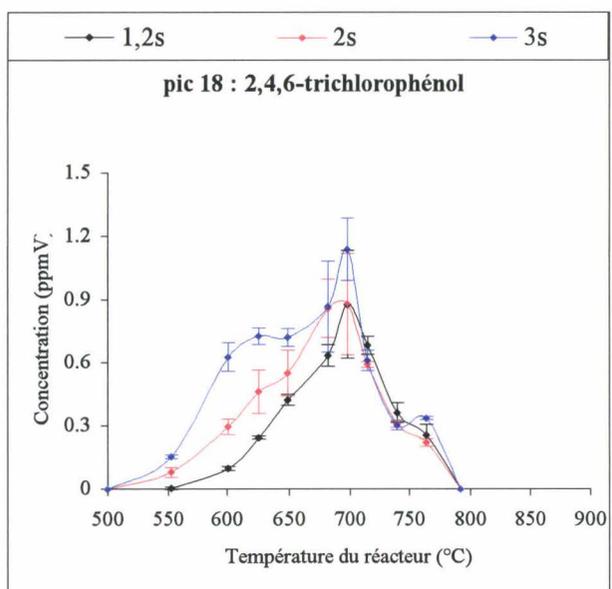
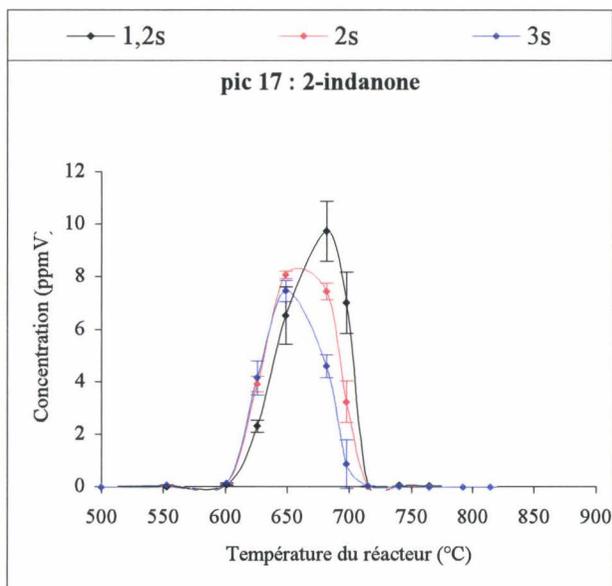
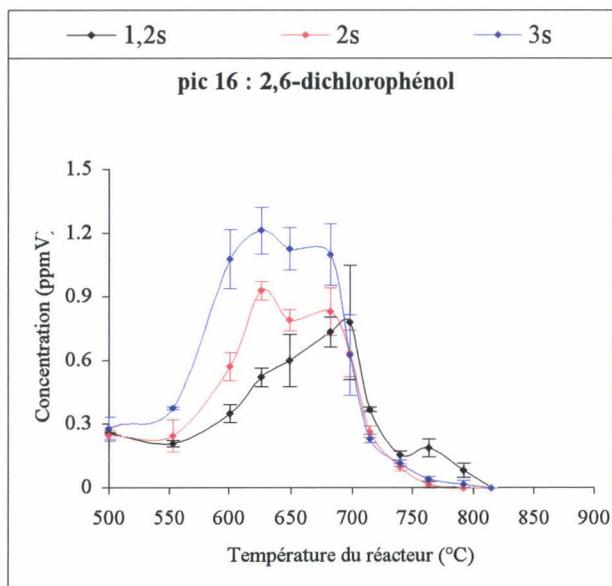
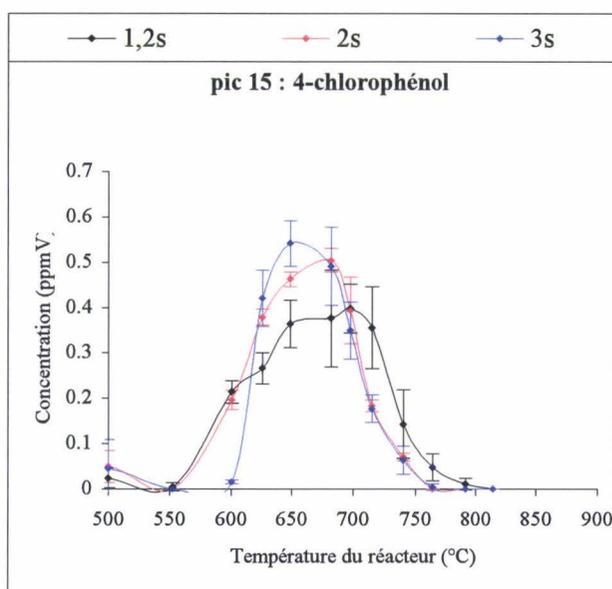
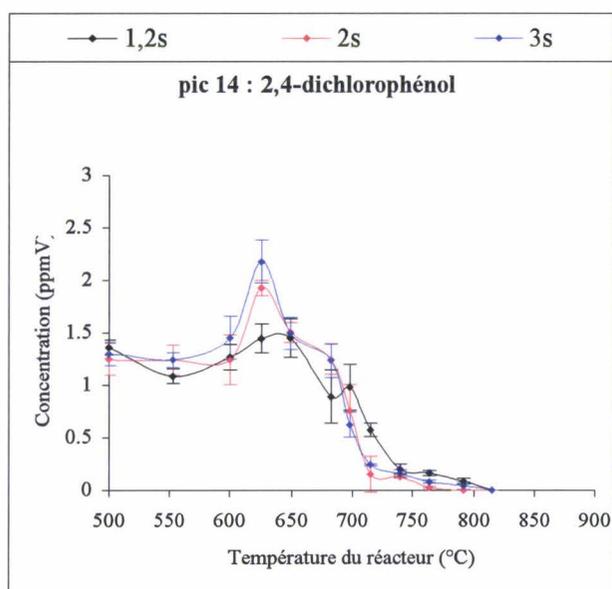
* Tableau II.1 – Composition du 2-chlorophénol fourni par Aldrich.*



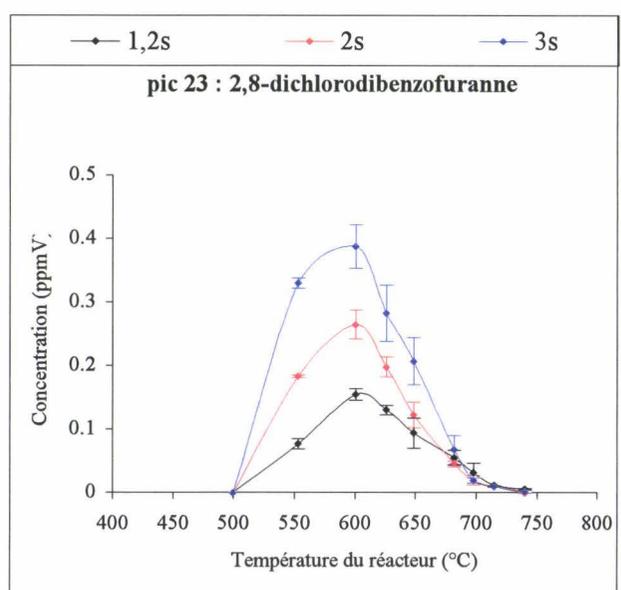
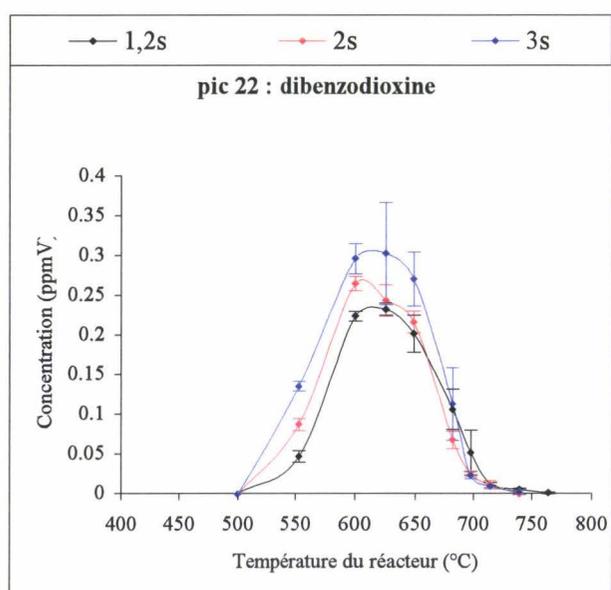
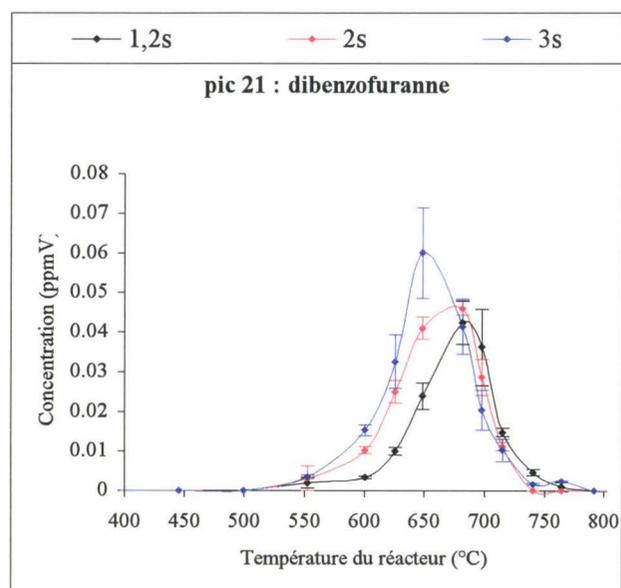
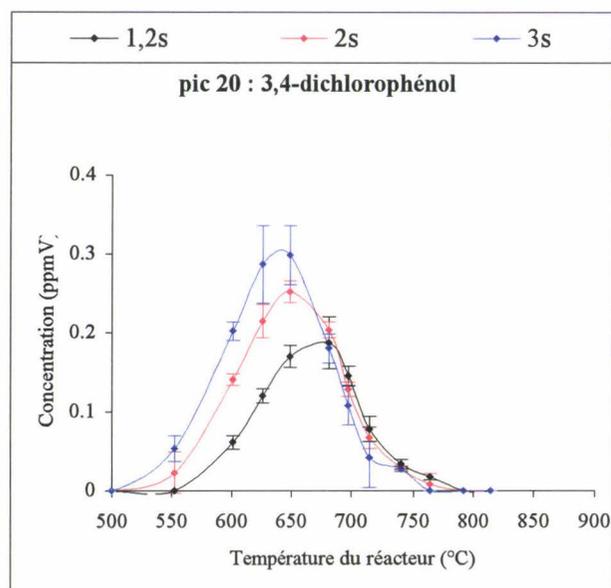
Figures III.6 et III.11 – Profils de concentration de six composés identifiés lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol pour les trois temps de séjour étudiés.



Figures III.12 à III.17 – Profils de concentration de six composés identifiés lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol pour les trois temps de séjour étudiés.



Figures III.18 à III.23 – Profils de concentration de six composés identifiés lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol pour les trois temps de séjour étudiés.



Figures III.24 à III.27 – Profils de concentration de quatre composés identifiés lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol pour les trois temps de séjour étudiés.

L'examen de ces profils montre que ceux-ci présentent globalement pour tous les composés détectés, une concentration **maximale** située vers 650°C pour un temps de séjour de 3 secondes, puis respectivement vers 675-680°C et 690-700°C pour un temps de séjour de 2 et 1,2 seconde. Par contre, deux des « dioxines » détectées, la dibenzodioxine et le 2,8-dichlorodibenzofuranne présentent un comportement différent : les maxima de concentration semblent tous se situer respectivement autour de 625°C et 600°C, quelque soit le temps de séjour employé.

Les espèces organiques majoritaires sont : la 2H-pyran-2-one, « le diméthylmalonate » (détecté comme tel, mais sur lequel on émet de sérieux doutes), le chlorobenzène, le 4-cyclopentène-1,3-dione, le phénol, le benzofuranne, la 2-chlorohydroquinone et la 2-indanone. Leurs concentrations maximales sont comprises entre 7 et 82 ppmV.

L'hydroquinone, la 2-salisaldéhyde, le 2,4-dichlorophénol, le 2,6-dichlorophénol, le 2,4,6-trichlorophénol et le 3,5-dichlorophénol sont présents dans des proportions maximales relativement faibles de 1 à 2,5 ppmV.

A moindres teneurs, on détecte le 1,3-dichlorobenzène, le 1,4-dichlorobenzène, le 1,2-dichlorobenzène, le 4-chlorophénol, le 3,4 dichlorophénol, la dibenzo-p-dioxine et le 2,8-dichlorodibenzofuranne.

L'espèce ultra minoritaire dosée est le dibenzofuranne. Il est présent dans des teneurs maximales d'environ 0,05 ppmV.

Notons que parmi les 22 composés séparés, identifiés et dosés, 8 d'entre eux présentent de grosses incertitudes de quantification qui sont principalement dues aux très faibles teneurs observées se situant aux limites de détection.

Nombre de ces composés ont été détectés lors de diverses études, pour chacun d'eux, nous avons listé les différents types d'études qui le détectent ou le mesurent dans le tableau III.10. On s'aperçoit que certains composés n'ont jamais été détecté à ce jour : la 4-cyclopentèn-1,3-dione, l'hydroquinone, la 2-indanone et le 3,5-dichlorophénol.

Lexique des abréviations :

i	identifié	q	quantifié	*	isomère non déterminé	O	oxydation	P	pyrolyse
---	-----------	---	-----------	---	-----------------------	---	-----------	---	----------

PRODUIT OBTENU	Oxydation ou pyrolyse du chlorobenzène				Flamme air et chlorobenzène		Pyrolyse ou oxydation du chlorophénol			Pyrolyse ou oxydation du phénol				Oxydation 1,2-diCB	Oxydation P + CB	Oxydation CP+ 1,2-diCB
	(CB)				20	6	P 49	P 2	O 43, 44	(P)				45, 47	17, 29	46, 48
	O 5, 10, 11	O 30	O 36	P 36						P 43	P 2	P 23	O 23			
chlorobenzène	q	q	q	q	q								i	q	i	
4-cyclopentèn-1,3-dione « diméthylmalonate »													i		i	
hydroquinone																
phénol	i	i	i	i	q	q	q									
2H-pyran-2-one	i															
2-chlorophénol	q		q		q	q*	q	q	q			q	q	q		
benzofuranne	i											q	q		q	
1,3-dichlorobenzène	q					q*										
1,4-dichlorobenzène	q					q*										
1,2-dichlorobenzène	q					q*										
2-salisaldéhyde	i															
2-chlorohydroquinone	i															
2,4-dichlorophénol	i															
4-chlorophénol	i		q		q	q*	q	q	q			q	q		q	
2,6-dichlorophénol																
2-indanone																
2,4,6-trichlorophénol	i															
3,5-dichlorophénol																
3,4-dichlorophénol	i															
dibenzofuranne							q		q	q	q	q	q	q		
dibenzodioxine							q	q	q					q		
2,8-DCDF							q		q							

Tableau III.10 – Liste des différents types d'études détectant et/ou mesurant les composés cités.

III.3.2.d. Profils de concentration des oxydes de carbone

Les profils de concentration du monoxyde et du dioxyde de carbone formés en fonction de la température pour les trois temps de séjour étudiés sont représentés respectivement sur les figures III.28 et III.29.

Plus particulièrement, examinons les profils obtenus pour un temps de séjour de 2 secondes.

La figure III. 30 rappelle les profils de concentration des oxydes de carbone et du 2-chlorophénol observés en fonction de la température pour un temps de séjour de 2 secondes.

La concentration du monoxyde de carbone passe par un maximum vers 730°C. Au-delà de cette température, son oxydation en CO₂ devient prépondérante par rapport à sa formation. CO est encore observé dans les effluents de sortie jusqu'à 900°C environ, température à partir

de laquelle tout le carbone initial est converti en CO_2 . Sur le plan quantitatif, les quantités de CO et CO_2 correspondent respectivement à environ 53,6% et 10% du carbone introduit initialement à 698°C, et à 815°C environ 8,3% et 91,7%.

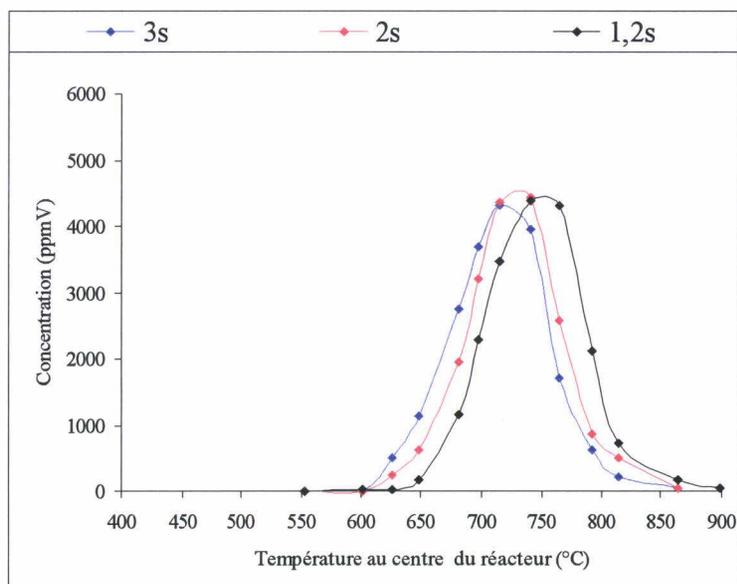


Figure III.28 – Profils de concentration du monoxyde de carbone en fonction de la température pour les trois temps de séjour étudiés.

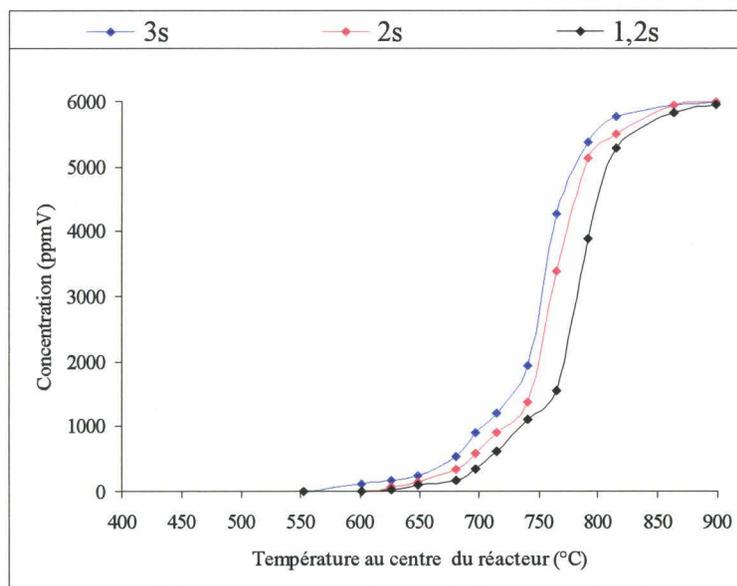


Figure III.29 – Profils de concentration du dioxyde de carbone en fonction de la température pour les trois temps de séjour étudiés.

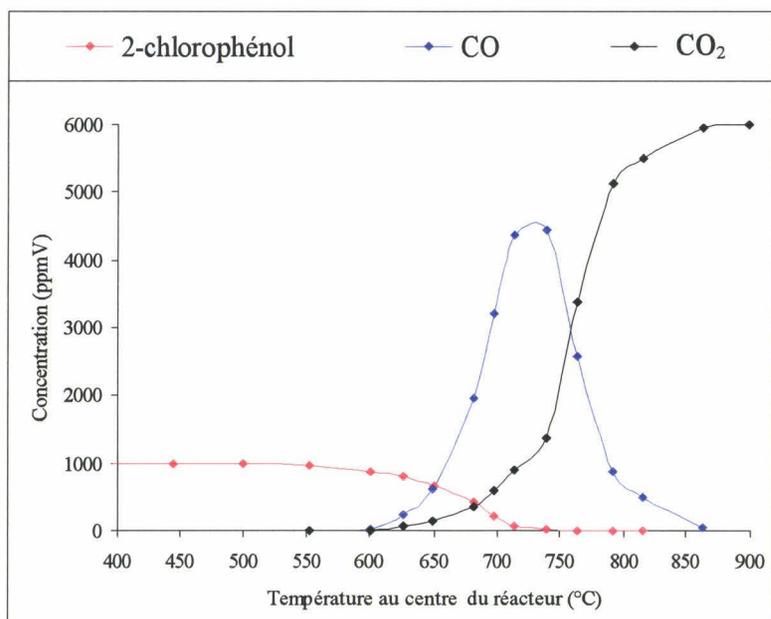


Figure III.30 – Profils de concentration du 2-chlorophénol et des oxydes de carbone en fonction de la température à 2 secondes.

III.3.2.e. Bilans en éléments carbone et chlore

III.3.2.e.1. Bilan en élément carbone

L'équation stoechiométrique prépondérante de l'oxydation complète du 2-chlorophénol, C_6H_4ClOH , étant la suivante :



la conversion totale de 1000 ppmV de C_6H_4ClOH donnerait 6000 ppmV de CO_2 soit 6000 ppmV théoriques en élément « carbone ». Afin de vérifier le bilan matière en élément carbone, nous avons calculé les rapports $[C]/[C]_0$. $[C]$ représente les quantités de carbone contenues dans les composés analysés, $[C]_0$ la quantité en élément « carbone » introduite initialement avec le 2-chlorophénol. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.11.

Quelques composés organiques volatils n'ayant pas été quantifiés, les bilans en élément carbone sont légèrement déficitaires (entre 3 et 11% environ de 553°C à 698°C). Spécifions tout d'abord, que dans le but de faciliter la rédaction, nous avons arbitrairement qualifié de composés légers et de composés lourds, respectivement les composés aux temps de rétention inférieurs et supérieurs à celui du chlorobenzène – pour les conditions d'analyse

chromatographique choisies. De ce fait, les composés organiques quantifiés regroupent les composés « lourds » et les composés non quantifiés regroupent les composés « légers » ainsi que quelques composés « lourds » dont les aires chromatographiques sont négligeables.

Température (°C)	1,2 s	2 s	3 s	1,2 s	2 s	3 s
	[C] / [Co]			Déficit en [C]		
350		1,00	1,00		0,00	0,00
446		1,00	1,00		0,00	0,00
500	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00
553	0,97	0,97	0,95	0,03	0,03	0,05
601	0,94	0,90	0,89	0,06	0,10	0,11
626	0,94	0,93	0,95	0,06	0,07	0,05
649	0,94	0,92	0,97	0,06	0,08	0,03
682	0,96	0,96	0,96	0,04	0,04	0,04
698	0,96	0,96	0,97	0,04	0,04	0,03
715	0,95	0,98	0,99	0,05	0,02	0,01
740	0,97	0,99	1,00	0,03	0,01	0,00
764	0,99	0,99	1,00	0,01	0,01	0,00
792	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00
815	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00
864	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00
899	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00

Tableau III.11 – Bilans en élément carbone (exprimés en % molaire) en fonction de la température et du temps de séjour.

A titre indicatif, sur les figures III.31, III.32 et III.33 les contributions aux bilans « carbone » des diverses espèces dosées ainsi que celles des espèces non quantifiées, sont présentées sous forme d'histogrammes aux différentes températures étudiées respectivement pour un temps de séjour de 1,2 seconde, 2 secondes et 3 secondes.

Les bilans « carbone » sont évidemment les plus satisfaisants aux températures inférieures à 550°C, températures pour lesquelles le 2-chlorophénol n'a pas encore été dégradé. Il est à noter que les faibles quantités de « carbone » d'organiques dosés détectées à ces températures, sont dues aux impuretés présentes dans la solution initiale de 2-chlorophénol. Aux températures supérieures à 780°C environ, où l'on ne décèle plus d'espèces organiques, et ce pour les trois temps de séjour, les analyses des oxydes de carbone permettent de vérifier la concentration initialement introduite de 2-chlorophénol dans l'air. On retrouve bien un total d'oxydes de carbone de 6000 ppmV, ce qui confirme que la concentration initiale de 2-chlorophénol était bien de 1000 ppmV dans l'air.

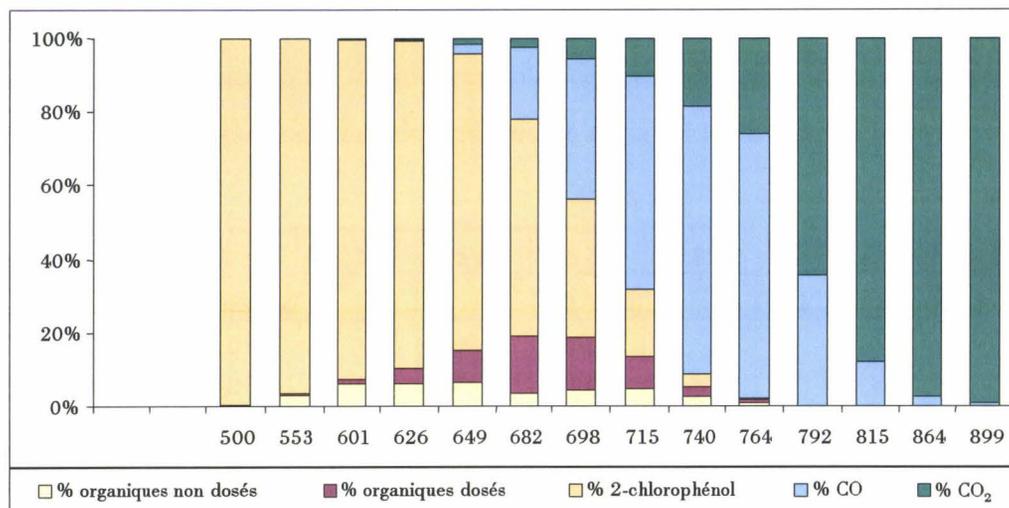


Figure III.31 – Evolution du bilan carbone des diverses espèces en fonction de la température, pour 1,2 s.

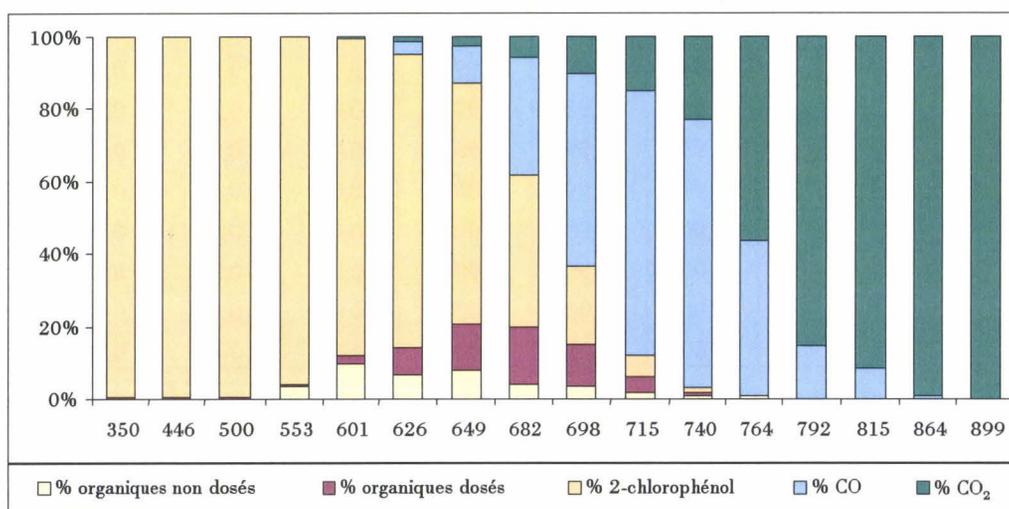


Figure III.32 – Evolution du bilan carbone des diverses espèces en fonction de la température, pour 2 s.

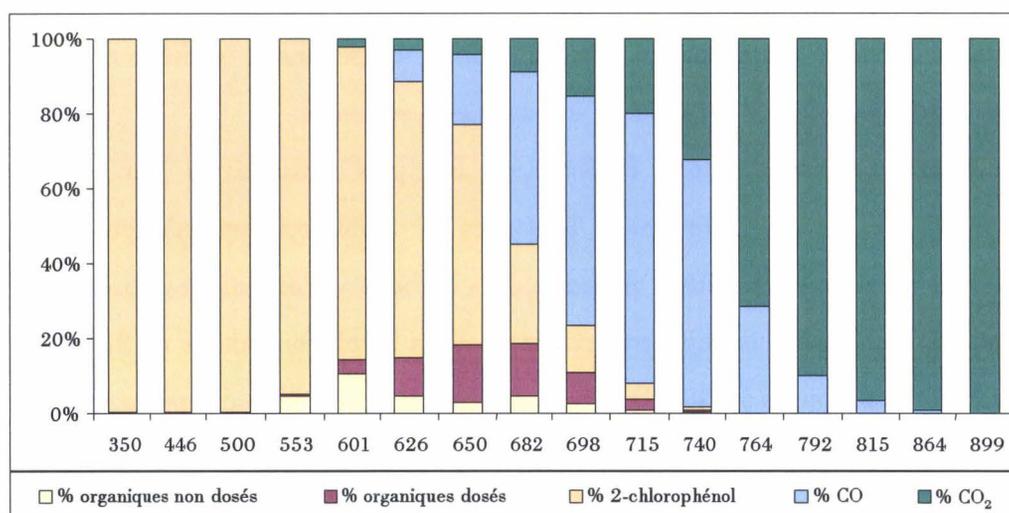


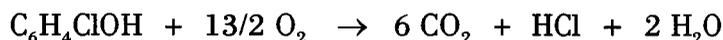
Figure III.33 – Evolution du bilan carbone des diverses espèces en fonction de la température, pour 3 s.

A partir de ces trois histogrammes, on constate également que l'espèce intermédiaire dosée majoritaire est le CO. Il atteint des proportions d'environ 80% de la totalité des produits aux alentours de 750°C à $\pm 10^\circ\text{C}$ selon le temps de séjour. Les quantités d'organiques générés, elles, n'excèdent pas les 20% de la totalité des produits. Grâce à ces histogrammes, on peut avoir une idée globale de la répartition en élément « carbone » des espèces produites lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol.

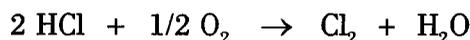
III.3.2.e.2. Bilan en élément chlore

Bien que nous n'ayons pas eu le temps de doser le dichlore et le chlorure d'hydrogène produits, nous avons effectué les calculs de bilan matière en espèces chlorées. Cette approche nous permet d'obtenir une idée grossière de la répartition en chlore dans les espèces formées.

En opérant avec un excès d'air et à haute température, il convient de considérer pour effectuer le bilan en espèces chlorées finales, non seulement l'équation stoechiométrique que nous avons écrite précédemment :



mais également la réaction de Deacon :



Il s'ensuit que la conversion totale de 1000 ppmV de $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClOH}$ donnerait 1000 ppmV sous forme HCl et Cl_2 soit 1000 ppmV théoriques en élément « chlore ». Afin de vérifier le bilan matière en élément « chlore », nous avons calculé les rapports $[\text{Cl}]/[\text{Cl}]_0$. $[\text{Cl}]$ représente les quantités de chlore contenues dans les composés analysés, $[\text{Cl}]_0$ celle introduite par le réactif initial. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.12 qui suit.

Le dichlore et le chlorure d'hydrogène n'ayant pas été quantifiés, les bilans en élément « chlore » sont largement déficitaires, puisque ces deux composés sont les espèces chlorées finales. De ce fait, le pourcentage d'espèces chlorées non dosées peut être globalement assimilé aux espèces inorganiques générées, c'est-à-dire Cl_2 et HCl. Mais il faut garder à l'esprit que ce pourcentage comprend également une infime proportion d'espèces organiques non quantifiées.

Température (°C)	1,2 s	2 s	3 s	1,2 s	2 s	3 s
	[Cl] / [Clo]			Déficit en [Cl]		
350		1,00	1,00		0,00	0,00
446		1,00	1,00		0,00	0,00
500	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00
553	0,97	0,97	0,95	0,03	0,03	0,05
601	0,93	0,89	0,85	0,07	0,11	0,15
626	0,90	0,83	0,76	0,10	0,17	0,24
649	0,82	0,69	0,61	0,18	0,31	0,39
682	0,62	0,45	0,29	0,38	0,55	0,71
698	0,40	0,24	0,15	0,60	0,76	0,85
715	0,21	0,08	0,05	0,79	0,92	0,95
740	0,05	0,02	0,01	0,95	0,98	0,99
764	0,01	0,00	0,00	0,99	1,00	1,00
792	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00
815	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00
864	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00
899	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00

Tableau III.12 – Bilans en élément chlore (exprimés en % molaire) en fonction de la température et du temps de séjour.

A titre indicatif, la figure III.34 fournit sous forme d'histogrammes, les contributions au bilan « chlore » des diverses espèces mesurées ainsi que celles des espèces non quantifiées, aux différentes températures étudiées pour un temps de séjour de 1,2 seconde. Sur les figures III.35 et III.36 on trouve celles correspondantes respectivement à un temps de séjour de 2 et 3 secondes.

Grâce à ces histogrammes, on peut avoir une idée globale de la répartition en élément « chlore » des espèces générées lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol. On constate que les espèces organiques intermédiaires ne représentent au maximum que 3% de la totalité des composés chlorés engendrés. Par analogie à l'étude antérieurement réalisée sur l'oxydation thermique de 0,1% de chlorobenzène dans l'air ^[5, 10, 11], on peut raisonnablement supposer que la majeure partie des espèces non dosées est constituée principalement de chlorure d'hydrogène.

Comme pour le bilan « carbone », les faibles quantités de « chlore » d'organiques dosés détectées aux températures inférieures à 500°C, sont dues aux impuretés présentes dans la solution initiale de 2-chlorophénol.

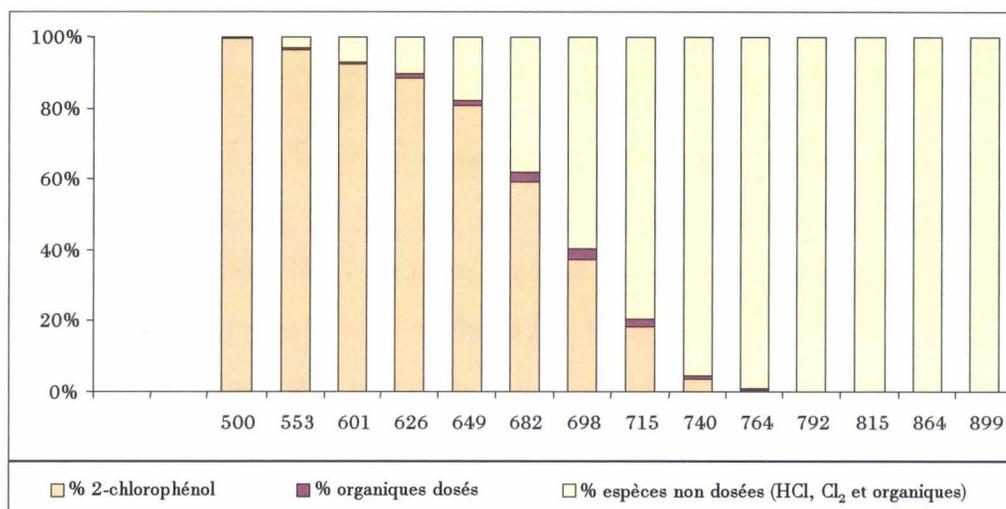


Figure III.34 – Evolution du bilan chlore des diverses espèces en fonction de la température, pour 1,2 s.

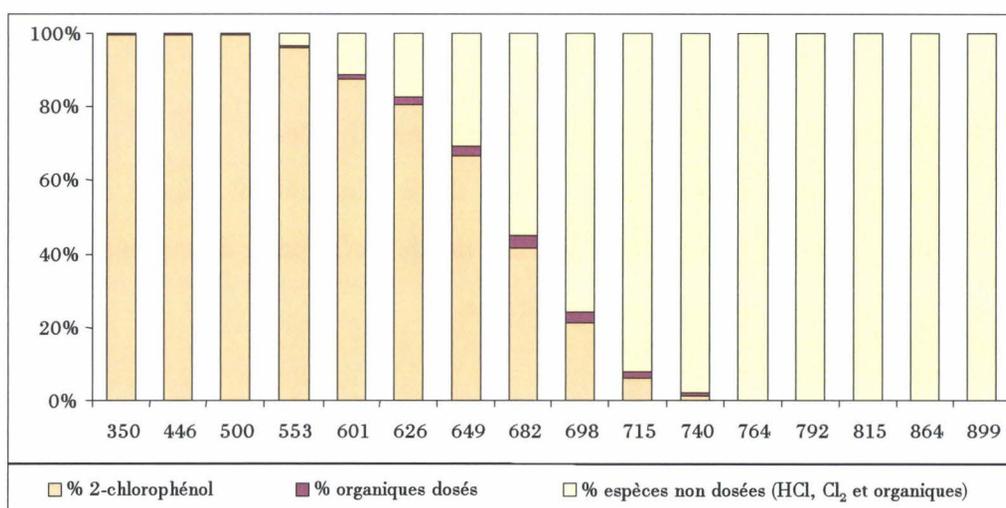


Figure III.35 – Evolution du bilan chlore des diverses espèces en fonction de la température, pour 2 s.

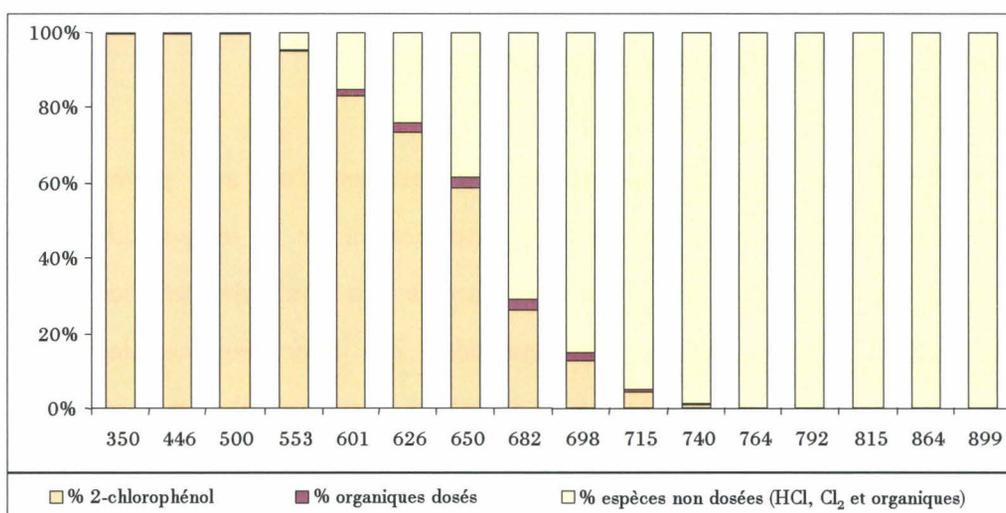


Figure III.36 – Evolution du bilan chlore des diverses espèces en fonction de la température, pour 3 s.

III.4. ETUDE EN PHASE HETEROGENE

III.4.1. REACTIONS EN TUBES SCELLES : REACTEUR FERME

Expérimentalement, la démarche est de déposer un « précurseur » (ici le 2-chlorophénol) sur une matrice solide (ici MgO/CuCl₂) à l'intérieur d'un réacteur. Cet ensemble subit un traitement thermique isotherme pendant un laps de temps déterminé. Les tubes sont ensuite refroidis, puis coupés, et la matrice est recueillie. Après une extraction par sohxlet des produits formés, adsorbés sur la matrice, une analyse chromatographique est effectuée pour rechercher les composés organiques formés, et notamment la présence de « dioxines ». Ce type d'étude est récente au laboratoire.

Les conditions expérimentales employées sont les suivantes :

- mélange : dans chaque tube, 70 μ l de 2-chlorophénol déposé sur 250 mg de matrice, elle-même constituée de 12,7 mg de CuCl₂ par g de magnésie,
- tube scellé sous pression atmosphérique,
- température : 250 à 450°C,
- temps d'exposition : 1 à 4 heures.

Chaque expérience est menée sur trois tubes ayant subi le même traitement tant en température qu'en durée. La matrice des trois tubes est regroupée, puis extraite.

III.4.1.a. Identification des composés

L'évolution des pics chromatographiques correspondant aux produits de réaction hétérogène obtenus en fonction du temps d'exposition et de la température du traitement thermique, montre que les quantités de produits formés sont maximales pour un traitement de 3 heures à 350°C. Ces conditions expérimentales ont donc été choisies pour réaliser l'identification des produits par spectrométrie de masse. Pour exemple, un chromatogramme est présenté en deux parties, sur les figures III.37 et III.38. Le tableau III.13 fournit la liste de tous les produits identifiés pour des traitements thermiques allant de 200 à 450°C.

<p>Famille des phénols et des chlorophénols <i>chlorohydroquinone</i> <i>hydroquinone</i> phénol chlorophénol (2- et 4-) dichlorophénol (2,6- et 2,4-) <i>trichlorophénol (2,4,6-)</i></p> <p>Autres aromatiques à un cycle toluène chlorobenzène dichlorobenzène 2-salysaldéhyde</p> <p>Biphényles biphényle chloro-biphényle dihydroxy-biphényle (oo' et pp') <i>dichloro-hydroxy-biphényle</i></p> <p>Aromatiques de plus de trois cycles bisbenzofuranno-furanne (2 isomères) <i>trisbenzofuranno-furanne</i></p>	<p>« Dioxines » et composés tricycliques dibenzofuranne dibenzofurannol dichloro-dibenzofuranne xanthone dibenzodioxine monochloro-dibenzodioxine (2 isomères) <i>dichloro-dibenzodioxine (2 isomères)</i></p> <p>Benzofurannes benzofuranne chloro-benzofuranne méthyl-benzofuranne</p> <p>Diphényl éthers diphényl éther phénoxy-phénol (2- et 4-) dichloro-hydroxy-diphényl-éther (2 isomères) chloro-phénoxy-benzène</p>
---	---

Tableau III.13 – Composés identifiés par spectrométrie de masse – Réaction hétérogène du 2-chlorophénol sur une matrice de MgO/CuCl₂ – T=200 à 450°C, t=3 heures.

37 composés ont été identifiés. La majorité d'entre eux l'a été avec un bon indice de confiance (> 90 %). Les produits en italiques ne figurent pas sur le chromatogramme des figures III.37 et III.38, car ils ne sont pas détectables à la température de 350°C.

Cette étude qualitative révèle la formation d'un grand nombre d'isomères de PCDD/Fs, confirmant la capacité du 2-chlorophénol à générer des « dioxines ». De plus, elle met également en évidence un grand nombre de molécules dont la structure proche des PCDD/Fs suggère que les composés tels que les biphényles, les diphényl-éthers et les benzofurannes, jouent le rôle de composés intermédiaires dans la formation des « dioxines ».

Il est aussi intéressant de noter la présence de bis- et tris-benzofuranno-furanne (C₁₈H₁₀O₂ et C₂₄H₁₂O₃) qui résulteraient de la condensation de molécules de dibenzofurannes et/ou de furannes. Ces molécules pourraient être des espèces précurseurs de suies, qui pourraient favoriser elles-mêmes la formation des PCDD/FS par synthèse De Novo.

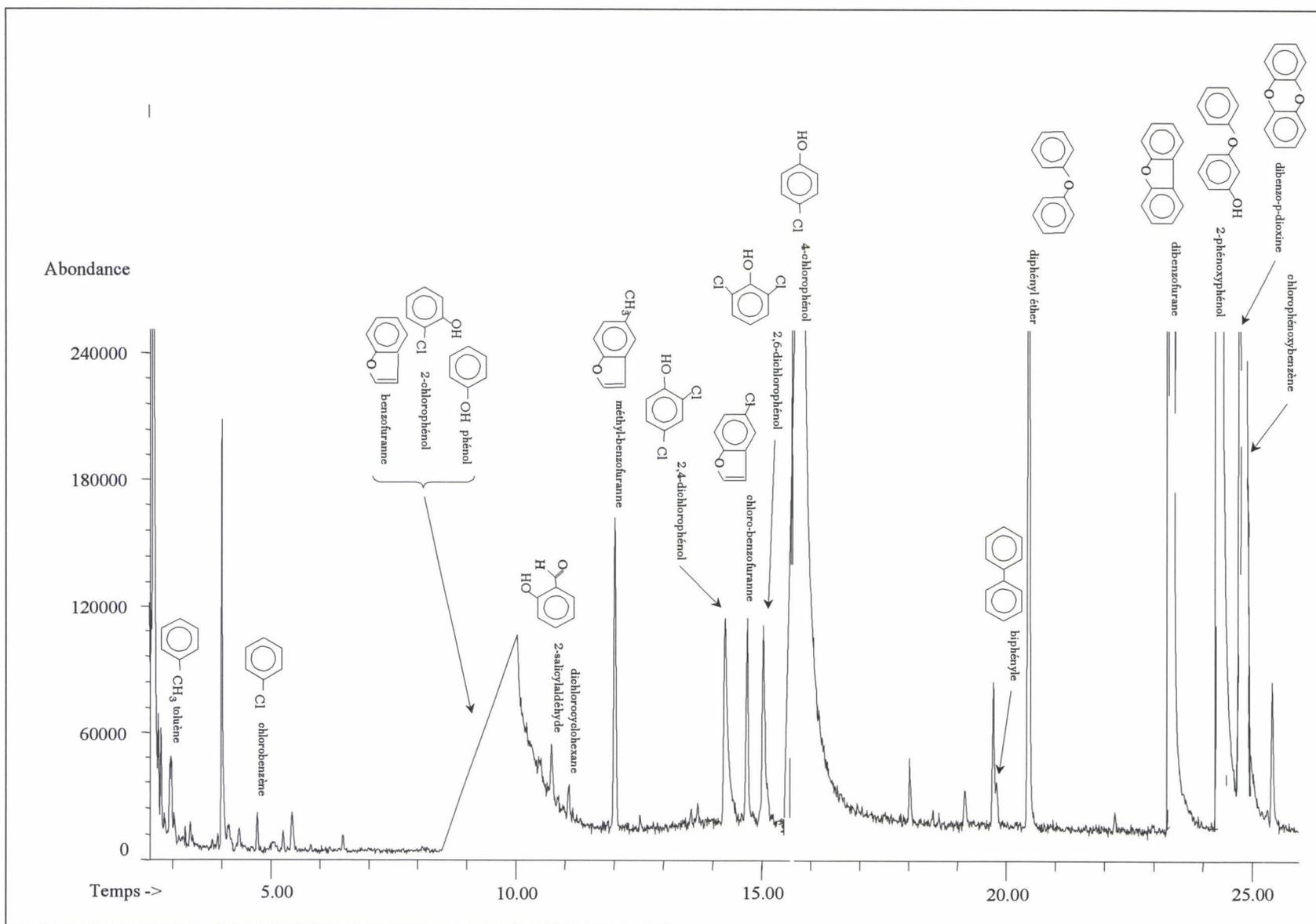


Figure III.37 - Chromatogramme de CPG/SM : 0,2 μ l de la solution extraite de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol sur une de $MgO/CuCl_2$ à 350°C pendant 3 heures. - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min. - (1ère partie).

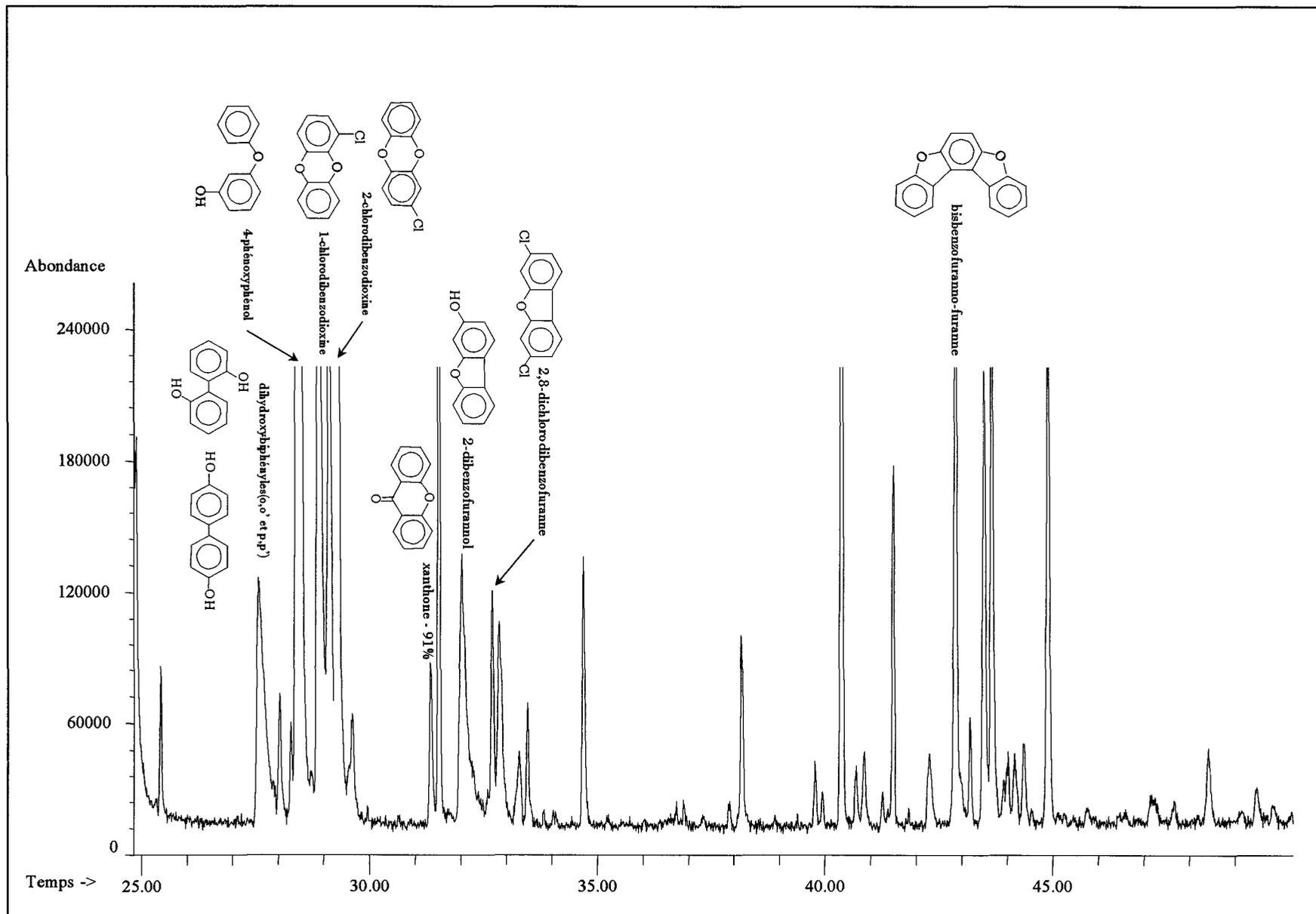


Figure III.38 - Chromatogramme de CPG/SM : 0,2 μ l de la solution extraite de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol sur une de $MgO/CuCl_2$ à 350°C pendant 3 heures. - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min. - (2nde partie).

III.4.1.b. Distribution des composés

Afin de réaliser l'analyse quantitative des composés identifiés, un étalon interne, l'isooctane a été ajouté à la solution d'extraction de la matrice lors de sa re-concentration. Cette analyse a été effectuée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (HP 6890 Series d'*Hewlett Packard*). Les conditions analytiques utilisées ont été décrites au paragraphe II.3.2.b.4..

III.4.1.b.1. Nature des composés

La séparation et l'identification de 30 espèces organiques ont été réalisées. La figure III.39 représente un exemple de chromatogramme.

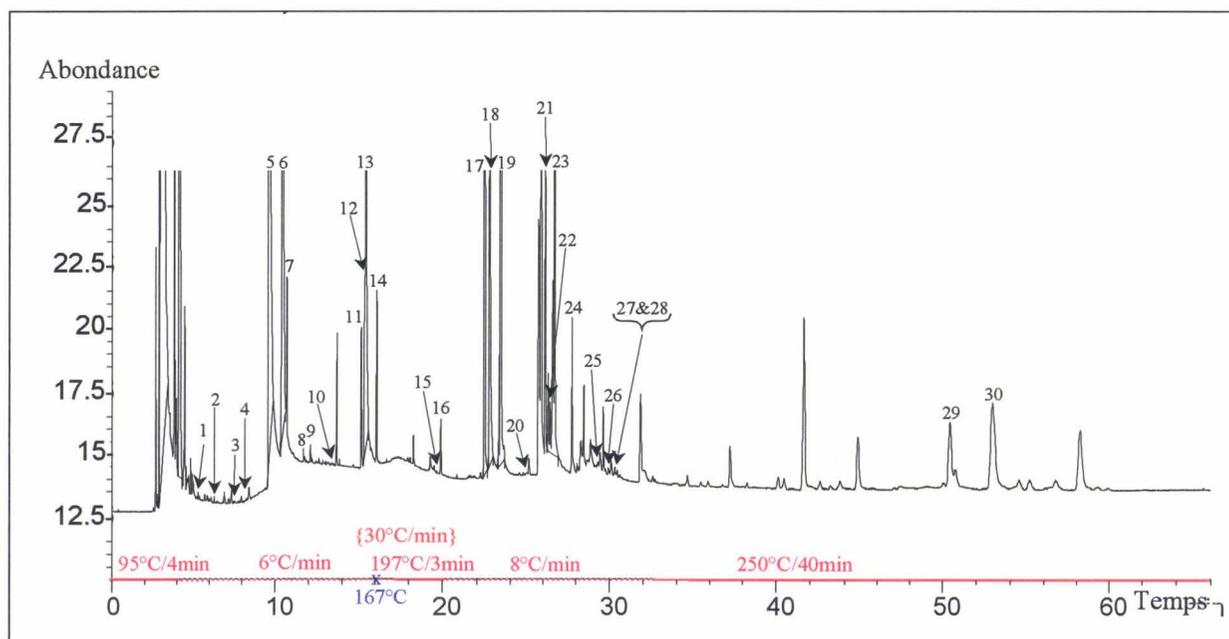


Figure III.39– Exemple de chromatogramme obtenu pour la fraction adsorbée sur la phase solide, lors de l'oxydation thermique hétérogène à 350°C de C_6H_4ClOH déposé – réacteur fermé.

Le tableau III.14 définit les correspondances entre chaque numéro de pic et la proposition de nom et de formule développée du composé identifié. Cette identification est obtenue soit par comparaison entre le temps de rétention du pic et le temps de rétention du produit injecté à la seringue, soit par analogie de la distribution des différents produits entre les

deux types de détection chromatographiques réalisées (par D.I.F. ou par le spectromètre de masse).

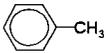
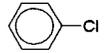
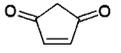
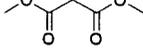
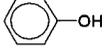
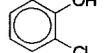
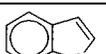
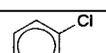
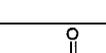
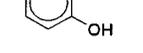
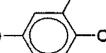
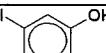
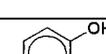
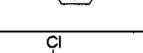
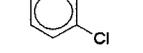
N°	Nom proposé	Formule développée	Formule	M (g/mol)
1	toluène		C_7H_8	92
2	chlorobenzène		C_6H_5Cl	112
3	4-cyclopentène-1,3-dione		$C_5H_4O_2$	98
4	diméthyl-malonate		$C_5H_8O_4$	132
5	phénol		C_6H_6O	94
6	2-chlorophénol		C_6H_5ClO	128
7	benzofuranne		C_8H_6O	118
8	1,2-dichlorobenzène		$C_6H_4Cl_2$	146
9	2-salicyaldéhyde		$C_7H_6O_2$	122
10	2-chlorohydroquinone		$C_6H_5ClO_2$	144
11	2,5-dichlorophénol		$C_6H_4Cl_2O$	162
12	2,4-dichlorophénol		$C_6H_4Cl_2O$	162
13	4-chlorophénol		C_6H_5ClO	128
14	2,6-dichlorophénol		$C_6H_4Cl_2O$	162
15	biphényle		$C_{12}H_{10}$	154
16	diphényl éther		$C_{12}H_{10}O$	170

Tableau III.14– Composés identifiés lors de la réaction hétérogène du 2-chlorophénol sur une matrice de

$MgO/CuCl_2$ à 350°C durant 3 heures.

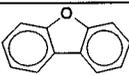
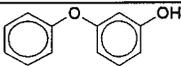
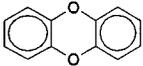
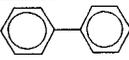
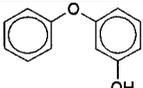
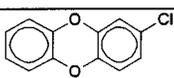
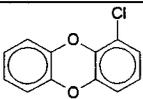
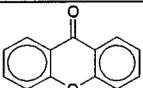
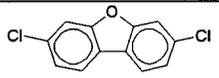
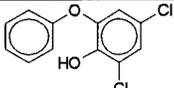
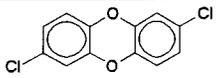
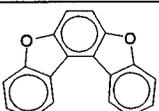
N°	Nom proposé	Formule développée	Formule	M (g/mol)
17	dibenzofuranne		$C_{12}H_8O$	168
18	2-phénoxy-phénol		$C_{12}H_{10}O_2$	186
19	dibenzodioxine		$C_{12}H_8O_2$	184
20	o,o'-biphényle		$C_{12}H_{10}$	154
21	4-phénoxy-phénol		$C_{12}H_{10}O_2$	186
22	2-chlorodibenzodioxine		$C_{12}H_7ClO_2$	218
23	1-chlorodibenzodioxine		$C_{12}H_7ClO_2$	218
24	xanthone		$C_{13}H_8O_2$	194
25	2,8-dichlorodibenzofuranne		$C_{12}H_6Cl_2O$	236
26	2,4-dichloro-5-hydroxydiphényléther		$C_{12}H_8Cl_2O_2$	238
27	2,7-dichlorodibenzodioxine		$C_{12}H_6Cl_2O_2$	252
28				
29	Benzobisbenzofuranne		$C_{18}H_{10}O_2$	258
30				

Tableau III.14 – Composés identifiés lors de la réaction hétérogène du 2-chlorophénol sur une matrice de $MgO/CuCl_2$ à $350^\circ C$ durant 3 heures.

III.4.1.b.2. Etalonnage

Sur les 30 composés détectés et identifiés en utilisant le chromatographe équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, 15 ont été dosés en plus du 2-chlorophénol : le phénol, le 4-chlorophénol, le 2,4-dichlorophénol, le 2,6-dichlorophénol, le biphényle, le diphenyl éther, le

dibenzofuranne, la dibenzodioxine, les deux monochlorodibenzodioxines, le 2- et le 4-phénoxyphénol, le 2,8-dichlorodibenzofuranne et les deux dichlorodibenzodioxines.

L'étalonnage du 2-chlorophénol, du phénol, du biphényle, du diphényl éther, des phénoxyphénols et des dichlorophénols a été réalisé, à partir de solutions étalons. Pour la quantification du 4-chlorophénol, du dibenzofuranne, de la dibenzodioxine, du 2,8-dichlorodibenzofuranne, on s'est servi des coefficients de réponse chromatographique au D.I.F. déterminés antérieurement lors de l'étude de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse. Pour la quantification des autres produits, les deux monochlorodibenzodioxines, et les deux dichlorodibenzodioxines, ne disposant pas des isomères détectés. On s'est servi du coefficient de réponse au D.I.F. de la dibenzodioxine non chlorée.

Les incertitudes affectant les concentrations déterminées sont difficiles à évaluer . Elles sont au moins de 20 à 30 %.

III.4.1.c. Profils de concentrations des produits - Influence du temps de séjour et de la température

III.4.1.c.1. Disparition du 2-chlorophénol

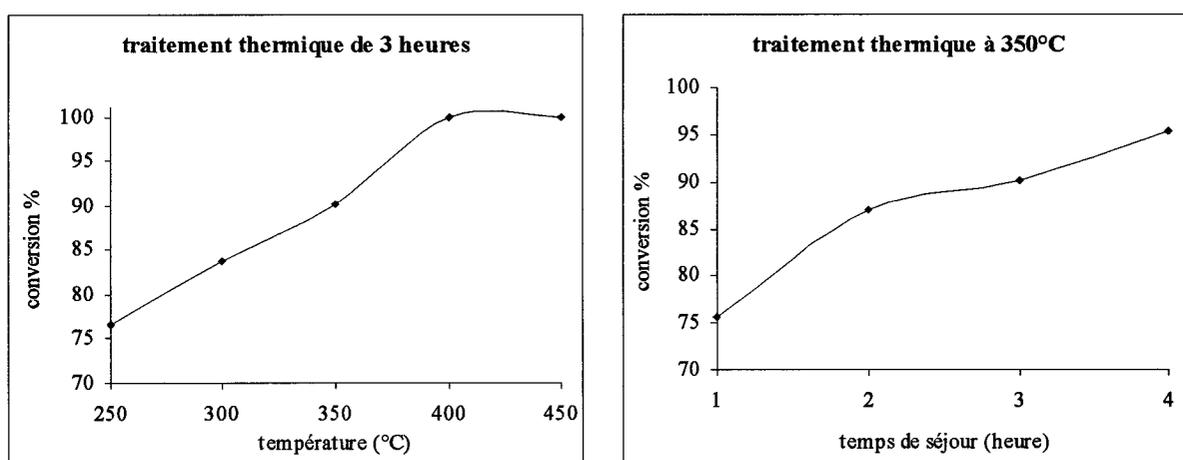


Figure III.40 et III.41 – Conversion du 2-chlorophénol en fonction de la température et de la durée du traitement thermique.

On définit le rendement R d'une espèce i formée, comme la quantité de matière (mole) de l'espèce i sur la quantité de matière initiale de 2-chlorophénol. Pour le 2-chlorophénol, on définit le taux de conversion comme étant égal à $(1-R) \times 100$. Les figures III.40 et III.41 montrent que la conversion du 2-chlorophénol augmente avec la température et le temps d'exposition du traitement thermique. Le 2-chlorophénol est totalement consommé à partir de 400°C pour une durée de 3 heures d'exposition ; à 250°C plus de 75 % du 2-chlorophénol ont déjà réagi.

III.4.1.c.2. Profils de concentration des composés quantifiés

La figure III.42 présente l'évolution des rendements caractérisant les distributions des 15 espèces dosées en fonction de la température pour un traitement thermique de 3 heures, la figure III.43 celle des rendements de ces 15 espèces, en fonction du temps d'exposition au 2-chlorophénol de la matrice soumise à un traitement thermique de 350°C.

Les deux espèces majoritaires sont le 2-chlorophénol (réactif initial) et le phénol. Le phénol est le produit principal issu de la déchloration du précurseur, le 2-chlorophénol. Sa concentration passe par un maximum pour une température comprise entre 350 et 400°C. Elle est négligeable à 250°C.

Les phénoxyphénols sont formés principalement vers 350°C. Ces composés doivent être de bons précurseurs de « dioxines ». En effet la structure du 2-chlorophénoxyphénol est proche de celle de la dibenzodioxine, celle du chloro-2-phénoxybenzène de celle du dibenzofuranne.

On relève un comportement particulier pour le biphényle et le diphényl éther. Il semblerait que plusieurs processus de formation et de décomposition interviennent en fonction de la température et du temps de séjour.

Cinq « dioxines » sont formées lors de la dégradation thermique du 2-chlorophénol sur une matrice de MgO dopée au CuCl₂ : la dibenzodioxine, le dibenzofuranne, un dichlorodibenzofuranne, deux monochlorodibenzodioxines, deux dichlorodibenzodioxines. Les dibenzofurannes s'accumulent en fonction du temps d'exposition, et montrent une meilleure stabilité que les dibenzodioxines dont les quantités diminuent après 3 heures à 350°C.

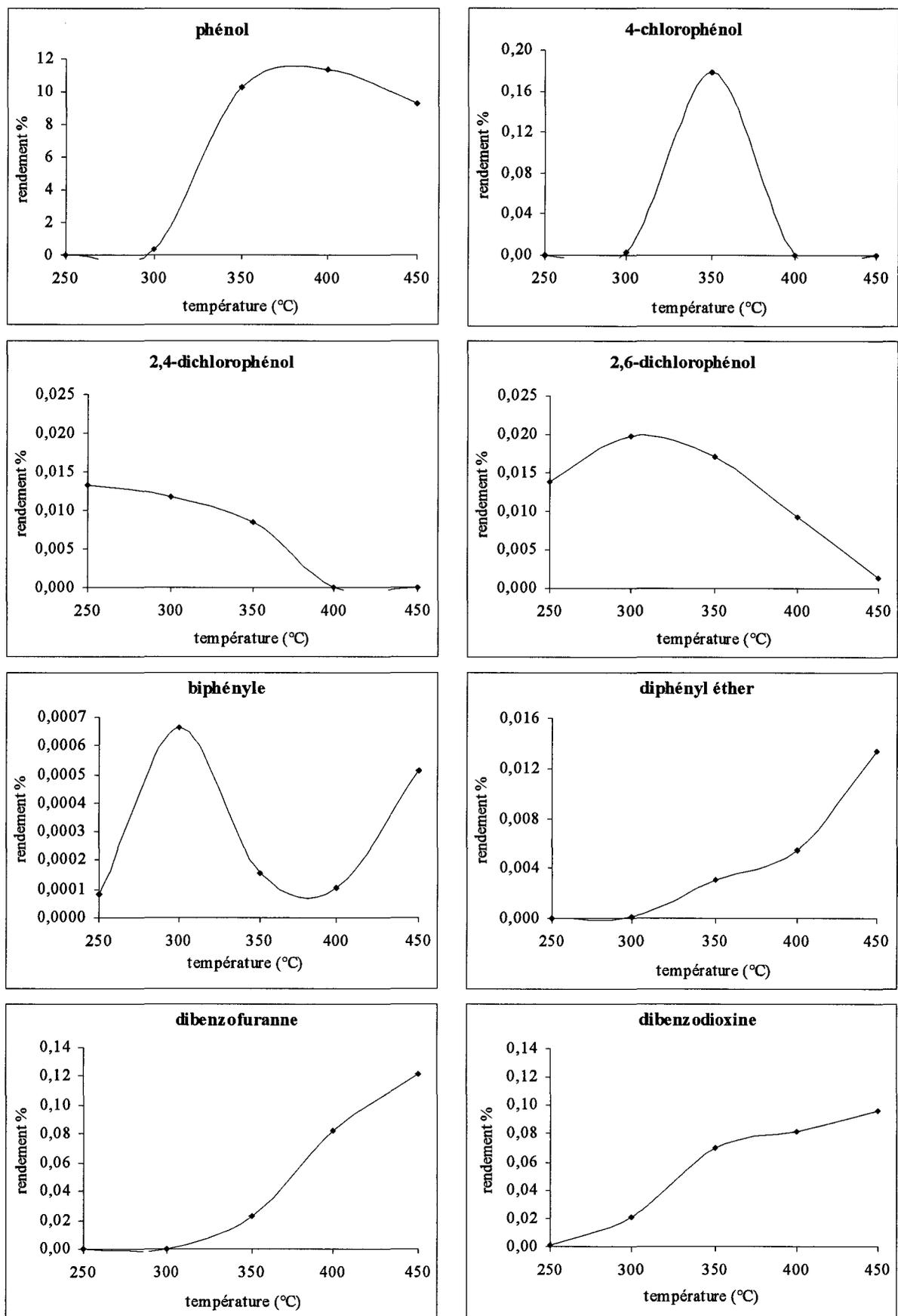


Figure III.42 – Rendement des composés dosés en fonction de la température du traitement thermique pour une durée de 3 heures

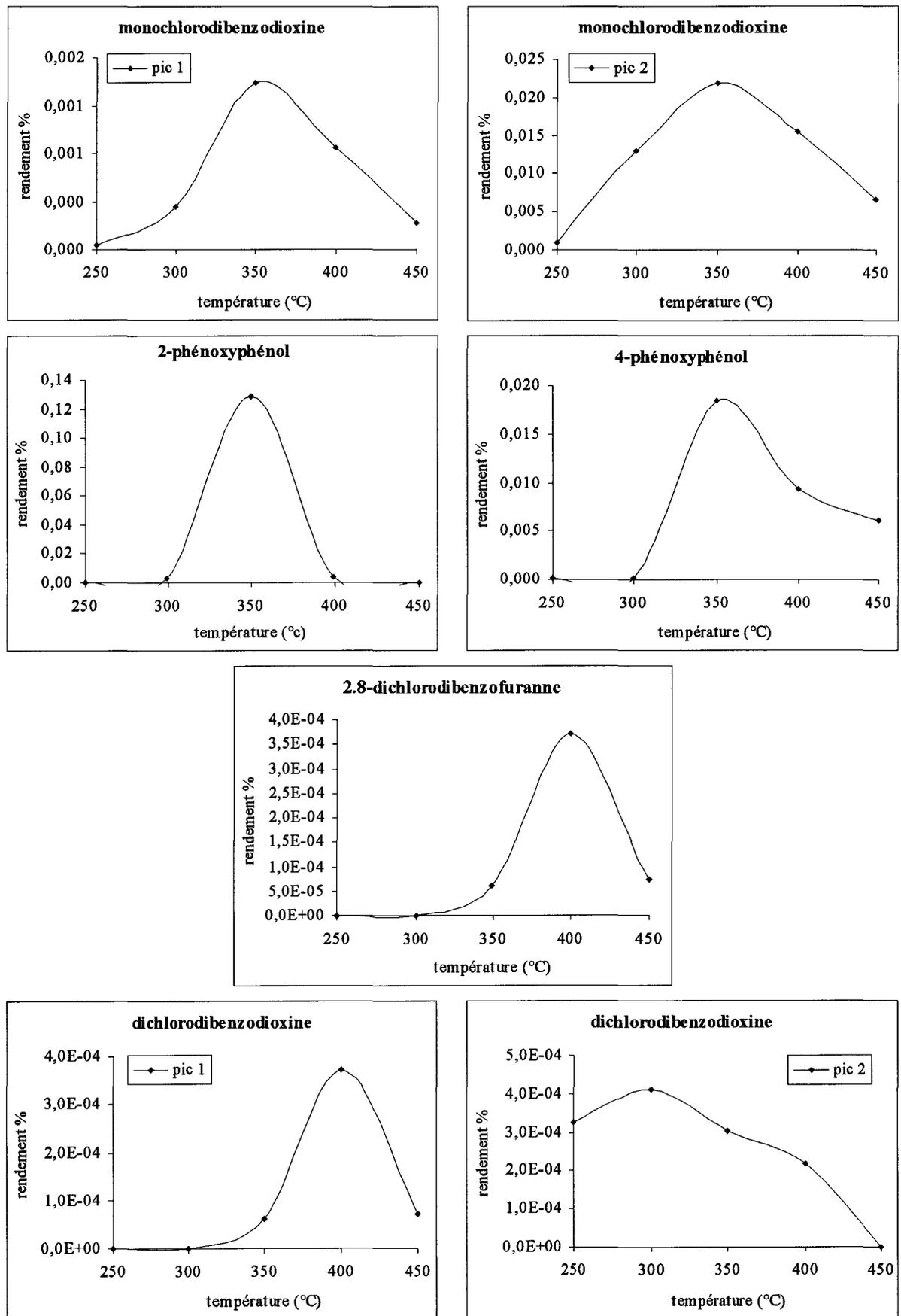


Figure III.42 (suite) – Rendement des composés dosés en fonction de la température du traitement thermique pour une durée de 3 heures

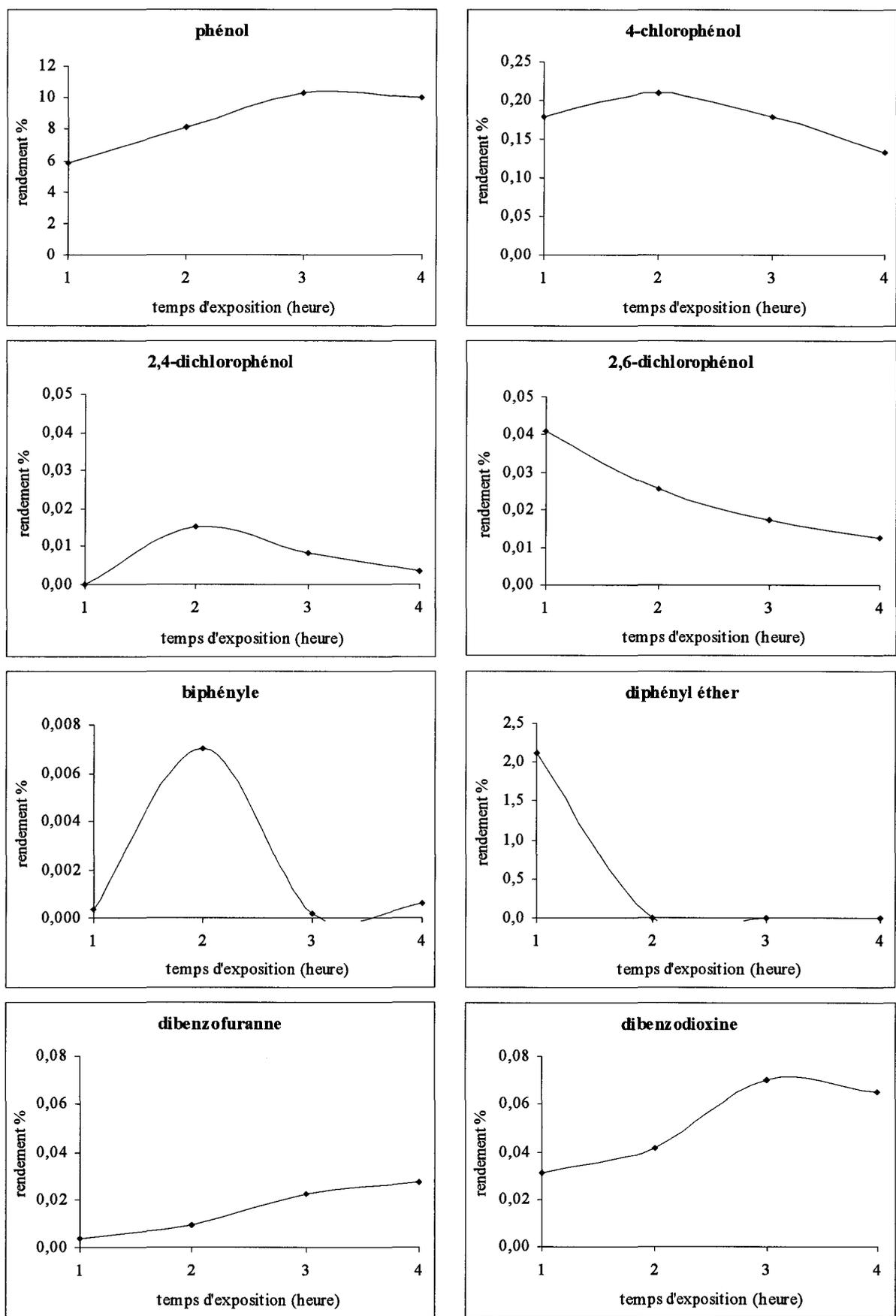


Figure III.43 – Rendement des composés dosés en fonction du temps d'exposition au traitement thermique à la température de 350°C.

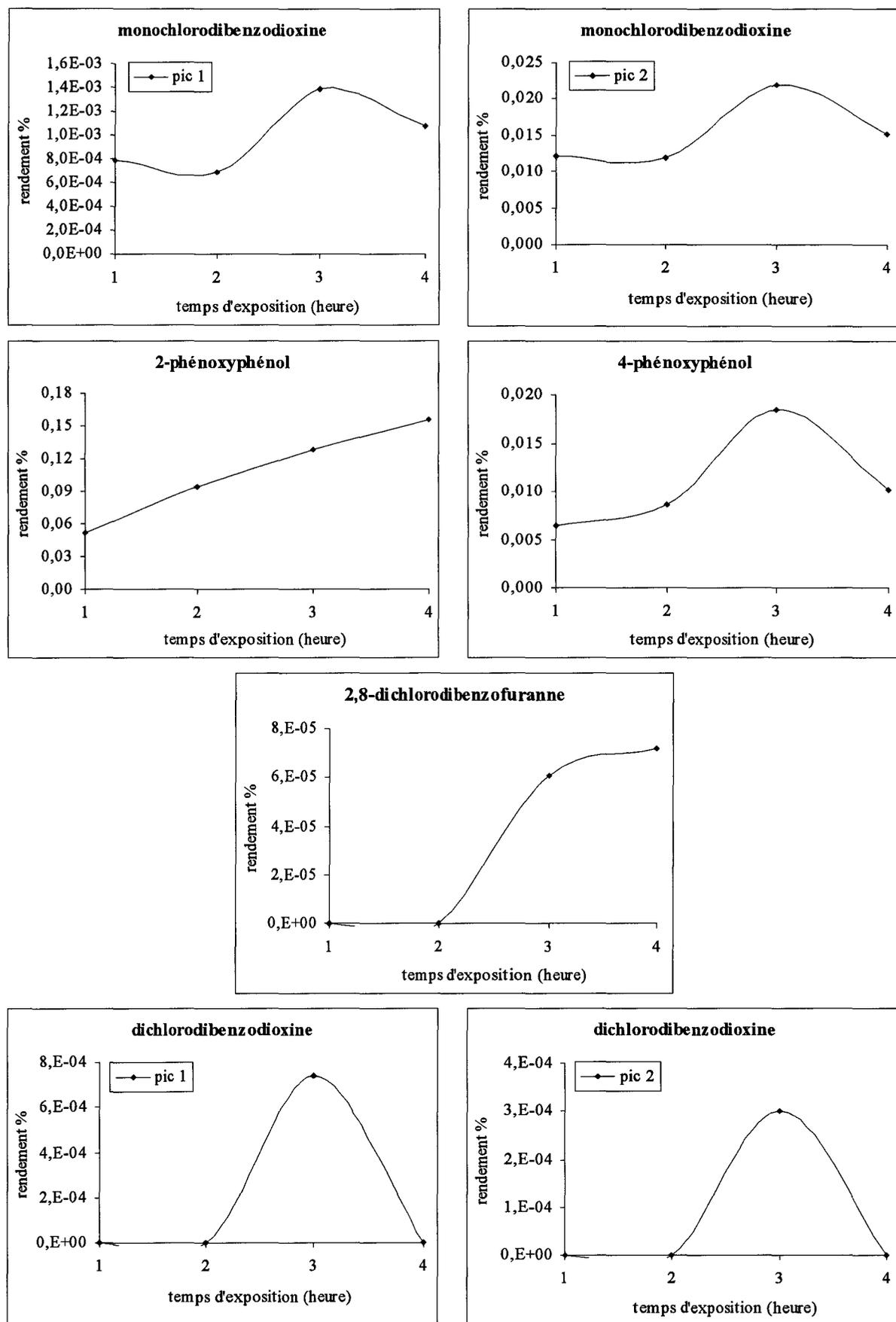


Figure III.43 (suite) – Rendement des composés dosés en fonction du temps d'exposition au traitement thermique à la température de 350°C.

III.4.1.c.3. Rendement en espèces organiques formées

En déterminant le rendement en composés organiques formés en fonction de la température et de la durée du traitement thermique, nous allons pouvoir établir les conditions fournissant le maximum de produits.

La figure III.44 représente l'évolution des quantités de produits formés et extraits de la matrice, hormis le phénol, pour différentes températures de traitement d'une durée de 3 heures. Le maximum de concentration observé vers 350°C suggère qu'au delà de cette température, les produits formés sont désorbés ou gazéifiés de façon prépondérante.

