

Caractérisation thermodynamique et cinétique des processus de dégradation thermique des composés organiques volatils (COV)





ETUDE N° 94-0213/1A

**CARACTERISATION THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE
DES PROCESSUS DE DEGRADATION THERMIQUE
DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV)**

RAPPORT FINAL

mars 1996

J.-P. SAWERYSYN - Université des Sciences et Technologies de Lille

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Caractérisation thermodynamique et cinétique des processus de dégradation thermique des composés organiques volatils (COV), 1996, 169 p, n°94-0213/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 1996

Etude RECORD n°94-0213/1A

PLAN

RESUME

SUMMARY

INTRODUCTION GENERALE

A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- I. Mise au point sur les normes réglementant les émissions de COV p.1
- II. Méthodes de caractérisation thermodynamiques et cinétiques p.11

B. ETUDE EXPERIMENTALE

- I. Installation expérimentale p.29
- II. Résultats expérimentaux
 - II.1. Identification et dosages des produits formés p.32
 - II.2. Etude cinétique des processus de dégradation thermique d'un mélange équimolaire de deux solvants isopropanol/acétone en fonction des paramètres température et temps de séjour. p.36
 - II.3. Etude cinétique des processus de dégradation thermique du para-xylène en fonction des paramètres température et temps de séjour. p.54

C. MODELISATION

- I. Présentation des outils
- II. Résultats
 - II.1. Mécanisme d'oxydation thermique de l'isopropanol et de l'acétone p.79
 - II.2. Mécanisme d'oxydation thermique du para-xylène p.82

D. REALISATION D'UN LOGICIEL DE COMBUSTION

- I. Principes et limitations p.93
- II. Exemples d'utilisation p.96
- III. Listing du programme p.116

E. REFERENCES p.136

CONCLUSION GENERALE p.139

ANNEXE p.141

INTRODUCTION GENERALE

Trois objectifs principaux ont été fixés à cette étude :

1- réaliser une **étude bibliographique** conduisant à faire :

- * un examen critique des différentes méthodes proposées dans la littérature pour caractériser sur le plan thermodynamique et cinétique les processus de dégradation thermique des Composés Organiques Volatils (COV),

- * une mise au point sur les différentes normes nationales et communautaires visant à réduire les émissions de COV à partir de sources fixes.

2- effectuer une **étude cinétique expérimentale** sur :

- * les processus de dégradation thermique du **para-xylène pur** en fonction de la température et du temps de séjour,

- l* les processus de dégradation thermique d'un **mélange de deux solvants "isopropanol-acétone"** afin d'évaluer les effets synergiques pouvant apparaître lors de leur traitement simultané.

Pour ces deux échantillons, les conditions optimales de traitement thermique seront établies en fonction de la température et du temps de séjour. Un diagramme "température-temps de séjour" sera établi et comparé avec celui d'autres solvants.

3- élaborer des **modèles** pour :

- * rendre compte des processus de dégradation thermique du para-xylène et du mélange "isopropanol-acétone".

- * calculer les caractéristiques de combustion d'un composé organique pur ou en mélange avec d'autres COV de la même famille ou appartenant à des familles différentes.

A. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A.-ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'un des premiers objectifs assignés à ce contrat de recherche était de réaliser une étude bibliographique permettant de faire le point :

* sur les normes nationales et communautaires en application (ou en projet) réglementant les émissions de COV,

* sur les différentes méthodes proposées dans la littérature pour caractériser sur le plan thermodynamique et cinétique les processus de dégradation thermique des Composés Organiques Volatils (COV).

I- MISE AU POINT SUR LES NORMES REGLEMENTANT LES EMISSIONS DE COV.

De nombreux procédés anthropiques sont sources d'émission de composés organiques volatils (COV) dans l'atmosphère. Ces émissions ont été estimées en 1993 pour la France à 1,9 M tonne et 10 M tonnes pour la CEE. Leur répartition par branche d'activité était la suivante :

transport	55 %
Industrie	34 %
Autres	11 %

Ces émissions peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et sur la santé de l'homme. C'est pourquoi elles font l'objet de mesures réglementaires de plus en plus strictes de la part du législateur, depuis une dizaine d'années pour quelques secteurs industriels (imprimeries, stockages pétroliers) et depuis 1993 pour les autres secteurs.

Le 19 novembre 1991, 21 états ont signé le protocole de Genève qui oblige les signataires à :

- * réduire les émissions annuelles de COV de 30 % d'ici 1999 ou stabiliser les émissions par rapport à 1988 (cas des Etats dont les émissions sont faibles),
- * appliquer aux sources nouvelles (fixes ou mobiles) des normes appropriées,
- * encourager l'emploi de produits contenant peu ou pas de COV,
- * adapter les sources fixes existantes en vue de réduire les émissions de COV, notamment lors de la distribution des produits pétroliers,
- * favoriser la coopération et les échanges d'information et, développer les recherche et de surveillance (recensement, quantification des effets, modélisation, étude des processus chimiques).

La Direction de la Prévention des Pollutions et des Risques (Services de l'Environnement Industriel du Ministère de l'Environnement) a publié en décembre 1993 un document intitulé "LES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS-Programme Français et Directives Européennes-Eléments de Synthèse" Un récapitulatif de ce document, intitulé "Directives COV-Installations utilisatrices de solvants" a également été publié en octobre 94 (Réf.DPPR/SEI/BAE). La Directive "COV-solvants" a pour but de limiter les émissions

de composés organiques provenant des activités utilisatrices de solvants. Ce document présente les dispositions générales constituant le tronc commun et, les dispositions particulières prévues selon les secteurs industriels. Dans ce paragraphe, nous en présentons les points importants.

Depuis, une circulaire datant du 3 juillet 1995 précise, dans le cadre de la loi du 19 juillet 1976 sur les installations classées pour la protection de l'environnement, les instructions à mettre en oeuvre en ce qui concerne la maîtrise des émissions de composés organiques volatils rejetés à l'atmosphère lors de l'application de peinture sur les carrosseries. Enfin, un arrêté publié le 8 décembre 1995 est relatif à la lutte contre les émissions de composés organiques volatils résultant du stockage de l'essence et de sa distribution des terminaux aux stations-service. Ces deux textes sont fournis in extenso en annexe à la fin de ce chapitre.

Dès 1985, le programme français fixait pour objectif une réduction des émissions de COV de 30 % d'ici l'an 2000 en portant son action sur :

- * les produits,
- * les sources mobiles,
- * les sources fixes,
- * la surveillance des émissions,
- * la taxation des COV.

I.1- Les produits

Le gouvernement incite la fabrication et l'emploi de produits contenant peu ou pas de COV.

Par exemple, en 1985, nous fabriquions 571400 tonnes de peinture qui contenait et nécessitait lors de l'application 224805 tonnes de solvant (39,3 %).

En 1991, 665690 tonnes ont été fabriquées, contenant et nécessitant pour leur application 214330 tonne de solvant (32,2 %).

Soit une diminution de 18 % en 6 ans.

I.2- Les sources mobiles

Ces émissions dues aux transports se répartissaient comme suit en 1985 (CITEPA : inventaire CORINAIR).

source	T/an	%
Gaz d'échappement	839 960	81,9
Evaporation (Réservoir - Carburateur)	139 170	13,6
Remplissage des réservoirs	33 750	3,3
Transports non-routiers	12 390	1,2
TOTAL	1 025 270	100

En 1990, elles ont été estimées à 1200 KT/an soit une augmentation de + 17 % en 5 ans. Le parc de véhicule était de 29 millions dont 26 % de diesel au 1^{er} janvier 1993.

La directive consolidée 91/441 CEE du 26 juin 1991 réglemente comme suit les polluants dans les gaz d'échappement

CO	Total HC + NO _x	Particules
2,72 g/Km	0,97 g/Km	0,14 g/Km

et impose sur les véhicules neufs à partir du 31 décembre 1992 et sur les nouveaux modèles à partir du 1^{er} juillet 1992 la pose d'un petit canister (récupération des vapeurs d'hydrocarbures hors remplissage dans les stations services). D'autres actions sont menées pour réduire ces émissions. Outre la sévérité accrue des normes d'émissions de polluants (mise en place de pot catalytique), on peut citer :

- * action sur la qualité des carburants (teneur en soufre, teneur en plomb),
- * action de sensibilisation et de prévention (limitation de la circulation, transport en commun),
- * programme "Voiture propre et économe",
- * programme "Voiture électrique",
- * réduction de la consommation d'énergie (limitation de la vitesse, norme en CO₂, réduction des consommations de carburants),
- * carburants de substitution,
- * maintien d'une fiscalité élevée sur les carburants.

I.3- Les sources fixes

La réglementation des émissions de COV d'origine industrielle a fait l'objet d'une loi le 19 juillet 1976 (Loi n° 76-663), complétée par le décret d'application n° 77-1133 du 21 septembre 1977 puis de divers arrêtés ministériels, circulaire et instruction publiées entre 1986 et 1988 concernant des industries spécifiques et, de l'arrêté ministériel du 1^{er} Mars 1993 concernant les rejets des installations classées.

*** Dépôt d'hydrocarbures (arrêté ministériel du 4 septembre 1986)**

L'arrêt concerne les hydrocarbures volatils pour les réservoirs nouveaux d'un volume supérieur à 1500 m³ et ceux existant d'un volume supérieur à 2500 m³. Désormais on préconise des réservoirs à toit flottant ou fixe & écran flottant qui réduisent de 95 % les émissions.

Depuis le 31 décembre 1990, les réservoirs existant doivent avoir EC* = 1/10 ER*.

A partir du 31 décembre 1995, EC* = 1/20 ER*, avec interdiction de réservoirs à toit fixe, d'un volume supérieur à 2500 m³.

* EC : émissions conventionnelles du réservoir considéré

* ER : émissions de référence du réservoir à toit fixe correspondant

*** Industrie automobile (circulaire du 11 juin 1987)**

Elle émet 30000 tonnes de COV par an lors de diverses opérations.

La circulaire limite à 10,5 Kg/véhicule les émissions de COV à partir du 1^{er} janvier 1991 dont les ratios par opération sont les suivants :

postes	ratio moyen
cataphorèse	0,5 Kg/véh. (4 %)
plastiques	1,0 Kg/véh. (9 %)
apprêts	1,0 Kg/véh. (9 %)
laques et vernis	6,4 Kg/véh. (62 %)
protection complémentaire	0,7 Kg/véh. (7 %)
solvants de nettoyage	1,0 Kg/véh. (9 %)
TOTAL	10,5 Kg/véh. (100 %)

*** Prélaquage (Coil-Coating) (Instruction technique du 25 août 1988)**

L'émission annuelle de COV est de 2000 tonnes. Désormais l'instruction technique impose une concentration maximale de 150 mg/m³ et des mesures en continu des rejets ayant des débits supérieurs à 70 Kg/h.

*** L'imprimerie (Instruction technique du 5 avril 1988)**

L'imprimerie rejette annuellement 40000 tonnes de COV; l'instruction technique régleme les rejets en fonction du procédé utilisé comme suit :

Offset : concentration inférieure à 20 mg/m³

Flexographie : concentration inférieure à 100 mg/m³

Héliogravure (édition) : concentration maximale comprise entre 50 et 100 mg/m³

*** Nettoyage à sec (arrêté - type n° 251)**

Il émet 10000 tonnes de COV par an, le circuit ouvert rejetant 0,1 Kg solvant/Kg linge et le circuit fermé 0,02 Kg solvant/Kg linge.

L'arrêt type recommande donc la machine en circuit fermé (norme NF G-45 011) (les solvants sont récupérés et réutilisés).

*** L'arrêté ministériel du 1^{er} Mars 1993**

Cet arrêté est relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.

Il regroupe à la fois des dispositions générales plus ou moins anciennes disséminées jusqu'à présent dans une multitude de textes existants et des dispositions nouvelles et spécifiques telles celles relatives à l'intégration dans le paysage. Il fixe également les valeurs limites de rejets dans l'air ou dans l'eau pour un très grand nombre

de polluants qui jusqu'à présent, n'étaient réglementés qu'au travers de certains textes spécifiques ou n'étaient pas réglementés du tout. Dans le domaine de l'air, certaines valeurs spécifiques s'inspirent des valeurs de réglementation allemande. Dans le domaine de l'eau, les valeurs imposées tiennent compte des derniers travaux d'instance internationale, telle la Commission du Rhin ou de la Commission d'OSLO et de PARIS.

Les articles concernant les COV s'articulent autour de 5 axes qui sont :

- * valeurs limites de rejets
- * rejets à l'atmosphère (hauteur de cheminées)
- * surveillance des rejets
- * bilan environnement
- * surveillance des effets sur l'environnement

Valeurs limites de rejet

Nota : Nous reportons ici uniquement les articles concernant les COV.

Art. 21. Les valeurs limites de rejet sont fixées dans l'arrêté d'autorisation sur la base de l'emploi des meilleures technologies disponibles à un coût économique acceptable, et des caractéristiques particulières de l'environnement. Des valeurs limites doivent être fixées pour le débit des effluents, pour les flux (débit massique et spécifique) et pour les concentrations des polluants principaux conformément aux dispositions du présent arrêté.

Les valeurs limites ne doivent pas dépasser les valeurs fixées par le présent arrêté. Les méthodes de prélèvement, mesure et analyse, de référence en vigueur à la date de l'arrêté sont indiquées en annexe I.a. Les prélèvements, mesures ou analyses sont, dans la mesure du possible, réalisés au plus près du point de rejet dans le milieu récepteur. Toutefois, pour les effluents susceptibles de s'évaporer, ils seront réalisés le plus en amont possible.

Pour les polluants ne faisant l'objet d'aucune méthode de référence, la procédure retenue, pour le prélèvement notamment, doit permettre une représentation statistique de l'évolution du paramètre.

Pour les effluents gazeux, les valeurs limites s'imposent à des prélèvements, mesures ou analyses moyens réalisés sur une durée qui est fonction des caractéristiques de l'appareil et du polluant et voisine d'une demi-heure.

Lorsque la valeur limite est exprimée en flux spécifique, ce flux est calculé, sauf dispositions contraires, à partir d'une production journalière.

10 % des résultats de ces mesures peuvent dépasser les valeurs limites prescrites, sans toutefois dépasser le double de ces valeurs. Dans le cas de mesures en permanence, ces 10 % sont comptés sur une base mensuelle pour les effluents aqueux et sur une base de 24 heures pour les effluents gazeux.

Dans le cas de prélèvements instantanés, aucune valeur ne doit dépasser le double de la valeur limite prescrite.

Sauf autorisation explicite, la dilution des effluents est interdite. En aucun cas elle ne doit constituer un moyen de respecter les valeurs limites fixées par le présent arrêté.

L'arrêté d'autorisation précise le milieu dans lequel le rejet est autorisé ainsi que les conditions de rejet. Lorsque le rejet s'effectue dans un cours d'eau, il sera précisé le nom de la rivière ou du cours d'eau, ainsi que le point kilométrique de rejet.

Art. 24. Le débit des effluents gazeux est exprimé en mètres cubes par heure rapportés à des conditions normalisées de température (273 Kelvins) et de pression (101,3 kilo

pascals) après déduction de la vapeur d'eau (gaz secs) et les concentrations en polluants sont exprimées en gramme(s) ou milligramme(s) par mètre cube rapporté aux mêmes conditions normalisées.

Pour les installations de séchage, les mesures se font sur gaz humides.

L'arrêté d'autorisation doit préciser la teneur en oxygène des gaz résiduaux, à laquelle sont rapportées les valeurs limites.

Art. 26. L'exploitant doit prendre toutes les dispositions nécessaires dans la conception et l'exploitation des installations pour réduire la pollution de l'air à la source, notamment en optimisant l'efficacité énergétique.

I Il doit tenir à la disposition de l'inspection des installations classées les éléments notamment techniques et économiques explicatifs du choix de la (ou des) source(s) d'énergie retenue(s) et justificatifs de l'efficacité énergétique des installations en place.

Art. 27. Sous réserve des dispositions particulières à certaines activités prévues par l'article 30 ci-après, les effluents gazeux doivent respecter les valeurs limites suivantes selon le débit massique horaire maximal autorisé :

Composés organiques (classes 7 et 12) :

Rejet total en composés organiques à l'exclusion du méthane (classe 7.1)

Si le débit massique horaire total dépasse 2 kg/h, la valeur limite de la concentration globale de l'ensemble des composés est de 150 mg/m³.

Dans le cas de l'utilisation d'une technique d'incinération pour l'élimination des composés organiques, la valeur limite est exprimée en carbone total et est ramenée à 50 mg/m³.

Composés organique visés à l'annexe III (classe 7.2)

Si le débit massique horaire total de composés organiques visés à l'annexe III dépasse 0,1 kg/h, la valeur limite de la concentration globale de l'ensemble des composés est de 20 mg/m³.

En cas de mélange de composés à la fois visés et non visés à l'annexe III, la valeur limite de 20 mg/m³ ne s'impose qu'aux composés visés et une valeur de 150 mg/m³ s'impose à l'ensemble des composés visés et non visés.

Rejets de substances cancérigènes (classe 12)

L'arrêté préfectoral d'autorisation fixe une valeur limite de rejet :

- si le débit massique horaire de l'une des substances visées à l'annexe V. a dépasse 0,5 g/h ;
- si le débit massique horaire de l'une des substances visées à l'annexe IV.b dépasse 2 g/h ;
- si le débit massique horaire de l'une des substances visées à l'annexe IV.c dépasse 5 g/h ;
- si le débit massique horaire de l'une des substances visées à l'annexe IV.d dépasse 25 g/h.

Art. 28. Dans le cas où une installation rejette le même polluant par divers rejets canalisés, les dispositions de l'article 27 s'appliquent à chaque rejet canalisé dès lors que le flux total de l'ensemble des rejets dépasse le seuil fixé à l'article 27.

Art. 30 Pour certaines activités, les dispositions de l'article 27 sont modifiées ou complétées conformément aux dispositions suivantes :

Stockages d'hydrocarbures

Les dispositions de l'article 27 (concernant les produits de classe 7) sont remplacées par les dispositions suivantes :

La concentration moyenne de composés organiques dans les échappements des unités de récupération des vapeurs ne doit pas excéder 35 g/m^3 .

L'arrêté préfectoral d'autorisation fixera le cas échéant une valeur limite inférieure tenant compte à la fois de la sensibilité de la zone géographique concernée et de la capacité de stockage.

Rejets à l'atmosphère

Art. 52. La hauteur de la cheminée (différence entre l'altitude du débouché à l'air libre et l'altitude moyenne du sol à l'endroit considéré) exprimée en mètres est déterminée, d'une part en fonction du niveau des émissions de polluants à l'atmosphère, d'autre part en fonction de l'existence d'obstacles susceptibles de gêner la dispersion des gaz.

Cette hauteur, qui ne peut être inférieure à 10 m, est fixée par l'arrêté d'autorisation conformément aux articles 53 à 56 ci-après ou déterminée au vu des résultats d'une étude des conditions de dispersion des gaz adaptée au site.

Cette étude est obligatoire pour les rejets qui dépassent l'une des valeurs suivantes :

- 150 kg/h de composés organiques ou 20 kg/h dans le cas de composés visés à l'annexe III;

Elle est également obligatoire dans les vallées encaissées ainsi que lorsqu'il y a un ou des immeubles de grande hauteur (supérieure à 28 m) à proximité de l'installation.

Art. 53. On calcule d'abord la quantité $s = k q/c_m$ pour chacun des principaux polluants où :

- k est un coefficient qui vaut 340 pour les polluants gazeux
- q est le débit théorique instantané maximal du polluant considéré émis à la cheminée exprimé en kilogrammes par heure ;
- c_m est la concentration maximale du polluant considérée comme admissible au niveau du sol du fait de l'installation exprimée en milligrammes par mètre cube normal ;
- c_m est égale à $c_r - c_0$ où c_r est une valeur de référence donnée par le tableau ci-dessous et où c_0 est la moyenne annuelle de la concentration mesurée au lieu considéré.

Polluant	Valeur de c_r
Composés organiques	
visés à l'art.27-7.1	1
visés à l'art.27-7.2	0,05

En l'absence de mesures de la pollution, c_0 pourra être négligée.

On détermine ensuite s qui est égal à la plus grande des valeurs de s calculées pour chacun des principaux polluants.

Art. 54. La hauteur de la cheminée, exprimée en mètres, doit être au moins égale à la valeur h_p ainsi calculée :

$$h_p = s^{1/2} (R \Delta T)^{-1/6}$$

où

- s est défini à l'article précédent ;
- R est le débit de gaz exprimé en mètres cubes par heure et compté à la température effective d'éjection des gaz ;
- ΔT est la différence exprimée en Kelvin entre la température au débouché de la cheminée et la température moyenne annuelle de l'air ambiant. Si ΔT est inférieure à 50 Kelvins on adopte la valeur de 50 pour le calcul.

Art. 55. Si une installation est équipée de plusieurs cheminées ou s'il existe dans son voisinage d'autres rejets des mêmes polluants à l'atmosphère, le calcul de la hauteur de la cheminée considérée est effectué comme suit :

Deux cheminées i et j, de hauteurs respectivement h_i et h_j calculées conformément à l'article 54, sont considérées comme dépendantes si les trois conditions suivantes sont simultanément remplies :

- la distance entre les axes des deux cheminées est inférieure à la somme :
 $(h_i + h_j + 10)$ (en mètres) ;
- h_i est supérieure à la moitié de h_j .

On détermine ainsi l'ensemble des cheminées dépendantes de la cheminée considérée dont la hauteur doit être au moins égale à la valeur de h_p calculée pour le débit total de polluant et le volume total des gaz émis par l'ensemble de ces cheminées.

Art. 56. S'il y a dans le voisinage des obstacles naturels ou artificiels de nature à perturber la dispersion des gaz de combustion, la hauteur de la cheminée doit être corrigée comme suit :

- on calcule la valeur h_p définie à l'article 54, en tenant compte des autres rejets lorsqu'il y en a, comme indiqué à l'article 55 ;

- on considère comme obstacles les structures et les immeubles, et notamment celui abritant l'installation étudiée, remplissant simultanément les conditions suivantes :

- * ils sont situés à une distance horizontale (exprimée en mètres) inférieure à $10 h_p + 50$ de l'axe de la cheminée considérée ;
- * ils ont une largeur supérieure à 2 mètres ;
- * ils sont vus de la cheminée considérée sous un angle supérieur à 15° dans le plan horizontal ;

- soit h_i l'altitude (exprimée en mètres et prise par rapport au niveau moyen du sol à l'endroit de la cheminée considérée) d'un point d'un obstacle situé à une distance horizontale d_i (exprimée en mètres) de l'axe de la cheminée considérée, et soit H_i défini comme suit :

- * si d_i est inférieure ou égale à $2 h_p + 10$, $H_i = h_i + 5$

- * si d_i est comprise entre $2 h_p + 10$ et $10 h_p + 50$

$$H_i = 5/4 (h_i + 5) (1 - d_i/(10 h_p + 50))$$

- soit H_p la plus grande des valeurs H_i calculées pour tous les points de tous les obstacles définis ci-dessus

- la hauteur de la cheminée doit être supérieure ou égale à la plus grande des valeurs H_p et h_p

Art. 57 - La vitesse d'éjection des gaz en marche continue maximale doit être au moins égale à 8 m/s si le débit d'émission de la cheminée considérée dépasse 5000 m³/h, 5 m/s si ce débit est inférieur ou égal à 5000 m³/h.

Surveillance des rejets

Art. 58 - L'exploitant doit mettre en place un programme de surveillance de ses rejets. Les mesures sont effectuées sous la responsabilité de l'exploitant et à ses frais dans les conditions fixées par l'arrêté d'autorisation.

La nature et la fréquence minimale des mesures sont fixées par les articles 59 et 60 ci-après. Des seuils inférieurs peuvent être définis par l'inspection des installations classées lorsque la sensibilité du milieu récepteur le justifie.

L'arrêté d'autorisation peut, pour certains polluants spécifiques et certains procédés, prévoir le remplacement de certaines mesures de surveillance par le suivi en continu d'un paramètre représentatif du polluant. Dans ce cas, des mesures de contrôle et d'étalonnage sont réalisées périodiquement, à une fréquence fixée en accord avec l'inspection des installations classées, par un organisme extérieur compétent.

Lorsque les quantités de polluants rejetées sont supérieures aux seuils impliquant des limites en concentration, l'arrêté d'autorisation fixera la liste des paramètres à mesurer et la fréquence des mesures ainsi que les conditions de prélèvement. Au moins une fois par an ces mesures devront être effectuées par un organisme agréé par le ministre chargé de l'environnement ou choisi en accord avec l'inspection des installations classées.

Les résultats des mesures sont transmis au moins mensuellement à l'inspection des installations classées, accompagnés de commentaires sur les causes des dépassements constatés ainsi que sur les actions correctives mises en oeuvre ou envisagées.

Par ailleurs, l'inspection des installations classées peut demander à tout moment la réalisation, inopinée ou non, de prélèvements et analyses d'effluents liquides ou gazeux, de déchets ou de sol ainsi que l'exécution de mesures de niveaux sonores. Les frais occasionnés sont à la charge de l'exploitant.

Dans le cas du raccordement à un ouvrage de traitement collectif, la surveillance doit être réalisée à la fois à la sortie de l'établissement, avant mélange avec d'autres effluents et à la sortie de l'ouvrage de traitement collectif.

Art. 59 - Lorsque les rejets de polluant à l'atmosphère autorisés dépassent les seuils ci-dessous, l'exploitant doit réaliser dans les conditions prévues à l'article 58 une mesure en permanence du débit du rejet correspondant ainsi que les mesures suivantes.

Composés organiques de classe 7

Si le débit massique horaire de composés organiques à l'exclusion du méthane dépasse 20 kg/h, ou si le débit massique horaire de composés organiques visés à l'annexe III dépasse 2 kg/h, la mesure en permanence des émissions de l'ensemble des composés non méthaniques doit être réalisée.

Dans le cas où le débit massique horaire de composés visés à l'annexe III dépasse 2 kg/h, des mesures périodiques de chacun des composés présents seront effectuées afin d'établir une corrélation entre la mesure de l'ensemble des composés non méthaniques et les espèces effectivement présentes.

Bilan environnement

Art. 61 - Pour toute substance toxique ou cancérigène, listée dans l'annexe VI, et produite ou utilisée à plus de 10 tonnes par an, l'exploitant adresse au préfet au plus tard le 31 mai de l'année suivante, un bilan annuel des rejets, chroniques ou accidentels, dans l'air, l'eau et les sols, quel qu'en soit le cheminement, ainsi que dans les déchets éliminés à l'extérieur de l'établissement.

Art. 62 - Un bilan des émissions des gaz à effet de serre émis sur l'ensemble du site et non visés par l'article 59 du présent arrêté doit être établi annuellement et transmis au préfet dès lors que les émissions annuelles dépassent les valeurs suivantes :

CO ₂	10 000 tonnes
CH ₄	100 tonnes

Surveillance des effets sur l'environnement

Art. 63 - Surveillance de l'air

Les exploitants des installations qui rejettent dans l'atmosphère plus de 50 kg/h de composés organiques ou 20 kg/h ans le cas de composés visés à l'annexe III doivent assurer une surveillance de la qualité de l'air ou des retombées (pour les poussières).

Les méthodes de prélèvement, mesure et analyse, de référence en vigueur à la date de l'arrêté sont indiquées en annexe I.b.

Le nombre de points de mesure et les conditions dans lesquelles les appareils de mesure doivent être installés et exploités sont fixés sous le contrôle de l'inspection des installations classées.

Une attention toute particulière doit être apportée dans le cas de rejets diffus. Les exploitants qui participent à un réseau de mesure de la qualité de l'air qui comporte des mesures du polluant concerné peuvent être dispensés de cette obligation, si le réseau existant permet de surveiller correctement les effets de leurs rejets.

Dans tous les cas, la vitesse et la direction du vent doivent être mesurées et enregistrées en continu sur le site de l'établissement ou dans son environnement proche.

Remarque : Il est à noter qu'actuellement aucune taxation n'est imposé sur les rejets de COV alors qu'elle est de 150 francs/tonne pour le SO₂, composés soufrés, HCl et NO_x (taxe créée le 1^{er} juillet 1985 et reconduite le 11 mai 1990). Il est probable qu'à l'avenir les COV soit aussi assujettis à une taxe.

Conclusion

Pour répondre aux nouvelles réglementations, il existe plusieurs moyens d'actions dont :

- * la substitution de COV par d'autres composés
 - ex : utilisation de produit
 - produit à faible teneur en solvant
 - produits hydrosolubles
 - poudre
 - procédés en phase aqueuse
- * la réduction des émissions
 - ex : procédé de fabrication
 - en système clos
 - avec un rendement d'application élevé
 - ayant une maintenance soignée et régulière

- * la récupération des solvants
ex : par adsorption, absorption ou condensation
- * la destruction de COV par traitement thermique (incinération) ou bio-oxydation

II- METHODES DE CARACTERISATION THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES DES PROCESSUS DE DEGRADATION THERMIQUE DES COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS (COV).

Face à une réglementation de plus en plus contraignante, les industriels se trouvent dans l'obligation de limiter les émissions de COV issus de leurs procédés. Parmi les différentes techniques de traitement possibles, le traitement thermique par pyrolyse oxydante et/ou oxydation ou par combustion (au sein d'une flamme) peut être une technique de choix : c'est une technique simple d'utilisation, bien adaptée à la valorisation énergétique de mélanges complexes dont la composition est souvent mal connue et pour lesquels les techniques de récupération sont difficilement applicables ou rentables.

II.1- CRITERES D'INCINERABILITE

Différentes méthodes basées sur les propriétés thermodynamiques et cinétiques des processus de dégradation thermique des composés chimiques les plus souvent rencontrés dans les effluents à incinérer ont été proposées pour définir les conditions pratiques de leur traitement thermique. Elles ont conduit à l'élaboration de classement dit d'incinérabilité permettant de prédire en fonction du ou des critères choisis le comportement relatif des composés examinés. Ces méthodes font appel aux concepts suivants :

- *- Chaleur de combustion : approche thermodynamique,
- *- Température et délai d'autoinflammation,
- *- Mécanisme chimique détaillé,
- *- Efficacité de l'incinération dans une flamme non idéale
- *- Cinétique globale de décomposition thermique.

II.1.1- Approche thermodynamique

La première méthode proposée pour classer les produits selon leur incinérabilité est basée sur la comparaison des chaleurs de combustion complète [Dellinger 1986c], rapportée à l'unité de masse. De fait, cette méthode revient à comparer les pouvoirs calorifiques inférieurs à pression constante $(P_{ci})_p$ de chaque composé à traiter. Elle suppose qu'un composé est d'autant plus facile à détruire thermiquement que sa chaleur de combustion complète est élevée. Dans les conditions idéales d'un traitement adiabatique, elle suppose également que le traitement est d'autant plus aisé que la température de flamme adiabatique du composé est elle-même élevée. On sait en effet que la température de flamme adiabatique d'un composé combustible brûlant dans l'air (condition où les équilibres de dissociation de CO_2 , H_2O etc. modifient peu la température et la composition du milieu réactionnel), est directement proportionnelle à la chaleur de combustion complète du combustible donné,

c'est-à-dire à son pouvoir calorifique inférieur à pression constante $(Pci)_p$ si - comme c'est généralement le cas - la combustion est réalisée à pression atmosphérique sans récupération de la chaleur latente de condensation de la vapeur d'eau. En conséquence, d'après ce critère, plus le pouvoir calorifique du composé à traiter est élevé, plus la température de flamme adiabatique de ce composé l'est et, plus l'efficacité de destruction est importante. Au contraire, plus le pouvoir calorifique du composé est faible, plus la température de flamme est basse, et moins bonne est l'efficacité du traitement thermique.

Cette méthode présente l'avantage de faire appel à une seule grandeur thermodynamique relativement aisée à déterminer. En effet, les pouvoirs calorifiques des composés à traiter peuvent être soit déterminés expérimentalement, soit calculés ou estimés à l'aide de méthodes empiriques validées sur un grand nombre de composés de même nature. Les pouvoirs calorifiques (supérieurs et à volume constant) des combustibles solides ou liquides peuvent être mesurés dans les laboratoires équipés de calorimètre de type Mahler, les pouvoirs calorifiques (supérieurs et à pression constante) des combustibles gazeux sont mesurables à l'aide d'un calorimètre à circulation d'eau. Si ces équipements ne sont pas disponibles, le calcul rigoureux des différents pouvoirs calorifiques (inférieur ou supérieur, à volume constant ou à pression constante) n'est possible que si la formule chimique du composé est connue. Dans ce cas, le pouvoir calorifique inférieur à pression constante du combustible est déterminé à partir des enthalpies de formation des différentes espèces chimiques mises en jeu dans la réaction de combustion complète. Ces grandeurs thermodynamiques peuvent être tirées de tables de données ou bien, estimées en utilisant les codes de calcul THERM (Ritter, 1991 and Ritter and Bozzelli, 1991) ou THERGAS (Muller, 1987) tous deux basés sur les règles d'additivité des propriétés de groupes proposées par Benson (1976). Dans le cas où seule la composition élémentaire du ou des composés est connue (cas le plus courant en pratique), le pouvoir calorifique supérieur à pression constante du composé à détruire peut être estimé à partir de relations empiriques telles que celles proposées par Dulong-Petit et Boie pour les combustibles solides (des charbons principalement) ou celle proposée par Crago pour les combustibles liquides (fiouls). Le calcul rigoureux des pouvoirs calorifiques des combustibles gazeux (en général des mélanges de gaz combustibles et non combustibles) demeure possible tant que la proportion de chaque gaz et sa nature dans le mélange sont connues. *Ces différentes méthodes d'estimation des pouvoirs calorifiques sont informatisées dans le programme mis au point dans le cadre de ce contrat pour déterminer les caractéristiques de combustion d'un combustible quelconque.*

Si cette méthode de comparaison des combustibles offre l'avantage d'une grande simplicité, elle est pour cette raison également très limitée car elle ne permet pas de prendre en compte toute la complexité des phénomènes de combustion. Son application pour classer les combustibles en fonction de leur incinérabilité soulève trois objections majeures :

a- Tout d'abord, par définition, les pouvoirs calorifiques supposent que la réaction de combustion est complète c'est-à-dire que tout le carbone organique a été oxydé en dioxyde de carbone, les éléments S, H et N transformés respectivement en SO_2 , H_2O et N_2 . Cette approche correspond à une combustion idéale, rarement observée en pratique. Par ailleurs, en tant que grandeurs thermodynamiques, les pouvoirs calorifiques des composés organiques à traiter ne dépendent que de l'état initial et de l'état final de la réaction de combustion réalisée. Par nature, ils ne prennent en compte ni le mécanisme chimique complexe responsable de la transformation, ni le temps de réaction nécessaire pour assurer une oxydation complète des différents éléments constituant les composés à détruire.

b- Le classement d'incinérabilité des composés à traiter est réalisé à partir de la connaissance de leurs pouvoirs calorifiques et de celle de leur température de flamme adiabatique dans l'air. Ce classement est possible tant que les pouvoirs calorifiques sont déterminables. Si a priori rien ne s'oppose à la détermination expérimentale des pouvoirs calorifiques supérieurs (à volume constant ou à pression constante), l'estimation par le calcul de ces grandeurs nécessite la connaissance de la nature chimique des composés à détruire et celle de leur proportion relative s'ils se trouvent mélangés. Par ailleurs, lorsqu'un produit est injecté dans un incinérateur, la combustion de celui-ci a lieu en général avec un combustible auxiliaire pour entretenir la température. La température de la flamme est donc contrôlée par la chaleur libérée par la combustion d'un mélange complexe de composés. De ce fait, chacun des composés est soumis à une température qui n'est pas atteinte par sa seule chaleur de combustion. Tous les composés présents en un point du système sont donc soumis à la même température, et le rôle des paramètres cinétiques caractérisant leur processus de dégradation thermique devient encore plus important. Dans ces conditions, c'est le composé qui a la cinétique de dégradation la plus rapide qui sera détruit, quels que soient ses pouvoirs calorifiques.

c- Cette méthode ne prend pas en compte les réactions qui ne se passent pas dans une flamme. La destruction obtenue dans une région externe à la flamme, ou dans le cas d'une combustion sans flamme, est régie essentiellement par la règle des trois T : température, temps de séjour et turbulence. De ces trois paramètres, seule la température joue un rôle dans ce classement.

II.1.2- Auto-inflammation

Cette approche fait intervenir deux paramètres déterminés en supposant que la destruction du ou des composés à détruire a lieu exclusivement dans une flamme : il s'agit de la température d'auto inflammation et du délai d'auto-inflammation (Dellinger 1986c). Ces deux grandeurs, difficilement prédictibles, sont de nature essentiellement empirique.

La température d'autoinflammation est généralement définie comme la température minimale d'inflammation spontanée (sans mode d'allumage) obtenue avec des mélanges combustible/air à la pression atmosphérique. Cette notion peut également être définie pour des mélanges combustible/oxygène et à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Pour la déterminer, on chauffe lentement un échantillon du composé étudié jusqu'à la température à laquelle l'auto inflammation peut être observée.

Le délai d'autoinflammation d'un composé ou d'un mélange est défini comme l'intervalle de temps qui sépare une exposition de l'échantillon à une augmentation brutale de température et la principale exothermicité de la réaction, repérée par une augmentation rapide de la température et de la pression (apparition d'une autoinflammation).

La température d'autoinflammation et le délai d'auto-inflammation sont deux grandes grandeurs liés directement au phénomène d'inflammation. Cette approche permet de classer les composés purs ou en mélange. On suppose que la combustion est d'autant plus facile que la température d'autoinflammation est basse ou que le délai d'autoinflammation est bref. Les classements sont fonction de la facilité avec laquelle une molécule se décompose lorsqu'elle est soumise à une excitation lente (détermination de la température d'autoinflammation) ou brutale (détermination du délai d'auto-inflammation).

Un classement de 65 composés en fonction de la température d'auto-inflammation a été proposé par Cuhady [Cuhady,1983].

Les classements publiés de composés organiques en fonction de leur température et délai d'auto-inflammation ont utilisé des résultats de mesures réalisées sur des incinérateurs de la taille semi-industrielle. De ce fait, elles sont

effectuées en présence de flammes pas nécessairement parfaitement contrôlées, et donc susceptibles d'être influencées par des phénomènes physiques et/ou chimiques extérieurs. Par conséquent, on ne peut pas être sûr que toutes les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions. De plus, le système expérimental est suffisamment petit pour empêcher un passage aisé au stade industriel. Par ailleurs, comme dans le cas de l'approche thermodynamique, les réactions situées dans une zone hors flamme ne sont pas prises en compte. Les approches mettant en jeu température et délai auto inflammation sont basées sur des mesures expérimentales réalisées avec des mélanges homogènes composé organique/air. Elles ne tiennent donc pas compte de la réalité d'un incinérateur dans lequel le pré mélange n'a généralement pas lieu [DU,1990].

II.1.3- Mécanisme chimique détaillé

Cette méthode uniquement théorique est basée sur l'élaboration d'un modèle chimique détaillé capable de rendre compte des distributions des produits intermédiaires et finals en fonction de la température du traitement, des temps de séjour et de la concentration des espèces organiques traitées. Son élaboration implique la connaissance de tous les paramètres cinétiques et celle des grandeurs thermodynamiques caractérisant chaque réaction élémentaire postulée dans le mécanisme. Actuellement, si les mécanismes chimiques détaillés des alcanes de C1 à C7 semblent relativement bien validés dans le domaine des hautes températures, les réactions déterminant la distribution des produits formés aux basses températures (400-600 °C) sont encore controversées et les paramètres cinétiques mal connus. De manière générale, seules les molécules ayant un nombre très limité de carbone (C1 et C2) ont fait l'objet d'études systématiques de laboratoire. Un travail expérimental et théorique immense reste à faire pour élaborer des mécanismes détaillés de molécules comportant un nombre plus important d'atomes de carbones et d'hydrogène et des hétéroatomes tels que O, S et N. S'il est possible d'estimer avec une relative bonne précision la chaleur de réaction et sa variation en fonction de la température de chaque réaction élémentaire en utilisant les codes de calcul THERM ou THERGAS, l'estimation des paramètres cinétiques (facteur pré-exponentiel et énergie d'activation) correspondants s'avère beaucoup plus difficile. L'utilisation de méthodes théoriques informatisées basées sur la chimie quantique (méthodes ab initio et semi-empiriques) permet d'estimer à présent les facteurs pré-exponentiels des réactions mettant en jeu des petites molécules mais conduit encore à des valeurs d'énergie d'activation qui ne sont pas validées par les mesures expérimentales. La mesure expérimentale de ces paramètres cinétiques demeure une impérieuse nécessité pour valider les méthodes plus ou moins approchées utilisées pour les estimer. On conçoit que la fiabilité des prédictions réalisées à partir d'un mécanisme chimique détaillé dépend largement du degré (pas toujours évaluable) des approximations employées. Il convient donc de confronter le modèle à l'expérience pour le valider, ce qui limite l'intérêt de cette approche théorique pour le classement de composés chimiques en fonction de leur incinérabilité.

En raison du nombre limité de données disponibles, seul un petit nombre de composés peut être classé par cette méthode..

II.1.4- Combustion dans une flamme

L'approche intitulé en anglais "Experimental Flame Failure Mode" est généralement basée sur la détermination expérimentale de l'efficacité d'incinération sur des installations de taille réduite. Ce classement suppose que la dégradation a lieu entièrement dans la flamme.

L'efficacité d'un incinérateur peut être considérablement abaissée par l'existence d'une zone "froide" ou une instabilité de la flamme. On a donc cherché à

corrélent les imperfections de la flamme avec la baisse de réactivité observée correspondante pour divers composés chimiques. Les imperfections de l'incinération dans une flamme sont au nombre de quatre :

- *- La nébulisation : un déchet liquide injecté dans un incinérateur passe en phase gazeuse avant d'être oxydé. La durée de vie d'une gouttelette est fonction du carré de son diamètre [LAW]. Des gouttes de déchets trop grosses empêchent la volatilisation rapide de l'intégralité du déchet, limitant le temps de séjour à haute température en phase gazeuse de celui, et donc sa consommation. Kramlich a étudié l'influence de la taille des gouttes sur le taux de destruction de plusieurs composés [1984, 1986, 1988].

- *- la chaleur : une flamme au départ bien stabilisée devient moins stable dès lors qu'elle est soumise à des variations de l'alimentation, soit par l'introduction de composés à très haut pouvoir calorifique, soit au contraire par une alimentation trop importante en air (refroidissement de la flamme).

- *- La réaction est limitée ou arrêtée par l'entrée de gaz froids ou le contact d'une paroi froide ("quenching").

Des tests ont montré que des écarts relativement faibles à la flamme idéale peuvent réduire l'efficacité de 99,99 % à 99 %, voire moins de 90 % soit trois ordres de grandeur [Dellinger 1986c].

Un classement d'incinérabilité de polluants a été proposé en étudiant l'efficacité de l'incinération lorsque l'on s'éloigne des conditions idéales d'incinération [Dellinger 1988a].

Du et Law ont proposé un indice de classement d'incinérabilité I défini comme suit :

$$I = R T_{ad} / E_a$$

où R est la constante des gaz, T_{ad} la température de la flamme adiabatique issue de la combustion du composé considéré et E_a l'énergie d'activation de la réaction globale d'oxydation. L'indice I étant l'inverse de l'exposant dans l'expressions d'Arrhénius, il traduit la dépendance thermo-cinétique du système.

Tous ces classements basés sur le comportement des composés chimiques par rapport à leurs caractéristiques d'auto-inflammation ne sont pas utilisables dès que l'oxydation est réalisée en absence de flammes ou en partie dans la zone post flamme.

II.1.5- Cinétique globale de décomposition thermique

Dans cette approche, le classement de produits chimiques en fonction de leur incinérabilité fait intervenir la température et le temps de séjour [Dellinger 1984].

Dans les conditions généralement rencontrées dans un incinérateur (température de 600 à 1400°C, concentration en oxygène de 0 à 21 %), la décomposition d'un composé organique s'effectue principalement selon deux voies : la pyrolyse, supposée indépendante de la concentration en oxygène d'une part, et l'oxydation dépendant à la fois des concentrations de l'oxygène et de celle du composé à détruire d'autre part.

On admet que l'expression de la vitesse globale de décomposition thermique d'une molécule M peut s'écrire sous la forme suivante :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_1 [M]^\alpha + k_2 [M]^a [O_2]^b$$

où k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de vitesses globales de pyrolyse et d'oxydation, $[M]$ et $[O_2]$ les concentrations des espèces M et O_2 et α , a et b sont respectivement les ordres partiels de réaction par rapport à M pour la pyrolyse, par rapport à M et O_2 pour l'oxydation. En fait, l'expérience montre que ces trois exposants sont en général proches de l'unité.

La décomposition thermique ayant généralement lieu en présence d'un très gros excès d'air par rapport au composé considéré, on se trouve en dégénérescence d'ordre par rapport à l'oxygène moléculaire, ce qui permet de définir une constante de vitesse de pseudo premier ordre k'_2 égale à $k_2 [O_2]$.

L'équation de vitesse devient alors plus simplement :

$$-\frac{d[M]}{dt} = k [M]$$

avec $k = k_1 + k_2[O_2]$.

Pour une réaction simple, la dépendance de la constante de vitesse par rapport à la température peut être paramétrée par la loi d'Arrhénius à deux paramètres A et E_a indépendants de la température :

$$k = A \exp (-E_a/RT)$$

avec : E_a : énergie d'activation de la réaction,
 A : facteur pré exponentiel
 R : constante des gaz parfaits.

L'expression intégrée de l'équation de vitesse de réaction devient alors :

$$f_r = \exp \left(-k \bar{t}_r \right)$$

où \bar{t}_r est le temps de séjour moyen et f_r la fraction non consommée de l'espèce M .

Cette expression combinée avec l'équation d'Arrhénius permet d'obtenir l'expression de la température nécessaire pour atteindre un taux de destruction souhaité avec un temps de séjour déterminé :

$$T_{DE} = 503 E_a \left[\ln \left(\frac{-A \bar{t}_r}{\ln f_r} \right) \right]^{-1}$$

où : T_{DE} est la température nécessaire pour avoir le taux de destruction DE (K), E_a exprimée en kcal. mol⁻¹, A en s⁻¹ et \bar{t}_r en secondes.

Pour un composé donné, on calcule les trois températures correspondant à une destruction de 99 %, 99,9 % et 99,99 % du composé initial pour un temps de séjour de deux secondes (temps de séjour généralement considéré dans les textes législatifs). Ces températures sont généralement notées $T_{99/2}$, $T_{99,9/2}$ et $T_{99,99/2}$. Un classement a d'abord été publié pour 20 composés (Dellinger 1984) puis étendu à 320 composés (Taylor 1990).

Les classements de composés en fonction de leur incinérabilité réalisée selon les trois températures $T_{99/2}$, $T_{99,9/2}$ et $T_{99,99/2}$ sont généralement peu différents. Un classement pourrait être établi de la même manière avec un temps de séjour différent de 2 secondes et/ou des taux de conversion différents, mais dans la pratique, on utilise principalement la valeur $T_{99/2}$ pour le classement de composés selon leur incinérabilité (Dellinger 1988b).

Le classement d'incinérabilité obtenu par cette méthode ne tient aucun compte de la manière dont un composé se décompose. Deux composés qui ont le même $T_{99/2}$ peuvent cependant présenter des différences de comportement quand ils sont placés à haute température. Par ailleurs, ce classement ne tient pas compte de la concentration initiale du composé traité, alors que la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration de ce composé, élevée à un ordre pouvant être différent de l'unité.

Les valeurs de températures ont été calculées en supposant que les réactions sont du pseudo-premier ordre. Les valeurs de $T_{99/2}$, $T_{99,9/2}$ et $T_{99,99/2}$ déterminées expérimentalement montrent pour certains composés un écart à la cinétique d'ordre 1 supposée dans cette approche. Dellinger propose d'ajouter ou de retrancher une correction aux valeurs de température pour tenir compte de cet écart.

Des études plus récentes [Dellinger 1988a] ont montré que la stabilité thermique d'un composé varie en fonction de la composition de l'effluent dans lequel il se trouve et de la concentration en oxygène. Dès lors, on définit deux nouveaux classements expérimentaux de stabilité thermique : TSHiO₂ en milieu riche en oxygène (Thermal Stability in High O₂) et TSLoO₂ en milieu pauvre en oxygène (Thermal Stability in Low O₂).

II.2- MODELE PERMETTANT DE CALCULER LES CONDITIONS DE TEMPERATURE ET DE TEMPS DE SEJOUR NECESSAIRES AU TRAITEMENT THERMIQUE D'UN COMPOSE.

Lee et col [1982] ont établi des corrélations permettant de calculer les valeurs de T_{99} , $T_{99,9}$ et $T_{99,99}$ en fonction du temps. Ces corrélations ont été établies à partir des données cinétiques et thermodynamiques de 23 composés. Les températures étant à l'origine exprimées en degrés Fahrenheit, les valeurs des coefficients ont été transformées pour exprimer les températures en degrés Celsius. Elles sont données par les relations suivantes :

$$T_{99.00} = 313.18 - 5.55 x_1 + 61.22 x_2 + 37.28 x_3 + 40.33 x_4 + 0.585 x_5 - 13.00 x_6 - 239.39 x_7 + 47.22 x_8 - 45.67 x_9 + 36.39 x_{10} - 42.28 x_{11}$$

$$T_{99.90} = 322.75 - 6.78 x_1 + 65.00 x_2 + 39.78 x_3 + 44.55 x_4 + 0.592 x_5 - 11.22 x_6 - 233.50 x_7 + 48.39 x_8 - 37.11 x_9 + 34.89 x_{10} - 41.83 x_{11}$$

$$T_{99.99} = 328.96 - 7.67 x_1 + 68.05 x_2 + 42.05 x_3 + 47.56 x_4 + 0.598 x_5 - 9.94 x_6 - 228.89 x_7 + 49.44 x_8 - 30.72 x_9 + 33.72 x_{10} - 41.77 x_{11}$$

Les variables sont les suivantes :

- x_1 : Nombre d'atomes de carbone dans la molécule
- x_2 : Composé aromatique (non : 0, oui : 1)
- x_3 : Double liaison C = C (non : 0, oui : 1)
- x_4 : Nombre d'atomes d'azote dans la molécule
- x_5 : Température d'autoinflammation (exprimée en degrés Celsius)
- x_6 : Nombre d'atomes d'oxygène dans la molécule
- x_7 : Nombre d'atomes de soufre dans la molécule
- x_8 : Rapport du nombre d'atomes d'hydrogène au nombre de carbone
- x_9 : Composé allylique (non : 0, oui : 1)

x_{10} : Interaction entre C=C et un atome de chlore (non : 0, oui :1)

x_{11} : Logarithme népérien du temps de séjour exprimé en secondes

Ce modèle suppose que l'on est en présence d'un pré-mélange idéal d'un composé organique dans l'air, et ne tient donc aucun compte de la turbulence. Les résultats obtenus à partir du modèle doivent donc être confirmés par des données expérimentales sur site pour tenir compte de l'effet négatif du manque d'homogénéité du mélange air/déchet.

Ce modèle très simple permet de calculer la température nécessaire pour détruire 99, 99,9 ou 99,99 % d'un des composés utilisés pour établir la corrélation. Celle-ci est linéaire en fonction de chacun des onze paramètres cités précédemment. On observe que les éléments de molécules qui stabilisent la molécule (cycle aromatique, ...) font augmenter la valeur des températures $T_{99/2}$, $T_{99,9/2}$, $T_{99,99/2}$.

La température d'autoinflammation s'est avérée être le facteur qui a le plus d'influence sur les valeurs de $T_{99/2}$, $T_{99,9/2}$ et $T_{99,99/2}$. Ce classement est valable dans le cas de séries homologues comme le montre le tableau suivant :

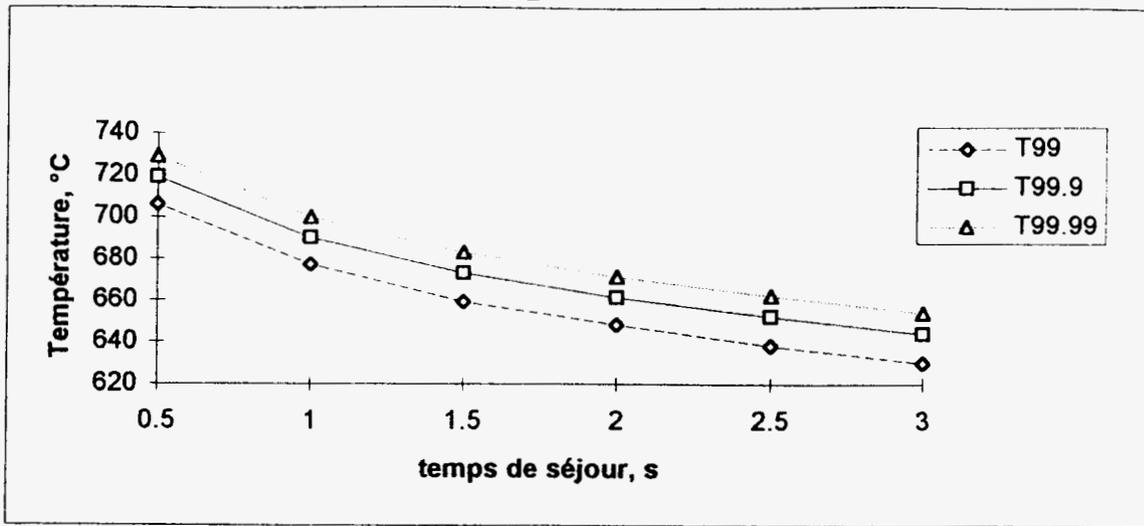
Composé	Liaison	Energie de dissociation (kcal/mol)	$T_{99,99/2}$ (°C)
Méthane	H-CH ₃	104	808
Ethane	H-C ₂ H ₅	98	720
Propane	(s)H-C ₃ H ₇	95	704
Benzène	H-C ₆ H ₅	103	717
Toluène	H-CH ₂ C ₆ H ₅	85	702
Ethylène	H-C ₂ H ₃	103	694
Propylène	H-CH ₂ CH=CH ₂	85	675

Tableau A.1. : Corrélation entre l'énergie de dissociation de la liaison la plus fragile et la température nécessaire pour avoir 99,99 % de destruction avec un temps de séjour de deux secondes (d'après Lee et al., 1982)

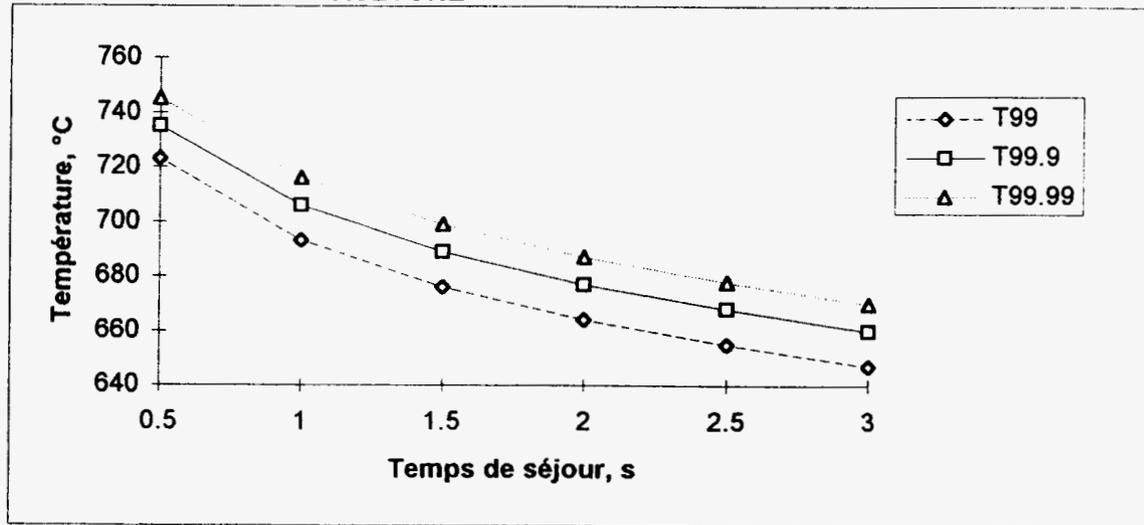
Ce modèle très simple semble être une bonne approche des conditions nécessaires pour détruire un composé à 99, 99,9 ou 99,99 %. Des liens semblent exister entre ces valeurs de température, la température d'auto-inflammation et l'énergie de la liaison la plus fragile [Lee et al.,1982]. A titre indicatif, il a été appliqué aux trois solvants examinés dans cette étude (Figure A.1) Un petit programme en facilite l'exploitation. Sa comparaison avec l'expérience sera effectuée dans le chapitre suivant.