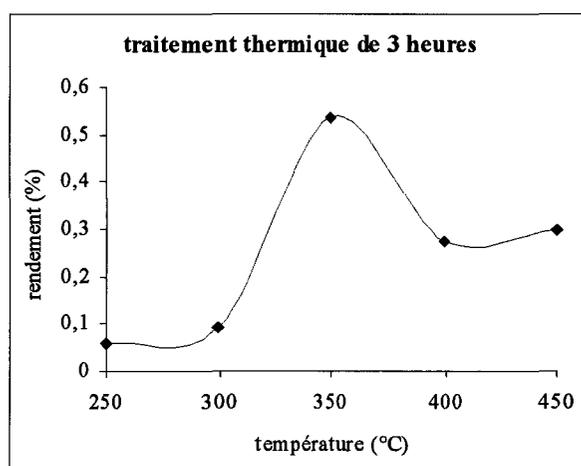
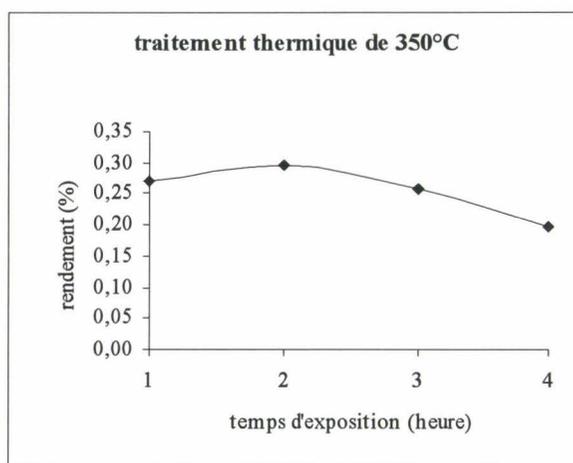
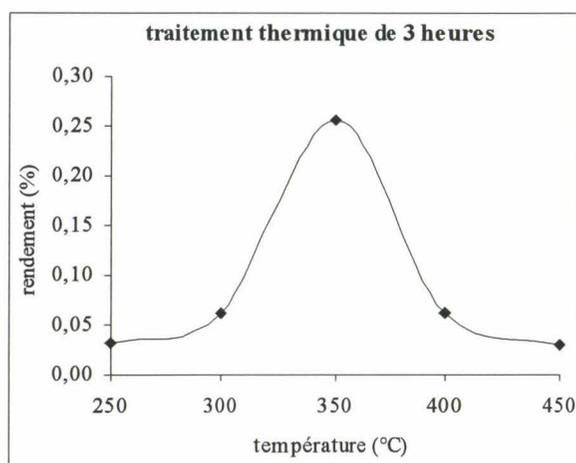


Figure III.44 – Evolution des quantités de composés formés (hors phénol) en fonction de la température pour un traitement thermique de 3 heures.

Les figures III.45 et III.46 montrent l'évolution des quantités de composés organiques chlorés formés à 350°C et extraits de la matrice, pour différentes températures de traitement et différents temps d'exposition.

On constate que les quantités de composés organiques chlorés formés passent par un maximum au bout d'une exposition de 2 heures. Au delà, on peut supposer que les processus de gazéification et de minéralisation du « chlore inorganique » sous forme de HCl/Cl₂ ou de produits organiques plus volatils et de MgCl₂ respectivement, l'emportent sur les processus de formation. On remarque que, pour 3 heures d'exposition, la concentration des composés chlorés formés est maximale à 350°C.



Figures III.45 et III.46 – Rendement en espèces chlorées (hors 2-chlorophénol) en fonction de la température et de la durée du traitement thermique.

III.4.2. REACTIONS SUR LIT FIXE EN REACTEUR OUVERT

Le mode opératoire utilisé pour ce type de réacteur a été décrit au paragraphe II.2.1.b..

Les conditions expérimentales employées sont les suivantes:

- matrice : 1,6 g de billes de verre de 250 μm avec 0,2 g de matrice constituée de 15 mg de CuCl_2 par g de magnésie,
- précurseur : écoulement gazeux d'environ 10 l/h (soit environ 0,17 l/min) de 0,1 % de 2-chlorophénol dans l'air,
- pression : 1 atmosphère,
- température : 350°C,
- temps d'exposition : jusqu'à 6 heures.

Cette étude a été limitée à 350°C en raison du temps qui lui a été imparti. De plus, bien que le dispositif conçu permette l'analyse séparée des produits présents dans la phase gazeuse ou adsorbés sur la matrice, pour des raisons techniques liées à l'instabilité de la pompe de soutirage, il ne nous a pas été possible de réaliser une étude réellement quantitative avec ce type de réacteur.

L'ensemble des résultats présentés n'a donc qu'un caractère préliminaire et qualitatif.

III.4.2.a. Identification des composés

III.4.2.a.1. Produits présents en phase gazeuse (piégeage)

Les produits présents en phase gazeuse sont collectés pendant 6 heures en sortie du réacteur dans quatre pièges froids, puis repris à l'aide d'un solvant (le dichlorométhane). La solution obtenue est alors injectée à l'aide d'une seringue dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un spectromètre de masse comme détecteur.

Il est à noter qu'en raison des débits d'écoulement très faibles, au bout de 6 heures d'expérimentation, peu de solution est récolté.

Sur la figures III.47 est présenté un exemple de chromatogramme obtenu pour un traitement du 2-chlorophénol pendant 6 heures à 350°C. Le tableau III.15 fournit la liste des composés identifiés dans ces conditions.

Famille des phénols et des chlorophénols	Autres aromatiques à un cycle
2-chlorophénol	cyclopentanecarboxaldéhyde
2,6-dichlorophénol	3-chlorocyclohexène
Autres aromatiques à un cycle	2-chlorocyclohexanol
toluène	1,2-dichlorocyclohexane
para-xylène	Benzofurannes
ortho-xylène	chloro-benzofuranne
Biphényles	Diphényl éthers
biphényle	diphényl éther
Acides et éthers	« Dioxines » et composés tricycliques
diisopropyl éther	dibenzodioxine
acide acétique butyl ester	1-chloro-dibenzodioxine

Tableau III.15 – Composés identifiés dans la phase gazeuse – Réactions hétérogène du 2-chlorophénol sur une matrice de MgO/CuCl₂. – T=350°C, t=6 heures.

Le volume du condensat recueilli dans les pièges froids étant très réduit, même au bout de 6 heures, la concentration relative des composés injectés s'est avérée d'autant plus faible que l'ajout du dichlorométhane à contribuer à leur dilution.

Ce très faible niveau de concentration des produits n'a pas facilité leur identification.

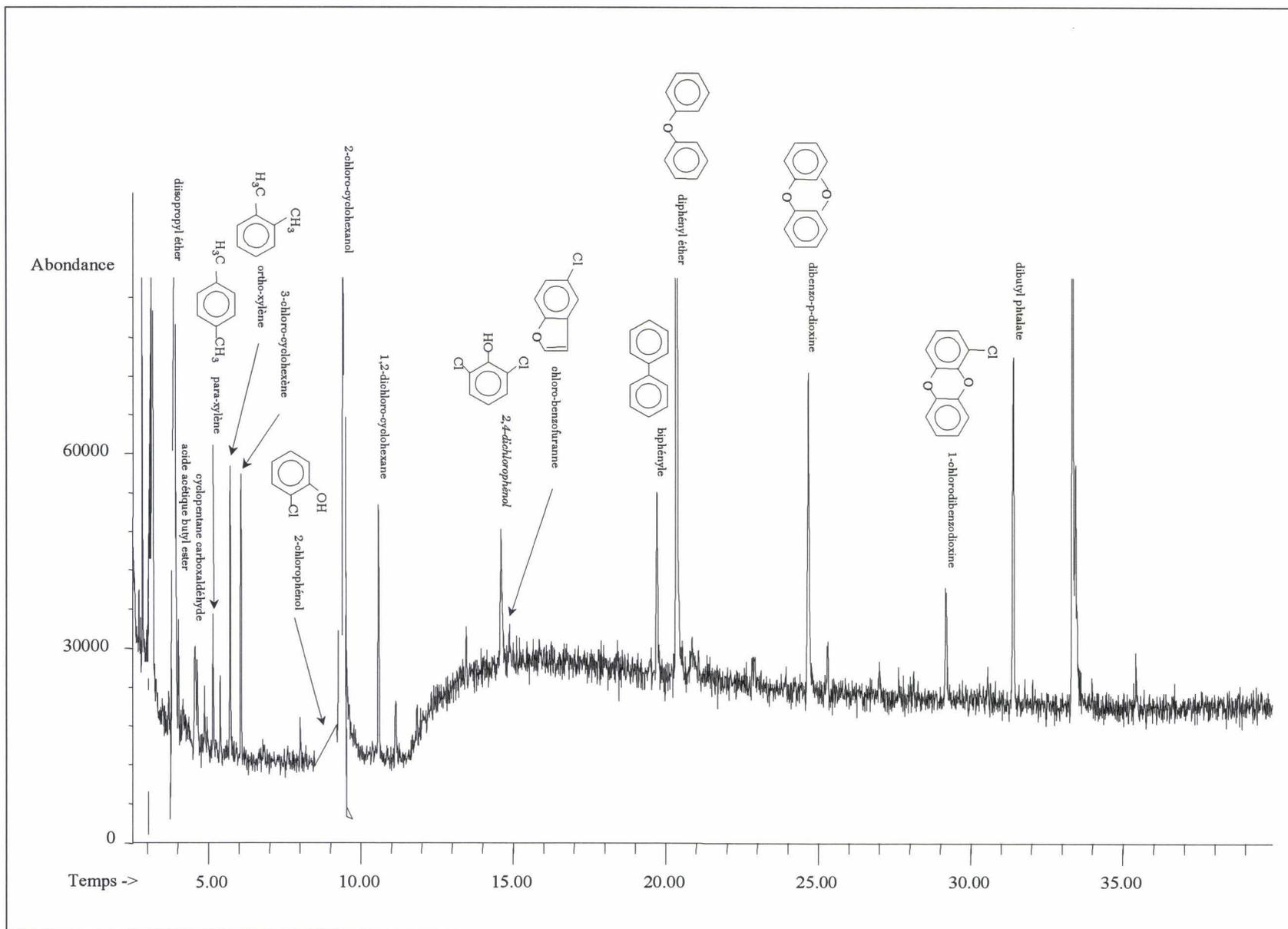


Figure III.47 - chromatogramme de CPG/SM : 0,2 μ l du condensat recueilli dans les pièges froids - de la phase gazeuse issus de l'oxydation thermique à 350°C d'environ 10 lh de 0,1 % de 2-chlorophénol dans l'air, traversant pendant 6 heures une matrice de $MgO/CuCl_2$ - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min.

Cependant, 16 composés ont pu être identifiés avec un bon indice de confiance, supérieur de 90 % pour la plupart des composés.

On relève la présence de molécules aux structures proches des PCDD/Fs susceptibles d'être des intermédiaires de la formation des « dioxines », comme le biphényle, le diphényl-éther et un monochloro-benzofuranne, ainsi que deux « dioxines » : la dibenzodioxine et une monochloro-dibenzodioxine.

III.4.2.a.2. Produits en phase solide

Au bout de 6 heures d'exposition du lit fixe à l'écoulement gazeux contenant le 2-chlorophénol, la matrice solide placée dans le réacteur est récupérée et les produits adsorbés sont extraits à l'aide de dichlorométhane dans un soxhlet selon une procédure décrite antérieurement.

L'analyse de la solution obtenue permet d'identifier 19 composés tels que des molécules aux structures proches du 2-chlorophénol, comme des dichlorophénols, des benzéniques chlorés, méthylés, éthylés, des hydroxybenzaldéhydes ainsi que la présence d'esters (tableau III.16). Les figures III.48 et III.49 présentent un exemple de chromatogramme de masse obtenu lors d'une réaction de 6 heures d'écoulement de 2-chlorophénol à 350°C.

Famille des phénols et des chlorophénols	Benzofurannes
2-chlorophénol	chloro-benzofuranne
dichlorophénol (2,6- et 2,4-)	Autres composés à un cycle
Autres aromatiques à un cycle	cyclopentanone
toluène	2-cyclohexèn-1-one
chlorobenzène	1,3-dichlorocyclohexane
éthylbenzène	Acides et esters
para-xylène	acide acétique butyl ester
2-salicylaldéhyde (2-hydroxybenzaldéhyde)	acide butanoïque butyl ester
2-chloro-4-hydroxybenzaldéhyde	1-butanol-3-éthyl acétate
5-chloro-2-hydroxybenzaldéhyde	acide 1,2-benzènedicarboxylique bis(2-méthylpropyl ester)
Beaucoup d'alcane linéaires ?	dibutyl phtalate

Tableau III.16 – Composés identifiés extraits de la matrice – Réactions hétérogène du 2-chlorophénol sur une matrice de MgO/CuCl₂. – T=350°C, t=6 heures.

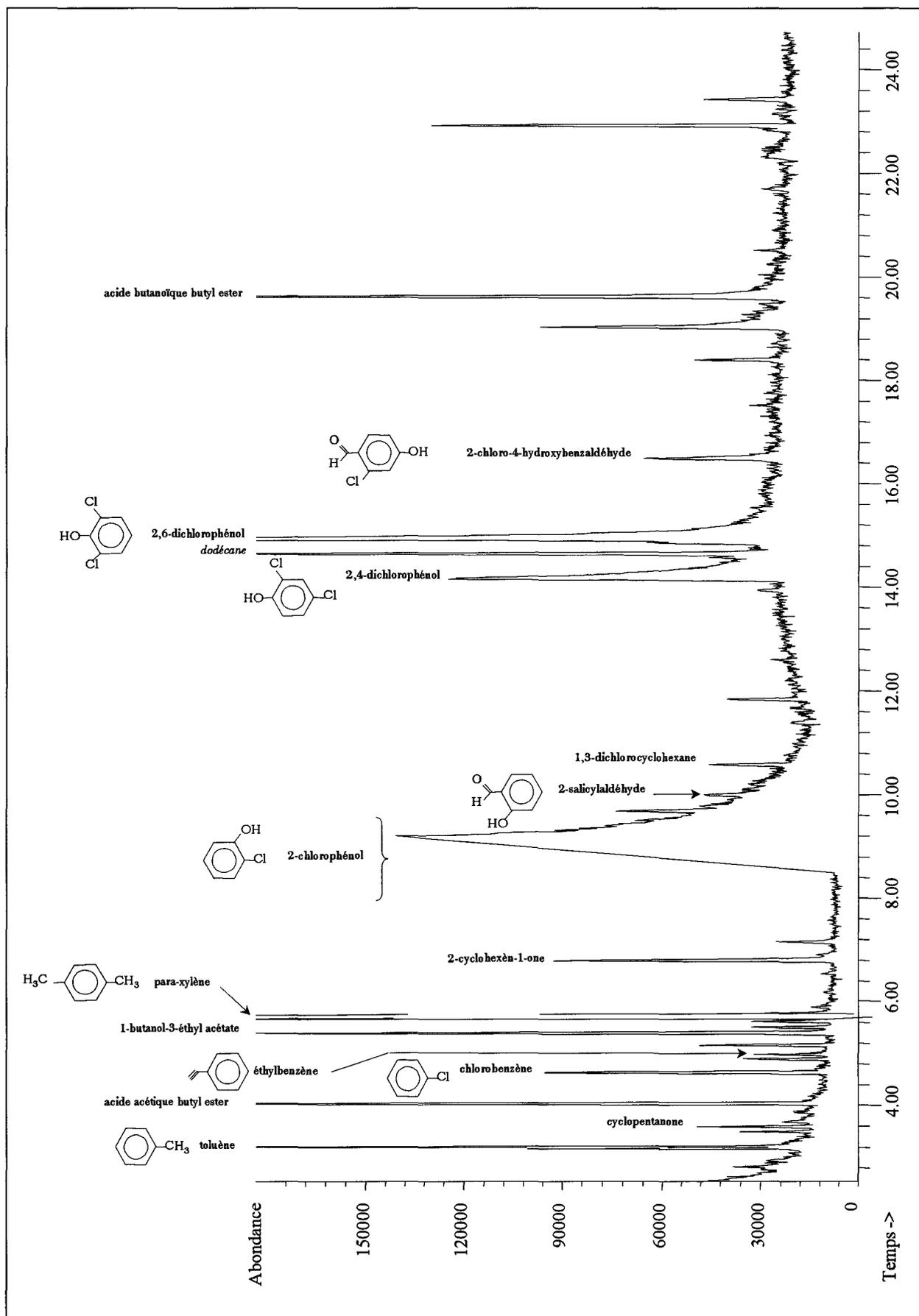


Figure III.48 - Chromatogramme de CPG/SM : 0,2 µl de la solution extraite d'une matrice de MgO/CuCl₂ traversée pendant 6 heures par environ 10 l/h de O₂ de 2-chlorophénol dans l'air, ayant subi un traitement thermique de 350°C. - colonne HP5, 35°C/0.1 min 5°C/min 250°C/10min - (1ère partie).

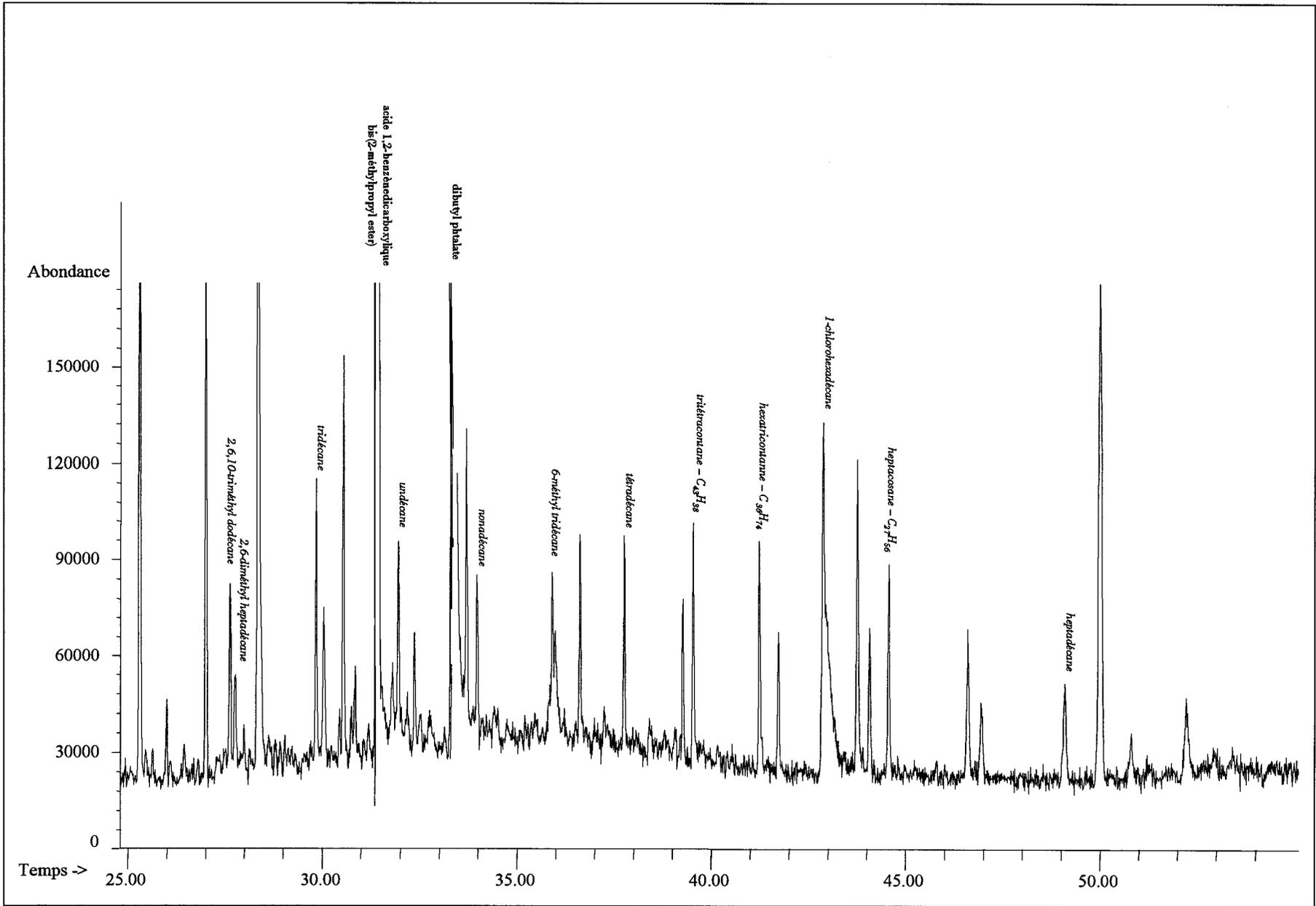


Figure III.49 - Chromatogramme de CPG/SM : 0,2 µl de la solution extraite d'une matrice de MgO/CuCl₂ traversée pendant 6 heures par environ 10 l/h de 0,1 % de 2-chlorophénol dans l'air, ayant subi un traitement thermique de 350°C. - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min - (2nde partie).

III.4.2.a.3. Comparaison entre les distribution des produits présents en phase gazeuse et en phase solide

L'examen des tableaux III.15 et III.16 regroupant les composés identifiés à partir de l'analyse de la phase gazeuse ou de la matrice , montre clairement que la distribution qualitative des produits n'est pas, pour l'essentiel, la même (tableau III.17). Cette différence peut avoir plusieurs raisons, dont les suivantes :

- les composés présents dans la phase gazeuse sont des produits résultant, soit d'une réaction de dégradation du 2-chlorophénol en phase gazeuse (temps de séjour beaucoup plus longs que ceux mis en œuvre dans l'étude réalisée en absence de matrice), soit d'une réaction hétérogène ayant lieu sur la matrice mais libérant les produits en phase gazeuse dès leur formation, les produits recueillis étant dans la majorité moins polaires que ceux restant adsorbés sur la matrice.
- les composés extraits de la matrice ont subi un traitement thermique plus long que ceux présents dans la phase gazeuse, ce qui pourrait expliquer qu'ils soient plus oxygénés que les autres,
- la présence d'alcane linéaires, constatée de nombreuses fois, semble révéler des propriétés catalytiques particulières de la matrice utilisée. Elle peut également résulter d'un artéfact lié à l'analyse chromatographique. Ce point mériterait d'être étudié de façon plus approfondie.

Dans les deux phases	En phase gazeuse	En phase solide
2-chlorophénol 2,6-dichlorophénol toluène para-xylène chloro-benzofuranne acide acétique butyl ester	1,3-diméthylbenzène cyclopentanecarboxaldéhyde 3-chlorocyclohexène 2-chlorocyclohexanol <i>1,2-dichlorocyclohexane</i> biphényle diphényl éther diisopropyl éther dibenzodioxine 1-chloro-dibenzodioxine	2,4-dichlorophénol chlorobenzène éthylbenzène 2-salicylaldéhyde 2-chloro-4-hydroxybenzaldéhyde 5-chloro-2-ydroxybenzaldéhyde cyclopentanone 2-cyclohexèn-1-one <i>1,3-dichlorocyclohexane</i> acide butanoïque butyl ester 1-butanol-3-éthyl acétate acide 1,2-benzènedicarboxylique bis(2-méthylpropyl ester) dibutyl phtalate Beaucoup d'alcane linéaires ?

Tableau III.17 – Bilan sur la distribution des divers produits entre les deux phases, lors de la réaction du 2-chlorophénol sur une matrice de magnésie et de cuivre, à 350°C durant 6 heures.

III.4.2.b. Distribution des composés observés en phase gazeuse

Le protocole utilisé pour l'analyse en ligne des composés observés en phase gazeuse est décrit au paragraphe II.3.2.b.3. du chapitre précédent.

La mise en œuvre de cette configuration permet de réaliser des injections successives de la phase gazeuse au cours du traitement thermique sur la même matrice. Ces injections sont effectuées environ toutes les 50 minutes, temps nécessaires à la séparation des divers produits formés et à un retour aux conditions initiales pour la prochaine analyse, dans le cadre de la méthode chromatographique choisie (paragraphe II.3.2.b.).

L'extraction de la matrice n'ayant pas donné de résultats satisfaisants en spectrométrie de masse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'influence du temps d'exposition sur la distribution des composés observés en phase gazeuse.

III.4.2.b.1. Nature des produits gazeux observés en ligne

Pour déterminer la nature des composés gazeux observés en ligne, on procède de la même façon que pour l'étude par voie homogène.

Un exemple de chromatogramme de la fraction gazeuse obtenue est fourni sur la figure III.50. Celui-ci représente la fraction gazeuse injectée avant l'arrêt de l'expérience, soit au bout de 6 heures d'exposition.

La séparation et l'identification de 24 espèces organiques ont pu être réalisées.

Le tableau III.18 définit les correspondances entre chaque numéro de pic et la proposition de nom et de formule développée du composé identifié par comparaison du temps de rétention avec le temps de rétention du produit injecté à la seringue, ou par supposition en juxtaposant la distribution obtenue en spectrométrie de masse. Les espèces en italiques sont celles dont l'identification admet un indice de confiance limité (< 90%).

A première vue il est étonnant de détecter plus de produits par ce type d'injection directe, que par l'injection de la solution piégée pendant 6 heures d'expérimentation en spectrométrie de masse. Ceci peut être dû à un effet de dilution provoqué par l'ajout de solvant lors du recueil de la solution piégée, ou au fait constaté que la détection par spectrométrie de

masse est une méthode analytique moins sensible que la détection par D.I.F.. Néanmoins ces résultats ne sont obtenus qu'avec une unique expérience, on ne peut donc les certifier.

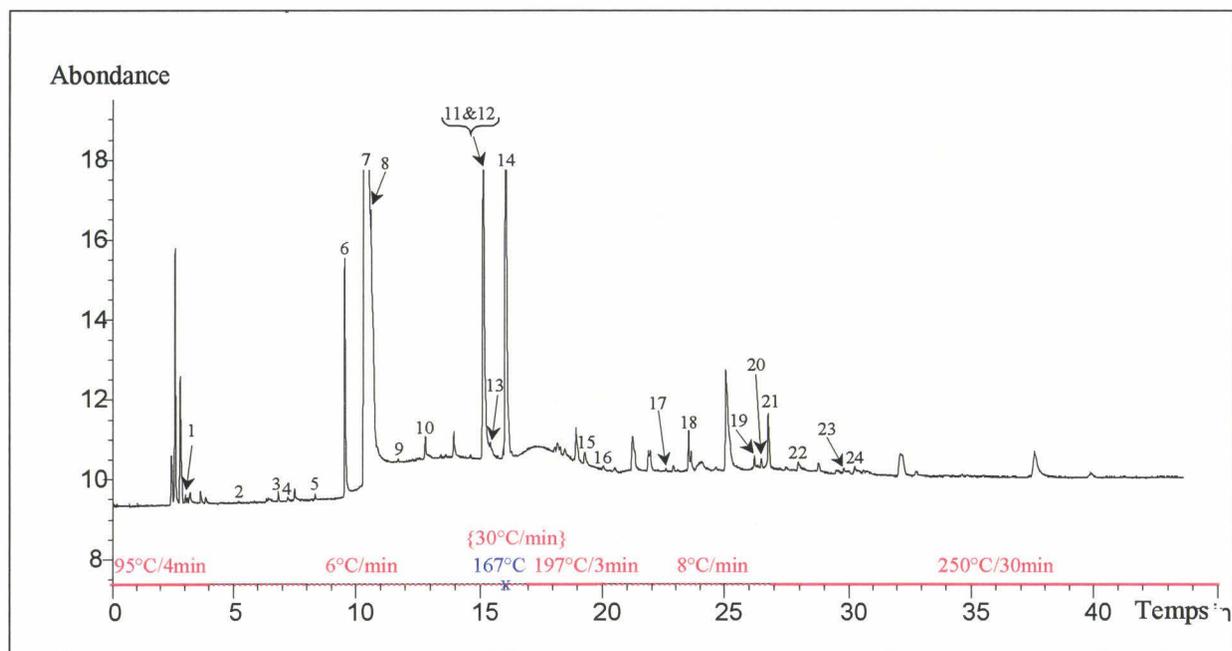


Figure III.50– Exemple de chromatogramme obtenu pour la fraction gazeuse, lors de l'oxydation thermique hétérogène à 350°C de C_6H_4ClOH en écoulement gazeux.

N°	Nom proposé	Formule développée	Formule	M (g/mol)
1	furanne		C_4H_4O	68
2	toluène		C_7H_8	92
3	chlorobenzène		C_6H_5Cl	112
4	4-cyclopentène-1,3-dione		$C_5H_4O_2$	98
5	« diméthyl-malonate »		$C_5H_8O_4$	132
6	phénol		C_6H_6O	94
7	2-chlorophénol		C_6H_5ClO	128
8	benzofuranne		C_8H_6O	118

Tableau III.18 – Composés identifiés lors de la réaction hétérogène du 2-chlorophénol sur une matrice de magnésie et de cuivre à 350°C durant 3 heures.

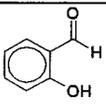
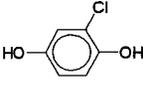
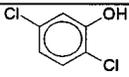
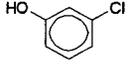
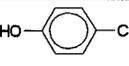
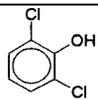
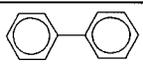
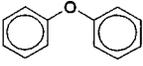
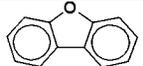
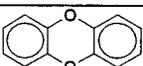
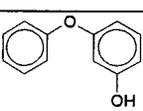
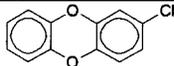
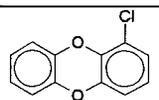
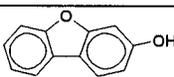
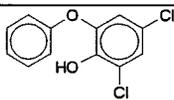
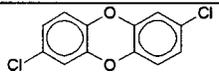
N°	Nom proposé	Formule développée	Formule	M (g/mol)
9	2-salicylaldéhyde		$C_7H_6O_2$	122
10	2-chlorohydroquinone		$C_6H_5ClO_2$	144
11	2,5-dichlorophénol		$C_6H_4Cl_2O$	162
12	3-chlorophénol		C_6H_5ClO	128
13	4-chlorophénol		C_6H_5ClO	128
14	2,6-dichlorophénol		$C_6H_4Cl_2O$	162
15	biphényle		$C_{12}H_{10}$	154
16	diphényl éther		$C_{12}H_{10}O$	170
17	dibenzofuranne		$C_{12}H_8O$	168
18	dibenzodioxine		$C_{12}H_8O_2$	184
19	4-phénoxyphénol		$C_{12}H_{10}O_2$	190
20	2-chlorodibenzodioxine		$C_{12}H_7ClO_2$	218
21	1-chlorodibenzodioxine		$C_{12}H_7ClO_2$	218
22	2-dibenzofuranol		$C_{12}H_8O_2$	188
23	2,4-dichloro-5-hydroxydiphényléther		$C_{12}H_8Cl_2O$	238
24	2,7-dichlorodibenzodioxine		$C_{12}H_6Cl_2O_2$	252

Tableau III.18 (suite) – Composés identifiés lors de la réaction hétérogène du 2-chlorophénol sur une matrice de magnésie et de cuivre à 350°C durant 3 heures.

III.4.2.b.2. Influence du temps d'exposition sur la distribution des produits observés en ligne

La figure III.51 présente des chromatogrammes de la fraction gazeuse en fonction du temps d'exposition. On peut ainsi observer l'évolution des intensités des pics chromatographiques des 13 composés identifiés dans ces conditions opératoires.

Au début de l'exposition (6 minutes), les espèces majoritaires détectées dans la phase gazeuse sont la dibenzodioxine, la 1-chlorodibenzodioxine et le chlorobenzène. Au bout de 1 heure 40 minutes d'exposition, les espèces majoritaires sont le 2,6-dichlorophénol, la dibenzodioxine, la 1-chlorodibenzodioxine, le benzofuranne et le chlorobenzène. Ensuite, au bout de 2 heures 20 minutes, le 2-chlorophénol (réactif initial) apparaît dans la phase gazeuse, c'est le produit majoritaire suivi du 2,6-dichlorophénol. Ensuite leur proportion ne cesse de croître, tandis que les proportions de la dibenzodioxine et de la monochlorodibenzodioxine diminuent.

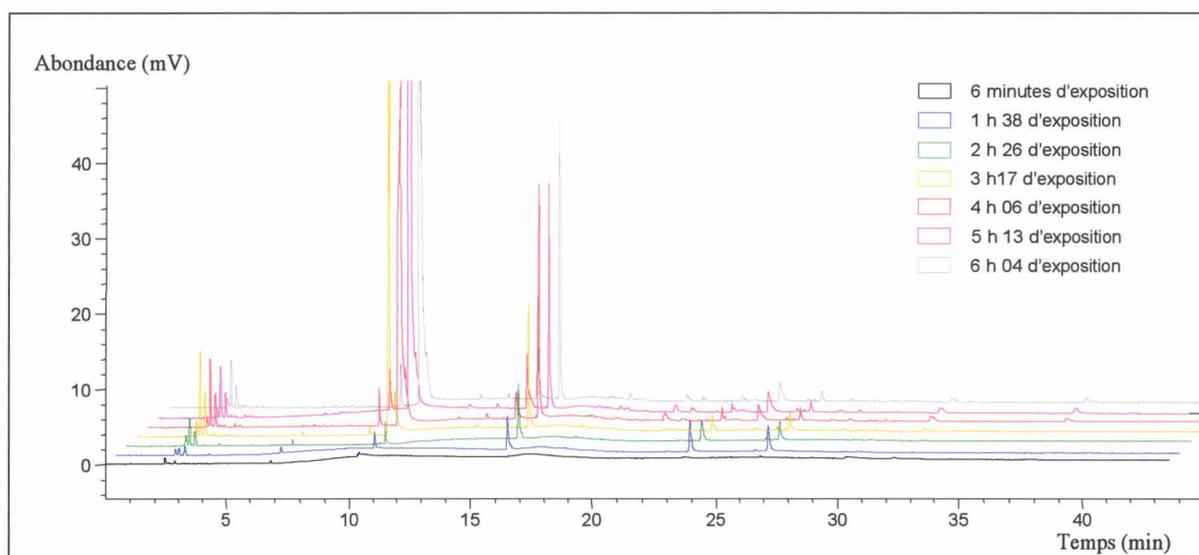


Figure III.51 – Evolution des chromatogrammes obtenus pour la fraction gazeuse, lors de l'oxydation thermique hétérogène à 350°C de C_6H_4ClOH en écoulement gazeux.

La figure III.52 présente la distribution « semi-quantitative » de 13 des espèces détectées en fonction du paramètre étudié.

Puisqu'une seule expérience a pu être effectuée, nous ne présentons que des profils d'évolution en unités d'aires des différents composés détectés. Sur les 24 composés détectés, 13 présentent des données acceptables pour en définir leur distribution en unités d'aires.

Ces 13 espèces sont : le furanne, le phénol, le 2-chlorophénol, le benzofuranne, le 1,3-dichlorobenzène, la 2-salicylaldéhyde, le 3-chlorophénol, le 2,6-dichlorophénol, le biphényle, le dibenzofuranne, la dibenzodioxine, le 4-phénoxyphénol et la 1-chlorodibenzodioxine.

Ces courbes ont le mérite de nous renseigner sur l'évolution des intensités des divers produits formés en fonction du temps de passage d'une certaine quantité de 2-chlorophénol sur la matrice de MgO/CuCl₂, mais il est évident que diverses incertitudes les affectent puisqu'une seule expérience a pu être réalisée.

A priori, les premières espèces émises dans la phase gazeuse sont la dibenzodioxine, la 1-chlorodibenzodioxine, le 2,6-dichlorophénol, le benzofuranne, le 1,3-dichlorobenzène, la 2-salicylaldéhyde, le biphényle, le dibenzofuranne et le 4-phénoxyphénol. Tout au long de l'expérience, soit pendant 6 heures, les quantités de benzofuranne ne semblent guère varier. Au bout de 2 heures, les quantités de la dibenzodioxine, de la 1-chlorodibenzodioxine puis du 1,3-dichlorobenzène et du dibenzofuranne diminuent dans la phase gazeuse, alors que celles du 2,6-dichlorophénol, de la 2-salicylaldéhyde, du biphényle, et du 4-phénoxyphénol continuent de croître. Les quantités de 4-phénoxyphénol commencent à diminuer dans la phase gazeuse au bout de 3 heures d'expérience. Les quantités émises en phase gazeuse de la 2-salicylaldéhyde sont assez faibles, alors que celles du 2,6-dichlorophénol montrent une croissance élevée jusqu'à 4 heures d'expérience. Les quantités libérées en phase gazeuse de biphényle sont stationnaires entre 2 heures 30 et 5 heures d'expérience, puis elles s'accroissent notablement jusqu'à 6 heures d'expérimentation.

Le 2-chlorophénol, le furanne, le phénol n'apparaissent dans la phase gazeuse qu'au bout de 2 heures 30, et le 3-chlorophénol après 3 heures. Dans la suite de l'expérience, leurs quantités augmentent fortement. Celle du furanne décroît après 4 heures.

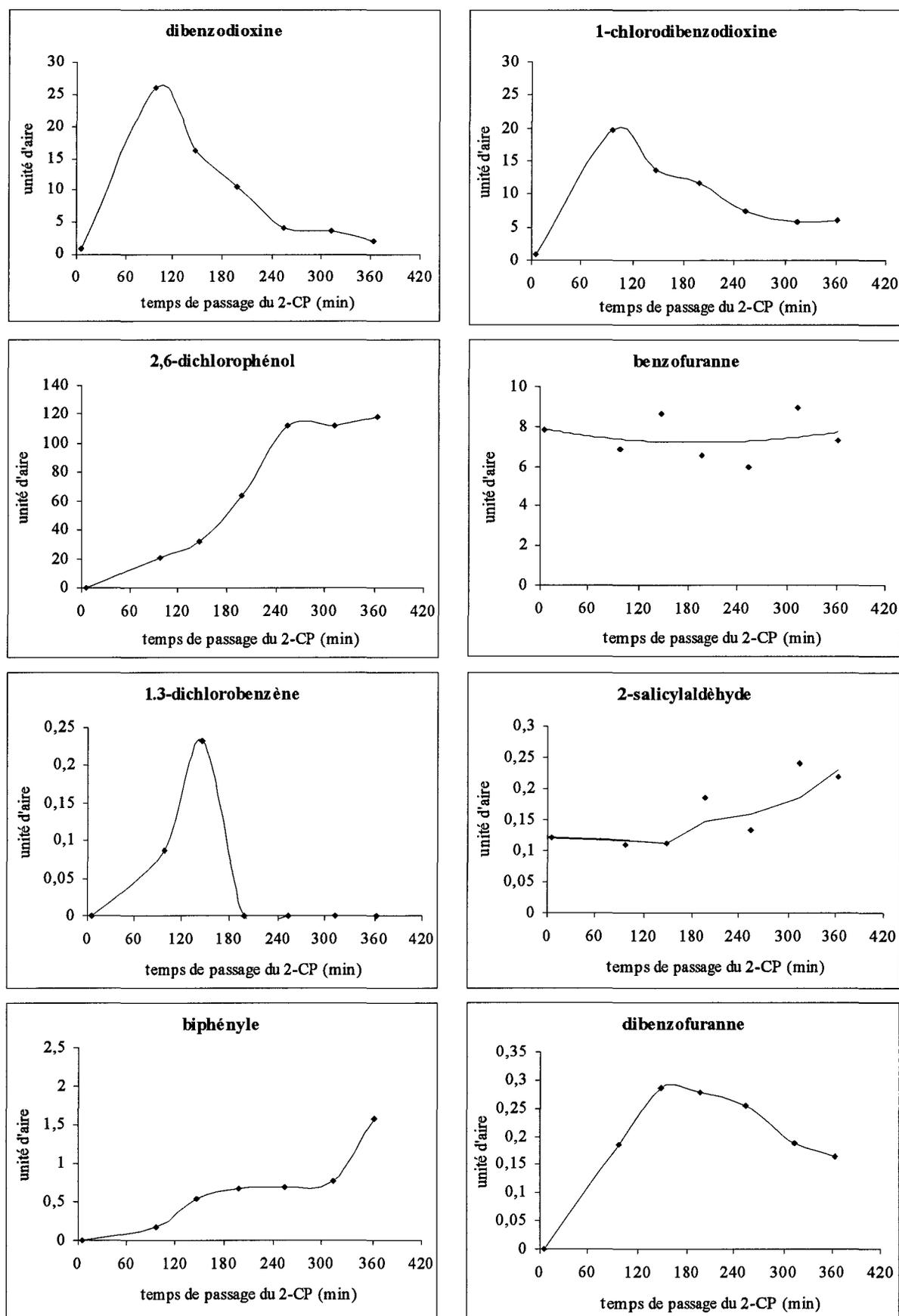


Figure III.52 – Distribution spécifique en unité d'aires, de chacun des composés identifiés en fonction du temps de passage de l'écoulement gazeux sur la matrice.

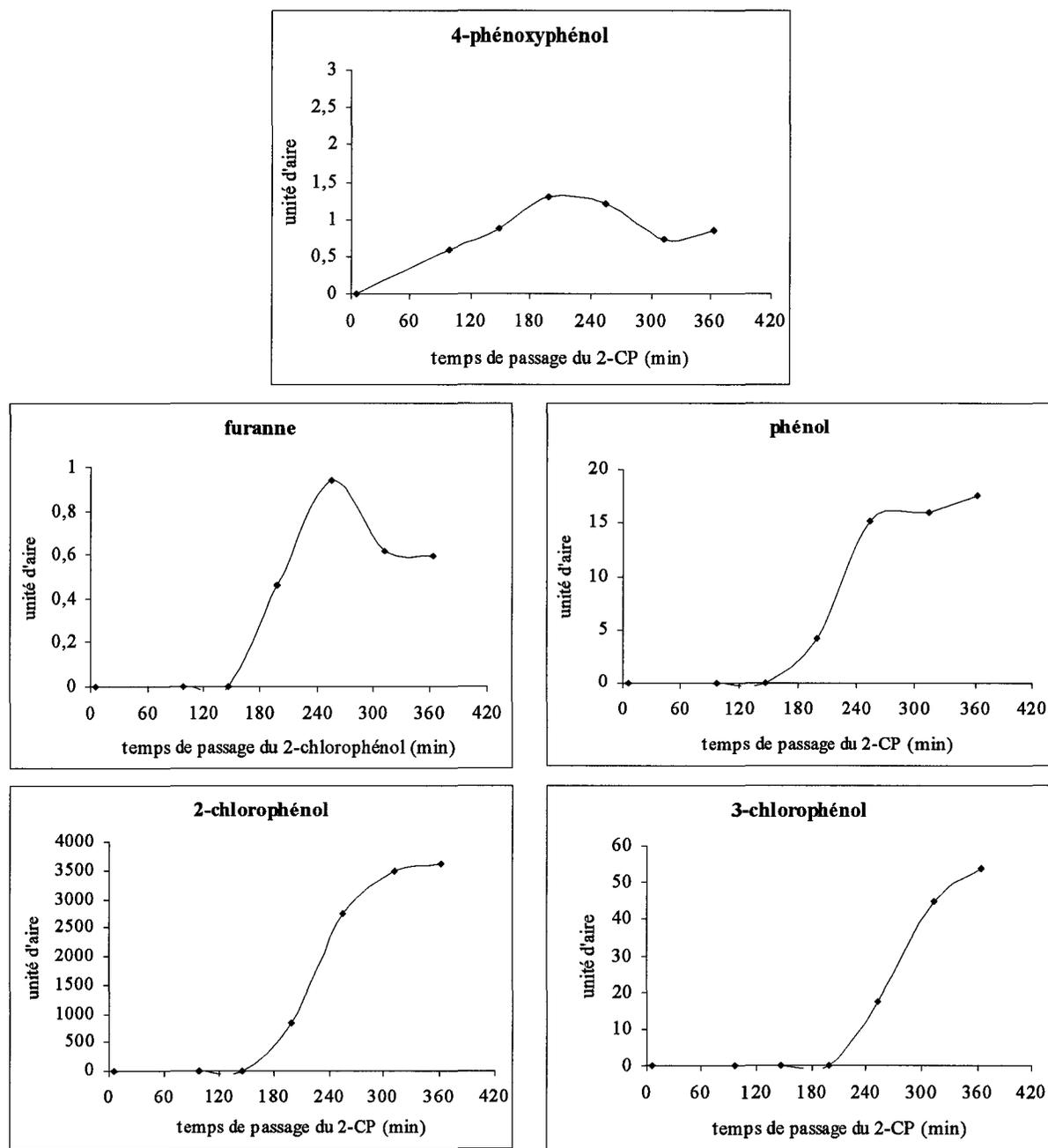


Figure III.52 (suite) – Distribution spécifique en unité d'aires, de chacun des composés identifiés en fonction du temps de passage de l'écoulement gazeux sur la matrice

III.5. CONCLUSION

L'étude bibliographique sur la combustion des mono-chlorophénols et du phénol a montré qu'en général ces composés ont fait l'objet de peu d'études, notamment pour ce qui est

de leur oxydation en réacteur ouvert. Nous disposions donc de peu de données expérimentales et numériques sur l'oxydation du 2-chlorophénol en phase gazeuse réalisée dans un réacteur ouvert. Par contre, ce n'est pas le cas d'un composé voisin, le chlorobenzène, dont l'oxydation [5, 10, 11, 20, 21] et la pyrolyse [36-38] en réacteur ouvert ont été beaucoup plus étudiées.

L'étude de la dégradation thermique en phase gazeuse de 0,1% de 2-chlorophénol dans l'air a été entreprise entre 500 et 900°C, pour trois temps de séjour (1,2 seconde, 2 secondes et 3 secondes), à 1 atmosphère en écoulement gazeux. Cette étude visait à identifier et à quantifier les principaux produits moléculaires intermédiaires et finals en fonction de la température et du temps de séjour, dans le but d'améliorer les connaissances non seulement sur son mécanisme de dégradation thermique, mais également sur le mécanisme de formation des « dioxines ».

Cette étude a permis de mettre en évidence non seulement la formation de produits non condensables de masse plus faible que le 2-chlorophénol (moins de 6 atomes de carbone), mais également de produits plus lourds résultant de réactions d'addition (6 à 16 atomes de carbone). Il faut souligner que nous nous sommes plus spécifiquement intéressés aux espèces comportant au moins 5 atomes de carbone. En utilisant un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne capillaire et d'un spectromètre de masse « basse résolution » comme détecteur, seuls 4 « dioxines » ont pu être identifiées, 3 d'entre elles ont été quantifiées : la dibenzodioxine, la 1-chlorodibenzodioxine, le dibenzofuranne et le 2,8-dichlorodibenzofuranne. Des composés présentant des formules proches comme le monochlorofluorène, la fluorénone, le fluoranthène, la xanthone, ... mais aussi la coumarine, le benzofuranne mono et non chloré, et des précurseurs possibles, de la famille des chlorophénols, et autres, ont également été mis en évidence. Certains de ces composés sont présents à l'état d'ultra-traces. 23 de ces composés organiques, le 2-chlorophénol et 22 espèces intermédiaires, ainsi que les oxydes de carbone CO et CO₂, ont été quantifiés en fonction de la température et du temps de séjour. Les profils de concentration de ces espèces montrent que la décomposition thermique du 2-chlorophénol est totale, pour des températures supérieures à 815°C aux trois temps de séjour étudiés, et que de telles conditions paramétriques permettent également d'assurer la destruction totale de tous les produits organiques. Les composés intermédiaires les plus abondants sont le monoxyde de carbone, la 2H-pyran-2-one, le chlorobenzène, le 4-cyclopentène-1,3-dione, le phénol, le benzofuranne, la 2-chlorohydroquinone et la 2-indanone. Quant aux « dioxines » détectées, elles

présentent des teneurs maximales inférieures au ppmV. Au cours de cette étude, les bilans carbone et chlore ont été établis. Les bilans « carbone » sont légèrement déficitaires, puisque certains composés organiques n'ont pas été dosés, notamment les composés spécifiés de « légers ». Comme les espèces chlorées finales, HCl et Cl₂, n'ont pas été dosées, les bilans « chlore » sont eux largement déficitaires mais ils ont le mérite d'indiquer la répartition en élément « chlore » dans les diverses espèces générées en fonction des conditions expérimentales.

Au chapitre suivant, nous proposons un ensemble de réactions permettant de rendre compte qualitativement de la disparition du 2-chlorophénol et de la formation des principales espèces intermédiaires et finales observées lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse.

Ensuite, l'étude de la formation catalysée de « dioxines » en phase hétérogène sur support solide (de la magnésie dopée par du chlorure cuivrique) à partir du précurseur 2-chlorophénol, a été abordée à l'aide de deux techniques différentes. Une première étude, dont l'intérêt principal réside dans sa facilité d'élaboration, a été effectuée en utilisant un réacteur fermé. Le 2-chlorophénol est alors déposé sur la matrice. Les traitements thermiques isothermes ont été réalisés entre 250 et 400°C pour 1 à 4 heures d'exposition. La seconde étude est plus contraignante, mais a l'avantage de rester dans la continuité de l'étude en phase gazeuse seule, et d'offrir plus d'informations analytiques. Elle a été réalisée en employant un réacteur ouvert comprenant en son centre la matrice qui est alors traversée par un écoulement gazeux de 2-chlorophénol dans des concentrations de 0,1% dans l'air. Cette troisième étude a été limitée à 350°C pour des temps d'exposition allant jusqu'à 6 heures.

En raison du temps imparti, ces deux études ont un caractère essentiellement qualitatif.

Pour les trois études différentes nous avons employé le même chromatographe équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, sous les mêmes conditions opératoires sur la colonne HP5. La tendance qui se dégage des chromatogrammes, est une propension supérieure à former des « dioxines » par la voie hétérogène catalysée plus que par la voie en phase gazeuse pure. Une étude « semi-quantitative » a donc été réalisée pour obtenir une idée générale des distributions des divers composés formés.

En réacteur fermé seuls les composés adsorbés sur la matrice ont été analysés. Le 2-chlorophénol est totalement consommé à partir de 400°C pour 3 heures d'exposition. L'étude

qualitative révèle la présence de 37 composés, dont un grand nombre d'isomères de PCDD/Fs (mono-, di- et non chlorés), de molécules aux structures proches chlorées ou non (des biphényles, des diphenyl-éthers dont des phénoxyphénols, et des benzofurannes) pouvant jouer un rôle intermédiaires dans la formation des « dioxines », ainsi que des molécules précurseurs de « suies » résultant de la condensation de molécules de dibenzofurannes et/ou de furannes (bis- et tris-benzofuranno-furannes). 15 composés ont fait l'objet d'une étude « semi-quantitative » en fonction de la durée et de la température du traitement thermique. Des comportements particuliers ont été observés pour le biphenyle et le diphenyl-éther, montrant des processus compétitifs de formation et de décomposition. Les PCDFs sont plus stables que les PCDDs.

En réacteur ouvert, nous pouvons analyser à la fois les composés émis en phase gazeuse et ce tout au long de l'expérience, mais aussi à la fin de l'expérience les composés adsorbés sur la matrice. L'étude qualitative révèle une différence notable entre les produits présents en phase gazeuse et ceux sur la matrice. En phase gazeuse, il peut s'agir de composés issus de la dégradation du 2-chlorophénol en phase gazeuse, ou de composés issus de réaction hétérogène désorbés de la matrice. On note la présence de « dioxines » (la dibenzodioxine, la 1- et la 2-monochlorodibenzodioxine, une dichlorodibenzodioxine, et le dibenzofuranne), et des molécules aux structures proches chlorées ou non (du biphenyle, des diphenyl-éthers dont des phénoxyphénols, et du benzofuranne). A l'aide d'une étude « semi-quantitative », nous avons observé la distribution de 13 des composés émis en phase gazeuse en fonction de la durée du traitement thermique à 350°C. Les « dioxines » sont les premiers produits observés, après plus de 2 heures, le 2-chlorophénol ainsi que divers composés apparaissent en phase gazeuse.

Ces études préliminaires sur la réaction hétérogène catalysée du 2-chlorophénol sur support solide, montrent le grand intérêt qu'elles soulèvent dans la formation des « dioxines ».

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

A

- 1 - **A.T.S.D.R. information center (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)**
« *Toxicological profile for Chlorophenols – 1999.* »
U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, A.T.S.D.R. juillet 1999
<http://www.atsdr.cdc.gov/tfacts 107.html>

B

- 2 - **Born J.G.P., Louw R. & Mulder P.** « *Formation of dibenzodioxins and dibenzofurans in homogenous gas-phase reactions of phenols.* »
Chemosphere, 1989, Vol. 19, p 401-406
- 3 - **Born J.G.P., Louw R. & Mulder P.** « *Fly ash mediated (oxy)chloration of phenol and its role in PCDD/F formation.* »
Chemosphere, 1993, Vol. 26, n° 12, p 2087-2095
- 4 - **Born J.G.P., Mulder P. & louw R.** « *Fly ash mediated reactions of phenol and monochlorophenols : oxychloration, deep oxidation, and condensation.* »
Env. Sci. & Tech., 1993, Vol. 27, n° 9, p 1849-1863
- 5 - **C. Briois** « *Etude de l'oxydation thermique du chlorobenzène.* »
Diplôme d'Etudes Approfondies à l'U.S.T.L, Lille, juin 1998

C

- 6 - **Cicek B., Senkan S.M.** « *Chemical structures of fuel-rich, premixed, laminar flames of C₆H₅Cl/CH₄/O₂/Ar mixtures.* »
Combust. Sci. and Tech., 1993, Vol. 91, p. 53-72.
- 7 - **Cullis C.F. & Priday K.** « *The thermal decomposition of aromatic compounds I. Chlorobenzene.* »
Proc. Royal Soc. London Ser., 1954, Vol. 224, p 308-321

- 8 - **Cullis C.F. & Manton J.E.** « *The pyrolysis of chlorobenzene.* »
Trans. Faraday Soc., 1958, Vol. 54, p 381-389

D

- 9 - **Dellinger B., Torres J.L., Rubey W.A., Hall D.L., Graham J.L. & Carnes R.A.**
« *Determination of the thermal stability of selected hazardous organic compounds.* »
Hazardous waste, 1984, Vol. 1, N° 2, p 137-157

F

- 10- **Fadli A.** « *Etude cinétique des processus d'oxydation thermique du 1,3-C4Cl6, CH2Cl2, C6H5Cl : Expériences et Modélisation.* »
Thèse à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 27 avril 1998
- 11 - **Fadli A., Briois C., Baillet C. & Sawerysyn J.-P.** « *Experimental study on the thermal oxidation of chlorobenzene at 575-825°C.* »
Chemosphere, 1999, Vol. 38, N° 12, p 2835-2848

Fiches Signalétiques du 2-chlorophénol

- 12 - Emscience, Material Safety Data Sheet : 2-chlorophenol
<http://www.emscience.com/doc/msds>
- 13 - H&S : o-chlorophenol, 95-57-8
http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs/CHEM_H&S/NTP_Chem9/Radion 95-57-8.html
- 14 - Fisher Scientific
<http://www.fishersci.ca/msds.nfs/2.../9fb5e95e77e25fb.et.c>
- 15 - Spectrum Laboratories Chemical Fact Sheet CAS#95578
<http://www.speclab.com/compound/c95578.htm>

G

- 16 - **Ghorishi S.B. & Altwicker E.R.** « *Rapid formation of polychlorinated dioxins/furans during the heterogeneous combustion of 1,2-dichlorobenzene and 2,4-dichlorophenol.* »
Chemosphere, 1996, Vol. 32, n° 1, p 133-144
- 17 - **Grotheer H.H. & Louw R.** « *The reaction of phenoxy radicals with mono-chlorobenzene and its meaning for gas-phase dioxin formation in incineration.* »
26th Symposium on Combustion, 1996, p 2405-2411
- 18 - **Graham J.L., Hall D.L. & Dellinger B.** « *Laboratory investigation of thermal degradation of a mixture of hazardous organic compounds. 1.* »
Environ. Sci. Technol., 1986, Vol. 20, p 703-710
- 19 - **Graham J.L., Berman J.M. & Dellinger B.** « *High temperature thermal-photolytic oxidation of monochlorobenzene.* »
J. Photocem. Photobiol. A : Chem., 1993, Vol. 71, p 65-74

H

- 20 - **Higgins B.S., Koshland C.P., Lucas D. & Sawyer R.** « *Benzene and chlorobenzene oxidation in a combustion-driven flow reactor.* »
Communication privée, 1997
- 21 - **Higgins B.S., Thomson M.J., Lucas D., Koshland C.P. & Sawyer R.F.** « *An experimental and numerical study of the thermal oxidation of chlorobenzene..* »
Chemosphere, 2001, Vol. 42, p 703-717

I

- 22 - **I.P.C.S (International Program on Chemical Safety)** « *Chlorophenols other than pentachlorophenol* »
Environmental Health Criteria 93 (E.H.C. 93), 1989
http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc_093.htm

K

- 23 - **Kanters M.J. & Louw R.** « *Thermal and catalysed halogenation in combustion reactions.* »
Chemosphere, 1996, Vol. 32, p 89- 97
- 24 - **Kiefer M.C., Hengraprom S. & Knuteson S.** « *Organochlorines :analysis of chlorophenol group.* »
Env. Eng. Chem. II : Env. Org. Chem. Spring 1998
- 25 - **Klaeyle M.** « *Etude cinétique des processus de dégradation thermique de la méthyl éthyl cétone, de l'acétate d'éthyle, de l'isopropanol, du n-hexane et du toluène entre 600° et 900°C en vue de leur incinération.* »
Thèse à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 10 septembre 1993

L

- 26 - **Lee K.C., Morgan N., Hansen J.L. & Whipple G.M.** « *Revised model for the prediction of the time-temperature requirements for thermal destruction of dilute organic vapors and its usage for predicting compound destructability.* »
75th annual meeting of the Air Pollution Control Association, 1982, N° 82-5.3
- 27 - **Louw R., Dijks J.H.M. & Mulder P** « *Thermal hydro-dechlorination of (poly)chlorinated organic compounds.* »
J. Chemistry and Industry, 3 october 1983, p 759-760
- 28 - **Louw R., Dijks J.H.M. & Mulder P** « *Pyrolysis of benzene and chlorobenzene in an atmosphere of hydrogen ; formation of methane.* »
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 1984, Vol. 103, p 271-275
- 29- **Louw R., Grotheer H.H, Kanters M.J. & Wiater I.** « *Gas-phase pathways to 'dioxins' from halogenated phenols.* »
Organohalogen Compounds, 1996, Vol. 27, p 26-29

M

- 30 - **Mulder P. & Louw R.** « *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.* »
J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1985, p 1135-1141
- 31 - **Manion J.A. & Louw R.** « *Rates and mechanism of gas-phase desubstitution of hexadeuteriobenzene and benzene derivatives C_6H_5X , $X=CH_3$, CF_3 , OH , Cl , and F , by H atoms between 898 and 1039 K.* »
J. Phys. Chem., 1990, Vol. 94, p 4127-4134
- 32 - **Mulholland J.A., Sarofim A.F., Beér J.M. & Lafleur A.L.** « *Formation of PCBs and other biaryls during pyrolysis of o-dichlorobenzene and toluene.* »
24th Symposium on Combustion, 1992, p 1091-1099
- 33 - **Mulholland J.A., Sarofim A. & Rutledge G.C.** « *Semiempirical molecular orbital estimation of the relative stability of polychlorinated biphenyl isomers produced by o-dichlorobenzene pyrolysis.* »
J. Phys. Chem., 1993, Vol. 97, p 6890-6896

R

- 34 - **Ritter E.R. & Bozzelli J.W.** « *Chlorobenzene and dichlorobenzene reactions in hydrogen and in hydrogen/oxygen mixtures.* »
Hazardous Waste & Hazardous Materials, 1990, Vol. 7, N° 1, p 103-115
- 35 - **Ritter E.R., Bozzelli J.W. & Dean A.M.** « *Kinetic study on thermal decomposition of chlorobenzene in H_2 .* »
J. Phys. Chem., 1990, Vol. 94, p 2493-2504
- 36 - **Rouzet G.** « *Etude cinétique de la pyrolyse et de la combustion du chlorobenzène.* »
Thèse à l'Université de Haute-Alsace, Mulhouse, septembre 1998

- 37- **Rouzet G., Schwartz D., Gadiou R. & Delfosse L.** « *Pyrolyse et combustion du chlorobenzène* »
Réunion des Sections Française et Belge du Combustion Institute, Lille, 27-30 mai 1997
- 38- **Rouzet G., Schwartz D., Gadiou R. & Delfosse L.** « *The formation of chlorinated aromatic hydrocarbons during high temperature pyrolysis of chlorobenzene.* »
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, Vol. 57, p 153-168

S

- 39 - **Sethuraman S., Senkan S.M. & Gutman D.** « *An experimental study of the gas phase oxidation of C6H5Cl in a flow reactor.* »
Combust. Sci. And Tech., 1992, Vol. 82, p 13-30
- 40 - **Shaub W.M. & Tsang W.** « *Dioxin formation in incinerators.* »
Env. Sci. & Tech., 1983, Vol. 17, n°12, p721-730
- 41 - **Sidhu S.S., Maqsd L., Dellinger B. & Mascolo G.** « *The homogeneous, gas-phase formation of chlorinated and brominated dibenzo-p-dioxin from 2,4,6-trichloro- and 2,4,6-tribromophenols.* »
Combustion and Flame, 1995, Vol. 100, p 11-20

T

- 42 - **Taylor P.H., Dellinger B. & Lee C.C.** « *Development of a thermal stability based ranking of hazardous organic compound incinerability.* »
Environ. Sci. Technol., 1990, Vol. 24, p 316-328

W

- 43 - **Weber R. & Hagenmaier H.** « *On the mechanism of the formation of polychlorinated dibenzofurans from chlorophenols.* »
Organohalogen Compounds, 1997, Vol. 31, p 480-485
- 44 - **Weber R. & Hagenmeier H.** « *Mechanism of the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from chlorophenols in gas phase reactions.* »
Chemosphere, 1999, Vol. 38, n° 3, p 529-549

Y

- 45 - **Young C.M. & Voorhees K.J.** « *Thermal decomposition of 1,2-dichlorobenzene.* »
Preparing paper – American Chemical society, Division fuel Chemistry, 1989, Vol. 34, N° 1, p 280-287
- 46 - **Young C.M. & Voorhees K.J.** « *PIC formation mechanisms in the thermal decomposition of 1,2-dichlorobenzene.* »
Chemosphere, 1991, Vol. 23, N° 8-10, p 1265-1277
- 47 - **Young C.M. & Voorhees K.J.** « *Thermal decomposition of 1,2-dichlorobenzene part I : effect of operating conditions.* »
Chemosphere, 1992, Vol. 24, N° 5, p 525-536
- 48 - **Young C.M. & Voorhees K.J.** « *Thermal decomposition of 1,2-dichlorobenzene part II : effect of feed mixtures.* »
Chemosphere, 1992, Vol. 24, N° 6, p 681-694
- 49 - **Yang Y., Mulholland J.A. & Akki U.** « *Formation of furans by gas-phase reactions of chlorophenols.* »
27th Symposium on Combustion, 1998

ANNEXE A du chapitre III

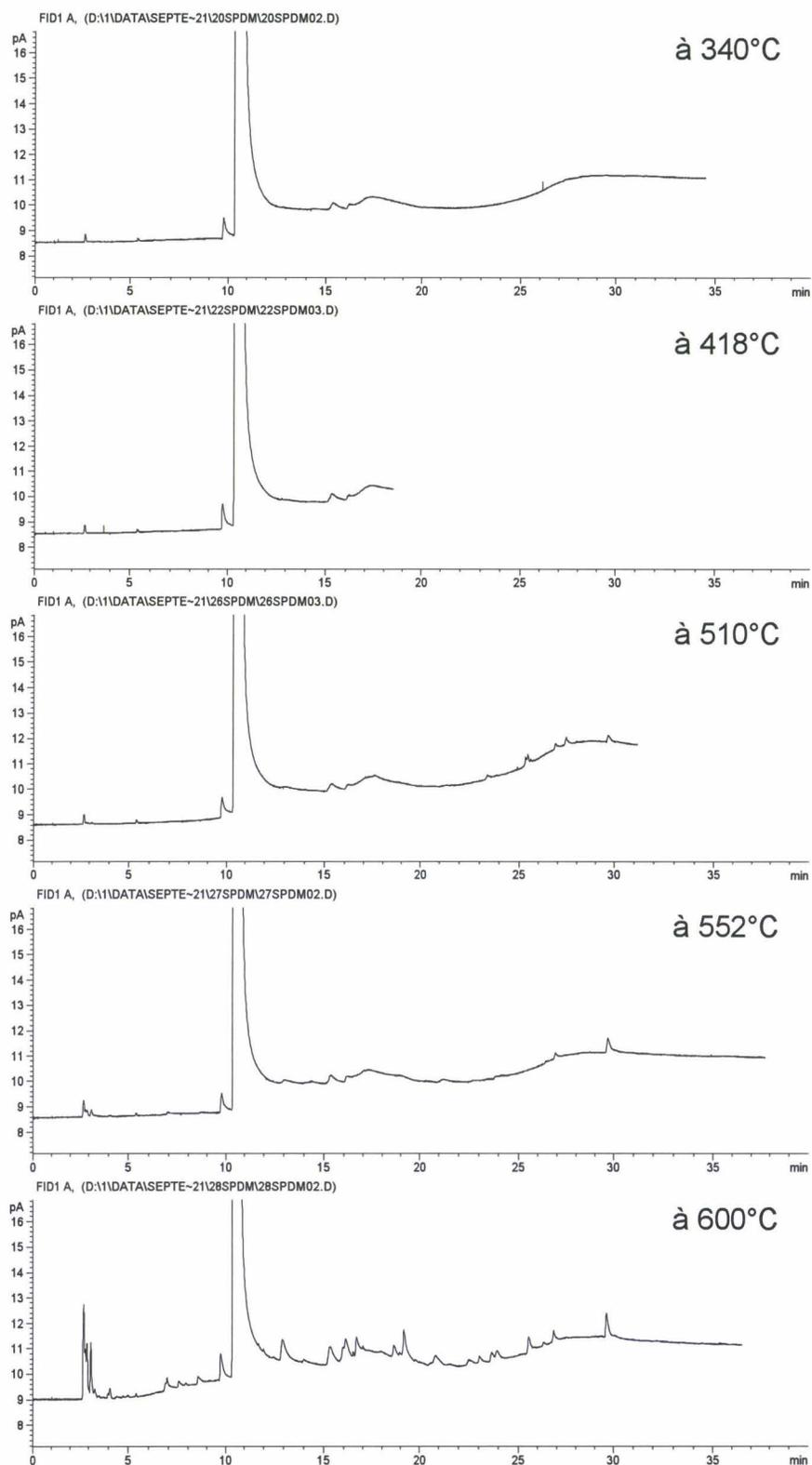


Figure III.53 - Chromatogrammes de l'évolution en fonction de la température de l'oxydation de 1000 ppmV de 2-chlorophénol dans l'air, à 2 secondes.

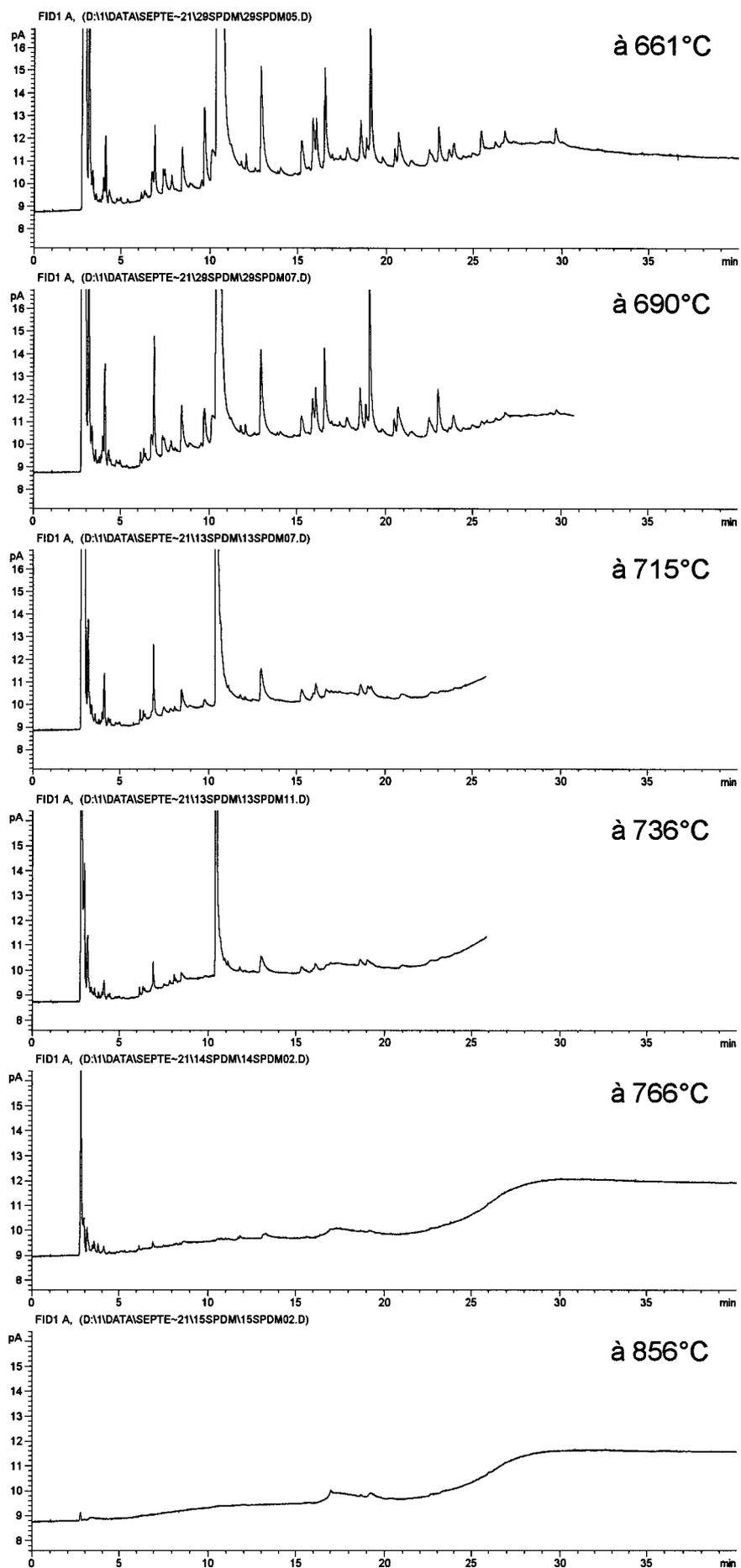


Figure III.53 - Chromatogrammes de l'évolution en fonction de la température de l'oxydation de 1000 ppmV de 2-chlorophénol dans l'air, à 2 secondes.

ANNEXE B du chapitre III

MODELE POUR LE CALCUL DES CONDITIONS DE TEMPERATURES ET DE TEMPS DE SEJOURS NECESSAIRES A L'INCINERATION D'UN COMPOSE

Corrélation proposée par Lee K.C. et coll.

Les températures nécessaires pour avoir un taux de destruction de 99%, 99,9% et 99,99% pour des temps de séjours de 0,5, 1, 1,5 et 2 secondes ont été calculées d'après les données cinétiques expérimentales pour 23 composés de nature chimique différente.

Les variables de ce modèle sont les suivantes :

- V₁ nombre d'atomes de carbone dans la molécule
- V₂ composé aromatique (non :0, oui :1)
- V₃ double liaison C=C (non :0, oui :1)
- V₄ nombre d'atomes d'azote dans la molécule
- V₅ température d'auto-inflammation (en degrés Fahrenheit)
- V₆ nombre d'atomes d'oxygène dans la molécule
- V₇ nombre d'atomes de soufre dans la molécule
- V₈ rapport du nombre d'atomes d'hydrogène au nombre d'atomes de carbone
- V₉ composé allylique (non :0, oui :1)
- V₁₀ interaction entre C=C et un atome de chlore (non :0, oui :1)
- V₁₁ logarithme népérien du temps de séjour exprimé en secondes.

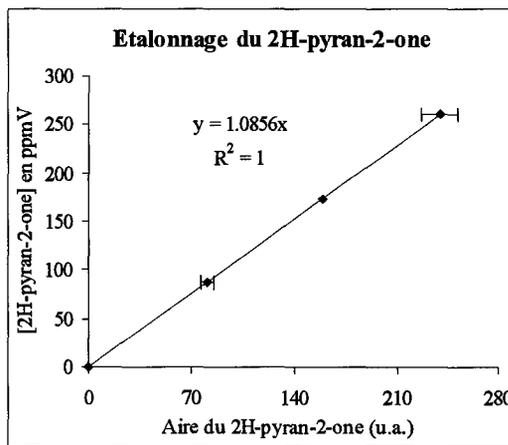
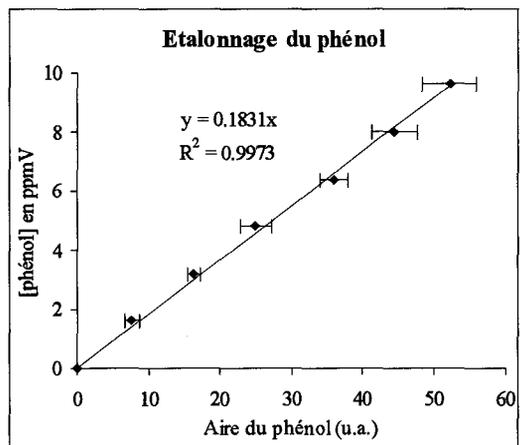
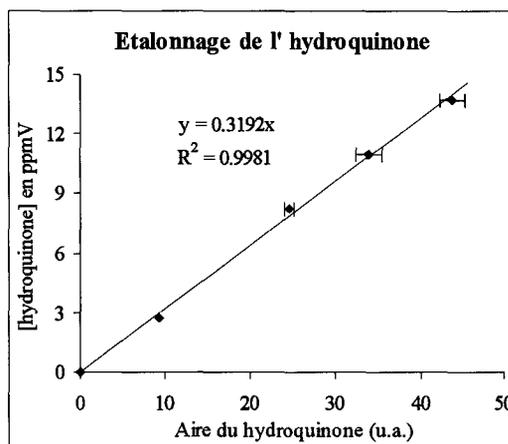
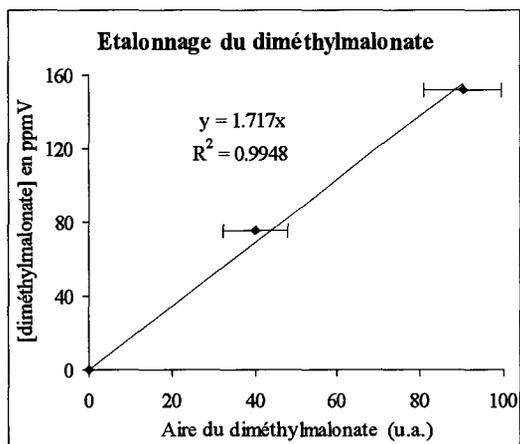
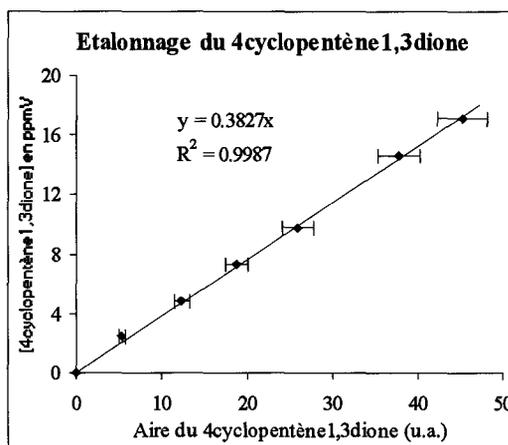
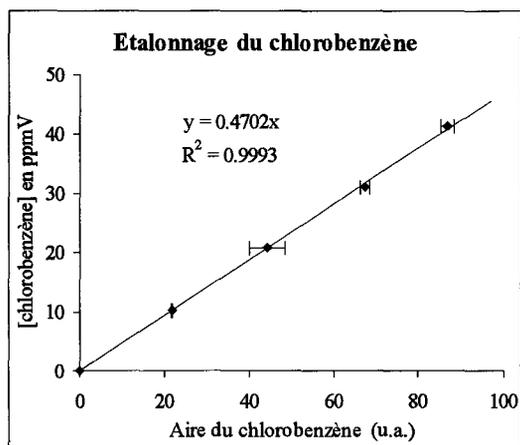


Les relations pour le calcul des températures sont les suivantes (exprimées en degrés Fahrenheit) :

$$T_{99,00} = 577 - 10,0 V_1 + 110,2 V_2 + 67,1 V_3 + 72,6 V_4 + 0,586 V_5 - 23,4 V_6 - 430,9 V_7 + 85,2 V_8 - 82,2 V_9 + 65,5 V_{10} - 76,1 V_{11}$$

$$T_{99,90} = 594 - 12,2 V_1 + 170,0 V_2 + 71,6 V_3 + 80,2 V_4 + 0,592 V_5 - 20,2 V_6 - 420,3 V_7 + 87,1 V_8 - 66,8 V_9 + 62,8 V_{10} - 75,3 V_{11}$$

ANNEXE C du chapitre III



Figures III.54 à III.61 – Courbes d'étalonnage de composés identifiés par injection, sur le C.G. HP 6890.

$$T_{99,99} = 605 - 13,8 V_1 + 122,5 V_2 + 75,7 V_3 + 85,6 V_4 + 0,597 V_5 - 17,9 V_6 \\ - 412,0 V_7 + 89,0 V_8 - 55,3 V_9 + 60,7 V_{10} - 75,2 V_{11}$$

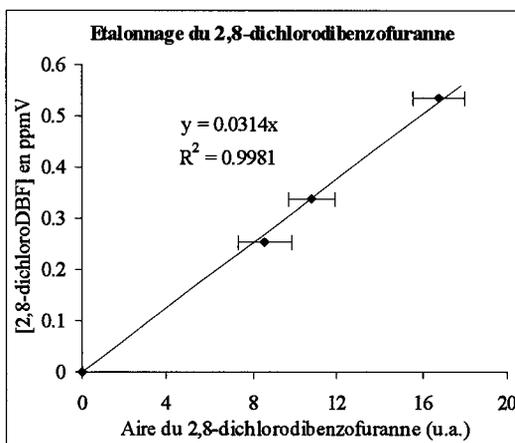
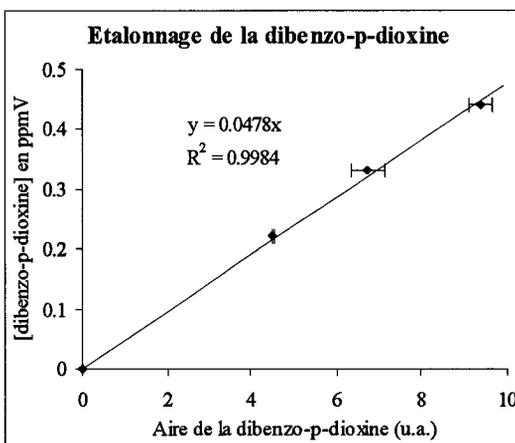
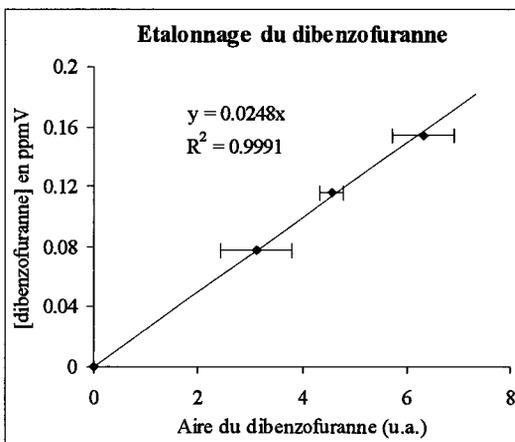
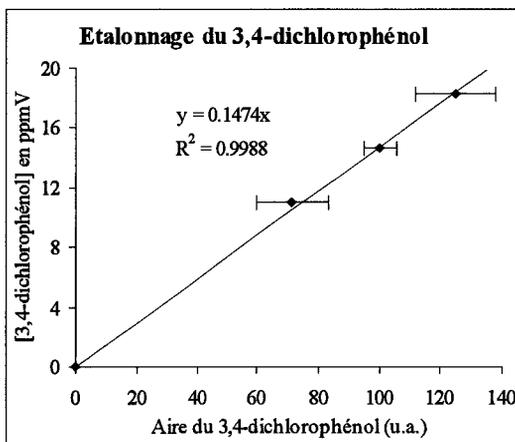
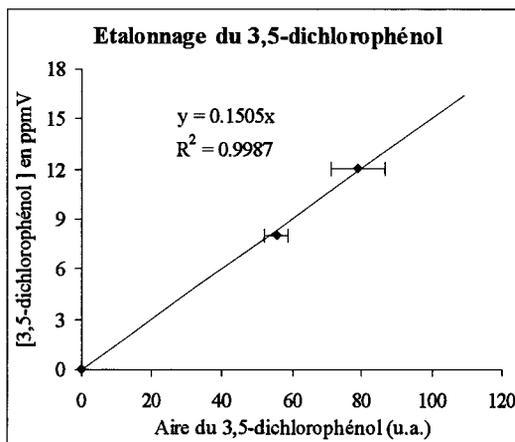
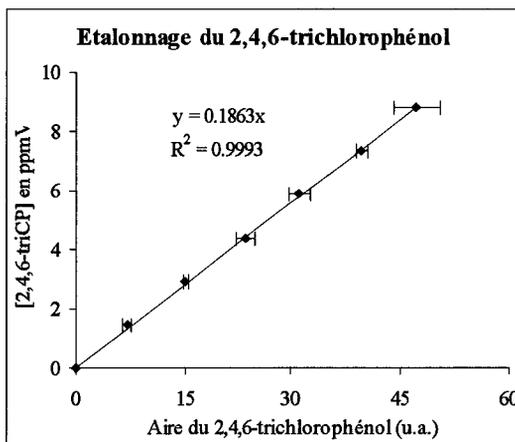
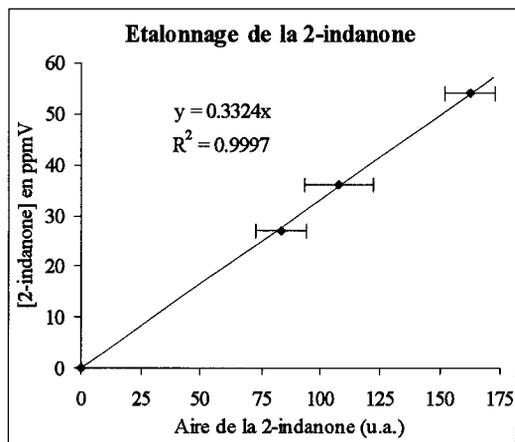
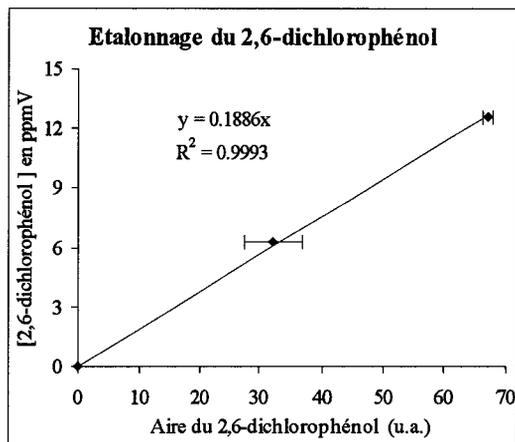
Modification proposée par Klaeyle M.