Cependant, ce modèle se limite à la destruction du produit initialement introduit, et ne s'intéresse pas aux composés organiques intermédiaires formés souvent plus toxiques que le produit initial. Il convient de développer des études plus poussées pour déterminer les conditions de température et de temps de séjour nécessaires pour détruire non seulement le composé initial, mais aussi tous les composés intermédiaires formés lors de la réaction.

ISOPROPANOL



ACETONE



p-XYLENE

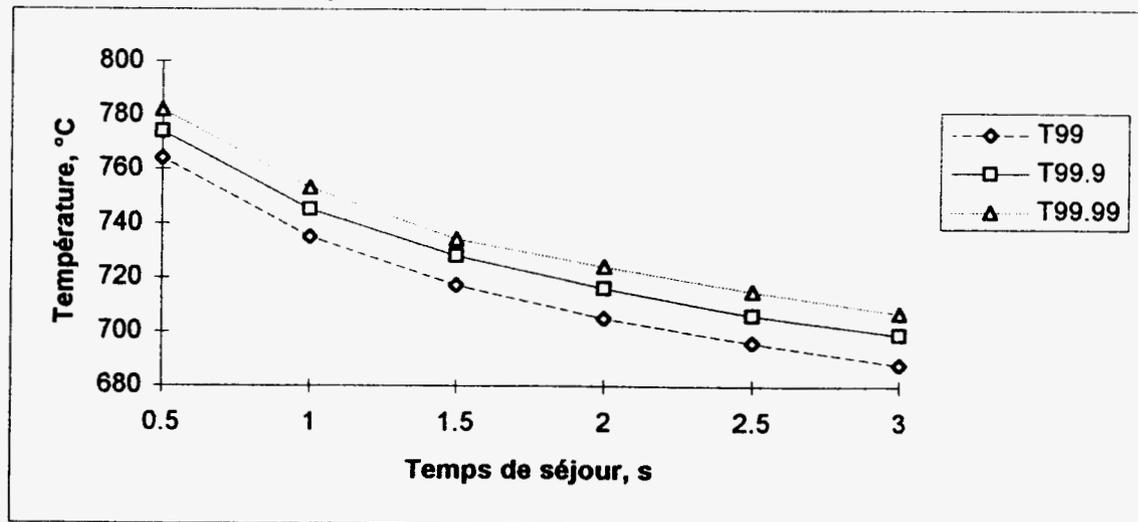


Figure A.1 : Estimations des valeurs de températures T_{99} , $T_{99.9}$ et $T_{99.99}$ en fonction du temps de séjour pour l'isopropanol, l'acétone et le para-xylène, d'après Lee et al. [1982]

II.3- INFLUENCE DE LA COMPOSITION D'UN MELANGE SUR L'EFFICACITE DU TRAITEMENT THERMIQUE

Les effluents à détruire sont en général des mélanges complexes de nombreux composés chimiques. L'étude du comportement thermique de chacun des composés pris indépendamment doit être complétée par l'étude des processus de dégradation thermique du mélange de composés. L'influence des autres constituants du mélange, présents même en faibles quantités, peut dans certains cas être déterminante. De nombreuses réactions chimiques se trouvent en concurrence, ce qui est susceptible de modifier certaines vitesses de réaction.

Graham et col [1986] ont étudié l'incinération d'un mélange composé de 2,5 % de chlorobenzène (C_6H_5Cl), 2,5 % de tétrachlorure de carbone (CCl_4), 2,5 % de trichloroéthylène (C_2HCl_3), de 2,5 % de 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane (fréon 113, $CFCl_2-CF_2Cl$), et de 90 % de toluène ($C_6H_5CH_3$). Le mélange de gaz passe dans un réacteur en silice porté à une température pouvant aller jusqu'à $1100^\circ C$. Le temps de séjour qu'il est possible d'atteindre est situé entre 0,5 et 6,0 secondes. Ce système est couplé à un chromatographe en phase gazeuse. L'étude a été menée en excès d'air (richesse 0,06), aux conditions stoechiométriques et en défaut d'air (pyrolyse), pour un temps de séjour de 2 secondes. Les températures nécessaires pour avoir une destruction des divers composés de 99 % avec un temps de séjour de 2 secondes sont données dans le tableau suivant à titre de comparaison est également le pouvoir calorifique inférieur à pression constante ($(Pci)_D$) exprimé en calories par gramme.

Composés	$(Pci)_D$ cal/g	$T_{99/2}$ dans le mélange ($^\circ C$)			$T_{99/2}$ des composés purs ($^\circ C$)	
		Excès d'air	Stoechio- métrique	Pyrolyse	Stoechio- métrique	Excès d'air
fréon 113	0.11	770	780	780	780	780
CCl_4	0.24	670	680	680	750	750
C_2HCl_3	1.74	730	780	920	800	780
C_6H_5Cl	6.60	730	800	> 1000	900	700
toluène	10.14	670	750	820	820	680

Tableau A.2. : Pouvoir calorifique à pression constante et Température nécessaire pour obtenir une destruction de 99 % de divers composés en deux secondes dans le cas du mélange étudié et dans le cas des produits purs. (d'après Graham)

L'examen de ce tableau montre que les composés étudiés peuvent être divisés en deux classes : ceux dont la dégradation est indépendante de la composition du milieu tels que le fréon 113 et le tétrachlorure de carbone (composés aliphatiques halogénés), et ceux dont la stabilité augmente avec la diminution de la concentration en oxygène tels que le trichloroéthylène, le chlorobenzène et le toluène (composés éthyléniques ou aromatiques).

Le fréon 113 a, aux erreurs de mesure près, le même comportement dans tous les cas étudiés. Au contraire, le chlorobenzène, peu stable en milieu oxydant, devient très stable en absence d'air.

Les comportements de ces espèces peuvent être expliqués par l'étude des réactions élémentaires mises en jeu lors des premières étapes de la dégradation. Une décomposition unimoléculaire correspond généralement à la rupture de la liaison la plus faible de la molécule. Ce mode de décomposition n'est pas toujours observable en raison de l'énergie de dissociation trop importante pour certains composés. Une réaction bimoléculaire peut correspondre soit à une réaction d'abstraction (par exemple l'arrachement d'un hydrogène par un radical OH pour former de l'eau), soit à une réaction d'addition (addition de radicaux libres sur une liaison oléfinique ou un noyau aromatique).

L'étude des énergies de liaisons donne des indications sur le mode thermodynamiquement favorisé. Les valeurs sont rassemblées dans le tableau suivant :

Molécule, liaison dans la molécule	Energie de dissociation (kcal/mol)
CCl ₄ , liaison C-Cl	70
C ₆ H ₅ Cl, liaison C-Cl	95
C ₆ H ₅ Cl, liaison C-H	110
C ₂ HCl ₃ , liaison C-Cl	≤ 84*
C ₂ HCl ₃ , liaison C-H	> 100*
fréon 113, liaison C-Cl	< 78*
toluène, liaison C-H du groupement CH ₃	85

**Tableau A.3. : Energies de dissociation des liaisons ;
* : valeurs estimées (d'après Graham)**

En raison de l'énergie relativement faible de la liaison C-Cl pour CCl₄ et le fréon 113, on peut s'attendre à une dégradation unimoléculaire pour ces deux composés. Au contraire, le trichloroéthylène, le chlorobenzène et le toluène ont des liaisons relativement plus fortes, mais disposent par ailleurs d'une structure électronique susceptibles d'être attaquée par des groupements électrophiles tels que OH, O ou H. La concentration de ces radicaux est fonction des concentrations des autres espèces, ce qui explique l'influence du milieu dans lequel se produit la décomposition (concentration en oxygène, présence d'autres composés).

D'après Graham, si les profils de consommation de CCl₄ pur et dans le mélange étudié présentent la même allure, le profil observé avec le mélange se trouve à une température inférieure de 70° C environ à celle caractérisant la décomposition de CCl₄ pur. Ce comportement laisse penser que la réaction de destruction de CCl₄ est plus rapide dans le mélange car elle met en jeu des espèces intermédiaires (radicaux H, OH par la présence de donneurs d'atomes d'hydrogène).

Un comportement très différent peut donc caractériser un composé suivant le milieu dans lequel il est incinéré. Un classement "idéal" de composés par incinérabilité

devrait tenir compte des autres composés présents dans le mélange considéré. La concentration de chaque espèce pouvant intervenir de manière importante, ce classement s'avère très difficile à réaliser car on ne peut pas en pratique envisager de tester l'incinérabilité d'une infinité de mélanges de déchets. Taylor [1988] et Dellinger sont arrivés à la même conclusion en étudiant la dégradation dans diverses conditions de mélanges de CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 et CH_3Cl .

II.4- COMPARAISON DES DIVERSES METHODES DE CLASSEMENT

Comparer des résultats obtenus dans des conditions différentes n'est pas sans risque d'erreur. Dellinger [1986a] a établi quelques règles à suivre.

Des données déterminées en laboratoire ou en unité industrielle ne peuvent être comparées qu'avec beaucoup de précautions. En effet, les études de laboratoire sont généralement réalisées dans des conditions bien établies, ce qui n'est pas forcément le cas sur site industriel. Par ailleurs, il existe même dans un petit réacteur des hétérogénéités de température et de pression qui induisent des réactivités différentes. De même, dans un incinérateur, on peut observer des écarts de température supérieurs à 1000°C entre la flamme et les parois, ainsi que des hétérogénéités importantes dans les temps de séjour et dans les concentrations des diverses espèces mises en jeu. On retrouve donc ici l'importance de la prise en compte des trois paramètres température, temps de séjour et turbulence dont le couplage définit la règle des trois T. Ces trois paramètres n'étant jamais connus avec précision dans tous les points de l'incinérateur, il apparaît que **l'on ne peut établir facilement des comparaisons d'incinérabilité que dans le cas où les études sont effectuées avec le même incinérateur et dans les mêmes conditions de marche** [Dellinger 1986a].

Certains incinérateurs permettent d'atteindre un taux destruction des composés traité variant de 99,99 % à 99,999 %. La fraction non détruite pour chacun des composés est donc comprise entre 0,001 % et 0,01 %. Dans ces conditions, un écart de consommation d'un composé à l'autre paraît difficile à mettre en évidence. Pour tester la validité d'un classement par incinérabilité réalisé par une méthode quelconque, **il convient de n'opérer que sur des incinérateurs pour lesquels le taux de destruction n'est pas trop important. Dellinger [1986a] en fixe la limite à 99,995 %.**

Pour dix installations industrielles différentes (une cimenterie et neuf incinérateurs de déchets industriels de types différents) et 28 composés polluants, Dellinger et coll. [1986a] ont réalisé une étude comparative des classements d'incinérabilité à partir des critères suivants :

- *- chaleur de combustion (ΔH_c),
- *- température d'autoinflammation,
- *- délai d'autoinflammation,
- *- mécanisme chimique détaillé,
- *- combustion dans une flamme non idéale,
- *- cinétique globale de décomposition thermique dans l'air,
- *- cinétique globale de décomposition thermique en milieu riche en oxygène
- *- cinétique globale de décomposition thermique en milieu pauvre en oxygène.

La comparaison des taux de destruction obtenus pour chaque composé dans les incinérateurs étudiés permet d'établir un classement de stabilité des produits pour chaque incinérateur. Les dix classements expérimentaux sont comparés aux classements obtenus selon les critères énoncés ci-dessus. Dellinger et coll, constatent

alors que le classement d'incinérabilité des composés basé sur l'emploi du critère "cinétique globale de décomposition thermique en milieu pauvre en oxygène" est conforme à celui déterminé expérimentalement pour 7 incinérateurs sur 10.

Un classement "idéal" et unique ne peut être établi en raison du manque de connaissances sur l'ensemble des paramètres intervenant dans la dégradation des composés chimiques. C'est pourquoi il est nécessaire de développer des études sur le traitement thermique aussi bien en laboratoire que sur le site industriel.

II.5- CONCLUSIONS PRATIQUES

Dans un incinérateur, pour éviter les émissions de polluants vers le milieu extérieur, il faut non seulement détruire complètement les composés initialement introduits, mais également tous les composés intermédiaires organiques et le monoxyde de carbone. La définition de l'efficacité qui paraît à cet égard la plus représentative est le rapport de la concentration en dioxyde de carbone mesurée en sortie de l'installation à la concentration que l'on aurait si tout le carbone introduit était transformé en CO₂.

Pour un temps de séjour moyen donné, une dévolatilisation trop lente diminue le temps de séjour des composés en phase vapeur à haute température. Le taux de conversion est donc de ce fait lui aussi diminué. Pour éviter ce type de problèmes, il peut être préférable de séparer l'étape de volatilisation des composés et celle de leur incinération.

L'utilisation d'un "surrogate" présent dans le mélange de composés à traiter ou ajouté peut être une bonne solution pour s'assurer de la dégradation thermique des composés chimiques introduits. Un autre moyen est le suivi en continu du taux de monoxyde de carbone. Lorsque l'efficacité de l'incinération est proche de 100 %, le dernier polluant présent dans les effluents est généralement le monoxyde de carbone. La destruction complète de celui-ci doit être recherchée pour assurer un transfert de pollution aussi faible que possible. Cependant, il est préférable de connaître aussi précisément que possible la nature chimique des effluents à incinérer et leurs processus de dégradation.

Les approches d'incinérabilité et d'efficacité abordées dans ce chapitre ne prennent pas en compte les aspects environnementaux liés à l'émission éventuelle des oxydes d'azote, de soufre et de gaz acides (HCl, HF ...) bien que ces émissions fassent l'objet de textes réglementaires.

Enfin, les dimensions et les formes des incinérateurs ne sont pas sans conséquence sur l'efficacité de combustion des divers composés incinérés.

ANNEXE I.a

Méthodes de mesure de référence (art. 21)

Cette liste comprend les normes homologuées et expérimentales publiées à la date du présent arrêté. Elle sera périodiquement complétée pour prendre en compte les normes publiées postérieurement.

*** Pour les gaz : émissions des sources fixes**

Débit	NF X 10 112
O ₂	NF X 20 377 à 379
Poussières	NF X 44 052
CO	NF X 20 361 et 363
SO ₂	NF X 43 310 - X 20 351 à 355 et 357
HCl	NF X 43 309
Hydrocarbures totaux	NF X 43 301
Odeurs	NF X 43 101 à X 43 104

Les références X 20 sont des fascicules de documentation sans caractère normatif.

*** Pour les eaux**

pH	NF T 90 008
Couleur	NF T 90 034
Matières en suspension totales	NF T 90 105
DBO ₅	NF T 90 103
DCO	NF T 90 101
COT	NF T 90 102
Azote global : somme de l'azote Kjeldal et de l'azote contenu dans les nitrates et nitrites	
Azote Kjeldal	NF T 90 110
N(NO ₂)	NF T 90 013
N(NO ₃)	NF T 90 012
N(NH ₄ ⁺)	NF T 90 015
Phosphore	NF T 90 023
Fluorures	NF T 90 004
Fe	NF T 90 017 et NF T 90 112
Mn	NF T 90 024 et NF T 90 112
Al	ASTM 8.57.79
Zn	NF T 90 112
Cu	NF T 90 022 et NF T 90 112
Pb	NF T 90 027 et NF T 90 112
Cd	NF T 90 112
Cr	NF T 90 112
Ag	NF T 90 112

Ni	NF T 90 112
Se	NF T 90 025
As	NF T 90 026
CN (libres)	ISO 6 703/2
Hydrocarbures totaux	NF T 90 114 et NF T 90 202 et 203 (raffineries de pétrole)
Indice phénols	NF T 90 109 et NF T 90 204 (raffineries de pétrole)
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	NF T 90 115
Composés organiques halogénés adsorbables sur charbon actif (AOX)	ISO 9 562

ANNEXE I.b

Méthodes de mesure de référence (art. 63)

Cette liste comprend les normes homologuées et expérimentales publiées à la date du présent arrêté. Elle sera périodiquement complétée pour prendre en compte les normes publiées postérieurement.

* Qualité de l'air ambiant :

CO	NF X 43 012
SO ₂	NF X 43 019 et NF X 43 013
NO _x	NF X 43 018
Hydrocarbures totaux	NF X 43 025
Odeurs	NF X 43 101 à X 43 104

ANNEXE III

Composés organiques visés aux articles 27 - § 7 - 2, 52, 59 - § 7 et 63

N° CAS	N° CEE (*)	NOM ET SYNONYME
75-07-0	605-003-00-6	Acétaldéhyde (aldéhyde acétique)
79-10-7	607-061-00-8	Acide acrylique
79-11-8	607-003-00-1	Acide chloroacétique
50-00-0	605-001-00-5	Aldéhyde formique (formaldéhyde)
107-02-8	605-008-00-3	Acroléine (aldéhyde acrylique-2-propénal)
96-33-3	607-034-00-0	Acrylate de méthyle
108-31-6	607-096-00-9	Anhydride maléique
62-53-3	612-008-00-7	Aniline
92-52-4	601-042-00-8	Biphényles
107-20-0		Chloroacétaldéhyde
67-66-3	602-006-00-4	Chloroforme (trichlorométhane)
74-87-3	602-001-00-7	Chlorométhane (chlorure de méthyle)
100-44-7	602-037-00-3	Chlorotoluène (chlorure de benzyle)
1319-77-3	604-004-00-9	Crésol
584-84-9	615-006-00-4	2,4-Diisocyanate de toluylène
7439-92-1		Dérivés alkylés du plomb
75-09-02	602-004-00-3	Dichlorométhane (chlorure de méthylène)
95-50-1	602-034-00-7	1,2-Dichlorobenzène (O-dichlorobenzène)
75-35-4	602-025-00-8	1,1-Dichloroéthylène
120-83-2	604-011-00-7	2,4-Dichlorophénol
109-89-7	612-003-00-X	Diéthylamine
124-40-3	612-001-00-9	Diméthylamine
123-91-1	603-024-00-5	1,4-Dioxane
75-04-7	612-002-00-4	Ethylamine
98-01-1	605-010-00-4	2-Furaldéhyde (furfural)
	607-134-00-4	Méthacrylates
		Mercaptans (thiols)
98-95-3	609-003-00-7	Nitrobenzène
		Nitocrésol
100-02-7	609-015-00-2	Nitrophénol
88-72-2		
99-99-0	609-006-00-3	Nitrotoluène
108-95-2	604-001-00-2	Phénol
110-86-1	613-002-0-7	Pyridine
79-34-5	602-015-00-3	1,1,2,2-Tétrachloroéthane
127-18-4	602-028-00-4	Tétrachloroéthylène (perchloroéthylène)
56-23-5	602-008-00-5	Tétrachlorométhane (tétrachlorure de carbone)
		Thioéthers
		Thiols
121536-13-8	612-024-00-4	O. Toluidine
79-00-5	602-014-00-8	1,1,2-Trichloroéthane
79-01-6	602-027-00-9	Trichloroéthylène
95-95-4		
88-06-2	604-012-00-2	Trichlorophénol
121-44-8	612-004-00-5	Triéthylamine
1300-71-6	604-006-00-X	Xylénol (sauf 2,4-xylénol)

(*) se référer à l'annexe I de la directive 91/325/CEE de la Commission, du 1er mars 1991, portant douzième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

ANNEXE IV.a

Substances visées à l'article 27-12

Benzidine ; benzo (a) pyrène ; béryllium et ses composés inhalables, exprimés en Be ; composés du chrome VI en tant qu'anhydride chromique (oxyde de chrome VI), chromate de calcium, chromate de chrome III, chromate de strontium et chromates de zinc, exprimés en chrome VI ; dibenzo (a, h) anthracène ; 2 naphtylamine ; oxyde de bis chlorométhyle.

ANNEXE IV.b

Substances visées à l'article 27-12

Trioxyde et pentoxyde d'arsenic, acide arsénieux et ses sels, acide arsénique et ses sels, exprimés en As ; 3,3 dichlorobenzidine ; MOCA ; 1,2 dibromo-3-chloropropane ; sulfate de diméthyle.

ANNEXE IV.c

Substances visées à l'article 27-12

Acrylonitrile ; épichlorhydrine ; 1-2 dibrométhane ; chlorure de vinyle ; oxyde, dioxyde, trioxyde, sulfure et sous-sulfure de nickel, exprimés en Ni.

ANNEXE IV.d

Substances visées à l'article 27-12

Benzène ; 1-3 butadiène, 1-2 dichloroéthane, 1-3 dichloro 2 propanol ; 1-2 époxypropane ; oxyde d'éthylène ; 2 nitropropane.

ANNEXE V

Substances visées par l'article 61 pour lesquelles un bilan annuel des rejets dans l'air, l'eau et les sols ainsi que dans les déchets est à réaliser

N° CAS	N° CEE (*)	NOM ET SYNONYME
75-07-0	605-003-00-6	Acétaldéhyde (Aldéhyde acétique-Ethanal)
74-90-8	006-006-00-X	Acide cyanhydrique
7664-39-3	009-002-00-6	Acide fluorhydrique (Fluorure d'hydrogène)
	003-00-1	
107-13-1	608-003-00-4	Acrylonitrile
50-00-0	605-001-00-5	Aldéhyde formique (Formaldéhyde)
1344-88-1		Aluminium (oxyde d') sous forme fibreuse
7664-41-7	007-001-00-5	Ammoniac
62-53-3	612-008-00-7	Aniline
7440-36-0		Antimoine et composés
7440-38-2	033-001-00-X	Arsenic et composés
71-43-2	601-020-00-8	Benzène
92-87-5	612-042-00-2	Benzidine (4,4'-diaminobiphényle)
50-32-8	601-032-00-3	Benzo [a] pyrène (Benz [d,e,f] chrysène)
7440-41-7	004-001-00-7	Béryllium (Glucinium)
106-99-0	601-013-00-X	1-3 Butadiène
7440-43-9		Cadmium et composés
7782-50-5	017-001-00-7	Chlore
67-66-3	602-006-00-4	Chloroforme (Trichlorométhane)
74-87-3	602-001-00-7	Chlorométhane (Chlorure de méthyle)
75-01-4	602-023-00-7	Chlorure de vinyle (Chloroéthylène)
74400-47-3		Chrome et composés
7440-48-4	027-001-00-9	Cobalt et composés
1319-77-3	604-004-00-9	Crésol (mélanges d'isomères)
7440-50-8		Cuivre et composés
96-12-8	602-021-00-6	1,2-dibromo-3-chloropropane
106-93-4	602-010-00-6	1,2-dibromoéthane (Dibromure d'éthylène)
91-94-1	612-068-00-4	3,3'-dichlorobenzidine
107-06-2	602-012-00-7	1-2 dichloroéthane (Chlorure d'éthylène)
75-09-2	602-004-00-3	Dichlorométhane (Chlorure de méthylène)
96-23-1	602-064-00-0	1,3-dichloro-2-propanol
123-91-1	603-024-00-5	1-4 dioxane
106-89-8	603-026-00-6	Epichlorhydrine (1-chloro-2,3-époxypropane)
		Etain et composés
151-56-4	613-001-00-1	Ethylèneimine (Aziridine)
7782-41-4	009-001-00-0	Fluor et composés
118-74-1	602-065-00-6	Hexachlorobenzène
302-01-2	007-008-00-3	Hydrazine
7439-96-5		Manganèse et composés
7439-97-6	080-001-00-0	Mercure et composés
67-56-1	603-001-00-X	Méthanol (Alcool méthylique)
101-14-4	612-078-00-9	MOCA

(*) se référer à l'annexe I de la directive 91/325/CEE de la Commission, du 1er mars 1991, portant douzième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

N° CAS	N° CEE (*)	NOM ET SYNONYME
91-59-8	612-022-00-3	2-naphtylamine
7440-02-0	028-002-00-7	Nickel et composés
79-46-9	609-002-00-1	2-nitropropane
542-88-1	603-046-00-5	Oxyde de bischlorométhyle
75-21-8	603-023-00-X	Oxyde d'éthylène (Oxiranne)
75-56-9	603-055-00-4	Oxyde de propylène (1-2 époxypropane)
108-95-2	604-001-00-2	Phénol
7439-92-1		Plomb et composés
77-78-1	016-023-00-4	Sulfate de diméthyle
75-15-0	006-003-00-3	Sulfure de carbone
7783-06-4	016-001-00-4	Sulfure d'hydrogène
127-18-4	602-028-00-4	Tétrachloroéthylène (Perchloroéthylène)
56-23-5	602-008-00-5	Tétrachlorure de carbone (Tétrachlorométhane)
79-01-6	602-027-00-9	Trichloroéthylène
7440-66-6	030-001-00-1	Zinc et composés

(*) se référer à l'annexe I de la directive 91/325/CEE de la Commission, du 1er mars 1991, portant douzième adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances dangereuses.

* * * * *



NOR : ENV P 95 H 0 2 4 6 E

PARIS, le 3 JUIL. 1995

DIRECTION DE LA PREVENTION DES
POLLUTIONS ET DES RISQUES

Le Ministre de l'Environnement

à

Mesdames et Messieurs les Préfets

Objet : Circulaire relative à la réduction des émissions de solvants à l'atmosphère lors de l'application de peintures aux carrosseries dans l'industrie automobile.

La présente circulaire a pour objet de préciser, dans le cadre de la loi du 19 Juillet 1976 sur les installations classées pour la protection de l'environnement, les instructions à mettre en oeuvre en ce qui concerne la maîtrise des émissions de composés organiques volatils rejetés à l'atmosphère lors de l'application de peinture sur les carrosseries dans l'industrie automobile.

1. Définitions et champ d'application

Au sens de la présente circulaire, on entend par :

- véhicule : les véhicules de la catégorie M1 au sens de la Directive Communautaire 70/156 CEE du 23 Février 1970 et aux véhicules de la catégorie N1 produits dans les mêmes installations.

- surface : la surface du véhicule est calculée à partir de la surface électrochimique ou à défaut selon la formule ci-après :

$$\frac{\text{poids total de la carrosserie} \times 2}{\text{épaisseur moyenne du matériau} \times \text{densité de ce matériau}}$$

- application de peinture : l'ensemble des opérations de fabrication qui constituent la gamme de traitement d'une carrosserie d'automobile, au titre du présent texte :

- . cataphorèse
- . étanchéité et protection anti-gravillonnage
- . peinture d'apprêt
- . peinture de finition en deux couches (laques opaques et bases avec ou sans vernis)
- . cires
- . solvants de nettoyage.

2. Dans le cadre de la circulaire du 11 Juin 1987, un objectif de réduction des émissions à 10,5 kg de solvants par véhicule de tourisme avait été fixé. Les efforts réalisés par les constructeurs d'automobiles et les producteurs de peintures pour réduire les émissions de solvants de ces ateliers ont permis de dépasser cet objectif. Au 31 Décembre 1993, le rejet moyen pour l'ensemble des ateliers de peinture de l'industrie automobile française s'établissait à environ 9,5 kg de solvants par véhicule de tourisme.

3. Ces résultats ont été obtenus en privilégiant la mise en oeuvre de solutions de réduction des émissions à la source ou de technologies moins polluantes par l'amélioration des techniques d'application et des produits ainsi que la récupération et le recyclage des solvants de purge et de nettoyage.

4. En mettant en oeuvre ces technologies, les industriels ont obtenu, à ce jour, un effet important sur la réduction des émissions de solvants. Toutefois, le résultat actuel doit être considéré comme une étape intermédiaire dans la politique d'effort technologique qui incombe aux industriels pour réduire les émissions dont ils sont responsables. En pratique, le franchissement d'une seconde étape significative de réduction des émissions nécessitera donc de recourir, entre autres, à des ruptures technologiques lourdes telles que les peintures hydrodiluable ou le traitement de l'air selon des modalités particulières à définir pour chaque établissement.

5. Des dispositions nationales en matière de valeurs limites de rejets atmosphériques, attachées à la seconde étape, seront officiellement arrêtées à l'issue de la transposition en droit français d'une directive communautaire, en cours de négociation, sur la limitation des composés organiques volatils émis à l'atmosphère par les installations industrielles. Après cette transposition, ces valeurs limites vaudront application des dispositions de l'article 27 § 7 de l'arrêté du 1er Mars 1993.

6. Dans l'attente de la directive communautaire, les dispositions de l'article 27 § 7 susvisé sont appliquées comme suit. Afin de réduire les émissions de composés organiques volatils rejetés à l'atmosphère, les constructeurs d'automobiles mettront en oeuvre sur leurs sites de production de véhicules de tourisme, à l'occasion des modifications et des extensions d'installations existantes touchant les opérations d'application de peintures notamment des revêtements de protection et de finition, les moyens de réduction nécessaires pour que la somme des rejets de l'ensemble des sites de fabrication de voitures particulières d'un même constructeur rapportée à la production effective ne dépasse pas 6 kg/véh. ou 90 g/m² au 31 Décembre 2001¹.

L'exécution de ce plan de réduction jusqu'à 2001 aura pour effet, dès 1999, une réduction par rapport à 1988 de 40% environ du flux total des émissions sur le sol national pour l'ensemble des sites de production de voitures.

7. Afin de mesurer le respect des engagements ci-dessus, l'exploitant de chaque site établi, à une fréquence trimestrielle, un bilan des émissions de solvants issues de l'application des peintures qu'il transmet à l'inspection des installations classées. Il tient à cet effet une comptabilité des quantités et teneurs en solvants mis en oeuvre dans les produits consommés. Il réalise un bilan des entrées et des sorties de matière y compris des solvants de dilution et de nettoyage et il détermine les rejets dans l'air, dans l'eau et dans les déchets. Les modalités de surveillance des rejets et de leurs effets sur l'environnement telles qu'elles sont prévues aux chapitres 6 à 8 de l'arrêté ministériel du 1er Mars 1993 seront précisées ultérieurement. L'exploitant communique également à l'inspection des installations classées toutes les informations relatives à la production des véhicules pendant la période considérée et aux surfaces électrochimiques des modèles fabriqués.

¹ Les sites appartenant à des sociétés juridiquement distinctes sont considérés comme les sites d'un même constructeur lorsque lesdites sociétés sont détenues par une même société-mère.

8. Durant cette période intermédiaire entre aujourd'hui et la mise en application de la directive européenne, les dispositions transitoires suivantes sont mises en oeuvre : annuellement, pour chaque constructeur, un comité technique réunissant les représentants du constructeur et des services d'inspection des Installations Classées des sites concernés sera réuni à l'initiative du Ministère de l'Environnement. Ce comité aura pour mission d'examiner le bilan des émissions, l'état d'avancement des mesures de réduction des émissions prévues et les plans envisagés pour l'avenir. Les conclusions de ce comité fourniront des éléments d'élaboration des dispositions réglementaires à prendre par l'Inspection des Installations Classées, là où elles apparaîtraient appropriées. Les constructeurs informeront le comité de l'état des techniques disponibles ou en développement en vue de réduire les émissions de solvants.

9. Dans la présente circulaire, on entend par nouvelle installation, une installation pour laquelle l'arrêté d'autorisation au titre des installations classées interviendra au-delà d'un délai de 6 mois à compter de la signature de la présente circulaire et qui produit pour la première fois des véhicules ou qui, ayant produit des véhicules soit a suspendu son activité de production pendant plus de deux années consécutives soit fait l'objet d'une reconstruction totale dans le cadre d'une modernisation des gammes de traitements des carrosseries.

Dans l'attente de l'entrée en vigueur de la directive, les valeurs limites applicables à ces installations reposeront sur la mise en oeuvre de moyens de réduction efficaces des émissions de solvants tels que ceux cités au paragraphe 4. Pour l'ensemble des opérations de fabrication qui constituent la gamme de traitement d'une carrosserie d'automobile, elles devront respecter à minima les valeurs mentionnées au point 6 pour les installations existantes et complétées par une valeur de 50 mg/m^3 (exprimée en carbone organique total) sur le rejet des étuves.

L'arrêté d'autorisation peut prévoir pendant une période transitoire qui n'excédera pas un an après la mise en service de l'installation, des valeurs limites plus élevées pour tenir compte de la montée en cadence des installations et de la mise au point des équipements.

10. Bien que leurs gammes de traitements ne soient pas fondamentalement différentes, les véhicules de plus de 6 places dits "monospaces" présentent des particularités liées à leur gabarit par rapport à la plupart des véhicules M1. Pour la fixation des valeurs limites d'émission des composés organiques volatils rejetés à l'atmosphère par ces installations, le comité élaborera des propositions au cas par cas, prenant en compte les objectifs communautaires ainsi que les réglementations locales déjà en vigueur.

11. Les constructeurs informeront le comité de leurs orientations de progrès au-delà de l'échéance 2001.

Pour le ministre et par délégation
le directeur de la prévention
des pollutions et des risques,
délégué aux risques majeurs

 Gustave DEFRANCE

TABLEAU B

SERVICE	CHAPITRE	CRÉDIT ouvert (en francs)
CHARGES COMMUNES TITRE IV		
Encouragements à la construction immobilière. - Primes à la construction.....	44-91	4 663 027 358

Arrêté du 31 décembre 1995 fixant les limites du tarif de la retenue à la source applicable aux salaires, pensions et rentes viagères versés en 1996 à des personnes domiciliées hors de France

NOR : BUDF9520897A

Le ministre délégué au budget, porte-parole du Gouvernement,

Vu le code général des impôts, notamment l'article 182 A et les articles 91 A et 91 B de l'annexe II ;

Vu l'article 2-I de la loi de finances pour 1996 (n° 95-1346 du 30 décembre 1995),

Arrête :

Art. 1^{er}. - L'article 18 de l'annexe IV au code général des impôts est ainsi modifié :

« Pour l'année 1996, les limites de chaque tranche du tarif de la retenue à la source applicable aux traitements, salaires, pensions et rentes viagères servis à des personnes qui ne sont pas fiscalement domiciliées en France sont fixées comme suit :

TAUX APPLICABLES	LIMITE DES TRANCHES SELON LA PÉRIODE À LAQUELLE SE RAPPORTENT LES PAIEMENTS				
	Année (en francs)	Trimestre (en francs)	Mois (en francs)	Semaine (en francs)	Jour ou fraction de jour (en francs)
0 p. 100 Moins de.....	60 020	15 005	5 002	1 154	192
15 p. 100 De..... A.....	60 020 174 170	15 005 43 543	5 002 14 515	1 154 3 349	192 558
25 p. 100 Au-delà de.....	174 170	43 543	14 515	3 349	558

Art. 2. - Le directeur général des impôts et le directeur, chef du service de la législation fiscale, sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 31 décembre 1995.

ALAIN LAMASSOURE

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT

Arrêté du 8 décembre 1995 relatif à la lutte contre les émissions de composés organiques volatils résultant du stockage de l'essence et de sa distribution des terminaux aux stations-service

NOR : ENVP9540375A

Le ministre de l'environnement,

Vu la directive 94/63 du 20 décembre 1994 relative à la lutte contre les émissions de composés organiques volatils (C.O.V.) résultant du stockage de l'essence et de sa distribution des terminaux aux stations-service ;

Vu la loi n° 61-842 du 2 août 1961 relative à la lutte contre les pollutions atmosphériques et les odeurs ;

Vu la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 relative aux installations classées pour la protection de l'environnement, et notamment ses articles 7 et 10-1 ;

Vu le décret n° 74-415 du 13 mai 1974 modifié relatif au contrôle des émissions polluantes dans l'atmosphère et à certaine utilisation de l'énergie thermique ;

Vu le décret n° 77-1133 du 21 septembre 1977 modifié pris pour l'application de la loi n° 76-663 du 19 juillet 1976 ;

Vu l'avis du Conseil supérieur des installations classées,

Arrête :

TITRE I^{er}
GÉNÉRALITÉS

CHAPITRE I^{er}
Champ d'application

Art. 1^{er}. - Les présentes règles s'appliquent aux installations classées pour la protection de l'environnement relevant des rubriques n° 253 et 1434 de la nomenclature, utilisées pour le stockage, le chargement et la distribution d'essence.

CHAPITRE II
Définitions

Art. 2. - On entend par « essence » tout dérivé du pétrole, avec ou sans additif, d'une tension de vapeur (méthode Reid) de 27,6 kilopascals ou plus, destiné à être utilisé comme carburant pour les véhicules à moteur, excepté le gaz de pétrole liquéfié (G.P.L.). Les carburants pour l'aviation ne sont pas concernés.

Art. 3. - Un terminal, au sens du présent arrêté, est un établissement qui possède des équipements de stockage d'essence, de char-

gement et de déchargement de réservoirs utilisés pour le transport d'essence.

Toutefois, dans le cas où des équipements de chargement-déchargement spécifiques à un mode de transport d'essence particulier, soit véhicule-citerne ou wagon-citerne ou bateau, sont trop éloignés d'autres équipements de chargement-déchargement spécifiques à des modes de transport différents d'essence pour permettre leur raccordement à une unité commune de récupération de vapeurs, ces équipements seront considérés comme des terminaux distincts.

La distance entre deux équipements de chargement-déchargement de terminaux considérés comme distincts au sein d'un même établissement ne peut être inférieure à 300 mètres.

Art. 4. - Une station-service au sens du présent arrêté est une installation où l'essence est transférée de réservoirs de stockage fixes dans les réservoirs à carburant de véhicules à moteur.

Art. 5. - Une installation est dite nouvelle lorsque son exploitation commence après la date de publication du présent arrêté.

Une installation est dite existante lorsque son exploitation a commencé avant la date de publication du présent arrêté.

Art. 6. - Le débit d'un terminal est la quantité annuelle totale d'essence chargée dans des réservoirs utilisés pour le transport d'essence.

Le débit d'une station-service est la quantité annuelle totale d'essence distribuée dans les réservoirs à carburant de véhicules à moteur.

Le débit retenu pour l'application des différents échéanciers du présent arrêté sera la plus grande valeur réalisée au cours des trois années précédant 1996.

L'exploitant d'un terminal ou d'une station-service devra déclarer ce débit au préfet au plus tard le 31 décembre 1996.

L'exploitant déclarera, le cas échéant, une variation de ce débit si la plus grande valeur réalisée au cours des trois années précédant cette nouvelle déclaration entraîne la mise en conformité de l'installation concernée à un échéancier différent.

Art. 7. - Le stockage intermédiaire de vapeurs est un stockage de vapeurs d'essence dans un réservoir à toit fixe d'un terminal en vue d'un transfert ultérieur vers un autre terminal aux fins en récupération.

Le transfert des vapeurs d'une installation de stockage vers une autre d'un même terminal n'est pas considéré comme un stockage intermédiaire de vapeurs au sens du présent arrêté.

Art. 8. - Un portique est une structure d'un terminal où l'essence peut être chargée dans un seul véhicule-citerne à la fois.

TITRE II

INSTALLATIONS DE STOCKAGE DES TERMINAUX

Art. 9. - Les installations de stockage sont conçues et exploitées conformément aux dispositions techniques de l'annexe I.

L'exploitant peut adopter des mesures techniques autres que celles qui sont fixées à l'annexe I s'il est démontré que de telles mesures de remplacement ont au moins la même efficacité.

Art. 10. - Les dispositions de l'article 9 s'appliquent :

- à partir de la date de publication du présent arrêté aux nouvelles installations ;
- à partir du 31 décembre 1998 aux installations existantes d'un terminal si le débit de chargement est supérieur à 50 000 tonnes par an ;
- à partir du 31 décembre 2001 aux installations existantes d'un terminal si le débit de chargement est supérieur à 25 000 tonnes par an ;
- à partir du 31 décembre 2004 à toutes les autres installations existantes.

TITRE III

INSTALLATIONS DE CHARGEMENT ET DE DÉCHARGEMENT DE RÉSERVOIRS MOBILES UTILISÉS POUR LE TRANSPORT DANS LES TERMINAUX

Art. 11. - Les installations de chargement et de déchargement sont conçues et exploitées conformément aux dispositions techniques de l'annexe II. L'exploitant peut adopter des mesures techniques autres que celles qui sont fixées à l'annexe II s'il est démontré que de telles mesures de remplacement ont au moins la même efficacité.

Le préfet fixera, le cas échéant, une valeur limite inférieure à celle prescrite dans l'annexe II dans les échappements des unités de récupération des vapeurs, tenant compte à la fois de la sensibilité de la zone géographique concernée et de la capacité de stockage.

Art. 12. - Les terminaux disposant d'installations de chargement de véhicules-citernes doivent être équipés d'au moins un portique

conforme aux spécifications concernant l'équipement de remplissage en source prévues à l'annexe III.

Art. 13. - Les dispositions des articles 11 et 12 s'appliquent :

- à partir de la date de publication du présent arrêté, aux nouveaux terminaux pour le chargement des véhicules-citernes, conteneurs-citernes, wagons-citernes et bateaux-citernes ;
- à partir du 31 décembre 1998, aux terminaux existants pour le chargement des véhicules-citernes, wagons-citernes et bateaux-citernes si le débit est supérieur à 150 000 tonnes par an ;
- à partir du 31 décembre 2001, aux terminaux existants pour le chargement des véhicules-citernes et wagons-citernes si le débit est supérieur à 25 000 tonnes par an ;
- à partir du 31 décembre 2004, à tous les terminaux existants pour le chargement des véhicules-citernes et wagons-citernes.

Art. 14. - A partir du 31 décembre 2004, les exigences concernant l'équipement de remplissage en source prévues à l'annexe III s'appliquent à tous les portiques de chargement des véhicules-citernes de tous les terminaux.

Art. 15. - Les dispositions des articles 11, 12 et 14 ne s'appliquent pas aux terminaux existants dont le débit est inférieur à 10 000 tonnes par an.

TITRE IV

REMPLISSAGE DES INSTALLATIONS DE STOCKAGE DES STATIONS-SERVICE

Art. 16. - Lors du déchargement d'essence d'un réservoir de transport dans les installations de stockage des stations-service, les vapeurs générées par le déplacement de l'essence doivent être renvoyées dans le réservoir de transport au moyen d'un tuyau de raccordement étanche aux vapeurs. Lors de cette opération, un dispositif devra être mis en place afin que ces vapeurs ne s'évacuent pas par l'évent du réservoir de stockage de la station-service.

Une station-service équipée de ces dispositifs devra être ravitaillée par un réservoir de transport conçu pour retenir les vapeurs d'essence.

Les opérations de remplissage des réservoirs des stations-service ne peuvent pas être effectuées avant que ces dispositifs ne soient en place et fonctionnent correctement.

L'exploitant peut adopter d'autres mesures techniques que ces dispositifs, s'il est démontré que de telles mesures de remplacement ont au moins la même efficacité.

Art. 17. - Les dispositions de l'article 16 s'appliquent :

- à partir de la date de publication du présent arrêté, aux nouvelles stations-service ;
- à partir du 31 décembre 1998, aux stations-service existantes d'un débit supérieur à 1 000 mètres cubes par an ainsi qu'aux stations-service, quel que soit leur débit, qui sont intégrées dans un bâtiment utilisé comme lieu permanent d'habitation ou de travail par des tiers ;
- à partir du 31 décembre 2001, aux stations-service existantes d'un débit supérieur à 500 mètres cubes par an ;
- à partir du 31 décembre 2004, aux autres stations-service existantes.

Art. 18. - Les dispositions de l'article 16 ne s'appliquent pas aux stations-service d'un débit inférieur à 500 mètres cubes par an et qui sont implantées dans une commune de moins de 5 000 habitants, à condition qu'elles ne soient pas situées à l'intérieur d'une zone de protection spéciale ou zone sensible ou zone de mise en œuvre d'une procédure d'alerte telles que définies au titre I^{er} du décret du 13 mai 1974 susvisé.

Les dispositions de l'article 16 ne s'appliquent pas à toutes les stations-service d'un débit inférieur à 100 mètres cubes par an.

Art. 19. - Le présent arrêté sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 8 décembre 1995.

CORINNE LEPAGE

ANNEXE I

DISPOSITIONS RELATIVES AUX INSTALLATIONS DE STOCKAGE DES TERMINAUX

I. Les parois et le toit externes des réservoirs en surface sont recouverts d'une peinture d'un coefficient de chaleur rayonnée totale de 70 p. 100 ou plus. Les opérations peuvent être programmées de manière qu'elles soient incluses dans les cycles d'entretien usuels des réservoirs, durant une période de trois ans.

La présente disposition n'est pas applicable aux réservoirs reliés à une unité de récupération des vapeurs conforme au point 2 de l'annexe II.

2. Les réservoirs munis de toits flottants externes sont équipés d'un joint primaire pour combler l'espace annulaire situé entre la paroi du réservoir et la périphérie extérieure du toit flottant, et d'un joint secondaire fixé sur le joint primaire. Les joints doivent être conçus de manière à permettre une retenue globale des vapeurs de 95 p. 100 ou plus, par rapport à un réservoir à toit fixe comparable sans dispositif de retenue des vapeurs (c'est-à-dire un réservoir à toit fixe muni uniquement d'une soupape de vide et de pression).

3. Toutes les nouvelles installations de stockage des terminaux où la récupération des vapeurs est requise en vertu de l'article 11 de l'arrêté (annexe II) doivent :

a) Être des réservoirs à toit fixe reliés à l'unité de récupération des vapeurs conformément aux dispositions de l'annexe II, ou

b) Être conçues avec un toit flottant, soit externe soit interne, doté de joints primaires et secondaires afin de répondre aux exigences en matière de fonctionnement fixées au point 2.

4. Les réservoirs à toit fixe existants doivent :

a) Être reliés à une unité de récupération des vapeurs conformément aux dispositions de l'annexe II, ou

b) Être équipés d'un toit flottant interne doté d'un joint primaire conçu de manière à permettre une retenue des vapeurs globales de 90 p. 100 ou plus par rapport à un réservoir comparable à toit fixe sans dispositif de retenue des vapeurs.

5. Les dispositions en matière de retenue des vapeurs visées aux points 3 et 4 ne s'appliquent pas aux réservoirs à toit fixe des terminaux où le stockage intermédiaire des vapeurs est autorisé conformément à l'annexe II, point 1.

ANNEXE II

DISPOSITIONS RELATIVES AUX INSTALLATIONS DE CHARGEMENT ET DE DÉCHARGEMENT DES TERMINAUX

1. Les vapeurs générées par déplacement provenant du réservoir de transport en cours de chargement sont renvoyées par un tuyau de raccordement étanche aux vapeurs dans une unité de récupération des vapeurs pour une retransformation dans le terminal.

La présente disposition ne s'applique pas aux véhicules-citernes à chargement par le haut aussi longtemps que ce mode de chargement est permis.

Dans les terminaux de chargement d'essence dans des bateaux, une unité de brûlage des vapeurs peut remplacer une unité de récupération des vapeurs si la récupération des vapeurs est dangereuse ou techniquement impossible en raison du volume des reflux de vapeurs. Les dispositions relatives aux émissions atmosphériques provenant des unités de récupération des vapeurs s'appliquent également aux unités de brûlage des vapeurs.

Lorsque le terminal a un débit inférieur à 25 000 tonnes par an, le stockage intermédiaire des vapeurs peut remplacer la récupération immédiate des vapeurs au terminal.

2. La concentration moyenne de vapeurs dans les échappements des unités de récupération des vapeurs, corrigée pour dilution lors du traitement, ne doit pas excéder 35 g/N mètres cubes pour une heure.

L'exploitant doit faire en sorte que les méthodes et la fréquence des mesures et des analyses soient établies.

Les mesures sont effectuées pendant une journée de travail complète (de sept heures au minimum) de débit normal.

Les mesures peuvent être continues ou discontinues. Lorsqu'elles sont discontinues, il est effectué au moins quatre mesures par heure.

L'erreur de mesure totale résultant de l'équipement employé, du gaz d'étalonnage et du procédé utilisé ne doit pas dépasser 10 p. 100 de la valeur mesurée.

L'équipement employé doit permettre de mesurer des concentrations au moins aussi faibles que 3 g/N mètres cubes.

La précision doit être de 95 p. 100 au minimum de la valeur mesurée.

3. L'exploitant doit veiller à ce que les tuyaux de raccordement et les conduites soient régulièrement vérifiés en vue de détecter des fuites éventuelles.

4. L'exploitant doit veiller à ce que les opérations de chargement soient interrompues au niveau du portique en cas de fuite de vapeur. Le dispositif nécessaire à ces opérations d'interruption est installé sur le portique.

5. Lorsque le chargement par le haut de réservoirs mobiles est autorisé, l'orifice du bras de chargement est maintenu à proximité du fond du réservoir mobile afin d'éviter les giclées.

ANNEXE III

SPÉCIFICATIONS POUR LE CHARGEMENT EN SOURCE, LA COLLECTE DES VAPEURS ET LA PROTECTION CONTRE LE DÉPASSEMENT DE CAPACITÉ DES VÉHICULES-CITERNES EUROPÉENS

1. Accouplements.

1.1. Le coupleur pour les liquides sur le bras de chargement sera un coupleur femelle correspondant à un adaptateur mâle API de 4 pouces (101,6 mm) placé sur le véhicule et défini par :

API Recommended Practice 1004, Seventh Edition, November 1988 ;

Bottom Loading and Vapour Recovery for MC-306 Tank Motor Vehicles (Section 2.1.1.1, Type of Adapter used for Bottom Loading).

1.2. Le coupleur pour la collecte des vapeurs sur le tuyau de captage des vapeurs du portique de chargement sera un coupleur femelle à came et gorge correspondant à un adaptateur mâle à came et gorge API de 4 pouces (101,6 mm) placé sur le véhicule et défini par :

API Recommended Practice 1004, Seventh Edition, November 1988 ;

Bottom Loading and Vapour Recovery for MC-306 Tank Vehicles (Section 4.1.1.2, Vapour Recovery Adapter).

2. Conditions de chargement.

2.1. Le débit normal de chargement des liquides est de 2 300 litres par minute (au maximum 2 500 litres par minute) par bras de chargement.

2.2. Lorsque le terminal fonctionne à son débit maximal, le système de collecte des vapeurs du portique de chargement, y compris, le cas échéant, l'unité de récupération des vapeurs, pourra générer une contre-pression maximale de 55 millibars sur le côté « véhicule » de l'adaptateur pour la collecte des vapeurs.

2.3. Tous les véhicules homologués à chargement en source seront munis d'une plaque d'identification spécifiant le nombre maximal autorisé de bras de chargement qui peuvent être actionnés simultanément tout en évitant la fuite de vapeurs via les soupapes P et V des compartiments lorsque la contre-pression maximale du système est de 55 millibars comme spécifié au point 2.2.

3. Connexion de la mise à la terre du véhicule et du système anti-débordement-dépassement de capacité.

Le portique de chargement sera équipé d'une unité de contrôle antidébordement qui, lorsqu'elle est raccordée au véhicule, fournira un signal de sécurité intégrée autorisant le chargement, à condition qu'aucun capteur antidébordement des compartiments ne détecte un haut niveau.

3.1. Le véhicule sera relié à l'unité de contrôle du portique de chargement via un connecteur électrique standard à 10 broches. Le connecteur mâle sera placé sur le véhicule et le connecteur femelle sera fixé à un câble volant relié à l'unité de contrôle du portique de chargement.

3.2. Les détecteurs de haut niveau du véhicule seront des capteurs thermistors à deux fils, des capteurs optiques à deux fils, des capteurs optiques à cinq fils ou un dispositif équivalent compatible, à condition que le système soit à sécurité intégrée (les thermistors doivent avoir un coefficient de température négatif).

3.3. L'unité de contrôle du portique de chargement doit convenir à la fois pour les systèmes à deux fils et pour les systèmes à cinq fils.

3.4. Le véhicule sera relié au portique de chargement via le fil de retour commun des capteurs antidébordement que l'on reliera à la broche n° 10 du connecteur mâle via le châssis du véhicule. La broche n° 10 du connecteur femelle sera reliée au boîtier de l'unité de contrôle qui sera reliée au réseau de terre du portique de chargement.

3.5. Tous les véhicules homologués à chargement en source seront équipés d'une plaque d'identification (point 2.3) spécifiant le type de capteurs antidébordement qui ont été installés (c'est-à-dire capteurs à deux fils ou à cinq fils).

4. Positionnement des connexions.

4.1. La conception des équipements de chargement des liquides et de captage des vapeurs du portique de chargement sera fondée sur l'enveloppe de connexion du véhicule.

4.1.1. Les centres des adaptateurs pour les liquides seront alignés à une hauteur qui sera de 1,4 mètre au maximum (non chargé) et de 0,5 mètre au minimum (chargé) ; la hauteur souhaitable est située entre 0,7 et 1 mètre.

4.1.2. L'espacement horizontal des adaptateurs ne sera pas inférieur à 0,25 mètre (l'espacement minimal souhaitable est de 0,3 mètre).