Les températures étant exprimées à l'origine en degrés Fahrenheit, les valeurs des coefficients ont été transformées pour exprimer les températures en degrés Celsius :

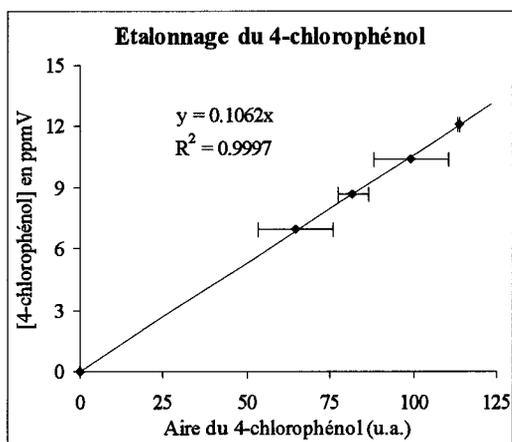
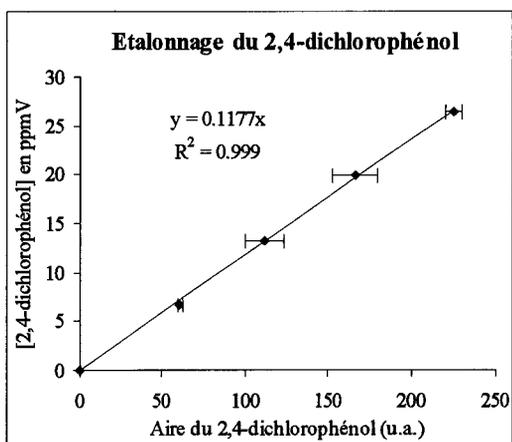
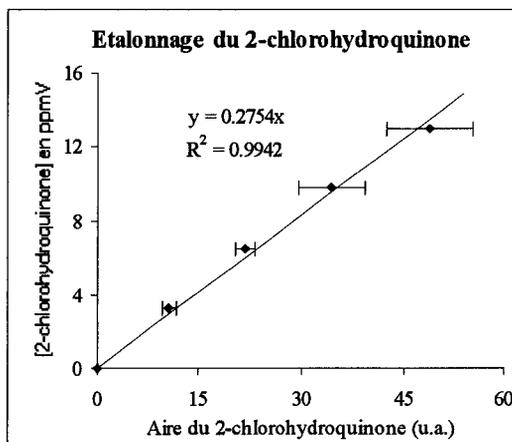
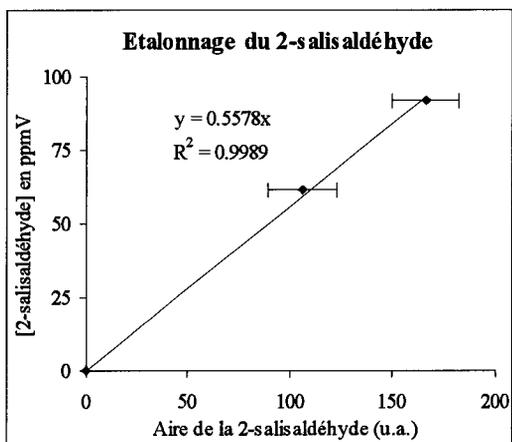
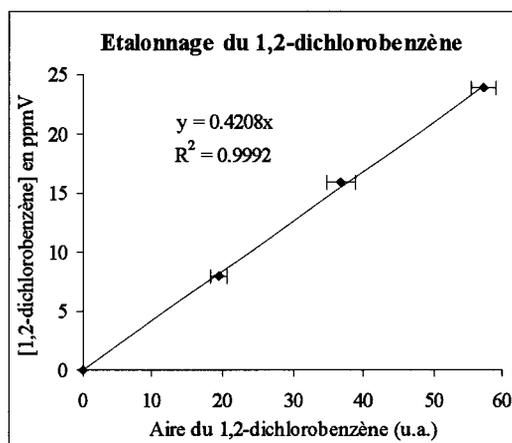
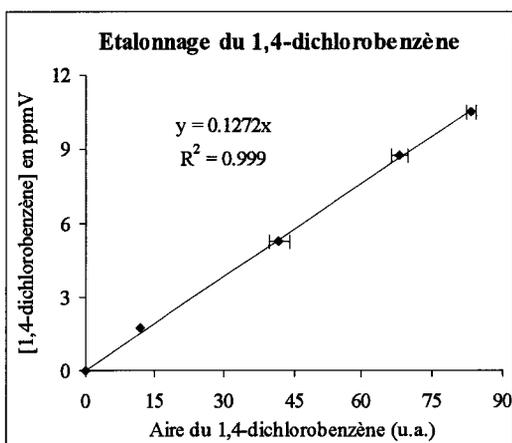
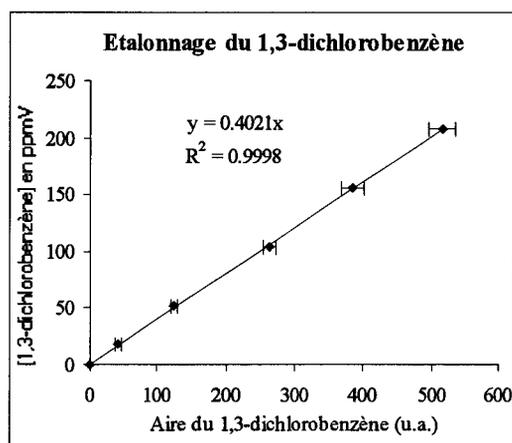
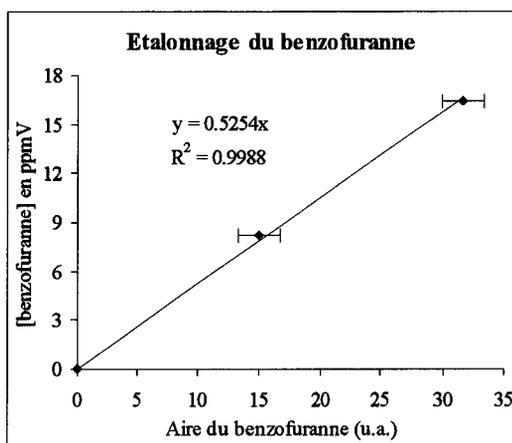
$$T_{99,00} = 313,18 - 5,55 V_1 + 61,22 V_2 + 37,28 V_3 + 40,33 V_4 + 0,585 V_5 - 13,00 V_6 \\ - 239,39 V_7 + 47,22 V_8 - 45,67 V_9 + 36,39 V_{10} - 42,28 V_{11}$$

$$T_{99,90} = 322,75 - 6,78 V_1 + 65,00 V_2 + 39,78 V_3 + 44,55 V_4 + 0,592 V_5 - 11,22 V_6 \\ - 233,50 V_7 + 48,39 V_8 - 37,11 V_9 + 34,89 V_{10} - 41,83 V_{11}$$

$$T_{99,99} = 328,96 - 7,67 V_1 + 68,05 V_2 + 42,05 V_3 + 47,56 V_4 + 0,598 V_5 - 9,94 V_6 \\ - 228,89 V_7 + 49,44 V_8 - 30,72 V_9 + 33,72 V_{10} - 41,77 V_{11}$$



Figures III. 70 à III. 75 – Courbes d'étalonnage de composés identifiés par injection, sur le C.G. HP 6890.



Figures III.62 à III.69 – Courbes d'étalonnage de composés identifiés par injection, sur le C.G. HP 6890.

CHAPITRE III



ETUDE EXPERIMENTALE DE L'OXYDATION DU 2-CHLOROPHENOL EN PHASE GAZEUSE

<u>III.1. ASPECTS GENERAUX</u>	p105
III.1.1. POURQUOI LE CHOIX DU 2-CHLOROPHENOL ?	p105
III.1.2. CARACTERISTIQUES GENERALES DES CHLOROPHENOLS.....	p106
III.1.3. LE 2-CHLOROPHENOL EN PARTICULIER.....	p107
III.1.3.a. <u>Utilisation</u>	p107
III.1.3.b. <u>Propriétés physiques</u>	p108
III.1.3.c. <u>Propriétés chimiques générales</u>	p108
III.1.3.d. <u>Risques toxicologiques</u>	P109
<u>III.2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</u>	p109
III.2.1. PYROLYSE ET OXYDATION DES (CHLORO)PHENOLS.....	P109
III.2.2. PYROLYSE ET OXYDATION DES CHLOROBENZENES.....	p113
III.2.3. TABLEAUX RECAPITULATIFS.....	p120
<u>III.3. ETUDE EN PHASE GAZEUSE</u>	p132
III.3.1. ETUDE EXPERIMENTALE PRELIMINAIRE	p132
III.3.1.a. <u>Identification des produits organiques formés</u>	p134
III.3.1.b. <u>Quantification des produits organiques formés</u>	p142
III.3.1.b.1. Nature des composés.....	p142
III.3.1.b.2. Etalonnage des composés.....	p144
III.3.2. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES PRODUITS EN FONCTION DE DIVERS PARAMETRES.....	p145
III.3.2.a. <u>Conditions paramétriques de l'étude</u>	p145
III.3.2.b. <u>Disparition du 2-chlorophénol</u>	p146
III.3.2.c. <u>Profils de concentration des composés organiques identifiés</u>	p147
III.3.2.d. <u>Profils de concentration des oxydes de carbone</u>	p153

III.3.2.e. <u>Bilans en éléments carbone et chlore</u>	p155
III.3.2.e.1. Bilan en élément carbone	p155
III.3.2.e.2. Bilan en élément chlore.....	p158
<u>III.4. ETUDE EN PHASE HETEROGENE</u>	p161
III.4.1. REACTIONS EN TUBES SCÉLLES : REACTEUR FERME	p161
III.4.1.a. <u>Identification des composés</u>	p163
III.4.1.b. <u>Distribution des composés</u>	p165
III.4.1.b.1. Nature des composés	p165
III.4.1.b.2. Etalonnage	p167
III.4.1.c. <u>Profils de concentrations des produits - Influence du temps de</u> <u>séjour et de la température</u>	p168
III.4.1.c.1. Disparition du 2-chlorophénol	p168
III.4.1.c.2. Profils de concentration des composés quantifiés	p169
III.4.1.c.3. Rendement en espèces organiques formées.....	p174
III.4.2. REACTIONS SUR LIT FIXE EN REACTEUR OUVERT	p175
III.4.2.a. <u>Identification des composés</u>	p176
III.4.2.a.1. Produits présents en phase gazeuse (piégeage).....	p176
III.4.2.a.2. Produits en phase solide	p178
III.4.2.a.3. Comparaison entre les distribution des produits présents en phase gazeuse et en phase solide	p181
III.4.2.b. <u>Distribution des composés observés en phase gazeuse</u>	p182
III.4.2.b.1. Nature des produits gazeux observés en ligne	p182
III.4.2.b.2. Influence du temps d'exposition sur la distribution de produits observés en ligne	p185
<u>III.5. CONCLUSION</u>	p188
 <u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES du chapitre III</u>	 p192
<u>ANNEXE A du chapitre III</u>	p199
<u>ANNEXE B du chapitre III</u>	p201
<u>ANNEXE C du chapitre III</u>	p203

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE III

P 108	Tableau III.1 – Propriétés physiques du 2-chlorophénol
P 112	Tableau III.2 – Espèces intermédiaires détectées lors de la pyrolyse des trois monochlorophénols ^[34] .
P 120-126	Tableau III.3 – Résumés des diverses publications étudiées - Conditions opératoires et produits obtenus
P 128-131	Tableau III.4 – Liste des produits identifiés dans les diverses publications étudiées
P 139	Tableau III.5 – Liste des différents types d'études (CB : chlorobenzène, CP : chlorophénol).
P 140	Tableau III.6 – Etude comparative des nouvelles espèces détectées dans le condensat suivant le solvant utilisé - Propositions sur la nature des espèces réellement générées dans le réacteur.
P 141	Tableau III.7 – Nouvelles espèces détectées dans le condensat dissous par le méthanol - Propositions sur la nature des espèces réellement générées dans le réacteur
P 141	Tableau III.8 – Nouvelles espèces détectées dans le condensat dissous par l'éthanol - Propositions sur la nature des espèces réellement générées dans le réacteur.
P 143-144	Tableau III.9 – Composés identifiés par injection, sur le C.G. HP 6890.
P 153	Tableau III.10 – Liste des différents types d'études détectant et/ou mesurant les composés cités.
P 156	Tableau III.11 – Bilans en élément carbone (exprimés en % molaire) en fonction de la température et du temps de séjour
P 159	Tableau III.12 – Bilans en élément chlore (exprimés en % molaire) en fonction de la température et du temps de séjour.
P 162	Tableau III.13 – Composés identifiés par spectrométrie de masse – Réaction hétérogène du 2-chlorophénol sur une matrice de MgO/CuCl ₂ – T=350°C, t=3 heures.
P 166-167	Tableau III.14 – Composés identifiés lors de la réaction hétérogène du 2-chlorophénol sur une matrice de MgO/CuCl ₂ à 350°C durant 3 heures.
P 176	Tableau III.15 – Composés identifiés dans la phase gazeuse – Réactions hétérogène du 2-chlorophénol sur une matrice de MgO/CuCl ₂ . – T=350°C, t=6 heures.
P-178	Tableau III.16 – Composés identifiés dans la matrice – Réactions hétérogène du 2-chlorophénol sur une matrice de MgO/CuCl ₂ . – T=350°C, t=6 heures.
P 181	Tableau III.17 – Bilan sur la distribution des divers produits entre les deux phases, lors de la réaction du 2-chlorophénol sur une matrice de magnésie et de cuivre, à 350°C durant 6 heures.
P 183-184	Tableau III.18 – Composés identifiés lors de la réaction hétérogène du 2-chlorophénol sur une matrice de magnésie et de cuivre à 350°C durant 3 heures.

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE III

P 132	Figure III.1 – Profil de dégradation du 2-chlorophénol en fonction de la température pour un temps de séjour de 2 secondes.
P 137	Figure III.2 – Chromatogramme de CPG/SM : 0,5 μ l du condensat des produits intermédiaires, accumulés pendant 7 h, issus de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol à 680°C et 2 s, dissous dans du DCM - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min - (1ère partie).
P 138	Figure III.3 – Chromatogramme de CPG/SM : 0,5 μ l du condensat des produits intermédiaires, accumulés pendant 7 h, issus de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol à 680°C et 2 s, dissous dans du DCM - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min - (2nd partie).
P 142	Figure III.4 – Exemple de chromatogramme obtenu en ligne lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol à 676°C et 2 s.
P 146	Figure III.5 – Profils de dégradation du 2-chlorophénol en fonction de la température pour les trois temps de séjour étudiés
P 148-151	Figures III.6 à III.27 – Profils de concentration de S composés identifiés lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol pour les trois temps de séjour étudiés
P 154	Figure III.28 – Profils de concentration du monoxyde de carbone en fonction de la température pour les trois temps de séjour étudiés
P 154	Figure III.29 – Profils de concentration du dioxyde de carbone en fonction de la température pour les trois temps de séjour étudiés
P 155	Figure III.30 – Profils de concentration du 2-chlorophénol et des oxydes de carbone en fonction de la température à 2 secondes.
P 157	Figure III.31 – Evolution du bilan carbone des diverses espèces en fonction de la température, pour 1,2 s.
P 157	Figure III.32 – Evolution du bilan carbone des diverses espèces en fonction de la température, pour 2 s.
P 157	Figure III.33 – Evolution du bilan carbone des diverses espèces en fonction de la température, pour 3 s.
P 160	Figure III.34 – Evolution du bilan chlore des diverses espèces en fonction de la température, pour 1,2 s
P 160	Figure III.35 – Evolution du bilan chlore des diverses espèces en fonction de la température, pour 2 s.
P 160	Figure III.36 – Evolution du bilan chlore des diverses espèces en fonction de la température, pour 3 s.

P 163	Figure III.37 – Chromatogramme de CPG/SM : 0,2 μ l de la solution extraite de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol sur une de MgO/CuCl ₂ à 350°C pendant 3 heures. - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min. - (1ère partie).
P 164	Figure III.38 – Chromatogramme de CPG/SM : 0,2 μ l de la solution extraite de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol sur une de MgO/CuCl ₂ à 350°C pendant 3 heures. - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min. - (2nde partie).
P 165	Figure III.39 – Exemple de chromatogramme obtenu pour la fraction adsorbée sur la phase solide, lors de l'oxydation thermique hétérogène à 350°C de C ₆ H ₄ ClOH déposé - réacteur fermé
P 168	Figure III.40 et III.41 – Conversion du 2-chlorophénol en fonction de la température et du temps d'exposition du traitement thermique
P 170-171	Figure III.42 – Rendement des composés dosés en fonction de la température du traitement thermique pour une durée de 3 heures
P 172-173	Figure III.43 – Rendement des composés dosés en fonction du temps d'exposition au traitement thermique à la température de 350°C.
P 174	Figure III.44 – Evolution des quantités de composés formés (hors phénol) en fonction de la température pour un traitement thermique durant 3 heures
P 175	Figures III.45 et III.46 – Rendement en espèces chlorées (hors 2-chlorophénol) en fonction de la température et du temps d'exposition du traitement thermique
P 177	Figure III.47 - Chromatogramme de CPG/SM : 0,2 μ l du condensat recueilli dans les pièges froids - de la phase gazeuse issus de l'oxydation thermique à 350°C d'environ 10 l/h de 0,1 % de 2-chlorophénol dans l'air, traversant pendant 6 heures une matrice de MgO/CuCl ₂ . - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min.
P 179	Figure III.48 - Chromatogramme de CPG/SM : 0,2 μ l de la solution extraite d'une matrice de MgO/CuCl ₂ traversée pendant 6 heures par environ 10 l/h de 0,1 % de 2-chlorophénol dans l'air, ayant subie un traitement thermique de 350°C. - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min - (1ère partie).
P 180	Figure III.49 - Chromatogramme de CPG/SM : 0,2 μ l de la solution extraite d'une matrice de MgO/CuCl ₂ traversée pendant 6 heures par environ 10 l/h de 0,1 % de 2-chlorophénol dans l'air, ayant subie un traitement thermique de 350°C. - colonne HP5, 35°C/0.1min 5°C/min 250°C/10min - (2nde partie).
P 183	Figure III.50– Exemple de chromatogramme obtenu pour la fraction gazeuse, lors de l'oxydation thermique hétérogène à 350°C de C ₆ H ₄ ClOH en écoulement gazeux heures d'écoulement de 2-chlorophénol à 350°C(2nde partie SM)
P 185	Figure III.51– Evolution des chromatogrammes obtenus pour la fraction gazeuse, lors de l'oxydation thermique hétérogène à 350°C de C ₆ H ₄ ClOH en écoulement gazeux

P 187-188	Figure III.52 – Distribution spécifique en unité d'aires, de chacun des composés identifiés en fonction du temps d'exposition au traitement thermique
P 199-200	Figure III.53 - Chromatogrammes de l'évolution en fonction de la température de l'oxydation de 1000 ppmV de 2-chlorophénol dans l'air, à 2 secondes.
P 203-205	Figures III.54 à III.75 - Courbes d'étalonnage de composés identifiés par injection, sur le C.G. HP 6890.

CHAPITRE IV



MODELISATION DE L'OXYDATION THERMIQUE DU 2-CHLOROPHENOL EN PHASE GAZEUSE

<u>IV.1. METHODOLOGIE DE LA MODELISATION</u>	p207
IV.1.1. LE COMPILATEUR CHIMIQUE CHEMKIN-II.....	p207
IV.1.1.a. <u>Structure de CHEMKIN-II</u>	p207
IV.1.1.b. <u>La base de données thermodynamiques</u>	p208
V.1.1.b.1. Formalisme employé par CHEMKIN-II	p209
IV.1.1.b.2. Ecriture des données thermodynamiques dans la base	p210
IV.1.1.b.3. Où trouver ces données thermodynamiques ?.....	p210
IV.1.1.c. <u>La base de données cinétiques</u>	p211
IV.1.2. LE CODE DE CALCUL PSR.....	p214
IV.1.2.a. <u>Gamme d'utilisation</u>	p214
IV.1.2.b. <u>Structure de CHEMKIN-PSR</u>	p216
IV.1.3. LE LOGICIEL D'ESTIMATION : T.H.E.R.M.....	p219
IV.1.4. ESTIMATION DES CONSTANTES DE VITESSES : CHEMACT/DISSOC	p222
IV.1.4.a. <u>Présentation</u>	p222
IV.1.4.b. <u>Estimation des paramètres d'entrée</u>	p227
IV.1.4.c. <u>Exemple</u>	p228
<u>IV.2. ELABORATION DU MECANISME DETAILLE D'OXYDATION THERMIQUE DU 2-CHLOROPHENOL</u>	p232
IV.2.1. FORMATION DES PRODUITS PRIMAIRES.....	p232
IV.2.1.a. <u>Processus unimoléculaires de décomposition</u>	p233
IV.2.1.b. <u>Processus bimoléculaires</u>	p234
IV.2.1.b.1. Amorçage par le dioxygène.....	p235
IV.2.1.b.2. Réactions d'arrachement par attaque radicalaire (métathèse).....	p235

A. <u>D'un atome d'hydrogène</u>	p235
B. <u>De l'atome de chlore</u>	p236
IV.2.1.b.3. <u>Réactions de substitutions</u>	p236
A. <u>Par les atomes d'hydrogène. Formation du phénol et</u> <u>du chlorobenzène</u>	p236
B. <u>Par les atomes de chlore. Formation de dichlorophénols</u> <u>et d'un dichlorobenzène</u>	p237
C. <u>Par le groupement hydroxyle. Formation de la</u> <u>2-chlorohydroquinone</u>	p238
IV.2.1.b.4. <u>Réactions d'addition du dioxygène sur le noyau aromatique.</u> <u>Formation d'un radical précurseur de la 2-H-pyranone</u>	p238
IV.2.1.b.5. <u>Réactions de condensation. Formation de</u> <u>phénylphénoxyéthers</u>	p239
IV.2.2. <u>DEVENIR DES PRODUITS PRIMAIRES. MECANISME SECONDAIRE</u>	p239
IV.2.2.a. <u>Réactions de consommation du phénol</u>	p239
IV.2.2.a.1. <u>Processus unimoléculaires de décomposition</u>	p240
IV.2.2.a.2. <u>Processus bimoléculaires</u>	p241
A. <u>Amorçage par le dioxygène</u>	p241
B. <u>Réactions d'arrachement par attaque radicalaire</u>	p242
C. <u>Réactions de substitution des atomes H ou du groupement OH</u>	p242
C.1- <i>Par les atomes de chlore. Formation de monochlorophénols</i> <i>ou du chlorobenzène</i>	p242
C.2- <i>Par les atomes d'hydrogène. Formation du benzène</i>	p243
C.3- <i>Par les radicaux hydroxyle. Formation de l'hydroquinone</i>	p243
IV.2.2.b. <u>Réactions de consommation du chlorobenzène</u>	p243
IV.2.2.b.1. <u>Processus unimoléculaires de décomposition</u>	p244
IV.2.2.b.2. <u>Processus bimoléculaires</u>	p245
A. <u>Amorçage par le dioxygène</u>	p245
B. <u>Réactions d'arrachement par attaque radicalaire</u>	p245
C. <u>Réactions de substitution des atomes d'hydrogène</u>	p245
C.1- <i>Par les atomes de chlore. Formation des dichlorobenzènes</i>	p245
C.2- <i>Par les radicaux hydroxyle. Formation des monochlorophénols</i>	p246
D. <u>Réactions de substitution de l'atome de chlore</u>	p247
D.1- <i>Par les atomes d'hydrogène. Formation de benzène</i>	p247

D.2- Par les radicaux hydroxyle. Formation du phénol.....	p247
D.3- Par les radicaux perhydroxyle. Formation d'un peroxyde, suivie de sa décomposition	p247
D.4- Par le radical phényle. Formation du biphenyle.....	p248
D.5- Par le radical phényle. Formation d'un biphenyle chloré.....	p248
IV.2.2.c. <u>Réactions de consommation du radical CLPHOXY(O)</u>	p248
IV.2.2.c.1. Réaction de décomposition.....	p248
IV.2.2.c.2. Réaction de recombinaison radicalaire. Formation de précurseurs de « dioxines »	p249
IV.2.2.d. <u>Réactions de consommation du radical C₆H₄Cl</u>	p249
IV.2.2.d.1. Réactions de décomposition unimoléculaire.....	p250
IV.2.2.d.2. Réactions de recombinaison biradicalaire.....	p250
A. Avec un atome de chlore. Formation des dichlorobenzènes.....	p250
B. Avec un radical hydroxyle. Formation des monochlorophénols.....	p251
C. Avec un atome d'hydrogène. Formation du chlorobenzène.....	p251
D. Avec un radical aromatique. Formation de précurseurs de « dioxines »	p252
IV.2.2.d.3. Réactions d'addition et de décomposition complexes.....	p252
A. Avec le dioxygène.....	p252
B. Avec le dichlore. Formation de dichlorobenzènes.....	p253
IV.2.2.d.4. Autres réactions.....	p254
IV.2.2.e. <u>Réactions de consommation du radical C₆H₄OH</u>	p254
IV.2.2.e.1. Réaction de décomposition unimoléculaire.....	p254
IV.2.2.e.2. Réactions de recombinaison biradicalaire.....	p255
A. Avec un atome de chlore. Formation des monochlorophénols.....	p255
B. Avec un radical hydroxyle. Formation de l'hydroquinone.....	p255
C. Avec un atome d'hydrogène. Formation de phénol.....	p256
D. Avec un autre radical aromatique. Formation de précurseurs de « dioxines »	p256
IV.2.2.e.3. Réactions d'addition et décomposition complexes.....	p256
A. Avec le dioxygène.....	p256
B. Avec le dichlore. Formation des monochlorophénols.....	p257
IV.2.2.f. <u>Réactions de consommation du radical C₆H₃ClOH</u>	p257
IV.2.2.f.1. Réactions de recombinaison biradicalaire.....	p257

A. Avec un atome de chlore. Formation de dichlorophénols.....	p258
B. Avec un radical hydroxyle. Formation de 2-chlorohydroquinone.....	p258
C. Avec un atome d'hydrogène. Formation de 2-chlorophénol.....	p258
IV.2.2.f.2. Réactions d'addition et de décomposition.....	p259
A. Avec le dichlore. Formation de dichlorophénols.....	p259
B. Avec le dioxygène.....	p260
IV.2.2.g. <u>Réactions de consommation des dichlorophénols formés</u>	
à partir du 2-chlorophénol.....	p260
IV.2.2.g.1. Processus unimoléculaire de décomposition.....	p260
IV.2.2.g.2. Processus bimoléculaires.....	p261
A. Amorçage par le dioxygène.....	p261
B. Réactions d'arrachement par attaque radicalaire.....	p262
B.1- D'un atome d'hydrogène.....	p262
B.2- D'un atome de chlore.....	p262
C. Réactions de substitution.....	p263
C.1- Par les atomes d'hydrogène. Formation des monochlorophénols.....	p263
C.2.- Par les atomes de chlore. Formation de trichlorophénols.....	p264
IV.2.2.h. <u>Réactions de consommation du 1,2-dichlorobenzène</u>	p264
IV.2.2.h.1. Processus unimoléculaire de décomposition.....	p265
IV.2.2.h.2. Processus bimoléculaires.....	p265
A. Amorçage par le dioxygène.....	p265
B. Réactions d'arrachement d'hydrogène par attaque radicalaire.....	p265
C. Réactions de substitution des atomes d'hydrogène.....	p265
D. Réactions de substitution des atomes de chlore.....	p266
D.1.- Par les atomes d'hydrogène.....	p266
D.2.- Par les radicaux hydroxyles.....	p266
IV.2.2.i. <u>Réactions de consommation de la 2-chlorohydroquinone</u>	p266
IV.2.2.i.1. Processus d'amorçage unimoléculaire.....	p267
IV.2.2.i.2. Processus bimoléculaires.....	p267
A. Amorçage par le dioxygène.....	p267
B. Réactions d'arrachement par attaque radicalaire.....	p267
C. Réactions de substitution.....	p268
C.1.- Substitution de OH par un atome de chlore.....	p268
C.2.- Substitution de OH par un atome d'hydrogène.....	p268

C.3.- <i>Substitution de Cl par un atome d'hydrogène</i>	p268
IV.2.2.j. <u>Réactions de consommation du radical PYRANR1.</u>	
<u>Formation de la 2H-pyran-2-one</u>	p269
IV.2.2.k. <u>Réactions de consommation des phénylphénoxyéthers</u>	p269
IV.2.2.k.1. Formation de « dioxines »	p269
IV.2.2.k.2. Autres réactions.....	p270
IV.2.2.l. <u>Réactions de consommation du chlorohydroxybiphényle</u>	p270
IV.2.2.l.1. Formation de « dioxines »	p270
IV.2.2.l.2. Autres réactions.....	p270
IV.2.3. DEVENIR DES PRODUITS SECONDAIRES . MECANISME TERTIAIRE.....	p271
IV.2.3.a. <u>Réactions de consommation des monochlorophénols méta</u>	
<u>et para</u>	p271
IV.2.3.a.1. Pour le 3-chlorophénol, l'isomère méta.....	p271
IV.2.3.a.2. Pour le 4-chlorophénol, l'isomère para.....	p272
IV.2.3.b. <u>Réactions de consommation des 3,4 et 3,5-dichlorophénols</u>	p273
IV.2.3.c. <u>Réactions de consommation du 2,4,6-trichlorophénol</u>	p273
IV.2.3.c.1. Processus d'amorçage unimoléculaire.....	p273
IV.2.3.c.2. Processus d'amorçage bimoléculaire.....	p274
IV.2.3.c.3. Processus de condensation.....	p274
IV.2.3.d. <u>Réactions de consommation des dichlorobenzènes méta et para</u>	p274
IV.2.3.e. <u>Réactions de consommation du 1,3-cyclopentadiène</u>	p274
IV.2.3.e.1. Réaction d'amorçage unimoléculaire.....	p275
IV.2.3.e.2. Réactions bimoléculaires.....	p275
A. <u>Réactions d'amorçage par le dioxygène</u>	p275
B. <u>Réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène par les</u>	
<u>radicaux H, O, OH, Cl et HO₂</u>	p275
C. <u>Réactions d'addition du dioxygène et décomposition</u> .	
<u>Formation de la 4-cyclopentène-1,3-dione</u>	p276
IV.2.3.f. <u>Réactions de consommation du benzène</u>	p277
IV.2.3.f.1. Processus d'amorçage unimoléculaire.....	p277
IV.2.3.f.2. Processus bimoléculaires.....	p277
A. <u>Réactions d'amorçage par le dioxygène</u>	p277
B. <u>Réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène par les</u>	

radicaux H, O, OH, Cl et HO ₂	p277
C. Réactions de substitution d'un atome d'hydrogène par	
OH, Cl ou O.....	p278
IV.2.3.g. <u>Réactions de consommation de l'hydroquinone</u>	p278
IV.2.3.g.1. Processus d'amorçage unimoléculaire.....	p278
IV.2.3.g.2. Processus bimoléculaires.....	p279
A. Réactions d'amorçage par le dioxygène.....	p279
B. Réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène	
<u>par attaque radicalaire</u>	p279
C. Réactions de substitution.....	p279
IV.2.3.h. <u>Réactions de consommation des chlorobiphényles</u>	p280
IV.2.3.i. <u>Réactions de consommation du radical phénoxy</u>	p280
IV.2.3.i.1. Processus unimoléculaire.....	p280
IV.2.3.i.2. Processus bimoléculaires.....	p281
A. Réactions de décomposition.....	p281
B. Réactions de substitution.....	p281
IV.2.3.j. <u>Réactions de consommation du radical phényle</u>	p282
IV.2.3.j.1. Processus unimoléculaires.....	p282
IV.2.3.j.2. Processus bimoléculaires.....	p282
A. Réactions avec le dioxygène.....	p282
B. Réactions d'addition et décomposition.....	p283
C. Réactions produisant du biphényle.....	p283
IV.2.3.k. <u>Réactions de consommation du radical cyclopentadiényle</u>	p284
IV.2.3.k.1. Réaction avec un atome d'hydrogène.....	p284
IV.2.3.k.2. Réaction avec le radical hydroxyle.....	p285
IV.2.3.k.3. Réaction avec le radical perhydroxyle.....	p285
IV.2.3.k.4. Réaction avec l'atome d'oxygène.....	p285
IV.2.3.k.5. Réaction avec le dioxygène.....	p286
IV.2.3.k.6. Réaction avec les atomes de chlore.....	p286
IV.2.4. DEVENIR DES PRODUITS TERTIAIRES. MECANISME QUATERNAIRE.....	p287
IV.2.4.a. <u>Réactions de consommation des radicaux CLPHOXY(M et</u>	
<u>CLPHOXY(P</u>	p287
IV.2.4.a.1. Processus unimoléculaire de décomposition.....	p287

IV.2.4.a.2. Processus de recombinaison radicalaire.....	p287
IV.2.4.b. <u>Réactions de consommation des radicaux de type phénoxy</u>	
<u>obtenus à partir des di- et trichlorophénols et de l'hydroquinone.....</u>	p288
IV.2.4.b.1. Processus unimoléculaire de décomposition.....	p288
IV.2.4.b.2. Processus de recombinaison radicalaire.....	p289
IV.2.4.c. <u>Réactions de consommation du radical 2,4,6-trichlorophénol.....</u>	p292
IV.2.4.c.1. Processus unimoléculaire de décomposition.....	p292
IV.2.4.c.2. Processus de recombinaison radicalaire.....	p292
IV.2.4.d. <u>Réactions de consommation des radicaux de type phénoxy obtenus</u>	
<u>à partir de l'hydroquinone et de la 2-chlorohydroquinone.....</u>	p293
IV.2.4.d.1. Processus unimoléculaire de décomposition.....	p293
IV.2.4.d.2. Processus de recombinaison radicalaire.....	p293
IV.2.4.e. <u>Réactions de consommation des radicaux de type C₆H₃Cl₂.....</u>	p295
IV.2.4.e.1. Recombinaisons radicalaires avec H.....	p295
IV.2.4.e.2. Recombinaisons radicalaires avec OH.....	p295
IV.2.4.e.3. Recombinaisons radicalaires avec O.....	p296
IV.2.5. MECANISME DE BASE DES ESPECES DE C ₅ A C ₀	p297
<u>IV.3. COMPARAISON EXPERIENCE / MODELISATION</u>	p298
IV.3.1. COMPARAISON DES PROFILS DE CONCENTRATION DES ESPECES PRISES EN	
COMPTE.....	p298
IV.3.2. ANALYSE DES VOIES REACTIONNELLES.....	p304
<u>IV.4. CONCLUSION.....</u>	p307
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES du chapitre IV.....</u>	p308
<u>FICHER DES ESPECES IMPLIQUEES.....</u>	p324
<u>NOMS ET FORMULES DE QUELQUES ESPECES.....</u>	p328
<u>MECANISME REACTIONNEL.....</u>	p330

LISTE DES TABLEAUX DU CHAPITRE IV

P 227	Tableau IV.1 - Valeurs de σ , ε/k_B et $\langle \Delta E \rangle$ pour quelques molécules.
P 230	Tableau IV.2. - Valeurs limites « haute pression » des paramètres cinétiques régissant la dissociation du 2-chlorophénol.

LISTE DES FIGURES DU CHAPITRE IV

P 208	Figure IV.1 - Organigramme de la structure de CHEMKIN-II.
P 210	Figure IV.2 - Exemple d'écriture des données thermodynamiques.
P 214	Figure IV.3 - Données associées à un réacteur parfaitement agité.
P 217	Figure IV.4 - Exemple de fichier utilisé par PSR contenant les conditions initiales.
P 219	Figure IV.5 - Organigramme de la structure générale CHEMKIN-II/PSR.
P 221	Figure IV.6 - Calcul des données thermodynamiques effectué par T.H.E.R.M. pour le 2-chlorophénol
P 229	Figure IV.7 - Exemple de fichier d'entrée utilisé par CHEMFACT (cas de la dissociation de C_6H_4ClOH).
P 233	Figure IV.8 - Formation des produits primaires - Processus de décomposition unimoléculaire.
P 235	Figure IV.9 - Formation des produits primaires - Processus bimoléculaires avec le dioxygène.
P 236	Figure IV.10 - Formation des produits primaires - Attaque radicalaire par arrachement d'hydrogène.
P 236	Figure IV.11 - Formation des produits primaires - Attaque radicalaire par arrachement de l'atome de chlore.
P 237	Figure IV.12 - Formations du phénol et du chlorobenzène.
P 237	Figure IV.13 - Formation du 1,2-dichlorobenzène.
P 238	Figure IV.14 - Formations de dichlorophénols.
P 238	Figure IV.15 - Formation de la 2-chlorohydroquinone.
P 239	Figure IV.16 - Formation d'un radical précurseur de la 2-Hpyran-2-one.
P 239	Figure IV.17 - Formations de phénylphénoxyéthers.
P 240	Figure IV.18 - Consommation du phénol - Processus unimoléculaires de décomposition.
P 240-241	Figure IV.19 - Consommation du phénol.
P 241	Figure IV.20 - Autres processus de décomposition du phénol.
P 241	Figure IV.21 - Consommation du phénol - Processus bimoléculaires avec le dioxygène.
P 242	Figure IV.22 - Consommation du phénol - Autres processus bimoléculaires.
P 242	Figure IV.23 - Consommation du phénol - Formations des monochlorophénols.
P 242	Figure IV.24 - Consommation du phénol - Formation du monochlorobenzène.

P 243	Figure IV.25 – Consommation du phénol - Formation du benzène.
P 243	Figure IV.26 – Consommation du phénol - Formation de l'hydroquinone.
P 244	Figure IV.27 – Décompositions unimoléculaires du monochlorobenzène.
P 244	Figure IV.28 – Décomposition unimoléculaire du monochlorobenzène
P 245	Figure IV.29 – Disparition du monochlorobenzène par réaction avec le dioxygène.
P 245	Figure IV.30 – Disparition du monochlorobenzène par attaque radicalaire.
P 246	Figure IV.31 – Consommation du monochlorobenzène - Formations des dichlorobenzènes.
P 246	Figure IV.32 – Consommation du monochlorobenzène - Formations des monochlorophénols.
P 247	Figure IV.33 – Consommation du monochlorobenzène - Formation de benzène.
P 247	Figure IV.34 – Consommation du monochlorobenzène - Formation de phénol.
P 247	Figure IV.35 – Consommation du monochlorobenzène - Formation puis décomposition d'un peroxyde.
P 248	Figure IV.36 – Consommation du monochlorobenzène - Formation du biphenyle.
P 248	Figure IV.37 – Consommation du monochlorobenzène - Formation d'un biphenyle chloré.
P 248	Figure IV.38 – Décomposition unimoléculaire du radical chlorophénoxy.
P 249	Figure IV.39 – Consommation du radical chlorophénoxy - Formation des précurseurs de « dioxines ».
P 250	Figure IV.40 – Décomposition unimoléculaire de C_6H_4Cl
P 250	Figure IV.41 – Consommation du C_6H_4Cl - Formations des dichlorobenzènes.
P 251	Figure IV.42 – Consommation du C_6H_4Cl - Formations des monochlorophénols.
P 251	Figure IV.43 – Consommation du C_6H_4Cl - Formation du monochlorobenzène.
P 252	Figure IV.44 – Consommation du C_6H_4Cl - Formations de biphenyles chlorés .
P 252	Figure IV.45 – Consommation du C_6H_4Cl - Formations des radicaux chlorophénoxy.
P 253	Figure IV.46 – Consommation du C_6H_4Cl - Formations de dichlorobenzènes.
P 254	Figure IV.47 – Consommation du C_6H_4Cl - Formations de biphenyles.
P 255	Figure IV.48 – Décomposition du radical C_6H_4OH
P 255	Figure IV.49 – Consommation du C_6H_4OH - Formations des monochlorophénols.
P 256	Figure IV.50 – Consommation du C_6H_4OH - Formation de l'hydroquinone.
P 256	Figure IV.51 – Consommation du C_6H_4OH - Formation de phénol.
P 257	Figure IV.52 – Réactions de décomposition du C_6H_4OH .
P 257	Figure IV.53 – Consommation du C_6H_4OH - Formations des monochlorophénols.
P 258	Figure IV.54 – Consommation du radical C_6H_3ClOH - Formations de dichlorophénols.
P 258	Figure IV.55 – Consommation du radical C_6H_3ClOH - Formation de la 2-chloroquinone.
P 259	Figure V.56 – Consommation du radical C_6H_3ClOH - Formation du 2-chlorophénol.
P 259	Figure IV.57 – Consommation du radical C_6H_3ClOH - Formations de dichlorophénols.
P 260	Figure IV.58 – Processus complexe de consommation du radical C_6H_3ClOH .

P 260-261	Figure IV.59 – Consommation des dichlorophénols formés - Décompositions unimoléculaires.
P 261-262	Figure IV.60 – Consommation des dichlorophénols formés - Par le dioxygène.
P 262	Figure IV.61 – Consommations des dichlorophénols formés
P 263	Figure IV.62 – Consommations des dichlorophénols formés
P 263-264	Figure IV.63 – Consommation des dichlorophénols formés - Formations de monochlorophénols.
P 264	Figure IV.64 – Consommation des dichlorophénols formés - Formations du 2,4,6 trichlorophénol.
P 265	Figure IV.65 – Décomposition unimoléculaire du 1,2- dichlorobenzène.
P 265	Figure IV.66 – Consommation du 1,2- dichlorobenzène - Par le dioxygène.
P 265	Figure IV.67 – Consommation du 1,2- dichlorobenzène - Par attaque radicalaire.
P 266	Figure IV.68 – Consommation du 1,2-dichlorobenzène - Formations de dichlorophénols.
P 266	Figure IV.69 – Consommation du 1,2-dichlorobenzène - Formation du monochlorobenzène.
P 266	Figure IV.70 – Consommation du 1,2-dichlorobenzène - Formation de 2-chlorophénol.
P 267	Figure IV.71 – Processus unimoléculaires de décomposition de la 2-chlorohydroquinone.
P 267	Figure IV.72 – Consommation de la 2-chlorohydroquinone - Par le dioxygène..
P 267	Figure IV.73 – Consommation de la 2-chlorohydroquinone - Par attaque radicalaire.
P 268	Figure IV.74 – Consommation de la 2-chlorohydroquinone - Formations de dichlorophénols.
P 268	Figure IV.75 – Consommation de la 2-chlorohydroquinone - Formations de monochlorophénols.
P 268	Figure IV.76 – Consommation de la 2-chlorohydroquinone - Formation de l'hydroquinone.
P 269	Figure IV.77 – Consommation du radical PYRANR1 - Formation de la 2H-pyran-2-one.
P 269	Figure IV.78 – Consommation des phénylphénoxyéthers - Formations du dibenzofuranne et de la dibenzodioxine.
P 270	Figure IV.79 – Consommation du chlorohydroxybiphényle - Formation du dibenzofuranne.
P 271-272	Figure IV.80 – Consommations du 3-chlorophénol.
P 272-273	Figure IV.81 – Consommations du 4-chlorophénol.
P 273	Figure IV.82 – Décomposition unimoléculaire du 2,4,6-trichlorophénol.
P 274	Figure IV.83 – Consommation du 2,4,6-trichlorophénol par le dioxygène.
P 274	Figure IV.84 – Consommation du 2,4,6-trichlorophénol par condensation.
P 275	Figure IV.85 – Décomposition unimoléculaire du 1,3-cyclopentadiène.
P 275	Figure IV.86 – Consommations du 1,3-cyclopentadiène - Par le dioxygène.
P 276	Figure IV.87 – Consommations du 1,3-cyclopentadiène - Réactions d'arrachement.
P 276	Figure IV.88 – Consommations du 1,3-cyclopentadiène - Formation de la 4-cyclopentène-1,3-dione.
P 277	Figure IV.89 – Décompositions unimoléculaires du benzène.
P 277	Figure IV.90 – Consommation du benzène - Par le dioxygène .
P 277	Figure IV.91 – Consommation du benzène - Par attaque radicalaire.
P 278	Figure IV.92 – Consommations du benzène - Par réactions de substitution.

P 278	Figure IV.93 – Décompositions unimoléculaires de l'hydroquinone.
P 279	Figure IV.94 – Consommation de l'hydroquinone - Par le dioxygène.
P 279	Figure IV.95 – Consommation de l'hydroquinone - Par attaque radicalaire.
P 279-280	Figure IV.96 – Consommations de l'hydroquinone - Par réactions de substitution.
P 281	Figure IV.97 – Processus unimoléculaires de décomposition du radical phénoxy
P 281	Figure IV.98 – Consommation du radical phénoxy - Décomposition complexe.
P 281	Figure IV.99 – Consommation du radical phénoxy.
P 282	Figure IV.100– Décompositions unimoléculaires du radical phényle.
P 283	Figure IV.101 – Consommations du radical phényle - Par le dioxygène.
P 283	Figure IV.102 – Consommations du radical phényle - Addition et décomposition.
P 283	Figure IV.103 – Consommation du radical phényle - Formation de chlorobenzène.
P 284	Figure IV.104– Consommation du radical phényle - Formation du biphenyle.
P 284	Figure IV.105 – Consommation du radical phényle - Formation du biphenyle.
P 284	Figure IV.106 – Consommation du radical cyclopentadiényle - Formation du cyclopentadiène.
P 285	Figure IV.107 – Consommations du radical cyclopentadiényle - Formation du radical cyclopentadiénol.
P 285	Figure IV.108 – Consommation du radical cyclopentadiényle - Par le radical perhydroxyle.
P 285	Figure IV.109 – Consommations du radical cyclopentadiényle- Par l'atome d'oxygène.
P 286	Figure IV.110 – Consommation du radical cyclopentadiényle- Par le dioxygène.
P 286	Figure IV.111 – Consommations du radical cyclopentadiényle - Par le dioxygène.
P 286	Figure IV.112 – Consommation du radical cyclopentadiényle - Par les atomes de chlore.
P 287-288	Figure IV.113 – Recombinaisons biradicalaires des radicaux CLPHOXY(M et CLPHOXY(P – Formations de précurseurs de « dioxines » .
P 289-290	Figure IV.114 – Recombinaison biradicalaire des radicaux dichlorophénoxy possédant un atome de chlore en position ortho, avec C_6H_4OH – Formations de monochlorodibenzodioxines .
P 290-291	Figure IV.115 – Recombinaison biradicalaire des radicaux dichlorophénoxy possédant un atome de chlore en position ortho, avec C_6H_4Cl – Formations de dichlorodibenzofurannes .
P 292-293	Figure IV.116 – Réactions de recombinaison biradicalaire du 2,4,6-trichlorophénoxy – Formations de « dioxines » di- et tri-chlorées .
P 294	Figure IV.117 – Réactions de recombinaison biradicalaire des radicaux HQUOX et M2CLHQUOX – Formation de « dioxines » hydroxylées .
P 295	Figure IV.118 – Consommations des radicaux de type $C_6H_3Cl_2$ - Par recombinaison avec H.
P 295-296	Figure IV.119 – Consommations des radicaux de type $C_6H_3Cl_2$ - Par recombinaison avec OH.
P 296-297	Figure IV.120 – Consommations des radicaux de type $C_6H_3Cl_2$ - Par recombinaison avec O.

P 300	Figure IV.121 – Comparaison des profils de concentration calculés et mesurés pour le 2-chlorophénol (a), le monoxyde de carbone (b) et le dioxyde de carbone (c).
P 301	Figure IV.122 – Comparaison des profils de concentration calculés et mesurés de quelques produits primaires.
P 302	Figure IV.123 – Comparaison des profils de concentration calculés et mesurés de quelques produits primaires et secondaires.
P 303	Figure IV.124 – Comparaison des profils de concentration calculés et mesurés des « dioxines » observées expérimentalement.
P 304	Figure IV.125 – Etude de sensibilité sur le 2-chlorophénol en fonction de la température pour un temps de séjour de 2 secondes
P 305	Figure IV.126 – Importance relative des chemins réactionnels responsables de l'évolution globale du 2-chlorophénol pour une température de 700°C et un temps de séjour de 2 secondes.
P 306	Figure IV.127 – Etudes des voies réactionnelles de formation de la dibenzodioxine et du dibenzofuranne pour un temps de séjour de 2 secondes à une température donnée
P 307	Figure IV.128 – Etude des voies réactionnelles de formation du 2,8-dichlorodibenzofuranne

CHAPITRE IV

∞∞∞

MODELISATION DE L'OXYDATION THERMIQUE DU 2-CHLOROPHENOL EN PHASE GAZEUSE

L'objectif ultime de ce travail est d'approfondir la compréhension des phénomènes liés à la formation des polychloro-dibenzo-p-dioxines (P.C.D.Ds) et des polychloro-dibenzofurannes (P.C.D.Fs) à partir d'un précurseur organique. Dans cette optique, le but de ce travail est de proposer un mécanisme chimique thermocinétique réaliste capable de rendre compte de la dégradation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse.

La première étape consiste à échafauder un schéma réactionnel à partir des observations expérimentales physico-chimiques. Le mécanisme est alors écrit à partir de ce schéma et de données cinétiques et thermodynamiques disponibles dans des références bibliographiques, des bases de données ou par des calculs. L'étape finale, la plus importante, est l'optimisation et la validation du mécanisme postulé par comparaison des résultats à ceux de l'expérience.

Ce chapitre débutera par la présentation de l'ensemble des codes de calculs utilisés tant pour la modélisation de systèmes tels que l'oxydation thermique du 2-chlorophénol, que pour l'estimation des valeurs des paramètres cinétiques et thermodynamiques de réactions et d'espèces dont aucune donnée n'est connue. Ceci est souvent le cas avec les réactions mettant en jeu des espèces organochlorées. Puis, nous discuterons des critères du choix de ces paramètres. Une fois le mécanisme construit, nous confronterons les résultats de la simulation à l'expérience.

IV.1. METHODOLOGIE DE LA MODELISATION

La modélisation de la dégradation thermique de composés organiques volatils en phase gazeuse nécessite l'utilisation d'un support informatique capable de résoudre numériquement les systèmes d'équations algébriques décrivant l'évolution des divers paramètres physiques et thermodynamiques mis en jeu. Pour représenter notre cas d'étude, à savoir les réactions ayant lieu en réacteur parfaitement agité, nous avons employé le code de calculs PSR (« Perfectly Stirred Reactor ») fonctionnant avec le compilateur chimique CHEMKIN-II.

IV.1.1. LE COMPILATEUR CHIMIQUE CHEMKIN-II

Le code de calcul CHEMKIN-II est un programme écrit en Fortran-77 développé par *Kee R.J. & coll.* ^[49] (1989) dans les laboratoires nationaux de la Sandia (Livermore, Etats-Unis). Il est destiné à faciliter la formulation et l'interprétation de problèmes de cinétique chimique en phase gazeuse décrits par un système d'équations et par un mécanisme réactionnel.

IV.1.1.a. Structure de CHEMKIN-II

CHEMKIN-II est constitué de trois blocs principaux

- les fichiers d'entrée, comprenant le mécanisme chimique détaillé et la base de données thermodynamiques,
- l'interpréteur chimique CHEMKIN-II,
- les fichiers de résultats.

La figure IV.1 présente l'organigramme de la structure de CHEMKIN-II.

Le programme CHEMKIN-II sert à interpréter et à « inverser » le mécanisme réactionnel. L'interpréteur effectue une lecture symbolique des informations contenues dans le mécanisme cinétique proposé (les réactions et leurs paramètres cinétiques). Il extrait de la base de données les grandeurs thermodynamiques nécessaires associées à chaque espèce. Il vérifie aussi le bilan atomique des réactions, et calcule les constantes de vitesse des réactions inverses (« inversion du mécanisme »).

Deux fichiers sont alors créés par l'interpréteur :

- un fichier texte de sortie, directement lisible par l'utilisateur, contenant la liste des éléments, des espèces et le mécanisme postulé. Son rôle est non seulement de nous renseigner sur l'exécution de l'interprétation, mais également sur les éventuelles erreurs commises. Ces erreurs peuvent être la duplication d'une réaction, une réaction ne respectant pas la conservation des éléments, l'absence de grandeurs thermodynamiques pour une espèce chimique...
- un fichier lien binaire codant le mécanisme et la base de données thermodynamiques en langage Fortran afin de pouvoir être utilisés par un code de calcul tel que PSR, SENKIN (ou PFR « Plug Flow Reactor », réacteur à écoulement piston)...

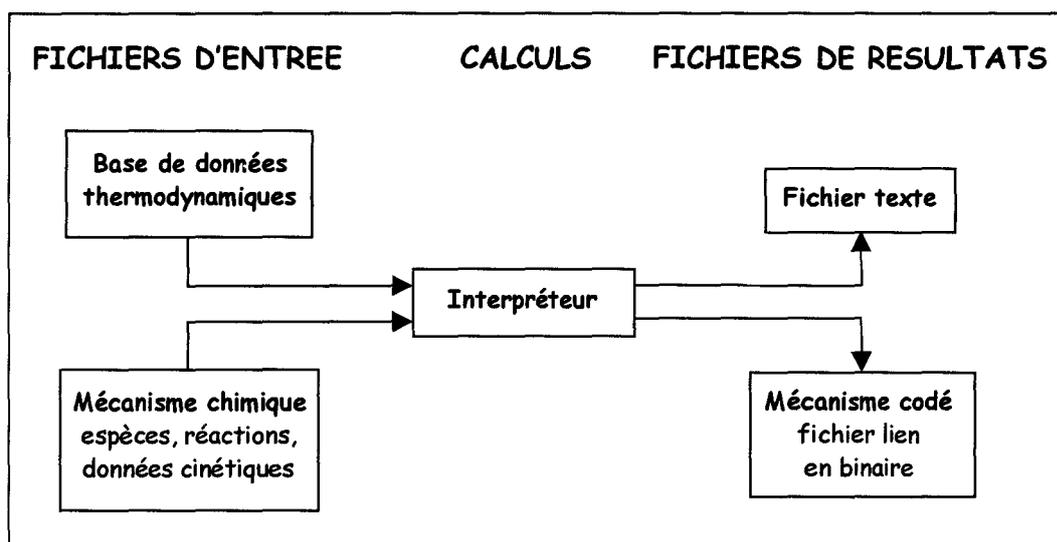


Figure IV.1 - Organigramme de la structure de CHEMKIN-II.

IV.1.1.b. La base de données thermodynamiques

Les diverses grandeurs thermodynamiques de chacune des espèces impliquées dans le mécanisme cinétique proposé sont regroupées dans une base de données. Ces données sont l'enthalpie standard de formation (H_f°), l'entropie standard (S°) et les capacités calorifiques à pression constante (C_p).

V.1.1.b.1. Formalisme employé par CHEMKIN-II

Pour que l'interpréteur CHEMKIN-II puisse extraire de la base de données les grandeurs thermodynamiques (H_f° , S° , C_p) de chaque espèce, il faut que celles-ci soient représentées sous un format compatible avec les programmes CHEMKIN-II : le format NASA (*Gordon & McBride* en 1971). Sous ce formalisme, ces grandeurs apparaissent sous la configuration 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 polynomiales décrivant les variations des grandeurs thermodynamiques avec la température et leurs dérivées sont égales. Les polynômes du formalisme NASA, où R est la constante des gaz parfaits ($R = 1,98 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) sont les suivants :

- pour les capacités calorifiques :

$$C_p(T) = R.(a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4) \quad \text{pour } T > T_{com}$$

$$C_p(T) = R.(a_8 + a_9 T + a_{10} T^2 + a_{11} T^3 + a_{12} T^4) \quad \text{pour } T < T_{com}$$

- pour l'enthalpie de formation :

$$H_f(T) = R.(a_1 T + \frac{a_2}{2} T^2 + \frac{a_3}{3} T^3 + \frac{a_4}{4} T^4 + \frac{a_5}{5} T^5 + a_6) \quad \text{pour } T > T_{com}$$

$$H_f(T) = R.(a_8 T + \frac{a_9}{2} T^2 + \frac{a_{10}}{3} T^3 + \frac{a_{11}}{4} T^4 + \frac{a_{12}}{5} T^5 + a_{13}) \quad \text{pour } T < T_{com}$$

- pour l'entropie :

$$S(T) = R.(a_1 \ln(T) + a_2 T + \frac{a_3}{2} T^2 + \frac{a_4}{3} T^3 + \frac{a_5}{4} T^4 + a_7) \quad \text{pour } T > T_{com}$$

$$S(T) = R.(a_8 \ln(T) + a_9 T + \frac{a_{10}}{2} T^2 + \frac{a_{11}}{3} T^3 + \frac{a_{12}}{4} T^4 + a_{14}) \quad \text{pour } T < T_{com}$$

Quatorze coefficients sont alors nécessaires pour décrire l'évolution des grandeurs thermodynamiques d'une espèce dans la zone de température de 300 à 5000 K.

IV.1.1.b.2. Ecriture des données thermodynamiques dans la base

Ainsi, dans la base de données, les données thermodynamiques de chaque espèce du mécanisme sont listées sur quatre lignes. La figure IV.2 en montre un exemple d'écriture pour le 2-chlorophénol appelé CLPHOL(O dans le modèle.

Sur la première ligne, on retrouve le nom de l'espèce, la nature et le nombre d'éléments atomiques dans l'espèce, l'état physique (solide, liquide ou gaz), la limite de basse température, la limite de haute température et la température moyenne (ici 1404 K). Les trois lignes suivantes rassemblent les quatorze coefficients a_i des polynômes.

```
CLPHOL(O 3/25/ 2 THERMC 6H 5O 1CL 1G 300.000 5000.000 1404.000
1.94002447E+01 1.44413318E-02 -4.97035425E-06 7.75237655E-10 -4.51333397E-14
-2.13612217E+04 -7.75264829E+01 -3.10866016E+00 7.66778474E+02 -7.16988527E-05
3.33207845E+08 -6.06922498E-12 -1.45831420E-04 3.98131664E+01
```

Figure IV.2 – Exemple d'écriture des données thermodynamiques.

IV.1.1.b.3. Où trouver ces données thermodynamiques ?

Il existe des tables étendues de données thermodynamiques, comme J.A.N.A.F. (Joint Army Navy Air Force) ou N.I.S.T. (National Institute of Standards and Technology). Cependant les données thermodynamiques de nombreuses espèces organo-chlorées aromatiques ou oxygénées, sont encore mal connues. Ainsi pour les espèces intervenant dans le mécanisme chimique d'oxydation pour lesquelles aucune donnée n'est disponible dans les tables, on procède alors à une estimation à l'aide d'un logiciel de calcul : T.H.E.R.M. (THERmodynamicals Estimation of Radicals and Molecules).

IV.1.1.c. La base de données cinétiques

La base de données cinétiques renferme la liste des divers éléments constituant les espèces intervenant dans le schéma réactionnel postulé, la liste de ces espèces et une suite de réactions décrivant la réactivité du système.

Les constantes cinétiques de vitesse des réactions directes (k_f) sont consignées sous la forme des coefficients (A , n , E) de l'équation d'Arrhenius généralisée à trois paramètres indépendants de la température :

$$k_f = A \cdot T^n \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

où A : facteur préexponentiel ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ou s^{-1})

n : l'exposant de la température absolue

E : l'énergie d'activation (en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Lorsque les réactions élémentaires mises en jeu dans le mécanisme cinétique sont réversibles, le code de calcul PSR peut calculer les constantes de vitesse des réactions inverses (k_r) à partir des constantes d'équilibre et des données thermodynamiques des espèces impliquées dans les réactions. En effet, dans le mécanisme, les i réactions impliquant les K espèces sont écrites sous la forme :

$$\sum_{k=1}^K \beta_{ki} \cdot X_k = \sum_{k=1}^K \beta'_{ki} \cdot X_k \quad i \text{ variant de } 1 \text{ à } I, \text{ le nombre total de réactions,}$$

avec β_{ki} et β'_{ki} = les coefficients stoechiométriques algébriques de l'espèce de rang k dans la $i^{\text{ème}}$ réaction élémentaire. Il est positif quand il s'agit d'un produit et négatif quand il s'agit d'un réactif,

X_k = le symbole chimique de l'espèce k .

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

$$q_i = k_{fi} \cdot \prod_{k=1}^K [X_k]^{\alpha'_{ki}} - k_{ri} \cdot \prod_{k=1}^K [X_k]^{\alpha''_{ki}}$$

avec $[X_k]$ = la fraction molaire de l'espèce k ,

k_{fi} et k_{ri} = respectivement les constantes de vitesse directe et inverse de la $i^{\text{ème}}$ réaction,

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

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

Certaines réactions unimoléculaires ou bimoléculaires nécessitent pour avoir lieu l'intervention d'un corps inerte M , pouvant représenter une espèce quelconque X_k du milieu.

Dans ce cas, la vitesse de réaction q_i s'écrit :

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

avec δ_{ki} = le coefficient d'efficacité collisionnelle de l'espèce k dans la $i^{\text{ème}}$ réaction.

Si aucune précision n'est donnée sur la nature de M , alors sa concentration est égale à

$$\frac{P}{R'T}, \text{ où}$$

- P est la pression totale (ici, elle vaut 1 atmosphère),
- R' est la constante des gaz parfaits (= $82,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),
- T est la température en Kelvin.

Ainsi, puisque les constantes de vitesse des réactions directes (k_{fi}) sont enregistrées sous la forme suivante, comme mentionné précédemment :

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

Dans le cas de réactions élémentaires, les constantes de vitesse des réactions inverses (k_{ri}) peuvent être calculées à partir des relations faisant intervenir les constantes d'équilibre K_{ci} :

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{ci}}$$

$$K_{ci} = K_{pi} \cdot \left(\frac{P_0}{R'T}\right)^{\sum_{k=1}^K \beta_{ki}}$$

où K_{pi} = la constante d'équilibre (sans dimension) de la $i^{\text{ème}}$ réaction,
 exprimée en fonction des pressions partielles et de la pression standard P_0 ,

P_0 = la pression standard (= 1 atm),

$$\beta_{ki} = \beta''_{ki} - \beta'_{ki}$$

$$K_{pi} = \exp \cdot \left(\frac{\Delta S_i^\circ}{R} - \frac{\Delta H_i^\circ}{RT} \right) \quad (\text{sans unité})$$

avec $\Delta S_i^\circ = \sum_{k=1}^K \beta_{ki} \cdot S_i^\circ$, la variation d'entropie de la $i^{\text{ème}}$ réaction,

$\Delta H_i^\circ = \sum_{k=1}^K \beta_{ki} \cdot H_i^\circ$, la variation d'enthalpie de la $i^{\text{ème}}$ réaction.

Ainsi, pour les réactions élémentaires, la connaissance des données thermodynamiques que sont l'enthalpie standard de formation et l'entropie standard de chaque espèce (H_k° , S_k°),

permet de calculer la constante d'équilibre K_{ci} via le calcul de K_{pi} , et de ce fait, déduire les constantes cinétiques de vitesse des réactions inverses (k_{ri}) par le biais des constantes cinétiques de vitesse des réactions directes (k_{fi}). Cette méthode offre l'avantage de ne pas devoir estimer des constantes cinétiques inconnues. Mais dans ce cas de figure, les données dépendent de la validité des données thermodynamiques.

IV.1.2. LE CODE DE CALCUL PSR

Le code de calcul PSR est un programme écrit en Fortran-77 développé par *Glarborg P. & coll.* ^[38] (1986) dans les laboratoires nationaux de la Sandia.

IV.1.2.a. Gamme d'utilisation

Il est destiné à prédire les états stables en température et en composition d'espèces à l'intérieur d'un réacteur parfaitement agité.

Le réacteur parfaitement agité est un volume thermiquement isolé où un flux stationnaire de combustible et d'oxydant prémélangé est introduit.

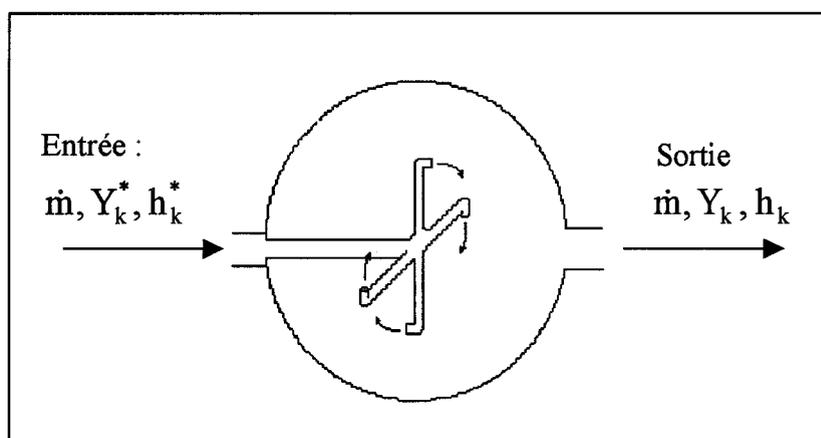


Figure IV.3 – Données associées à un réacteur parfaitement agité

La composition et la température y sont le plus homogène possible. Le degré d'homogénéité dépend de la turbulence du mélange réactionnel. Dans le cas idéal, la turbulence

est supposée être infiniment grande et par conséquent, seuls les processus chimiques contrôlent la vitesse de conversion des réactifs et des produits. Le réacteur est alors stabilisé en régime stationnaire. Les conservations de la masse et de l'énergie sont les deux équations de base qui régissent le fonctionnement des réacteurs parfaitement agités. Pour un mécanisme renfermant K espèces, ces équations s'écrivent :

- conservation de la masse :

$$\dot{m} (Y_k - Y_k^*) - \dot{w}_k W_k V = 0$$

- conservation de l'énergie :

$$\dot{m} \sum_{k=1}^K (Y_k h_k - Y_k^* h_k^*) + Q = 0$$

où Y_k : la fraction massique de la $k^{\text{ième}}$ espèce,

W_k : la masse molaire de la $k^{\text{ième}}$ espèce,

V : le volume du réacteur,

\dot{w}_k : la vitesse molaire de production par réaction chimique de la $k^{\text{ième}}$ espèce,

h_k : l'enthalpie de la $k^{\text{ième}}$ espèce,

Q : les pertes thermiques du réacteur.

Ces principes conduisent à un système de k équations algébriques non linéaires dont les solutions sont les fractions massiques et la température. Le programme résout ces équations en utilisant la méthode de *Newton modifiée et amortie* (Newton-Raphson). Cependant, lorsque la méthode de Newton rencontre des difficultés de convergence, il est parfois nécessaire d'intégrer numériquement le système d'équations différentielles lié au *régime transitoire* du réacteur. La solution du système d'équations différentielles à un temps infini ($t = \infty$) est alors la solution du système algébrique au temps de séjour des gaz dans le réacteur.

Dans la pratique la résolution du problème stationnaire par la méthode de *Newton*, nécessite de fournir au programme une estimation initiale de la solution (température et

composition). L'estimation initiale de la solution correspond à l'état d'équilibre thermodynamique du système ($\tau = \infty$) à pression et température constantes (réacteur isotherme). La composition à l'équilibre thermodynamique est calculée en minimisant la fonction d'énergie libre de Gibbs. Ce calcul est effectué par le sous-programme STANJAN.

IV.1.2.b. Structure de CHEMKIN-PSR

PSR est également constitué de trois blocs principaux

- les fichiers d'entrée,
- le code de calcul PSR,
- les fichiers de résultats.

Pour effectuer les calculs, PSR a donc besoin de deux fichiers d'entrée. Le premier est le fichier lien créé ultérieurement par l'interpréteur CHEMKIN-II qui contient sous la forme d'un codage binaire, le mécanisme cinétique proposé et les données thermodynamiques des différentes espèces. Le second est un fichier contenant les données d'entrée du problème, c'est-à-dire les conditions thermodynamiques de la transformation (adiabatique, isobare) ainsi que les conditions initiales de l'expérience, soit la pression, la température, le temps d'intégration (temps de séjour maximum) et les concentrations des réactifs initiaux. La figure IV.4 en montre un exemple.

A l'issue des calculs, PSR crée deux fichiers de résultats :

- un fichier texte, directement lisible, fournissant pour chaque température et temps de séjour désirés, les fractions molaires de chacune des espèces impliquées dans le mécanisme,
- un fichier binaire, pouvant être utilisé pour effectuer une analyse de sensibilité sur les vitesses de réaction des diverses réactions proposées dans le mécanisme.

/ 2CP	1000ppmV	
TGIV		{indique que le réacteur travaille à une température fixée}
REAC	CLPHOL(O	0.00099698 {fractions molaires des réactifs}
REAC	O2	0.199
REAC	N2	0.800
REAC	CLPHOL(P	0.00000003
REAC	C6H5OH	0.00000141
REAC	M2CLHQUON	0.00000009
REAC	D24CLPHOL	0.00000128
REAC	D26CLPHOL	0.00000021
PRES	1.0	{pression, en atmosphère }
VOL	111.0	{volume du réacteur, en cm ³ }
TAU	2.	{temps de résidence des gaz dans le réacteur, en seconde}
TEMP	1900	{température du réacteur, en Kelvin}
PRNT	0	{affichage « minimum » des résultats}
TIME	50 1.E-4	{nombre d'itération, pas de temps, en seconde}
DTMN	1E-6	{pas minimum}
DTMX	1E-2	{pas maximum}
ATOL	1E-9	{tolérance absolue pour les itérations}
RTOL	1E-4	{tolérance relative pour les itérations}
CNTN		{continuation du problème après le End}
END		
/		
TEMP	1800	{température du réacteur, en Kelvin}
SEN	CLPHOL(O	{calcul des coefficients de sensibilité pour l'espèce indiquée}
EPSS	0.00001	{valeur minimale du coefficient de sensibilité}
ROP	CLPHOL(O	{calcul des coefficients de vitesse pour l'espèce indiquée}
EPSR	0.0001	{valeur minimale du coefficient de vitesse}
CNTN		{continuation du problème après le End}
END		
TEMP	1700	{suite des calculs pour les températures demandées}
CNTN		
...		
...		
TEMP	773	
CNTN		
END		

Figure IV.4 - Exemple de fichier utilisé par PSR contenant les conditions initiales.

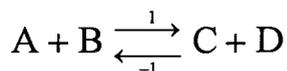
L'étude de sensibilité permet de classer les réactions prépondérantes dans la formation ou la disparition d'une espèce bien que celle-ci ne figure pas dans les réactions. En effet la relation définissant le coefficient de sensibilité normalisé d'une espèce k par rapport à une réaction i est la suivante :

$$S_{k,i} = \frac{\partial \ln[X_k]}{\partial \ln A_i} = \frac{A_i}{[X_k]} \times \frac{\partial [X_k]}{\partial A_i}$$

Lorsque les profils simulés de fractions molaires reproduisent de façon satisfaisante les profils expérimentaux, il est possible localement (à une température et un temps de séjour donnés) de calculer les vitesses directe et inverse de chaque réaction élémentaire et d'étudier ainsi leur influence sur la formation et/ou la consommation d'une espèce k . Les réactions élémentaires qui contribuent de façon prépondérante à l'évolution de la vitesse globale, mettent alors en évidence les chemins réactionnels principaux de formation et/ou de consommation d'une espèce k .

De plus, l'étude de l'importance relative des vitesses V_r de réaction permet de ne retenir que les réactions les plus sensibles.

Si l'on considère la réaction élémentaire suivante :



la vitesse V_r de la réaction est définie par la relation

$$V_r = k_1 \cdot [A] \cdot [B] - k_{-1} \cdot [C] \cdot [D] = V_d - V_i$$

avec V_d = la vitesse de la réaction élémentaire directe (1),

V_i = la vitesse de la réaction élémentaire inverse (-1),

V_r = la vitesse globale de la réaction réversible considérée contribuant à l'évolution d'une espèce donnée.

Lorsque la réaction directe est prépondérante ($V_r > 0$ car $V_d > V_i$), alors les espèces C et D sont formées, et les espèces A et B consommées.

Lorsque la réaction inverse est prépondérante ($V_r < 0$ car $V_d < V_i$), alors les espèces C et D sont consommées, et les espèces A et B formées.

Il faut ensuite vérifier que la somme des vitesses des réactions sélectionnées (formation et disparition) reproduit de manière satisfaisante la vitesse globale d'évolution de l'espèce k en fonction de la température et du temps de séjour.

La figure IV.5 présente l'organigramme de la structure générale de CHEMKIN-II/PSR.

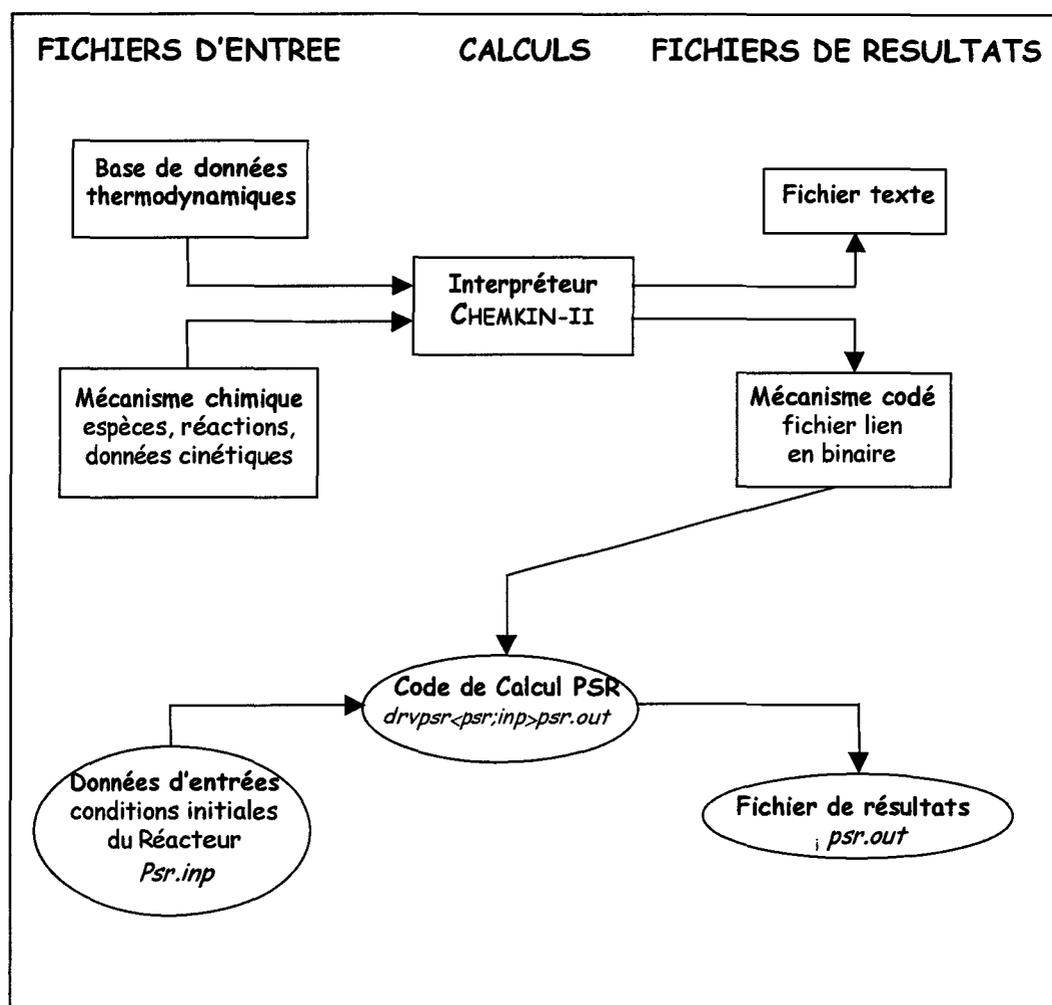


Figure IV.5 - Organigramme de la structure générale CHEMKIN-III/PSR.