4.1.3. Tous les adaptateurs pour les liquides seront placés à l'intérieur d'une enveloppe ne dépassant pas 2,5 mètres de longueur.

- 4.1.4. L'adaptateur pour la collecte des vapeurs devrait être placé de préférence à droite des adaptateurs pour les liquides et à une hauteur maximale de 1,5 mètre (non chargé) et minimale de 0,5 mètre (chargé).
- 4.2. Le connecteur de la mise à la terre et du système antidébordement sera placé à droite des adaptateurs pour les liquides et pour la collecte des vapeurs et à une hauteur maximale de 1,5 mètre (non chargé) et minimale de 0,5 mètre (chargé).
- 4.3. Le système de connexion ci-dessus sera placé sur un seul côté du véhicule.
5. Sécurité.
- 5.1. Mise à la terre et système antidébordement.

Le chargement ne sera autorisé que si un signal est donné à cet effet par l'unité de contrôle combinée de la mise à la terre et du système antidébordement.

En cas de dépassement de capacité ou d'interruption de la mise à la terre du véhicule, l'unité de contrôle du portique de chargement fermera la vanne de contrôle du chargement sur le portique.

5.2. Détection de la collecte des vapeurs.

Le chargement ne sera autorisé que si le tuyau de collecte des vapeurs a été relié au véhicule et si les vapeurs déplacées peuvent passer librement du véhicule dans le système de collecte des vapeurs de l'installation.

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE, DE LA POSTE ET DES TÉLÉCOMMUNICATIONS

Décret du 10 janvier 1996 autorisant la substitution de la société GTM-Hydroforce à la société GTM-Entrepose dans les droits et obligations résultant du décret du 8 août 1986 relatif à l'aménagement et à l'exploitation de la chute de Port-Mort sur la Seine, dans le département de l'Eure

NOR : INDG9501182D

Le Premier ministre,

Sur le rapport du ministre de l'industrie, de la poste et des télécommunications,

Vu la loi du 16 octobre 1919 modifiée relative à l'utilisation de l'énergie hydraulique, et notamment son article 12, ensemble le décret n° 94-894 du 13 octobre 1994 pris pour son application ;

Vu, avec la convention et le cahier des charges y annexés, le décret du 8 août 1986 qui a concédé à GTM-Entrepose l'aménagement et l'exploitation de la chute de Port-Mort sur la Seine, dans le département de l'Eure ;

Vu les demandes présentées par GTM-Entrepose et par GTM-Hydroforce tendant à ce que la société GTM-Hydroforce soit substituée aux droits et obligations résultant du décret susvisé ;

Le Conseil d'Etat (section des travaux publics) entendu,

Décrète :

Art. 1^{er}. - Est autorisée la substitution de la société GTM-Hydroforce à la société GTM-Entrepose dans les droits et obligations résultant du décret du 8 août 1986 relatif à l'aménagement et à l'exploitation de la chute de Port-Mort sur la Seine, dans le département de l'Eure.

Art. 2. - Le ministre de l'équipement, du logement, des transports et du tourisme, le ministre de l'environnement, le ministre de l'industrie, de la poste et des télécommunications, le ministre de l'agriculture, de la pêche et de l'alimentation et le secrétaire d'Etat aux transports sont chargés, chacun en ce qui le concerne, de l'exécution du présent décret, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 10 janvier 1996.

ALAIN JUPPÉ

Par le Premier ministre :

*Le ministre de l'industrie, de la poste
et des télécommunications,*

FRANCK BOROTRA

*Le ministre de l'équipement, du logement,
des transports et du tourisme,*

BERNARD PONS

Le ministre de l'environnement,

CORINNE LEPAGE

*Le ministre de l'agriculture, de la pêche
et de l'alimentation,*

PHILIPPE VASSEUR

Le secrétaire d'Etat aux transports,

ANNE-MARIE IDRAC

POSTE, TÉLÉCOMMUNICATIONS ET ESPACE

Arrêté du 5 janvier 1996 portant désignation d'un laboratoire d'essais d'équipements terminaux de télécommunications

NOR : MIPP9600008A

Le ministre délégué à la poste, aux télécommunications et à l'espace,

Vu le code des postes et télécommunications, et notamment ses articles R. 20-1, R. 20-2, R. 20-3, R. 20-5 et R. 20-6,

Arrête :

Art. 1^{er}. - Le laboratoire Cetecom France, parc club, Orsay Université, 2, rue Jacques-Monot, 91893 Orsay Cedex, est désigné pour effectuer des essais de conformité portant sur des équipements terminaux de télécommunications conformément aux réglementations techniques nationales ST/PAA/TPA/AGH/949, B 1123 A et B 0310 A ou à toute réglementation technique qui viendrait en remplacement.

Art. 2. - Le laboratoire Cetecom France tient à la disposition du directeur général des postes et télécommunications les rapports portant sur les équipements terminaux de télécommunications examinés, contenant les éléments relatifs à l'identification de ces équipements ainsi que les résultats des essais effectués.

Art. 3. - Le directeur général des postes et télécommunications est chargé de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 5 janvier 1996.

Pour le ministre et par délégation :
*Le directeur général
des postes et télécommunications,*
B. LASSEUR

B. ETUDE EXPERIMENTALE

B- ETUDE EXPERIMENTALE

ETUDE CINETIQUE DES PROCESSUS DE DEGRADATION THERMIQUE DE SOLVANTS PURS OU DE MELANGES DE DEUX SOLVANTS

La partie B de ce rapport décrit les résultats expérimentaux obtenus pour l'étude cinétique des processus de dégradation thermique en fonction de la température (600-900°C), du temps de séjour (1-3 secondes) et de la concentration :

- * du para-xylène pur,
- * et, d'un mélange de deux solvants "isopropanol-acétone (propanone)".

Le choix du p-xylène a été motivé par le fait qu'il s'agit d'un solvant aromatique fortement utilisé sur le plan industriel, celui du mélange "isopropanol-acétone" par le fait que nous disposions déjà d'un modèle détaillé représentatif du mécanisme chimique d'oxydation de l'isopropanol et de l'un de ses produits primaires (l'acétone), ce qui devrait faciliter notre compréhension des effets mutuels des deux mécanismes d'oxydation lors du traitement simultané de ces deux solvants.

I- DESCRIPTION DE L'INSTALLATION EXPERIMENTALE

L'installation expérimentale est schématisée sur la figure B.1. Elle comprend trois parties principales :

- le dispositif d'alimentation en mélange air/solvant,
- le réacteur,
- le banc analytique.

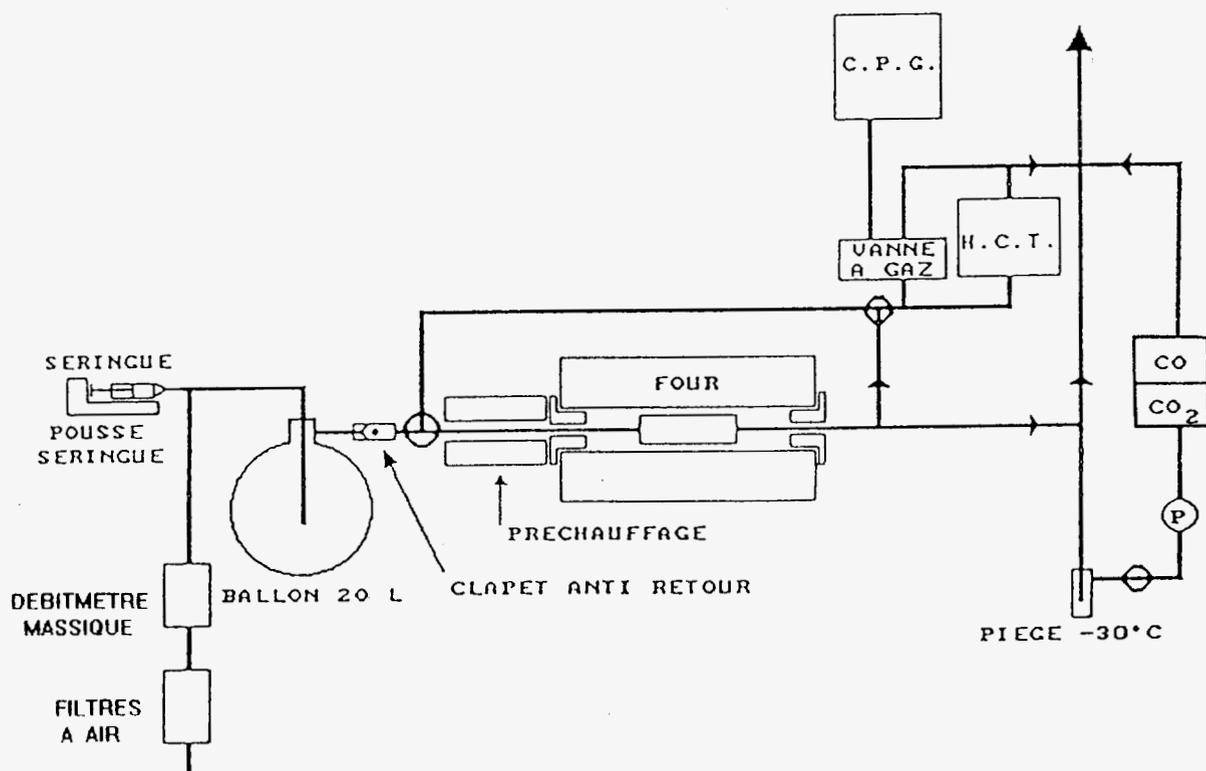


Figure B.1 : Schéma de l'installation expérimentale

1.1- Dispositif d'alimentation en mélange air/solvant

1.1.1- Air utilisé

L'air alimentant le dispositif expérimental est fourni par le réseau d'air comprimé du laboratoire. Il est purifié par un jeu de trois filtres BALSTON montés en série afin de piéger l'huile et l'eau éventuellement émises par le compresseur sous forme de micro-gouttelettes. Un débitmètre-régulateur massique de marque TYLAN (type 2920) permet de réguler et mesurer le débit d'air utilisé pour une gamme de débit allant jusqu'à 50 l/min. .

1.1.2- Introduction du solvant

Le solvant est introduit dans le flux d'air au moyen d'un pousse-seringue. Cet appareil assure l'avancée régulière d'un piston de seringue qui, en se déplaçant, permet l'introduction régulière du liquide. Les conditions d'écoulement réalisées favorisent une évaporation rapide du solvant. Un volume mort (ballon de 20 litres) est introduit entre le pousse-seringue et le préchauffage pour assurer l'homogénéisation de la concentration par diffusion. Un clapet anti-retour a été installé en sortie du ballon pour des raisons de sécurité.

1.1.3- Préchauffage du mélange air / solvant

Pour obtenir un gradient de température aussi faible que possible entre l'entrée et la sortie du réacteur, un four de préchauffage est installé en amont du réacteur. Le préchauffage du mélange air/solvant est réalisé dans un serpentín en Pyrex porté à une température de l'ordre de 300 à 350°C. L'utilisation du préchauffage nous conduit à mesurer en sortie du four le taux de consommation du solvant préchauffé et la distribution des produits éventuellement obtenus. L'analyse chromatographique des gaz en sortie du four de préchauffage révèle de très faibles quantités d'hydrocarbures (moins de 0,1% du carbone total introduit) montrant une consommation négligeable du solvant étudié.

1.2- Four et réacteur dédiés au traitement thermique

Le four utilisé est un four tubulaire construit par la société ERALY. Il présente les caractéristiques suivantes :

- diamètre : 100mm, longueur : 750 mm
- puissance électrique : 3 kW
- zone homogène de chauffage au repos : 25 cm à 1000°C \pm 2°C
- régulation P.I.D. (Proportionnelle, intégrale, dérivée)

Pour réduire au maximum les pertes thermiques aux extrémités du four, des bouchons isolants en "caposil" ont été tournés et ajustés. Pour une température de 800°C repérée au centre du réacteur, l'écart de température observé dans le réacteur est de 10°C pour un temps de séjour de 3 secondes et de 20°C pour un temps de séjour de 1,5 seconde.

Le réacteur est en silice en raison de la gamme de température envisagée et de sa grande inertie chimique. Son volume interne est de 800 ml. Il dispose :

- à son entrée, d'un système de mise en rotation des gaz assurant une meilleure homogénéisation thermique. Les réactifs gazeux entrent dans le réacteur tangentiellement à la paroi à une vitesse élevée par quatre buses de 2 mm de diamètre.

- d'un doigt de gant axial permettant la mesure de la température en divers points du réacteur sans intrusion directe dans le milieu réactionnel. La mesure est

réalisée par cinq thermocouples chromel-alumel blindés de diamètre extérieur 1 mm répartis sur la longueur du réacteur. Le réacteur occupe la partie centrale du four.

I.3-. Le banc analytique

I.3.1-. Analyses en continu

Le banc analytique de l'installation expérimentale est constitué de deux analyseurs continus : un analyseur à absorption infra-rouge pour la mesure des oxydes de carbone (CO et CO₂) et un analyseur d'hydrocarbures totaux.

L'analyseur à absorption infra-rouge utilisé est de marque COSMA (modèle Cristal 300). Il permet la mesure des concentrations relatives des oxydes de carbone dans les gammes de concentration suivantes :

- * pour CO : 0-0,2% et 0-1%,
- * pour CO₂ : 0-0,4% et 0-2%.

Ces mesures doivent être réalisées sur gaz secs. Un piège refroidi à -30°C a donc été installé en amont de l'analyseur pour le piégeage de l'eau et des éventuels composés hydrocarbonés non gazeux à cette température. Le débit de gaz traversant cet appareil est de 40 l/h.

Quant à l'analyseur d'hydrocarbures totaux (H.C.T.), il est de marque COSMA (modèle RS55). Il est utilisé pour le contrôle de la concentration globale en composés hydrocarbonés. La mesure est donnée en "équivalent propane". L'appareil dispose de quatre gammes : 0 - 10, 0 - 100, 0 - 1000, 0 - 10000 ppmV. Le principe de cet appareil est basé sur l'emploi d'un détecteur à ionisation de flamme (D.I.F) sans séparation préalable des divers constituants du mélange gazeux analysé. Le détecteur est alimenté par des gaz de grande pureté (air reconstitué et mélange hydrogène / hélium purs). Il est sensible aux liaisons C-C et C-H. Cependant, son facteur de réponse n'est pas rigoureusement proportionnel au nombre d'atomes de carbone présents dans une molécule. La valeur donnée par l'appareil n'est donc qu'indicative du taux de carbone organique. De ce fait, cet appareil nous sert donc essentiellement à contrôler la stabilité de la concentration du mélange air/solvant entrant dans le four et, air/produits organiques sortant du four.

Un système d'acquisition de données permet de visualiser en temps réel différents paramètres de l'installation expérimentale, notamment les concentrations en CO et CO₂, le taux d'hydrocarbures totaux, ainsi que la température de préchauffage et les cinq températures du réacteur lors du traitement thermique.

I.3.2-.Chromatographie en phase gazeuse

Afin de mettre en évidence les composés intermédiaires formés au cours du traitement, l'analyse des taux de CO, CO₂ et hydrocarbures totaux doit être complétée par une analyse plus fine des composés organiques réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Pour ce faire, nous disposons d'un chromatographe en phase gazeuse SHIMADZU GC-14 équipé d'un injecteur split/splitless, d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une vanne à gaz chauffée pourvue d'une boucle d'échantillonnage de 500 µl, permettant l'injection d'effluents prélevés avant ou après le four de traitement thermique. Pour la séparation des produits organiques légers, nous avons utilisé une colonne capillaire PoraPLOT Q (25 m × 0,53 mm × 20 µm) ayant une température maximale d'utilisation de 250°C. pour celle des produits lourds (aromatiques notamment) une colonne WCOT de type HP5 (polydimethylsiloxane, 50 m × 0,32 mm × 1,05 µm) ayant une température maximale d'utilisation de 320°C. Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium et, le détecteur est alimenté par de l'hydrogène et de l'air

provenant du réseau d'air comprimé du laboratoire. Le chromatographe est couplé à un intégrateur SHIMADZU CR-4A permettant de quantifier les analyses réalisées.

II- RESULTATS EXPERIMENTAUX

II.1- Identification et dosage des produits formés

La nature des principaux produits moléculaires formés au cours des processus de dégradation thermique de l'isopropanol, de l'acétone et du para-xylène a été identifiée par l'emploi d'une technique de couplage chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (GC/MS 5971 Hewlett-Packard).

Concernant les produits d'oxydation thermique de l'isopropanol et de la propanone, les principaux produits identifiés sont les suivants : méthane (CH_4), éthène (C_2H_4), éthane (C_2H_6), propène (C_3H_6) et éthanal (CH_3CHO). Cette technique a permis également d'identifier l'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) qui n'a pas été observé sur le chromatogramme de routine (fig. B.2) dans nos conditions opératoires. La nature de ces produits a été confirmée par comparaison de leur temps de rétention chromatographique avec ceux des produits de référence.

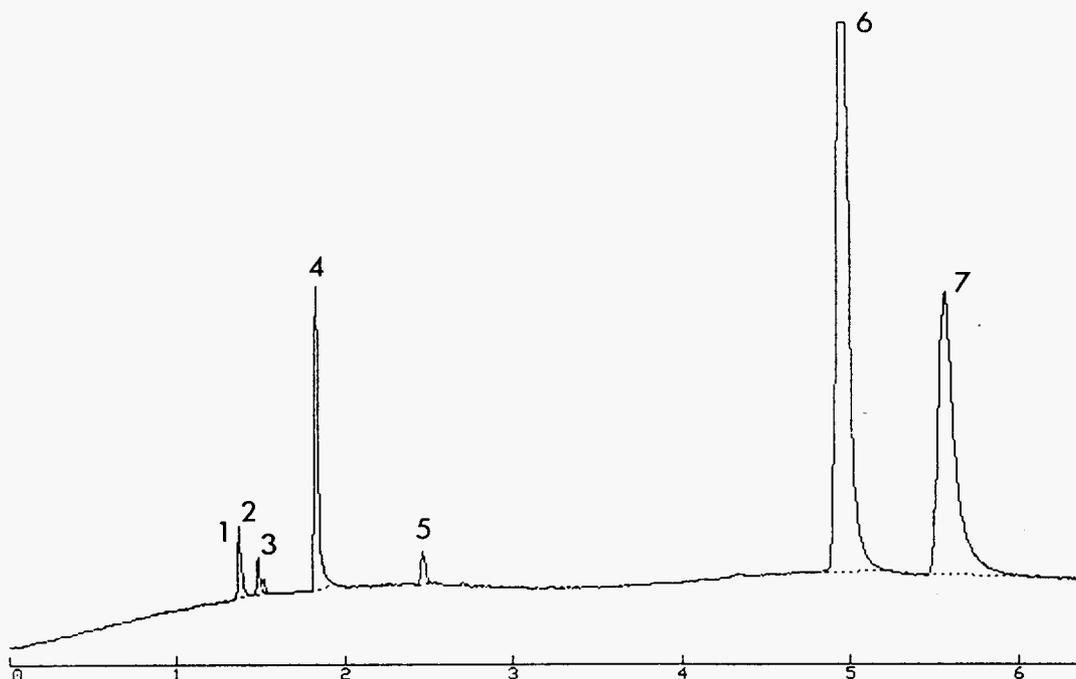


Figure B.2 : Chromatogramme des composés moléculaires observés lors de l'oxydation thermique d'un mélange isopropanol/acétone : 1) méthane, 2) éthène, 3) éthane, 4) propène, 5) éthanal, 6) acétone, 7) isopropanol.

Conditions analytiques : colonne PoraPLOT Q (25 m × 0,53 mm × 20 μm). Températures de l'injecteur, de la colonne et du détecteur à ionisation de flamme, 150°C.

L'identification et le dosage des produits résultant de l'oxydation thermique du para-xylène a nécessité l'emploi de deux colonnes chromatographiques (PoraPLOT Q et HP5). Les figures B.3 et B.4 illustrent l'allure des chromatogrammes obtenus avec ces deux colonnes lors de l'identification des produits par GC/MS, les figures B.5 et B.6 celle des chromatogrammes obtenus lors des analyses correspondantes obtenues avec le chromatographe SHIMADZU GC-14 monté en ligne.

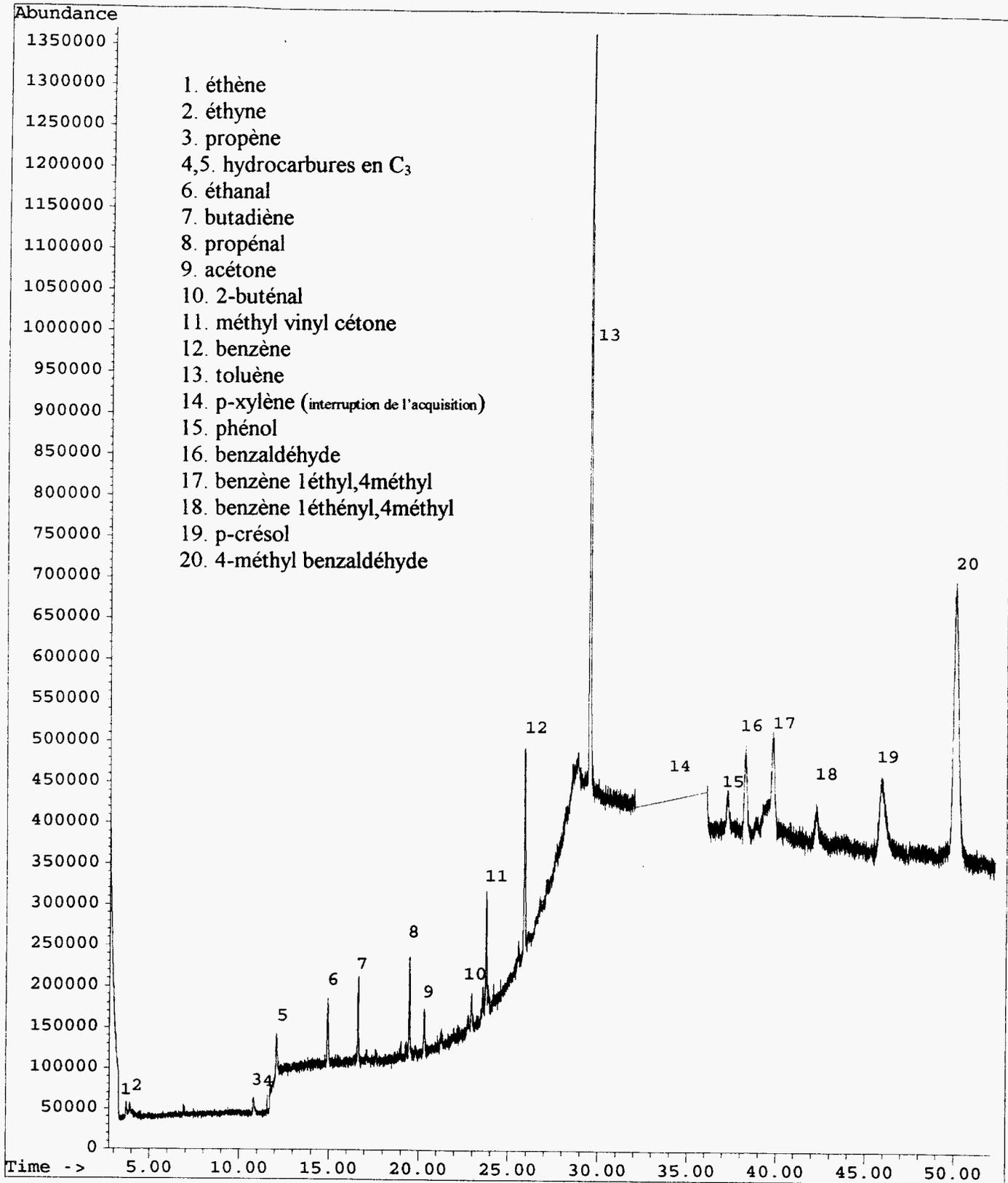


Figure B.3 : Exemple de chromatogramme obtenu par GC/MS lors de l'identification des produits d'oxydation thermique du p-xylène.

Conditions analytiques : colonne PoraPLOT Q, 35°C durant 4 min., puis 8°C/min. jusqu'à 230°C, isotherme 230°C

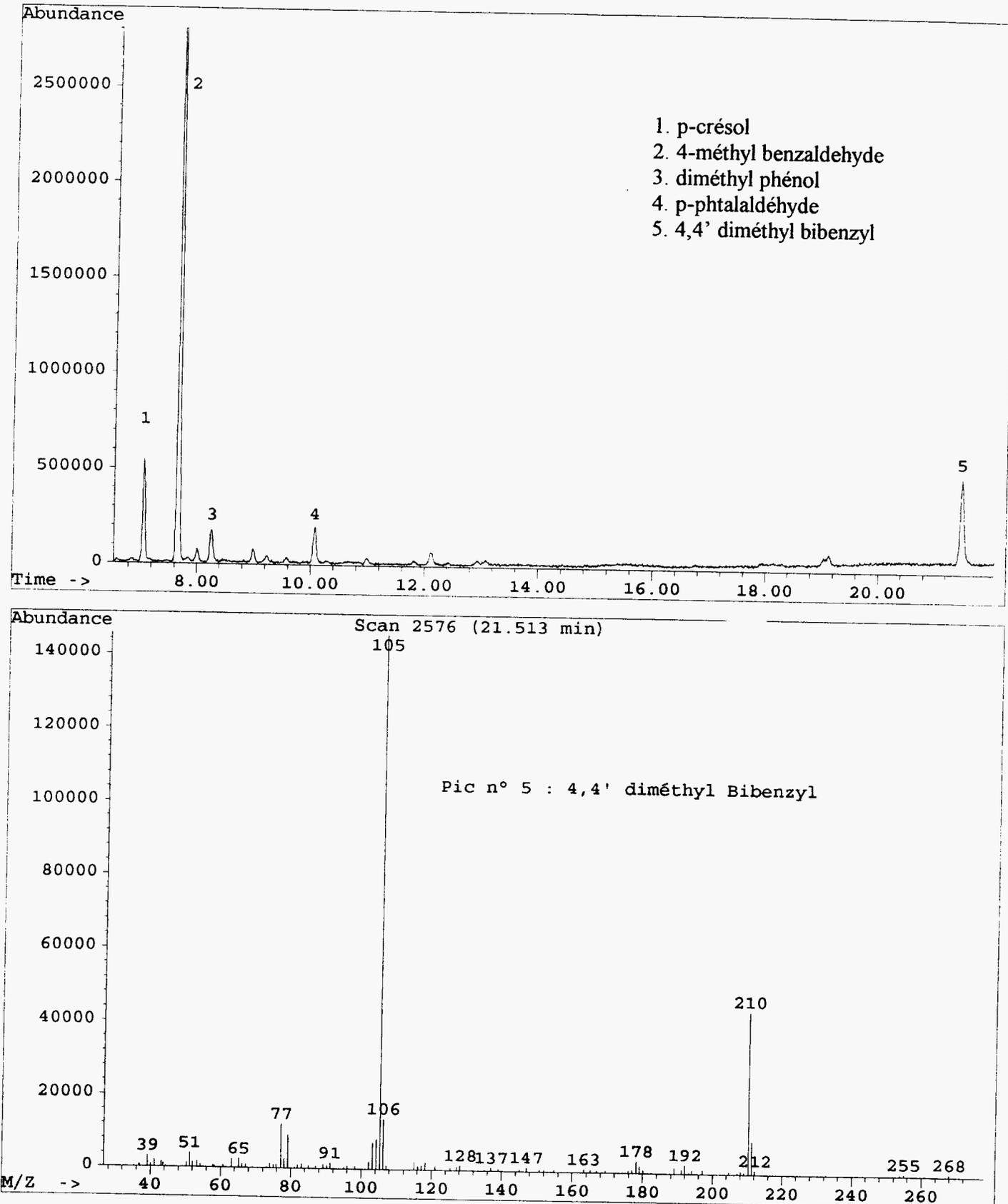


Figure B.4 : (a) Exemple de chromatogramme obtenu par GC/MS lors de l'identification des produits du p-xylène.

Conditions analytiques : colonne HP 5, 150°C à 260°C à raison de 8°C/min. (b) Exemple de spectre de masse identifiant la présence de diméthylbibenzyl (pic 5) dans les produits .

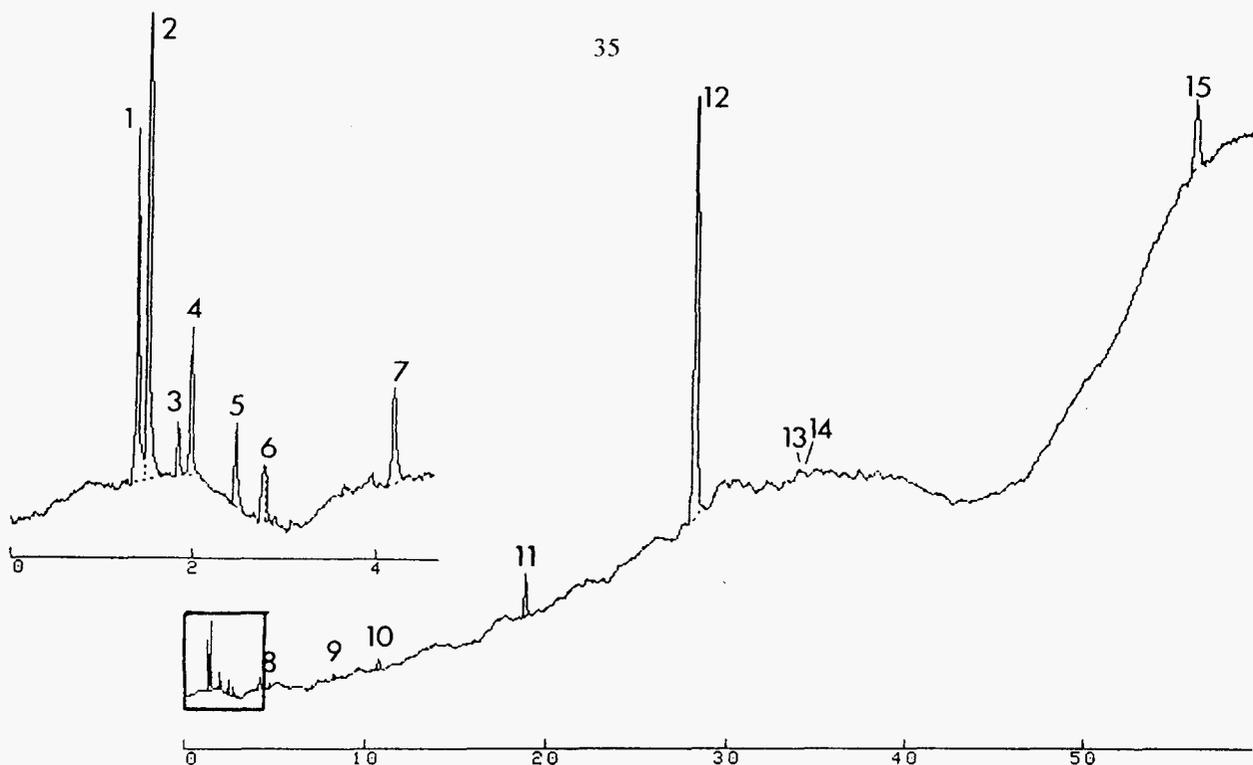


Figure B.5 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de l'analyse sur le SHIMADZU GC-14 des produits d'oxydation thermique du p-xylène. 1) méthane, 2) éthène, 3) propane, 4) propène, 5) éthanal, 6) hydrocarbure en C4, 7) acétone, 8) aldéhyde en C4, 9) méthylvinylcétone, 10) benzène, 11) toluène, 12) xylène, 13) phénol, 14) benzaldéhyde, 15) 4,méthylbenzaldéhyde.

Conditions analytiques : colonne PoraPLOT Q, température de colonne, de 150°C à 210°C par 2°C/min., puis 210°C durant 15 min., puis de 210°C à 230°C par 2°C/min., 230°C jusque la fin de l'analyse.

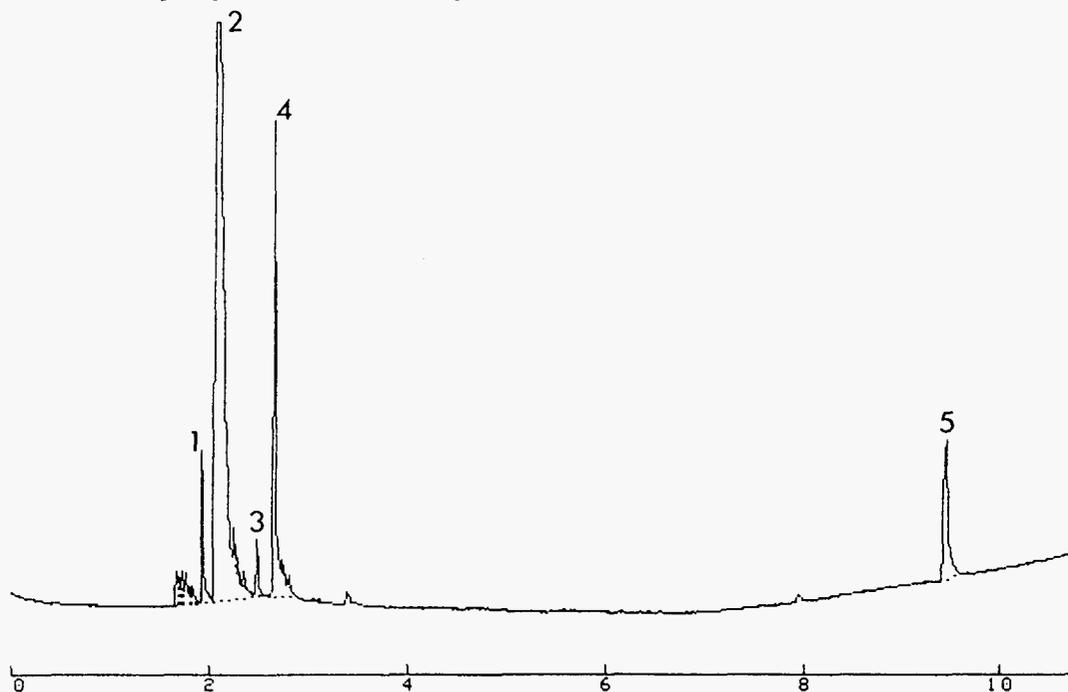


Figure B.6 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de l'analyse sur le SHIMADZU GC-14 des produits d'oxydation thermique du p-xylène. 1) toluène, 2) xylène, 3) p-crésol, 4) méthylbenzaldéhyde, 5) 4,4' diméthylbibenzyl.

Conditions analytiques : colonne HP5, température de colonne 200°C durant 4 min., puis 7°C/min. jusqu'à 250°C, isotherme 250°C jusqu'à la fin de l'analyse.

II.2. Etude cinétique des processus de dégradation thermique d'un mélange équimolaire de deux solvants isopropanol-acétone en fonction des paramètres température et temps de séjour.

II.2.1- Rappels bibliographiques

** sur l'oxydation thermique de l'isopropanol*

L'oxydation thermique de l'isopropanol a été peu étudiée. Les travaux concernant cette réaction ont surtout été réalisés dans le domaine d'oxydation dit de basses températures. Burgess et Cullis [1961a] ont entrepris une étude de l'influence du rapport surface/volume du réacteur en opérant avec un mélange équimolaire isopropanol/oxygène à 420°C dans un réacteur ouvert. Comme produits majoritaires de réaction, ils ont identifié les produits suivants : l'acétone, le formaldéhyde, l'éthanal, le glyoxal, les oxydes de carbone et des peroxydes. Dans une étude comparative de la réactivité du n- et de l'isopropanol, Cullis et Newitt [1960] proposent un mécanisme de formation pour la propanone et l'éthanal.

Une étude sur l'épuration par traitement thermique d'atmosphères chargées de polluants organiques, Chevalier [1976] indique que les alcools de C1 en C3 s'oxydent plus vite que les alcanes correspondants, la position de la fonction alcool n'ayant pas ou peu d'influence sur la dégradation.

A notre connaissance, aucune autre étude que celle que nous avons entreprise récemment [Klaeyle, 1993] n' a été consacrée à l'oxydation de l'isopropanol dans le domaine des hautes températures (> 600°C).

** sur l'oxydation thermique de l'acétone*

L'oxydation thermique de l'acétone a été étudiée par la méthode du réacteur fermé par Barnard [1964] et Hoare [1968], pour des mélanges acétone/oxygène équimolaires à des températures inférieures à 510°C, pour des temps de séjour compris entre 2 et 50 minutes, à des pressions inférieures à 760 Torr. Les produits majoritairement formés sont : le monoxyde de carbone, l'eau et le méthane. Sont également formés, mais en quantités moindres : le dihydrogène, le dioxyde de carbone, l'éthène, le cétène (CH_2CO) et le formaldéhyde et, à l'état de traces, le méthanol et l'oxyde d'éthylène. En utilisant un réacteur ouvert, et pour des temps de séjour de 100 secondes, Burgess [1961b] signale la formation majoritaire de glyoxal, du méthanol et du formaldéhyde. Dans l'étude que nous avons entreprise, l'oxydation de l'acétone est réalisée en régime dynamique à pression atmosphérique, avec des temps de séjour compris entre 0,5 et 3 secondes, des températures comprises entre 550 et 900°C, et, avec une concentration d'acétone de 0,1% dans l'air. Ces conditions opératoires sont donc très différentes de celles utilisées antérieurement.

** sur l'oxydation thermique de mélanges isopropanol-acétone*

Burgess [1961b] a étudié l'influence de divers additifs sur l'oxydation de l'isopropanol vers 400°C. Il a montré que l'addition d'acétone au mélange initial isopropanol/oxygène n'avait pas d'influence appréciable sur l'oxydation de l'isopropanol, mais que par contre, l'addition de petites quantités d'isopropanol au mélange initial acétone/oxygène accélérerait le mécanisme d'oxydation de l'acétone.

II.2.2- Etudes comparatives

II.2.2.1-Destruction thermique de l'isopropanol et de l'acétone traités séparément ou en mélange équimolaire

Afin de mieux définir les effets mutuels associés au traitement thermique simultané des deux solvants, nous avons entrepris une étude analytique distincte pour les trois cas envisagés. Le taux de destruction de chaque solvant ainsi que la distribution des principaux produits moléculaires formés ont été déterminés dans chaque cas en fonction du temps de séjour (1 à 3 secondes) et de la température de traitement (550-800°C).

II.2.2.1.1- Evolution du taux de destruction

Les figures B.7.a à B.7.e illustrent l'évolution du taux de destruction de l'isopropanol et de l'acétone en fonction du temps de séjour et de la température lorsqu'ils sont traités séparément ou en mélange équimolaire. Pour un temps de séjour donné, les courbes obtenues montrent que le taux de destruction de chaque solvant est légèrement inférieur à celui qu'ils auraient eu s'ils avaient été traités seuls. Cet effet paraît maximum vers 600°C. Il est négligeable aux températures supérieures à 700°C. Ces différentes courbes permettent d'évaluer la fourchette de température nécessaire pour observer un taux de destruction de chaque solvant de 99% aux temps de séjour étudiés (T_{99}). Ces valeurs expérimentales de température permettant de réaliser une destruction du solvant initial quasi-totale (99%) sont rassemblées dans le tableau B.1 et comparées aux valeurs prévues par le modèle de [Lee et al.]

solvant	temps de séjour (s)	T_{99} , calculé (°C)	T_{99} exp. (°C)
isopropanol	1	677	700-750
	1,5	660	700-750
	2	648	700-750
	2,5	638	650-700
	3	631	650-700
acétone	1	693	775-800
	1,5	676	750-775
	2	664	725-750
	2,5	655	700-725
	3	647	700-725

Tableau B.1 : Comparaison des températures minimales permettant d'assurer la destruction thermique de l'isopropanol et de l'acétone (seuls ou en mélange) estimées expérimentalement et calculées à partir de l'expression proposée par Lee et al.

D'après ce tableau, on constate que les valeurs de T_{99} prédites par Lee et al. sont généralement inférieures à celles estimées expérimentalement. Les valeurs expérimentales de T_{99} correspondant à des valeurs asymptotiques, il est difficile de donner une évaluation plus précise que celle fournie dans le tableau. Cependant, les tendances en fonction du temps de séjour pour chaque solvant sont conservées. Par

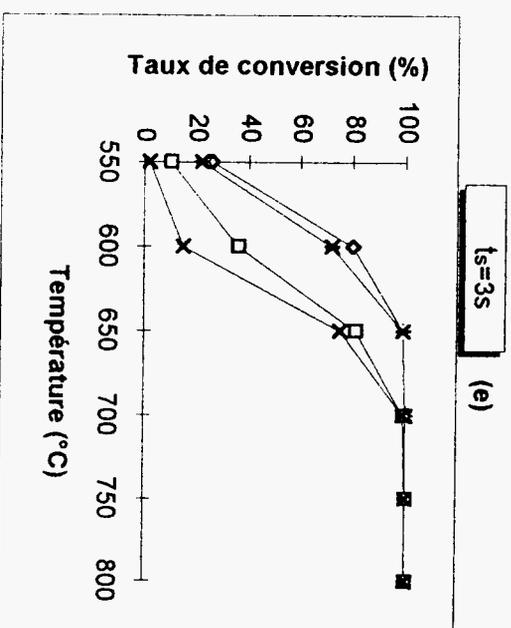
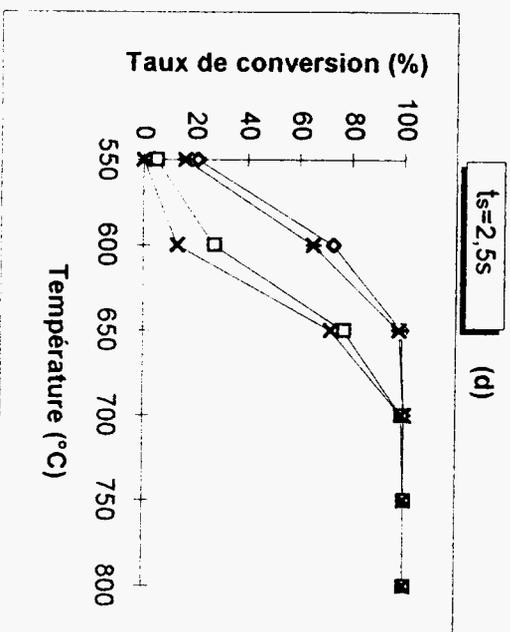
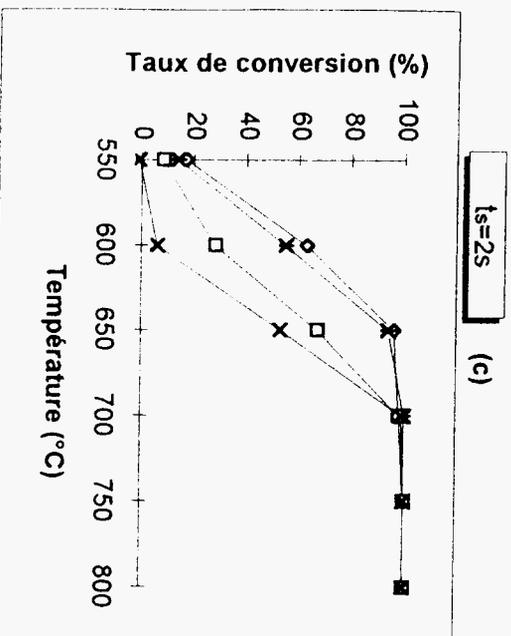
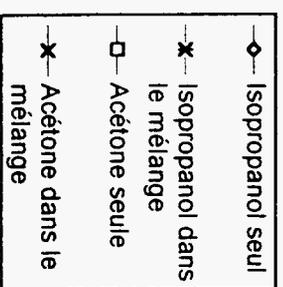
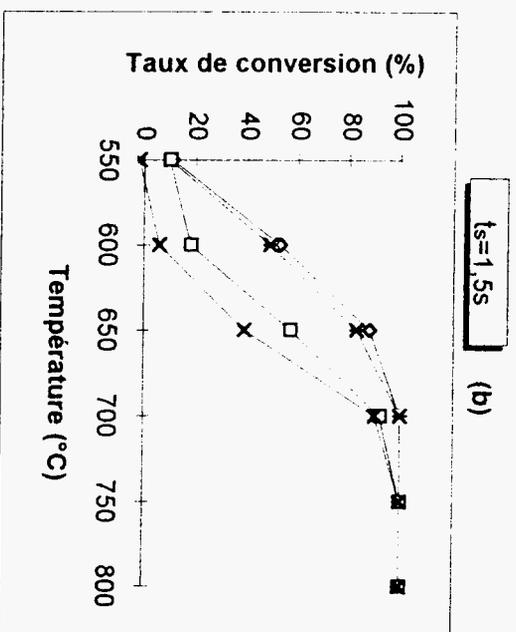
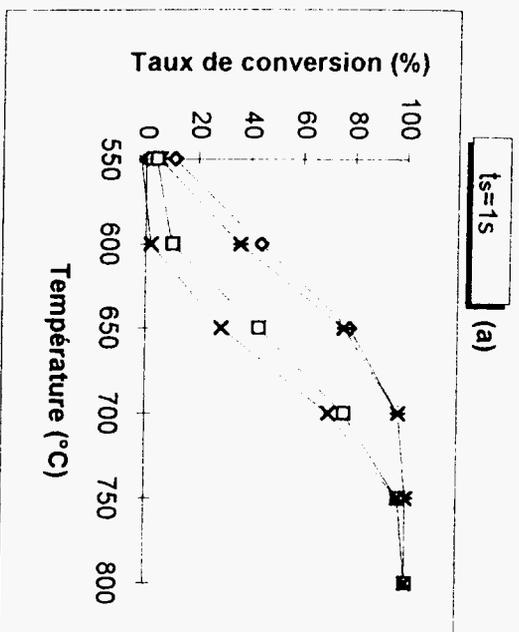


Figure B.7 (a-e) : Profils expérimentaux des taux de destruction de l'isopropanol, de l'acétone et d'un mélange équimoléculaire isopropanol-acétone en fonction de la température et du temps de séjour

ailleurs, les figures B.7 et le tableau B.1 montrent clairement que la destruction thermique de l'isopropanol est plus aisée que celle de l'acétone.

II.2.2.1.2-Cinétique globale de destruction thermique des deux solvants

La destruction thermique de l'acétone peut s'effectuer globalement selon deux voies principales correspondant à des processus d'oxydation et de pyrolyse.

Processus d'oxydation (1) : $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{produits}$

Processus de pyrolyse (2) : $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{produits}$

Ces processus sont respectivement régis par des constantes de vitesse globales k_1 et k_2 . L'expression de la vitesse globale de consommation d'acétone s'écrit donc :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^{\alpha,1} \times [\text{O}_2]^{\beta,1} + k_2[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^{\alpha,2}$$

Or, comme la concentration initiale du dioxygène est largement supérieure à celle de l'acétone dans les conditions opératoires utilisées, la consommation de l'oxygène moléculaire par les processus 1 peut être considérée comme négligeable. La concentration courante de O_2 est alors à chaque instant assimilable à sa valeur initiale et conduit à poser :

$$k_1 \times [\text{O}_2]^{\beta,1} \approx k_1 \times [\text{O}_2]_0^{\beta,1} = k_1'$$

L'équation de vitesse se simplifie alors :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = k_1'[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^{\alpha,1} + k_2[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^{\alpha,2}$$

En supposant que : $\alpha,1 = \alpha,2 = 1$, il vient :

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{COCH}_3]}{dt} = (k_1' + k_2) \times [\text{CH}_3\text{COCH}_3] = k \times [\text{CH}_3\text{COCH}_3]$$

où k , égal à $(k_1' + k_2)$, représente une constante de vitesse de pseudo premier ordre.

En intégrant selon t il vient :

$$\ln[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = -k.t + \text{Cste}$$

La figure B.8 montre l'évolution de la consommation d'acétone en fonction du temps de séjour pour différentes températures. Les courbes

obtenues en portant $\ln[\text{CH}_3\text{COCH}_3] = f(t)$ sont bien des droites de 550 à 750°C (fig. B.9), aux incertitudes expérimentales près, ce qui justifie à posteriori l'hypothèse d'une réaction d'oxydation obéissant à une cinétique globale d'ordre 1 dans cette gamme de température. La valeur de la pente des droites obtenues - déterminée par régression linéaire des moindres carrés - permet d'estimer les constantes de vitesse du pseudo-premier ordre k . A la température de 750°C, la déviation observée par rapport à la linéarité révèle une plus grande complexité de la réaction.

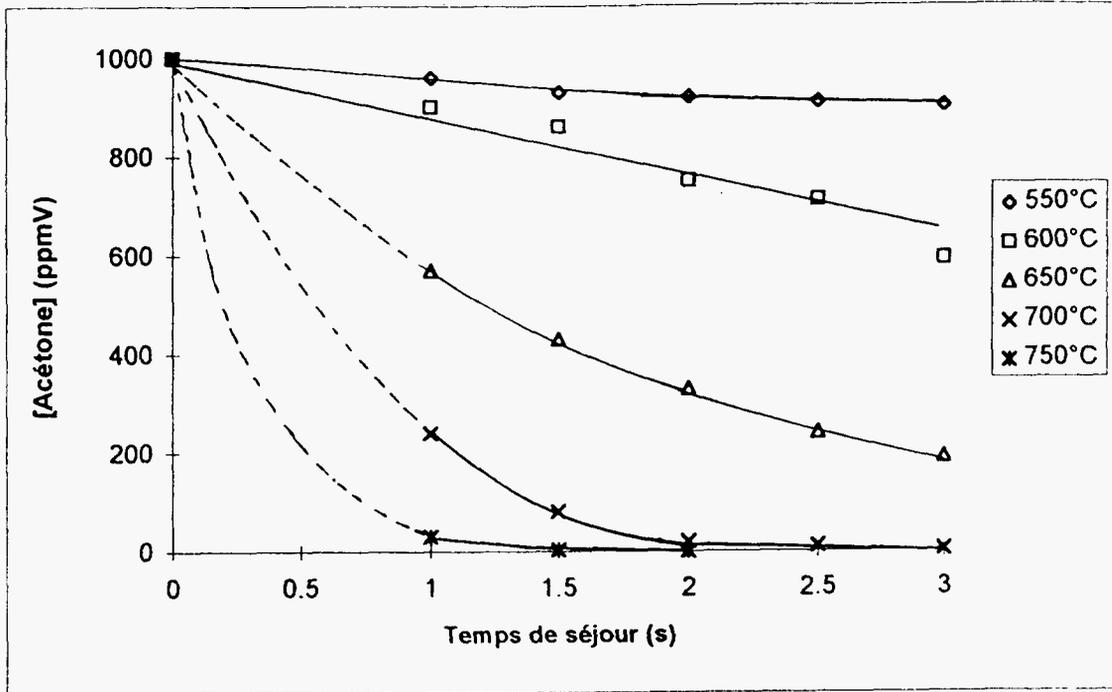


Figure B.8 : Evolution de la concentration de l'acétone en fonction du temps de séjour pour différentes températures.

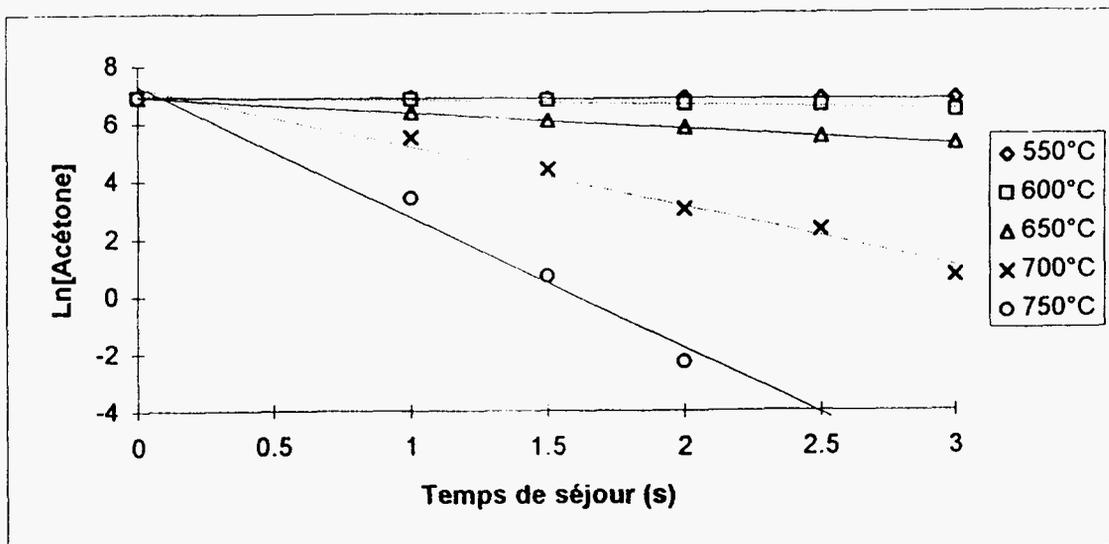


Figure B.9 : Evolution du logarithme de la concentration de l'acétone en fonction du temps de séjour pour différentes températures

Le tableau B.2 présente les valeurs obtenues pour la constante de vitesse globale k :

T (°C)	550	600	650	700	750
k (s ⁻¹)	0.035	0.170	0,5589	2.066	4,549

Tableau B.2 : Variation de la constante de vitesse globale k régissant la destruction thermique de l'acétone seule en fonction de la température

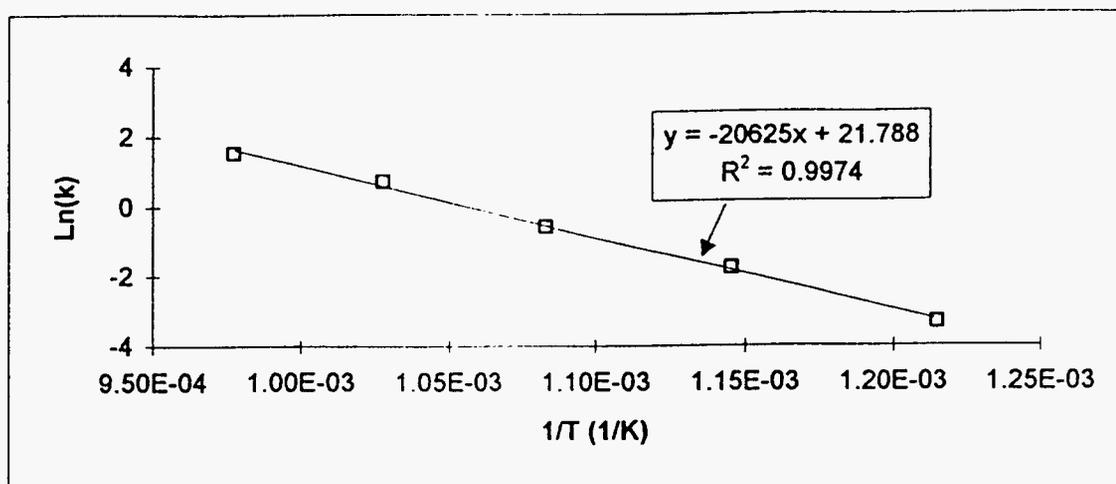


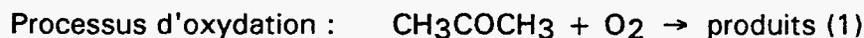
Figure B.10 : Evolution de $\ln k = f(1/T)$ pour la cinétique globale de destruction thermique de l'acétone seule

La variation de k avec la température peut être paramétrée à l'aide de l'expression d'Arrhénius (fig. B.10). On trouve par régression linéaire des moindres carrés l'expression suivante :

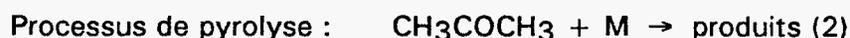
$$\text{acétone (seule)} : \quad k(550-750^\circ\text{C}) = (2,9_{-1,4}^{+2,7}) 10^9 \cdot \exp[-(20625 \pm 1320) / T] \text{ s}^{-1}$$

où les incertitudes affichées ne représentent que les erreurs statistiques ($\pm 2\sigma$) associées au traitement des données.