IV.1.3. LE LOGICIEL D'ESTIMATION : TH.E.R.M.

TH.E.R.M. est un logiciel élaboré par Ritter E.R. & Bozzelli J.W.^[101-103] (1991 et 1994). Il permet l'estimation des grandeurs thermodynamiques (H_f° , S° , C_p) pour des molécules en phase gazeuse ou des radicaux libres. De plus, les données thermodynamiques obtenues sont estimées dans une large gamme de température allant de 300 à 5000 Kelvin. Par ces diverses spécificités, TH.E.R.M. est un outil particulièrement apprécié en modélisation.

Son principe repose sur la loi d'additivité des groupes de Benson S.W.^[9] (1976). Pour une espèce donnée, une propriété thermodynamique peut être calculée à partir des contributions à cette propriété de tous les groupes constituant l'espèce, soit la relation suivante :

$$[P] = \sum_{i=1}^k P_i \quad \text{où} \quad [P] \text{ est la propriété que l'on veut calculer}$$

P_i la contribution du $i^{\text{ème}}$ groupe de 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, ...), et les autres atomes liés à l'atome central (les ligands). Il est représenté comme suit dans le formalisme de *Benson* :

$$X/L_i N_{L_i} \quad \text{où} \quad \text{le symbole « / » signifie « lié à »,}$$

X est l'atome central,

L_i le $i^{\text{ème}}$ ligand,

N_{L_i} le nombre de ligands L_i .

A chacun de ces groupes correspondent une enthalpie standard de formation $H_f^\circ(298K)$, une entropie standard $S^\circ(298K)$ et des capacités calorifiques à pression constante (C_p) à 300, 400, 500, 600, 800 et 1000 K (et également à 1500 K pour certains groupes). Afin d'estimer le plus correctement possible H_f°, S°, C_p , en plus des contributions des groupes, TH.E.R.M. tient compte également de corrections liées notamment à la présence d'axes de symétrie dans la molécule, de cycles ou d'interactions atomiques. Il est à noter que seules les propriétés thermodynamiques de molécules possédant au moins deux atomes polyvalents peuvent être estimées par TH.E.R.M..

Ainsi, pour chaque molécule, il faut définir :

- les différents groupes de *Benson* la constituant,
- le nombre de rotateurs, c'est-à-dire le nombre de liaisons simples autour desquelles des ligands de la molécule peuvent « librement » tourner,
- la symétrie de la molécule.

Pour chaque radical, il faut tout d'abord définir la molécule parent, puis le type de rupture de liaison hydrogène qu'elle subit. En effet pour ces derniers, TH.E.R.M. s'appuie sur

les énergies de dissociation d'une molécule stable de structure identique, en ne tenant compte que de la perte d'un atome d'hydrogène.

A titre d'exemple, le calcul effectué par TH.E.R.M. pour la molécule de 2-chlorophénol est donné sur la figure IV.6.

```

SPECIES
CLPHOL(O      {nom de la molécule de 2-chlorophénol dans le modèle}
Thermo estimation for molecule
CLPHOL(O      C6H4ClOH
UNITS : KCAL      {Hf en kcal.mol-1, S et Cp en cal.mol-1.K-1}
GROUPS  5      {nombre de groupes}
  Gr # - GROUP ID - Quantity      {nom du groupe, quantité}
    1 - CB/H      - 4
    2 - CB/CL     - 1
    3 - CB/O      - 1
    4 - O/CB/H    - 1
    5 - ORT/CL/OH - 1
Hf  S  Cp 300  400  500  600  800  1000  1500
-25.18 83.57 28.33 35.91 42.02 46.74 53.42 57.83 .00
      CPINF = 72.53      {Cp infini}
NROTORS : 1      {nombre de rotateurs}
SYMMETRY      1      {nombre d'axe de symétrie}
CREATION DATE: 3/25/ 2
ENDSPECIES
    
```

Figure IV.6 – Calcul des données thermodynamiques effectué par TH.E.R.M. pour le 2-chlorophénol

Remarquons que :

- le groupement CB correspond à un carbone benzénique,
- le groupe ORT/CL/OH tient compte de la correction due au positionnement en ortho- du ligand chlore par rapport au ligand OH,
- la molécule ne renferme qu'une seule liaison simple autour de laquelle les groupements peuvent pivoter,
- la molécule ne possède pas d'axe de symétrie.

TH.E.R.M. permet également de déterminer, pour une réaction réversible, les variations d'enthalpies (ΔH), d'entropie (ΔS), d'énergie interne (ΔU), d'enthalpie libre (ΔG), la constante d'équilibre (K_c) et le rapport des facteurs pré-exponentiels direct et inverse

$$\left(\frac{A_f}{A_r} \right).$$

De plus, TH.E.R.M. offre la possibilité de présenter les propriétés thermodynamiques déterminées, sous format NASA.

IV.1.4. ESTIMATION DES CONSTANTES DE VITESSES : CHEMACT/DISSOC

La mise au point d'un modèle nécessite une bonne connaissance des paramètres cinétiques des réactions impliquées dans ce modèle. Cependant les données cinétiques de nombreuses réactions impliquant des espèces organo-chlorées aromatiques ou oxygénées, sont encore mal connues.

Comme nous l'avons vu précédemment au paragraphe IV.1.1.c, l'interpréteur CHEMKIN-II / PSR permet de calculer les constantes de vitesse des réactions inverses (k_r) à partir des constantes d'équilibre et des données thermodynamiques des espèces impliquées dans les réactions élémentaires. Mais par cette méthode, les données cinétiques obtenues dépendent fortement de la validité des données thermodynamiques. De plus, cette méthode suppose que l'on connaisse les constantes de vitesse des réactions directes (k_f). Si ce n'est pas le cas, le seul recours est alors de procéder à une estimation des constantes cinétiques inconnues. Dans ce cas, l'ensemble des programmes de calcul CHEMACT (CHEMical ACTivation) DISSOC (DISSOCiation) peut alors être utilisé pour certaines réactions.

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 présenterons plus précisément un exemple de calculs réalisés en utilisant CHEMACT.

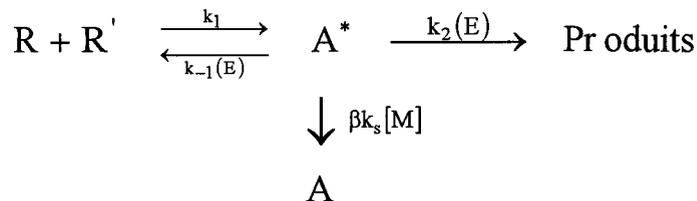
IV.1.4.a. Présentation

CHEMACT et DISSOC sont deux programmes de calcul développés par *Dean A.M. & coll.* [28] (1991). Ils permettent de prédire les effets de la température et de la pression sur différentes constantes de vitesse mises en jeu dans les diverses réactions d'un mécanisme cinétique. DISSOC représente en fait un sous-programme de CHEMACT puisqu'il permet d'estimer exclusivement les paramètres cinétiques des réactions de dissociation.

En effet, les constantes de vitesse et les pseudo-constantes de vitesse qui régissent l'évolution de certaines 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.

Considérons le système réactionnel suivant mettant en jeu soit deux radicaux R et R' dans le cas d'une recombinaison bi-radicalaire, soit 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^* = espèce chimiquement activée. A^* peut soit se dissocier pour former les produits ou se stabiliser pour donner l'espèce A,
 k_s = la constante de vitesse de stabilisation,
 $[M]$ = la concentration d'une espèce quelconque appartenant au milieu, jouant le rôle d'inerte,
 $k_{-1}(E)$ et $k_2(E)$ = des constantes de vitesse, fonctions de l'énergie mise en jeu dans la collision,
 β = le coefficient de désactivation collisionnelle. Il est donné par la formule de Troe J. ^[115] (1979) :

$$\frac{\beta}{1 - \beta^2} \approx \frac{-\langle \Delta E \rangle}{F_E k_B T}$$

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

F_E = une constante égale à 1,15.

Appliquons à l'espèce activée A^* l'approximation de l'état quasi-stationnaire :

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

ce qui donne :

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

Pour les produits, nous avons :

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

Et pour l'espèce A :

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

où

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

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

où $f(E)$ = la fraction d'espèces A^* possédant une énergie E ,

E_{seuil} = 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 :

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

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

avec s = 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 = le nombre de quanta d'énergie (n = E/hv)

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

k_B est la constante de Boltzmann (1,38.10⁻²³ J.K⁻¹)

D'après la théorie RRR quantique (Rice O.K. en 1927a ^[96] b ^[97], et Kassel L.S. ^[53] en 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_{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 :

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

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

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

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* :

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

où ε/k_B = le puits de potentiel (K),

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

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

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

σ = le diamètre de collision (en mètres),

μ = la masse réduite des deux espèces participant à la collision.

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

avec M_1 et M_2 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.1.4.b. 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 A.M. & coll. en 1991 ^[28]). Le tableau IV.1 donne ces valeurs pour quelques molécules M.

Molécule	σ (Å)	ε/k_B (en K)	$\langle \Delta E \rangle$ (en cal.mol ⁻¹)
He	2,58	10,2	431
N ₂	3,62	97,5	830
O ₂	3,46	107,4	971

Tableau IV.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 B.-A. & Herschbach D.R. ^[32] en 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 estimés respectivement à partir du volume critique V_C et de la température critique T_C de la molécule (Rohsenow W.M. & Hartnett J.P. ^[105] en 1973).

On a :

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

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

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 R.C. & Sherwood T.K. ^[95] en 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 ^[96].

Pour l'espèce étudiée, on a également besoin de la valeur de la fréquence correspondant à la moyenne géométrique $\langle \nu \rangle$ de toutes les fréquences normales de la molécule. Cette fréquence peut être calculée par le programme CpFIT développé par Ritter E.R. ^[98]. 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 TH.E.R.M. (figure IV.6).

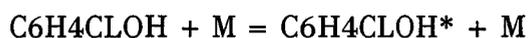
Enfin, pour chaque chemin réactionnel conduisant aux produits, les valeurs limites « haute pression » des paramètres cinétiques A et E_a sont nécessaires.

Ces paramètres peuvent être directement tirés de la littérature, notamment de la base de données NIST (*Mallard W.G. & coll.* ^[75] en 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.

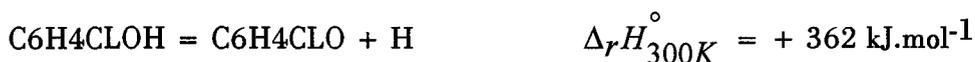
IV.1.4.c. Exemple

Pour illustrer ces différentes méthodes d'estimation, examinons le cas de la réaction de dissociation du 2-chlorophénol (C_6H_4CLOH), appelé CLPHOL(O dans le mécanisme chimique détaillé.

Le schéma réactionnel est le suivant :



Cette dissociation peut se faire selon quatre voies réactionnelles :





Nous voulons déterminer par CHEMACT/DISSOC les constantes de vitesse des trois premières réactions susceptibles de contribuer à la dissociation thermique du 2-chlorophénol, la quatrième réaction (perte directe d'un atome d'hydrogène) nous paraissant trop peu favorisée énergétiquement pour être prise en compte.

La figure IV.7 montre le fichier d'entrée utilisé par CHEMACT/DISSOC pour résoudre ce problème.

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 IV.1.

Pour le 2-chlorophénol :

La fréquence géométrique moyenne ν a été déterminée par CpFIT à partir des capacités calorifiques C_p estimées par TH.E.R.M. (figure IV.7). Elle vaut $940,7 \text{ cm}^{-1}$.

Le diamètre de collision et le puits de potentiel ont été évalués à partir du volume et de la température critique. La valeur expérimentale de la température d'ébullition du 2-chlorophénol étant égale à $174,5^\circ\text{C}$ (soit $447,5\text{K}$), la méthode de Lydersen donne T_c égale à 726 K . Pour le volume critique, cette méthode fournit la valeur de $496,6 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

On obtient ainsi : $\sigma = 5,7 \text{ \AA}$

$$\varepsilon/k_B = 542 \text{ K}$$

Le nombre de degrés de liberté vibrationnels S est égal à $3N-6$. Le 2-chlorophénol comporte 13 atomes ($N = 13$), donc $S = 33$.

```

**** Espèce dissociée
C6H4CLOH
**** Produits Voie 1
C6H4CLO + H
**** Produits Voie 2
C6H4OH + Cl
**** Produits Voie 3
C6H4CL + OH
*** Fréquence géométrique moyenne   Nombre de degrés de liberté vibrationnels = 3N- 6
                                     940.7                               33
*** Masse;           Diamètre ;   Puits de potentiel
    128.5,           5.7,           542.0
*** 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

Voie 1   Facteur A à haute pression (s-1)   Ea (kcal/mole)
          6.6E15,                             85.9,
Voie 2   Facteur A à haute pression (s-1)   Ea (kcal/mole)
          3.0E15,                             90.8 ,
Voie 3   Facteur A à haute pression (s-1)   Ea (kcal/mole)
          5.9E15,                             104.3

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,                        76,  760., 7600.,

```

Figure IV.7 – Exemple de fichier d'entrée utilisé par CHEMACT (cas de la dissociation de C6H4CLOH).

Pour les trois principaux chemins réactionnels :

Les valeurs limites « haute pression » des facteurs préexponentiels des réactions directes sont calculées à partir de celles des facteurs préexponentiels des réactions inverses. Ceux-ci ont été calculés par la théorie simplifiée des collisions. Puis, nous avons déterminé la valeur moyenne (sur l'intervalle de température 600-1500K) du rapport des facteurs préexponentiels des réactions directe et inverse, désignés respectivement par A_f et A_r par T.H.E.R.M..

Les énergies d'activation sont prises égales aux variations des énergies internes ΔU° moyennes calculées par T.H.E.R.M. entre 600 et 1500 K, sachant que l'énergie d'activation des réactions inverses peuvent être considérées comme nulles car elles correspondent à des réactions de recombinaison radicalaire.

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

Le tableau IV.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 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	A_f (s^{-1})	E ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CLOH} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CLO} + \text{H}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	33	$6,6 \cdot 10^{15}$	355
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CLOH} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{Cl}$	$6,1 \cdot 10^{13}$	49	$3,0 \cdot 10^{15}$	379
$\text{C}_6\text{H}_4\text{CLOH} = \text{C}_6\text{H}_4\text{CL} + \text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	590	$5,9 \cdot 10^{15}$	436

Tableau IV.2. – Valeurs limites « haute pression » des paramètres cinétiques régissant la dissociation du 2-chlorophénol.

Les calculs sont effectués pour cinq températures (600, 750, 800, 1000 et 1200 K) et pour trois valeurs de pression atmosphérique (76, 760 et 7600 Torr).

Ainsi, dans cette gamme de température et pour la 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) :



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. Les valeurs indiquées pour l'énergie d'activation sont exprimées en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$, comme c'est le cas dans le modèle traité par PSR.

IV.2. ELABORATION DU MECANISME DETAILLE D'OXYDATION THERMIQUE DU 2-CHLOROPHENOL

Pour élaborer notre mécanisme, nous nous sommes basés sur le mécanisme proposé en 1992 par *Emdee J.L. et coll.* ^[34] et en 1995 par *Zhang H.-Y. et Mc Kinnon J.T.* ^[132] pour interpréter l'oxydation thermique du benzène. Nous y avons ajouté les étapes responsables de la dégradation du 2-chlorophénol et de ses produits dérivés, primaires, secondaires ou tertiaires, la présence d'un atome de chlore et d'un groupement OH sur la structure initiale impliquant l'introduction à la fois de nouvelles espèces chlorées et/ou oxygénées et de nouvelles réactions élémentaires pour rendre compte de l'oxydation complète du 2-chlorophénol. Pour ce faire, nous avons emprunté une démarche manuelle d'écriture de réactions, aussi systématique que possible, dans le but de rendre compte des principaux produits moléculaires analysés. Les produits auxquels nous nous sommes intéressés correspondant majoritairement à des produits aromatiques, leur formation résulte probablement de processus mettant en jeu directement le 2-chlorophénol ou l'un des produits primaires ou secondaires obtenus. Nous sommes conscient que cette démarche est loin d'être exhaustive et peut souffrir d'insuffisances notoires qui peuvent être mises en évidence en utilisant d'autres conditions paramétriques de traitement du 2-chlorophénol. Compte tenu du temps limité de ce travail, nous ne présenterons ici qu'une version du mécanisme d'oxydation thermique du 2-chlorophénol nécessairement incomplète. Comme nous le verrons ultérieurement, malgré ses insuffisances, la version actuelle du mécanisme proposé permet de fournir des profils de concentration en accord relativement bon pour le 2-chlorophénol, pour les deux produits primaires majoritaires – le phénol et le chlorobenzène – ainsi que pour les oxydes de carbone.

IV.2.1. FORMATION DES PRODUITS PRIMAIRES

Deux types de processus élémentaires peuvent être à priori envisagés pour rendre compte de la consommation globale du 2-chlorophénol :

- des processus unimoléculaires de décomposition par rupture de liaison (amorçages),

- des processus bimoléculaires correspondant à des attaques radicalaires (abstraction, addition, substitution), aux réactions d'amorçage avec le dioxygène, ou aux réactions d'addition du dioxygène sur le noyau aromatique, etc...

IV.2.1.a. Processus unimoléculaires de décomposition

Sous l'action de la chaleur, et selon la nature de la liaison rompue, quatre voies simultanées de décomposition du 2-chlorophénol sont possibles :

Ces réactions génèrent les premiers radicaux du milieu chargés d'initier les processus en chaînes de pyrolyse et d'oxydation thermique du 2-chlorophénol. Cependant, compte tenu de l'énergie d'activation élevée caractérisant le quatrième processus, ce dernier ne sera pas retenu dans notre modèle. Par ailleurs, comme pour toutes les réactions élémentaires postulées dans le mécanisme détaillé de dégradation thermique du 2-chlorophénol que nous proposons, les propriétés thermodynamiques de chaque réaction sont estimées entre 300 et 1500 K à l'aide du logiciel THERM.

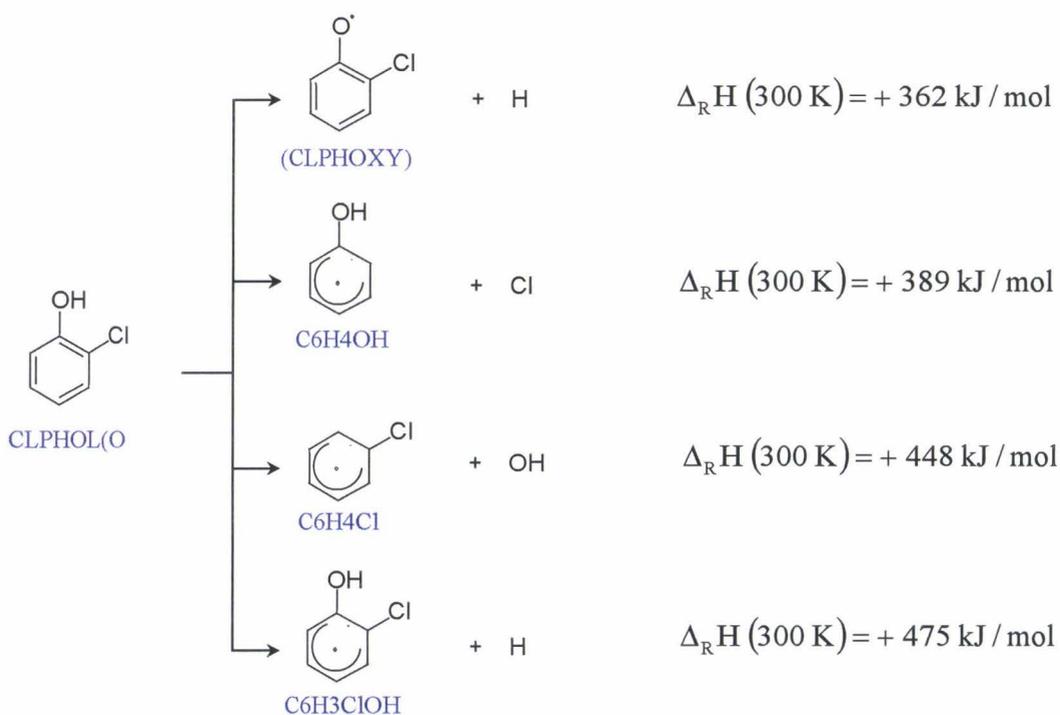


Figure IV.8 – Formation des produits primaires – Processus de décomposition unimoléculaire.

En supposant que les réactions inverses de recombinaison biradicalaires de chaque étape de décomposition se caractérisent par une énergie d'activation E_r voisine de zéro, il est alors possible de déduire, à partir de la valeur moyenne de la variation d'énergie interne $\Delta_R U$ (estimée entre 600-1500 K), une valeur approchée de l'énergie d'activation du processus direct de décomposition, sachant que :

$$\Delta_R U = E_d - E_r = E_d \quad \text{car } E_r \approx 0$$

A 300 K, les énergies de dissociation des liaisons rompues utilisées dans le logiciel THERM ont respectivement les valeurs suivantes par ordre croissant :

Type de liaison rompue	O-H	C-Cl	C-O	C-H
D(liaison rompue) kJ/mol	362	389	448	475

De même, le rapport des facteurs pré-exponentiels entre 600-1500 K peut être déduit de la valeur moyenne estimée de la variation d'entropie standard de la réaction $\Delta_R S^\circ$ en exploitant la relation obtenue à l'équilibre entre les propriétés thermodynamiques et les paramètres cinétiques de la réaction élémentaire examinée :

$$\left(\frac{A_d}{A_r} \right) = e^{\frac{\Delta_R S^\circ}{R}} e^{-\Delta \nu} \times \left(\frac{R'T}{P_O} \right)^{-\Delta \nu}$$

où $\Delta \nu$ représente la variation du nombre de moles mises en jeu entre l'état final et l'état initial de la réaction, R la constante des gaz parfaits exprimée dans les mêmes unités que $\Delta_R S^\circ$, R' la constante des gaz parfaits exprimée en l.bar.mol⁻¹.K⁻¹, T la température en Kelvin, et P₀ la pression standard égale à 1 bar.

La valeur du facteur pré-exponentiel A_r de la réaction de recombinaison biradicalaire étant estimée en appliquant la théorie modifiée des collisions, il est alors possible d'estimer la valeur du facteur pré-exponentiel A_d du processus direct de décomposition unimoléculaire. Le détail des calculs est fourni au paragraphe IV.1.4.c.

IV.2.1.b. Processus bimoléculaires

IV.2.1.b.1. Amorçage par le dioxygène

L'amorçage bimoléculaire réalisé par réaction avec le dioxygène peut avoir lieu par arrachement de l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle OH ou de l'un des atomes d'hydrogène du noyau aromatique. Ces deux réactions conduisent à la formation simultanée d'un radical perhydroxyle HO₂ et respectivement, d'un radical chlorophénoxy de formule ClC₆H₅O ou d'un radical de formule C₆H₃ClOH. Compte tenu des énergies de liaison mises en jeu, l'arrachement de l'atome d'hydrogène du groupement OH est thermodynamiquement le plus favorisé.

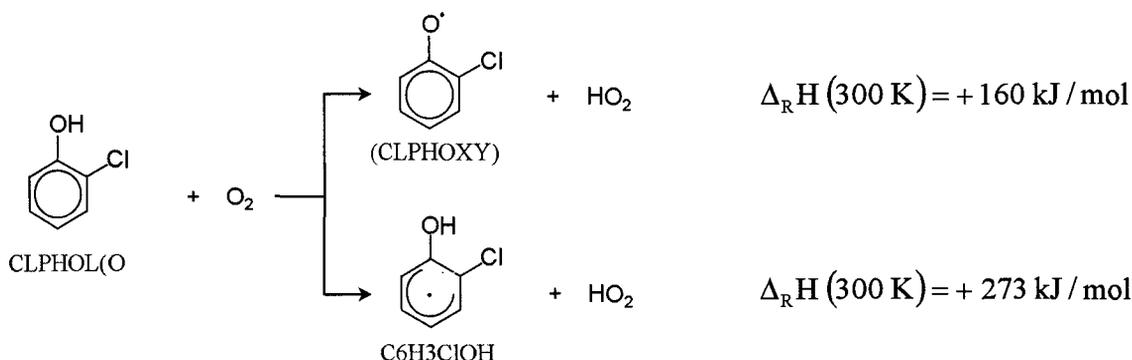


Figure IV.9 – Formation des produits primaires – Processus bimoléculaires avec le dioxygène.

La détermination des paramètres cinétiques de ces réactions relève de la même procédure que celle utilisée pour l'amorçage unimoléculaire. Cependant, les valeurs du facteur pré-exponentiel des processus directs sont assimilées à celles proposés d'une part pour le phénol et d'autre part, pour le benzène.

IV.2.1.b.2. Réactions d'arrachement par attaque radicalaire (métathèse)

A. D'un atome d'hydrogène

Comme précédemment, deux types d'atome d'hydrogène peuvent être arrachés par un radical quelconque X du milieu réactif : l'hydrogène porté par le groupement hydroxyle ou l'un des atomes d'hydrogène porté par le noyau aromatique.

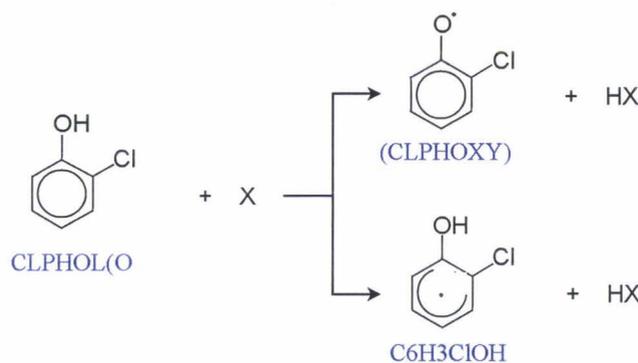


Figure IV.10 – Formation des produits primaires – Attaque radicalaire par arrachement d'hydrogène. avec X = OH, H, Cl, O, HO₂, etc..

A nouveau, par analogie, les paramètres cinétiques utilisés dans le modèle proposé sont ceux publiés dans la littérature pour le phénol ou/et le benzène selon l'origine de l'atome d'hydrogène arraché.

B. De l'atome de chlore

Seul l'arrachement de l'atome de chlore par les atomes d'hydrogène a été envisagé dans le mécanisme proposé :

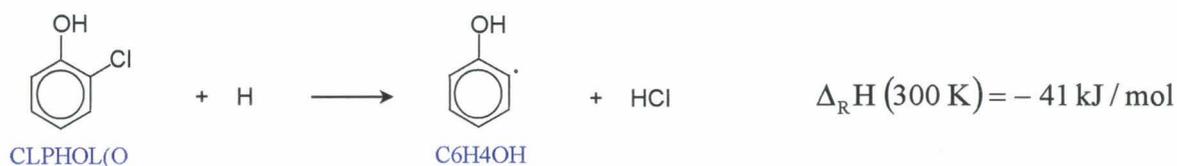


Figure IV.11 – Formation des produits primaires – Attaque radicalaire par arrachement de l'atome de chlore.

Les paramètres cinétiques retenus pour cette réaction sont ceux proposés dans le cas de la pyrolyse du chlorobenzène.

IV.2.1.b.3. Réactions de substitution

A. Par les atomes d'hydrogène. Formation du phénol et du chlorobenzène

Le remplacement de l'atome de chlore ou du groupement OH par un atome d'hydrogène suppose la formation d'un composé adduit intermédiaire correspondant à l'addition de H sur le carbone du noyau aromatique portant respectivement Cl ou OH. Ces deux réactions conduisent à la formation respective du phénol ou du chlorobenzène comme produits moléculaires primaires :

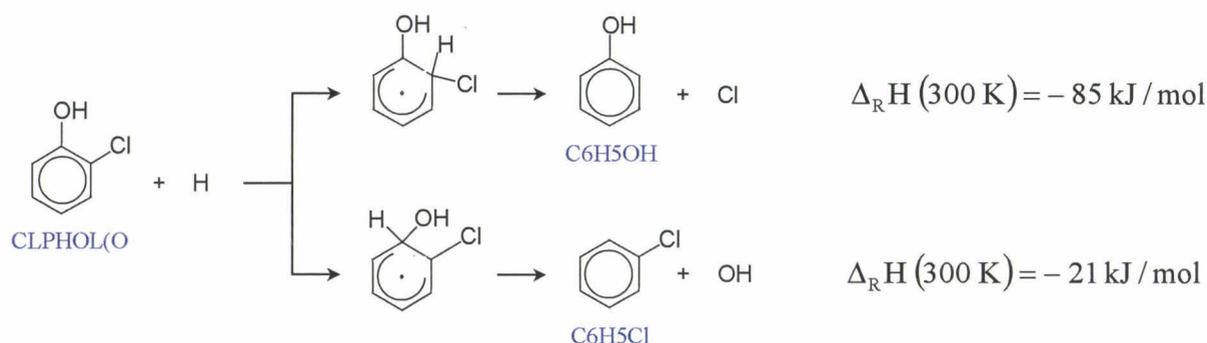


Figure IV.12 – Formations du phénol et du chlorobenzène.

Les propriétés thermodynamiques de l'adduit obtenu ont été déterminées par un calcul semi-empirique réalisé au niveau MP3 à l'aide du logiciel MOPAC. Les paramètres cinétiques de la réaction globale de substitution, exprimés sous la forme de l'équation d'Arrhénius modifiée (à 3 paramètres) ont été estimés en utilisant le logiciel CHEMACT.

B. Par les atomes de chlore. Formations de dichlorophénols et d'un dichlorobenzène

Le remplacement du groupement OH par un atome de chlore peut conduire à la formation du 1,2-dichlorobenzène :

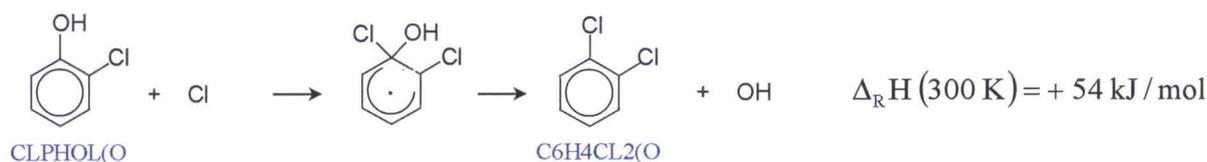


Figure IV.13 – Formation du 1,2-dichlorobenzène.

Selon la position de l'atome d'hydrogène substitué sur le noyau aromatique, ce type de réactions peut également être responsable partiellement ou totalement de la formation des dichlorophénols observés expérimentalement :

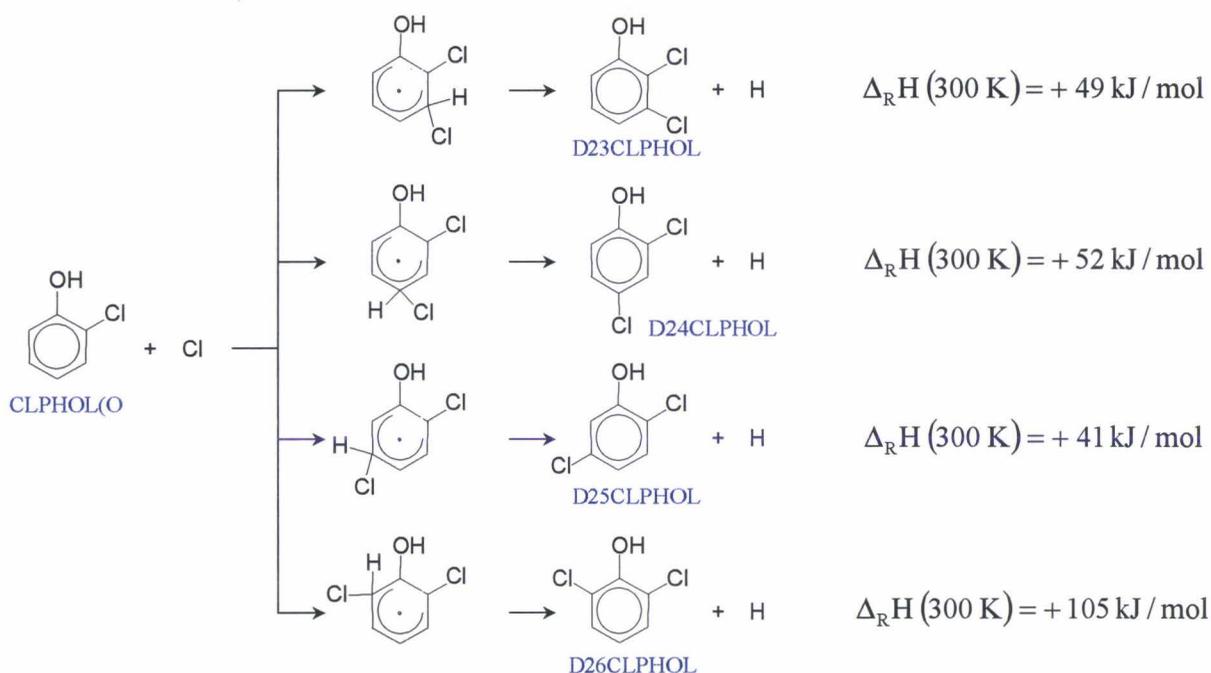


Figure IV.14 – Formations de dichlorophénols.

La même procédure que précédemment a été utilisée pour estimer les paramètres cinétiques de ces différentes réactions.

C. Par le groupement hydroxyle. Formation de la 2-chlorohydroquinone

La substitution d'un atome d'hydrogène en position para par un groupement OH pourrait expliquer la formation de la 2-chlorohydroquinone formée :

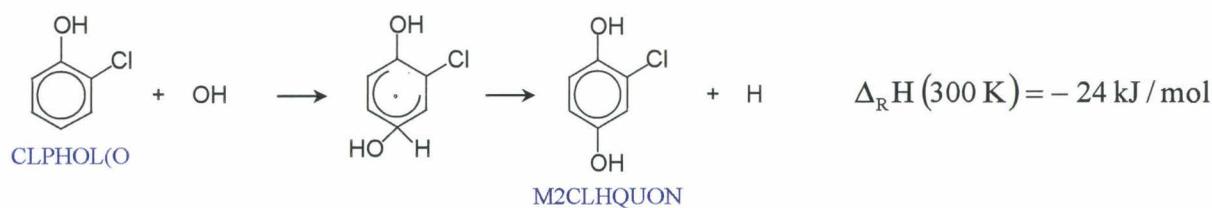


Figure IV.15 – Formation de la 2-chlorohydroquinone.

IV.2.1.b.4. Réactions d'addition du dioxygène sur le noyau aromatique. Formation d'un radical précurseur de la 2-H-pyranone

Comme pour le 2-chlorophénol, deux types de processus élémentaires peuvent être envisagés pour rendre compte de la consommation globale du phénol :

- des processus unimoléculaires de décomposition par rupture de liaison (amorçages),
- des processus bimoléculaires correspondant à des attaques radicalaires (abstraction, addition, substitution) et aux réactions d'amorçage avec le dioxygène.

IV.2.2.a.1. Processus unimoléculaires de décomposition

Trois voies de décomposition unimoléculaire par rupture d'une liaison simple (amorçage) peuvent être envisagées avec le phénol :

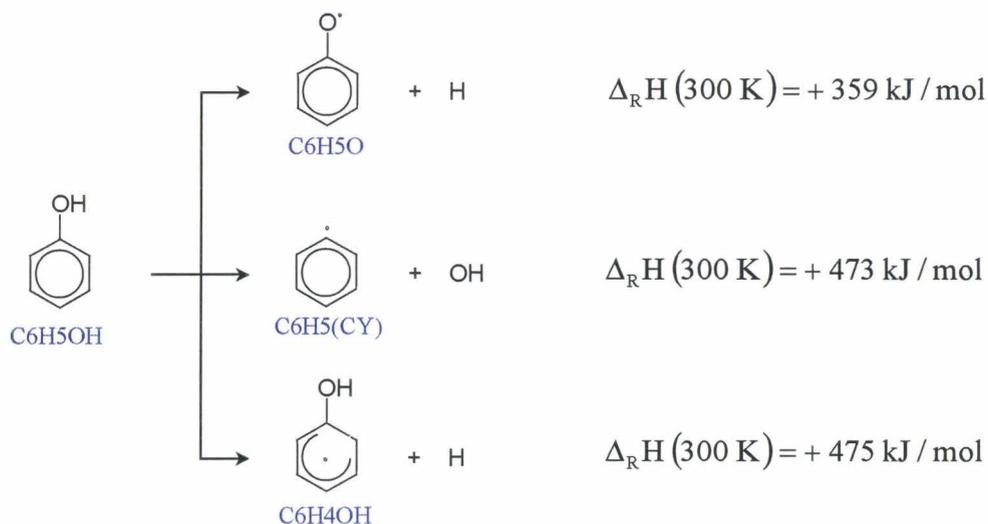


Figure IV.18 – Consommation du phénol – Processus unimoléculaires de décomposition.

Les paramètres cinétiques de ces processus ont été déterminés selon la même procédure que celle utilisée pour le 2-chlorophénol. Une réaction de rupture du noyau aromatique a été proposée par *Bozzelli J.W. et coll.* pour rendre également compte de la décomposition thermique du phénol, elle est suivie d'une décomposition :

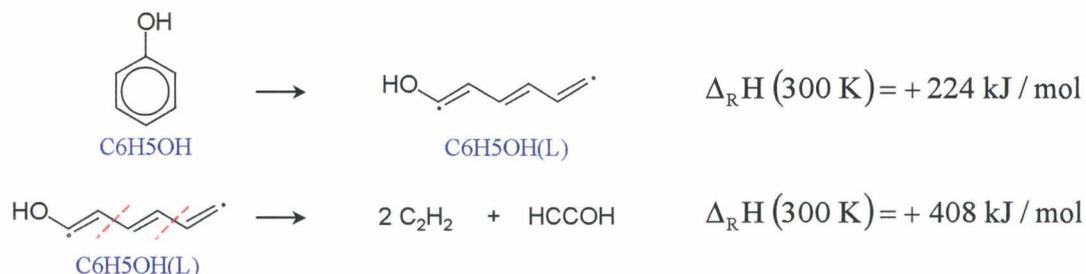


Figure IV.19 – Consommation du phénol

Soit, globalement:

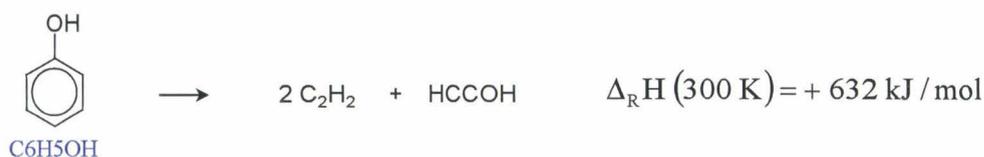


Figure IV.19 (suite) – Consommation du phénol

Un autre processus de décomposition par fission complexe de liaisons et libération de monoxyde de carbone a également été envisagé dans la littérature *par Zhang M.Y. et Mc Kinnon J.T.* en 1995 ^[132] pour rendre compte de la rupture du noyau aromatique :

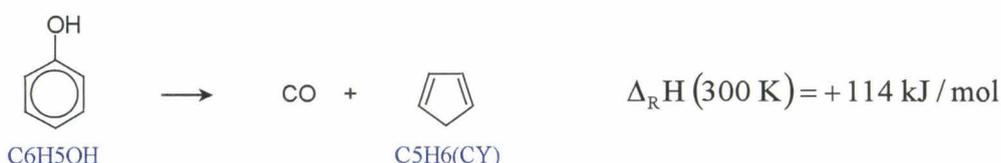


Figure IV.20 – Autres processus de décomposition du phénol.

Toutefois, ce processus complexe de décomposition nous paraît peu vraisemblable. Les paramètres cinétiques proposés le rendent d'ailleurs négligeables dans nos conditions opératoires.

IV.2.2.a.2. Processus bimoléculaires

A. Amorçage par le dioxygène

Deux types d'amorçage bimoléculaire par le dioxygène sont possibles, selon l'origine de l'atome d'hydrogène arraché :

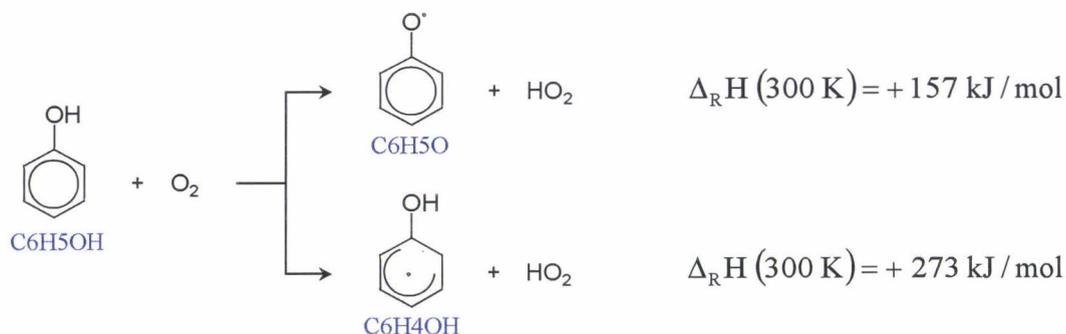


Figure IV.21 – Consommation du phénol – Processus bimoléculaires avec le dioxygène.

B. Réactions d'arrachement par attaque radicalaire

Comme pour le 2-chlorophénol, n'ont été considérés que les arrachements d'hydrogène réalisés par les radicaux OH, H, Cl, O et HO₂ :

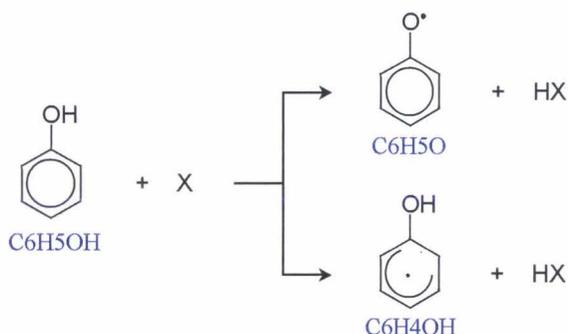


Figure IV.22 – Consommation du phénol – Autres processus bimoléculaires.

C. Réactions de substitution des atomes H ou du groupement OH

C.1- Par les atomes de chlore. Formations des monochlorophénols et du chlorobenzène

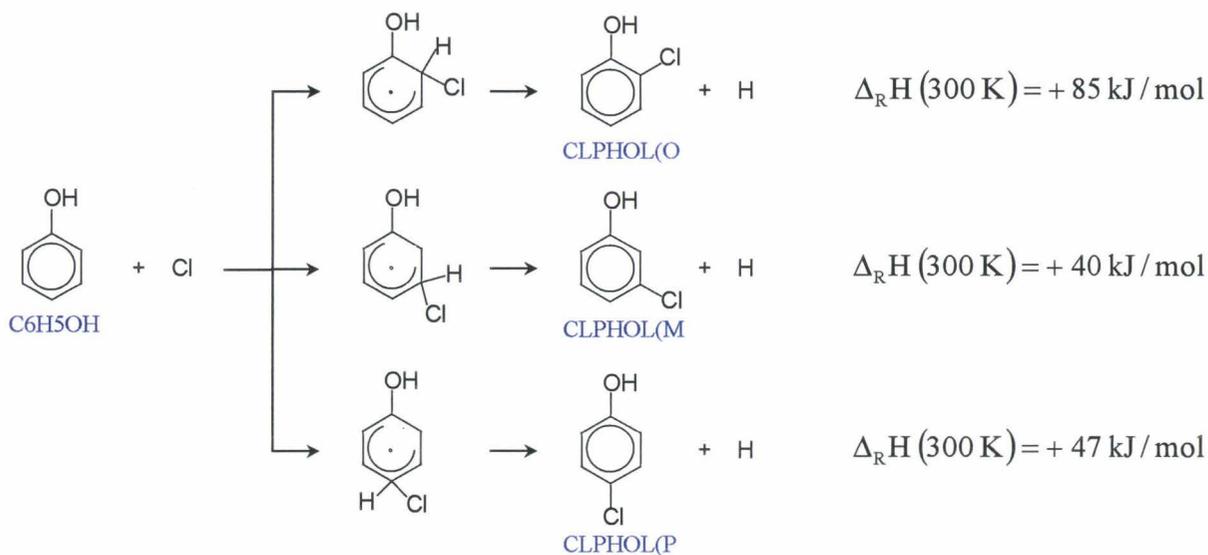


Figure IV.23 – Consommation du phénol – Formations des monochlorophénols.

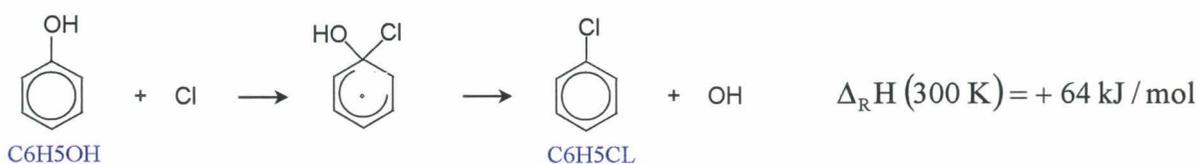


Figure IV.24 – Consommation du phénol – Formation du monochlorobenzène.

Les réactions de substitution d'un atome d'hydrogène du noyau aromatique par un atome de chlore peuvent conduire à la formation de tous les isomères (ortho, méta et para) des monochlorophénols. Leurs paramètres cinétiques ont été calculés selon les mêmes méthodes que celles utilisées dans le cas des dichlorophénols (THERM, MOPAC et CHEMACT). Les mêmes remarques s'imposent pour la détermination des paramètres cinétiques de formation du chlorobenzène par la voie de substitution envisagée.

C.2- Par les atomes d'hydrogène. Formation du benzène

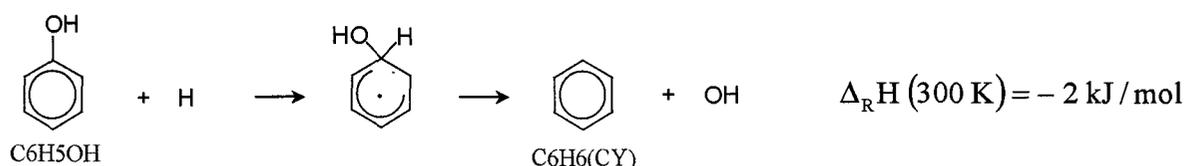


Figure IV.25 – Consommation du phénol – Formation du benzène.

La substitution du groupement OH par un atome d'hydrogène conduit à la formation du benzène. Les paramètres cinétiques retenus pour cette réaction sont ceux proposés par *Emdee J.L. et coll.* en 1992 ^[34].

C.3- Par les radicaux hydroxyle. Formation de l'hydroquinone

Le remplacement d'un atome d'hydrogène en position 4 (para) par un groupement OH peut expliquer la formation de l'hydroquinone formée :

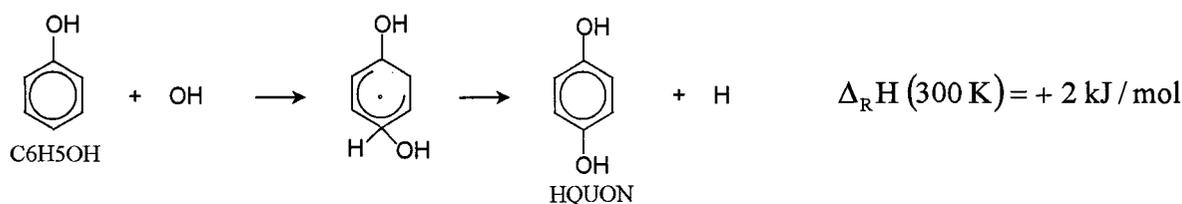


Figure IV.26 – Consommation du phénol – Formation de l'hydroquinone.

IV.2.2.b. Réactions de consommation du chlorobenzène

Comme pour le 2-chlorophénol et le phénol, deux types de processus élémentaires peuvent être envisagés pour rendre compte de la consommation globale du chlorobenzène :

- des processus unimoléculaires de décomposition par rupture de liaison (amorçages),

- des processus bimoléculaires correspondant à des attaques radicalaires (abstraction, substitution) et aux réactions d'amorçage avec le dioxygène.

IV.2.2.b.1. Processus unimoléculaires de décomposition

Deux voies de décomposition unimoléculaire par rupture d'une liaison simple (amorçage) peuvent être envisagées avec le chlorobenzène :

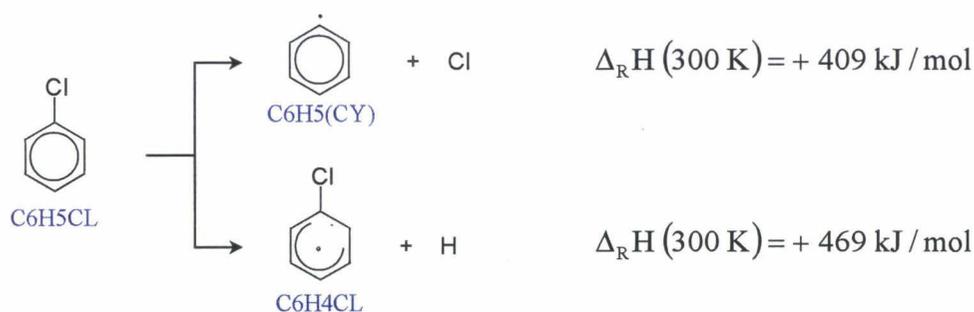
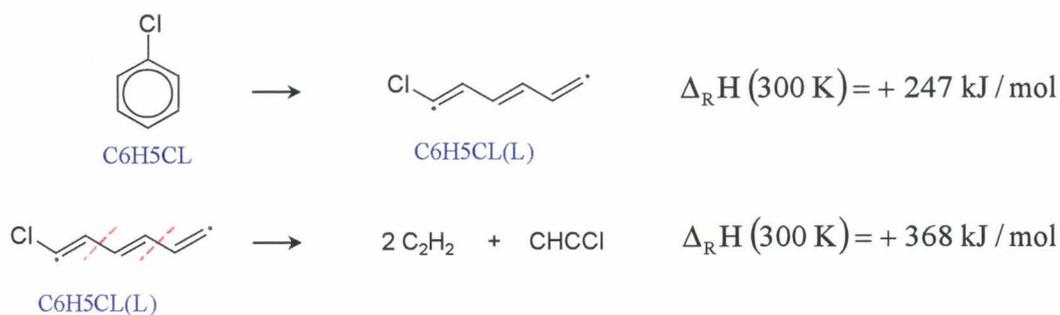


Figure IV.27 – Décompositions unimoléculaires du monochlorobenzène.

Comme pour le phénol, une réaction de décomposition par rupture du noyau aromatique peut être également envisagée, suivie d'une décomposition :



Soit globalement:



Figure IV.28 – Décomposition unimoléculaire du monochlorobenzène

IV.2.2.b.2. Processus bimoléculaires

A. Amorçage par le dioxygène

Pour le chlorobenzène, une seule réaction d'amorçage bimoléculaire par le dioxygène est possible :

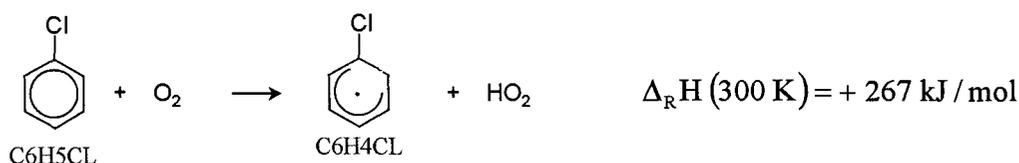


Figure IV.29 – Disparition du monochlorobenzène par réaction avec le dioxygène.

B. Réactions d'arrachement par attaque radicalaire

Comme pour le 2-chlorophénol et le phénol, les réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène porté par le noyau aromatique par les radicaux OH, H, Cl, O et HO₂ ont été également considérées dans notre mécanisme. Par contre, seule l'abstraction de l'atome de chlore par H a été envisagée.

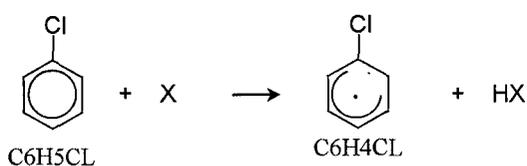


Figure IV.30 – Disparition du monochlorobenzène par attaque radicalaire.

C. Réactions de substitution des atomes d'hydrogène

C.1- Par les atomes de chlore. Formations des dichlorobenzènes.

Les réactions de substitution d'un atome d'hydrogène du noyau aromatique par un atome de chlore peuvent conduire à la formation de tous les isomères (ortho, méta et para) des dichlorobenzènes. Leurs paramètres cinétiques ont été calculés selon les mêmes méthodes que celles utilisées dans le cas des dichlorophénols (THERM, MOPAC et CHEMACT) :

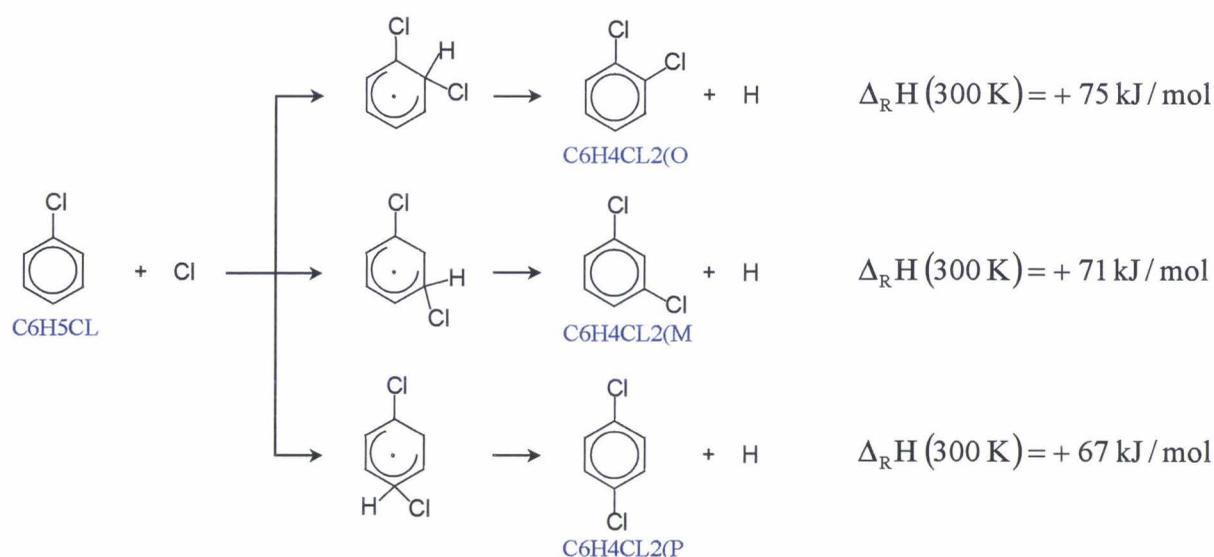


Figure IV.31 – Consommation du monochlorobenzène – Formations des dichlorobenzènes.

C.2- Par les radicaux hydroxyle. Formations des monochlorophénols

La substitution d'un atome d'hydrogène par un radical OH peut générer tous les isomères (ortho, méta et para) du monochlorophénol :

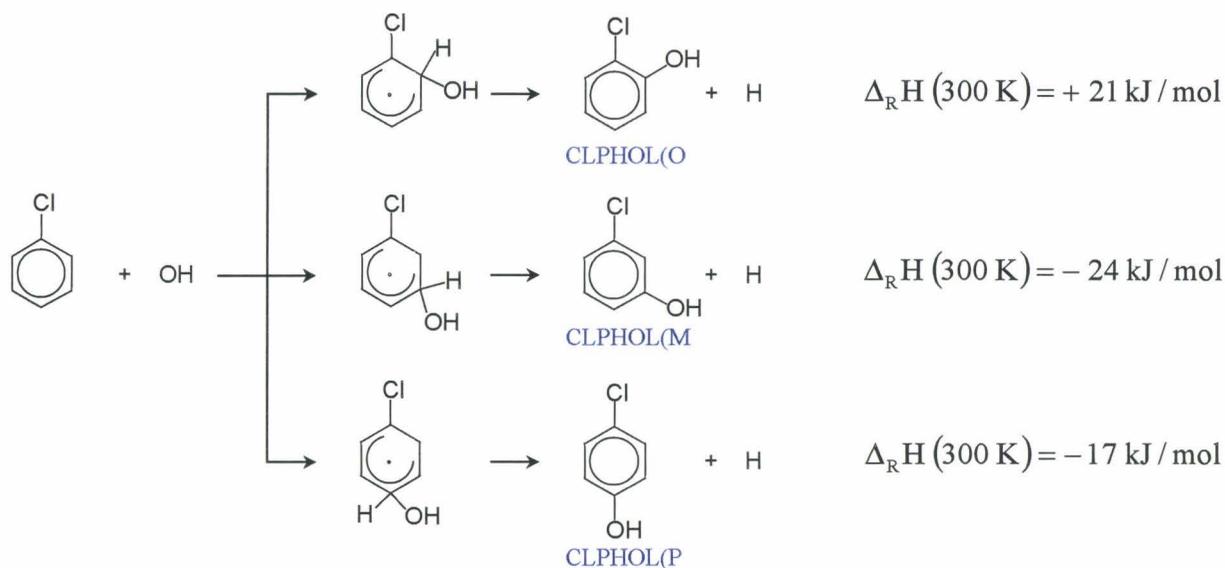


Figure IV.32 – Consommation du monochlorobenzène – Formations des monochlorophénols.

D. Réactions de substitution de l'atome de chlore

D.1- Par les atomes d'hydrogène. Formation de benzène

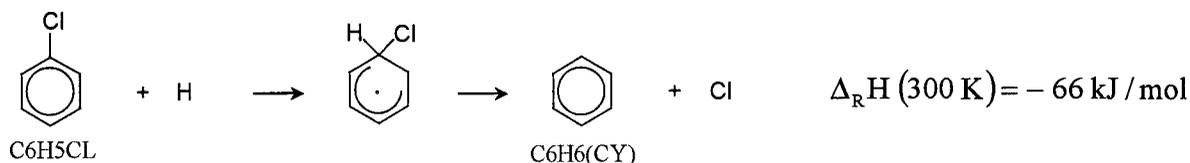


Figure IV.33 – Consommation du monochlorobenzène – Formation de benzène.

D.2- Par les radicaux hydroxyle. Formation de phénol

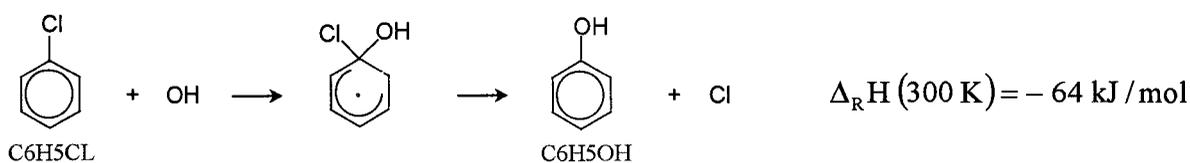


Figure IV.34 – Consommation du monochlorobenzène – Formation de phénol.

D.3- Par les radicaux perhydroxyle. Formation d'un peroxyde, suivie de sa décomposition

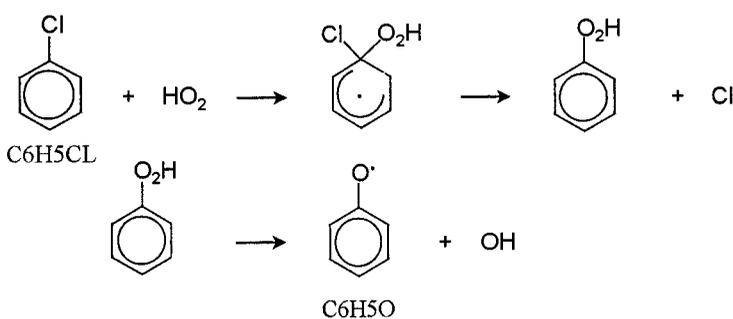


Figure IV.35 – Consommation du monochlorobenzène – Formation puis décomposition d'un peroxyde.

D.4- Par le radical phényle. Formation du biphényle

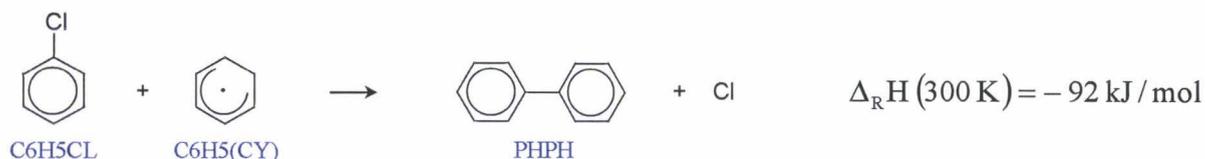


Figure IV.36 – Consommation du monochlorobenzène – Formation du biphényle.

D.5- Par le benzène. Formation d'un biphényle chloré

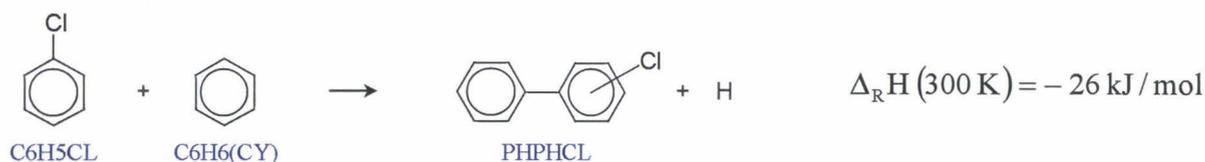


Figure IV.37 – Consommation du monochlorobenzène – Formation d'un biphényle chloré.

IV.2.2.c. Réactions de consommation du radical CLPHOXY(O)

Outre les réactions inverses de formation décrites précédemment, les réactions de consommation de ce radical primaire envisagées dans notre mécanisme sont de deux types :

- réaction de décomposition complexe unimoléculaire,
- réactions de recombinaison biradicalaire conduisant à la formation de composés d'addition.

IV.2.2.c.1. Réaction de décomposition

Par analogie à la réaction de décomposition proposée pour le radical phénoxy $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, nous avons également postulé l'existence de cette réaction pour le radical CLPHOXY(O) et adopté les mêmes paramètres cinétiques :

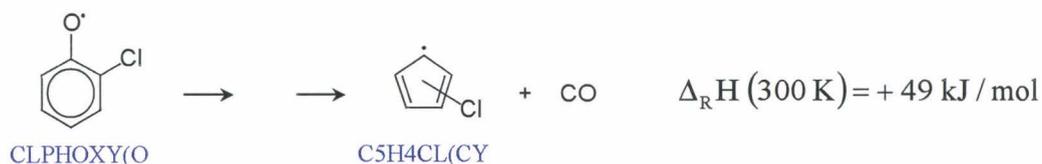


Figure IV.38 – Décomposition unimoléculaire du radical chlorophénoxy.

IV.2.2.c.2. Réaction de recombinaison radicalaire. Formation de précurseurs de « dioxines »

Ces réactions ont été envisagées dans notre mécanisme car elles conduisent à la formation d'espèces intermédiaires qui peuvent – en phase gazeuse – jouer le rôle de précurseurs de « dioxines ».

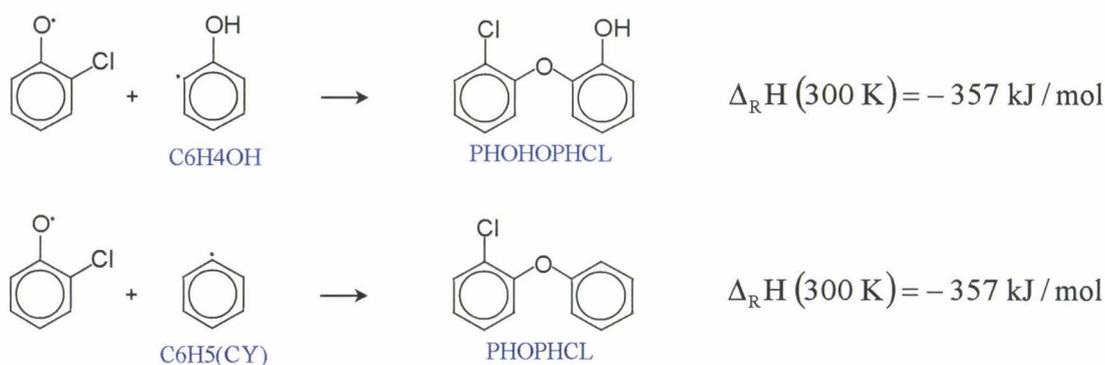


Figure IV.39 – Consommation du radical chlorophénoxy – Formation des précurseurs de « dioxines ».

Leurs paramètres cinétiques (valeurs-limites « haute pression ») ont été évalués à l'aide de la théorie modifiée des collisions.

IV.2.2.d. Réactions de consommation du radical C₆H₄Cl

La réactivité potentielle de ce radical primaire a déjà fait l'objet d'études antérieures dans le cadre de l'élaboration d'un mécanisme détaillé de pyrolyse du chlorobenzène par *Ritter E.R. et Bozzelli J.W.* ^[99]. Aux réactions déjà proposées, nous avons également ajouté d'autres réactions impliquant le dioxygène ou d'autres espèces oxygénées supposées jouer un rôle dans nos conditions opératoires.

V.2.2.d.1. Réactions de décomposition unimoléculaire

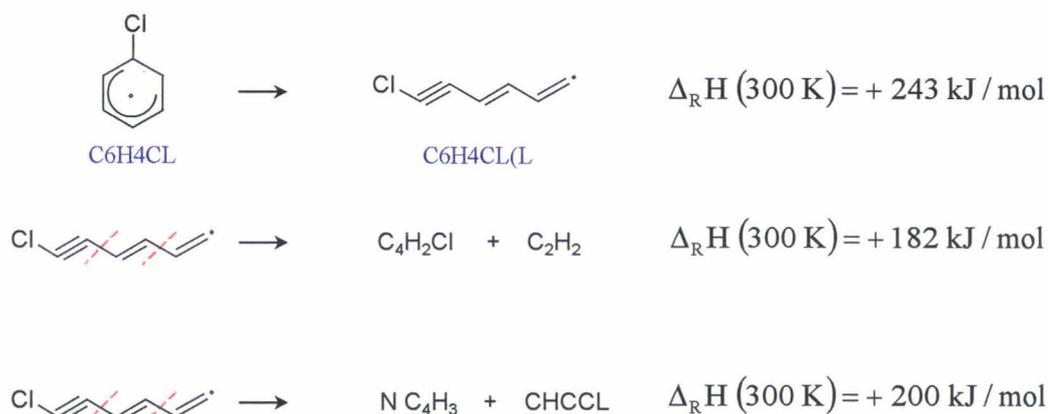


Figure IV.40 – Décomposition unimoléculaire de $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$

IV.2.2.d.2. Réactions de recombinaison biradicalaire

A. Avec un atome de chlore. Formations des dichlorobenzènes

Tous les isomères (ortho, méta et para) des dichlorobenzènes peuvent être obtenus par ce type de réaction. Les valeurs-limites « haute pression » de leurs paramètres cinétiques ont été estimées en appliquant la théorie modifiée des collisions :

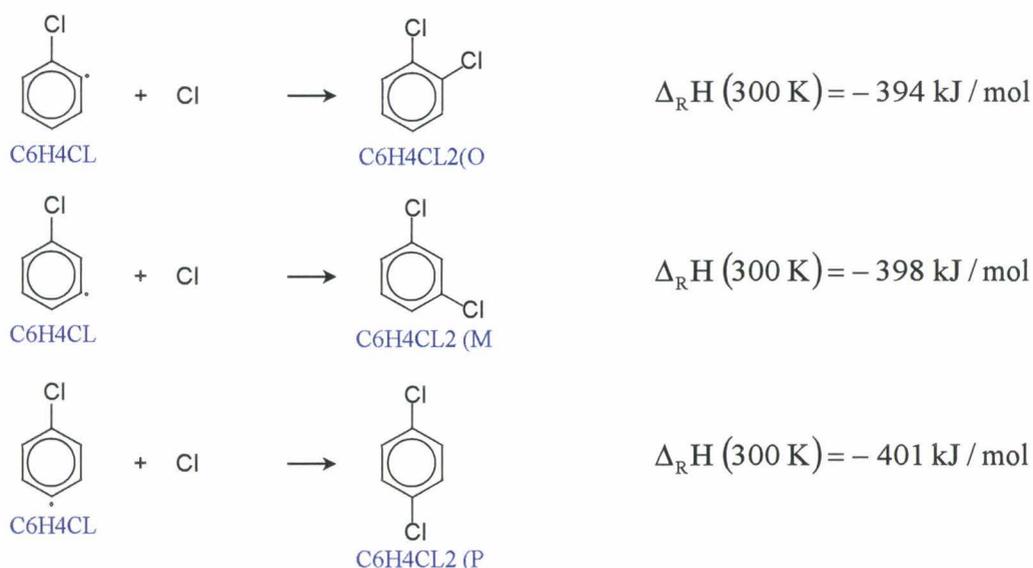


Figure IV.41 – Consommation du $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ – Formations des dichlorobenzènes.

B. Avec un radical hydroxyle. Formations des monochlorophénols

Comme précédemment, les trois monochlorophénols (ortho, méta et para) peuvent être obtenus par addition directe d'un radical OH avec un radical C₆H₄Cl :

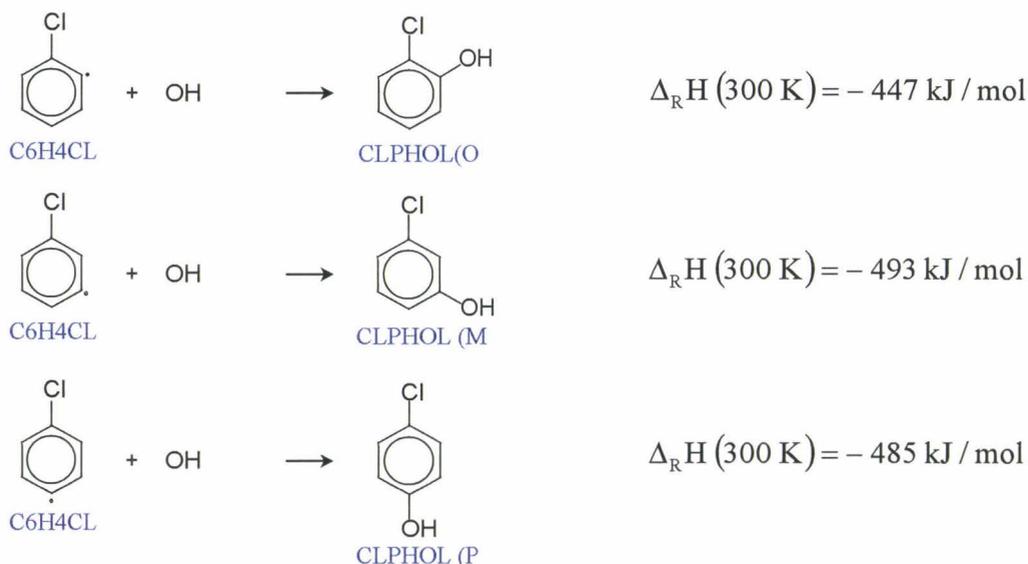


Figure IV.42 – Consommation du C₆H₄Cl – Formations des monochlorophénols.

Ces trois réactions correspondent aux réactions inverses de décomposition unimoléculaire des chlorophénols examinées par ailleurs.

C. Avec un atome d'hydrogène. Formation du chlorobenzène



Figure IV.43 – Consommation du C₆H₄Cl – Formation du monochlorobenzène.

En tant que réaction inverse de la décomposition unimoléculaire du chlorobenzène, cette réaction est déjà prise en compte dans le mécanisme.

D. Avec un radical aromatique. Formation de précurseurs de « dioxines »

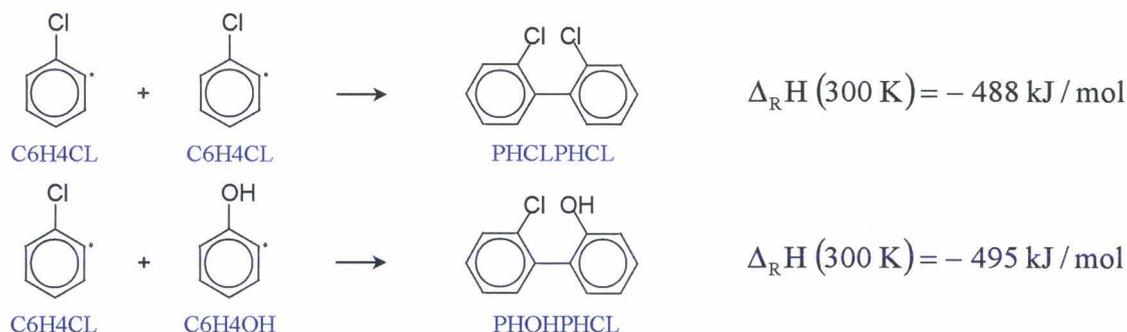


Figure IV.44 – Consommation du C_6H_4Cl – Formations de biphényles chlorés.

IV.2.2.d.3. Réactions d'addition et de décomposition complexes

A. Avec le dioxygène

Deux types de réaction ont été proposés dans la littérature (Higgins B. et coll. ^[47]) : l'un conduit à la génération des différents radicaux chlorophénoxy (ortho, méta et para) et à la libération d'atome d'oxygène, l'autre, plus complexe, aboutit à la destruction du noyau aromatique et à la formation de produits en C1 et C2. Nous n'avons retenu que le premier type de réaction qui paraît plus favorisé que le second.

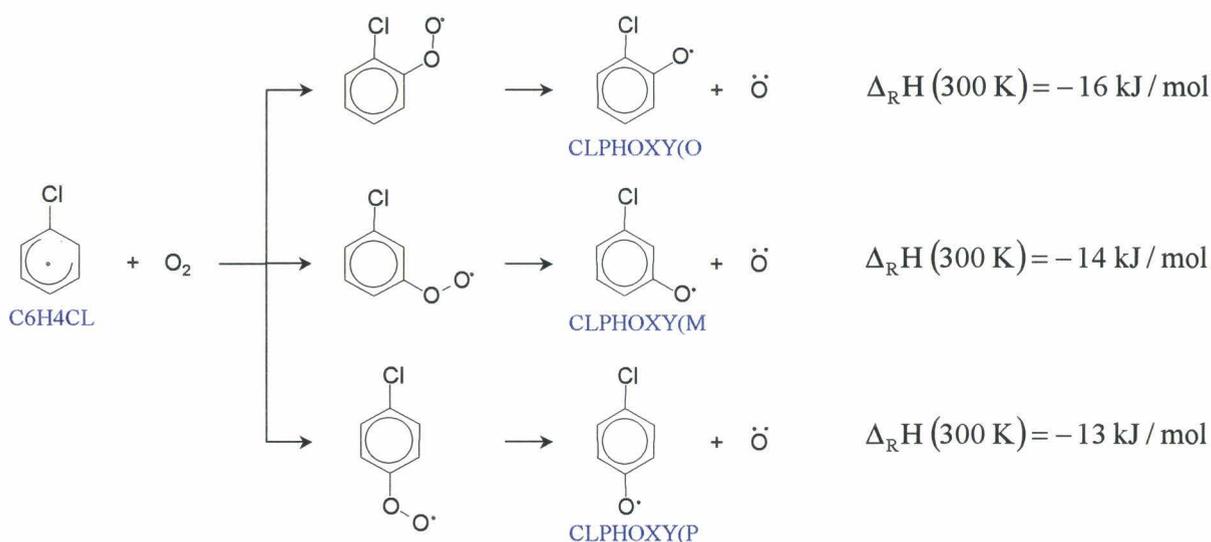
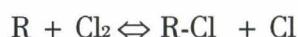


Figure IV.45 – Consommation du C_6H_4Cl – Formation des radicaux chlorophénoxy.

Pour ces réactions d'addition et décomposition, nous avons adopté les paramètres cinétiques proposés par *Higgins B. et coll.* [47].

B. Avec le dichlore. Formations de dichlorobenzènes

Dans une publication récente, *Lee J. et coll.* [59] ont déterminé théoriquement les propriétés thermodynamiques et les paramètres cinétiques de réactions de type :



Bien que centrée essentiellement sur des radicaux chloroalkyles en C1 et C2, leur étude suggère que de telles réactions pourraient également intervenir pour des radicaux chlorés de type aromatique. Compte tenu de la concentration relative non négligeable des dichlorobenzènes, leur formation devrait mettre en jeu des composés primaires de réaction et des espèces chlorées en quantité relativement importante telles que le dichlore.

Leurs paramètres cinétiques ont été assimilés à ceux proposés pour le radical vinyle .

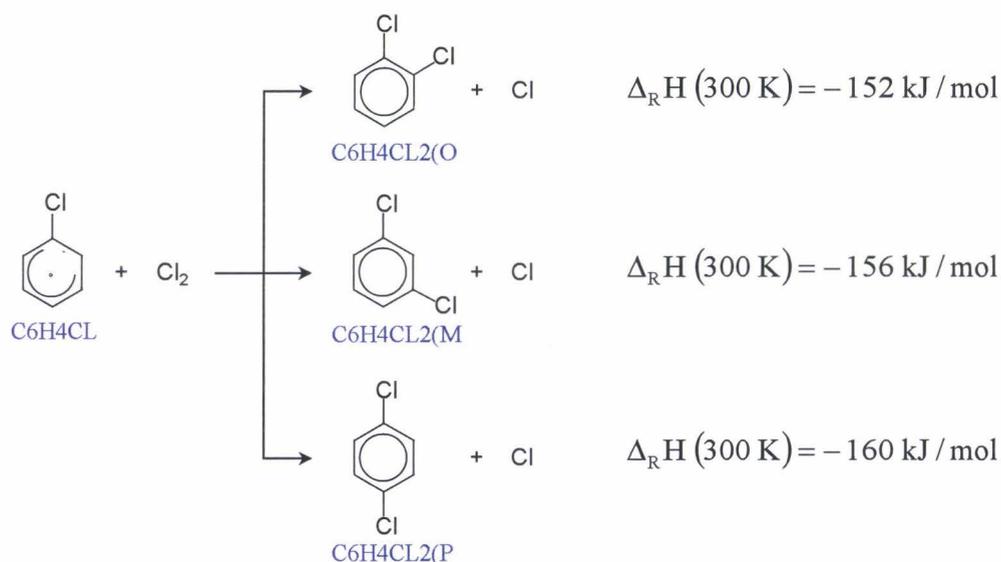


Figure IV.46 – Consommation du C₆H₄Cl – Formations de dichlorobenzènes.

IV.2.2.d.4. Autres réactions

D'autres réactions, s'apparentant globalement à des réactions de substitution, ont été proposées par Ritter E.R. et Bozzelli J.W. [99] dans leur mécanisme de pyrolyse du chlorobenzène afin de rendre compte de la formation des divers biphényles observés. Nous avons repris ces réactions dans notre mécanisme ainsi que les paramètres proposés par ces auteurs :

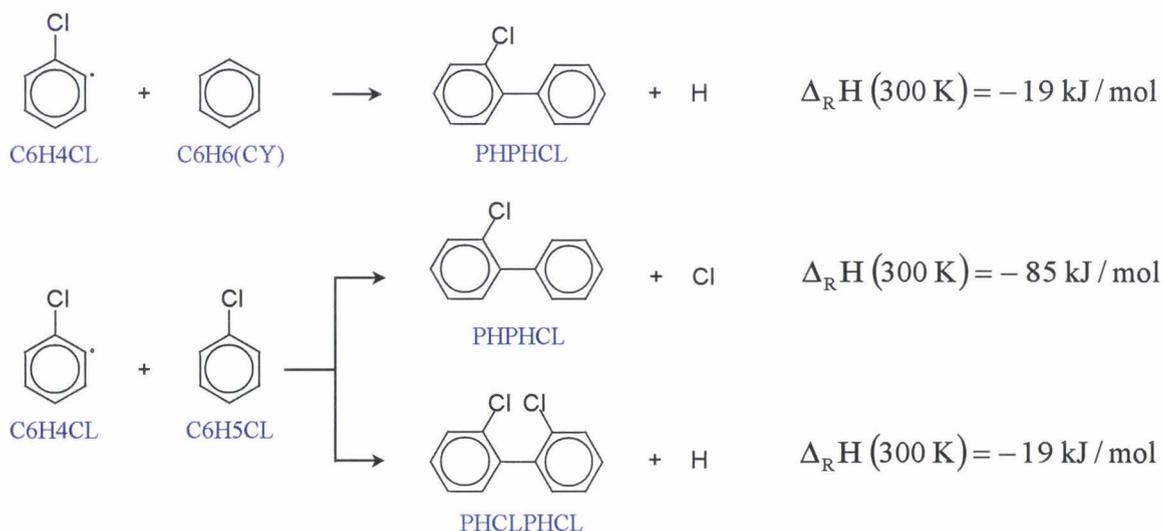


Figure IV.47 – Consommation du C_6H_4Cl – Formations de biphényles.

IV.2.2.e. Réactions de consommation du radical C_6H_4OH

Toutes les réactions envisagées précédemment pour le radical C_6H_4Cl peuvent être à nouveau appliquées pour le radical C_6H_4OH . Certaines d'entre elles ont déjà été proposées dans le cadre de l'oxydation thermique du phénol soit comme réactif initial, soit comme produit de l'oxydation du benzène.

IV.2.2.e.1. Réaction de décomposition unimoléculaire

Zhang H.-Y. et Mc Kinnon J.T. [132] ont envisagé la décomposition unimoléculaire du radical C_6H_4OH conduisant à la formation du radical cyclopentadiényle $C_5H_5(CY)$ et à celle de CO :

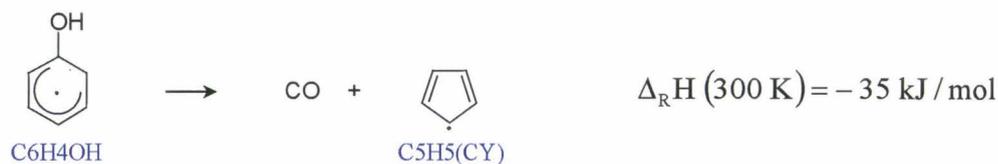


Figure IV.48 – Décomposition du radical $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

IV.2.2.e.2. Réactions de recombinaison biradicalaire

A. Avec un atome de chlore. Formations des monochlorophénols

Tous les isomères (ortho, méta et para) des monochlorophénols peuvent être obtenus par ce type de réaction. Les valeurs-limites « haute pression » de leurs paramètres cinétiques ont été estimées en appliquant la théorie modifiée des collisions. Ces réactions correspondent aux réactions inverses de décomposition unimoléculaire des monochlorophénols écrites par ailleurs :

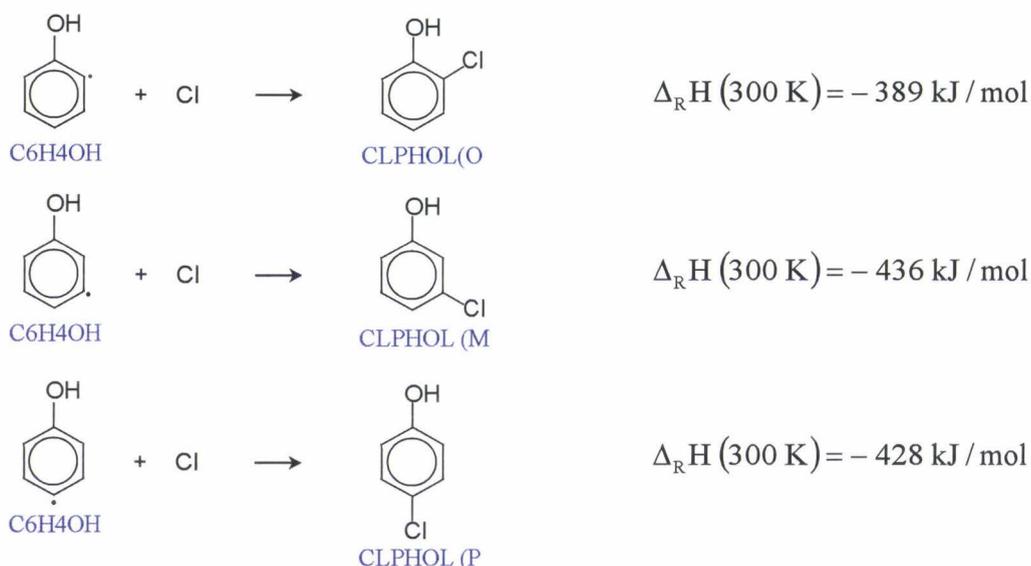


Figure IV.49 – Consommation du $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ – Formations des monochlorophénols.

B. Avec un radical hydroxyle. Formation de l'hydroquinone

L'addition d'un radical OH sur le noyau aromatique en position 4 (para) peut contribuer à la formation de l'hydroquinone observée :

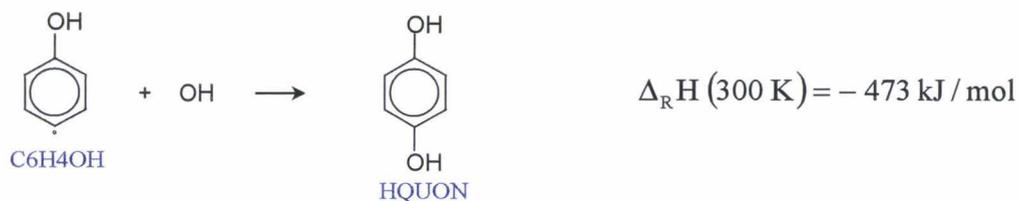


Figure IV.509 – Consommation du $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ – Formation de l'hydroquinone.

C. Avec un atome d'hydrogène. Formation de phénol

C'est la réaction inverse de décomposition unimoléculaire du phénol libérant un atome d'hydrogène porté par le noyau aromatique. Cette réaction a déjà été prise en compte :

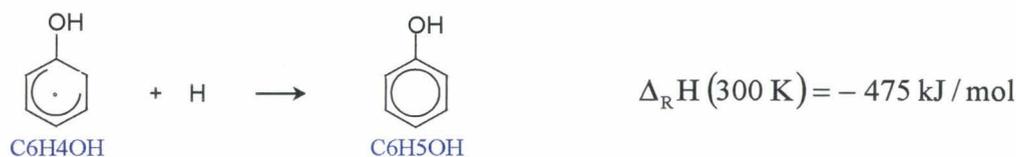


Figure IV.51 – Consommation du $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ – Formation de phénol.

D. Avec un autre radical aromatique. Formation de précurseurs de « dioxines »

Ces réactions ont déjà été envisagées en listant les réactions possibles des radicaux chlorophénoxy (CLPHOXY) et chlorophényle ($\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$).

IV.2.2.e.3. Réactions d'addition et décomposition complexes

A. Avec le dioxygène

L'addition du dioxygène sur ce radical pourrait s'accompagner d'une réaction d'isomérisation suivie d'une réaction de réarrangement des liaisons et d'une réaction de décomposition thermique de l'espèce intermédiaire obtenue :

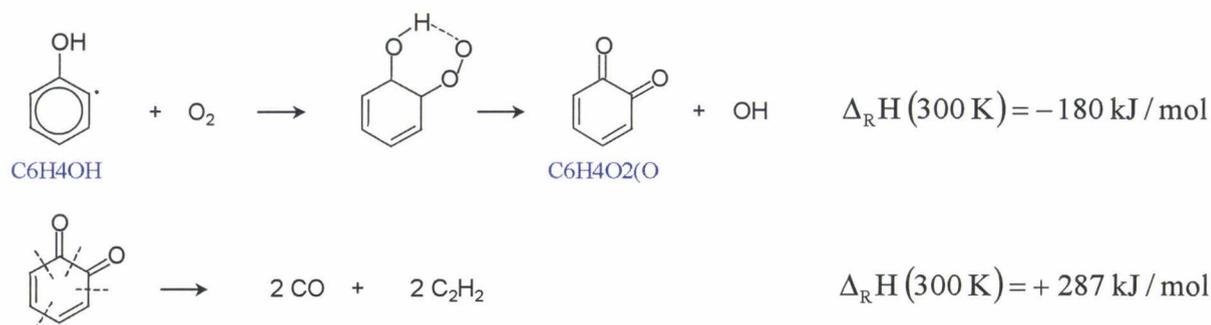


Figure IV.52 – Réactions de décomposition du $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

B. Avec le dichlore. Formations des monochlorophénols

Cette réaction pourrait conduire à nouveau à la formation des trois isomères ortho, méta et para du monochlorophénol :

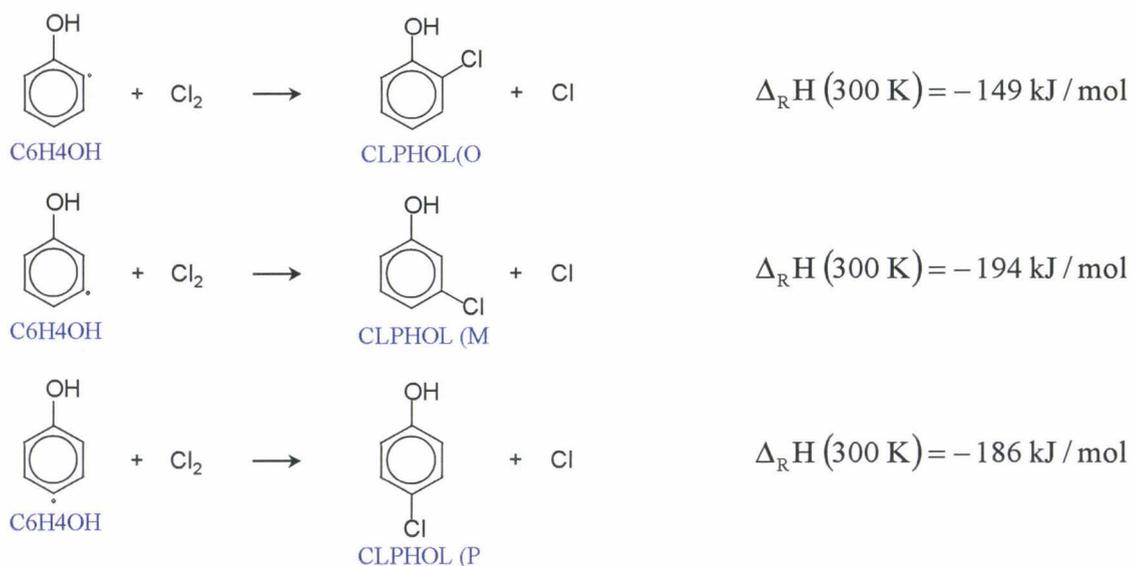


Figure IV.53 – Consommation du $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ – Formations des monochlorophénols.

Les paramètres cinétiques utilisés sont ceux proposés par Lee J. et coll. ^[59] pour le radical vinyle.

IV.2.2.f. Réactions de consommation du radical $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClOH}$

IV.2.2.f.1. Réactions de recombinaison biradicalaire

A. Avec un atome de chlore. Formations de dichlorophénols

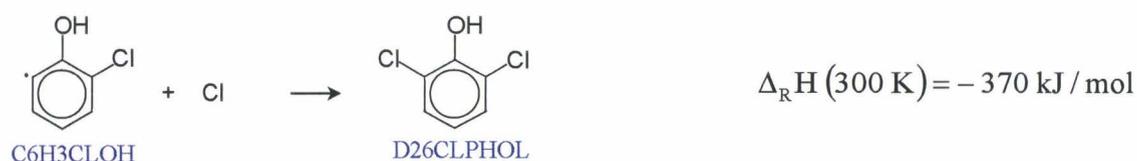
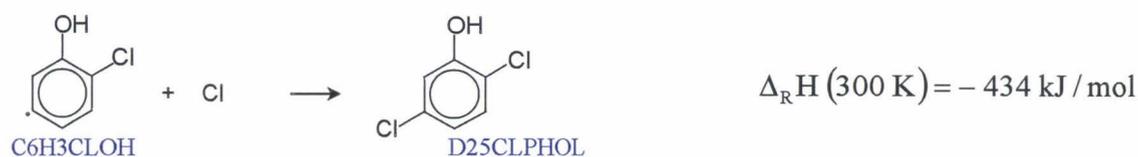
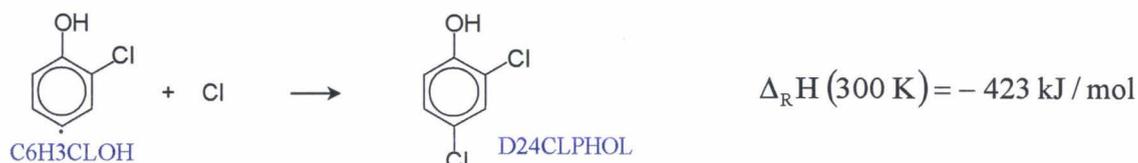
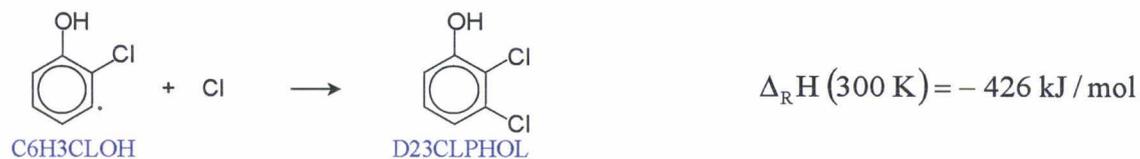


Figure IV.54 – Consommation du radical C_6H_3ClOH – Formations de dichlorophénols.

B. Avec un radical hydroxyle. Formation de 2-chlorohydroquinone

La 2-chlorohydroquinone est la seule espèce de ce type observée expérimentalement. Par conséquent, nous n'avons considéré l'addition du radical OH qu'en position 4 (para) :

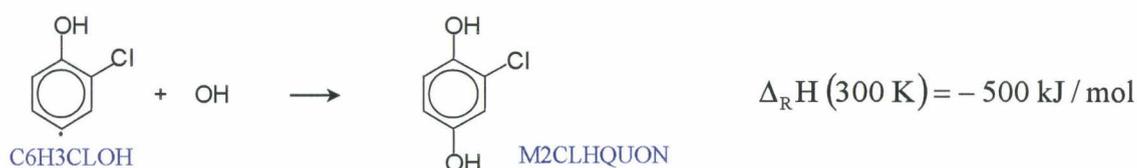


Figure IV.55 – Consommation du radical C_6H_3ClOH – Formation de la 2-chlorohydroquinone.

C. Avec un atome d'hydrogène. Formation de 2-chlorophénol

C'est la réaction inverse de décomposition du 2-chlorophénol que nous avons déjà prise en compte :

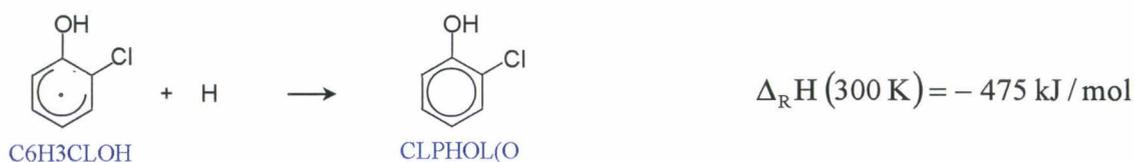


Figure V.56 – Consommation du radical $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClOH}$ – Formation du 2-chlorophénol.

V.2.2.f.2. Réactions d'addition et de décomposition

A. Avec le dichlore. Formations de dichlorophénols

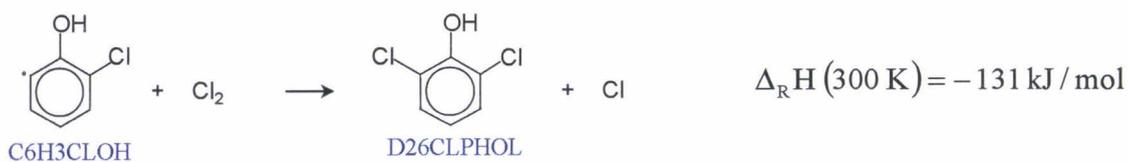
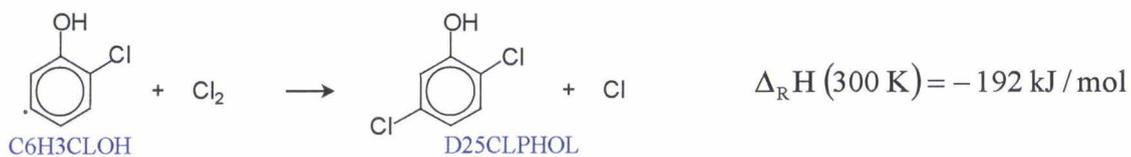
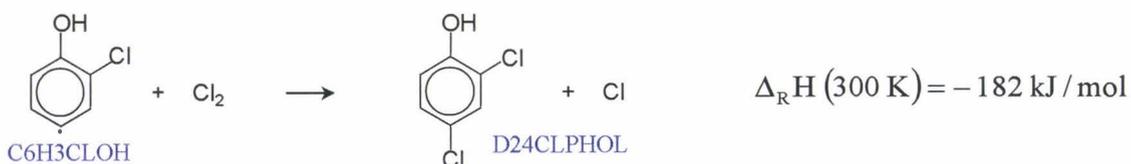
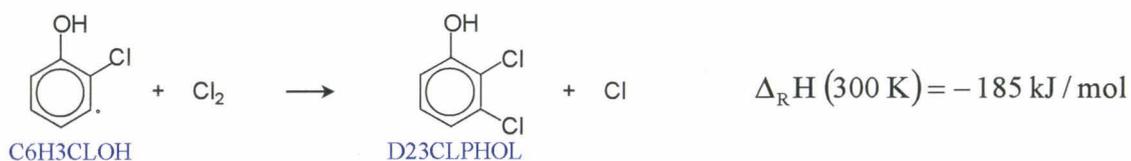


Figure IV.57 – Consommation du radical $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClOH}$ – Formations de dichlorophénols.

B. Avec le dioxygène

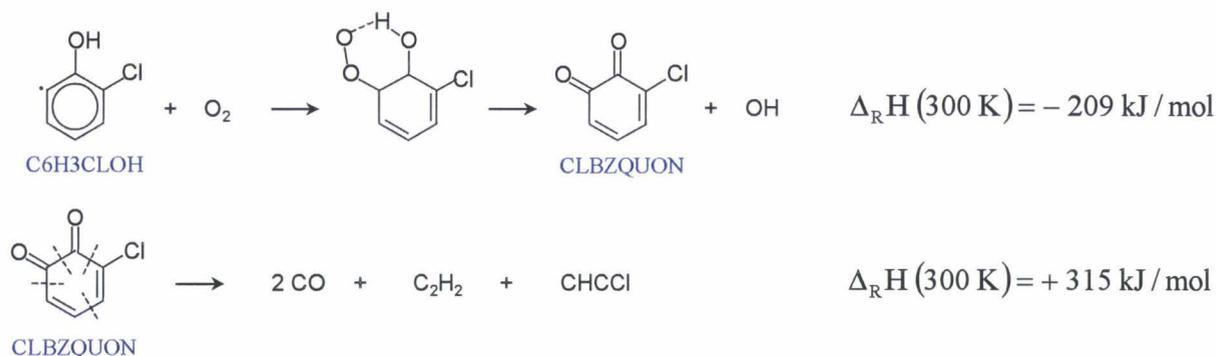


Figure IV.58 – Processus complexe de consommation du radical $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClOH}$.

IV.2.2.g. Réactions de consommation des dichlorophénols formés à partir du 2-chlorophénol

IV.2.2.g.1. Processus unimoléculaires de décomposition

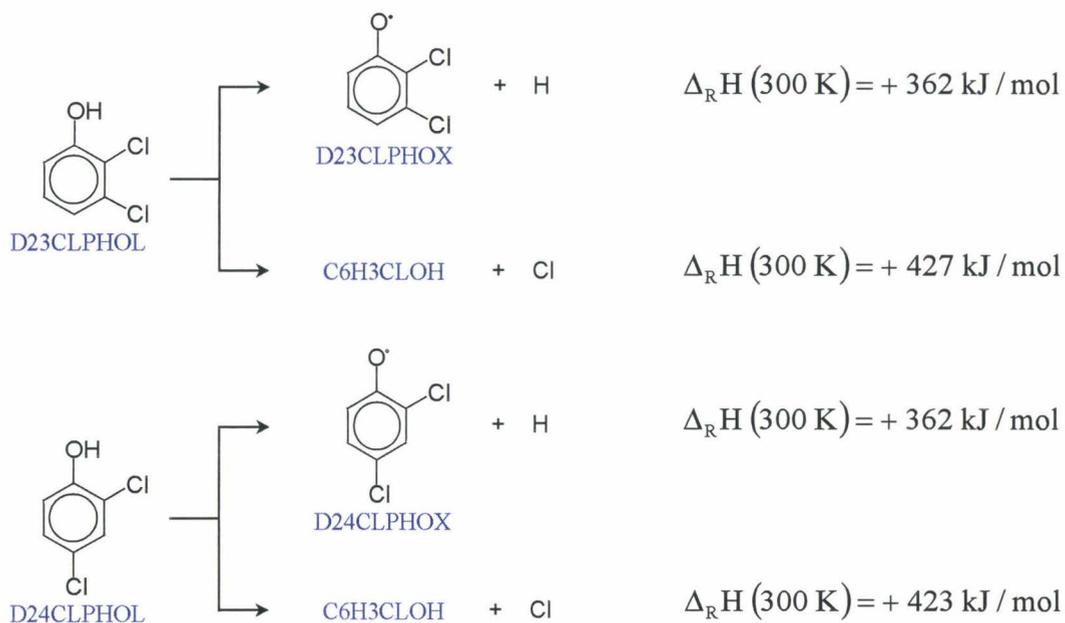


Figure IV.59 – Consommation des dichlorophénols formés – Décompositions unimoléculaires.

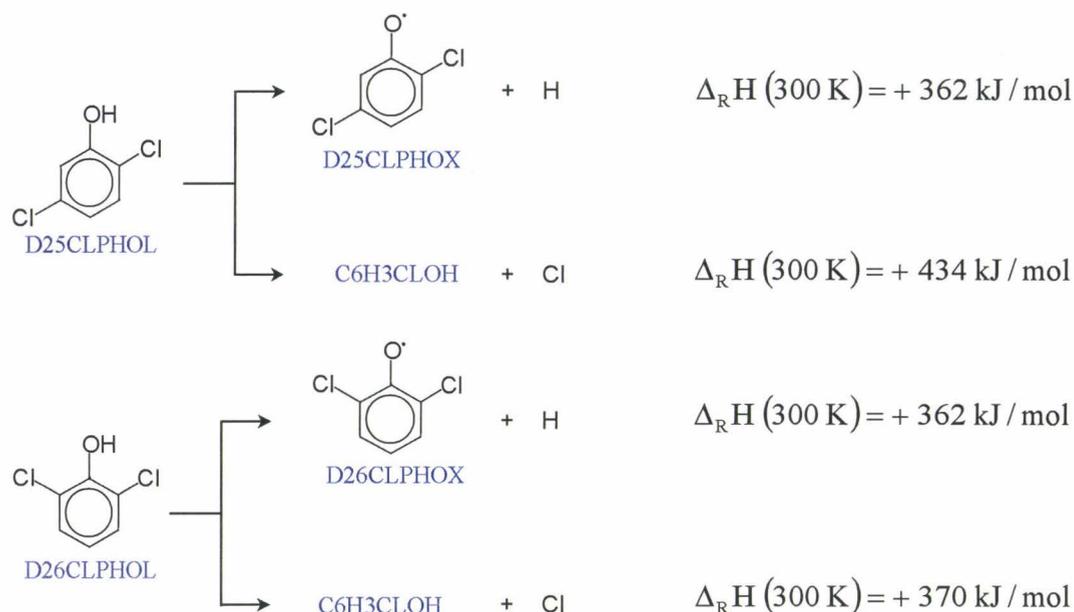


Figure IV.59 (suite) – Consommation des dichlorophénols formés – Décompositions unimoléculaires.

Nous n'avons retenu ici que les réactions de décomposition les plus favorisées sur le plan énergétique, à savoir celles correspondant à la rupture des liaisons O-H et C-Cl. Toutes les espèces radicalaires résultant d'une perte de Cl ont été assimilées au radical C_6H_3ClOH .

IV.2.2.g.2. Processus bimoléculaires

A. Amorçage par le dioxygène

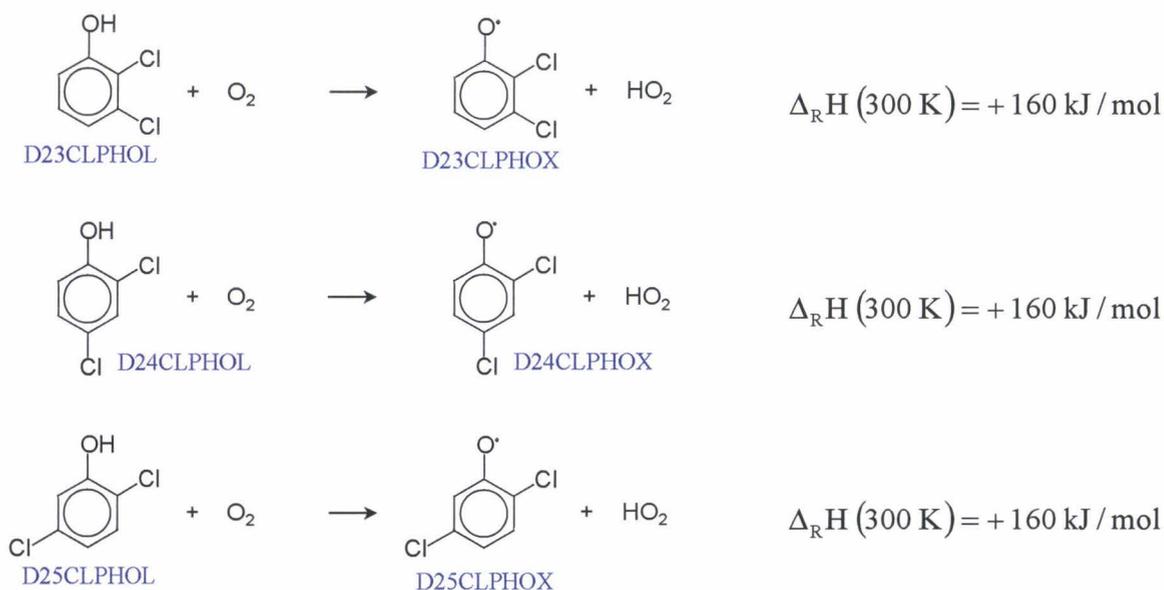


Figure IV.60 – Consommation des dichlorophénols formés – Par le dioxygène.

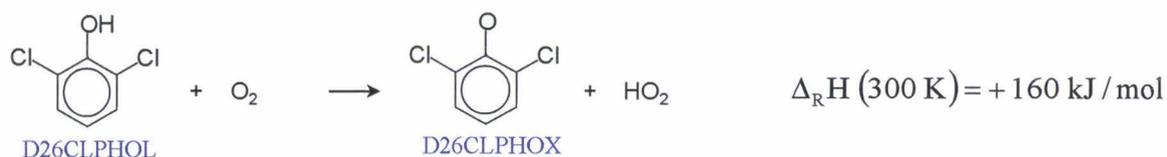


Figure IV.60 (suite) – Consommation des dichlorophénols formés – Par le dioxygène.

B. Réactions d'arrachement par attaque radicalaire

B.1- D'un atome d'hydrogène

Pour des raisons énergétiques, nous n'avons considéré que l'arrachement de l'hydrogène du groupe OH par les radicaux H, OH, Cl et O symbolisés par X :

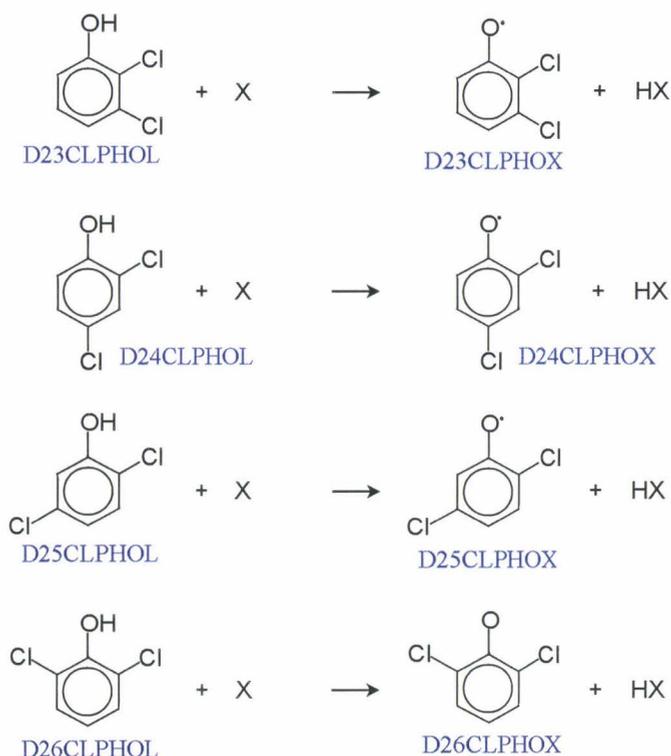


Figure IV.61 – Consommations des dichlorophénols formés

B.2- D'un atome de chlore

Seul l'arrachement d'un atome de chlore par les atomes d'hydrogène a été considéré. De plus, tous les radicaux obtenus sont assimilés à la même espèce radicalaire $\text{C}_6\text{H}_3\text{ClOH}$:

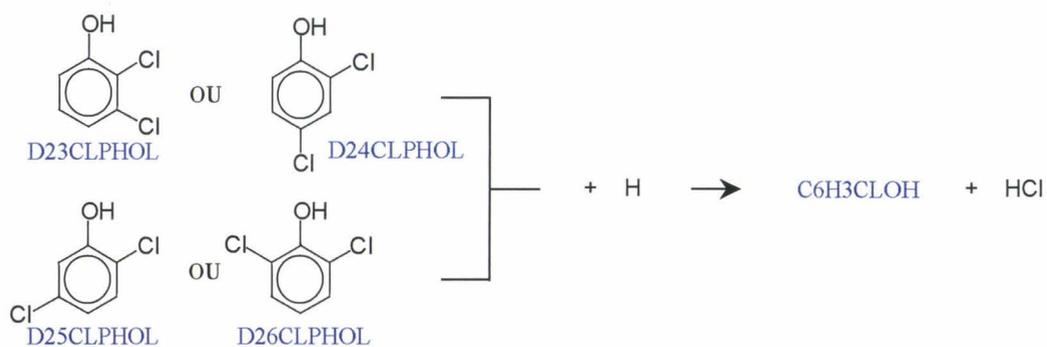


Figure IV.62 – Consommations des dichlorophénols formés

C. Réactions de substitution

C.1- Par les atomes d'hydrogène. Formations des monochlorophénols

Selon la position de l'atome de chlore substitué par un atome d'hydrogène, ces réactions conduisent à la formation des trois isomères (ortho, méta et para) du monochlorophénol :

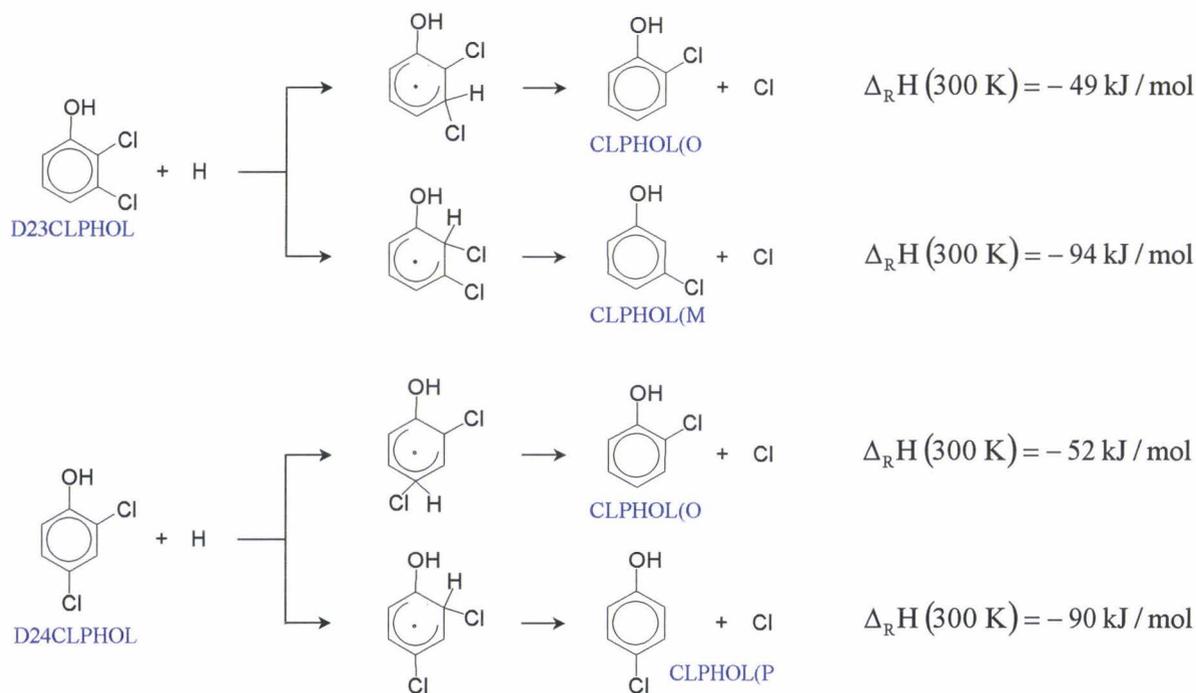


Figure IV.63 – Consommation des dichlorophénols formés – Formations de monochlorophénols.

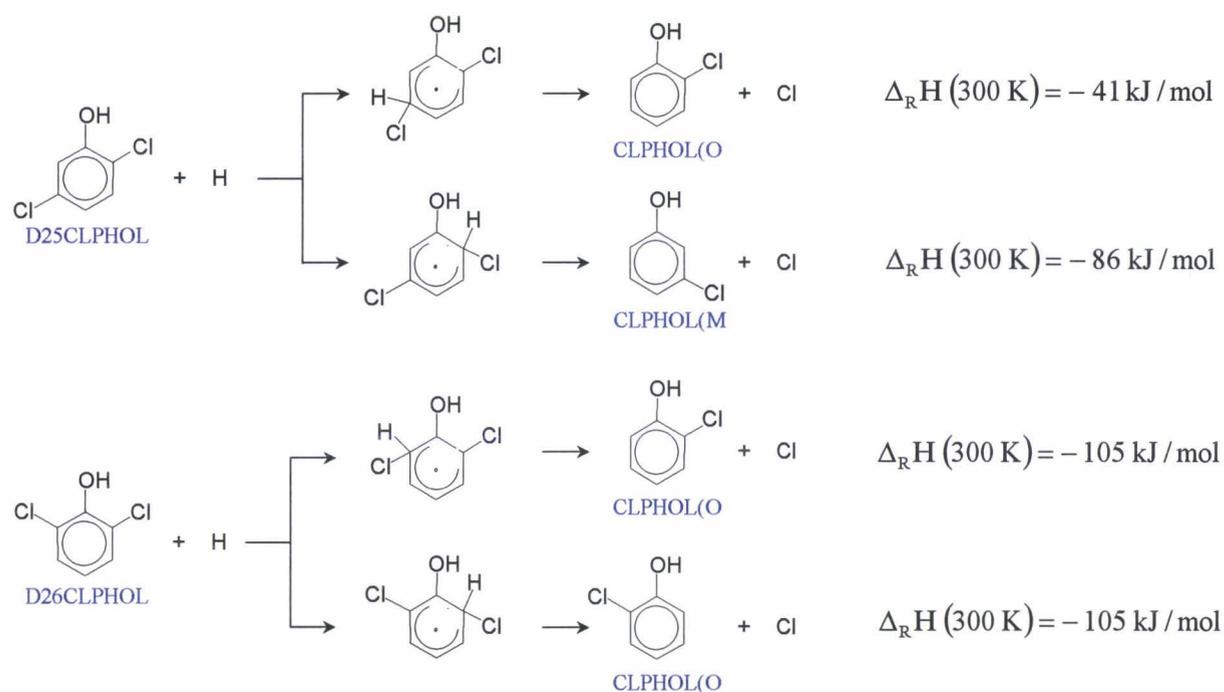


Figure IV.63 (suite) – Consommation des dichlorophénols formés – Formation de monochlorophénols.

C.2.- Par les atomes de chlore. Formations d'un trichlorophénol

N'ayant détecté que le 2,4,6-trichlorophénol, nous n'avons envisagé ici que les réactions permettant de rendre compte de sa formation :

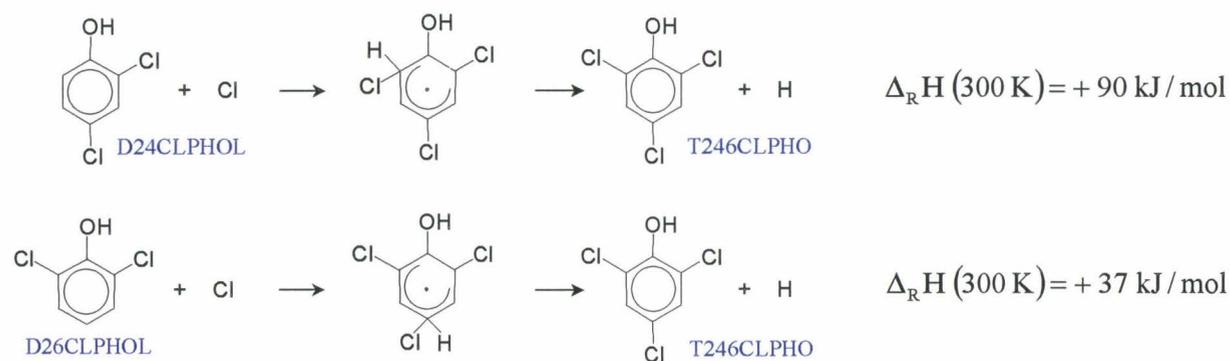


Figure IV.64 – Consommation des dichlorophénols formés – Formations du 2,4,6-trichlorophénol.

IV.2.2.h. Réactions de consommation du 1,2-dichlorobenzène

A priori, ce composé peut subir les mêmes réactions que celles envisagées pour le monochlorobenzène.

IV.2.2.h.1. Processus unimoléculaire de décomposition

Il s'agit de processus d'amorçage par rupture de liaison C-Cl ou C-H. Pour des raisons énergétiques, nous ne considérons que la perte d'un atome de chlore et assimilons les deux radicaux potentiellement obtenus au radical chlorophényle C_6H_4Cl :

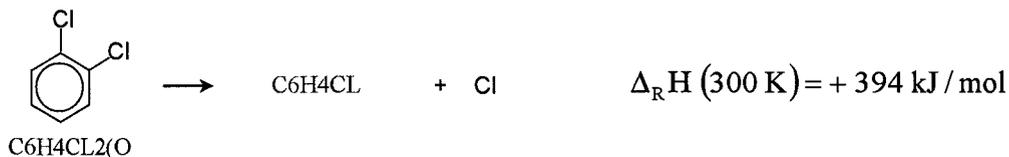


Figure IV.65 – Décomposition unimoléculaire du 1,2-dichlorobenzène.

IV.2.2.h.2. Processus bimoléculaires

A. Amorçage par le dioxygène

Tous les radicaux obtenus par arrachement d'un atome d'hydrogène quelconque du noyau aromatique par le dioxygène sont assimilés à l'espèce $C_6H_3Cl_2$:

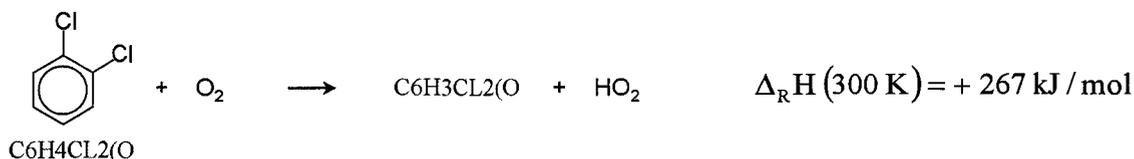


Figure IV.66 – Consommation du 1,2-dichlorobenzène – Par le dioxygène.

B. Réactions d'arrachement d'hydrogène par attaque radicalaire

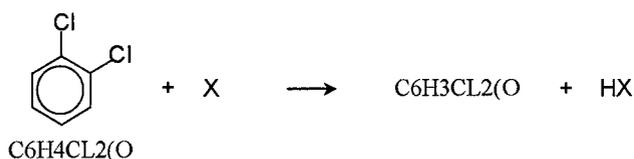


Figure IV.67 – Consommation du 1,2-dichlorobenzène – Par attaque radicalaire.

C. Réactions de substitution des atomes d'hydrogène

N'ayant pas détecté de trichlorobenzènes dans nos conditions opératoires, nous n'envisageons pas les réactions de substitution des atomes d'hydrogène par les atomes de

chlore. Seules les substitutions mettant en jeu les radicaux OH conduisant à des dichlorophénols sont examinées :

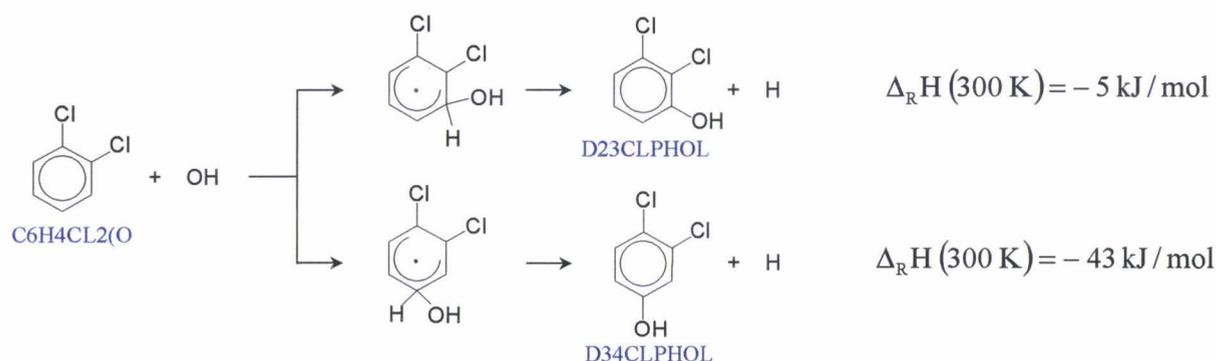


Figure IV.68 – Consommation du 1,2-dichlorobenzène – Formations de dichlorophénols.

D. Réactions de substitution des atomes de chlore

D.1.- Par les atomes d'hydrogène



Figure IV.69 – Consommation du 1,2-dichlorobenzène – Formation du monochlorobenzène.

D.2.- Par les radicaux hydroxyle

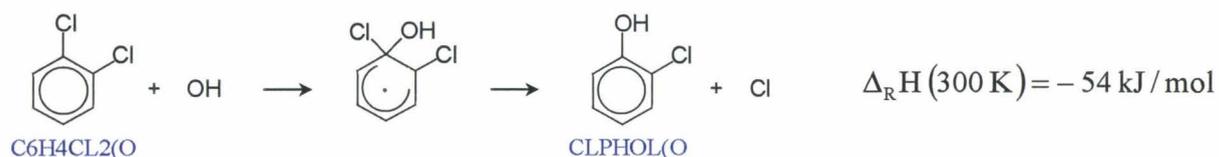


Figure IV.70 – Consommation du 1,2-dichlorobenzène – Formation de 2-chlorophénol.

IV.2.2.i. Réactions de consommation de la 2-chlorohydroquinone

Ce produit devrait disparaître par des réactions voisines de celles proposées pour le 2-chlorophénol. Cependant pour des raisons de simplification, nous n'envisageons dans notre mécanisme que les réactions énergétiquement favorisées.

IV.2.2.i.1. Processus d'amorçage unimoléculaire

Seules les ruptures des liaisons les plus faibles (O-H et C-Cl) sont retenues :

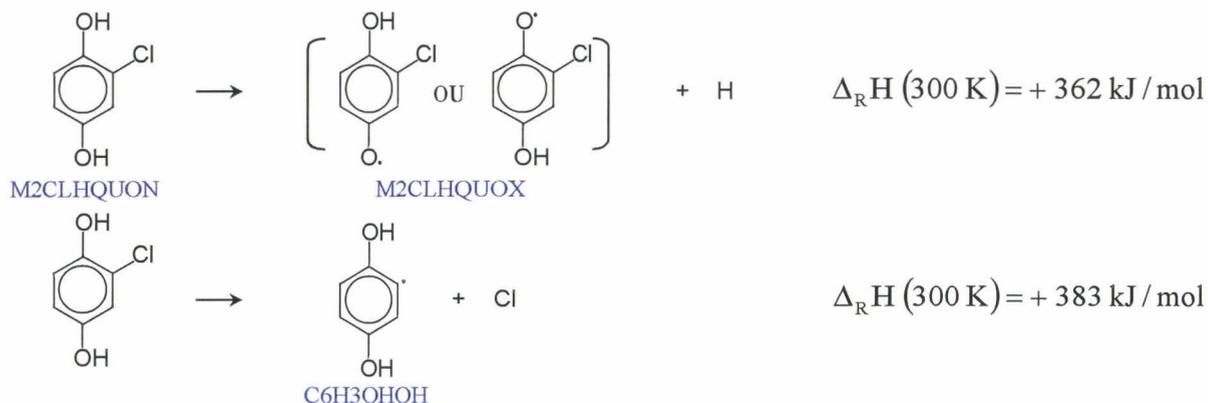


Figure IV.71 – Processus unimoléculaires de décomposition de la 2-chlorohydroquinone.

IV.2.2.i.2. Processus bimoléculaires

A. Amorçage par le dioxygène

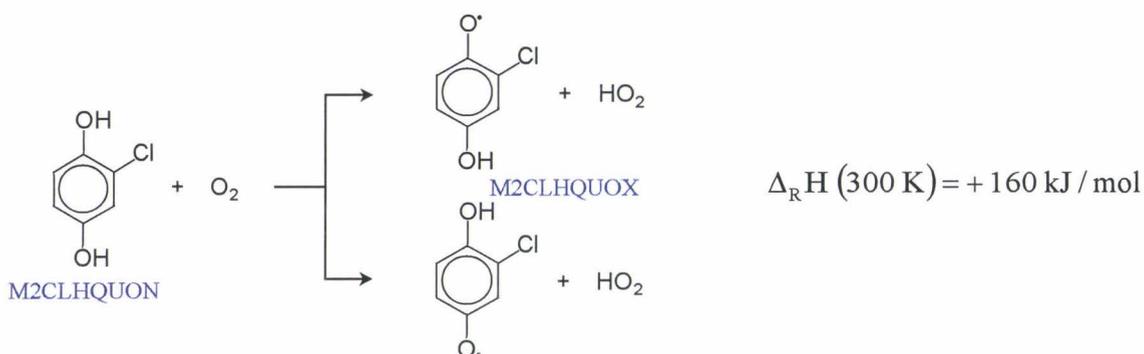


Figure IV.72 – Consommation de la 2-chlorohydroquinone – Par le dioxygène.

B. Réactions d'arrachement par attaque radicalaire

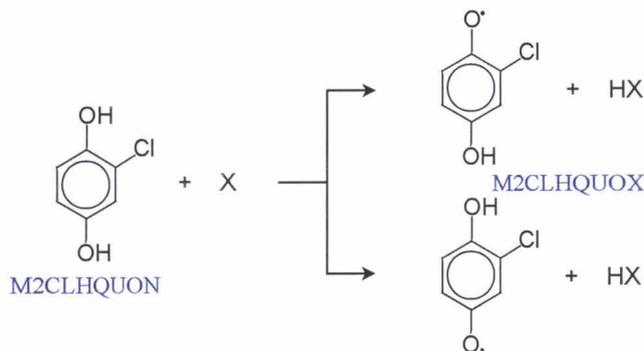


Figure IV.73 – Consommation de la 2-chlorohydroquinone – Par attaque radicalaire.
Avec X = H, OH, Cl, O et HO₂.

C. Réactions de substitution

N'ayant pas observé d'hydroquinones dichlorées dans nos conditions opératoires, nous n'envisageons pas la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore. Par contre, le remplacement du groupement OH par un atome de chlore ou par un atome d'hydrogène est retenu car il conduit à la formation de produits analysés :

C.1.- Substitution de OH par un atome de chlore

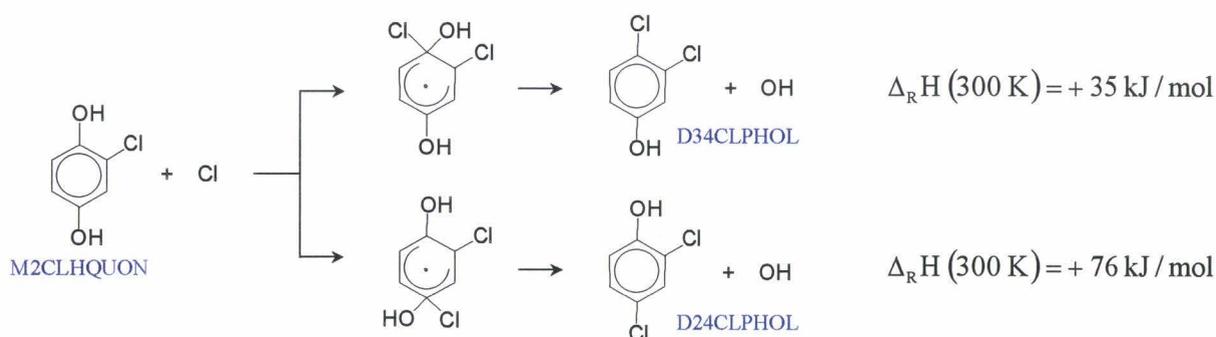


Figure IV.74 – Consommation de la 2-chlorohydroquinone – Formations de dichlorophénols.

C.2.- Substitution de OH par un atome d'hydrogène

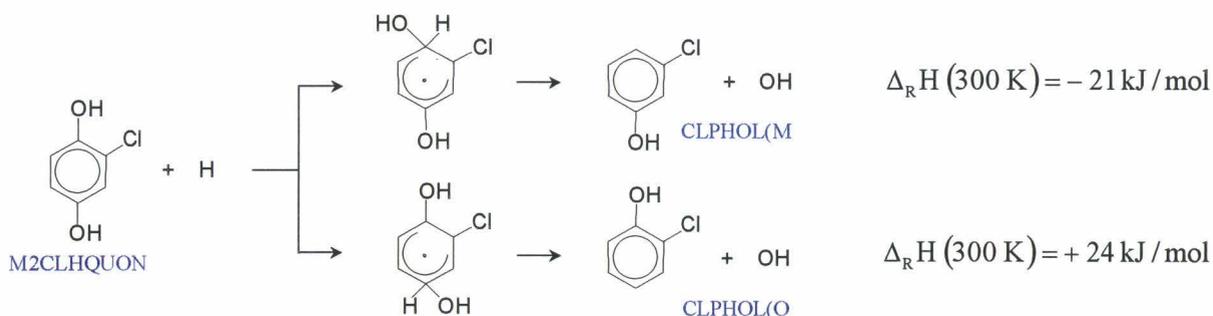


Figure IV.75 – Consommation de la 2-chlorohydroquinone – Formations de monochlorophénols.

C.3.- Substitution de Cl par un atome d'hydrogène

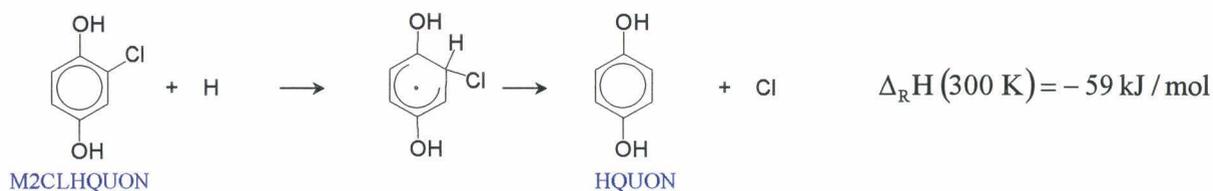


Figure V.76 – Consommation de la 2-chlorohydroquinone – Formation de l'hydroquinone.

Les propriétés thermodynamiques des « dioxines » décrites dans ce travail ont été estimées par Ritter E.R. et Bozzelli J.W. [103] à l'aide d'un calcul théorique de type DFT au niveau B3 en utilisant des réactions isodesmiques pour compenser les erreurs systématiques effectuées sur chaque espèce prise individuellement.

IV.2.2.k.2. Autres réactions

Dans la version actuelle du mécanisme proposé, les seules réactions de disparition des composés autres que celles conduisant à la formation de « dioxines » sont les réactions inverses de leur processus de formation (décomposition unimoléculaire). Ces réactions sont prises en compte de façon systématique puisque le traitement du mécanisme considère réversibles toutes les réactions.

IV.2.2.1. Réactions de consommation du chlorohydroxybiphényle

IV.2.2.1.1. Formation de « dioxine »

La présence d'un groupement fonctionnel OH sur l'un des noyaux aromatiques devrait également faciliter la formation du dibenzofuranne :



Figure IV.79 – Consommation du chlorohydroxybiphényle – Formation du dibenzofuranne.

IV.2.2.1.2. Autres réactions

Comme précédemment, la seule réaction envisagée dans notre mécanisme actuel pour limiter la formation du dibenzofuranne à partir de ce biphenyle est la réaction de décomposition unimoléculaire du biphenyle. Cette réaction est systématiquement prise en compte dans le traitement du mécanisme.

IV.2.3. DEVENIR DES PRODUITS SECONDAIRES. MECANISME TERTIAIRE

La transformation des produits primaires a conduit à la formation prévisible de *nouveaux* produits dits secondaires :

- de *nature moléculaire*, tels que des monochlorophénols (méta et para), les 3,4- et 3,5-dichlorophénols, le 2,4,6-trichlorophénol, les dichlorobenzènes (méta et para), le cyclopentadiène, le benzène, l'hydroquinone, des phénylphénoxyéthers, des biphényles chlorés, etc...
- de *nature radicalaire*, tels que les radicaux phénoxy (C_6H_5O), phényle (C_6H_5), cyclopentadiényle (C_5H_5), etc... .

IV.2.3.a. Réactions de consommation des monochlorophénols méta et para

Dans le premier paragraphe, nous avons traité de façon détaillée le cas du 2-chlorophénol (isomère ortho). Dans le mécanisme proposé, nous avons donc repris les différents processus unimoléculaires et bimoléculaires postulés pour cette espèce et les avons appliqués - ainsi que les paramètres cinétiques correspondants - aux deux autres isomères méta et para.

IV.2.3.a.1. Pour le 3-chlorophénol, l'isomère méta

Le remplacement du groupement OH par un atome de chlore conduit à la formation du 1,3-dichlorobenzène. Par ailleurs, selon la position de l'atome d'hydrogène substitué sur le noyau aromatique, la substitution de H par Cl peut également conduire à la formation de dichlorophénols :

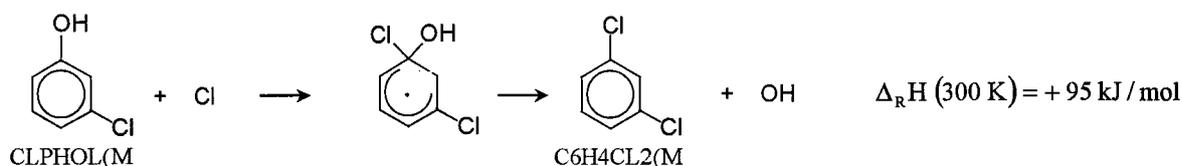


Figure IV.80 – Consommations du 3-chlorophénol.

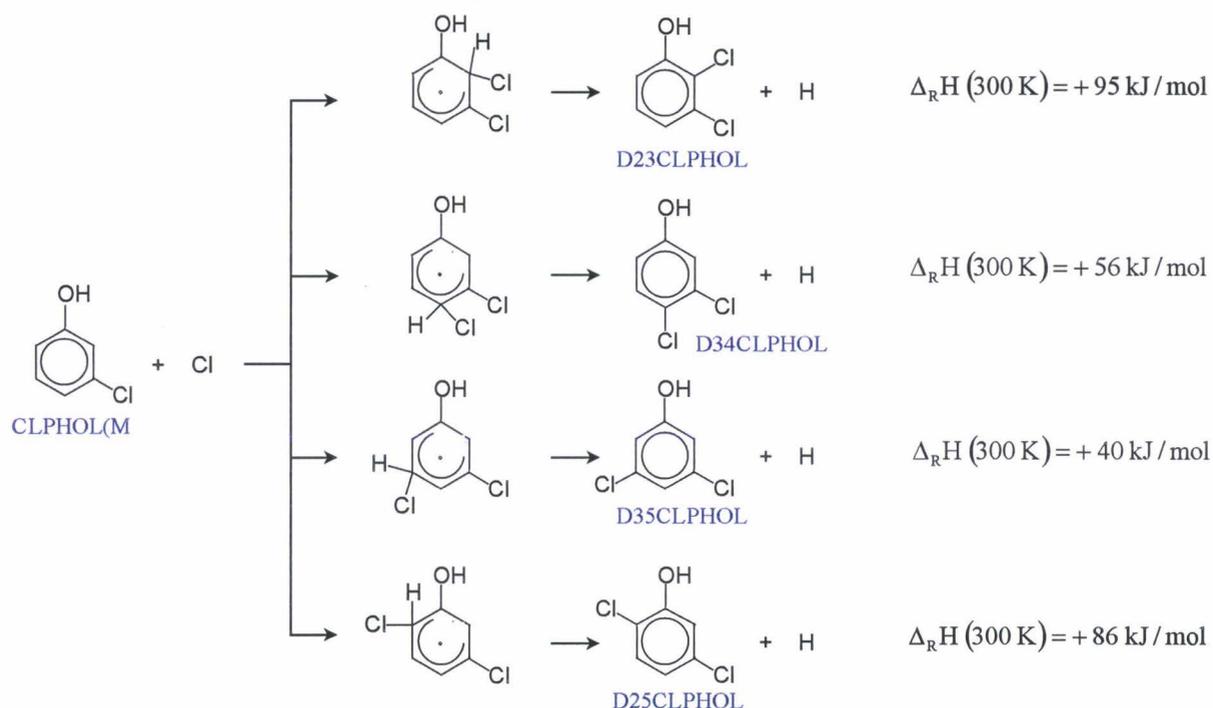


Figure IV.80 (suite) – Consommations du 3-chlorophénol.

IV.2.3.a.2. Pour le 4-chlorophénol, l'isomère para

De manière similaire, le remplacement respectivement de OH ou de H par un atome de chlore conduit à la formation du 1,4-dichlorobenzène, et de dichlorophénols :

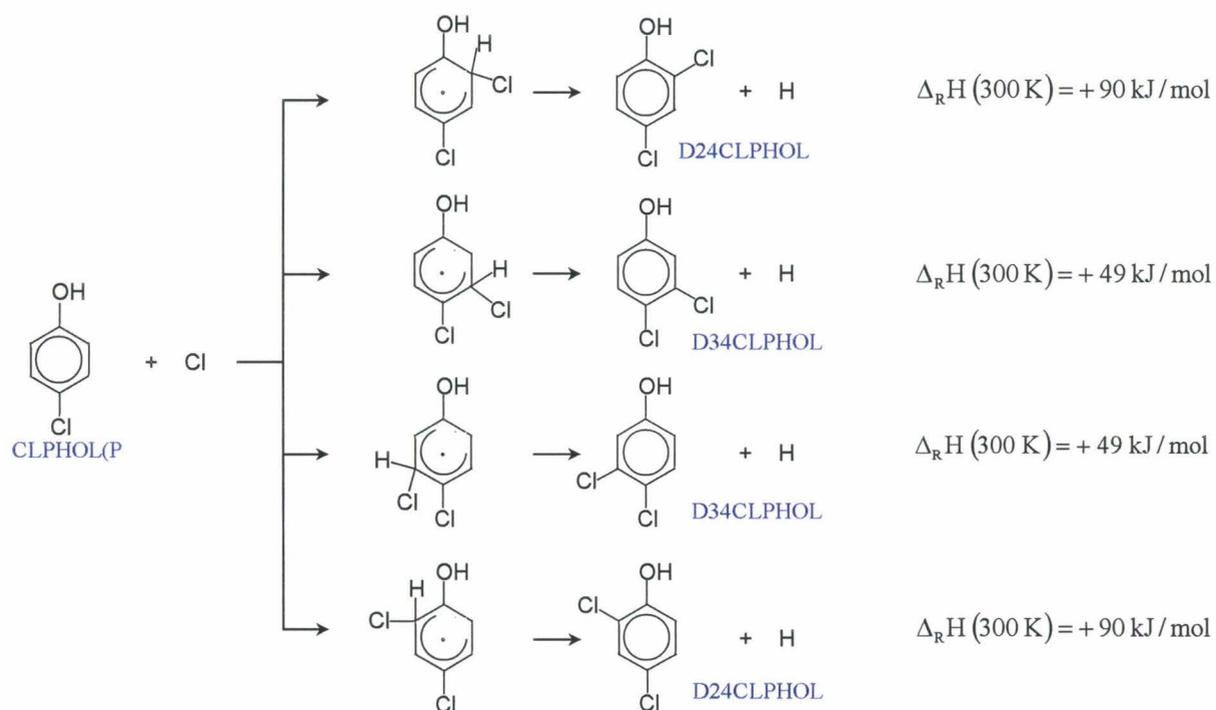


Figure IV.81 – Consommations du 4-chlorophénol.

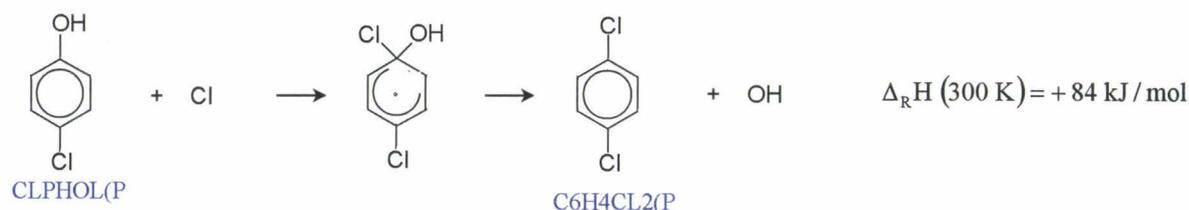


Figure IV.81 (suite) – Consommations du 4-chlorophénol.

IV.2.3.b. Réactions de consommation des 3,4 et 3,5-dichlorophénols

Nous avons de même examiné précédemment les principales réactions qui – à notre avis – régissent la consommation globale de tous les dichlorophénols caractérisés par un chlore en position 2. Par analogie, nous avons également envisagé les mêmes processus de disparition pour le 3,4- et le 3,5-dichlorophénol et leur avons appliqué les mêmes paramètres cinétiques.

IV.2.3.c. Réactions de consommation du 2,4,6-trichlorophénol

Pour des raisons de simplification, nous n'avons envisagé que les réactions d'amorçage unimoléculaire et bimoléculaire pour cette espèce.

IV.2.3.c.1. Processus d'amorçage unimoléculaire

Comme pour les dichlorophénols, nous n'avons retenu que les réactions de décomposition unimoléculaire résultant de la rupture des liaisons O-H et C-Cl :

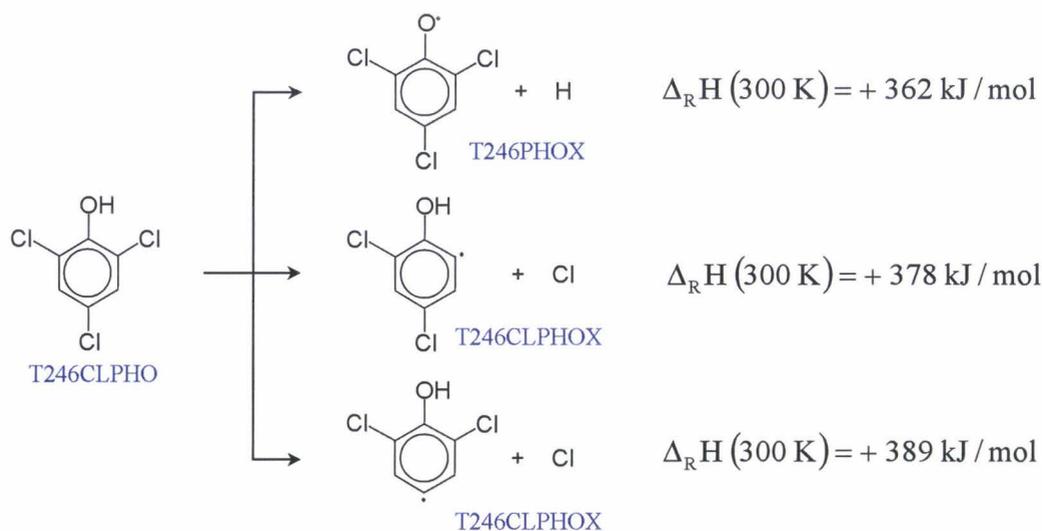


Figure IV.82 – Décompositions unimoléculaires du 2,4,6-trichlorophénol.

IV.2.3.c.2. Processus d'amorçage bimoléculaire

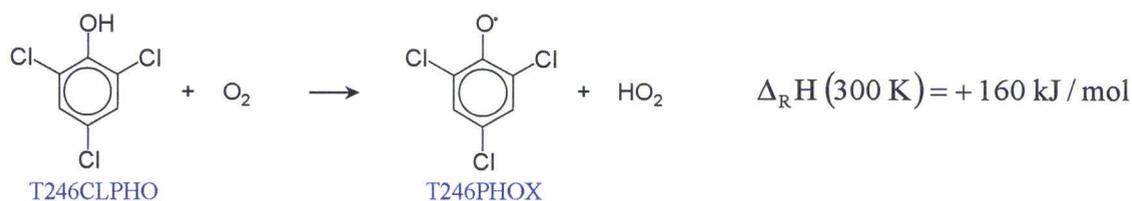


Figure IV.83 – Consommation du 2,4,6-trichlorophénol par le dioxygène.

IV.2.3.c.3. Processus de condensation

Cette réaction a été postulée par de nombreux auteurs pour expliquer la formation de tétrachlorodibenzodioxine à partir de ce composé :

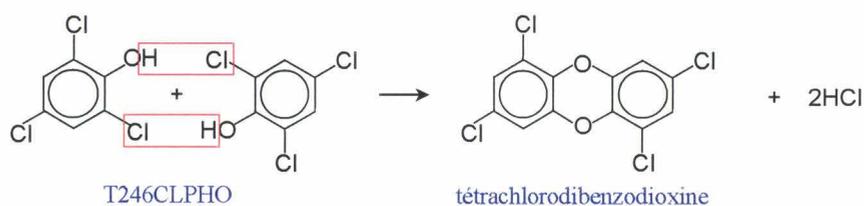


Figure IV.84 – Consommation du 2,4,6-trichlorophénol par condensation.

N'ayant pas détecté cette dioxine, nous n'avons pas retenu cette réaction dans notre mécanisme.

IV.2.3.d. Réactions de consommation des dichlorobenzènes méta et para

Pour ces deux isomères, nous envisageons les mêmes réactions et paramètres cinétiques que ceux proposés pour le 1,2-dichlorobenzène.

IV.2.3.e. Réactions de consommation du 1,3-cyclopentadiène

Ce composé a été observé expérimentalement au cours de l'hydrogénolyse du phénol par *Manion J.A. and Louw R.J.* [77] et de sa pyrolyse par *Lovell A.B. et coll.* [70], et dans des flammes pauvres et riches de benzène et toluène par *Davis S.G. et coll.* [25]. Un certain nombre de

réactions de disparition apparaît dans les modèles cinétiques détaillés proposés pour l'oxydation thermique du benzène par *Emdee J.L. et coll.* ^[34] en 1992 et par *Zhang H.-Y. et Mc Kinnon J.T.* ^[132] en 1995. Plus récemment, dans le cadre d'une étude théorique sur les réactions d'addition des radicaux H, O, OH et HO₂ sur le cyclopentadiène entre 900 et 1400 K, *Zhong X. et Bozzelli J.W.* ^[133] ont publié un sous-modèle détaillé pour rendre compte de l'évolution du cyclopentadiène dans différents systèmes chimiques réactifs. Nous avons repris une partie des réactions proposées par ces auteurs ainsi que leurs paramètres cinétiques :

IV.2.3.e.1. Réaction d'amorçage unimoléculaire



Figure IV.85 – Décomposition unimoléculaire du 1,3-cyclopentadiène.

IV.2.3.e.2. Réactions bimoléculaires

A. Réactions d'amorçage par le dioxygène

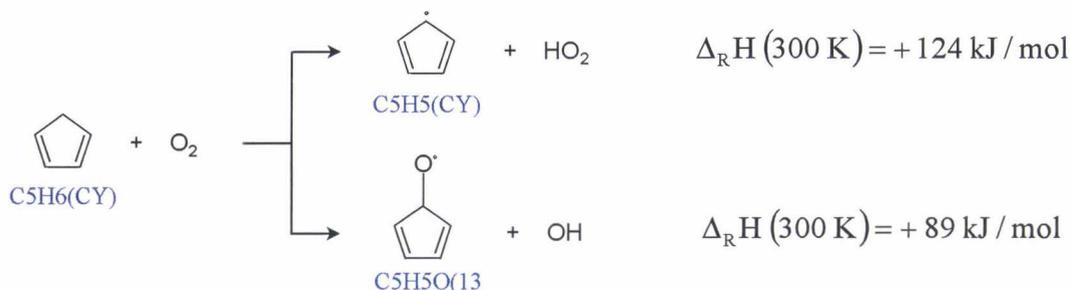


Figure IV.86 – Consommations du 1,3-cyclopentadiène – Par le dioxygène.

B. Réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène par les radicaux H,

O, OH, Cl et HO₂

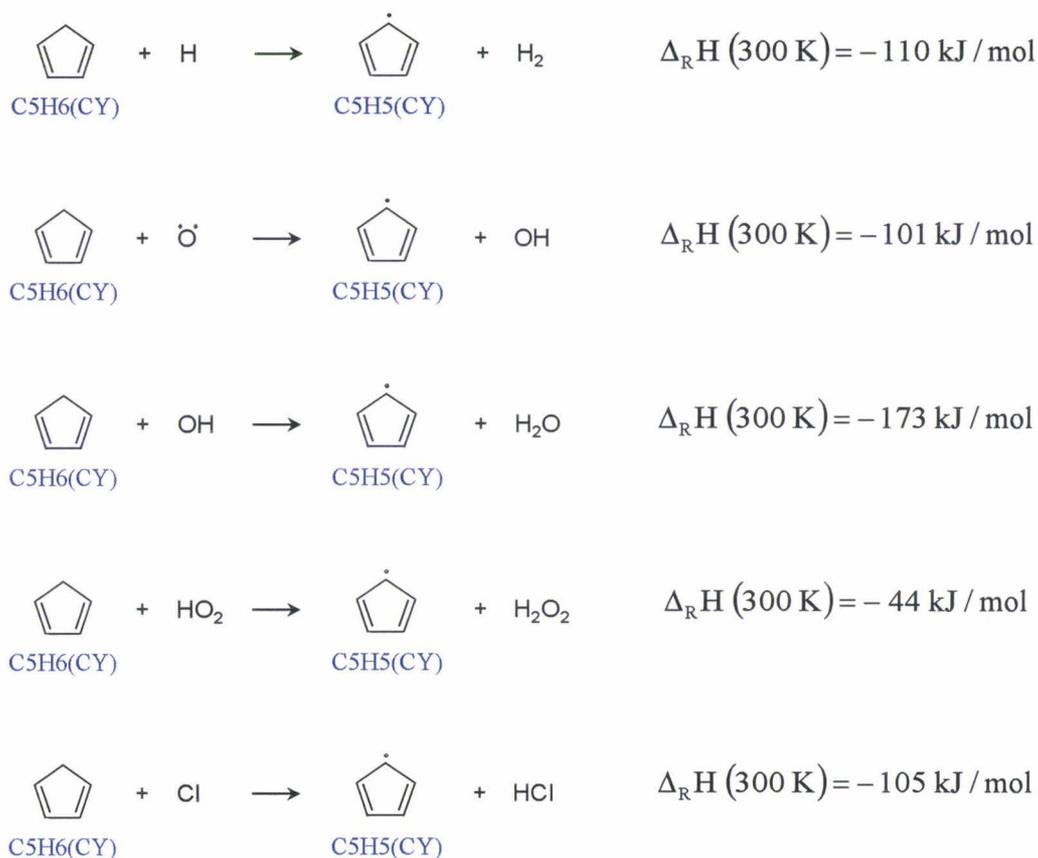


Figure IV.87 – Consommations du 1,3-cyclopentadiène – Réactions d'arrachement.

C. Réactions d'addition du dioxygène et décomposition . Formation de la 4-cyclopentène-1,3-dione

Nous proposons les réactions suivantes pour expliquer la formation observée expérimentalement de la 4-cyclopentène-1,3-dione. Ce mécanisme de formation n'a toutefois pas encore fait l'objet d'étude théorique pour en estimer les barrières énergétiques.

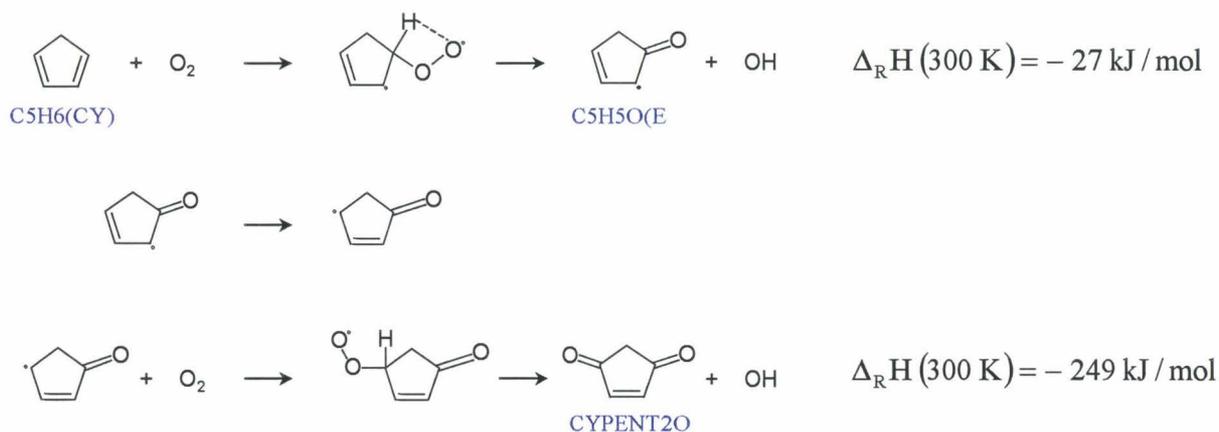


Figure IV.88 – Consommation du 1,3-cyclopentadiène – Formation de la 4-cyclopentène-1,3-dione.

IV.2.3.f. Réactions de consommation du benzène

Les réactions de consommation du benzène et les paramètres cinétiques correspondants sont ceux proposés par *Emdee J.L. et coll.* [34] en 1992, qui ont été repris par *Zhang H.-Y. et Mc Kinnon J.T.* en 1995 [132] et par *Voisin D.* [123] dans sa thèse en 1997.

IV.2.3.f.1. Processus d'amorçage unimoléculaire

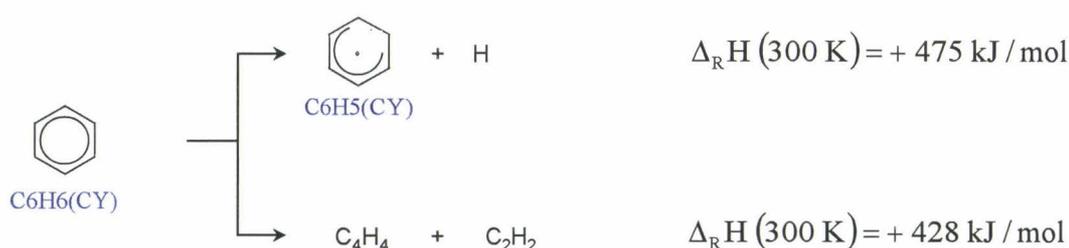


Figure IV.89 – Décompositions unimoléculaires du benzène.

IV.2.3.f.2. Processus bimoléculaires

A. Réactions d'amorçage par le dioxygène

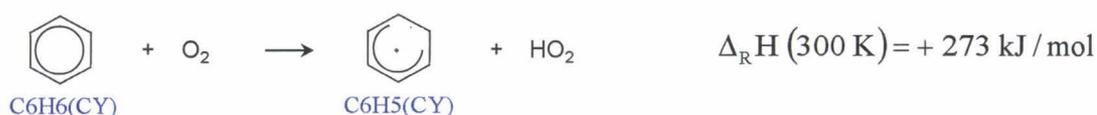


Figure IV.90 – Consommation du benzène – Par le dioxygène.

B. Réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène par les radicaux

H, O, OH, Cl et HO₂



Figure IV.91 – Consommation du benzène – Par attaque radicalaire.