A priori il est fort délicat de comparer cette expression avec les données de la littérature car les conditions paramétriques mises en oeuvre ne sont pas nécessairement les mêmes. A notre connaissance, il n'existe que deux expressions d'Arrhénius respectivement proposées pour les processus d'oxydation et de pyrolyse de l'acétone :



avec $k_1 = 3 \cdot 10^3 \cdot T^{0,5} \cdot \exp(-21100/T)$ exprimée en l/mol.s



avec $k_2 = 2 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-39600/T)$ exprimée en l/mol.s

Le calcul du rapport de la vitesse de réaction des processus d'oxydation et de celle des processus de pyrolyse de l'acétone dans la gamme de température examinée montre que

la vitesse des processus d'oxydation est toujours prépondérante par rapport à celle des processus de pyrolyse. Par conséquent, la constante globale de vitesse régissant la consommation de l'acétone peut être assimilée à celle des processus d'oxydation, à savoir k_1 . On constate que notre valeur expérimentale de l'énergie d'activation (41250 ± 2640) cal / mol. est en bon accord avec celle proposée (42200 cal./mol.) dans la littérature pour le processus d'oxydation de l'acétone. Par contre, un facteur de l'ordre de 10^3 existe entre les facteurs préexponentiels.

Les figures B.11, B.12 et B.13 illustrent les données caractérisant la cinétique globale de destruction thermique de l'isopropanol obtenues dans les mêmes conditions opératoires que celles de l'acétone.

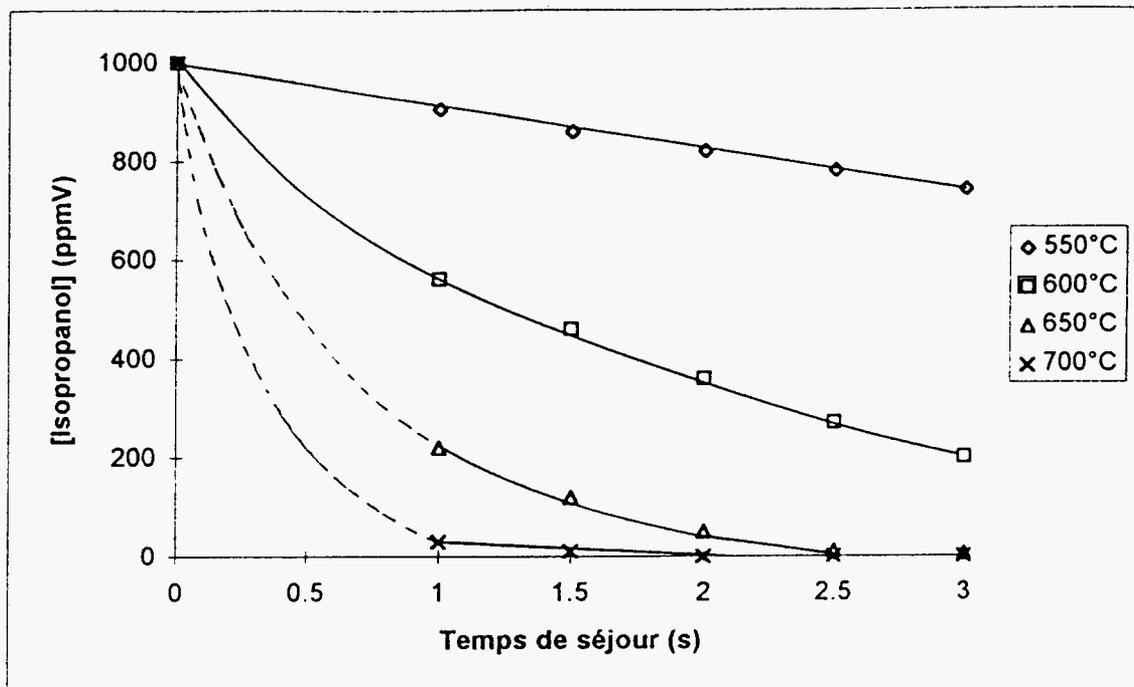


Figure B.11 : Evolution de la concentration de l'isopropanol en fonction du temps de séjour pour différentes températures.

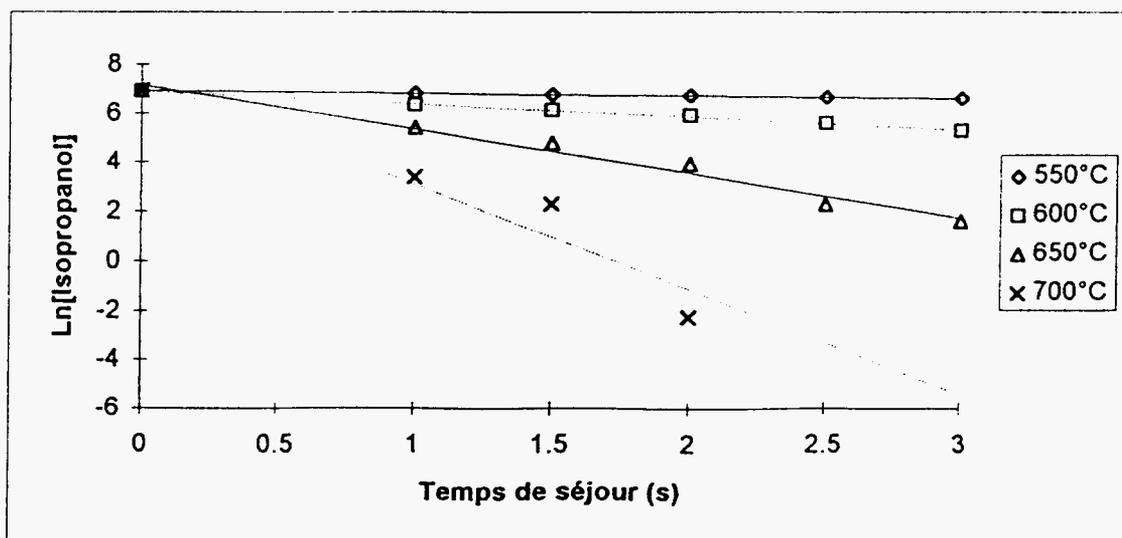


Figure B.12 : Evolution du logarithme de la concentration de l'isopropanol en fonction du temps de séjour pour différentes températures

Le tableau B.3 présente les valeurs des constantes de vitesse globale obtenues à partir des pentes des droites de la figure B.12.:

T (°C)	550	600	650	700
k (s ⁻¹)	0.099	0.525	1,806	4,273

Tableau B.3 : Variation de la constante de vitesse globale régissant la destruction thermique de l'isopropanol seul en fonction de la température

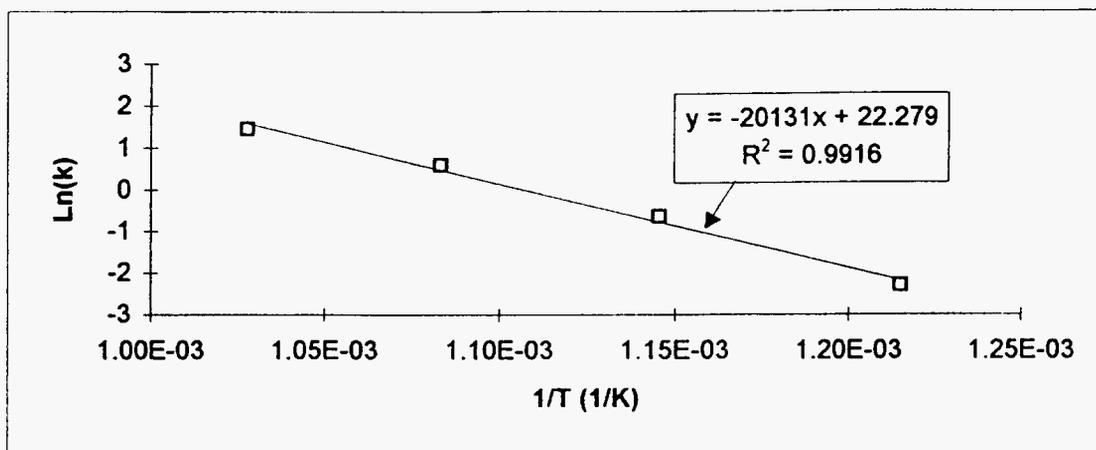


Figure B.13 : Evolution de $\ln k = f(1/T)$ pour la cinétique globale de destruction thermique de l'isopropanol seul

La variation de k avec la température peut être paramétrée à l'aide de l'expression d'Arrhénius (fig. B.13). On trouve par régression linéaire des moindres carrés l'expression suivante :

$$\text{Isopropanol (seul)} : k(550-700^\circ\text{C}) = (0,47_{-0,72}^{+3,18}) 10^{10} \cdot \exp[-(20131 \pm 2628) / T] \text{ s}^{-1}$$

où les incertitudes affichées ne représentent que les erreurs statistiques ($\pm 2\sigma$) associées au traitement des données.

Il n'existe pas de données dans la littérature permettant de discuter cette expression d'Arrhénius. Nous confirmons que la cinétique globale de destruction de l'isopropanol est plus rapide que celle de l'acétone.

Dans le cas du mélange équimolaire isopropanol/acétone, l'application du traitement des courbes cinétiques obtenues pour la dégradation thermique simultanée des deux solvants conduit aux valeurs de constantes de vitesse globale de la dégradation de l'isopropanol dans le mélange suivantes :

T (°C)	550	600	650	700
k (s ⁻¹)	0,081	0,416	1,558	3,506

Tableau B.4 : Variation de la constante de vitesse globale k régissant la destruction thermique de l'isopropanol dans le mélange équimolaire isopropanol-acétone en fonction de la température

Ces valeurs de constantes de vitesse peuvent être paramétrées par l'expression d'Arrhénius suivante :

$$\text{Isopropanol (mélange)} : k(550-700^\circ\text{C}) = (0,47_{-0,74}^{+3,48}) 10^{10} \cdot \exp[-(20305 \pm 2780) / T] \text{ s}^{-1}$$

où les incertitudes affichées ne représentent que les erreurs statistiques ($\pm 2\sigma$) associées au traitement des données.

De même, pour l'acétone mélangée initialement avec l'isopropanol en proportion équimolaire, on obtient pour la constante de vitesse globale d'évolution de cette espèce en fonction de la température les valeurs suivantes :

T (°C)	550	600	650	700
k (s ⁻¹)	0,0023	0,0566	0,4886	1,9184

Tableau B.5 : Variation de la constante de vitesse globale k régissant la destruction thermique de l'acétone dans le mélange équimolaire isopropanol-acétone en fonction de la température

Ces valeurs de constantes de vitesse conduisent à l'expression d'Arrhénius suivante :

$$\text{acétone (mélange)} : k(550-700^\circ\text{C}) = 3,3 10^{16} \cdot \exp[-(36030 \pm 6780) / T] \text{ s}^{-1}$$

Le tableau B.6 récapitule les différents paramètres d'Arrhénius déterminés dans cette étude et caractérisant la dégradation thermique de l'isopropanol et de l'acétone seuls ou en mélange dans le tableau suivant :

	isopropanol		acétone	
	seul	mélange	seule	mélange
E/R (Kelvin)	20131 ± 2628	20305 ± 2780	20625 ± 1320	36030 ± 6780
lnA (A en s ⁻¹)	22,28 $\pm 1,47$	22,27 $\pm 1,55$	21,78 $\pm 0,66$	38,02 $\pm 3,79$

Tableau B.6 : Récapitulation des paramètres d'Arrhénius déterminés dans cette étude.

Compte tenu des incertitudes relativement importantes affectant les paramètres cinétiques regroupés dans le tableau précédent, il n'est pas possible à partir de ces grandeurs de mettre en évidence une influence quelconque de l'acétone ajoutée initialement sur les processus globaux de destruction de l'isopropanol. Il n'en est pas de même de l'acétone. En présence d'isopropanol, la vitesse globale de destruction

thermique de l'acétone semble être beaucoup plus lente qu'en son absence. Cet effet n'est probablement qu'apparent car l'acétone - en tant que produit primaire de l'oxydation de l'isopropanol- présente dans l'expression de sa constante de vitesse globale un terme de production probablement plus important que le terme de destruction. Cette interprétation sera confirmée par l'étude du modèle d'oxydation thermique du mélange isopropanol-acétone.

II.2.2.1.3- Distribution des principaux produits intermédiaires formés en fonction de la température et du temps de séjour

Les trois études analytiques ont été réalisées pour des temps de séjour de 1; 1,5; 2; 2,5 et 3 secondes et des températures comprises entre 550 et 800 °C selon le niveau de concentration détectable. La concentration initiale du ou des solvants traités est de 0,1% volumique (1000 ppmV).

Les produits intermédiaires majoritaires observés sont de même nature pour les deux solvants : méthane, éthène, éthanal, propène, acétone (pour l'isopropanol) et le monoxyde de carbone. L'évolution de leur concentration en fonction de la température et des temps de séjour étudiés est représentée sur les figures B.14 à B.18. L'examen de ces courbes nous conduit à faire les remarques suivantes :

- * pour chaque temps de séjour, l'évolution de la concentration du **méthane** et du **monoxyde de carbone** en fonction de la température de traitement est la même, qu'ils soient formés par oxydation thermique de l'isopropanol, de l'acétone ou de ces deux solvants mélangés en proportion équimolaire. Cette similitude de comportement suggère des mécanismes de formation très voisins ou identiques pour ces deux composés dans les trois cas. Le maximum de concentration de méthane (\approx 70-80 ppm) d'abord observé vers 700°C à 1 seconde de temps de séjour, augmente vers la valeur de 100 ppm environ à partir des temps de séjour de 2 secondes et s'observe dès 650°C. Le monoxyde de carbone présente un comportement très voisin : concentration maximale (\approx 1500 ppm) observée vers 700°C de 1 à 2 secondes de temps de séjour et à partir de 2 secondes, maximum de concentration (1500-2000 ppm) obtenu dès 650°C.

- * l'**éthylène** et l'**éthanal** sont des produits intermédiaires majoritairement formés à partir de l'oxydation de l'isopropanol. La concentration maximale de l'éthène (< 50 ppm) est observée à 650°C jusqu'à 2,5 secondes de temps de séjour, vers 600°C à 3 secondes. Quant à l'éthanal, sa concentration maximale (\approx 30 ppm) est obtenue vers 600°C pour tous les temps de séjour étudiés.

- * le **propylène** est un composé intermédiaire dont le mécanisme de formation est spécifique de l'oxydation de l'isopropanol, sa concentration dans les produits d'oxydation de l'acétone s'avérant négligeable. Le maximum de concentration relevé pour le propylène formé au cours de l'oxydation de 1000 ppm d'isopropanol est de l'ordre de 150 ppm (vers 600°C). C'est un produit primaire important de l'oxydation thermique de l'isopropanol.

- * l'**acétone** est le produit primaire majoritairement formé au cours de l'oxydation de l'isopropanol. Sa concentration maximale peut atteindre 250 ppm vers 600-650 °C. La majeure partie des processus responsables de la dégradation thermique de l'isopropanol passent donc nécessairement par l'intermédiaire de l'acétone.

ts=1s

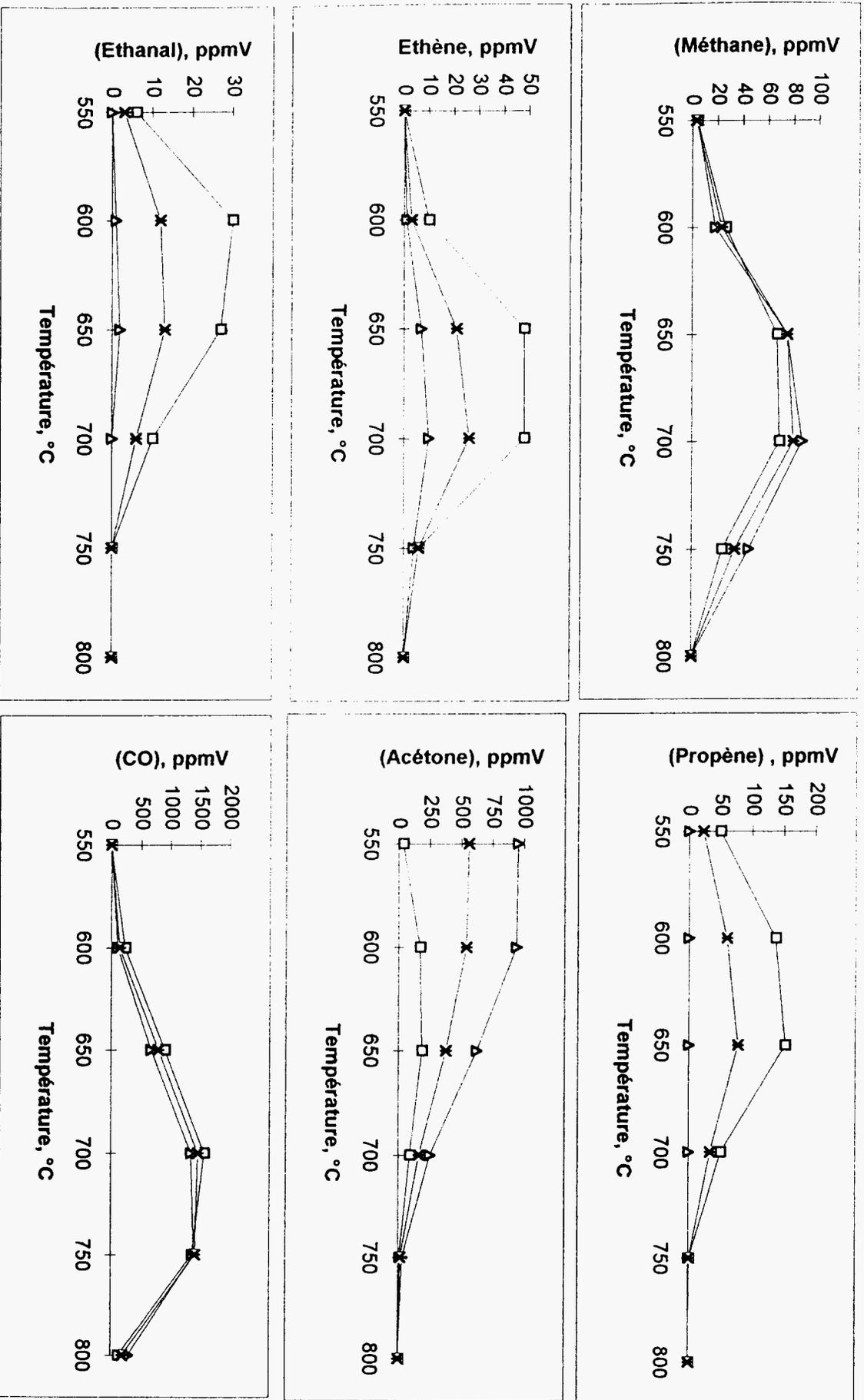


Figure B.14 : Profils expérimentaux de concentration des produits intermédiaires majoritaires en fonction de la température, pour un temps de séjour de 1 seconde

ts=1,5s

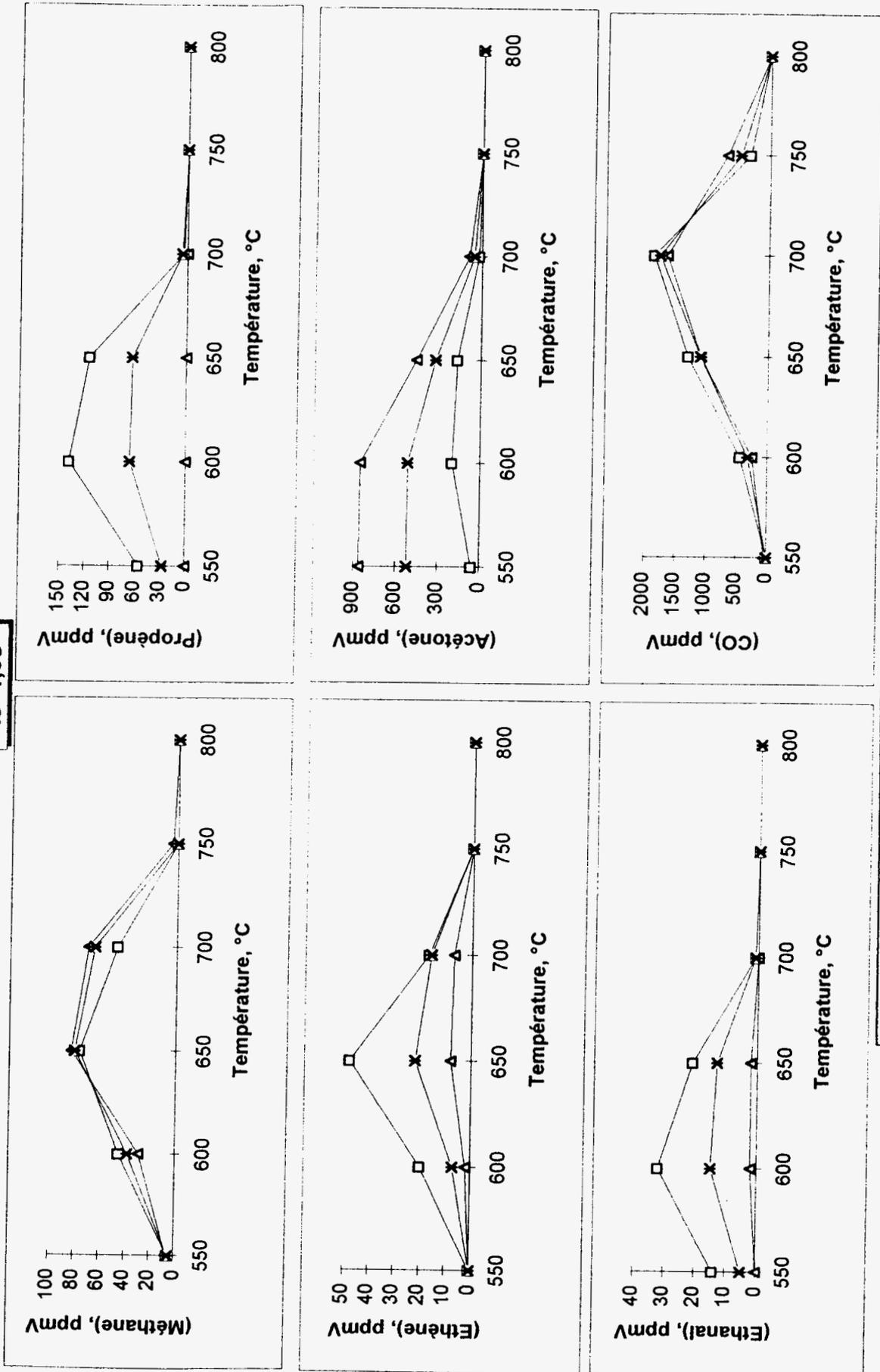
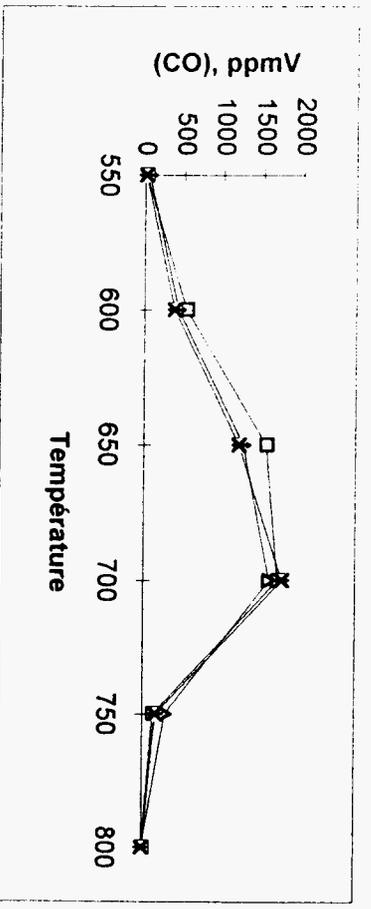
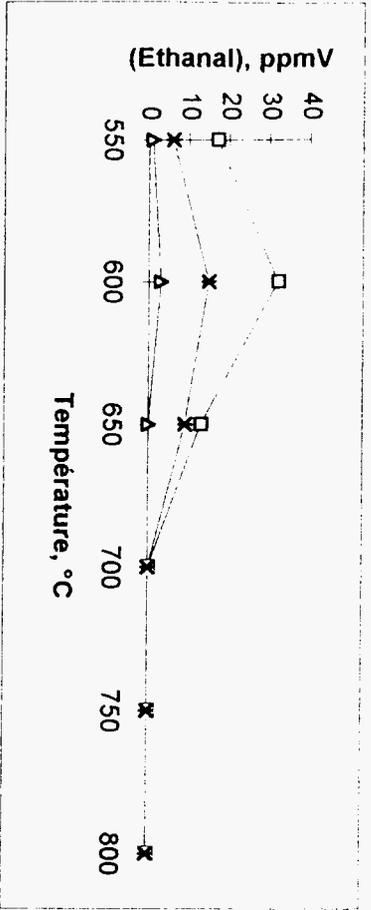
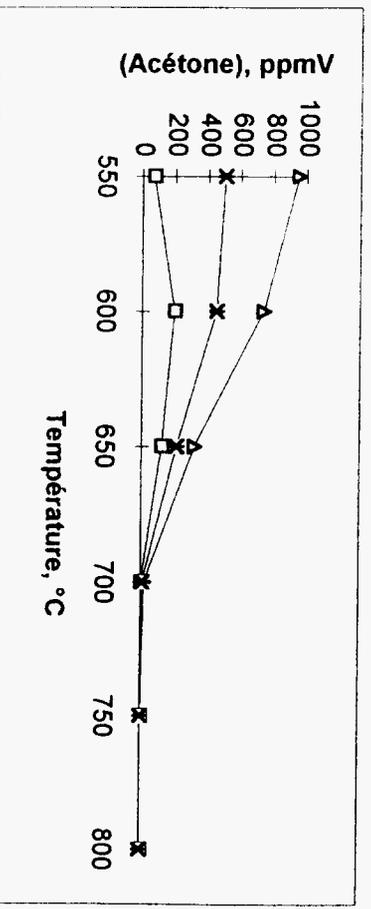
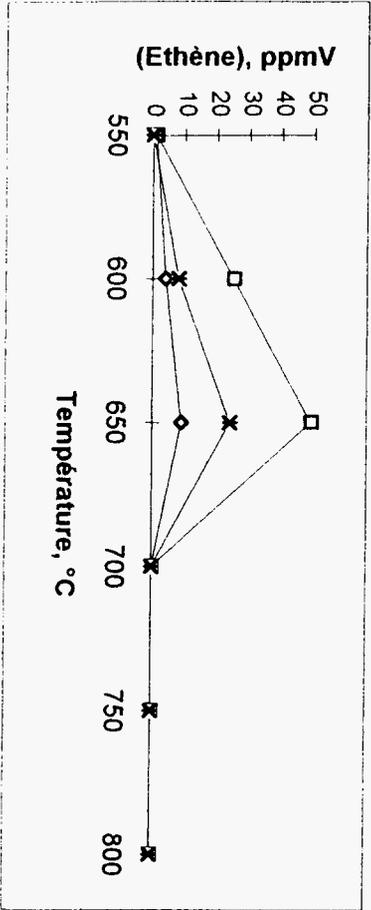
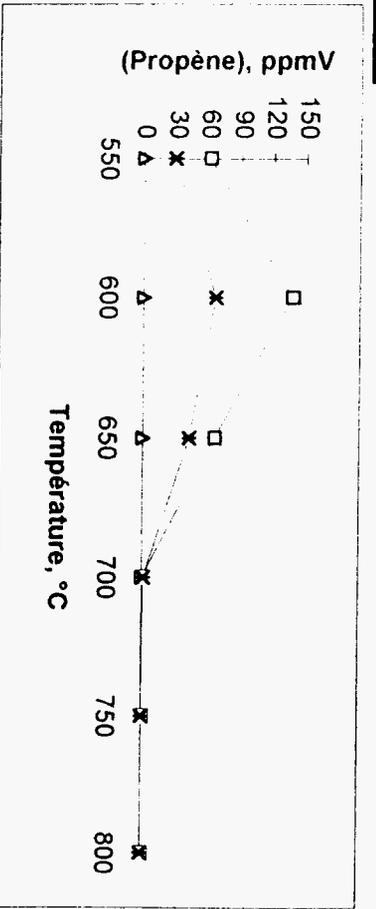
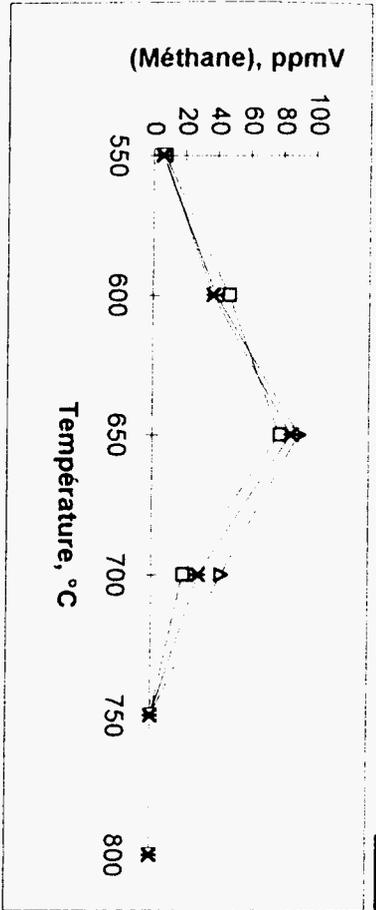