C. Réactions de substitution d'un atome d'hydrogène par OH, Cl ou O

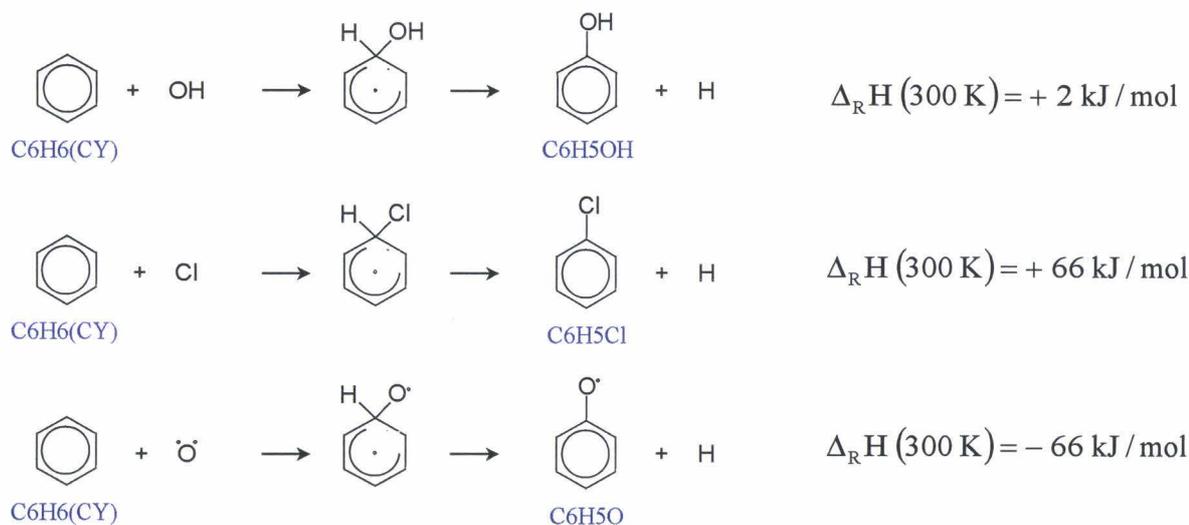


Figure IV.92 – Consommations du benzène – Par réactions de substitution.

IV.2.3.g. Réactions de consommation de l'hydroquinone

Par analogie, nous proposons pour l'hydroquinone les mêmes réactions de consommation que celles envisagées pour le phénol.

IV.2.3.g.1. Processus d'amorçage unimoléculaire

Pour des raisons énergétiques et de simplification, nous négligeons la contribution du processus résultant de la rupture des liaisons C-H.

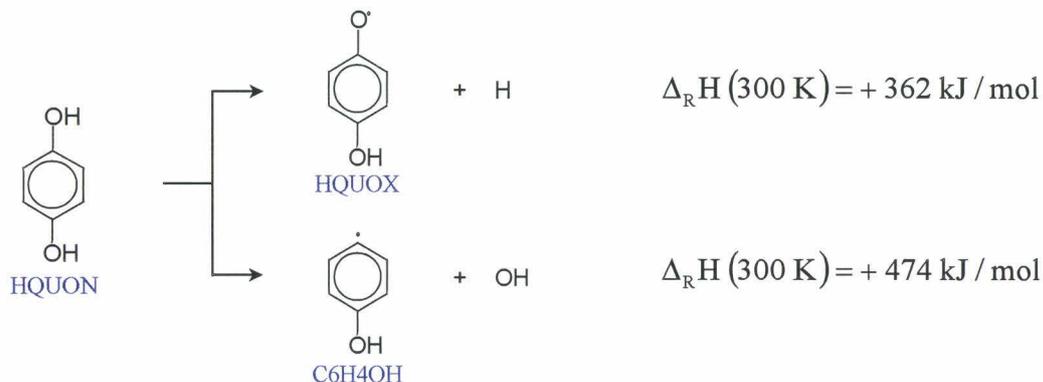


Figure IV.93 – Décompositions unimoléculaires de l'hydroquinone.

IV.2.3.g.2. Processus bimoléculaires

A. Réactions d'amorçage par le dioxygène

Pour les raisons invoquées ci-dessus, nous n'avons envisagé que l'amorçage le plus énergétiquement favorisé :

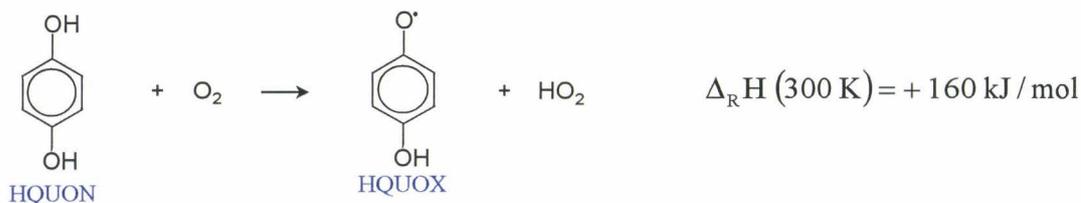


Figure IV.94 – Consommation de l'hydroquinone – Par le dioxygène.

B. Réactions d'arrachement d'un atome d'hydrogène par attaque radicalaire

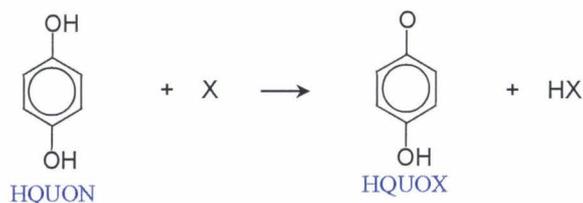


Figure IV.95 – Consommation de l'hydroquinone – Par attaque radicalaire.

Avec X = OH, H, Cl, O et HO₂.

C. Réactions de substitution

Pour la plupart d'entre elles, il s'agit de réactions inverses de réactions proposées antérieurement :

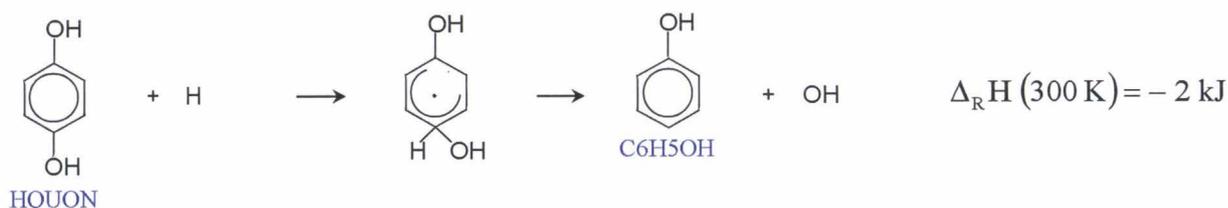


Figure IV.96 – Consommation de l'hydroquinone – Par réactions de substitution..

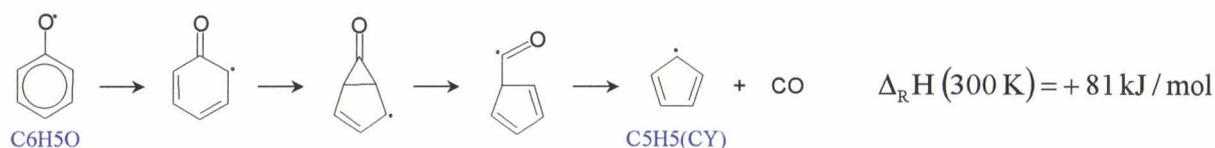


Figure IV.97 – Processus unimoléculaires de décomposition du radical phénoxy

Par la suite, nous avons supposé que ce mécanisme était également applicable à tous les radicaux de type phénoxy.

IV.2.3.i.2. Processus bimoléculaires

A. Réactions de décomposition

Peeters J. et Mahnen G. ^[92] (1973) ont postulé l'existence d'un processus bimoléculaire avec un atome d'hydrogène, énergétiquement plus favorable que le précédent, qui conduirait également à la rupture du noyau aromatique en formant du monoxyde de carbone et le cyclopentadiène :

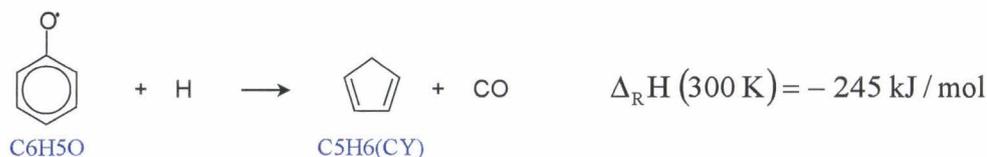


Figure IV.98 – Consommation du radical phénoxy – Décomposition complexe.

B. Réactions de substitution

Une réaction de substitution de l'oxygène par un atome d'hydrogène peut être envisagée :

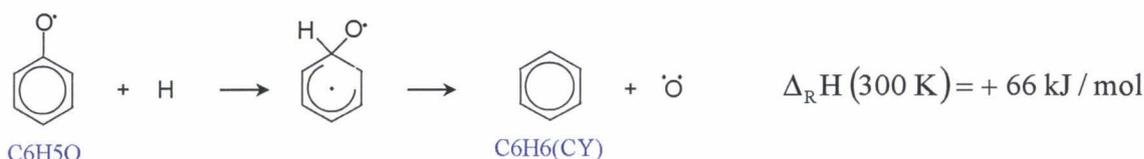


Figure IV.99 – Consommation du radical phénoxy.

IV.2.3.j. Réactions de consommation du radical phényle

Plusieurs processus unimoléculaires et bimoléculaires ont été proposés pour rendre compte de la disparition de cette espèce intermédiaire.

IV.2.3.j.1. Processus unimoléculaires

Des processus de rupture de noyau conduisant vraisemblablement à une espèce intermédiaire « linéaire » C₆H₅(L) ont été postulés. Cet intermédiaire, non explicité dans le mécanisme, se décomposerait ensuite pour former des hydrocarbures comportant des doubles et/ou triples liaisons :

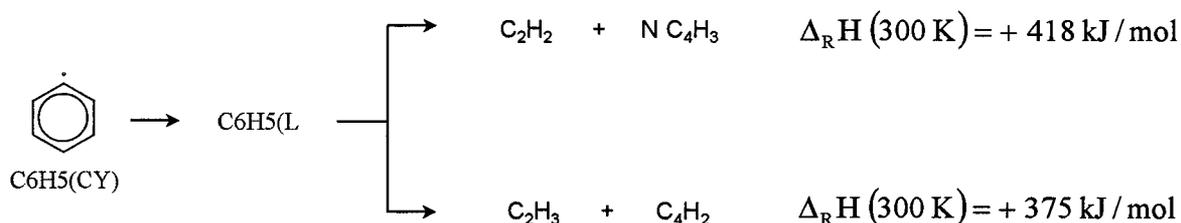


Figure IV.100 – Décompositions unimoléculaires du radical phényle.

IV.2.3.j.2. Processus bimoléculaires

A. Réactions avec le dioxygène

D'après une étude théorique récente (Barckholtz C. et coll. ^[6] 1999), le dioxygène peut réagir à haute température sur le radical phényle pour former directement le radical phénoxy. Dans une étude cinétique consacrée à des flammes C₂H₂/O₂, Vandooren J. et Van Tiggelen P.J. ^[122] (1977) ont proposé une réaction de décomposition globale conduisant à la formation de CO, C₂H₂ et C₂H₃.

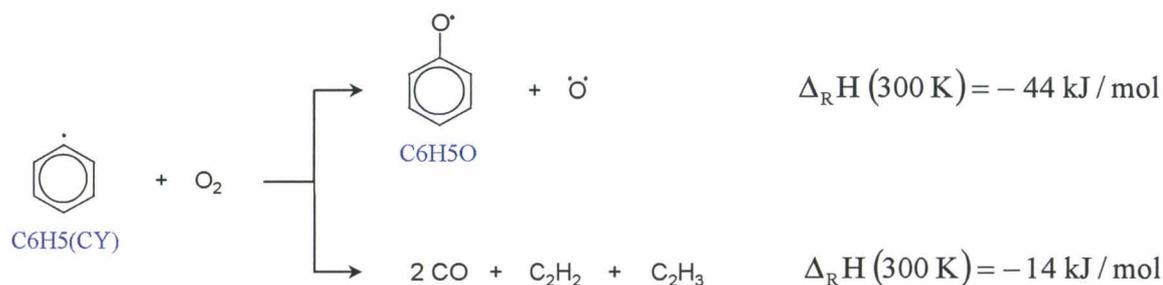


Figure IV.101 – Consommations du radical phényle – Par le dioxygène.

B. Réactions d'addition et décomposition

Le radical phényle peut également conduire à la formation du radical phénoxy en réagissant avec les radicaux OH et HO₂ :

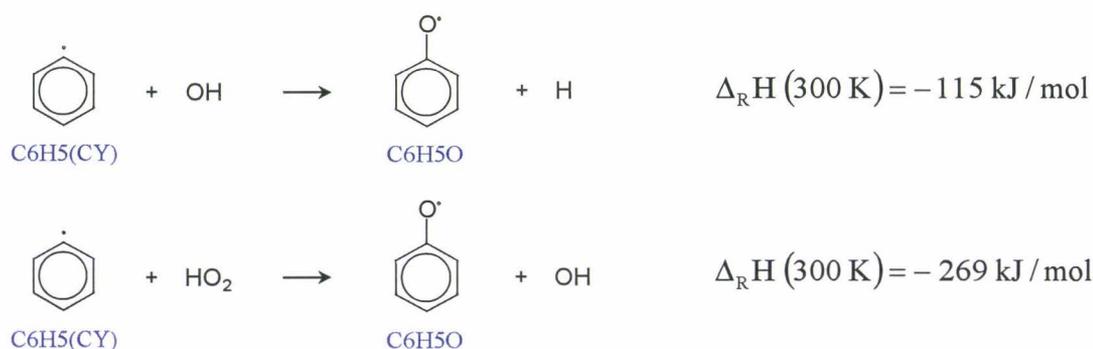


Figure IV.102 – Consommations du radical phényle – Addition et décomposition.

Par analogie avec le radical vinyle (*Lee J. et coll.* ^[59] 2000), nous postulons une réaction avec le dichlore pour obtenir le chlorobenzène :



Figure IV.103 – Consommation du radical phényle – Formation de chlorobenzène.

C. Réactions produisant du biphenyle

La recombinaison mutuelle de deux radicaux phényle génère le biphenyle :

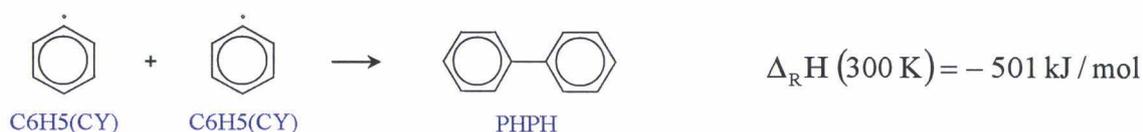


Figure IV.104 – Consommation du radical phényle – Formation du biphényle.

Dans leur étude sur la décomposition thermique du chlorobenzène, Ritter *E.R. et coll.* ^[99] (1990) proposent un autre processus de formation du biphényle à partir du radical phényle :

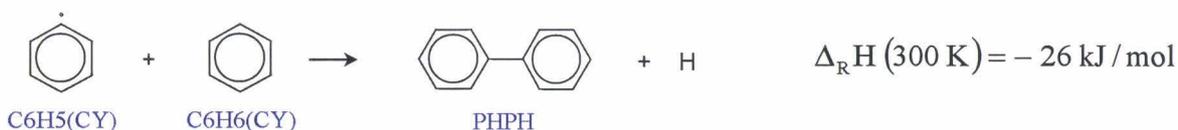


Figure IV.105 – Consommation du radical phényle – Formation du biphényle.

IV.2.3.k. Réactions de consommation du radical cyclopentadiényle

Zhong *X. et Bozzelli J.W.* ^[134] (1998) ont effectué une étude théorique détaillée des propriétés thermodynamiques et des chemins réactionnels caractérisant les réactions d'association du radical cyclopentadiényle avec H, OH, HO₂, O et O₂ entre 900 et 1300 K et à 1 atm. Tous les chemins réactionnels possibles sont analysés mais, pour notre mécanisme, nous n'avons retenu que les chemins prépondérants.

IV.2.3.k.1. Réaction avec un atome d'hydrogène

Il s'agit simplement d'une réaction de recombinaison biradicalaire conduisant à la formation du cyclopentadiène :



Figure IV.106 – Consommation du radical cyclopentadiényle – Formation du cyclopentadiène.

IV.2.3.k.2. Réaction avec le radical hydroxyle

Cette réaction permet de former un alcool, le cyclopentadiénol :

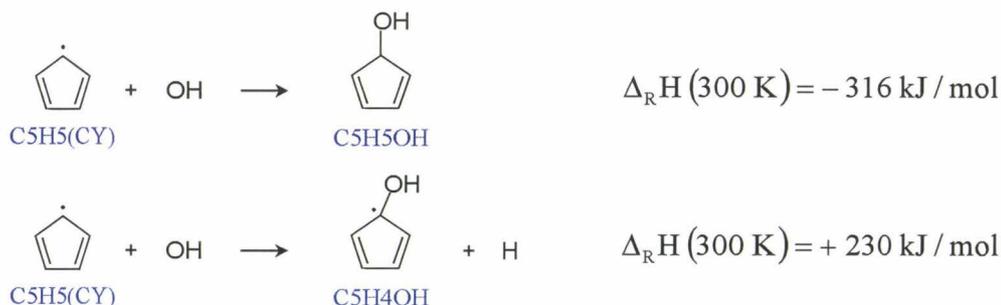


Figure IV.107 – Consommations du radical cyclopentadiényle – Formation du radical cyclopentadiénol.

IV.2.3.k.3. Réaction avec le radical perhydroxyle

L'addition du radical HO₂ sur le cyclopentadiényle conduit à la formation d'un hydroperoxyde qui, dans le domaine de température considéré, se décompose rapidement par rupture de la liaison O-O, pour donner un radical alkoxy et OH :

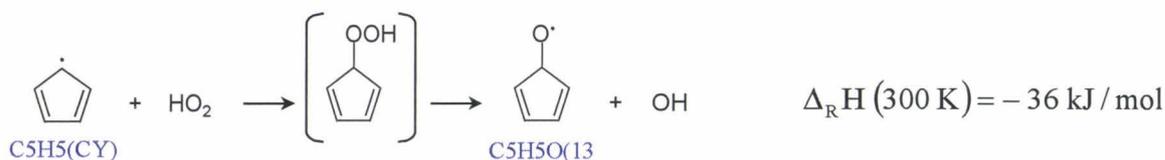


Figure IV.108 – Consommation du radical cyclopentadiényle – Par le radical perhydroxyle.

IV.2.3.k.4. Réaction avec l'atome d'oxygène

Deux chemins prépondérants caractérisent cette réaction : l'un conduisant à la formation de la cyclopentadione, le second à celle du radical 1,3-butadiényle :

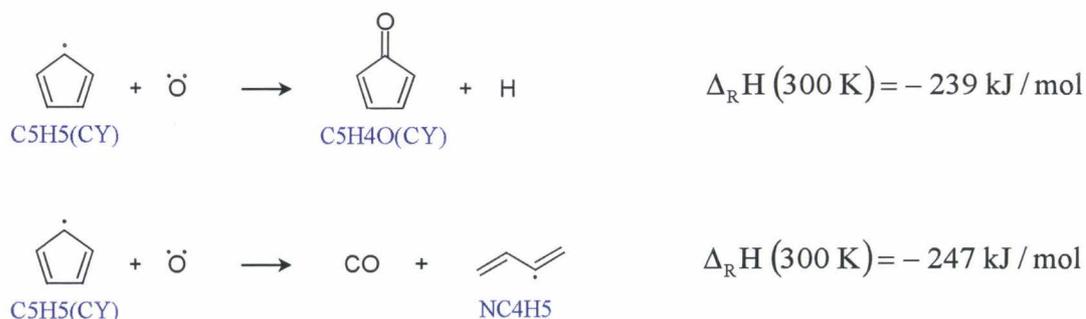


Figure IV.109 – Consommations du radical cyclopentadiényle – Par l'atome d'oxygène.

IV.2.3.k.5. Réaction avec le dioxygène

L'addition du dioxygène sur le radical cyclopentadiényle forme le radical cyclopentadiénylepéroxy. L'énergie acquise par cet adduit est faible (60,7 kJ/mol). Seule une petite fraction de cette espèce chimiquement activée se transforme pour générer du vinylcétène et le radical HCO. La majeure partie des radicaux peroxy formés se décompose rapidement pour redonner les deux réactifs initiaux.

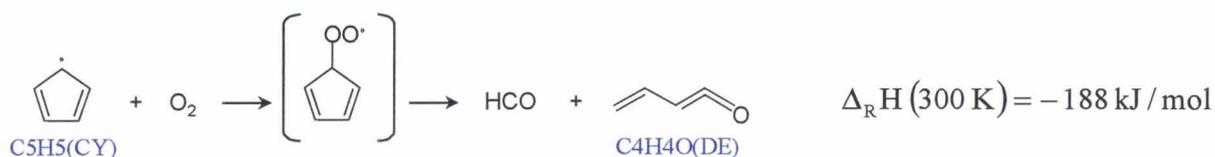


Figure IV.110 – Consommation du radical cyclopentadiényle – Par le dioxygène.

Par contre, si l'addition du dioxygène a lieu sur l'une des doubles liaisons, le radical peroxy obtenu conduit après réarrangements à la formation de deux radicaux portant deux fonctions aldéhyde : le 2-pentènedialdéhyde-4-yl et le 2-pentènedialdéhyde-1-yl .

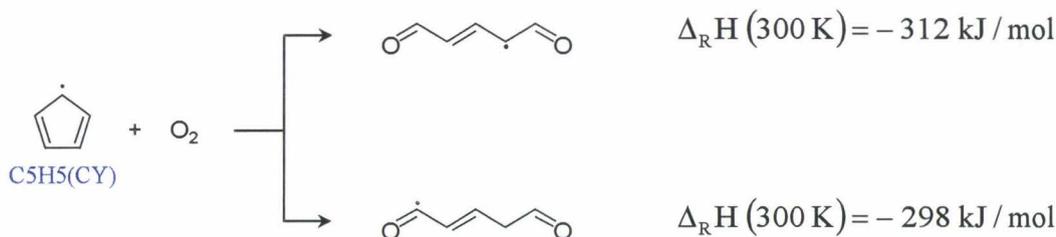


Figure IV.111 – Consommations du radical cyclopentadiényle – Par le dioxygène.

IV.2.3.k.6. Réaction avec les atomes de chlore

Par analogie avec les réactions prédites du radical cyclopentadiényle et les radicaux H, nous supposons également les réactions suivantes conduisant à la formation du cyclochloropentadiène :



Figure IV.112 – Consommation du radical cyclopentadiényle – Par les atomes de chlore.

IV.2.4. DEVENIR DES PRODUITS TERTIAIRES. MECANISME QUATERNAIRE

IV.2.4.a. Réactions de consommation des radicaux CLPHOXY(M et CLPHOXY(P

IV.2.4.a.1. Processus unimoléculaire de décomposition

La réaction de décomposition unimoléculaire complexe envisagée pour le radical CLPHOXY(O au paragraphe IV.2.2.c.1 a également été postulée pour ces deux radicaux en utilisant les mêmes paramètres cinétiques.

IV.2.4.a.2. Processus de recombinaison radicalaire

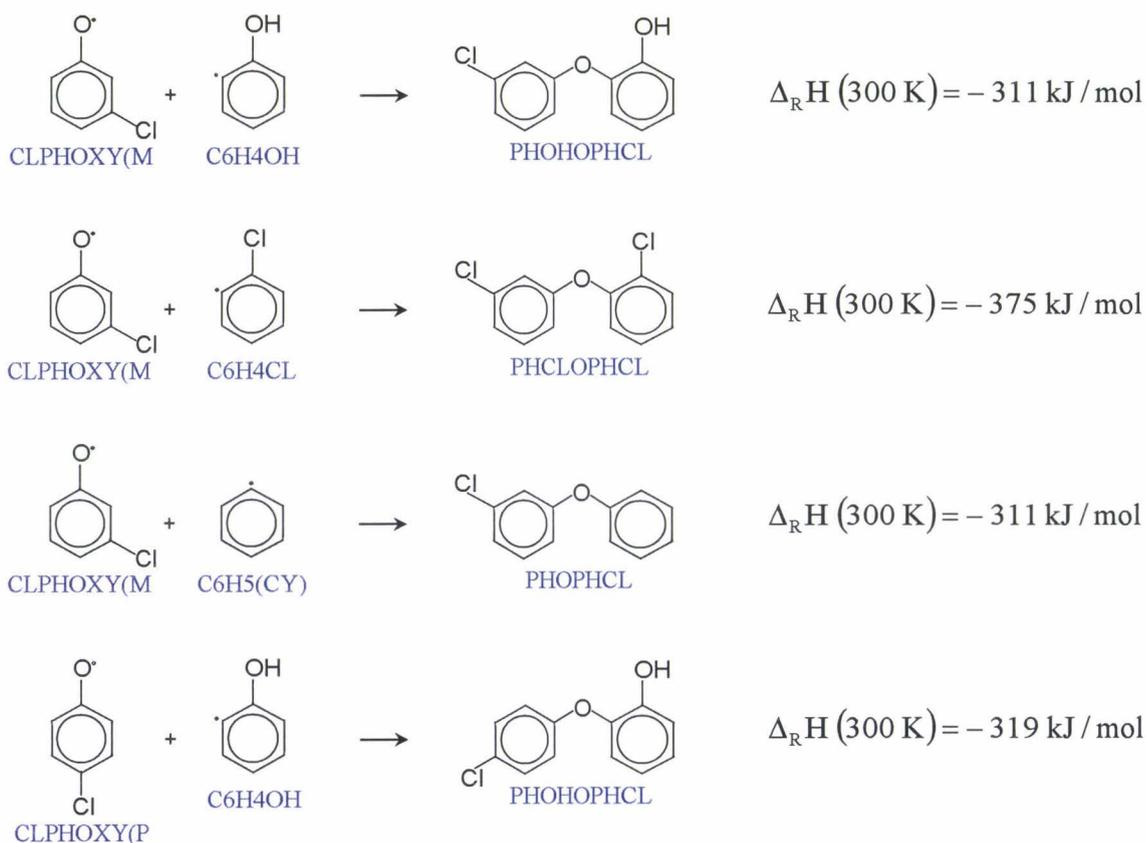


Figure IV.113 – Recombinaisons biradicalaires des radicaux CLPHOXY(M et CLPHOXY(P – Formations de précurseurs de « dioxines » .

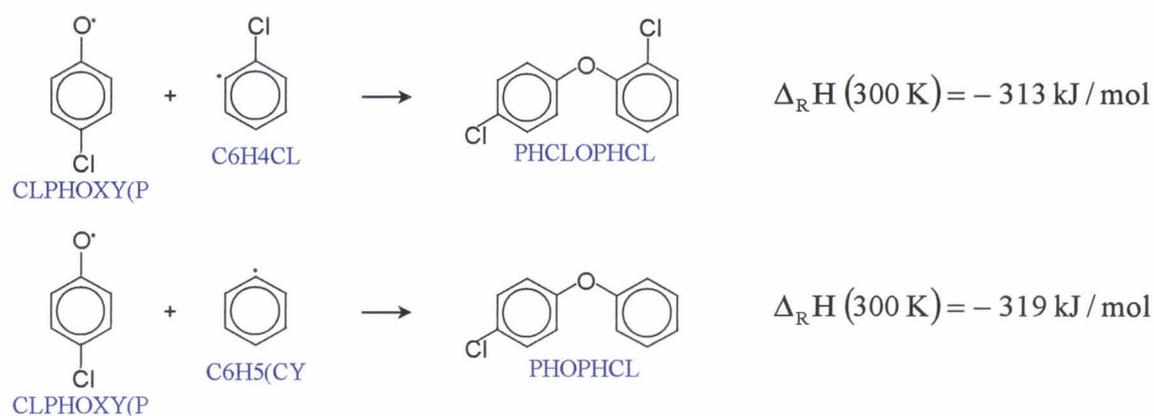


Figure IV.113 (suite) – Recombinaisons biradicalaires des radicaux CLPHOXY(M et CLPHOXY(P – Formations de précurseurs de « dioxines » .

Ces différents processus de recombinaison radicalaire génèrent des éthers de type PHOHOPHCL, PHCIOPHCL et PHOPHCL, susceptibles de conduire à la formation de « dioxines ». Cependant, l'absence de chlore en position ortho due à la liaison CB-O[•] dans les radicaux CLPHOXY(M et CLPHOXY(P défavorise la production des dibenzodioxines au profit de celle des dibenzofurannes.

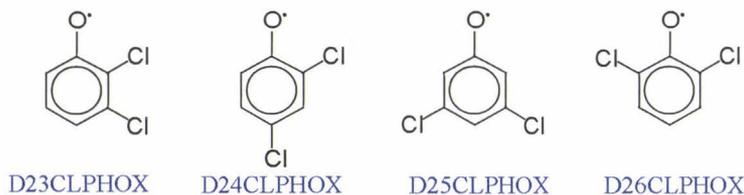
IV.2.4.b. Réactions de consommation des radicaux de type phenoxy obtenus à partir des di- et trichlorophénols et de l'hydroquinone

IV.2.4.b.1. Processus unimoléculaire de décomposition

Par analogie à la réaction de décomposition unimoléculaire complexe proposée pour les radicaux CLPHOXY(O, CLPHOXY(M et CLPHOXY(P, nous supposons que cette réaction est également applicable à tous les radicaux de type phénoxy formés à partir de tous les dichlorophénols observés dans cette étude. En première approximation, nous admettons que les paramètres cinétiques régissant ces réactions de décomposition sont ceux proposés pour le radical phénoxy lui-même.

IV.2.4.b.2. Processus de recombinaison radicalaire

Contrairement aux deux radicaux CLPHOXY(M et CLPHOXY(P, la présence d'un atome de chlore en position ortho par rapport à la liaison C_B-O[•] dans les quatre radicaux de type phénoxy suivants :



devrait favoriser la formation de monochlorodibenzodioxine à partir des différents éthers obtenus par recombinaison des radicaux C₆H₄OH :

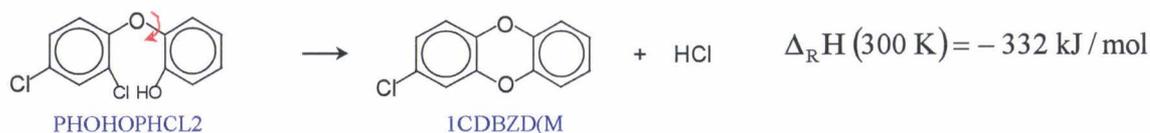
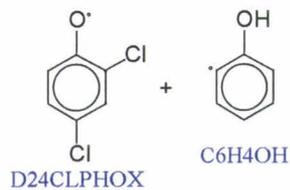
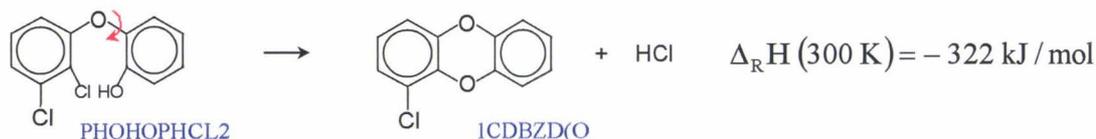
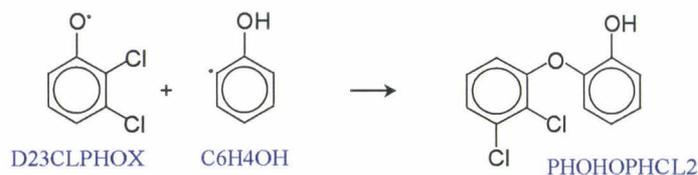


Figure IV.114 – Recombinaison biradicalaire des radicaux dichlorophénoxy possédant un atome de chlore en position ortho, avec C₆H₄OH – Formations de monochlorodibenzodioxines .

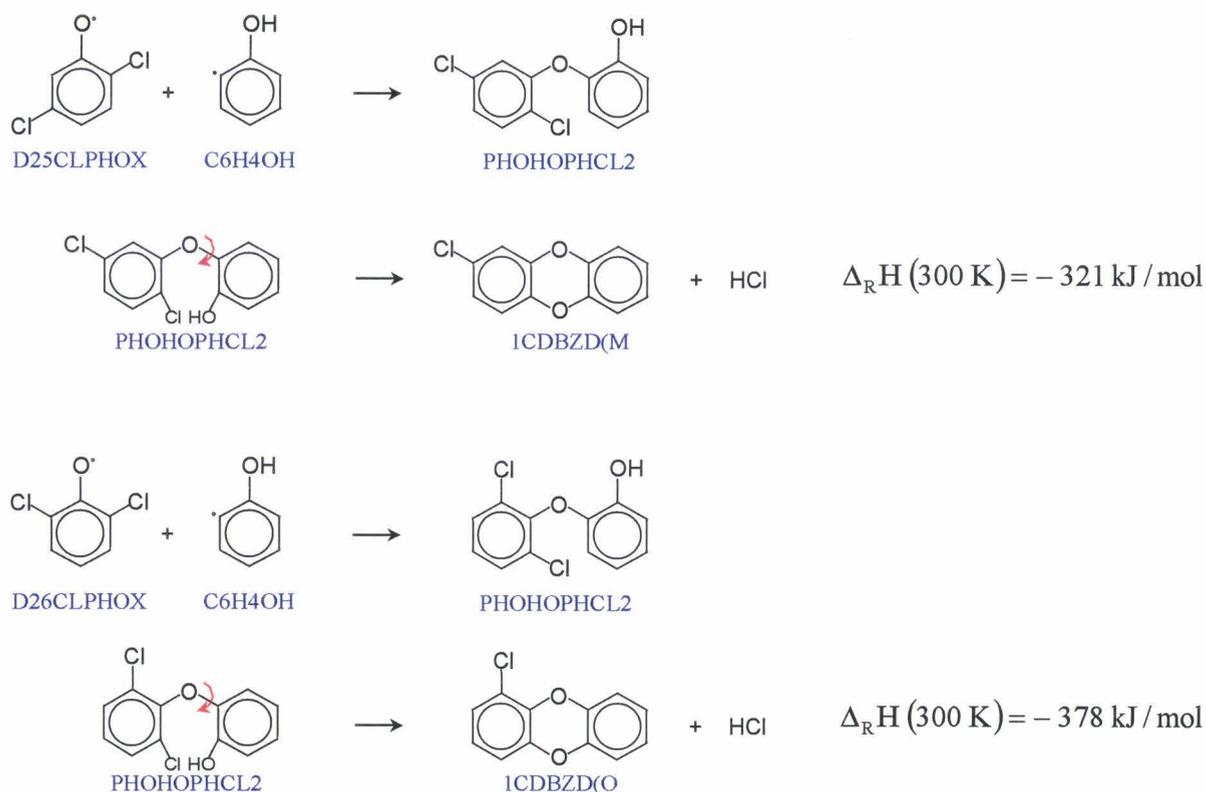


Figure IV.114 (suite) – Recombinaison biradicalaire des radicaux dichlorophénoxy possédant un atome de chlore en position ortho, avec C_6H_4OH – Formations de monochlorodibenzodioxines .

Dans les conditions opératoires utilisées, il n'a pas été possible de mettre en évidence ces composés, probablement à cause d'un manque de sensibilité de notre méthode analytique. Ces réactions ne figurent donc pas dans notre mécanisme.

Par contre, nous avons observé expérimentalement la formation d'un dichlorodibenzofuranne qui pourrait résulter de la recombinaison de ces 4 radicaux sur le radical chlorobiphényle :

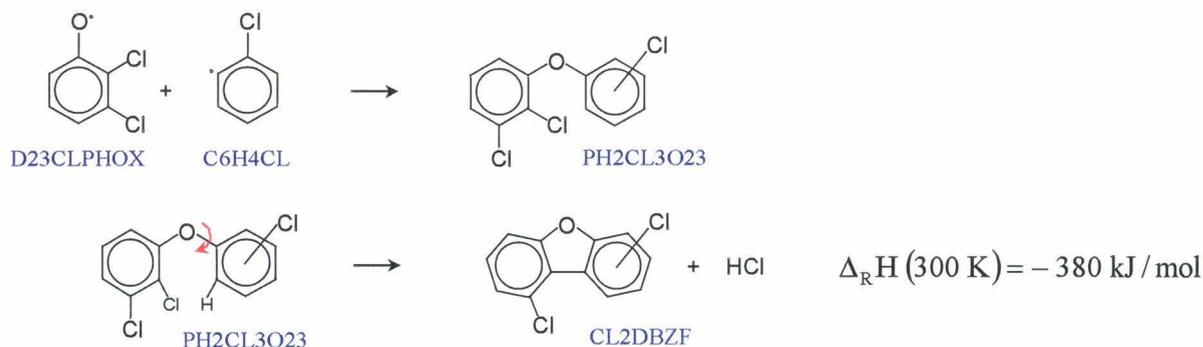


Figure IV.115 – Recombinaison biradicalaire des radicaux dichlorophénoxy possédant un atome de chlore en position ortho, avec C_6H_4CL – Formations de dichlorodibenzofurannes .

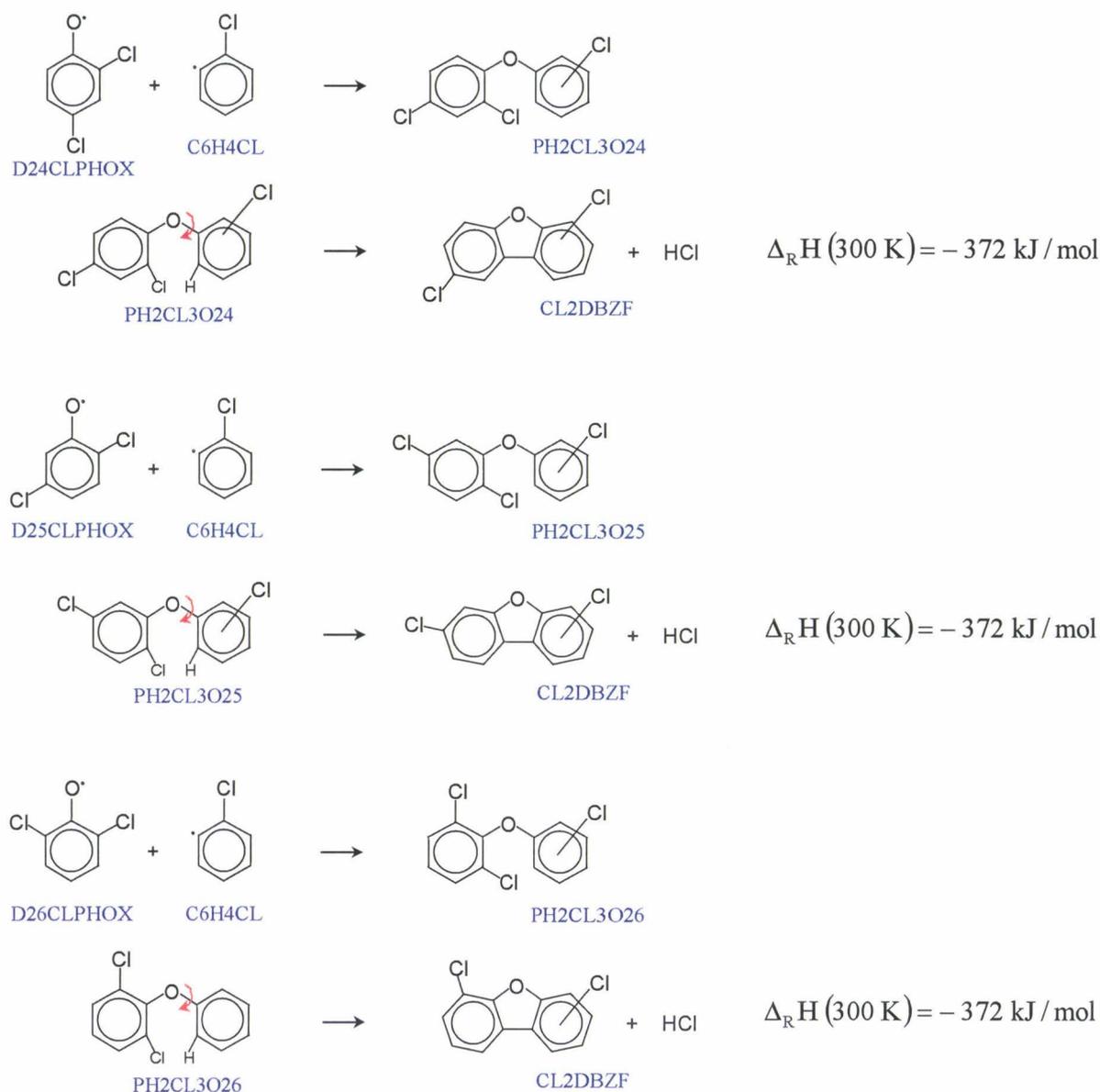


Figure IV.115 (suite) – Recombinaison biradicalaire des radicaux dichlorophénoxy possédant un atome de chlore en position ortho, avec C_6H_4Cl – Formations de dichlorodibenzofurannes .

Cependant, le manque de résolution du spectromètre de masse utilisé n'a pas permis de distinguer la nature du dichlorodibenzofuranne réellement formé.

Par ailleurs la recombinaison des quatre radicaux dichloro-phénoxy précédents avec des radicaux phényle pourrait conduire à la production de monochlorodibenzofuranne selon le même schéma réactionnel que celui envisagé pour les dichlorodibenzofurannes. Ces réactions ne seront ni explicitées ni retenues pour l'élaboration du mécanisme chimique.

IV.2.4.c. Réactions de consommation du radical 2,4,6-trichlorophénol

IV.2.4.c.1. Processus unimoléculaire de décomposition

Par analogie avec les autres radicaux phénoxy considérés précédemment, nous avons de même postulé que le radical 2,4,6-trichlorophénoxy se décomposait pour donner du CO et un composé cyclique de formule $C_5H_2Cl_3$. Nous avons retenu les mêmes paramètres cinétiques que pour les autres réactions de décomposition unimoléculaire.

IV.2.4.c.2. Processus de recombinaison radicalaire

En se recombinant avec les radicaux aromatiques C_6H_4OH , C_6H_4Cl et C_6H_5 , le 2,4,6-trichlorophénoxy peut conduire à la formation de « dioxines » di- ou tri-chlorées selon les processus suivants :

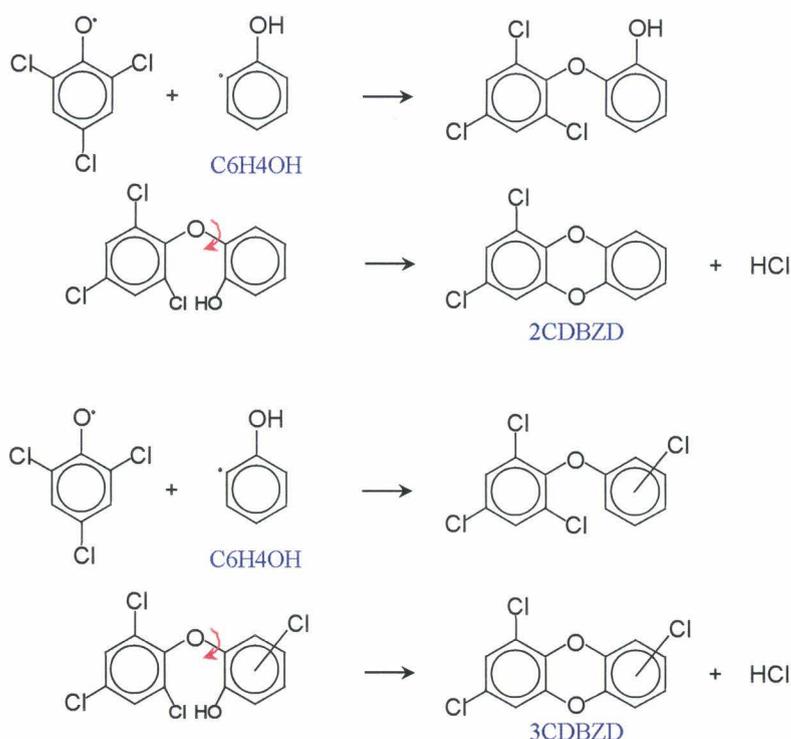


Figure IV.116 – Réactions de recombinaison biradicalaire du 2,4,6-trichlorophénoxy – Formations de « dioxines » di- et tri-chlorées .

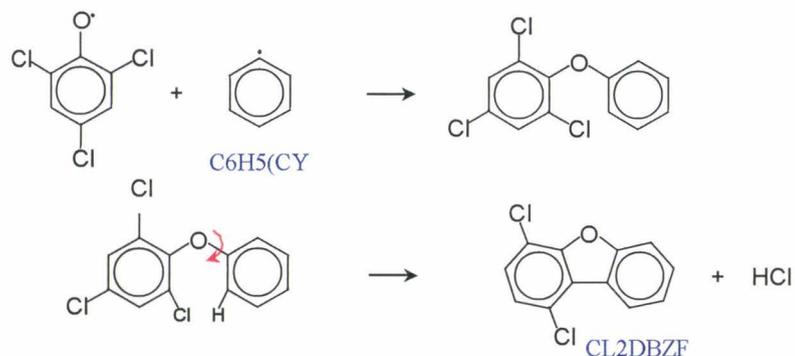


Figure IV.116 (suite) – Réactions de recombinaison biradicalaire du 2,4,6-trichlorophénoxy – Formations de « dioxines » di- et tri-chlorées .

Ces différentes réactions ne figurent pas dans le mécanisme car elles conduisent à des produits non détectés dans nos conditions opératoires.

IV.2.4.d. Réactions de consommation des radicaux de type phénoxy obtenus à partir de l'hydroquinone et de la 2-chlorohydroquinone

IV.2.4.d.1. Processus unimoléculaire de décomposition

Comme pour tous les radicaux de type phénoxy examinés précédemment, nous avons postulé le même processus de décomposition unimoléculaire pour les radicaux HQUOX et M2CLHQUOX conduisant à la libération de CO et à la production de radicaux C₅H₄OH et C₅H₃ClOH respectivement. Les mêmes paramètres cinétiques ont été conservés dans notre mécanisme.

IV.2.4.d.2. Processus de recombinaison radicalaire

Ces différentes « dioxines » n'ayant pas été identifiées dans les produits analysés dans nos conditions opératoires, leur mécanisme de formation ne sera pas introduit dans le mécanisme global élaboré pour la dégradation thermique du 2-chlorophénol.

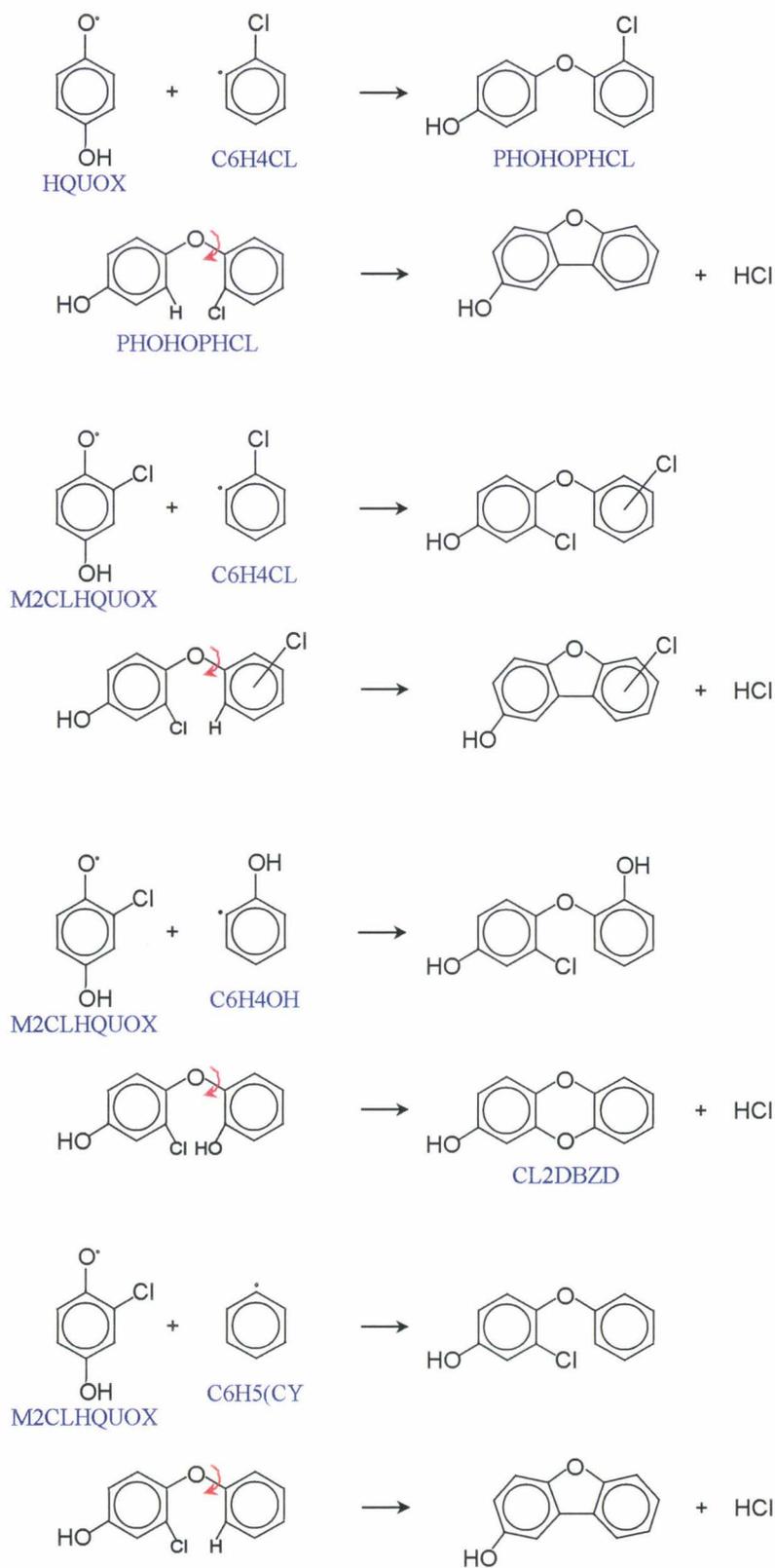


Figure IV.117 – Réactions de recombinaison biradicalaire des radicaux HQOX et M2CLHQOX – Formations de « dioxines » hydroxylées .

IV.2.4.e. Réactions de consommation des radicaux de type C₆H₃Cl₂

Les radicaux primaires résultant de l'attaque radicalaire des trois isomères ortho, méta et para du dichlorobenzène sont du type C₆H₃Cl₂, respectivement désignés C₆H₃Cl₂(O), C₆H₃Cl₂(M) et C₆H₃Cl₂(P). Par recombinaison radicalaire avec H, OH ou O, ces radicaux peuvent également contribuer à la formation d'espèces que nous avons déjà prise en compte, à savoir les dichlorobenzènes, les dichlorophénols et les radicaux de type phénoxy.

IV.2.4.e.1. Recombinaisons radicalaires avec H

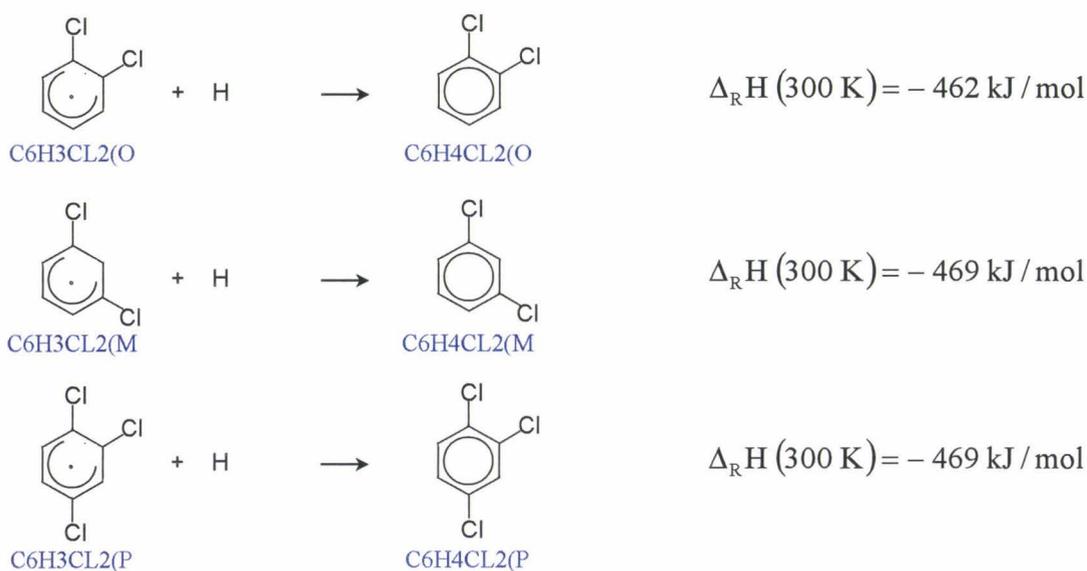


Figure IV.118 – Consommations des radicaux de type C₆H₃Cl₂ – Par recombinaison avec H.

IV.2.4.e.2. Recombinaisons radicalaires avec OH

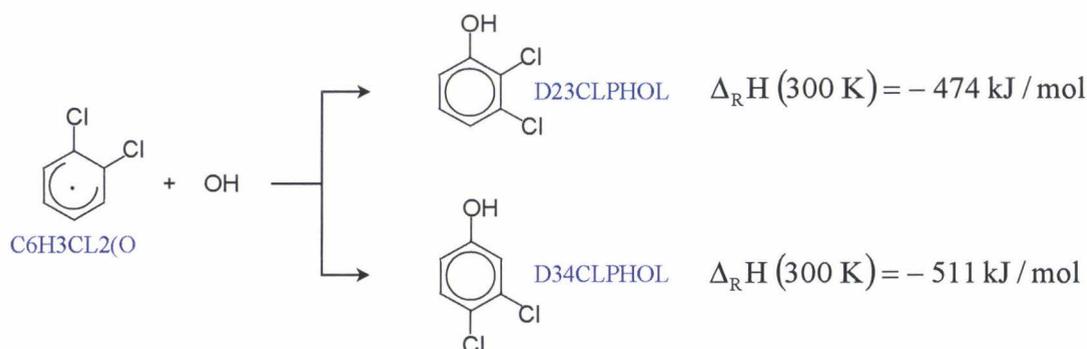


Figure IV.119 – Consommations des radicaux de type C₆H₃Cl₂ – Par recombinaison avec OH.

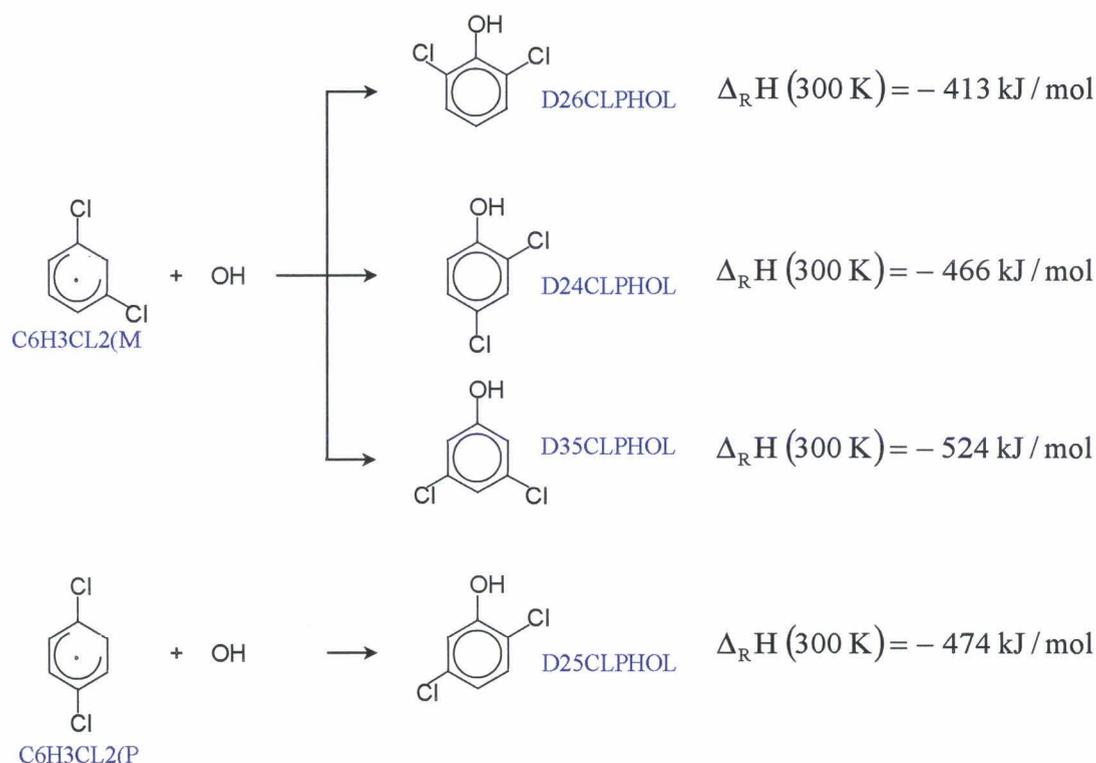


Figure IV.119 (suite) – Consommations des radicaux de type $C_6H_3Cl_2$ – Par recombinaison avec OH.

IV.2.4.e.3. Recombinaisons radicalaires avec O

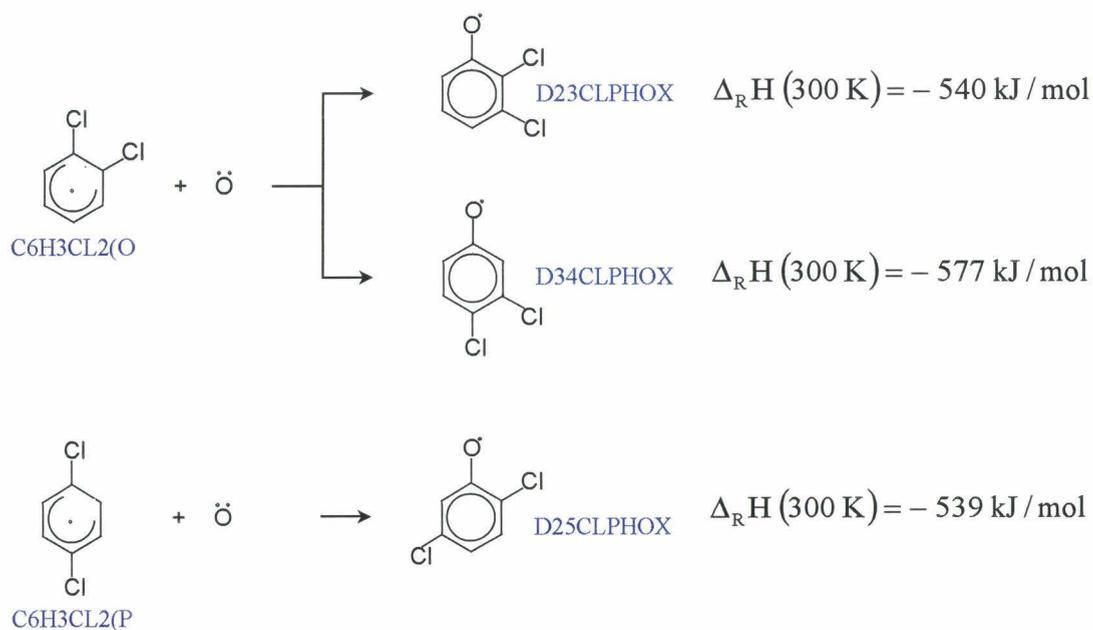


Figure IV.120 – Consommations des radicaux de type $C_6H_3Cl_2$ – Par recombinaison avec O.

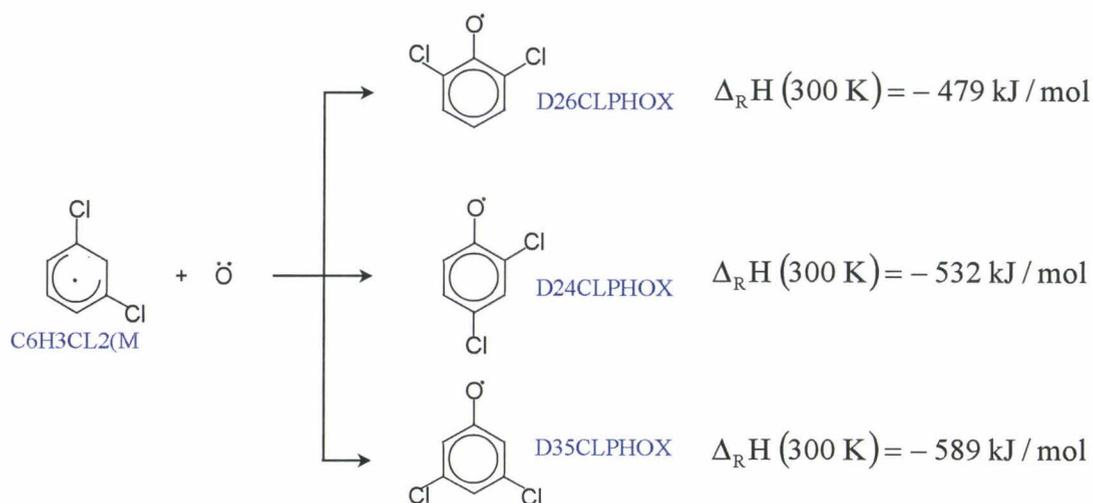


Figure IV.120 (suite) – Consommations des radicaux de type C6H3Cl2 – Par recombinaison avec O.

IV.2.5. MECANISME DE BASE DES ESPECES DE C 5 A C 0

Le temps consacré à l'élaboration de ce mécanisme étant limité, nous avons repris la majeure partie des réactions proposées par *Voisin D.* ^[123] dans sa thèse pour rendre compte des processus de dégradation thermique de tous les composés non chlorés de C5 à C0 susceptibles d'être produits par l'oxydation thermique du 2-chlorophénol dans l'air. Les paramètres cinétiques des réactions retenues ont été actualisées dans le cas où elles ont fait l'objet de nouvelles déterminations expérimentales ou théoriques. Comme il n'existe pas – à notre connaissance – de mécanisme chimique détaillé permettant de rendre compte des processus de dégradation thermique des espèces chlorées postulées en C5 jusqu'à leur destruction totale en CO₂, H₂O, HCL et Cl₂, le mécanisme proposé est sans aucun doute incomplet et très approximatif tant en ce qui concerne le nombre d'espèces chlorées considérées que les paramètres cinétiques attribués aux réactions régissant leur évolution au cours du temps. Le manque de données expérimentales et théoriques est immense en dépit des efforts remarquables déployés dans ce domaine par quelques équipes comme celle de *Bozzelli J.W.* au N.J.I.T.. Pour toutes les réactions mettant en jeu des espèces chlorées dont les paramètres cinétiques ne sont pas connus, nous avons opéré par analogie en adoptant les mêmes paramètres que ceux attribués aux réactions voisines ne comportant pas d'espèces chlorées.

IV.3. COMPARAISON EXPERIENCE / MODELISATION

En définitive, nous avons abouti à un mécanisme chimique détaillé mettant en jeu 161 espèces moléculaires ou radicalaires et comportant 837 réactions. La grande majorité des réactions proposées correspond à des processus élémentaires. Dans le traitement cinétique, ces réactions sont toutes considérées comme réversibles. Compte tenu des nombreuses insuffisances présentées par ce mécanisme, nous n'avons pas jugé utile de le réduire.

Pour juger de sa validité, nous avons procédé à une comparaison des profils de concentration expérimentaux et modélisés obtenus en fonction de la température pour les trois temps de séjour de l'étude.

Afin de mieux cerner les processus impliqués dans l'oxydation thermique du 2-chlorophénol, diverses études de sensibilité sur l'analyse des voies réactionnelles principales doivent être entreprises. Actuellement, le mécanisme ne rend pas compte de toutes les espèces dosées expérimentalement, en raison tant du nombre et du choix des réactions retenues que des paramètres cinétiques utilisés qui n'ont fait l'objet d'aucun ajustement particulier. A ce jour, nous n'avons alors entrepris que l'analyse des voies réactionnelles responsables de la destruction ou de la formation du 2-chlorophénol, le réactif initial, ainsi que celles concernant les trois « dioxines » dosées lors de l'étude.

IV.3.1. COMPARAISON DES PROFILS DE CONCENTRATION DES ESPECES PRISES EN COMPTE

Les figures IV.121 à IV.124 permettent de comparer les profils de concentration calculés et mesurés pour un certain nombre d'espèces moléculaires mises en jeu.

Un accord relativement bon est obtenu entre les profils calculés et mesurés du 2-chlorophénol jusqu'à 700°C. Au delà de cette température, il est indéniable que le mécanisme semble manquer de réactions entraînant la consommation plus rapide du 2-chlorophénol. De ce fait, au delà de cette température, les allures des profils calculés et mesurés des oxydes de

carbone différent. Au delà de 700-750°C, le mécanisme ne rend alors pas compte correctement de la formation du CO et de son oxydation en CO₂.

Un accord relativement bon est obtenu entre les profils calculés et mesurés du chlorobenzène, du phénol, du 4-chlorophénol et du 1,2-chlorobenzène.

Les concentrations obtenues par le traitement du mécanisme sont soit largement excédentaires pour les dichlorophénols dosés (2,4-dichlorophénol, 2,6-dichlorophénol, 3,4-dichlorophénol et 3,5-dichlorophénol), soit excédentaires et « décalés » en fonction de la température pour les deux autres dichlorobenzènes (1,3- et 1,4-).

Quant aux dioxines, si l'allure des profils de concentration calculés en fonction de la température pour la dibenzodioxine est à peu près respectée par rapport à celle observée expérimentalement, les valeurs de concentrations obtenues par le calcul sont quelques peu excessives.

Pour le dibenzofuranne, l'allure des profils de concentration calculés et mesurés en fonction de la température est aussi à peu près respectée, mais cette fois les valeurs de concentrations obtenues par le calcul sont très minoritaires. Il faut les multiplier d'un facteur dix pour rendre compte des valeurs observées expérimentalement.

Cependant, il convient de noter que les concentrations maximales de ces deux dioxines prévues par le mécanisme sont obtenues vers 650°C pour la dibenzodioxine, et vers 700°C pour le dibenzofuranne, alors qu'expérimentalement nous avons observé que les concentrations de la dibenzodioxine passent par un maximum en fonction de la température vers 600°C-650°C, et celles du dibenzofuranne vers 650°C. Ce « décalage » en température n'est donc pas rendu par le mécanisme proposé.

Par contre, le mécanisme actuel conduit pour le 2,8-dichlorodibenzofuranne à des concentrations extrêmement faibles (il faut les multiplier d'un facteur de 500 pour rendre compte des valeurs observées expérimentalement) et fortement « décalées » en fonction de la température par rapport aux valeurs observées expérimentalement.

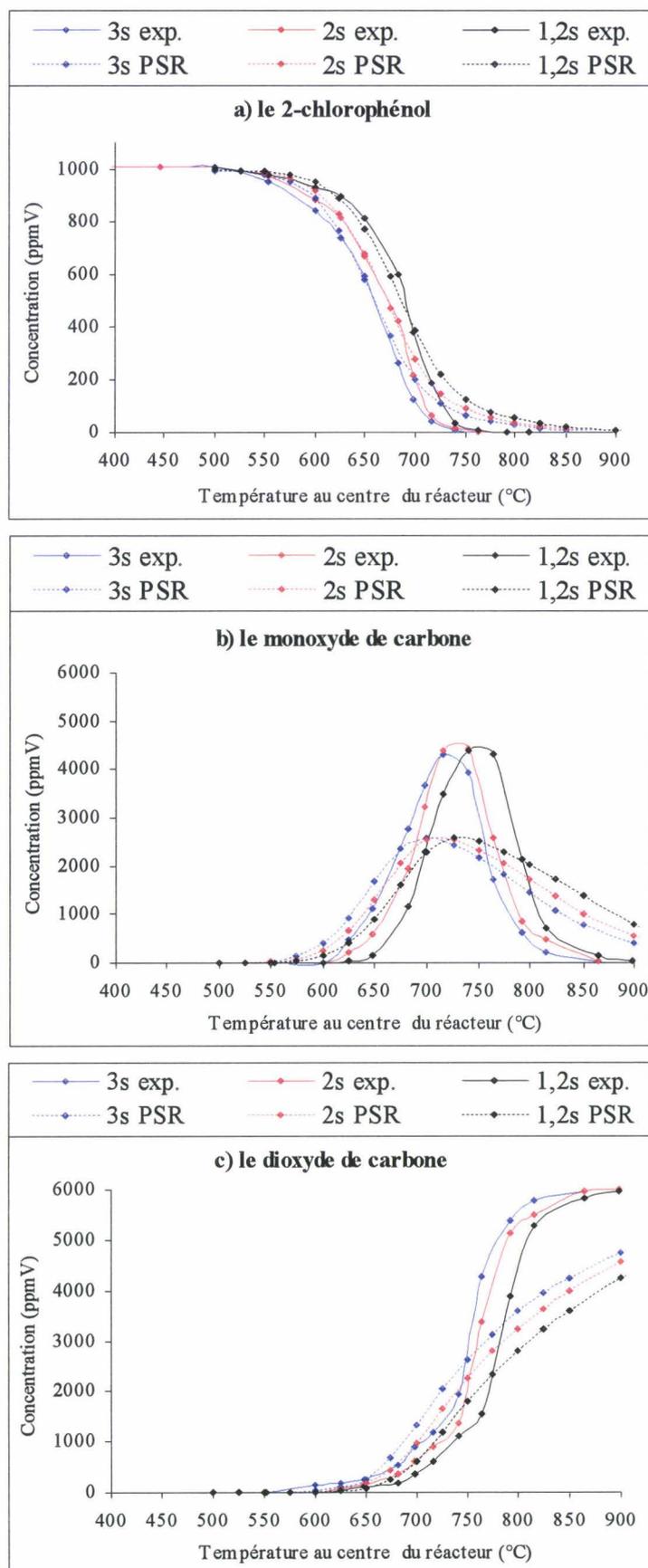


Figure IV.121 – Comparaison des profils de concentration calculés et mesurés pour le 2-chlorophénol (a), le monoxyde de carbone (b) et le dioxyde de carbone (c).

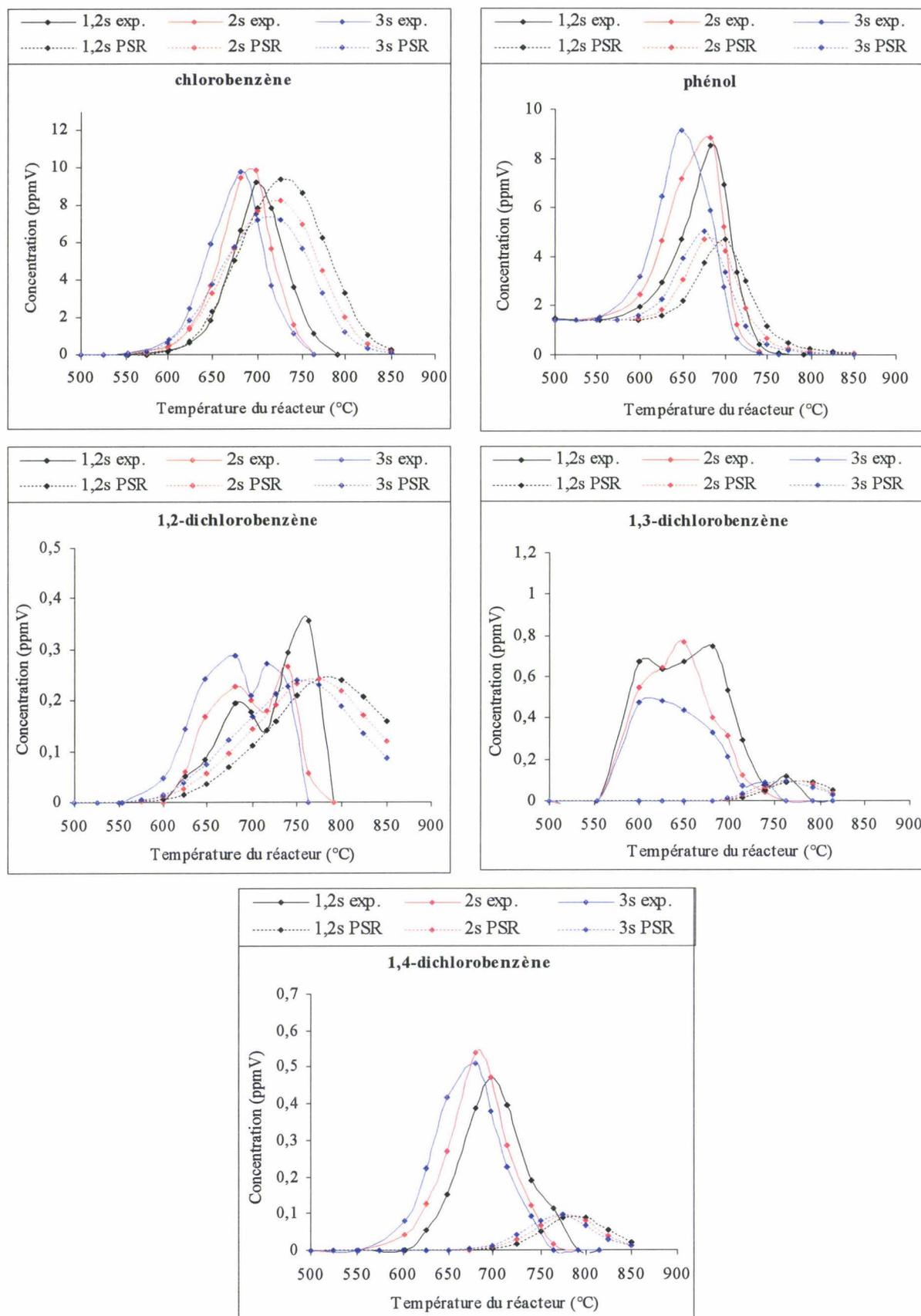


Figure IV.122 – Comparaison des profils de concentration calculés et mesurés de quelques produits primaires.

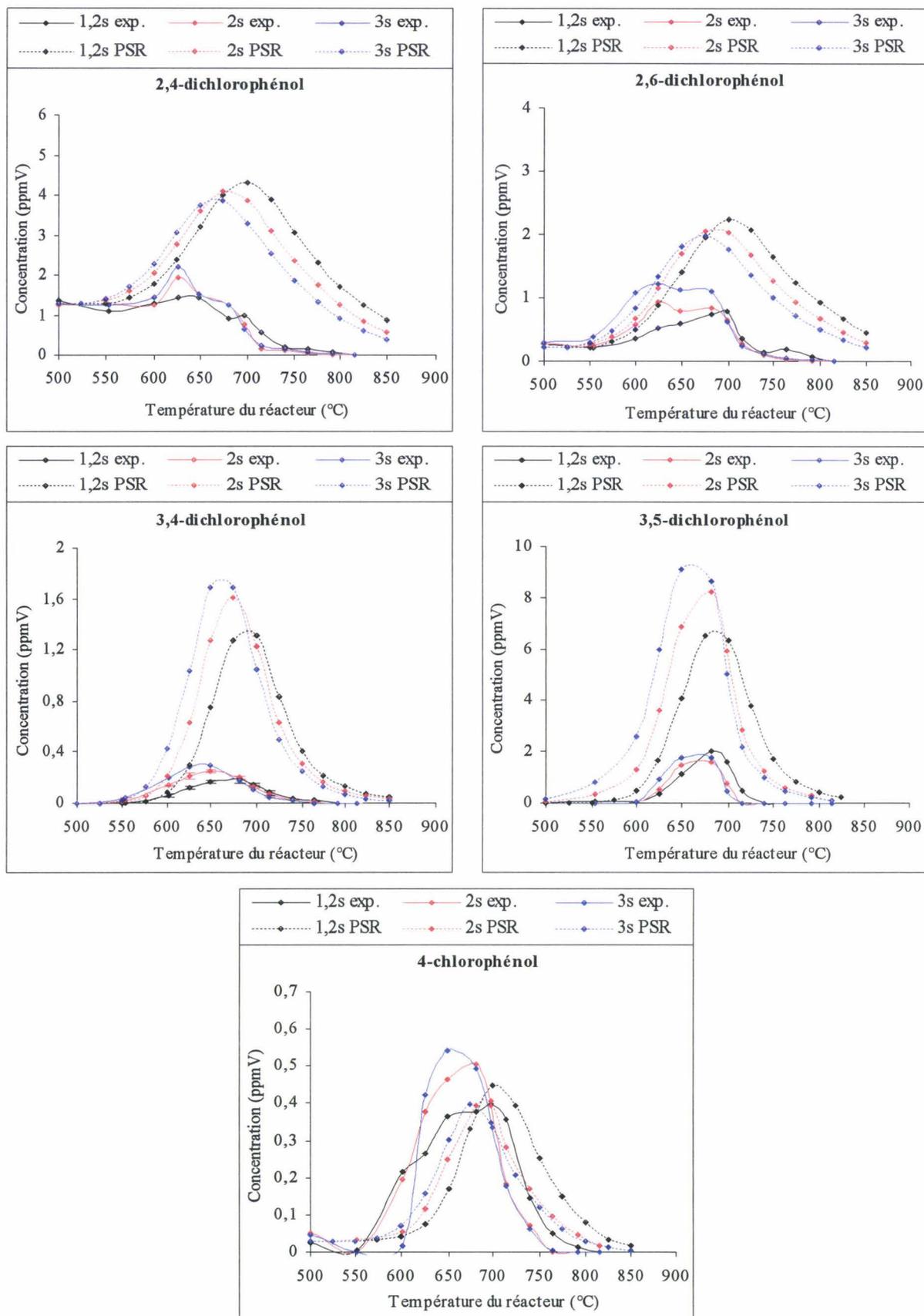


Figure IV.123 – Comparaison des profils de concentration calculés et mesurés de quelques produits primaires et secondaires.

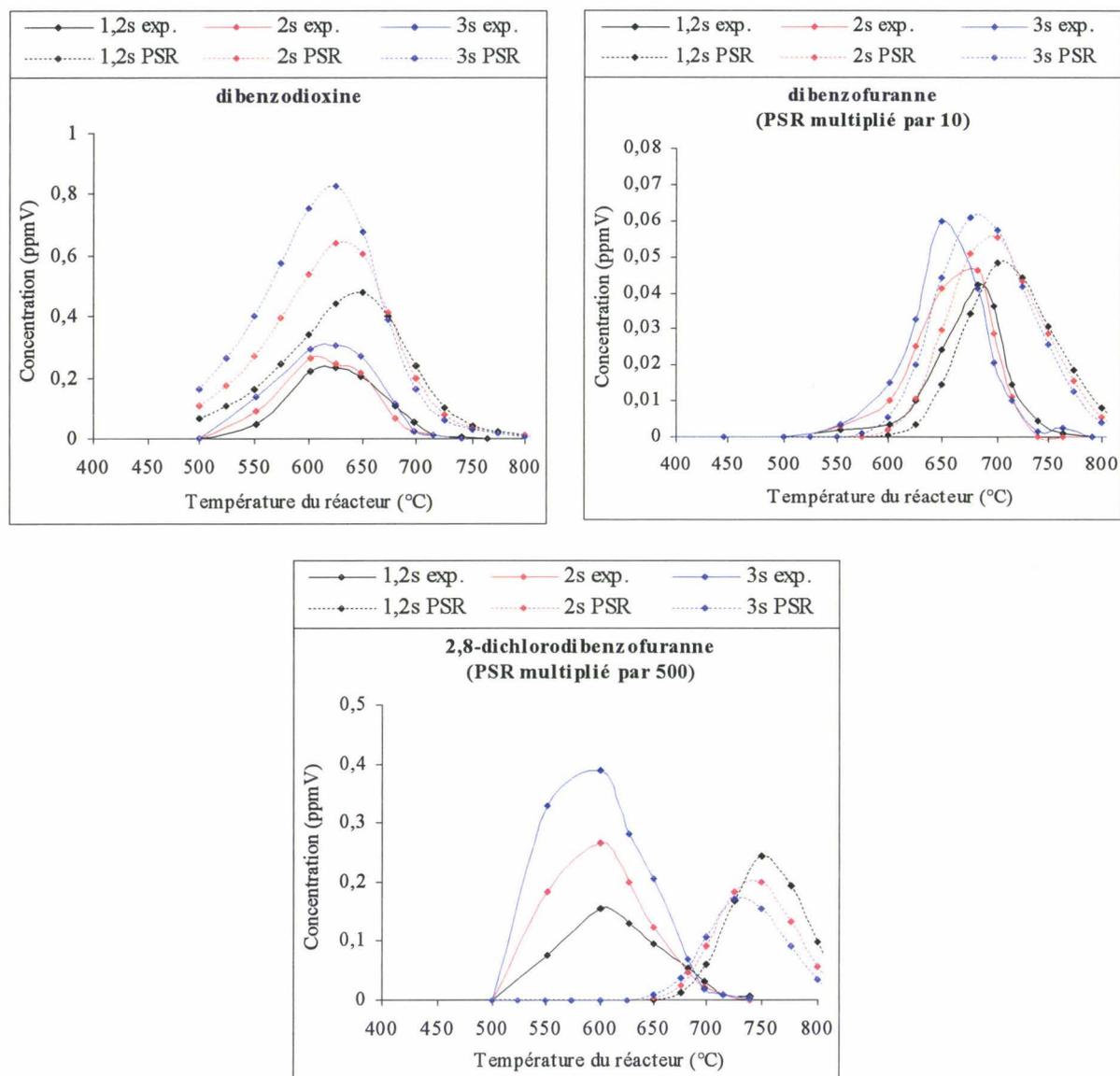


Figure IV.124 – Comparaison des profils de concentration calculés et mesurés des « dioxines » observées expérimentalement.

Globalement, les profils de concentration expérimentaux et modélisés des espèces moléculaires mises en jeu, prises en compte dans le mécanisme, sont pratiquement du même ordre de grandeur, hormis pour le dibenzofuranne et le 2,8-dichlorodibenzofuranne. L'accord est dans l'ensemble satisfaisant, même s'il est clair que le mécanisme proposé souffre de nombreuses lacunes.

IV.3.2. ANALYSE DES VOIES REACTIONNELLES

L'identification des voies réactionnelles principales est effectuée à partir du calcul des vitesses V_r des réactions impliquant chacune des espèces exerçant une influence significative sur l'oxydation du 2-chlorophénol dans l'air (paragraphe IV.1.2.b.). L'importance relative des différentes réactions mettant en jeu une espèce donnée est pondérée suivant la contribution de leurs vitesses à la vitesse globale d'évolution de l'espèce.

Nous avons ainsi dégagé les principales réactions responsables de la dégradation et de l'éventuelle re-formation du 2-chlorophénol en fonction de la température pour un temps de séjour de 2 secondes. L'histogramme de la figure IV.125 qui prend en compte les 12 réactions les plus importantes, montre que le 2-chlorophénol est essentiellement dégradé selon des processus radicalaires lors de ces conditions opératoires (dans l'état actuel du mécanisme). Les numéros des réactions font référence au mécanisme détaillé complet présenté à la fin du chapitre.

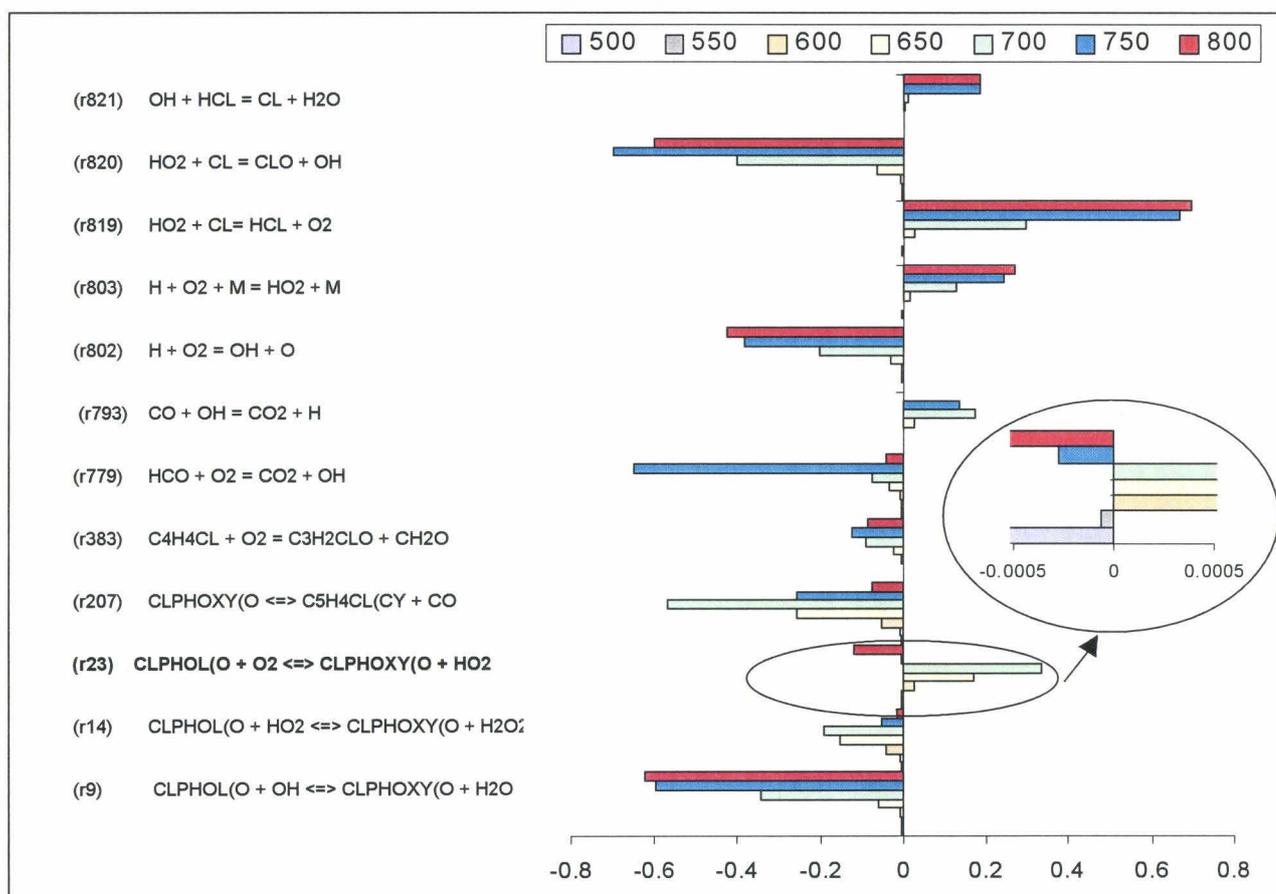


Figure IV.125 – Etude de sensibilité sur le 2-chlorophénol en fonction de la température pour un temps de séjour de 2 secondes.

On constate également par cet histogramme que la réaction (r23) reforme le 2-chlorophénol pour des températures comprises entre 600 et 700°C puis le consomme de nouveau.

La figure IV.126 donne un exemple des diverses réactions impliquées dans la décomposition ou la formation du 2-chlorophénol à la température de 700°C pour un temps de séjour de 2 secondes.

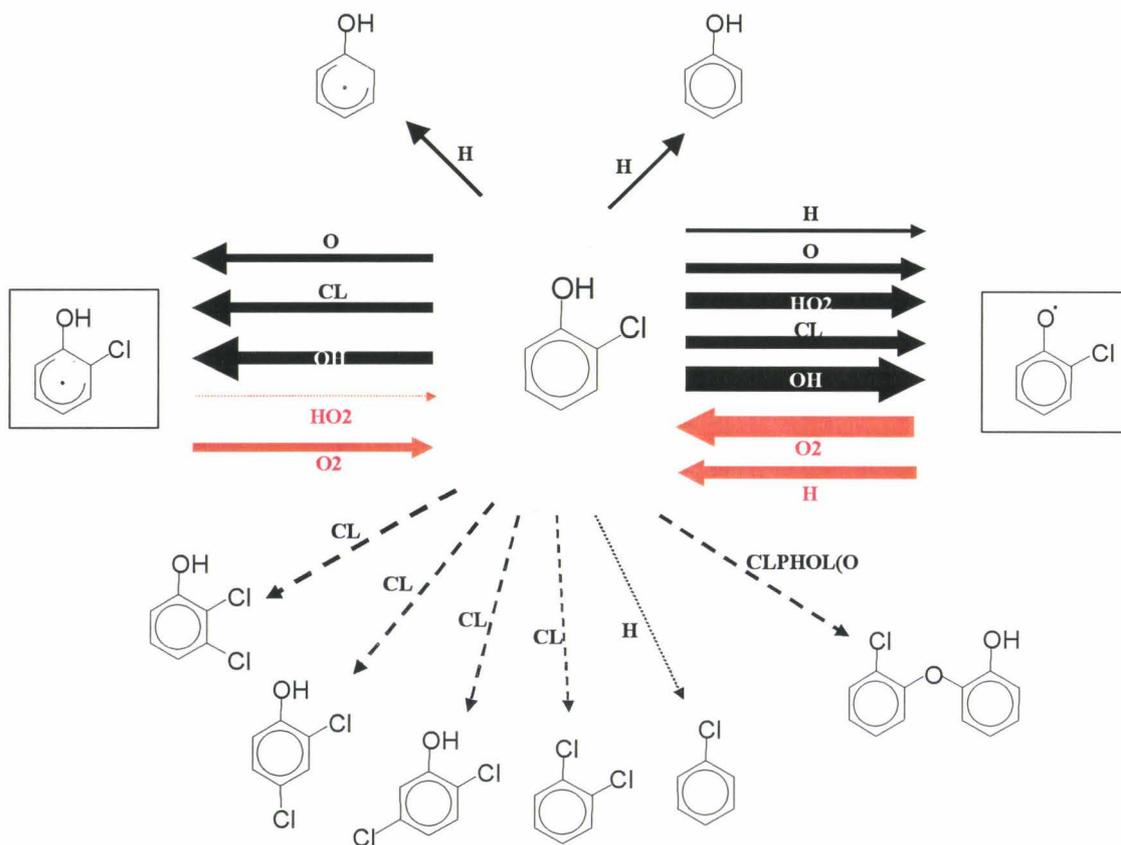


Figure IV.126 – Importance relative des chemins réactionnels responsables de l'évolution globale du 2-chlorophénol pour une température de 700°C et un temps de séjour de 2 secondes.

Nous avons également réalisé l'analyse des flux de vitesses pour les trois « dioxines » formées.

La figure IV.127 donne un exemple des diverses réactions impliquées dans la formation du la dibenzodioxine et du dibenzofuranne, à un temps de séjour de 2 secondes pour une température donnée. On constate que pour la dibenzodioxine, l'intermédiaire impliqué dans sa

formation, est un produit primaire (un phénylphénoxyéther) essentiellement formé par recombinaison de deux molécules de réactif initial (2-chlorophénol). Pour le dibenzofuranne, les deux intermédiaires impliqués sont des produits secondaires dont l'un est issu de la recombinaison du 2-chlorophénol avec une des espèces primaires intermédiaires, et l'autre par la recombinaison d'espèces primaires.

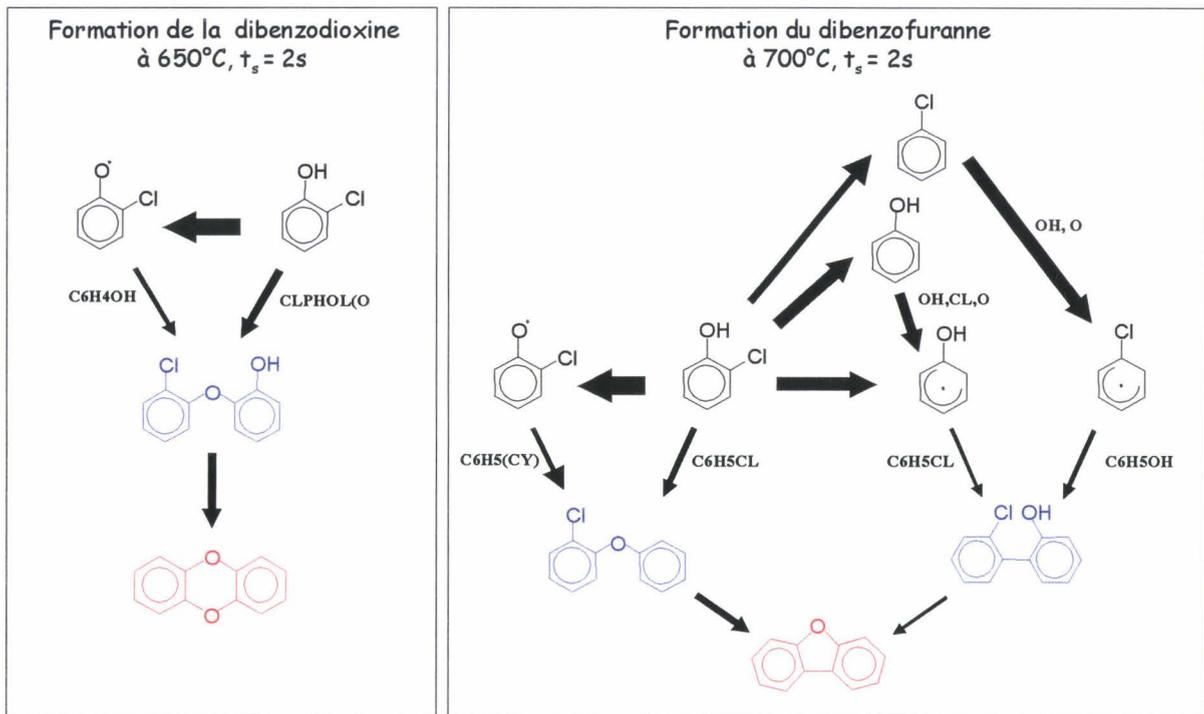


Figure IV.127 – Etudes des voies réactionnelles de formation de la dibenzodioxine et du dibenzofuranne pour un temps de séjour de 2 secondes à une température donnée.

De même la figure IV.128 donne un exemple des diverses réactions impliquées dans la formation du 2,8-dichlorodibenzofuranne, à un temps de séjour de 2 secondes pour une température donnée. Cette figure montre que la formation du 2,8-dichlorodibenzofuranne à 700°C et 2 secondes nécessite l'intervention de chlorophénols dichlorés

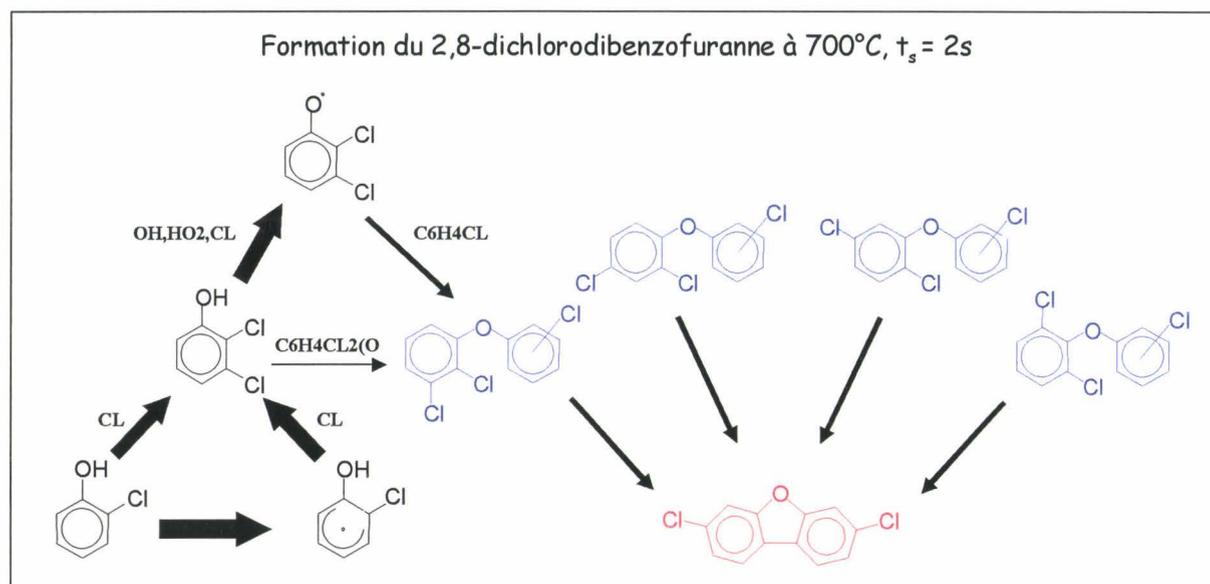


Figure IV.128 – Etude des voies réactionnelles de formation du 2,8-DCDF.

IV.4. CONCLUSION

Afin de comprendre les processus de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse et d'approfondir la compréhension des phénomènes liés à la formation des polychlorodibenzo-p-dioxines (P.C.D.Ds) et des polychloro-dibenzofurannes (P.C.D.Fs) à partir d'un précurseur organique, nous avons développé un mécanisme chimique thermocinétique.

Peu de données cinétiques et thermodynamiques relatives aux composés organochlorés sont disponibles dans des références bibliographiques ou des bases de données. Beaucoup ont alors été estimées par diverses techniques de calculs.

Actuellement, le mécanisme chimique proposé met en jeu 161 espèces moléculaires ou radicalaires et comporte 837 réactions majoritairement élémentaires. Dans le traitement cinétique, ces réactions sont toutes considérées comme réversibles. Il est clair que le mécanisme proposé souffre de nombreuses lacunes tant pour ce qui concerne le nombre et le choix des réactions retenues que pour les paramètres cinétiques utilisés qui n'ont fait l'objet d'aucun ajustement particulier. De ce fait, nous n'avons pas jugé utile de réduire le mécanisme. Des compléments et des études plus approfondies sont nécessaires pour améliorer de façon significative sa représentativité. Dans son état actuel, il doit être considéré comme une première ébauche. Un travail conséquent nous attend et nous comptons pleinement nous y investir.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

A

- 1 - **Adusei Y. & Fontijn A.**, « *Kinetics of Reactions O(3P) Atoms and 1,3-Butadiene between 280 and 1045 K.* »
J. Phys. Chem., 1993, Vol. 97, p 1406-1408
- 2 - **Alzueta M.U., Glaborg P. & Dam-Johansen K.** « *Experimental and kinetic modeling study of the oxidation of benzene.* »
Int. J. Chem. Kinet., 2000, Vol. 32, p 498-522
- 3 - **Arends I. W. C. E., Louw R. & Mulder P.** « *Kinetic study of the thermolysis of anisole in a hydrogen atmosphere* »
J. Phys. Chem. 1993 , 97, pp. 7914- 7925
- 4 - **Asaba T. & Fujii N.** « *High temperature oxidation of benzene* »
Proc. Int. Symp. Shock Tube Waves., 1971, Vol. 8, p 1-12
- 5 - **Atkinson R., Baulch,D.L., Cox R.A., Hampson R.F. Jr., Kerr J.A., Rossi M.J., Troe J.**
« *Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: supplement V, IUPAC subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry* »
J. Phys. Chem. Ref. Data,1997, Vol . 26, p 521-1011

B

- 6 - **Barekholtz C., Fadden M.J. & Hadad C.M.** « *Computational study of the mechanisms for the reaction of O₂(³Σ_g) with aromatic radicals.* »
J. Phys. Chem. A, 1999, Vol. 103, p 8108-8117
- 7 - **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.** « *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling.* »
J. Phys. Chem., Ref. Data 1992, Vol. 21, p 411

- 8 - **Baulch D.L. , Cobos C.J., Cox R.A. , Frank P., Hayman C., Just Th., Kerr J.A., Murrels T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W. & Warnatz J.** « *Summary Table of Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling : Supplement 1* »
Comb. and Flame, 1994, Vol. 98, p 59-79
- 9 - **Benson S.W.** « *Thermochemical Kinetics.* »
2nd Ed., John WILEY & Sons, 1976
- 10 - **Bittker D.A.** « *Detailed Mechanism for Oxidation of Benzene.* »
Combust. Sci. and Tech., 1991, Vol. 79, p 49-72
- 11 - **Bloch-Michel V.** « *Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques des processus élémentaires en phase gazeuse.* »
Thèse à l'Université de Nancy, Janvier 1995
- 12 - **Bozzelli J.W. & Dean A.M.,** « *Chemical activation analysis of the reaction of C₂H₂ with O₂.* »
J. Phys. Chem., 1990, Vol. 94, p 3313-3317
- 13 - **Bruinsma O.S.L., Geertsma R.S., Bank P. and Moulijn J.A.,** « *Gas Phase Pyrolysis of Coal-related Aromatic Compounds in a Coiled Tube Flow Reactor* »
Fuel, 1988, Vol. 67, p 327-340
- 14 - **Burgess Jr. D.R.F., Zachariah, M.R., Tsang W., Westmoreland P.R.** « *Thermochemical and Chemical Kinetic Data for Fluorinated Hydrocarbons* »
Prog. Energy Combust. Sci. , 1996, Vol.21, p 453-529

C

- 15 - **Chang W.D., Karra S.B. & Senkan S.M.** « *A computational study of chlorine inhibition of CO flames.* »
Comb. and Flame, 1987, Vol. 69, p 113-122
- 16 - **Colket M.B. III, Naegali D.W. & Glassman I..** « *High temperature pyrolysis of acetaldehyde.* »
Int. J. Chem. Kinet., 1975, Vol. 7, p 223-247

- 17 - **Colket M.B., Naegeli D.W. & Glassman I.** « *High Temperature Oxidation of Acetaldehyde* »
Symp. Int. Combust. Proc., 1977, 16, 1023
- 18 - **Colussi A., Zabel F. & Benson S.** « *The Very Low Pyrolysis of Phenyl Ethyl Ether, Phenyl Allyl Ether, and Benzyl Methyl Ether and the Enthalpy of the Formation of the Phenoxy Radical.* »
Int. J. Chem. Kinet., 1977, Vol. 9, p 161
- 19 - **Cui J.P., He Y.Z. & Tsang W.** « *Rate constants for hydrogen atom attack on some chlorinated benzenes at high temperatures.* »
J. Phys. Chem., 1989, Vol. 93, p 724-727

D

- 20 - **Dagaut P., Cathonnet M. & Boettner J.C.,** « *Experimental study and kinetic modeling of propene oxidation in a jet-stirred flow reactor .* »
J. Phys. Chem., 1988b, Vol. 92 p 661-671
- 21 - **Dagaut P., Cathonnet M., Aboussi B. & Boettner J.C.,** « *Allene oxidation in jet-stirred reactor : a kinetic modeling study .* »
J.Chim. Phys., 1990, Vol. 87 p 1159-1172
- 22 - **Dagaut P., Cathonnet M. & Boettner J.C.,** « *Propyne oxidation : a kinetic modeling study.* »
Comb. Sci. Tech., 1990, Vol. 71 p 111
- 23 - **Dagaut P., Reuillon M., Voisin D., Cathonnet, Mc Guinness M. & Simmie J.M.**
« *Acetaldehyde oxidation in a JSR and ignition in shock waves : experimental and comprehensive kinetic modeling.* »
Comb. Sci. Tech., 1995, Vol. 107 p 301
- 24 - **Dagaut P., Pengloan G. & Ristori A.,** « *Oxidation, ignition and combustion of toluene : Experimental and detailed chemical kinetic modeling.* »
Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, Vol. 4, p 1846-1854

- 25 - **Davis S.G., Wang H., Brezinsky K. & Law C.K.** « *Laminar Flame Speeds and Oxidation Kinetics of Benzene/Air and Toluene/Air Flames* »
Twenty-Sixth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996, pp. 1025-1033
- 26 - **Dean A.M.** « *Prediction of pressure and temperature effects upon radical addition and recombination reactions.* »
J. Phys. Chem., 1985, Vol. 89, p 4600-4608
- 27 - **Dean A.M. & Westmoreland P.R.** « *Bimolecular QRRK analysis of methyl radical reactions.* »
Int. J. Chem. Kinet., 1987, Vol. 19, p 207-228
- 28 - **Dean A.M., Bozzelli J.W. & Ritter E.R.** « *Chemact : a computer code to estimate rate constants for chemically-activated reactions.* »
Combust. Sci. and Tech., 1991, Vol. 80, p 63-85
- 29 - **Demore W.B., Molina M.J., Watson R.T., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R. & Santer S.P.**, « *Chemical Kinetic and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation N° 8* »
JPL Publication 87-41, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 1987
- 30 - **Diau E., Lin M.C. & Melius C.F.**, « *A theoretical study of C₃H₃ + C₂H₂ reactions* »
J. Chem. Phys., 1994, Vol. 101(5), p 3923-3927
- 31 - **Dombrowski C.H., Hoffmann A., Klatt M. & Wagner H.G.** « *An Investigation of the Methanol Decomposition Behind Incident Shock Waves* »
Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1991, Vol. 95, p. 1685-1687
- 32 - **Dor B.-A. & Herschbach D.R.** « *Estimation of effective diameters for molecular fluids.* »
J. Phys. Chem., 1990, Vol. 94, p 1038-1047
- 33 - **Duran R.P., Amorebieta V.T. & Colussi A.J.** « *Is the homogeneous thermal dimerization of acetylene a free radical chain reaction ?* »
J. Phys. Chem., 1988, Vol. 92, p 636-640

E

- 34 - **Emdee J.L., Brezinsky K. & Glassmann I.** « *A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K.* »
J. Phys. Chem., 1992, Vol. 96, p 2151-2161

F

- 35 - **Fadden M.J. & Hadad C.M.** « *Unimolecular decomposition of the 2-oxepinoxy radical : a key seven-membered ring intermediate in the thermal oxidation of benzene.* »
J. Phys. Chem. A, 2000, Vol. 104, p 8121-8130
- 36 - **Flowers M.C.** « *Kinetics of the gas-phase decomposition of 1,2-epoxypropane* »
J. Chem. Soc. Faraday Trans 1, 1971, Vol. 73, p 1927.1935
- 37 - **Frank P. & Just Th.** « *High temperature kinetics of ethylene-oxygen reaction* »
Proc. Int. Symp. Shock Tubes Waves , 1984, Vol. 14, p 706

G

- 38 - **Glaborg P., Kee R.J., Grcar J.F. & Miller J.A.** « *PSR : a fortran program for modeling well-stirred reactors.* »
Sandia National Laboratories, report n° SAND86-8209, 1986
- 39 - **Grahams J.L., Berman J.M. & Dellinger B.** « *High-temperature thermal-photolytic oxidation of monochlorobenzene.* »
J. Photochem. Photobiol. A : Chem., 1993, Vol. 71, p 65-74
- 40 - **Grotheer H.H. & Just Th.** « *Kinetics of the oxidation of methanol by ground state atomic oxygen.* »
J. Chem. Phys. Lett. , 1981, Vol. 78, p 71

H

- 41 - **Heinemann P., Hoffmann-Sievert R. & Hoyermann K.** « *Direct study of the reactions of vinyl radicals with hydrogen and oxygen atoms* »
Symposium Int. on Combustion, Proceeding of the Combustion Institute, 1988, Vol. 21, p 865
- 42 - **Heyberger B., Battin-Leclerc F., Warth V., Fournet R., Come G.M. & Scacchi G.** « *Comprehensive mechanism for the gas-phase oxidation of propene.* »
Comb. and Flame, 2001, Vol. 126, p 1780-1802
- 43 - **Hidaka Y., Chimori T. & Suga M.** « *Isomerization of propyne to allene in shock waves.* »
Chem. Phys. Lett., 1985, Vol. 119, p 435
- 44 - **Hidaka Y., Masaoka H., Oshita H., Nakamura T., Tanaka K. & Kawano H.** « *Thermal decomposition of vinylacetylene in shock waves.* »
Int. J. Chem. Kinet., 1992, Vol. 24 p 871-885
- 45 - **Hidaka Y., Taniguchi T., Tanaka H., Kamesawa T., Inami K. & Kawano H.** « *Shock-tube Study of CH₂O Pyrolysis and Oxidation.* »
Comb. and Flame, 1993, Vol. 92, p 365-376
- 46 - **Hidaka Y., Taniguchi T., Kamesawa T., Masaoka H., Inami K. & Kawano H.** « *High temperature pyrolysis of formaldehyde in shock waves.* »
Int. J. Chem. Kinet., 1993, Vol. 25, p 305-322
- 47 - **Higgins B., Thomson M.J., Lucas D., Koshland C.P. & Sawyer R.F.** « *An experimental and numerical study of the thermal oxidation of chlorobenzene.* »
Chemosphere, 2001, Vol. 42, p 703-707
- 48 - **Ho W., Yu Q.-R. & Bozzelli J.W.** « *Kinetic study on pyrolysis and oxidation of CH₃Cl in Ar/H₂/O₂ mixtures.* »
Comb. Sci. and Tech., 1992, Vol. 85, p 23-63

J

- 49 - **Jodkowski J.T., Rayez M.-T., Rayez J.-C, Berces T. & Dobe S.** « *Theoretical study of the kinetics of the hydrogen abstraction from methanol. 2 Reactions of methanol with chlorine and bromine atoms.* »
J. Phys. Chem. A, 1998, Vol. 102, p 9230-9243
- 50 - **Jodkowski J.T., Rayez M.-T. & Rayez J.-C,** « *Theoretical study of the kinetics of the hydrogen abstraction from methanol. 3 Reactions of methanol with hydrogen atom, methyl, and hydroxy radicals* »
J. Phys. Chem. A, 1999, Vol. 103, p 3750-3765
- 51 - **Just Th. Roth P. & Damm R.** « *Production of hydrogen atoms during the thermal dissociation of ethylene between 1700 and 2200 K* »
Symposium Int.Combustion. Proc. 1977, Vol. 16, p 961

K

- 52 - **Karra B., Gutman D. & Senkan S.M.** « *Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich CH₃Cl/CH₄/O₂/Ar Flames* »
Combust. Sci. and Tech., 1988, Vol. 60 , p 45-62
- 53 - **Kassel L.S.** « *Studies in Homogeneous Gas Reactions .* »
J. Phys. Chem., 1928, Vol. 32, p 225 et 1065
- 54 - **Kee R.J., Rupley F.M. & Miller J.A.** « *Chemkin-II : a Fortran Chemical kinetics Package for th Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics.* »
Sandia National Laboratories, SAND89-8009 UC-401, 1989
- 55 - **Kerr J.A. & Moss S.J.** « *Handbook of bimolecular and termolecular gas reactions. Volumes I & II.*»
CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 1981
- 56 - **Kiefer J.H., Kumaran S.S. & Mudipalli P.S.** « *Mutual isomerisation of allene and propyne* »
Chem. Phys.Lett. , 1994, Vol. 224, p. 51-55

- 57 - **Knispel R., Koch R., Siese M. & Zetsch C.** « *Adduct Formation of OH Radicals with Benzene, Toluene and Phenol and Consecutive Reactions of the Adducts with NO_x and O₂* »
Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1990, Vol. 94, p. 1375

L

- 58 - **Larson C.W., Stewart P.H. & Golden D.M.** « *Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. An approach for combustion and atmospheric chemistry modelers. Application to OH + CO → HOCO → H + CO₂* »
Int. J. Chem. Kinet., 1988, Vol. 20, p. 27
- 59 - **Lee J., Bozzelli J.W. & Sawerysyn J.-P.** « *Ab initio Calculations and Thermochemical Analysis on Cl Atom Abstractions of Chlorine from Chlorocarbons and the Reverse Alkyl Abstractions : Cl₂ + R ⇌ Cl + RCl* »
Int. J. Chem. Kinet., 2000, Vol. 32(9), p. 548-565
- 60 - **Leidreiter H.I. & Wagner H. Gg.** « *An investigation of the reaction between O(³P) and benzene at high temperature* »
Z. Phys.Chem.(Neue Folge), 1989, Vol. 165, p 1
- 61 - **Leung K.M. & Lindstedt R.P.** « *Detailed kinetic modeling of C1-C3 alkane diffusion flames.* »
Comb. and Flame, 1995, Vol. 102, p 129-160
- 62 - **Leylegian J.C., Wang H., Law C.K.** « *Laminar Flame Speeds and Oxidation Kinetics of Tetrachloromethane* »
Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1998, p 529-536
- 63 - **Li S.C. & William F.A.** « *Experimental and numerical studies of two-stage methanol flames* »
Symposium Int. Combustion Proc., 1996, Vol. 26, p 1017-1024
- 64 - **Lifshitz A. & Ben-Hamou H.** « *Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. 1. Pyrolysis of ethylene oxide behind reflected shocks* »
J. Phys. Chem., 1983, Vol. 87, p 1782

- 65 - **Lifshitz A., Suslensky A. & Tamburu C.** « *Thermal reactions of 2,3-dihydrobenzofurans : experimental results and computer modeling.* »
28th Int. Symposium on Combustion, Proceeding of the Combustion Institute, 2000, Vol. 28, p 1733-1739
- 66 - **Lin C.Y. & Lin M.C.** « *Unimolecular decomposition of the phenoxy radical in shock waves.* »
Int. J. Chem. Kinet., 1985, Vol. 17, p 1025
- 67 - **Liu R., Morokuma K., Mebel A. & Lin M.C.** « *Ab initio study of the mechanism for the thermal decomposition of the phenoxy radical* »
J. Phys. Chem., 1996, Vol. 100, p 9314-9322
- 68 - **Lindstedt R.P. & Skevis G.** « *Detailed kinetic modeling of premixed benzene flames.* »
Comb. and Flame, 1994, Vol. 99, p 551-561
- 69 - **Lovell A. B., Brezinsky K. & Glassman I.** « *Benzene Oxidation Pertubated by NO₂ Addition.* »
22th Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1988, p 1063-1074
- 70 - **Lovell A. B., Brezinsky.K., Glassman I.** « *The gas phase pyrolysis of phenol* »
Int. J. Chem. Kinet. , 1989, 21, 547-560.
- 71 - **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

M

- 72 - **Mackie J.C., Doolan K.R. & Nelson P.F.** « *Kinetics of the thermal decomposition of methoxybenzene (anisole).* »
J. Phys. Chem., 1989, Vol. 93, p 664- 670
- 73 - **Mahmud K., Marshall P. & Fontijn A.,** « *A High-temperature Photochemistry Kinetics Study of the Reaction of O (³P) atoms with Ethylene from 290-1568 K* »
J. Phys. Chem., 1987, Vol. 91, p 1568

- 74 - **Maity D.K., Duncan W.T. & Truong T.N.**, « *Direct ab initio dynamics studies of the hydrogen abstraction reactions of hydrogen atoms with fluoromethanes* »
J. Phys. Chem.A, 1999, Vol. 103, p 2152-2159
- 75 - **Mallard W.G., Westley F. & Herron J.T.** « *Chemical Kinetics Database Version 6.0.* »
NIST (National Institute of Standards and Technology), 1994
- 76 - **Manion J.A., Dijks J.H.M., Mulder P. & Louw R.J.** « *Studies in gas-phase thermal hydrogenolysis. Part IV : chlorobenzene and o-dichlorobenzene* »
Rev. Trav. Chim. Pays-Bas, 1988, Vol. 107(6), p 434-439
- 77 - **Manion J.A. & Louw R.J.** « *Rates, products and mechanisms in the gas-phase hydrogenolysis of phenol between 922 and 1175 K.* »
J. Phys. Chem., 1989, Vol. 93, p 3563-3574
- 78 - **Markus M.W., Wuiki D. & Roth P.** « *Two channel thermal decomposition of CH₃* »
Symposium Int. Combustion, Proc. 1992, Vol. 24, p 581-588
- 79 - **Martinez A., Cooper C.D., Clausen C.A. & Geiger C.**, « *Kinetic Modeling of H₂O₂ Enhanced Incineration of Heptane and Chlorobenzene.* »
Waste Manage, 1995, Vol. 15(1), p 43-53
- 80 - **Mayer S.W., Schieler L. & Johnston H.S.** « *Combustion of high temperature rate constants for bimolecular reactions of combustion products.* »
Symposium Int. on Combustion, Proc. 1967, Vol. 11, p 837-844
- 81 - **Michael J.V., Kumaran S.S. & Su M.C.** « *Rate constants for CH₃+O₂ →CH₃O + O at high temperature and evidence for H₂CO + O₂ → H₂O + HO₂.* »
J. Phys. Chem.A, 1999, Vol. 103, p 5942-5943
- 82 - **Miller J.A. & Melius C.F.** « *Kinetic and thermodynamic issues in the formation aromatic compounds in flames of aliphatic fuels.* »
Comb. and Flame, 1992, Vol. 91, p 21-39

- 83 - **Miyoshi A., Matsui H. & Washida N.** « *Reaction of acetaldehyde and acetyl radical with atomic and molecular oxygen.* »
J. Phys. Chem., 1989, Vol. 93, p 5813
- 84 - **Marinov N.M. & Malte P.C.,** « *Ethylene oxidation in a well-stirred reactor* »
Int. J. Chem. Kinet., 1995, Vol. 27 p 957-986
- 85 - **Marinov N.M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Castaldi M.J. & Senkan S.M.** « *Modeling aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames* »
Combust.Sci. and Technol., 1996, Vol. 116 , 1-6 , p 211-287
- 86 - **Marinov N.M.** « *A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation.* »
Int. J. Chem. Kinet., 1999, Vol. 31, p 183-220
- 87 - **Melius C.F., Miller J.A., Evleth E.M.** « *Unimolecular reaction mechanisms involving C₃H₄, CAH₄, and C₆H₆ hydrocarbon species* »
Symp. Int. Combust. Proc. ,1992, Vol.24, p 621-628
- 88 - **Mudler P. & Louw R.** « *Vapour-phase chemistry of arenes. Part II. Autooxidation of chlorobenzene between 500-1100 K. Mechanism of formation of chlorophenols and phenol.* »
J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1986, Vol. ?, p 1541-1550

N

- 89 - **Naroznik M. & Niedzielski J.,** « *Propylene photolysis at 6.7 eV : calculation of the quantum yields for the secondary processes .* »
J. Photochem., 1986, Vol. 32, p 281

O

- 90 - **Olivella S., Solé A. & Garcia-Raso A.** « *Ab-initio calculations of the potential for the thermal decompositions of the phenoxy radical.* »
J. Phys. Chem., 1995, Vol. 99, p 10549-10556

- 91 - **Ondruschka B., Ziegler U. & Zimmermann G.** « *Zu möglichen umlagerungen zwischen isomeren C₃H₅-radikalen.* »
Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1986, Vol. 267, p 127

P

- 92 - **Peeters J. & Mahnen G.** « *Structure of Ethylene -Oxygen Flames Reaction Mechanism and Rate Constants of Elementary Reactions* »
Combustion Institute European Symposium, Academic Press London, 1973, Vol. 1, p 53-58
- 93 - **Pilgrim J.S., Mc Ilroy A. & Taatjes C.A.** « *Kinetics of Cl atoms reactions with methane, ethane and propane from 292 to 800 K.* »
J. Phys. Chem.A, 1997, Vol. 101, p 1873-1880

R

- 94 - **Rao V.S. & Skinner G.B.** « *Formation of D Atoms in the Pyrolysis of Toluene-d₈ behind Shock Waves . Kinetics of the Reaction C₇D₈ + H = C₇D₇H + D* »
J. Phys. Chem., 1984, Vol. 88, p 4362
- 95 - **Reid R.C. & Sherwood T.K.** « *The Properties of Gases and Liquids.* »
2nd Ed., Mc Graw-Hill, New-york, 1966
- 96 - **Rice O.K. & Ramsperger H.C.** « *Theories of unimolecular gas reactions at low pressures.* »
J. Am. Chem. Soc., 1927a, Vol. 49,, p 1617
- 97 - **Rice O.K. & Ramsperger H.C.** « *Theories of unimolecular gas reactions at low pressures.II.* »
J. Am. Chem. Soc., 1927b, Vol. 50,, p 617
- 98 - **Ritter E.R.** « . »
PhD Thesis, New jersey Institute of Technology, 1989
- 99 - **Ritter E.R., Bozzelli J.W. & Dean A.M.** « *Kinetic study on thermal decomposition of chlorobenzene in H₂.* »
J. Phys. Chem., 1990, Vol. 94, p 2493-3504

- 100 - **Ritter E.R. & Bozzelli J.W.** « *TH.E.R.M. : Thermodynamic properties Estimation for gas phase Radicals and Molecules.* »
Int. J. Chem. Kinet., 1991, Vol. 23,, p 767-778
- 101 - **Ritter E.R.** « *TH.E.R.M. : a computer code for estimating thermodynamic properties for species important combustion and reacting modeling.* »
J. Am. Chem. Inf. Comput. Sci., 1991, Vol. 31,, p 767-778
- 102 - **Ritter E.R. & Bozzelli J.W.** « *TH.E.R.M. : Thermo Estimation for Radicals and Molecules.* »
Revision 4.5., 1994,
- 103 - **Ritter E.R. & Bozzelli J.W.** « *Pathways to chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans from partial oxidation of chlorinated aromatics by OH radicals : thermodynamic and kinetic insights.* »
Comb. Sci. and Tech., 1994, Vol. 101, p 1513-1530
- 104 - **Rohsenow W.M. & Hartnett J.P.** « *Handbook of Heat Transfert* »
Mc Graw-Hill., 1973

S

- 105 - **Schwartz M., Marshall P., Berry R.J., Ehlers C.J. & Peterson G.A.** « *Computational study of the kinetics of hydrogen abstraction from fluoromethanes by the hydroxyl radical* »
J. Phys. Chem.A, 1998, Vol. 102, p 10074-10081
- 106 - **Seakins P.W., Robertson S.H., Pilling M.J., Slage I.R., Gmurczyk G.W., Bencoura A., Gutman D. & Tsang W.** « *Kinetics of the unimolecular decomposition of *i*-C₃H₇ : weak collision effects in helium, argon and nitrogen* »
J. Phys. Chem., 1993, Vol. 97, p 4450-4458
- 107 - **Senkan S.M. & Yildirim R.** « *Detailed chemical kinetic modeling of the pyrolysis and oxidative pyrolysis of C₂H₅Cl* »
24th Int. Symposium on Combustion, Proceeding of the Combustion Institute, 1992, p 749-756
- 108 - **Sidhu S. & Edwards P.** « *Rôle of phenoxy radicals in PCDD/F formation.* »
Int. J. Chem. Kinet., 2002, Vol. 34, p 531-541

- 109 - **Slage I.R., Sarzynski D. & Gutmann D.**, « *Kinetics of the reaction between methyl radicals and oxygen atoms between 294 and 900 K* »
J.Phys.Chem.1987, Vol. 91, p 4375
- 110 - **Slage I.R., Sarzynski D. , Gutmann D., Miller J.A. & Melius C.F.** « *Kinetics of the reaction between oxygen atom and ethyl radicals* »
J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1988, Vol. 84, p 491
- 111 - **Slage I.R., Bernhardt J.R., Gutman D., Hanning-Lee M.A. & Pilling M.J.** « *Kinetics of the Reaction between Oxygen atoms and allyl Radicals* »
J. Phys. Chem., 1990, Vol. 94, p 3652-3656

T

- 112 - **Tanzawa T. & Gardiner W.C.** « *Thermal decomposition of acetylene* »
Symposium Int. Combustion. Proc. 1978, Vol. 17, p 563-572
- 113 - **Thomson M.J., Lucas D., Koshland C.P., Sawyer R.F., Wu Y.-P. & Bozzelli J.W.**, « *An Experimental and Numerical Study of the High-Temperature Oxidation of 1,1,1-C₂H₃Cl₃* »
Comb. and Flame, 1994, Vol. 98, p 155-169
- 114 - **Timonen R.S., Ratajczak E., Gutman D., Wagner A.F.** « *The addition and dissociation reaction $H + CO = HCO$. 2. Experimental studies and comparison with theory* »
J. Phys. Chem., 1987, Vol. 91, p 5325
- 115 - **Troe J.** « *Predictive possibilities of unimolecular rate theory.* »
J. Phys. Chem., 1979, Vol. 83,, p 114-126
- 116 - **Tsang W.** « *Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds* »
J. Phys. Chem., Ref. Data 1986, Vol. 15, p 1087
- 117 - **Tsang W.** « *Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 2. Methanol* »
J. Phys. Chem., Ref. Data 1987, Vol. 16, p 471

- 118 - **Tsang W.** « *Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part V. Propane* »
J. Phys. Chem., Ref. Data 1991, Vol. 20, p 221-274
- 119 - **Tsang W. & Walker J.A.** « *Pyrolysis of 1,7-octadiene and the kinetic and thermodynamic stability of allyl and 4-pentenyl radicals* »
J. Phys. Chem., 1992, Vol. 96, p 8378-8384
- 120 - **Tsuboi T. & Hashimoto K.** « *Shock Tube study on homogeneous thermal oxidation of methanol.* »
Comb. and Flame, 1981, Vol. 42, p 61-100
- 121 - **Tully F.P.** « *Hydrogen-atom abstraction from alkenes by OH. Ethene and 1-butene* »
Chem. Phys. Lett., 1988, Vol. 143, p 510

V

- 122 - **Vandooren J. & Van Tiggelen P.J.** « *Reaction mechanisms of combustion in low pressure acetylene-oxygen flames* »
16th Symposium Int. Combustion, 1977, Vol. 16, p 1133-1144
- 123 - **Voisin D.** « *Cinétique chimique d'oxydation d'hydrocarbures et obtention d'un modèle pour la combustion du kérosène.* »
Thèse à l'Université d'Orléans, Novembre 1997

W

- 124 - **Warnatz J.** « *Rate coefficients in the C/H/O system.* »
Combustion Chemistry, Ed. W.C. Gardiner Jr., Springer-Verlag, N.Y. 197, 1984
- 125 - **Wallington T.J., Skewes L.M. & Siegl W.O.** « »
J. Photochem. Photobiol. A Chem. 1988, Vol. 45, p.167
- 126 - **Weber R. & Hagenmeier H.** « *Mechanism of the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from chlorophenols in gas phase reactions.* »
Chemosphere, 1999, Vol. 38, p 529-549

- 127 - **Weissman M. & Benson S.W.** « *Pyrolysis of methyl chloride, a pathway in the chlorine-catalysed polymerisation of methane.* »
Int. J. Chem. Kinet., 1984, Vol. 16, p 307
- 128 - **Westmoreland P.R.** « *Experimental and theoretical analysis of oxidation and growth chemistry in a fuel-rich flame* »
PhD Thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology
- 129 - **Wilk R.D., Cernansky N.P., Pitz W.J. & Westbrook C.K.** « *Propene oxidation at low and intermediate temperatures : a detailed chemical kinetic study* »
Comb. and Flame, 1989, Vol. 77, p 145-170

Y

- 130 - **Yang Y., Mulholland J.A. & Akki U.** « *Formation of furans by gas-phase reactions of chlorophenols.* »
27th Int. Symposium on Combustion, The Combustion Institute, 2000

Z

- 131 - **Zellner R. & Ewig F.** « *Computational study of the $CH_3 + O_2$ chain branching reaction* »
J. Phys. Chem., 1988, Vol. 92, p 2971
- 132 - **Zhang H.-Y. & McKinnon J.T.** « *Elementary reaction modeling of high temperature benzene combustion.* »
Comb. Sci. and Tech., 1995, Vol. 107, p 261-300
- 133 - **Zhong X. & Bozzelli J.W.** « *Thermochemical and kinetic analysis on the addition reactions of H, O, OH, and HO₂ with 1,3-cyclopentadiene.* »
Int. J. Chem. Kinet., 1997, Vol. 29, p 893-913
- 134 - **Zhong X. & Bozzelli J.W.** « *Thermochemical and kinetic analysis of the H, OH, HO₂, O and O₂ association reactions with cyclopentadienyl radical.* »
J. Phys. Chem., 1998, Vol. 102, p 3537-3555



MECANISME REACTIONNEL



FICHER DES ESPECES IMPLIQUEES

CHEMKIN INTERPRETER OUTPUT: CHEMKIN-II Version 3.9 Aug. 1994
DOUBLE PRECISION

```

-----
ELEMENTS  ATOMIC
CONSIDERED  WEIGHT
-----
    
```

```

1. CL   35.4530
2. C    12.0112
3. O    15.9994
4. N    14.0067
5. H     1.00797
-----
    
```

Warning...duplicate array element ignored...C2H5

SPECIES CONSIDERED	P H A S E	C H A R G E	MOLECULAR WEIGHT	TEMPERATURE		ELEMENT COUNT				
				LOW	HIGH	CL	C	O	N	H
1. CLPHOL(O	G	0	128.55915	300	5000	1	6	1	0	5
2. CO	G	0	28.01055	300	5000	0	1	1	0	0
3. CO2	G	0	44.00995	300	5000	0	1	2	0	0
4. H	G	0	1.00797	300	5000	0	0	0	0	1
5. HCL	G	0	36.46097	300	5000	1	0	0	0	1
6. H2	G	0	2.01594	300	5000	0	0	0	0	2
7. H2O	G	0	18.01534	300	5000	0	0	1	0	2
8. H2O2	G	0	34.01474	300	5000	0	0	2	0	2
9. O	G	0	15.99940	300	5000	0	0	1	0	0
10. OH	G	0	17.00737	300	5000	0	0	1	0	1
11. HO2	G	0	33.00677	300	5000	0	0	2	0	1
12. O2	G	0	31.99880	300	5000	0	0	2	0	0
13. N2	G	0	28.01340	300	5000	0	0	0	2	0
14. CL	G	0	35.45300	300	5000	1	0	0	0	0
15. CL2	G	0	70.90600	300	5000	2	0	0	0	0
16. CLO	G	0	51.45240	300	5000	1	0	1	0	0
17. HOCL	G	0	52.46037	300	5000	1	0	1	0	1
18. CHCLO	G	0	64.47152	300	5000	1	1	1	0	1
19. CH2	G	0	14.02709	300	5000	0	1	0	0	2
20. CH3	G	0	15.03506	300	5000	0	1	0	0	3
21. CH4	G	0	16.04303	300	5000	0	1	0	0	4
22. CH2CL	G	0	49.48009	300	5000	1	1	0	0	2
23. SCH2	G	0	14.02709	300	5000	0	1	0	0	2
24. HCO	G	0	29.01852	300	5000	0	1	1	0	1
25. CH2O	G	0	30.02649	300	5000	0	1	1	0	2
26. CH2OH	G	0	31.03446	300	5000	0	1	1	0	3
27. CH3O	G	0	31.03446	300	5000	0	1	1	0	3
28. CH3OH	G	0	32.04243	300	5000	0	1	1	0	4

29. CHCL	G	0	48.47212	300	5000	1	1	0	0	1
30. CH	G	0	13.01912	300	5000	0	1	0	0	1
31. C2H	G	0	25.03027	300	5000	0	2	0	0	1
32. C2	G	0	24.02230	300	5000	0	2	0	0	0
33. SC3H5	G	0	41.07330	300	5000	0	3	0	0	5
34. C2H3O	G	0	43.04561	300	5000	0	2	1	0	3
35. C2H5	G	0	29.06215	300	5000	0	2	0	0	5
36. C2H6	G	0	30.07012	300	5000	0	2	0	0	6
37. C3H4OH	G	0	57.07270	300	5000	0	3	1	0	5
38. TC3H5	G	0	41.07330	300	5000	0	3	0	0	5
39. C4H	G	0	49.05257	300	5000	0	4	0	0	1
40. NC4H3	G	0	51.06851	300	5000	0	4	0	0	3
41. C2O	G	0	40.02170	300	5000	0	2	1	0	0
42. C2CL	G	0	59.47530	300	5000	1	2	0	0	0
43. HCCO	G	0	41.02967	300	5000	0	2	1	0	1
44. C2H4CL	G	0	63.50718	300	5000	1	2	0	0	4
45. C2H5CL	G	0	64.51515	300	5000	1	2	0	0	5
46. C2H2	G	0	26.03824	300	5000	0	2	0	0	2
47. C2H3	G	0	27.04621	300	5000	0	2	0	0	3
48. C2H4	G	0	28.05418	300	5000	0	2	0	0	4
49. C2H4O	G	0	44.05358	300	5000	0	2	1	0	4
50. IC3H7	G	0	43.08924	300	5000	0	3	0	0	7
51. CH2CLO	G	0	65.47949	300	5000	1	1	1	0	2
52. HCO2	G	0	45.01792	300	5000	0	1	2	0	1
53. CHOCHO	G	0	58.03704	300	5000	0	2	2	0	2
54. CHCCL	G	0	60.48327	300	5000	1	2	0	0	1
55. CH2CCL	G	0	61.49124	300	5000	1	2	0	0	2
56. CHCLCH	G	0	61.49124	300	5000	1	2	0	0	2
57. HCCOH	G	0	42.03764	300	5000	0	2	1	0	2
58. CH2CO	G	0	42.03764	300	5000	0	2	1	0	2
59. CH3CO	G	0	43.04561	300	5000	0	2	1	0	3
60. CH3HCO	G	0	44.05358	300	5000	0	2	1	0	4
61. CH2HCO	G	0	43.04561	300	5000	0	2	1	0	3
62. CHOCO	G	0	57.02907	300	5000	0	2	2	0	1
63. C3H2CLO	G	0	89.50179	300	5000	1	3	1	0	2
64. C3H3	G	0	39.05736	300	5000	0	3	0	0	3
65. AC3H4	G	0	40.06533	300	5000	0	3	0	0	4
66. PC3H4	G	0	40.06533	300	5000	0	3	0	0	4
67. AC3H5	G	0	41.07330	300	5000	0	3	0	0	5
68. C3H6	G	0	42.08127	300	5000	0	3	0	0	6
69. C3H3O	G	0	55.05676	300	5000	0	3	1	0	3
70. C3H4O	G	0	56.06473	300	5000	0	3	1	0	4
71. ACROL	G	0	56.06473	300	5000	0	3	1	0	4
72. C2H3CO	G	0	55.05676	300	5000	0	3	1	0	3
73. C3H3CO	G	0	67.06791	300	5000	0	4	1	0	3
74. C4H2	G	0	50.06054	300	5000	0	4	0	0	2
75. IC4H3	G	0	51.06851	300	5000	0	4	0	0	3
76. C4H4	G	0	52.07648	300	5000	0	4	0	0	4
77. NC4H5	G	0	53.08445	300	5000	0	4	0	0	5
78. IC4H5	G	0	53.08445	300	5000	0	4	0	0	5
79. C4H2CL	G	0	85.51354	300	5000	1	4	0	0	2
80. C4H6	G	0	54.09242	300	5000	0	4	0	0	6
81. C4H4CL	G	0	87.52948	300	5000	1	4	0	0	4
82. C4H3CL	G	0	86.52151	300	5000	1	4	0	0	3
83. CLC4H	G	0	84.50557	300	5000	1	4	0	0	1
84. COCL	G	0	63.46355	300	5000	1	1	1	0	0

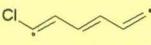
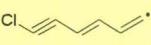
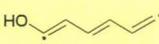
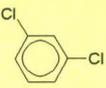
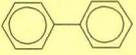
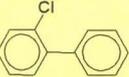
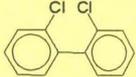
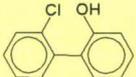
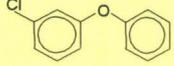
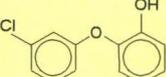
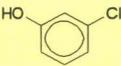
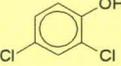
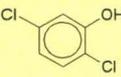
85. C5H5(CY)	G	0	65.09560	300	5000	0 5 0 0 5
86. C5H6(CY)	G	0	66.10357	300	5000	0 5 0 0 6
87. C5H3CL2(C	G	0	133.98566	300	5000	2 5 0 0 3
88. C5H2CL3(C	G	0	168.43069	300	5000	3 5 0 0 2
89. C5H5O(13	G	0	81.09500	300	5000	0 5 1 0 5
90. C5H4OH	G	0	81.09500	300	5000	0 5 1 0 5
91. C5H5CL(CY	G	0	100.54860	300	5000	1 5 0 0 5
92. C5H3CLOH	G	0	115.54003	300	5000	1 5 1 0 4
93. C5H3CLO	G	0	114.53206	300	5000	1 5 1 0 3
94. C6H5(CY)	G	0	77.10675	300	5000	0 6 0 0 5
95. C6H6(CY)	G	0	78.11472	300	5000	0 6 0 0 6
96. C5H4O	G	0	80.08703	300	5000	0 5 1 0 4
97. C5H5OH	G	0	82.10297	300	5000	0 5 1 0 6
98. C5H3O	G	0	79.07906	300	5000	0 5 1 0 3
99. C6H5CL	G	0	112.55975	300	5000	1 6 0 0 5
100. C6H5CL(L)	G	0	112.55975	300	5000	1 6 0 0 5
101. C6H4CL	G	0	111.55178	300	5000	1 6 0 0 4
102. C6H4CL(L)	G	0	111.55178	300	5000	1 6 0 0 4
103. C5H4CL(CY	G	0	99.54063	300	5000	1 5 0 0 4
104. C5H4CLO()	G	0	115.54003	300	5000	1 5 1 0 4
105. C6H5OH	G	0	94.11412	300	5000	0 6 1 0 6
106. C6H5O	G	0	93.10615	300	5000	0 6 1 0 5
107. C6H5OH(L)	G	0	94.11412	300	5000	0 6 1 0 6
108. C6H4OH	G	0	93.10615	300	5000	0 6 1 0 5
109. C6H4CL2(O	G	0	147.00478	300	5000	2 6 0 0 4
110. C6H4CL2(M	G	0	147.00478	300	5000	2 6 0 0 4
111. C6H4CL2(P	G	0	147.00478	300	5000	2 6 0 0 4
112. PHPH	G	0	154.21350	300	5000	0 12 0 0 10
113. PHPHCL	G	0	188.65853	300	5000	1 12 0 0 9
114. PHCLPHCL	G	0	223.10356	300	5000	2 12 0 0 8
115. PHOHPHCL	G	0	204.65793	300	5000	1 12 1 0 9
116. PHOPHCL	G	0	204.65793	300	5000	1 12 1 0 9
117. PHOHOPHCL	G	0	220.65733	300	5000	1 12 2 0 9
118. CLPHOL(M	G	0	128.55915	300	5000	1 6 1 0 5
119. CLPHOL(P	G	0	128.55915	300	5000	1 6 1 0 5
120. C6H3CLOH	G	0	127.55118	300	5000	1 6 1 0 4
121. HQUON	G	0	110.11352	300	5000	0 6 2 0 6
122. D23CLPHOL	G	0	163.00418	300	5000	2 6 1 0 4
123. D24CLPHOL	G	0	163.00418	300	5000	2 6 1 0 4
124. D25CLPHOL	G	0	163.00418	300	5000	2 6 1 0 4
125. D26CLPHOL	G	0	163.00418	300	5000	2 6 1 0 4
126. D35CLPHOL	G	0	163.00418	300	5000	2 6 1 0 4
127. T246CLPHO	G	0	197.44921	300	5000	3 6 1 0 3
128. D24CLPHOX	G	0	161.99621	300	5000	2 6 1 0 3
129. D34CLPHOX	G	0	161.99621	300	5000	2 6 1 0 3
130. D26CLPHOX	G	0	161.99621	300	5000	2 6 1 0 3
131. D35CLPHOX	G	0	161.99621	300	5000	2 6 1 0 3
132. T246PHOXY	G	0	196.44124	300	5000	3 6 1 0 2
133. D25CLPHOX	G	0	161.99621	300	5000	2 6 1 0 3
134. M2CLHQUON	G	0	144.55855	300	5000	1 6 2 0 5
135. M2CLHQUOX	G	0	143.55058	300	5000	1 6 2 0 4
136. DBZD	G	0	184.19636	300	5000	0 12 2 0 8
137. DBZF	G	0	168.19696	300	5000	0 12 1 0 8
138. C3H2	G	0	38.04939	300	5000	0 3 0 0 2
139. HQUOX	G	0	109.10555	300	5000	0 6 2 0 5
140. CH2CHOH	G	0	44.05358	300	5000	0 2 1 0 4

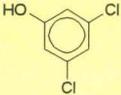
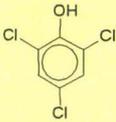
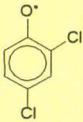
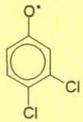
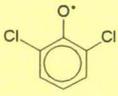
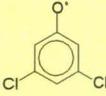
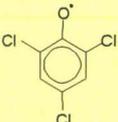
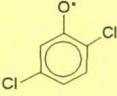
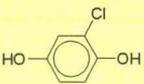
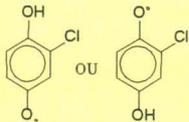
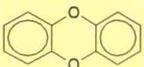
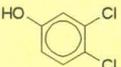
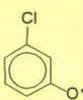
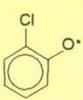
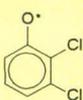
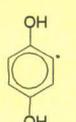
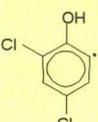
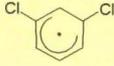
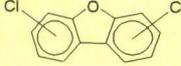
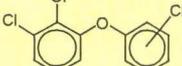
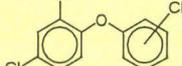
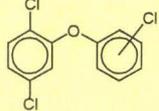
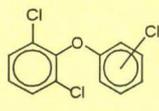
141. C2H3CL	G	0	62.49921	300	5000	1	2	0	0	3
142. H2C4O	G	0	66.05994	300	5000	0	4	1	0	2
143. C3H6O	G	0	58.08067	300	5000	0	3	1	0	6
144. D34CLPHOL	G	0	163.00418	300	5000	2	6	1	0	4
145. CLPHOXY(M)	G	0	127.55118	300	5000	1	6	1	0	4
146. CLPHOXY(P)	G	0	127.55118	300	5000	1	6	1	0	4
147. CLPHOXY(O)	G	0	127.55118	300	5000	1	6	1	0	4
148. C*CCLO	G	0	77.49064	300	5000	1	2	1	0	2
149. CLC*OQ	G	0	95.46235	300	5000	1	1	3	0	0
150. D23CLPHOX	G	0	161.99621	300	5000	2	6	1	0	3
151. C6H3CL2(O)	G	0	145.99681	300	5000	2	6	0	0	3
152. C6H3OHOH	G	0	109.10555	300	5000	0	6	2	0	5
153. T24PHOL	G	0	161.99621	300	5000	2	6	1	0	3
154. C4H4O(DE)	G	0	68.07588	300	5000	0	4	1	0	4
155. C6H3CL2(M)	G	0	145.99681	300	5000	2	6	0	0	3
156. C6H3CL2(P)	G	0	145.99681	300	5000	2	6	0	0	3
157. CL2DBZF	G	0	237.08702	300	5000	2	12	1	0	6
158. PH2CL3O23	G	0	273.54799	300	5000	3	12	1	0	7
159. PH2CL3O24	G	0	273.54799	300	5000	3	12	1	0	7
160. PH2CL3O25	G	0	273.54799	300	5000	3	12	1	0	7
161. PH2CL3O26	G	0	273.54799	300	5000	3	12	1	0	7

NOMS ET FORMULES DE QUELQUES ESPECES

Pour faciliter la compréhension du mécanisme, nous avons défini les structures de certaines des espèces impliquées.

NB : les liaisons C-H ne sont pas représentées.

33- SC3H5 	38- TC3H5 	40- NC4H3 	65- AC3H4 	66- PC3H4 
67- AC3H5 	71- ACROL 	75- IC4H3 	77- NC4H5 	78- IC4H5 
85- C5H5(CY) 	86- C5H6(CY) 	87- C5H3CL2(C) 	88- C5H2CL3(C) 	89- C5H5O(13) 
90- C5H4OH 	91- C5H5CL(CY) 	92- C5H3CLOH 	93- C5H3CLO 	94- C6H5(CY) 
95 - C6H6(CY) 	96- C5H4O 	97- C5H5OH 	98- C5H3O 	99- C6H5CL 
100- C6H5CL(L) 	101- C6H4CL 	102- C6H4CL(L) 	103- C5H4CL(CY) 	104- C5H4CLO 
105- C6H5OH 	106- C6H5O 	107- C6H5OH(L) 	108- C6H4OH 	1093- C6H4CL2(O) 
110- C6H4CL2(M) 	111- C6H4CL2(P) 	112- PPHP 	113- PPHPCL 	114- PHCLPHCL 
115- PHOHPHCL 	116- PHOPHCL 	117- PHOHOPHCL 	118- CLPHOL(M) 	119- CLPHOL(P) 
120- C6H3CLOH 	121- HQUON 	122- D23CLPHOL 	123- D24CLPHOL 	124- D25CLPHOL 

125- D26CLPHOL 	126- D35CLPHOL 	127- T246CLPHO 	128- D24CLPHOX 	129- D34CLPHOX 
130- D26CLPHOX 	131- D35CLPHOX 	132- T246PHOXY 	133- D25CLPHOX 	134- M2CLHQUON 
135- M2CLHQUOX 	136- DBZD 	137- DBZF 	139- HQUOX 	144- D34CLPHOL 
145- CLPHOXY(M) 	146- CLPHOXY(P) 	147- CLPHOXY(O) 	148- C*CCLO 	149- CLC*OQ 
150- D23CLPHOX 	151- C6H3CL2(O) 	152- C6H3OH(OH) 	153- T24PHOL 	154- C4H4O(DE) 
155- C6H3CL2(M) 	156- C6H3CL2(P) 	157- CL2DBZF 	158- PH2CL3O23 	159- PH2CL3O24 
160- PH2CL3O25 	161- PH2CL3O26 			

MECANISME REACTIONNEL

REACTIONS CONSIDERED	A	b	E	
1. CLPHOL(O=C6H4OH+CL	1.30E+14	0.3	89320	ce travail
2. CLPHOL(O=CLPHOXY(O+H	2.30E+14	0.4	84360	ce travail
3. CLPHOL(O=C6H4CL+OH	2.60E+14	0.4	102800	ce travail
4. CLPHOL(O+H=C6H5CL+OH	2.21E+40	-7.4	34590	ce travail
5. CLPHOL(O+H=C6H5OH+CL	7.42E+14	-0.5	8660	ce travail
6. CLPHOL(O+H=C6H4OH+HCL	2.00E+13	0	6450	ce travail
7. CLPHOL(O+H=CLPHOXY(O+H2	1.15E+14	0	12400	ce travail
8. CLPHOL(O+H=C6H3CLOH+H2	2.00E+13	0	18600	ce travail
9. CLPHOL(O+OH=CLPHOXY(O+H2O	2.95E+06	2	-1312	ce travail
10. CLPHOL(O+OH=C6H3CLOH+H2O	4.20E+12	0	4490	ce travail
11. CLPHOL(O+OH=M2CLHQUON+H	5.24E+13	-7.4	25400	ce travail
12. CLPHOL(O+O=CLPHOXY(O+OH	2.81E+13	0	7352	ce travail
13. CLPHOL(O+O=C6H3CLOH+OH	2.00E+11	0	0	ce travail
14. CLPHOL(O+HO2=CLPHOXY(O+H2O2	3.00E+13	0	16000	ce travail
15. CLPHOL(O+HO2=C6H3CLOH+H2O2	5.50E+12	0	28840	ce travail
16. CLPHOL(O+CL=CLPHOXY(O+HCL	3.00E+13	0	16000	ce travail
17. CLPHOL(O+CL=C6H3CLOH+HCL	3.00E+12	0	12800	ce travail
18. CLPHOL(O+CL=C6H4CL2(O+OH	1.78E+28	-4.2	35940	ce travail
19. CLPHOL(O+CL=D23CLPHOL+H	2.00E+11	0.4	20000	ce travail
20. CLPHOL(O+CL=D24CLPHOL+H	6.10E+13	-0.3	22510	ce travail
21. CLPHOL(O+CL=D25CLPHOL+H	2.09E+12	-0.1	18840	ce travail
22. CLPHOL(O+CL=D26CLPHOL+H	6.00E-29	12.1	14840	ce travail
23. CLPHOL(O+O2=CLPHOXY(O+HO2	3.00E+13	0	38000	ce travail
24. CLPHOL(O+O2=C6H3CLOH+HO2	6.30E+13	0	60000	ce travail
25. CLPHOL(O+CLPHOL(O=PHOHOPHCL+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
26. CLPHOL(O+C6H5CL=PHOPHCL+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
27. CLPHOL(M=C6H4OH+CL	3.00E+15	0	90800	ce travail
28. CLPHOL(M=CLPHOXY(M+H	6.70E+15	0	85900	ce travail
29. CLPHOL(M=C6H4CL+OH	5.90E+15	0	104300	ce travail
30. CLPHOL(M+H=C6H4OH+HCL	1.00E+13	0	11300	ce travail
31. CLPHOL(M+H=CLPHOXY(M+H2	1.15E+14	0	12400	ce travail
32. CLPHOL(M+OH=CLPHOXY(M+H2O	2.95E+06	2	-1312	ce travail
33. CLPHOL(M+O=CLPHOXY(M+OH	2.81E+13	0	7352	ce travail
34. CLPHOL(M+HO2=CLPHOXY(M+H2O2	3.00E+13	0	16000	ce travail
35. CLPHOL(M+CL=C6H4CL2(M+OH	4.10E+25	-3.3	44450	ce travail
36. CLPHOL(M+CL=D23CLPHOL+H	1.14E+11	0.5	33190	ce travail
37. CLPHOL(M+CL=D35CLPHOL+H	2.40E+11	0.3	18280	ce travail
38. CLPHOL(M+CL=D34CLPHOL+H	1.70E+11	0.4	21750	ce travail
39. CLPHOL(M+O2=CLPHOXY(M+HO2	3.00E+13	0	38000	ce travail
40. CLPHOL(P=C6H4OH+CL	3.00E+15	0	90800	ce travail
41. CLPHOL(P=CLPHOXY(P+H	6.70E+15	0	85900	ce travail
42. CLPHOL(P=C6H4CL+OH	5.90E+15	0	104300	ce travail
43. CLPHOL(P+H=C6H4OH+HCL	1.00E+13	0	11300	ce travail
44. CLPHOL(P+H=CLPHOXY(P+H2	1.15E+14	0	12400	ce travail
45. CLPHOL(P+OH=CLPHOXY(P+H2O	2.95E+06	2	-1312	ce travail
46. CLPHOL(P+OH=HQUON+CL	3.20E+13	0	12100	ce travail
47. CLPHOL(P+O=CLPHOXY(P+OH	2.81E+13	0	7352	ce travail
48. CLPHOL(P+HO2=CLPHOXY(P+H2O2	3.00E+13	0	16000	ce travail
49. CLPHOL(P+CL=CLPHOXY(P+HCL	3.00E+13	0	16000	ce travail

CHAPITRE IV. Modélisation de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse – Mécanisme réactionnel.

50. CLPHOL(P+CL=C6H4CL2(P+OH	3.28E+15	-0.6	34580	ce travail
51. CLPHOL(P+CL=D34CLPHOL+H	2.77E+11	0.5	20200	ce travail
52. CLPHOL(P+CL=D24CLPHOL+H	4.41E-37	14.4	6810	ce travail
53. CLPHOL(P+O2=CLPHOXY(P+HO2	3.00E+13	0	38000	ce travail
54. D23CLPHOL=D23CLPHOX+H	6.70E+15	0	85500	ce travail
55. D23CLPHOL+H=C6H3CLOH+HCL	2.00E+13	0	11300	ce travail
56. D23CLPHOL+H=D23CLPHOX+H2	1.15E+14	0	12400	ce travail
57. D23CLPHOL+OH=D23CLPHOX+H2O	2.95E+06	2	-1312	ce travail
58. D23CLPHOL+O=D23CLPHOX+OH	2.00E+13	0	7350	ce travail
59. D23CLPHOL+HO2=D23CLPHOX+H2O2	3.00E+13	0	16000	ce travail
60. D23CLPHOL+CL=D23CLPHOX+HCL	3.00E+13	0	16000	ce travail
61. D23CLPHOL+O2=D23CLPHOX+HO2	3.00E+13	0	38000	ce travail
62. D23CLPHOL+C6H4CL2(O=PH2CL3O23+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
63. D23CLPHOL+C6H4CL2(M=PH2CL3O23+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
64. D23CLPHOL+C6H4CL2(P=PH2CL3O23+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
65. D24CLPHOL=D24CLPHOX+H	6.70E+15	0	85500	ce travail
66. D24CLPHOL+H=D24CLPHOX+H2	1.15E+14	0	12400	ce travail
67. D24CLPHOL+H=C6H3CLOH+HCL	2.00E+13	0	11300	ce travail
68. D24CLPHOL+OH=D24CLPHOX+H2O	2.95E+06	2	-1312	ce travail
69. D24CLPHOL+O=D24CLPHOX+OH	2.00E+13	0	7350	ce travail
70. D24CLPHOL+HO2=D24CLPHOX+H2O2	3.00E+13	0	16000	ce travail
71. D24CLPHOL+CL=D24CLPHOX+HCL	3.00E+13	0	16000	ce travail
72. D24CLPHOL+CL=T246CLPHO+H	1.81E+23	-3.1	37700	ce travail
73. D24CLPHOL+O2=D24CLPHOX+HO2	3.00E+13	0	37880	ce travail
74. D24CLPHOL+C6H4CL2(O=PH2CL3O24+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
75. D24CLPHOL+C6H4CL2(M=PH2CL3O24+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
76. D24CLPHOL+C6H4CL2(P=PH2CL3O24+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
77. D25CLPHOL=D25CLPHOX+H	6.70E+15	0	85500	ce travail
78. D25CLPHOL+H=D25CLPHOX+H2	1.15E+14	0	12400	ce travail
79. D25CLPHOL+H=C6H3CLOH+HCL	2.00E+13	0	11300	ce travail
80. D25CLPHOL+H=CLPHOL(M+CL	4.60E+13	-0.1	7750	ce travail
81. D25CLPHOL+OH=D25CLPHOX+H2O	2.95E+06	2	-1312	ce travail
82. D25CLPHOL+O=D25CLPHOX+OH	2.00E+13	0	7350	ce travail
83. D25CLPHOL+HO2=D25CLPHOX+H2O2	3.00E+13	0	16000	ce travail
84. D25CLPHOL+CL=D25CLPHOX+HCL	3.00E+13	0	16000	ce travail
85. D25CLPHOL+O2=D25CLPHOX+HO2	3.00E+13	0	37875	ce travail
86. D25CLPHOL+C6H4CL2(O=PH2CL3O25+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
87. D25CLPHOL+C6H4CL2(M=PH2CL3O25+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
88. D25CLPHOL+C6H4CL2(P=PH2CL3O25+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
89. D26CLPHOL=D26CLPHOX+H	6.70E+15	0	85500	ce travail
90. D26CLPHOL+H=D26CLPHOX+H2	1.15E+14	0	12400	ce travail
91. D26CLPHOL+H=C6H3CLOH+HCL	2.00E+13	0	11300	ce travail
92. D26CLPHOL+OH=D26CLPHOX+H2O	2.95E+06	2	-1312	ce travail
93. D26CLPHOL+O=D26CLPHOX+OH	2.80E+13	0	7350	ce travail
94. D26CLPHOL+HO2=D26CLPHOX+H2O2	3.00E+13	0	16000	ce travail
95. D26CLPHOL+CL=D26CLPHOX+HCL	3.00E+13	0	16000	ce travail
96. D26CLPHOL+CL=T246CLPHO+H	2.36E+22	-2.8	37030	ce travail
97. D26CLPHOL+O2=D26CLPHOX+HO2	3.00E+13	0	37900	ce travail
98. D26CLPHOL+C6H4CL2(O=PH2CL3O26+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
99. D26CLPHOL+C6H4CL2(M=PH2CL3O26+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
100. D26CLPHOL+C6H4CL2(P=PH2CL3O26+HCL	2.00E+07	1	23500	ce travail
101. D34CLPHOL=D34CLPHOX+H	6.70E+15	0	85500	ce travail
102. D34CLPHOL+H=D34CLPHOX+H2	1.15E+14	0	12400	ce travail
103. D34CLPHOL+H=C6H3CLOH+HCL	2.00E+13	0	11300	ce travail
104. D34CLPHOL+OH=D34CLPHOX+H2O	2.95E+06	2	-1312	ce travail
105. D34CLPHOL+O=D34CLPHOX+OH	2.80E+13	0	7350	ce travail

106.	D34CLPHOL+HO2=D34CLPHOX+H2O2	3.00E+13	0	16000	ce travail
107.	D34CLPHOL+CL=D34CLPHOX+HCL	3.00E+13	0	16000	ce travail
108.	D34CLPHOL+O2=D34CLPHOX+HO2	3.00E+13	0	37880	ce travail
109.	D35CLPHOL=D35CLPHOX+H	6.70E+15	0	85500	ce travail
110.	D35CLPHOL+H=D35CLPHOX+H2	1.15E+14	0	12400	ce travail
111.	D35CLPHOL+H=C6H3CLOH+HCL	2.00E+13	0	11300	ce travail
112.	D35CLPHOL+OH=D35CLPHOX+H2O	2.95E+06	2	-1312	ce travail
113.	D35CLPHOL+O=D35CLPHOX+OH	2.80E+13	0	7350	ce travail
114.	D35CLPHOL+HO2=D35CLPHOX+H2O2	3.00E+13	0	16000	ce travail
115.	D35CLPHOL+CL=D35CLPHOX+HCL	3.00E+13	0	16000	ce travail
116.	D35CLPHOL+O2=D35CLPHOX+HO2	3.00E+13	0	37875	ce travail
117.	T246CLPHO=T246PHOXY+H	6.70E+15	0	85900	ce travail
118.	T246CLPHO=T24PHOL+CL	9.00E+15	0	90800	ce travail
119.	T246CLPHO+H=T246PHOXY+H2	1.15E+14	0	12400	ce travail
120.	T246CLPHO+OH=T246PHOXY+H2O	2.95E+06	2	-1312	ce travail
121.	T246CLPHO+O=T246PHOXY+OH	2.80E+13	0	7350	ce travail
122.	T246CLPHO+HO2=T246PHOXY+H2O2	3.00E+13	0	16000	ce travail
123.	T246CLPHO+CL=T246PHOXY+HCL	3.00E+13	0	16000	ce travail
124.	T246CLPHO+O2=T246PHOXY+HO2	2.00E+13	0	38720	ce travail
125.	M2CLHQUN=M2CLHQUOX+H	1.30E+16	0	85900	ce travail
126.	M2CLHQUN=C6H3OHOH+CL	3.00E+15	0	90800	ce travail
127.	M2CLHQUN+H=CLPHOL(M+OH)	1.80E+16	-0.9	9550	ce travail
128.	M2CLHQUN+H=HQUN+CL	2.50E+13	-0.1	7650	ce travail
129.	M2CLHQUN+H=M2CLHQUOX+H2	2.30E+14	0	12400	ce travail
130.	M2CLHQUN+OH=M2CLHQUOX+H2O	5.80E+06	2	-1312	ce travail
131.	M2CLHQUN+O=M2CLHQUOX+OH	5.60E+13	0	7350	ce travail
132.	M2CLHQUN+CL=D34CLPHOL+OH	2.00E+38	-7.2	36900	ce travail
133.	M2CLHQUN+CL=D24CLPHOL+OH	3.30E+25	-3.5	37600	ce travail
134.	M2CLHQUN+CL=M2CLHQUOX+HCL	6.00E+13	0	1600	ce travail
135.	M2CLHQUN+O2=M2CLHQUOX+HO2	6.00E+13	0	38000	ce travail
136.	HQUON=HQUOX+H	1.30E+16	0	85900	ce travail
137.	HQUON+H=HQUOX+H2	2.30E+14	0	12400	ce travail
138.	HQUON+OH=HQUOX+H2O	5.80E+06	2	-1312	ce travail
139.	HQUON+O=HQUOX+OH	5.60E+13	0	7350	ce travail
140.	HQUON+CL=HQUOX+HCL	6.00E+13	0	1600	ce travail
141.	HQUON+HO2=HQUOX+H2O2	6.00E+13	0	15000	ce travail
142.	HQUON+O2=HQUOX+HO2	4.00E+13	0	38000	ce travail
143.	C6H5CL=C6H5(CY)+CL	3.00E+15	0	95500	Ritter 90
144.	C6H5CL=C6H4CL+H	1.30E+16	0	110500	Ritter 90
145.	C6H5CL+H=C6H5(CY)+HCL	2.00E+13	0	6450	Higgins 01
146.	C6H5CL+H=C6H6(CY)+CL	1.50E+13	0	7500	Ritter 90
147.	C6H5CL+H=C6H4CL+H2	1.00E+13	0	12000	ce travail
148.	C6H5CL+OH=C6H5OH+CL	3.54E+09	1	7906	ce travail
149.	C6H5CL+OH=C6H4CL+H2O	4.20E+12	0	4490	ce travail
150.	C6H5CL+OH=CLPHOL(P+H)	9.70E+33	-6.1	22010	ce travail
151.	C6H5CL+OH=CLPHOL(M+H)	3.17E+34	-6.3	19470	ce travail
152.	C6H5CL+O=C6H5(CY)+CLO	1.00E+08	2	37600	Higgins 01
153.	C6H5CL+O=C6H4CL+OH	2.40E+13	0	4670	Leidreter 89
154.	C6H5CL+O=CLPHOXY(O+H)	8.40E+12	0	4760	Higgins 01
155.	C6H5CL+O=CLPHOXY(M+H)	8.40E+12	0	4760	Higgins 01
156.	C6H5CL+O=CLPHOXY(P+H)	4.20E+12	0	4760	Higgins 01
157.	C6H5CL+CL=C6H4CL+HCL	3.00E+12	0	12800	Ritter 90
158.	C6H5CL+CL=C6H4CL2(O+H)	3.00E+11	0.4	26140	ce travail
159.	C6H5CL+CL=C6H4CL2(M+H)	3.38E+11	0.4	25210	ce travail
160.	C6H5CL+CL=C6H4CL2(P+H)	9.04E+11	0.3	24640	ce travail
161.	C6H5CL+HO2=C6H4CL+H2O2	5.48E+12	0	28840	ce travail

162.	C6H5CL+HO2=C6H5O+OH+CL	2.10E+13	0	12450	Martinez 95
163.	C6H5CL+O2=C6H4CL+HO2	6.30E+13	0	60000	ce travail
164.	C6H5CL+C6H5(CY)=PHPH+CL	2.60E+12	-0.1	4500	Ritter 90
165.	C6H5CL+C6H5(CY)=PHPHCL+H	4.50E+49	-10.7	33300	Ritter 90
166.	C6H5CL=C6H5CL(L)	3.16E+13	0	55200	Ritter 90
167.	C6H5CL(L)=2C2H2+CHCCL	3.98E+62	-14.7	57500	ce travail
168.	C6H4CL2(O+H=C6H3CL2(O+H2	2.00E+13	0	18600	ce travail
169.	C6H4CL2(O+OH=C6H3CL2(O+H2O	1.40E+13	0	4490	ce travail
170.	C6H4CL2(O+OH=D23CLPHOL+H	2.30E+30	-5.1	24450	ce travail
171.	C6H4CL2(O+OH=D34CLPHOL+H	7.30E+36	-7	18350	ce travail
172.	C6H4CL2(O+O=C6H3CL2(O+OH	2.00E+11	0	0	ce travail
173.	C6H4CL2(O+CL=C6H3CL2(O+HCL	3.00E+12	0	12800	ce travail
174.	C6H4CL2(O+O2=C6H3CL2(O+HO2	6.30E+13	0	60000	ce travail
175.	C6H4CL2(M+H=C6H3CL2(M+H2	2.00E+13	0	18600	ce travail
176.	C6H4CL2(M+OH=C6H3CL2(M+H2O	4.00E+12	0	4490	ce travail
178.	C6H4CL2(M+O=C6H3CL2(M+OH	2.00E+11	0	0	ce travail
178.	C6H4CL2(M+CL=C6H3CL2(M+HCL	3.00E+12	0	12800	ce travail
179.	C6H4CL2(M+O2=C6H3CL2(M+HO2	6.30E+13	0	60000	ce travail
180.	C6H4CL2(P+H=C6H3CL2(P+H2	2.00E+13	0	18600	ce travail
181.	C6H4CL2(P+OH=C6H3CL2(P+H2O	4.20E+12	0	4490	ce travail
182.	C6H4CL2(P+O=C6H3CL2(P+OH	2.00E+11	0	0	ce travail
183.	C6H4CL2(P+CL=C6H3CL2(P+HCL	3.00E+12	0	12800	ce travail
184.	C6H4CL2(P+O2=C6H3CL2(P+HO2	6.30E+13	0	60000	ce travail
185.	C6H5OH=C6H5(CY)+OH	3.00E+15	0	109200	ce travail
186.	C6H5OH=C6H4OH+H	1.30E+16	0	111900	ce travail
187.	C6H5OH=C6H5O+H	2.67E+16	0	88830	Lovell 89
188.	C6H5OH=CO+C5H6(CY)	4.34E+11	0	62900	Bruinsma 88
189.	C6H5OH+H=C6H6(CY)+OH	2.21E+13	0	7910	Emdee 92
190.	C6H5OH+H=C6H5O+H2	1.15E+14	0	12400	Emdee 92
191.	C6H5OH+H=C6H4OH+H2	2.00E+13	0	18600	ce travail
192.	C6H5OH+OH=C6H5O+H2O	2.95E+06	2	-1312	Knispel 90
193.	C6H5OH+OH=C6H4OH+H2O	4.20E+12	0	4490	ce travail
194.	C6H5OH+OH=HQUN+H	1.71E+33	-6.1	25500	ce travail
195.	C6H5OH+O=C6H5O+OH	2.81E+13	0	7352	Emdee 92
196.	C6H5OH+O=C6H4OH+OH	2.00E+11	0	0	ce travail
197.	C6H5OH+HO2=C6H5O+H2O2	3.00E+13	0	15000	Zhang 95
198.	C6H5OH+HO2=C6H4OH+H2O2	5.45E+12	0	28840	ce travail
199.	C6H5OH+CL=C6H5O+HCL	3.00E+13	0	16000	ce travail
200.	C6H5OH+CL=C6H4OH+HCL	3.00E+12	0	12800	ce travail
201.	C6H5OH+CL=CLPHOL(P+H	1.13E+18	-1.6	23440	ce travail
202.	C6H5OH+CL=CLPHOL(M+H	4.70E+15	-0.8	19760	ce travail
203.	C6H5OH+O2=C6H5O+HO2	2.00E+13	0	37000	ce travail
204.	C6H5OH+O2=C6H4OH+HO2	6.30E+13	0	60000	ce travail
205.	C6H5OH=C6H5OH(L)	3.16E+13	0	55200	ce travail
206.	C6H5OH(L)=2C2H2+HCCOH	3.98E+62	-14.7	57500	ce travail
207.	CLPHOXY(O=C5H4CL(CY+CO	2.50E+11	0	43900	ce travail
208.	CLPHOXY(M=C5H4CL(CY+CO	2.50E+11	0	43900	ce travail
209.	CLPHOXY(P=C5H4CL(CY+CO	2.50E+11	0	43900	ce travail
210.	CLPHOXY(O+C6H4OH=PHOHOPHCL	2.70E+12	0	0	ce travail
211.	CLPHOXY(O+C6H5(CY)=PHOPHCL	3.00E+12	0	0	ce travail
212.	PHOPHCL=DBZF+HCL	3.20E+09	1	18900	ce travail
213.	PHOHOPHCL=DBZD+HCL	2.80E+08	1	22800	ce travail
214.	PHOHOPHCL=DBZF+HCL	1.60E+09	1	22800	ce travail
215.	D24CLPHOX=C5H3CL2(C+CO	2.50E+11	0	43900	ce travail
216.	D23CLPHOX=C5H3CL2(C+CO	2.50E+11	0	43900	ce travail
217.	D25CLPHOX=C5H3CL2(C+CO	2.50E+11	0	43900	ce travail

218. D34CLPHOX=C5H3CL2(C+CO	2.50E+11	0	43900	ce travail
219. D35CLPHOX=C5H3CL2(C+CO	2.50E+11	0	43900	ce travail
220. D26CLPHOX=C5H3CL2(C+CO	2.50E+11	0	43900	ce travail
221. T246PHOXY=C5H2CL3(C+CO	2.50E+11	0	43900	ce travail
222. HQUOX=C5H4OH+CO	2.50E+11	0	43900	ce travail
223. D23CLPHOX+C6H4CL=PH2CL3O23	3.00E+12	0	0	ce travail
224. D24CLPHOX+C6H4CL=PH2CL3O24	3.00E+12	0	0	ce travail
225. D25CLPHOX+C6H4CL=PH2CL3O25	3.00E+12	0	0	ce travail
226. D26CLPHOX+C6H4CL=PH2CL3O26	3.00E+12	0	0	ce travail
227. PH2CL3O23=CL2DBZF+HCL	1.60E+09	1	18900	ce travail
228. PH2CL3O24=CL2DBZF+HCL	1.60E+09	1	18900	ce travail
229. PH2CL3O25=CL2DBZF+HCL	1.60E+09	1	18900	ce travail
230. PH2CL3O26=CL2DBZF+HCL	1.60E+09	1	18900	ce travail
231. C6H5O=C5H5(CY)+CO	8.00E+13	0	55400	Olivella 95
232. C6H5O+H=C5H6(CY)+CO	1.06E+53	-10.7	41360	Bruinsma 88
233. C6H5O+H=C6H6(CY)+O	3.02E+54	-11.2	64750	Zhang 95
234. C6H4CL=C6H4CL(L)	3.16E+13	0	55200	ce travail
235. C6H4CL(L)=C4H2CL+C2H2	3.98E+62	-14.7	57500	ce travail
236. C6H4CL(L)=NC4H3+CHCCL	3.98E+62	-14.7	57500	ce travail
237. C6H4CL+CL=C6H4CL2(O	3.51E+13	0	0	ce travail
238. C6H4CL+CL=C6H4CL2(M	4.62E+13	0	0	ce travail
239. C6H4CL+CL=C6H4CL2(P	4.10E+13	0	0	ce travail
240. C6H4CL+O2=CLPHOXY(O+O	2.09E+12	0	7470	Higgins 01
241. C6H4CL+O2=CLPHOXY(M+O	2.09E+12	0	7470	Higgins 01
242. C6H4CL+O2=CLPHOXY(P+O	2.09E+12	0	7470	Higgins 01
243. C6H4CL+O2=2CO+C2H2+CHCLCH	3.00E+13	0	15000	Higgins 01
244. C6H4CL+O2=2CO+C2H2+CH2CCL	1.50E+13	0	15000	Higgins 01
245. C6H4CL+O2=2CO+CHCCL+C2H3	3.00E+13	0	15000	Higgins 01
246. C6H4CL+C6H4CL=PHCLPHCL	1.80E+13	0	0	Ritter 90
247. C6H4CL+C6H5CL=PHPHCL+CL	2.60E+12	-0.1	4430	Ritter 90
248. C6H4CL+C6H5CL=PHCLPHCL+H	5.43E+15	-1.4	3850	Ritter 90
249. C6H4CL+C6H6(CY)=PHPHCL+H	9.92E+37	-5.5	19970	Ritter 90
250. C6H4CL+C6H4OH=PHOHPHCL	3.75E+12	-0.5	0	ce travail
251. C6H4CL+C6H5OH=PHOHPHCL+H	5.43E+15	-1.4	3850	ce travail
252. C6H4CL+CL2=C6H4CL2(O+CL	5.00E+12	-0.5	0	ce travail
253. C6H4CL+CL2=C6H4CL2(M+CL	5.00E+12	-0.5	0	ce travail
254. C6H4CL+CL2=C6H4CL2(P+CL	5.00E+12	-0.5	0	ce travail
255. C6H3CLOH+CL=D23CLPHOL	2.90E+13	0	0	ce travail
256. C6H3CLOH+CL=D24CLPHOL	3.80E+13	0	0	ce travail
257. C6H3CLOH+CL=D25CLPHOL	3.40E+13	0	0	ce travail
258. C6H3CLOH+CL=D26CLPHOL	2.20E+13	0	0	ce travail
259. C6H3CLOH+OH=M2CLHQUON	7.50E+12	0	0	ce travail
260. C6H3CLOH+CL2=D23CLPHOL+CL	5.00E+12	-0.5	0	ce travail
261. C6H3CLOH+CL2=D24CLPHOL+CL	5.00E+12	-0.5	0	ce travail
262. C6H3CLOH+CL2=D25CLPHOL+CL	5.00E+12	-0.5	0	ce travail
263. C6H3CLOH+CL2=D26CLPHOL+CL	5.00E+12	-0.5	0	ce travail
264. C6H4OH+OH=HQUON	7.50E+12	0	0	ce travail
265. C6H4OH+CL2=CLPHOL(O+CL	5.00E+12	-0.5	0	ce travail
266. C6H4OH+CL2=CLPHOL(M+CL	5.00E+12	-0.5	0	ce travail
267. C6H4OH+CL2=CLPHOL(P+CL	5.00E+12	-0.5	0	ce travail
268. C6H4OH+C6H5CL=PHOHPHCL+H	5.43E+15	-1.4	3850	ce travail
269. C6H3CL2(O+H=C6H4CL2(O	2.40E+14	0	0	ce travail
270. C6H3CL2(O+OH=D23CLPHOL	8.70E+12	0	0	ce travail
271. C6H3CL2(O+OH=D24CLPHOL	8.80E+12	0	0	ce travail
272. C6H3CL2(O+OH=D34CLPHOL	8.70E+12	0	0	ce travail
273. C6H3CL2(O+OH=D35CLPHOL	5.10E+12	0	0	ce travail

274. C6H3CL2(M+H=C6H4CL2(M	2.40E+14	0	0	ce travail
275. C6H3CL2(M+OH=D26CLPHOL	5.10E+12	0	0	ce travail
276. C6H3CL2(P+H=C6H4CL2(P	2.40E+14	0	0	ce travail
277. C6H3CL2(P+OH=D25CLPHOL	8.80E+12	0	0	ce travail
278. C6H6(CY)=C6H5(CY)+H	5.00E+15	0	108000	Bittker 91
279. C6H6(CY)=C4H4+C2H2	9.00E+15	0	107430	Baulch 92
280. C6H6(CY)+H=C6H5(CY)+H2	2.50E+14	0	16000	Emdee 92
281. C6H6(CY)+CL=C6H5(CY)+HCL	3.00E+12	0	12800	ce travail
282. C6H6(CY)+OH=C6H5(CY)+H2O	2.11E+13	0	4570	Emdee 92
283. C6H6(CY)+O=C6H5(CY)+OH	2.40E+13	0	4670	Leidreter 89
284. C6H6(CY)+O2=C6H5(CY)+HO2	6.30E+13	0	60000	Asaba 71
285. C6H6(CY)+HO2=C6H5(CY)+H2O2	1.52E+11	0	17000	Voisin 97
286. C6H5(CY)=C2H2+NC4H3	6.31E+14	0	83000	Asaba 71
287. C6H5(CY)=C2H3+C4H2	1.20E+15	0	82000	Rao 84
288. C6H5(CY)+OH=C6H5O+H	5.00E+13	0	0	Miller 92
289. C6H5(CY)+HO2=C6H5O+OH	5.00E+13	0	1000	Bittker 91
290. C6H5(CY)+O2=C6H5O+O	2.60E+13	0	6100	Emdee 92
291. C6H5(CY)+O2=CO+CO+C2H2+C2H3	7.50E+13	0	15000	Zhang 95
292. C6H5(CY)+C6H5(CY)=PHPH	9.00E+15	0	0	ce travail
293. C6H5(CY)+C6H6(CY)=PHPH+H	7.31E+26	-4.4	13110	Ritter 90
294. C6H5(CY)+CL2=C6H5CL+CL	5.00E+12	-0.5	0	ce travail
295. PHPHCL=C6H5(CY)+C6H4CL	1.90E+16	0	117000	Ritter 90
296. C5H6(CY)+H=C5H5(CY)+H2	1.20E+05	2.5	1492	Zhong 98
297. C5H6(CY)+O=C5H5(CY)+OH	4.77E+04	2.7	1106	Zhong 98
298. C5H6(CY)+OH=C5H5(CY)+H2O	3.08E+06	2	0	Zhong 98
299. C5H6(CY)+CL=C5H5(CY)+HCL	3.00E+12	0	12800	ce travail
300. C5H6(CY)+O2=C5H5(CY)+HO2	4.00E+13	0	37150	Zhong 98
301. C5H6(CY)+O2=C5H5O(13+OH	1.00E+13	0	20712	Bittker 91
302. C5H6(CY)+HO2=C5H5(CY)+H2O2	1.10E+04	2.6	12990	Emdee 92
303. C5H5CL(CY)+HO2=C5H4CL(CY)+H2O2	1.10E+04	2.6	12990	ce travail
304. C5H5CL(CY)+O2=C5H4CL(CY)+HO2	4.00E+13	0	37150	ce travail
305. C5H5CL(CY)+O=C5H4CL(CY)+OH	4.77E+04	2.7	1106	ce travail
306. C5H5CL(CY)+H=C5H4CL(CY)+H2	1.20E+05	2.5	1492	ce travail
307. C5H4CL(CY)+H=C5H5CL(CY	7.35E+32	-5.8	7470	ce travail
308. C5H4CL(CY)+H=C5H5(CY)+CL	1.50E+13	0	7500	ce travail
309. C5H4CL(CY)+OH=C5H3CLOH+H	3.00E+13	0	0	ce travail
310. C5H4CL(CY)+O=C5H4CLO()	1.71E+24	-3.4	4500	ce travail
311. C5H4CL(CY)+O=C4H4CL+CO	1.00E+14	0	0	ce travail
312. C5H4CL(CY)+HO2=C5H4CLO()+OH	3.00E+13	0	0	Higgins 01
313. C5H5(CY)+H=C5H6(CY)	7.35E+32	-5.8	7470	ce travail
314. C5H5(CY)+OH=C5H4OH+H	3.50E+57	-12.2	48350	Zhong 98
315. C5H5(CY)+OH=C5H5OH	6.50E+14	-0.8	-2730	Zhong 98
316. C5H5(CY)+O=NC4H5+CO	3.20E+13	-0.2	440	Zhong 98
317. C5H5(CY)+O=C5H4O+H	5.80E+13	0	20	Zhong 98
318. C5H5(CY)+HO2=C5H5O(13+OH	6.30E+29	-4.7	11650	Zhong 98
319. C5H5(CY)+CL=C5H5CL(CY	2.50E+14	0	0	ce travail
320. C5H5(CY)+O2=HCO+C4H4O(DE)	1.16E+19	-2.5	10970	Zhong 98
321. C5H5OH+H=C5H4OH+H2	3.20E+12	0	0	Alzueta 00
322. C5H5OH+H=C5H5O(13+H2	4.00E+13	0	6094	Alzueta 00
323. C5H5OH+O=C5H4OH+OH	4.70E+11	0	0	Alzueta 00
324. C5H5OH+O=C5H5O(13+OH	1.00E+13	0	4683	Alzueta 00
325. C5H5OH+OH=C5H4OH+H2O	5.50E+12	0	1731	Alzueta 00
326. C5H5OH+OH=C5H5O(13+H2O	1.00E+13	0	1697	Alzueta 00
327. C5H5OH+HO2=C5H4OH+H2O2	3.60E+03	2.5	10531	Alzueta 00
328. C5H5OH+HO2=C5H5O(13+H2O2	1.00E+13	0	15800	Alzueta 00
329. C5H5O(13=NC4H5+CO	1.10E+79	-19.6	66250	Alzueta 00

330. C5H5O(13=C5H4O+H	2.90E+32	-6.5	21220	Alzueta 00
331. C5H4CLO(0)=C4H4CL+CO	2.50E+11	0	43900	Higgins 01
332. C5H3CLOH=C5H3CLO+H	2.00E+13	0	48000	ce travail
333. C5H3CLO=CO+C2H2+CHCCL	1.00E+15	0	78000	ce travail
334. C5H4OH=C5H4O+H	2.10E+13	0	48000	Erndee 92
335. C5H4OH+H=C5H4O+H2	2.10E+13	0	54000	Alzueta 00
336. C5H4OH+H=C5H5OH	1.10E+14	0	0	Alzueta 00
337. C5H4OH+O2=C5H4O+HO2	3.00E+13	0	5000	Alzueta 00
338. C5H4O=C2H2+C2H2+CO	5.70E+32	-6.8	68500	Alzueta 00
339. C5H4O+H=NC4H5+CO	2.10E+61	-13.3	40810	Alzueta 00
340. C5H4O+H=C5H3O+H2	2.00E+12	0	8100	Alzueta 00
341. C5H4O+O=C4H4+CO2	1.00E+13	0	2000	Alzueta 00
342. C5H4O+O=C5H3O+OH	1.40E+13	0	14700	Alzueta 00
343. C5H4O+OH=C5H3O+H2O	1.10E+08	1.4	1450	Alzueta 00
344. C5H3O+H=C5H4O	1.00E+14	0	0	Alzueta 00
345. C5H3O+O2=C3H3CO+CO2	9.70E+58	-13.6	38180	Alzueta 00
346. C3H3CO+H=C3H3+HCO	1.00E+14	0	0	Alzueta 00
347. C4H6=NC4H5+H	1.58E+16	0	110000	Dean 85
348. C4H6+H=NC4H5+H2	3.00E+07	2	13000	Miller 92
349. C4H6+H=IC4H5+H2	3.00E+07	2	6000	Miller 92
350. C4H6+O=AC3H5+HCO	6.02E+08	1.5	-858	Adusei 93
351. C4H6+O2=NC4H5+HO2	4.00E+13	0	57895	Voisin 97
352. C4H6+O2=IC4H5+HO2	3.00E+13	0	45850	Alzueta 00
353. C4H6+OH=CH3HCO+C2H3	3.00E+12	0	-393	Voisin 97
354. C4H6+OH=NC4H5+H2O	2.00E+07	2	5000	Miller 92
355. C4H6+OH=IC4H5+H2O	1.00E+07	2	2000	Miller 92
356. C4H6+HO2=NC4H5+H2O2	1.50E+10	0	12570	Voisin 97
357. C4H6+HO2=IC4H5+H2O2	6.00E+09	0	9930	Voisin 97
358. C4H6+HO2=AC3H5+HCO+OH	2.00E+12	0	14340	Voisin 97
359. NC4H5=C2H3+C2H2	2.00E+12	0	46043	Voisin 97
360. NC4H5+M=C4H4+H+M	1.50E+14	0	30000	Miller 92
361. NC4H5+H=C4H4+H2	3.00E+07	2	1000	Miller 92
362. NC4H5+H=IC4H5+H	1.00E+14	0	0	Miller 92
363. NC4H5+OH=C4H4+H2O	2.00E+07	2	1000	Miller 92
364. NC4H5+O2=C3H3O+CH2O	1.00E+12	0	0	Marinov 96
365. NC4H5+O2=C4H4+HO2	1.00E+07	2	10000	Marinov 96
366. IC4H5+M=C4H4+H+M	2.00E+15	0	42000	Miller 92
367. IC4H5+H=C4H4+H2	1.00E+14	1	0	Leung 95
368. IC4H5+OH=C4H4+H2O	2.00E+07	2	1000	Miller 92
369. IC4H5=NC4H5	1.50E+13	0	67765	Leung 95
370. C4H4O(DE)+H=AC3H5+CO	6.60E+13	0	2740	Alzueta 00
371. C4H4O(DE)+O=CH2HCO+HCCO	3.00E+08	1.5	-860	Alzueta 00
372. C4H4O(DE)+OH=AC3H5+CO2	3.00E+12	0	0	Alzueta 00
373. C4H4=C2H2+C2H2	1.15E+15	0	86521	Melius 92
374. C4H4=IC4H3+H	6.30E+13	0	87099	Hidaka 92
375. C4H4+H=NC4H3+H2	2.00E+07	2	15000	Miller 92
376. C4H4+H=IC4H3+H2	3.00E+07	2	5000	Miller 92
377. C4H4+O=AC3H4+CO	3.00E+13	0	1811	Leung 95
378. C4H4+OH=IC4H3+H2O	1.00E+07	2	2000	Miller 92
379. C4H4+OH=NC4H3+H2O	7.50E+06	2	5000	Miller 92
380. C4H4+CL=NC4H3+HCL	1.00E+14	0	1000	Weissman 84
381. C4H4CL+M=C4H4+CL+M	1.00E+14	0	30000	ce travail
382. C4H4CL=C2H2+CH2CCL	2.00E+12	0	46043	ce travail
383. C4H4CL+O2=C3H2CLO+CH2O	6.00E+11	0	0	Higgins 01
384. C4H4CL+O2=C4H3CL+HO2	1.20E+11	0	0	Higgins 01
385. C4H4CL+O2=C3H3O+CHCLO	4.00E+11	0	0	Higgins 01

386. C4H4CL+OH=C4H3CL+H2O	2.00E+07	2	1000	ce travail
387. C4H4CL+H=C4H3CL+H2	3.00E+07	2	1000	ce travail
388. C4H3CL+OH=C4H2CL+H2O	7.50E+06	2	5000	Higgins 01
389. C4H3CL+M=NC4H3+CL+M	1.00E+16	0	100800	Higgins 01
390. C4H3CL+H=C4H2CL+H2	2.00E+07	2	15000	ce travail
391. C4H3CL+OH=NC4H3+HOCL	1.00E+06	2	44700	Higgins 01
392. C4H3CL+O=NC4H3+CLO	1.00E+07	2	36400	Higgins 01
393. C4H3CL+CL=NC4H3+CL2	1.00E+07	2	42800	Higgins 01
394. C4H3CL+O2=C4H2CL+HO2	1.20E+11	0	0	ce travail
395. C4H2CL+O2=CLC4H+HO2	1.20E+11	0	0	ce travail
396. C4H2CL+OH=C4H2+HOCL	3.00E+13	0	0	ce travail
397. C4H2CL+OH=CLC4H+H2O	3.00E+13	0	0	ce travail
398. C4H2CL+M=C4H2+CL+M	1.00E+16	0	59700	ce travail
399. C4H2CL+M=CLC4H+H+M	1.00E+16	0	59700	ce travail
400. C4H2CL+H=C4H2+HCL	5.00E+13	0	0	ce travail
401. C4H2CL+H=CLC4H+H2	5.00E+13	0	0	ce travail
402. CLC4H+OH=H2C4O+CL	6.60E+12	0	-410	ce travail
403. NC4H3+M=C4H2+H+M	1.00E+16	0	59700	Tanzawa 78
404. NC4H3+H=C4H2+H2	5.00E+13	0	0	Leung 95
405. NC4H3+H=IC4H3+H	1.00E+14	0	0	Miller 92
406. NC4H3+OH=C4H2+H2O	3.00E+13	0	0	Miller 92
407. NC4H3+O2=C2H2+CO+HCO	3.00E+12	0	0	Alzueta 00
408. IC4H3+M=C4H2+H+M	2.00E+15	0	48000	Miller 92
409. IC4H3+H=C4H2+H2	5.00E+13	0	0	Miller 92
410. IC4H3+O=CH2CO+C2H	2.00E+13	0	0	Miller 92
411. IC4H3+O=H2C4O+H	2.00E+13	0	0	Miller 92
412. IC4H3+O2=CH2CO+HCCO	1.00E+12	0	0	Miller 92
413. IC4H3+OH=C4H2+H2O	3.00E+13	0	0	Miller 92
414. C4H2+M=C4H+H+M	3.50E+17	0	80065	Tanzawa 78
415. C4H2+O=C3H2+CO	1.20E+12	0	0	Miller 92
416. C4H2+OH=H2C4O+H	6.66E+12	0	-410	Miller 92
417. H2C4O+OH=CH2CO+HCCO	1.00E+07	2	2000	Miller 92
418. H2C4O+H=C2H2+HCCO	5.00E+13	0	3000	Miller 92
419. C4H+O2=C2H+CO+CO	1.00E+14	0	0	Voisin 97
420. C3H6=AC3H5+H	4.47E+14	0	88900	Naroznik 86
421. C3H6=SC3H5+H	7.59E+14	0	101300	Naroznik 86
422. C3H6=TC3H5+H	1.45E+15	0	98060	Naroznik 86
423. C3H6=C2H3+CH3	3.30E+21	-1.2	97720	Voisin 97
424. C3H6+H=AC3H5+H2	1.70E+05	2.5	2480	Tsang 91
425. C3H6+H=SC3H5+H2	7.83E+05	2.5	12280	Tsang 92
426. C3H6+H=TC3H5+H2	3.90E+05	2.5	5820	Tsang 92
427. C3H6+H=IC3H7	5.70E+09	1.2	874	Seakins 93
428. C3H6+O=C2H4+CH2O	7.02E+07	1.6	-628	Voisin 97
429. C3H6+O=CH3+CH2HCO	3.90E+07	1.6	-628	Voisin 97
430. C3H6+O=C2H5+HCO	4.60E+07	1.6	-628	Voisin 97
431. C3H6+O=AC3H5+OH	1.75E+11	0.7	5884	Tsang 91
432. C3H6+O=SC3H5+OH	1.20E+11	0.7	8960	Tsang 91
433. C3H6+O=TC3H5+OH	6.00E+10	0.7	7633	Tsang 91
434. C3H6+O2=AC3H5+HO2	1.95E+12	0	39000	Baulch 94
435. C3H6+O2=SC3H5+HO2	1.92E+13	0	57583	Heyberger 01
436. C3H6+O2=TC3H5+HO2	1.92E+13	0	55598	Heyberger 01
437. C3H6+OH=AC3H5+H2O	3.00E+06	2	-300	Tsang 91
438. C3H6+OH=SC3H5+H2O	2.14E+06	2	2778	Tsang 91
439. C3H6+OH=TC3H5+H2O	1.11E+06	2	1450	Tsang 91
440. C3H6+HO2=C3H6O+OH	1.02E+12	0	14964	Voisin 97
441. C3H6+HO2=AC3H5+H2O2	1.50E+11	0	14190	Voisin 97

442. C3H6+HO2=SC3H5+H2O2	7.50E+09	0	12570	Voisin 97
443. C3H6+HO2=TC3H5+H2O2	3.00E+09	0	9930	Voisin 97
444. C3H6+CH3=AC3H5+CH4	1.60E+11	0	8800	Voisin 97
445. C3H6+CH3=SC3H5+CH4	3.30E+11	0	10110	Voisin 97
446. C3H6+CH3=TC3H5+CH4	5.00E+10	0	8030	Voisin 97
447. C3H6+C2H5=AC3H5+C2H6	1.00E+11	0	9800	Voisin 97
448. C3H6+C2H=PC3H4+C2H3	1.20E+13	0	0	Tsang 91
449. C3H6+C2H3=C4H6+CH3	7.20E+11	0	5008	Tsang 91
450. TC3H5=AC3H5	2.00E+13	0	47000	Ondruschka 86
451. TC3H5+H=PC3H4+H2	1.00E+13	0	0	Alzueta 00
452. TC3H5+O=CH2CO+CH3	1.00E+14	0	0	Alzueta 00
453. TC3H5+O2=CH3CO+CH2O	1.10E+22	-3.3	3900	Alzueta 00
454. TC3H5+CH3=AC3H4+CH4	1.00E+11	0	0	Voisin 97
455. TC3H5+C2H3=AC3H4+C2H4	1.00E+11	0	0	Voisin 97
456. TC3H5+C2H5=AC3H4+C2H6	1.00E+11	0	0	Voisin 97
457. AC3H5+H=AC3H4+H2	6.03E+12	0	0	Voisin 97
458. AC3H5+O=ACROL+H	1.80E+14	0	0	Alzueta 00
459. AC3H5+CH3=AC3H4+CH4	3.00E+12	-0.3	130	Tsang 91
460. AC3H5+C2H3=AC3H4+C2H4	2.41E+12	0	0	Tsang 91
461. AC3H5+C2H5=AC3H4+C2H6	9.64E+11	0	-130	Tsang 91
462. AC3H5+CH2=C4H6+H	3.00E+13	0	0	Tsang 91
463. AC3H5+C2H2=C5H6(CY)+H	4.00E+14	0	24892	Tsang 91
464. C3H6O=C2H5+HCO	1.26E+14	0	58000	Voisin 97
465. PC3H4+M=C3H3+H+M	4.70E+18	0	80080	Hidaka 85
466. PC3H4+H=C3H3+H2	1.00E+12	0	1500	Kieffer 82
467. PC3H4+O=C2H3+HCO	3.20E+12	0	2100	Dagaut 90
468. PC3H4+O=C2H2+CH2O	7.50E+12	0	2100	Dagaut 90
469. PC3H4+O2=C3H3+HO2	5.00E+12	0	51000	Dagaut 90
470. PC3H4+OH=C3H3+H2O	6.05E+02	3	200	Voisin 97
471. PC3H4+OH=CH2CO+CH3	2.00E-04	4.5	-1000	Dagaut 90
472. PC3H4+OH=HCO+C2H4	1.00E-04	4.5	-1000	Dagaut 90
473. PC3H4+OH=CH2O+C2H3	1.00E-04	4.5	-1000	Dagaut 90
474. PC3H4+OH=ACROL+H	1.00E-04	4.5	-1000	Dagaut 90
475. PC3H4+HO2=CH3CO+CH2O	3.00E+12	0	16000	Voisin 97
476. PC3H4+HO2=CH3HCO+HCO	4.50E+12	0	16000	Voisin 97
477. PC3H4+HO2=C3H3+H2O2	5.00E+11	0	19000	Voisin 97
478. AC3H4=PC3H4	1.20E+15	0	92400	Dagaut 92
479. AC3H4+M=C3H3+H+M	4.70E+18	0	80000	Hidaka 89
480. AC3H4+H=C2H2+CH3	2.00E+13	0	2400	Zhang 95
481. AC3H4+H=AC3H5	1.20E+12	0	2700	Voisin 97
482. AC3H4+H=SC3H5	8.00E+11	0	2000	Voisin 97
483. AC3H4+H=C3H3+H2	1.00E+14	0	15000	Voisin 97
484. AC3H4+O=C2H4+CO	1.12E-02	4.6	-4243	Dagaut 90
485. AC3H4+O=C2H3+HCO	5.00E-04	4.6	-4243	Dagaut 90
486. AC3H4+O=CH2CO+CH2	1.00E-03	4.6	-4243	Dagaut 90
487. AC3H4+O=C2H2+CH2O	2.50E-03	4.6	-4243	Dagaut 90
488. AC3H4+OH=C3H3+H2O	3.62E+12	0	4170	Voisin 97
489. AC3H4+OH=CH2CO+CH3	8.44E+11	0	-393	Voisin 97
490. AC3H4+OH=HCO+C2H4	1.25E+11	0	-393	Voisin 97
491. AC3H4+OH=ACROL+H	5.02E+11	0	-393	Voisin 97
492. AC3H4+O2=C3H3+HO2	4.00E+13	0	61500	Dagaut 88
493. AC3H4+HO2=C3H3+H2O2	1.80E+13	0	19000	Voisin 97
494. AC3H4+HO2=CH2CO+CH2+OH	5.00E+11	0	19000	Dagaut 90
495. AC3H4+HO2=ACROL+OH	5.00E+11	0	19000	Dagaut 90
496. AC3H4+HO2=C2H2+CH2O+OH	5.00E+11	0	19000	Dagaut 90
497. C3H4O=ACROL	2.40E+14	0	58500	Flowers 77

498. C3H4O+OH=C3H3O+H2O	4.80E+13	0	6000	Voisin 97
499. C3H4O+O2=C3H3O+HO2	4.00E+13	0	61500	Voisin 97
500. C3H4O+HO2=CH2CO+CH2O+OH	1.00E+12	0	14340	Voisin 97
501. C3H4O+HO2=C3H3O+H2O2	4.00E+12	0	17000	Voisin 97
502. C3H4OH=CH2CO+CH3	3.00E+15	0	28000	Voisin 97
503. C3H4OH=HCO+C2H4	5.00E+14	0	28000	Voisin 97
504. C3H4OH=CH2O+C2H3	1.00E+15	0	28000	Voisin 97
505. C3H4OH=ACROL+H	5.00E+14	0	28000	Voisin 97
506. C3H3+H=C3H2+H2	5.00E+13	0	3000	Miller 92
507. C3H3+O=C2H3+CO	4.61E+13	0	0	Slage 90
508. C3H3+O=C2H2+CO+H	4.61E+13	0	0	Slage 90
509. C3H3+OH=C3H2+H2O	2.00E+13	0	0	Dagaut 90
510. C3H3+OH=HCCO+CH3	5.00E+12	0	0	Dagaut 90
511. C3H3+HO2=C3H2+H2O2	2.00E+12	0	0	Voisin 97
512. C3H3+O2=CH2CO+HCO	3.00E+10	0	2870	Slagle 88
513. C3H3O=C2H3CO	8.51E+14	0	14000	Wilk 89
514. C3H3O+O2=HCCO+HCO+OH	5.00E+12	0	19192	Wilk 89
515. C3H2CLO=C2H2+COCL	3.30E+13	0	33000	Higgins 01
516. C3H2CLO=CHCCL+HCO	6.60E+13	0	33000	Higgins 01
517. C3H2CLO+O2=CHOCHO+COCL	3.00E+12	0	0	Higgins 01
518. C2H3CO+M=C2H3+CO+M	8.60E+15	0	23000	Wilk 89
519. C2H3CO+OH=ACROL+O	1.00E+12	0	19160	Wilk 89
520. C3H2+CH2=IC4H3+H	3.00E+13	0	0	Miller 92
521. C3H2+OH=C2H2+HCO	5.00E+13	0	0	Miller 92
522. C3H2+O2=HCCO+HCO	3.00E+10	0	2870	Voisin 97
523. ACROL=C2H3+HCO	2.45E+16	0	84130	Voisin 97
524. ACROL+H=C2H3CO+H2	3.98E+13	0	4200	Wilk 89
525. ACROL+CL=C2H3CO+HCL	4.33E+13	0	0	ce travail
526. ACROL+OH=C2H3CO+H2O	1.00E+13	0	0	Wilk 89
527. ACROL+HO2=C2H3CO+H2O2	1.60E+12	0	10700	Wilk 89
528. C2H6=C2H5+H	8.11E+17	-1.2	102000	Dean 85
529. C2H6+H=C2H5+H2	5.40E+02	3.5	5210	Miller 92
530. C2H6+O=C2H5+OH	3.00E+07	2	5115	Miller 92
531. C2H6+O2=C2H5+HO2	6.00E+13	0	52200	Miller 92
532. C2H6+OH=C2H5+H2O	8.70E+09	1.1	1810	Miller 92
533. C2H6+CL=C2H5+HCL	4.60E+13	0	180	Ho 92
534. C2H6+HCO=C2H5+CH2O	4.70E+04	2.7	18233	Tsang 86
535. C2H6+HO2=C2H5+H2O2	1.30E+13	0	20500	Baulch 92
536. C2H6+CH3O=C2H5+CH3OH	2.40E+11	0	7000	Tsang 86
537. C2H6+C2H3=C2H4+C2H5	1.50E+13	0	10000	Hidaka 85
538. C2H5=C2H4+H	1.00E+17	0	31000	Warnatz 84
539. C2H5+H=C2H4+H2	1.81E+12	0	0	Tsang 86
540. C2H5+H=CH3+CH3	3.60E+13	0	0	Tsang 86
541. C2H5+O=CH2O+CH3	1.61E+13	0	0	Slage 88
542. C2H5+O=CH3HCO+H	8.02E+13	0	0	Slage 88
543. C2H5+O=C2H4+OH	5.00E+13	0	0	Slage 88
544. C2H5+O2=C2H4+HO2	8.43E+11	0	3880	Miller 92
545. C2H5+O2=CH3HCO+OH	1.58E+14	-1.2	10390	Bozzelli 90
546. C2H5+OH=C2H4+H2O	2.41E+13	0	0	Tsang 86
547. C2H5+HO2=C2H4+H2O2	3.00E+11	0	0	Tsang 86
548. C2H5+CH2=C2H4+CH3	1.80E+13	0	0	Tsang 86
549. C2H5+CH3=C2H4+CH4	1.14E+12	0	0	Baulch 92
550. C2H5+C2H5=C2H4+C2H6	1.40E+12	0	0	Warnatz 84
551. C2H4CL+H2=C2H5CL+H	1.26E+12	0	16210	Manion 88
552. C2H4CL+HCL=C2H5CL+CL	3.16E+11	0	8010	Manion 88
553. C2H4+M=C2H2+H2+M	2.06E+17	0	79300	Just 77

554. C2H4+H=C2H3+H2	1.50E+14	0	10200	Warnatz 84
555. C2H4+CL=C2H4CL	2.00E+13	0	3500	Leylegian 98
556. C2H4+CL=C2H3+HCL	1.00E+14	0	7000	Ho 92
557. C2H4+O=CH3+HCO	1.10E+09	1.2	746	Baulch 92
558. C2H4+O=CH2O+CH2	2.51E+13	0	5000	Peeters 73
559. C2H4+O=CH2HCO+H	5.60E+08	1.2	746	Baulch 92
560. C2H4+HO2=C2H4O+OH	2.20E+12	0	17300	Baulch 92
561. C2H4+OH=C2H3+H2O	2.00E+13	0	5955	Tully1988
562. C2H4+O2=C2H3+HO2	4.22E+13	0	57594	Tsang 86
563. C2H4O=CH3HCO	6.00E+13	0	57200	Lifshitz 83
564. C2H4O=CH4+CO	1.21E+13	0	57200	Lifshitz 83
565. C2H4O=CH3+HCO	4.90E+13	0	57200	Lifshitz 83
566. C2H4O+H=C2H3+H2O	5.00E+09	0	5000	Lifshitz 83
567. C2H4O+H=C2H4+OH	9.51E+10	0	5000	Lifshitz 83
568. C2H4O+H=C2H3O+H2	2.00E+13	0	8300	Lifshitz 83
569. C2H3O=CH2CO+H	1.60E+13	0	35000	Voisin 97
570. C2H3O=CH3CO	8.51E+14	0	14000	Baulch 92
571. C2H3+M=C2H2+H+M	4.14E+41	-7.5	45510	Baulch 92
572. C2H3+H=C2H2+H2	1.21E+13	0	0	Baulch 92
573. C2H3+O=C2H2+OH	3.00E+13	0	0	Baulch 92
574. C2H3+O=CH3+CO	3.00E+13	0	0	Baulch 92
575. C2H3+O=HCO+CH2	3.00E+13	0	0	Baulch 92
576. C2H3+OH=C2H2+H2O	2.00E+13	0	0	Miller 92
577. C2H3+O2=CH2O+HCO	4.00E+12	0	-250	Miller 92
578. C2H3+O2=C2H2+HO2	7.51E+14	-1	2376	Zhang 98
579. C2H3CL=C2H3+CL	3.98E+15	0	87000	Ho 92
580. C2H3CL=C2H2+HCL	1.00E+14	0	69310	Manion 88
581. C2H3CL+H=CH2CCL+H2	1.00E+14	0	11500	Senkan 92
582. C2H3CL+H=CHCLCH+H2	1.00E+14	0	14500	Senkan 92
583. C2H3CL+H=C2H3+HCL	1.00E+14	0	4500	Senkan 92
584. C2H3CL+H=C2H4+CL	1.75E+13	0	5170	Senkan 92
585. C2H3CL+O=CH2+CHCLO	5.01E+12	-0.2	1650	Thomson 94
586. C2H3CL+O2=CHCLCH+HO2	1.40E+13	0	57400	Thomson 94
587. C2H3CL+OH=CH2CCL+H2O	4.90E+12	0	4500	Thomson 94
588. C2H3CL+OH=CH2CHOH+CL	1.44E+21	-2.7	5210	Thomson 94
589. C2H3CL+OH=CH3+CHCLO	3.13E+07	0.9	9390	Thomson 94
590. C2H3CL+OH=CH3HCO+CL	3.91E+13	-1	10370	Thomson 94
591. C2H3CL+CLO=CH2CL+CHCLO	1.00E+12	0	0	Karra 88
592. C2H3CL+CL=CH2CCL+HCL	5.00E+14	0	9000	Senkan 92
593. C2H3CL+CL=CHCLCH+HCL	1.00E+14	0	12000	Senkan 92
594. CH2CCL+O2=CH2CO+CLO	4.73E+05	1.8	4423	Bozzelli cp
595. CH2CCL+O2=C*CCLO+O	9.60E+16	-1.3	4015	Bozzelli cp
596. CH2CCL+O2=CH2O+COCL	4.56E+20	-2.6	3627	Bozzelli cp
597. CHCLCH+O2=CHCLO+HCO	2.61E+16	-1.2	1776	Bozzelli cp
598. CHCLCH=C2H2+CL	7.50E+28	-5.8	21471	Bozzelli cp
599. CH3HCO=CH3+HCO	7.00E+15	0	81670	Dagaut 89
600. CH3HCO+O=CH3CO+OH	5.00E+12	0	1792	Warnatz 84
601. CH3HCO+O2=CH3CO+HO2	3.00E+13	0.5	39148	Baulch 92
602. CH3HCO+OH=CH3CO+H2O	3.37E+12	0	-616	Atkinson 97
603. CH3HCO+CL=CH3CO+HCL	1.00E+13	0	0	Baulch 92
604. CH3HCO+HO2=CH3CO+H2O2	1.70E+12	0	10700	Colket 77
605. CH3HCO+HCO=CH3CO+CH2O	7.80E+13	0	8440	Dagaut 95
606. CH2HCO=CH2CO+H	1.58E+13	0	35000	Colket 75
607. CH2HCO+O=CH2O+HCO	3.98E+13	0	0	Marinov 95
608. CH2HCO+O2=CH2CO+HO2	1.00E+11	0	1000	Marinov 95
609. CH2HCO+O2=CH2O+CO+OH	2.51E+10	0	0	Marinov 95

610.	CH ₂ HCO+O ₂ =OH+CHOCHO	2.43E+11	0	14640	Marinov 95
611.	CH ₂ HCO+HO ₂ =CH ₂ O+HCO+OH	9.60E+12	0	0	Marinov 95
612.	CH ₂ CO+M=CH ₂ +CO+M	3.60E+15	0	59270	Warnatz 84
613.	CH ₂ CO+H=CH ₃ +CO	1.80E+13	0	3400	Baulch 92
614.	CH ₂ CO+H=HCCO+H ₂	5.00E+13	0	8000	Miller 92
615.	CH ₂ CO+O=CH ₂ +CO ₂	1.76E+12	0	1300	Migoshi 89
616.	CH ₂ CO+O=HCCO+OH	1.00E+13	0	8000	Miller 92
617.	CH ₂ CO+O=HCO+HCO	2.00E+13	0	2393	Warnatz 84
618.	CH ₂ CO+O ₂ =CH ₂ O+CO ₂	2.00E+13	0	61500	Voisin 97
619.	CH ₂ CO+OH=CH ₃ O+CO	2.80E+13	0	0	Baulch 92
620.	CH ₂ CO+OH=HCO+CH ₂ O	2.80E+13	0	0	Zhang 95
621.	CH ₂ CO+OH=HCCO+H ₂ O	7.50E+12	0	2000	Zhang 95
622.	HCCOH+H=CH ₂ CO+H	1.00E+13	0	0	Miller 88
623.	HCCO+H=CH ₂ +CO	1.50E+13	0	0	Baulch 92
624.	HCCO+H=H ₂ +C ₂ O	1.50E+13	0	0	Baulch 92
625.	HCCO+H=HCCOH	1.50E+13	0	0	Baulch 92
626.	HCCO+O=CO+CO+H	1.00E+14	0	0	Miller 92
627.	HCCO+O ₂ =CO ₂ +CO+H	1.40E+09	1	0	Miller 92
628.	HCCO+OH=HCO+CO+H	1.00E+13	0	0	Miller 92
629.	HCCO+OH=C ₂ O+H ₂ O	3.00E+13	0	0	Miller 92
630.	CH ₃ CO+M=CH ₃ +CO+M	8.64E+15	0	14400	Wilk1989
631.	CHOCHO=CH ₂ O+CO	1.17E+16	-1.3	50937	Marinov 95
632.	CHOCHO=CO+CO+H ₂	6.52E+39	-7.7	67469	Marinov 95
633.	CHOCHO+H=CH ₂ O+HCO	1.00E+12	0	0	Marinov 99
634.	CHOCHO+O=CHOCO+OH	7.24E+12	0	1970	Marinov 99
635.	CHOCHO+O ₂ =HCO+CO+HO ₂	6.30E+13	0	30000	Marinov 99
636.	CHOCHO+OH=CHOCO+H ₂ O	1.00E+13	0	0	Marinov 99
637.	CHOCHO+HO ₂ =CHOCO+H ₂ O ₂	1.70E+12	0	10700	Marinov 99
638.	CHOCO=HCO+CO	2.00E+07	0	0	Marinov 95
639.	CHOCO+O ₂ =CO+CO+HO ₂	6.30E+13	0	0	Marinov 95
640.	C ₂ H ₂ +O=HCCO+H	9.00E+12	0	4535	Tsang 86
641.	C ₂ H ₂ +O ₂ =C ₂ H+HO ₂	1.20E+13	0	74520	Tsang 86
642.	C ₂ H ₂ +OH=HCCOH+H	5.04E+05	2.3	13500	Miller 88
643.	C ₂ H ₂ +OH=C ₂ H+H ₂ O	3.40E+07	2	14000	Miller 88
644.	C ₂ H ₂ +OH=CH ₃ +CO	4.84E-04	4	-2000	Miller 88
645.	C ₂ H ₂ +OH=CH ₂ CO+H	2.19E-04	4.5	-1000	Miller 88
646.	C ₂ H ₂ +CL=C ₂ H+HCL	1.60E+14	0	16900	Weissman 84
647.	C ₂ H ₂ +HO ₂ =CH ₂ CO+OH	6.09E+09	0	7950	Tsang 86
648.	C ₂ H ₂ +CHCCL=C ₄ H ₂ CL+H	1.00E+13	0	45888	ce travail
649.	C ₂ H ₂ +CH ₃ =PC ₃ H ₄ +H	1.90E+04	2.4	12893	Diau 94
650.	C ₂ H ₂ +CH ₃ =AC ₃ H ₅	1.40E+04	2.2	16502	Diau 94
651.	C ₂ H ₂ +CH ₃ =SC ₃ H ₅	3.85E+56	-13.7	27892	Diau 94
652.	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₂ =IC ₄ H ₃ +H	6.31E+13	0	41600	Duran 88
653.	CHCCL+H=C ₂ H ₂ +CL	2.00E+13	0	2100	Thomson 94
654.	CHCCL+O=CHCL+CO	5.10E+06	2	1900	Thomson 94
655.	CHCCL+O=HCCO+CL	5.10E+06	2	1900	Thomson 94
656.	CHCCL+O ₂ =C ₂ CL+HO ₂	6.00E+12	0	75000	ce travail
657.	CHCCL+OH=C ₂ CL+H ₂ O	1.00E+07	2	13500	ce travail
658.	CHCCL+OH=CH ₂ CL+CO	2.00E-04	4	-2000	Thomson 94
659.	CHCCL+C ₂ H=C ₄ H ₂ CL	1.00E+13	0	0	ce travail
660.	C ₂ CL+O ₂ =CO+COCL	5.00E+13	0	0	Bozzelli cp
661.	C ₂ H+H ₂ =C ₂ H ₂ +H	1.50E+13	0	3100	Warnatz 84
662.	C ₂ H+O=CO+CH	5.00E+13	0	0	Warnatz 84
663.	C ₂ H+O ₂ =O+HCCO	6.03E+11	0	0	Tsang 86
664.	C ₂ H+O ₂ =CO+HCO	2.41E+12	0	0	Tsang 86
665.	C ₂ H+OH=C ₂ +H ₂ O	4.00E+07	2	8000	Miller 92

666. C2H+OH=HCCO+H	2.00E+13	0	0	Miller 92
667. C2H+HO2=HCCO+OH	1.81E+13	0	0	Tsang 86
668. C2+O2=CO+CO	5.00E+13	0	0	Miller 92
669. C2+OH=C2O+H	5.00E+13	0	0	Miller 92
670. C2O+O=CO+CO	5.20E+13	0	0	Marinov 99
671. C2O+OH=2CO+H	2.00E+13	0	0	Marinov 99
672. C2O+O2=2CO+O	2.00E+13	0	0	Marinov 99
673. CH4+M=CH3+H+M	4.52E+17	2	90815	Baulch 94
674. CH4+H=CH3+H2	4.40E+12	0	8800	Maity 99
675. CH4+O=CH3+OH	3.37E+14	0	12390	Cordacho 98
676. CH4+OH=CH3+H2O	9.55E-06	3.2	1577	Schwartz 96
677. CH4+Cl=CH3+HCl	8.22E+04	2	766	Pilgrim 97
678. CH4+ClO=CH3+HOCl	6.03E+11	0	15000	Demore 87
679. CH4+HO2=CH3+H2O2	9.10E+12	0	24664	Baulch 92
680. CH4+O2=CH3+HO2	4.00E+13	0	56900	Tsang 86
681. CH3+M=CH2+H+M	1.90E+16	0	91600	Markus 92
682. CH3+H=CH2+H2	6.00E+13	0	15100	Baulch 92
683. CH3+O=CH2O+H	8.43E+13	0	0	Baulch 92
684. CH3+O2=CH3O+O	1.32E+14	0	31400	Baulch 92
685. CH3+OH=CH2OH+H	2.64E+19	-1.8	8068	Dean 87
686. CH3+OH=CH3O+H	5.74E+12	-0.2	13931	Dean 87
687. CH3+OH=CH2O+H2	3.19E+12	-0.5	10810	Dean 87
688. CH3+O2=CH2O+OH	3.40E+11	0	8950	Zellner 88
689. CH3+CH3O=CH4+CH2O	2.41E+13	0	0	Tsang 86
690. CH3+ClO=CH3O+Cl	3.33E+11	0.5	30	Bozzelli 92
691. CH3+ClO=CH2O+HCl	3.47E+18	-1.8	2070	Bozzelli 92
692. CH2Cl+O2=CH2O+ClO	1.91E+15	-1.3	3810	Ho 92
693. CH2Cl+O2=CHClO+OH	7.33E+13	-0.4	24736	Bozzelli cp
694. CH2Cl+HO2=CH2ClO+OH	1.14E+13	-0.1	74	Bozzelli cp
695. CH2Cl+OH=CH2OH+Cl	7.31E+05	2	-386	Bozzelli cp
696. CH2Cl+O=CH2ClO	1.29E+15	-2	1100	Ho 92
697. CH2Cl+ClO=CHClO+HCl	4.13E+19	-2.2	2360	Ho 92
698. CH2Cl+O=CH2O+Cl	5.59E+13	-0.1	710	Ho 92
699. CH2+O=CO+H+H	5.00E+13	0	0	Miller 92
700. CH2+OH=CH+H2O	1.13E+07	2	3000	Miller 92
701. CH2+OH=CH2O+H	2.50E+13	0	0	Miller 92
702. CH2+O2=HCO+OH	4.30E+10	0	-500	Miller 92
703. CH2+O2=CO2+H2	6.90E+11	0	500	Miller 92
704. CH2+O2=CO+H2O	1.90E+10	0	-1000	Miller 92
705. CH2+O2=CO+OH+H	8.60E+10	0	-500	Miller 92
706. CH2+O2=CH2O+O	5.00E+13	0	9000	Miller 92
707. CH2+CO2=CH2O+CO	2.35E+10	0	0	Tsang 86
708. CH2+Cl=CH+HCl	2.20E+11	0	25460	Mayer 67
709. CH2+O=CH+OH	3.00E+14	0	11930	Frank 84
710. CH2+O=HCO+H	3.00E+13	0	0	Tsuboi 81
711. CHCl+O2=CHClO+O	3.21E+11	0	4	Bozzelli cp
712. SCH2+M=CH2+M	1.00E+13	0	0	Miller 92
713. SCH2+H=CH2+H	2.00E+14	0	0	Miller 92
714. SCH2+H=CH+H2	3.00E+13	0	0	Marinov 99
715. SCH2+O=CO+H+H	3.00E+13	0	0	Marinov 99
716. SCH2+O2=CO+OH+H	7.00E+13	0	0	Marinov 99
717. SCH2+OH=CH2O+H	3.00E+13	0	0	Marinov 99
718. SCH2+H2O=CH3+OH	1.00E+14	0	0	Miller 92
719. SCH2+CH2O=CH3+HCO	1.20E+12	0	0	Tsang 86
720. SCH2+HCO=CH3+CO	1.80E+13	0	0	Tsang 86
721. SCH2+CO2=CH2O+CO	3.00E+12	0	0	Marinov 99

722.	SCH ₂ +CH ₂ CO=C ₂ H ₄ +CO	1.60E+14	0	0	Marinov 99
723.	SCH ₂ +CH ₃ =C ₂ H ₄ +H	2.00E+13	0	0	Marinov 99
724.	SCH ₂ +CH ₄ =CH ₃ +CH ₃	4.00E+13	0	0	Marinov 99
725.	SCH ₂ +C ₂ H ₂ =C ₃ H ₃ +H	1.50E+14	0	0	Marinov 99
726.	SCH ₂ +CL=CH+HCL	3.00E+13	0	0	ce travail
727.	CH+O ₂ =HCO+O	1.00E+13	0	0	Miller 92
728.	CH ₃ OH+M=CH ₂ OH+H+M	1.75E+15	0	66444	Dombrowski 91
729.	CH ₃ OH+M=CH ₂ +H ₂ O+M	7.00E+15	0	66444	Dombrowski 91
730.	CH ₃ OH+M=CH ₃ +OH+M	3.50E+16	0	66444	Dombrowski 91
731.	CH ₃ OH+H=CH ₂ OH+H ₂	4.00E+13	0	6100	Dombrowski 91
732.	CH ₃ OH+O=CH ₂ OH+OH	3.50E+13	0	5460	Grotheer 81
733.	CH ₃ OH+O=CH ₃ O+OH	1.00E+13	0	4654	Warnatz 84
734.	CH ₃ OH+OH=CH ₂ OH+H ₂ O	1.44E+06	2	-841	Li 96
735.	CH ₃ OH+OH=CH ₃ O+H ₂ O	1.00E+13	0	1698	Warnatz 84
736.	CH ₃ OH+CL=CH ₂ OH+HCL	4.70E+13	0	9786	Jodkowski 98
737.	CH ₃ OH+HO ₂ =CH ₂ OH+H ₂ O ₂	4.00E+13	0	19526	Burgess 96
738.	CH ₃ OH+O ₂ =CH ₂ OH+HO ₂	2.05E+13	0	44953	Tsang 87
739.	CH ₂ CLO=CHCLO+H	1.83E+27	-5.1	21170	Bozzelli cp
740.	CH ₂ CLO=CH ₂ O+CL	4.53E+31	-6.4	22650	Bozzelli cp
741.	CH ₂ OH+M=CH ₂ O+H+M	1.00E+14	0	25100	Warnatz 84
742.	CH ₂ OH+H=CH ₂ O+H ₂	3.00E+13	0	0	Warnatz 84
743.	CH ₂ OH+CL=CH ₂ O+HCL	3.96E+13	0	45	Jodkowski 98
744.	CH ₂ OH+O=CH ₂ O+OH	1.00E+13	0	0	Miller 92
745.	CH ₂ OH+OH=CH ₂ O+H ₂ O	1.00E+13	0	0	Miller 92
746.	CH ₂ OH+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	1.50E+13	0	1520	Burgess 96
747.	CH ₃ O+M=CH ₂ O+H+M	9.37E+24	-2.7	30590	Emdee 92
748.	CH ₃ O+H=CH ₂ O+H ₂	2.00E+13	0	0	Miller 92
749.	CH ₃ O+CL=HCL+CH ₂ O	5.89E+05	3.5	7280	Jodkowski 98
750.	CH ₃ O+HO ₂ =CH ₂ O+H ₂ O ₂	3.00E+11	0	0	Tsang 86
751.	CH ₃ O+OH=CH ₂ O+H ₂ O	1.00E+13	0	0	Miller 92
752.	CH ₃ O+O=CH ₂ O+OH	1.00E+13	0	0	Miller 92
753.	CH ₃ O+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	3.40E+11	0	8950	Zellner 88
754.	CH ₃ O+CO=CH ₃ +CO ₂	1.75E+13	0	11800	Tsang 86
755.	CH ₃ O+CLO=HOCL+CH ₂ O	2.41E+13	0	0	Ho 92
756.	CH ₂ O+M=HCO+H+M	5.00E+16	0	76200	Baulch 92
757.	CH ₂ O+H=HCO+H ₂	2.19E+08	1.8	3300	Miller 92
758.	CH ₂ O+H=CH ₂ OH	1.24E+10	0	1195	Tsuboi 81
759.	CH ₂ O+CL=HCO+HCL	5.00E+13	0	60	Demore 87
760.	CH ₂ O+O=HCO+OH	3.50E+11	0.6	2764	Baulch 92
761.	CH ₂ O+O ₂ =HCO+HO ₂	4.10E+12	2.1	37970	Michael 99
762.	CH ₂ O+OH=HCO+H ₂ O	3.42E+09	1.2	-448	Baulch 92
763.	CH ₂ O+HO ₂ =HCO+H ₂ O ₂	1.00E+12	0	8000	Llyod 94
764.	CH ₂ O+CLO=HCO+HOCL	6.00E+11	0	4177	Demore 87
765.	CHCLO+O ₂ =COCL+HO ₂	4.50E+12	0	41800	Thomson 94
766.	CHCLO+OH=COCL+H ₂ O	7.50E+12	0	1200	Thomson 94
767.	CHCLO+OH=HCO ₂ +HCL	1.98E+07	1.2	-1516	Bozzelli, cp
768.	CHCLO+CL=COCL+HCL	2.40E+13	0	500	Thomson 94
769.	CHCLO+CLO=COCL+HOCL	3.00E+11	0	7000	Bozzelli cp
770.	CHCLO=HCO+CL	5.39E+29	-5.1	92830	Ho 92
771.	CHCLO+H=HCO+HCL	1.20E+12	0	15000	Ho 92
772.	CHCLO+H=CH ₂ O+CL	6.99E+14	-0.6	6360	Ho 92
773.	CHCLO+O=COCL+OH	8.80E+12	0	3500	Ho 92
774.	HCO+M=H+CO+M	1.86E+17	-1	17000	Timonen 87
775.	HCO+H=CO+H ₂	7.22E+13	0	0	Gutman 86
776.	HCO+CL=HCL+CO	1.00E+14	0	0	Chang 87
777.	HCO+O=CO+OH	3.00E+13	0	0	Baulch 92

CHAPITRE IV. Modélisation de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse – Mécanisme réactionnel.

778.	HCO+O=CO2+H	3.00E+13	0	0	Warnatz 84
779.	HCO+O2=CO2+OH	3.30E+12	-0.4	0	Baulch 92
780.	HCO+O2=CO+HO2	3.30E+13	-0.4	0	Miller 92
781.	HCO+OH=CO+H2O	5.00E+13	0	0	Warnatz 84
782.	HCO+HO2=CO2+OH+H	3.00E+13	0	0	Tsang 86
783.	HCO2=H+CO2	1.74E+12	0.3	32930	Larson 88
784.	COCL+O2=CLC*OQ	1.74E+31	-6.3	5764	Bozzelli cp
785.	CLC*OQ=CO2+CLO	3.14E+32	-6.2	43137	Bozzelli cp
786.	COCL+O=CO+CLO	1.00E+13	0	0	Bozzelli cp
787.	COCL+O=CO2+CL	1.00E+13	0	0	Bozzelli cp
788.	COCL+CL=CO+CL2	1.50E+19	-2.2	1500	Bozzelli cp
789.	COCL+O2=CO2+CLO	1.18E+18	-1.8	3547	Bozzelli cp
790.	COCL=CO+CL	1.45E+08	0.3	3774	Bozzelli cp
791.	CO+O2=CO2+O	2.50E+12	0	47800	Warnatz 84
792.	CO+O+M=CO2+M	6.17E+14	0	-3000	Warnatz 84
N2	Enhanced by	1.000E+00			
CO	Enhanced by	3.000E+00			
CO2	Enhanced by	7.000E+00			
O2	Enhanced by	1.200E+01			
793.	CO+OH=CO2+H	6.32E+06	1.5	-497	Baulch 92
794.	CO+HO2=CO2+OH	1.50E+14	0	23570	Warnatz 84
795.	CO+CLO=CO2+CL	6.03E+11	0	7352	Bozzelli cp
796.	H2+O2=OH+OH	1.70E+13	0	47780	Miller 92
797.	H2+OH=H2O+H	1.02E+08	1.6	3320	Baulch 92
798.	H2+CLO=HOCL+H	1.00E+13	0	13500	Chang 87
799.	H2+M=H+H+M	4.57E+19	-1.4	104400	Tsang 86
800.	H+OH+M=H2O+M	2.21E+22	-2	0	Emdee 92
801.	H+CL+M=HCL+M	7.20E+21	-2	0	Thomson 94
802.	H+O2=OH+O	2.00E+14	0	16920	Baulch 94
803.	H+O2+M=HO2+M	6.42E+18	-1	0	Tsang 86
804.	H+CL2=HCL+CL	8.59E+13	0	1170	Baulch 81
805.	H+HCL=H2+CL	2.30E+13	0	3500	Kerr 81
806.	H2O2+M=OH+OH+M	1.20E+17	0	45550	Warnatz 84
807.	H2O2+H=HO2+H2	1.70E+12	0	3760	Baulch 72
808.	H2O2+H=H2O+OH	1.00E+13	0	3600	Warnatz 84
809.	H2O2+CL=HCL+HO2	6.60E+12	0	1950	Demore 87
810.	H2O2+O=HO2+OH	9.63E+06	2	3980	Tsang 86
811.	H2O2+O=O2+H2O	9.55E+06	2	3970	Tsang 86
812.	H2O2+OH=HO2+H2O	7.80E+12	0	1330	Baulch 92
813.	HO2+H=H2+O2	4.30E+13	0	1420	Baulch 92
814.	HO2+H=OH+OH	1.70E+14	0	880	Baulch 92
815.	HO2+H=H2O+O	3.00E+13	0	1732	Baulch 92
816.	HO2+O=OH+O2	3.25E+13	0	0	Warnatz 84
817.	HO2+OH=H2O+O2	2.90E+13	0	500	Warnatz 84
818.	HO2+HO2=H2O2+O2	1.90E+12	0	1550	Warnatz 84
819.	HO2+CL=HCL+O2	1.08E+13	0	-338	Demore 87
820.	HO2+CL=CLO+OH	2.47E+13	0	894	Demore 87
821.	OH+HCL=CL+H2O	2.45E+12	0	1100	Chang 87
822.	O+O+M=O2+M	1.88E+13	0	-1788	Tsang 86
N2	Enhanced by	1.000E+00			
823.	O+OH+M=HO2+M	1.70E+17	0	0	Warnatz 84
824.	O+H2=H+OH	1.50E+07	2	7540	Warnatz 84
825.	O+H2O=OH+OH	1.50E+10	1.1	17240	Warnatz 84
826.	O+HCL=OH+CL	3.37E+03	2.9	3500	Thomson 94
827.	O+CLO=O2+CL	5.75E+13	0	400	Thomson 94
828.	O+CL2=CLO+CL	1.26E+13	0	2800	Karra 98

CHAPITRE IV . Modélisation de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse – Mécanisme réactionnel.

829. O+H+M=OH+M	4.70E+18	-1	0	Warnatz 84
830. HOCL=CL+OH	1.76E+20	-3	56720	Ho 92
831. HOCL=H+CLO	8.12E+14	-2.1	93690	Ho 92
832. HOCL+H=HCL+OH	9.55E+13	0	7620	Ho 92
833. HOCL+OH=CLO+H2O	1.81E+12	0	990	Demore 87
834. HOCL+O=CLO+OH	6.03E+12	0	2580	Demore 87
835. HOCL+CL=HCL+CLO	7.28E+12	0	100	Ho 92
836. HOCL+CL=CL2+OH	1.81E+12	0	260	Demore 87
837. CL+CL+M=CL2+M	4.01E+16	0	-995.3	Ritter 89

NOTE: A units mole-cm³-sec-K, E units cal/mole

ॐ

CONCLUSION GENERALE

ॐ

En matière de pollution, les « dioxines » sont actuellement la cible privilégiée des médias, et sont devenues le synonyme de poison engendré par l'activité industrielle. Ce terme englobe deux familles de 210 congénères : les polychloro-dibenzodioxines (PCDDs) et les polychloro-dibenzofurannes (PCDFs). Tout procédé de combustion où le combustible contient du carbone, de l'oxygène et du chlore est susceptible de générer des « dioxines ». Les hydrocarbures aromatiques chlorés représentant la majorité des composés toxiques des déchets à éliminer, les techniques permettant de les détruire, comme l'incinération, sont alors des sources majeures de « dioxines ». La réglementation en matière de pollution atmosphérique industrielle sur l'incinération des déchets est de plus en plus drastique. L'émergence et l'optimisation de technologies d'incinération « propres » respectant les limites de rejets des « dioxines » vers l'environnement, suppose la **compréhension du comportement des processus responsables de leur formation**. Les études fondamentales d'oxydation et de combustion des hydrocarbures chlorés, précurseurs des « dioxines », sont alors indispensables. L'établissement et la validation de modèles simulant les phénomènes d'oxydation et de combustion d'un composé organique, nécessitent l'obtention de données expérimentales, thermodynamiques et cinétiques. Notre travail s'inscrit dans cet objectif.

Comme il est évoqué au chapitre I, trois voies de synthèse possibles des PCDD/Fs dans les incinérateurs d'ordures ménagères sont généralement admises :

- la formation en phase gazeuse à partir de composés organiques (ou précurseurs), nommée « synthèse homogène »,
- la formation en phase hétérogène le plus souvent catalysée : soit à partir de sources de carbone présentes dans les cendres volantes (« synthèse De-Novo »), soit à partir de composés organiques gazeux réagissant avec les particules de cendres volantes (« synthèse hétérogène »).

Même s'il semble actuellement établi que le processus majoritaire de formation soit la « synthèse De-Novo » et que la « synthèse homogène » soit le processus minoritaire, l'intérêt pour ce dernier processus demeure. En effet, la connaissance des cinétiques et mécanismes de formation des PCDD/Fs en phase gazeuse à des températures élevées (500°C et plus) est **indubitablement nécessaire pour comprendre l'importance du chemin homogène et la distribution des différents congénères dans les incinérateurs**.

Notre étude a donc porté sur l'oxydation thermique en phase gazeuse d'un hydrocarbure aromatique chloré et sur l'élaboration de son mécanisme réactionnel. Nous avons également abordé la problématique de l'oxydation thermique en phase gazeuse hétérogène. Nous avons alors choisi le plus simple précurseur organique oxygéné et chloré, le 2-chlorophénol. Il a l'avantage de présenter une structure proche des PCDD/Fs, de ne comporter qu'un atome de chlore et qu'un groupement hydroxylé facilitant ainsi les problèmes posés par la modélisation, et surtout sa dégradation n'engendre pas de PCDD/Fs trop nocifs.

L'étude bibliographique présentée au chapitre III, a montré que peu d'études ont été consacrées aux monochlorophénols, mais que l'on trouve beaucoup plus de données expérimentales et numériques sur l'oxydation d'un composé voisin, le chlorobenzène.

L'étude expérimentale de la dégradation thermique en phase gazeuse de 0,1% de 2-chlorophénol dans l'air a été entreprise entre 500 et 900°C, pour trois temps de séjour (1,2 seconde, 2 secondes et 3 secondes), à 1 atmosphère en écoulement gazeux. Les principaux produits moléculaires intermédiaires et finals ont été identifiés et quantifiés en fonction de la température et du temps de séjour. Cette étude a permis de mettre en évidence non seulement la formation de produits non condensables de masse plus faible que le 2-chlorophénol (moins de 6 atomes de carbone), mais également de produits plus lourds résultant de réactions d'addition (6 à 16 atomes de carbone). Seules 4 « dioxines » ont pu être identifiées (3 d'entre elles ont été quantifiées) : la dibenzodioxine, la 1-chlorodibenzodioxine, le dibenzofuranne et le 2,8-dichlorodibenzofuranne. Des composés présentant des formules proches, des précurseurs possibles, de la famille des chlorophénols, et autres, ont également été mis en évidence. 23 de ces composés organiques, le 2-chlorophénol et 22 espèces intermédiaires, ainsi que les oxydes de carbone CO et CO₂, ont été quantifiés en fonction de la température et du temps de séjour. Les profils de concentration de ces espèces montrent que la décomposition thermique du 2-chlorophénol est totale, pour des températures supérieures à 815°C aux trois temps de séjour étudiés, et que de telles conditions paramétriques permettent également d'assurer la destruction totale de tous les produits organiques. Les composés intermédiaires les plus abondants sont le monoxyde carbone, la 2H-pyran-2-one, le chlorobenzène, le 4-cyclopentène-1,3-dione, le phénol, le benzofuranne, la 2-chlorohydroquinone et la 2-indanone. Quant aux « dioxines » détectées, elles présentent des teneurs maximales inférieures au ppmV. Au cours de cette étude,

les bilans carbone et chlore ont été établis, bien que les espèces chlorées finales, HCl et Cl₂, n'aient pas été dosées.

Ensuite, l'étude de la formation catalysée de « dioxines » en phase hétérogène sur support solide (de la magnésie dopée par du chlorure cuivrique) à partir du précurseur 2-chlorophénol, a été abordée à l'aide de deux techniques différentes : un réacteur fermé d'utilisation plus aisée, et une méthode en réacteur ouvert restant dans la continuité de l'étude en phase gazeuse seule. En raison du temps imparti, ces deux études ont un caractère essentiellement qualitatif. Ces études préliminaires sur la réaction hétérogène catalysée du 2-chlorophénol sur support solide, montrent le grand intérêt qu'elles soulèvent dans la formation des « dioxines ».

En réacteur fermé seuls les composés adsorbés sur la matrice ont été analysés. Le 2-chlorophénol est totalement consommé à partir de 400°C pour 3 heures d'exposition. L'étude qualitative révèle la présence de 37 composés : un grand nombre d'isomères de PCDD/Fs, des molécules aux structures proches chlorées ou non, ainsi que des molécules précurseurs de « suies » résultant de la condensation de molécules de dibenzofurannes et/ou de furannes. 15 composés ont fait l'objet d'une étude « semi-quantitative » en fonction de la durée et de la température du traitement thermique. Des comportements particuliers ont été observés pour le biphényle et le diphényl-éther, montrant des processus compétitifs de formation et de décomposition. Les PCDFs sont plus stables que les PCDDs. En réacteur ouvert, l'étude qualitative révèle une différence notable entre les produits présents en phase gazeuse et ceux sur la matrice. En phase gazeuse, il peut s'agir de composés issus de la dégradation du 2-chlorophénol en phase gazeuse, ou de composés issus de réaction hétérogène désorbés de la matrice. On note la présence de « dioxines », et des molécules aux structures proches chlorées ou non. Une étude « semi-quantitative », nous a permis d'observer la distribution de 13 des composés émis en phase gazeuse en fonction de la durée du traitement thermique à 350°C. Les « dioxines » sont les premiers produits observés, après plus de 2 heures, le 2-chlorophénol ainsi que divers composés apparaissent en phase gazeuse.

Le chapitre IV présente l'ensemble des réactions permettant de rendre compte qualitativement de la disparition du 2-chlorophénol et de la formation des principales espèces intermédiaires et finales observées lors de l'oxydation thermique du 2-chlorophénol en phase gazeuse, que nous proposons. Nous avons repris la majeure partie des réactions proposées par

Voisin D. dans sa thèse pour rendre compte des processus de dégradation thermique de tous les composés non chlorés de C5 à C0 susceptibles d'être produits par l'oxydation thermique du 2-chlorophénol dans l'air. Les paramètres cinétiques des réactions retenues ont été actualisés dans le cas où elles ont fait l'objet de nouvelles déterminations expérimentales ou théoriques. Le mécanisme proposé est sans aucun doute incomplet et très approximatif tant en ce qui concerne le nombre d'espèces chlorées considérées que les paramètres cinétiques attribués aux réactions régissant leur évolution au cours du temps. Le manque de données expérimentales et théoriques est immense en dépit des efforts remarquables déployés dans ce domaine par quelques équipes comme celle de *Bozzelli J.W.* au N.J.I.T.. En définitive, nous avons abouti à un mécanisme chimique détaillé mettant en jeu 161 espèces moléculaires ou radicalaires et comportant 837 réactions toutes considérées comme réversibles dans le traitement cinétique. La grande majorité des réactions proposées correspond à des processus élémentaires. Des études de sensibilité sont en cours pour évaluer l'importance relative des réactions responsables de la formation et de la destruction des principaux produits dosés.

Un accord relativement bon est obtenu pour un certain nombre d'espèces moléculaires mises en jeu entre les profils de concentration calculés et mesurés : le 2-chlorophénol, le chlorobenzène, le phénol, le 4-chlorophénol et le 1,2-chlorobenzène. On note cependant qu'au delà de 700°C, les profils de concentrations calculés ne rendent pas bien compte de la consommation du 2-chlorophénol. Ceci entraîne d'ailleurs une répercussion sur les allures des profils calculés des oxydes de carbone. Le mécanisme semble manquer de réactions entraînant la consommation du 2-chlorophénol et son oxydation en produits finaux. Pour les dioxines détectées lors de l'étude, si l'allure des profils de concentration calculés en fonction de la température pour la dibenzodioxine et le dibenzofuranne est à peu près respectée par rapport à celle observée expérimentalement, les valeurs de concentrations obtenues par le calcul sont excessives ou minoritaires. Le « décalage » en température observé expérimentalement pour les concentrations maximales de ces deux dioxines, n'est pas rendu par le mécanisme proposé. Le mécanisme actuel conduit à des concentrations extrêmement faibles du 2,8-dichlorodibenzofuranne par rapport aux valeurs observées expérimentalement.

Il est clair que le mécanisme proposé souffre de nombreuses lacunes. Des compléments et des études plus approfondies sont nécessaires pour améliorer de façon significative sa représentativité. Dans son état actuel, il doit être considéré comme une première ébauche.