Figure B.15 : Profils expérimentaux de concentration des produits intermédiaires majoritaires en fonction de la température, pour un temps de séjour de 1,5 seconde

ts=2s



□ - Isopropanol seul Δ - Acétone seule x - Mélange 50-50

Figure B.16 : Profils expérimentaux de concentration des produits intermédiaires majoritaires en fonction de la température, pour un temps de séjour de 2 secondes

ts=2,5s

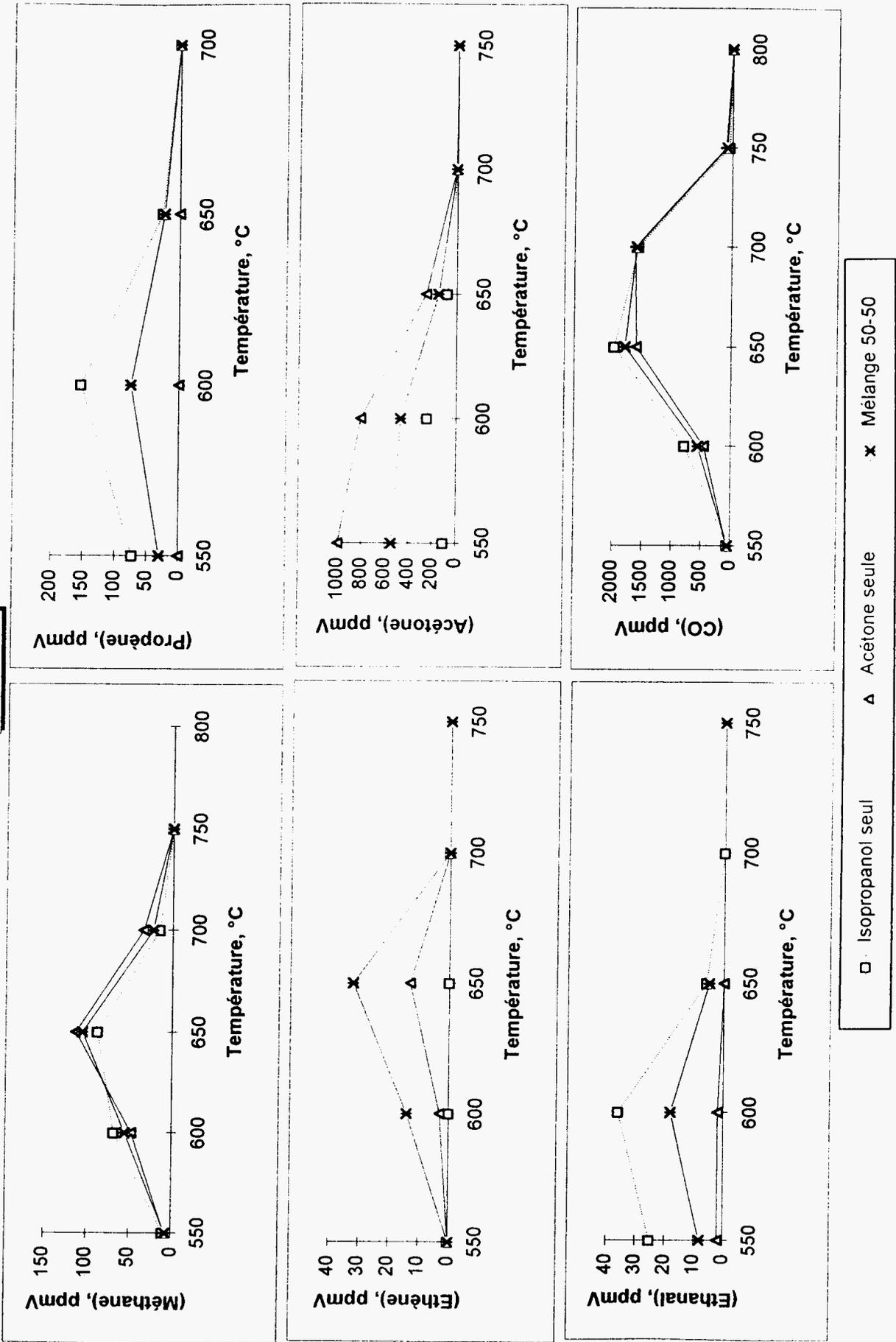
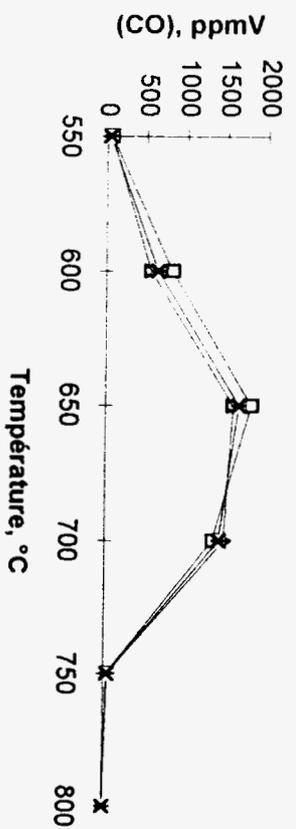
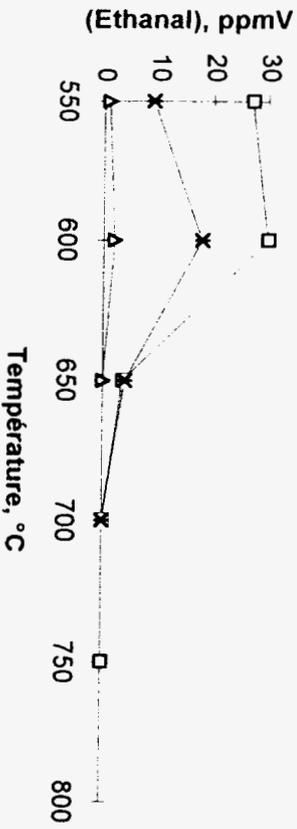
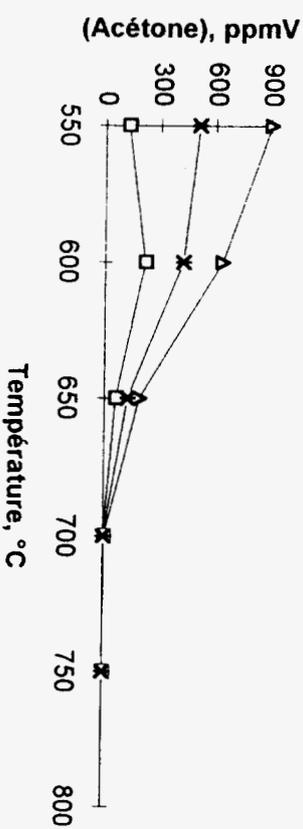
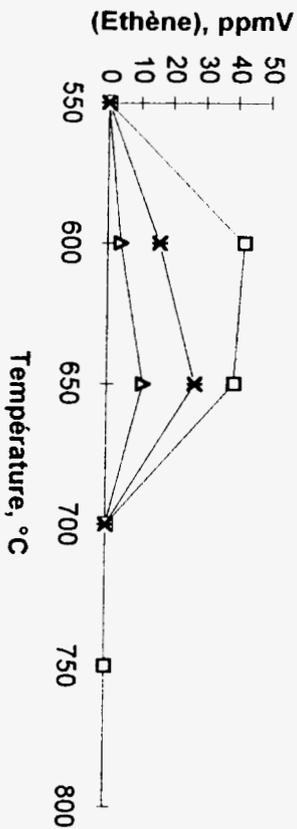
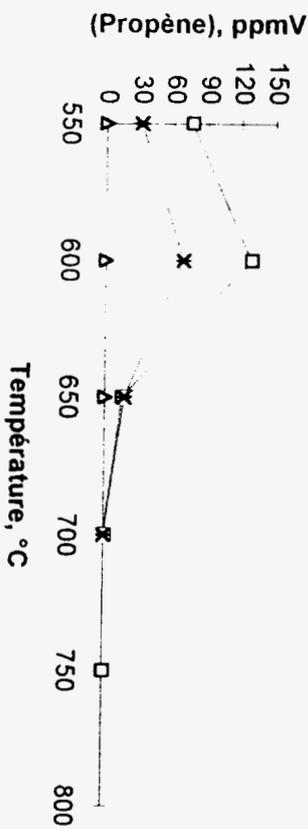
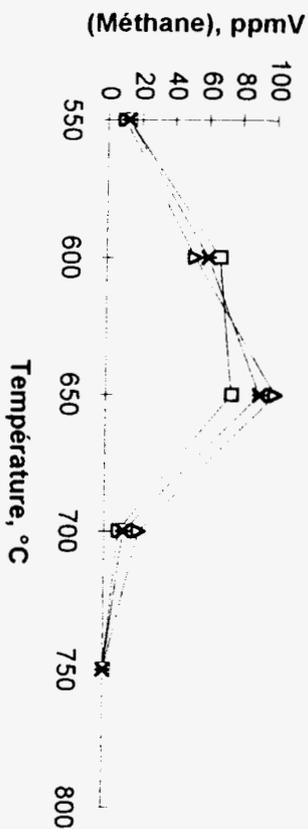


Figure B.17 : Profils expérimentaux de concentration des produits intermédiaires majoritaires en fonction de la température, pour un temps de séjour de 2,5 secondes

t=3s



□ Isopropanol seul △ Acétone seule × Mélange 50-50

Figure B.18 : Profils expérimentaux de concentration des produits intermédiaires majoritaires en fonction de la température, pour un temps de séjour de 3 secondes

II.2.2.1.4- Influence de la température et du temps de séjour sur la conversion totale de l'isopropanol et de l'acétone en dioxyde de carbone

Les profils de concentration du dioxyde de carbone obtenus par oxydation thermique de l'isopropanol, de l'acétone et du mélange équimolaire isopropanol-acétone en fonction du temps de séjour et de la température sont rassemblés sur la figure 19. Un diagramme "Température-temps de séjour" (fig.B.20), extrait de ces profils, permet de résumer les conditions nécessaires pour assurer une oxydation totale des deux solvants en CO₂ avec une concentration de 1000 ppm. Ce diagramme montre que la conversion totale de ces deux solvants (seuls ou en mélange) en dioxyde de carbone exige une température minimale de traitement de 800°C pour un temps de séjour supérieur à 1,5 seconde. Cette valeur s'avère 50 à 100°C environ plus élevée que la valeur de température (T_{gg} par exemple) nécessaire pour détruire le (ou les) solvant(s) initial(aux) sans préciser la nature des composés intermédiaires ou finals obtenus (Tableau B.1). Cependant, cette température peut être abaissée de 50°C pour l'isopropanol et le mélange équimolaire isopropanol-acétone si l'on opère avec un temps de séjour supérieur 2,5 secondes. Dans un procédé de traitement thermique de solvants, il ne suffit donc pas de détruire le solvant lui-même, encore faut-il s'assurer que tous les composés organiques et CO soient totalement convertis en CO₂.

ts,s	Température, °C														
	600			650			700			750			800		
	Ac	Is	Mél	Ac	Is	Mél	Ac	Is	Mél	Ac	Is	Mél	Ac	Is	Mél
1	77	60	60	180	173	185	580	637	570	1357	1435	1390	2860	2887	2845
1.5	117	72	67	402	327	287	937	1067	905	2243	2830	2500	3000	3000	3000
2	177	90	70	427	410	310	1167	1450	1320	2310	2836	2940	3000	3000	3000
2.5	180	165	80	625	645	590	1270	1540	1350	2860	3000	3000	3000	3000	3000
3	190	170	90	630	610	610	1460	1600	1510	2920	3000	3000	3000	3000	3000

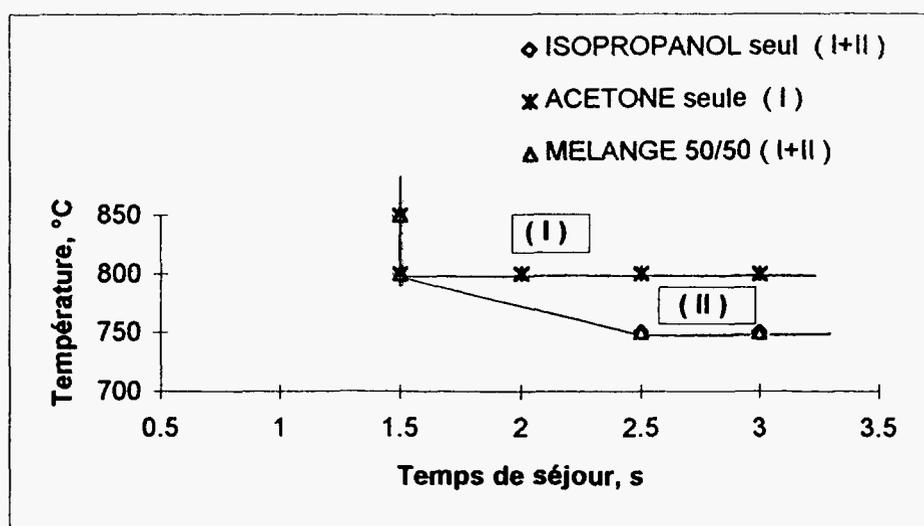


Figure B.20 : Diagramme "Température-temps de séjour" indiquant les domaines de conversion totale de l'isopropanol, de l'acétone et d'un mélange équimolaire isopropanol-acétone en CO₂ pour des concentrations initiales de 0,1 % en volume de solvant dans l'air.

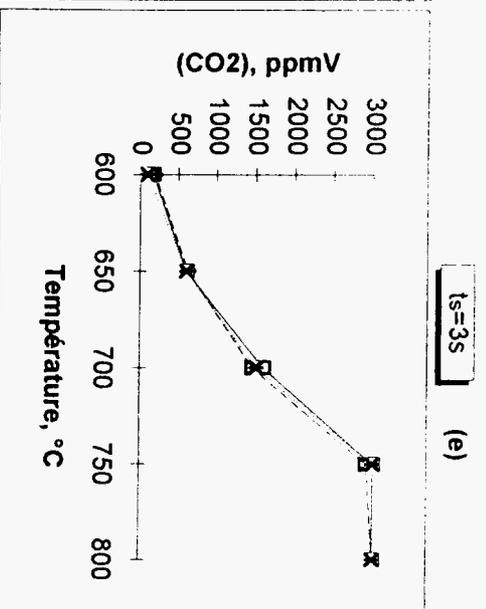
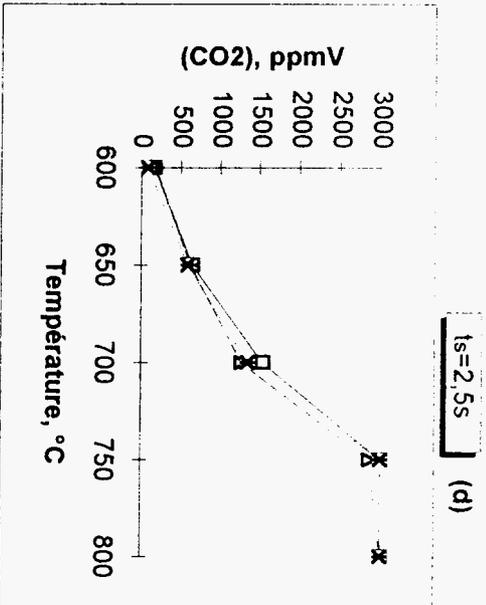
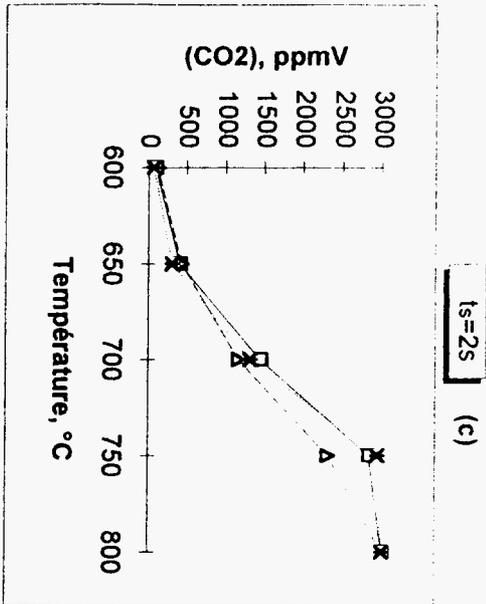
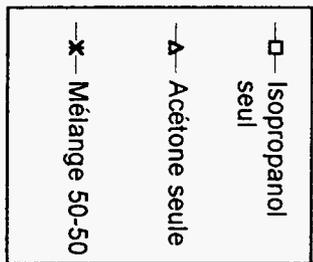
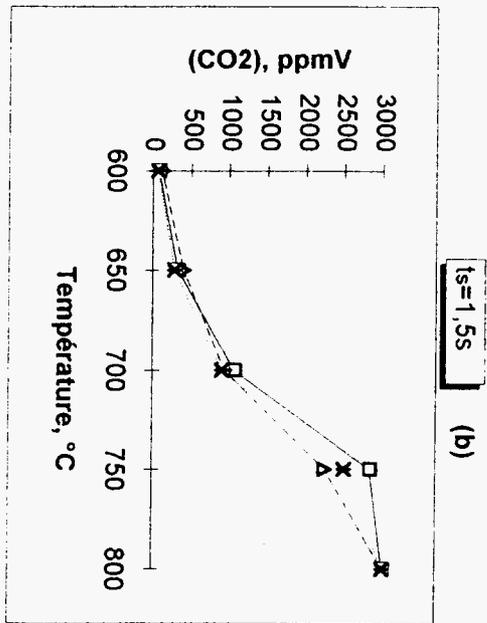
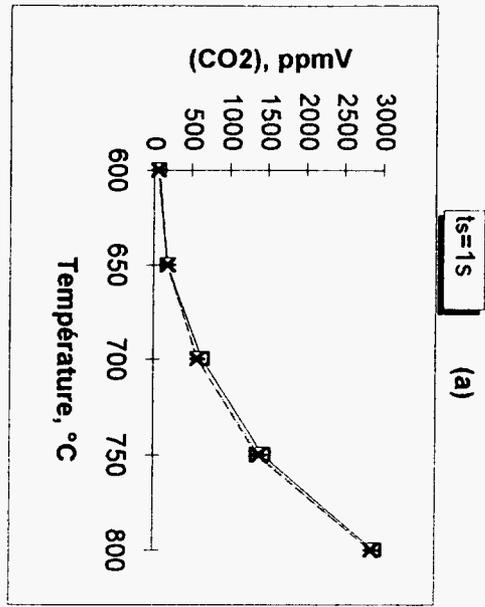


Figure B.19 : Profils expérimentaux de concentration du dioxyde de carbone formé par oxydation thermique de l'isopropanol, de l'acétone et d'un mélange équimoléculaire isopropanol-acétone en fonction de la température et du temps de séjour

Ce diagramme confirme le rôle déterminant du couple "Température-temps de séjour" pour convertir totalement chaque solvant en CO₂ comme cela a été mis en évidence dans une étude antérieure [Klaeyle, 1993] pour d'autres solvants (méthyléthylcétone, acétate d'éthyle, n-hexane et toluène). Le tableau B.7 rassemble les valeurs de température déterminées expérimentalement pour assurer l'oxydation totale de chaque solvant en CO₂ (et H₂O) avec un temps de séjour de 2 secondes et une concentration de 0,1%vol. de solvant dans l'air.

solvant	temps de séjour (s)	concentration étudiée %vol.	T _{mini} (°C)
isopropanol	2	0,1%	> 750
acétone	2	0,1%	> 800
isopropanol-acétone (50-50)	2	0,05%-0,05%	> 750
méthyléthylcétone	2	0,5%	> 750
acétate d'éthyle	2	0,5%	> 750
n-hexane	2	0,1	> 800
toluène	2	0,1	> 850

Tableau B.7 : Etude comparative des valeurs de température minimale pour oxyder totalement les solvants en CO₂ (et H₂O) pour un temps de séjour de 2 secondes.

L'examen de ce tableau montre que pour les différents solvants étudiés une température minimale de 750 à 850°C est nécessaire pour assurer à 2 secondes de temps de séjour une oxydation totale en CO₂. La valeur réellement nécessaire peut être abaissée si l'on opère avec des concentrations initiales plus importantes que 0,1%vol.

II.3- Etude cinétique des processus de dégradation thermique du para-xylène

II.3.1-Rappels bibliographiques

Les études entreprises sur l'oxydation thermique des composés aromatiques ont été essentiellement consacrées au benzène. La première étude détaillée sur les xylènes a été réalisée par Burgoyne [1937] pour des températures d'oxydation inférieures à 500°C. Barnard et Ibbersen [1965] ont montré une grande similitude entre l'oxydation du toluène et celle du p-xylène. Pour ces deux composés, le formaldéhyde est cité comme principal intermédiaire du mécanisme d'oxydation. En utilisant un réacteur fermé, Barnard and Sankey [1968] ont décelé les produits majoritaires suivants entre 460 et 512°C : monoxyde et dioxyde de carbone, eau, et en concentrations plus faibles : toluène, benzène, tolualdéhyde, benzaldéhyde, méthane, éthylène et formaldéhyde. Un mécanisme global est proposé pour rendre compte des processus en chaînes à ramification indirecte observés. Des calculs cinétiques, exploitant l'approximation de l'état quasi-stationnaire, conduisent à la détermination d'une énergie d'activation globale de 48 kcal/mol.

Les premières études détaillées relatives à l'oxydation de haute température des composés aromatiques ont été réalisées à partir des années 80. Brezinski et coll. ont étudié les mécanismes d'oxydation de haute température du benzène [Venkat et al., 1982], de l'éthyl benzène [Litzinger et al., 1986], des xylènes [Emdée et al., 1991a et b] et du toluène [Emdée et al., 1992]. Benson [1965] a montré que le radical benzylperoxy, postulé dans le mécanisme de Barnard et Sankey [1968] se décompose très rapidement en radical benzyl, très stable, et oxygène dès que la température dépasse 500 K.

Emdée [1991a et b] a proposé un mécanisme d'oxydation de haute température des méta- et para- xylènes applicable à différentes conditions de richesse de mélange. Ce mécanisme est basé sur des études expérimentales conduites en dynamique à 1 atm. entre 1100 et 1200 K et en utilisant des mélanges xylène/air de richesse comprise entre 0,54 et 1,5. La concentration initiale du xylène était voisine de 1500 ppmV. De nombreux produits de réaction ont été détectés. Les composés aromatiques (benzène, toluène et p-méthylbenzaldéhyde) sont les plus abondants. Figurent également des composés aliphatiques tels que méthane, acétylène, éthène, cyclopentadiène. La conversion en CO₂ et H₂O est totale à 1199 K. Le mécanisme proposé par Emdée est reproduit sur la figure B.21. D'après ce mécanisme, le para-xylène subit deux types d'attaque radicalaire :

- * sur un des groupements méthyle pour donner le radical méthylbenzyl, qui est la source principale du p-tolualdéhyde (ou p-méthylbenzaldéhyde)
- * sur les deux groupements méthyle, conduisant à la formation du p-xylène (CH₂=C₆H₄=CH₂).

Bien que le p-xylène ne soit pas détecté dans les effluents d'oxydation (possibilité de polymérisation sur des points plus froids des lignes d'analyse), la présence de ce composé est fort probable car il est à l'origine de la formation de certains produits présents dans les effluents de combustion comme le p-phthalaldéhyde (CHO-C₆H₄-CHO), ou l'éthylbenzaldéhyde (C₂H₅-C₆H₄-CHO). Il convient de noter que cette seconde voie de réaction n'est pas proposée dans les mécanismes de basses températures, car la formation du p-xylène selon la réaction :



est thermodynamiquement peu favorable ($\Delta_r H(298\text{K}) = +12,7 \text{ kcal/mol}$).

II.3.2- Destruction thermique du para-xylène.

Nous avons reporté sur la figure B.22 l'évolution de la concentration du p-xylène en fonction du temps de séjour, pour des températures comprises entre 550 et 675° C et une concentration initiale de 1000 ppmV.

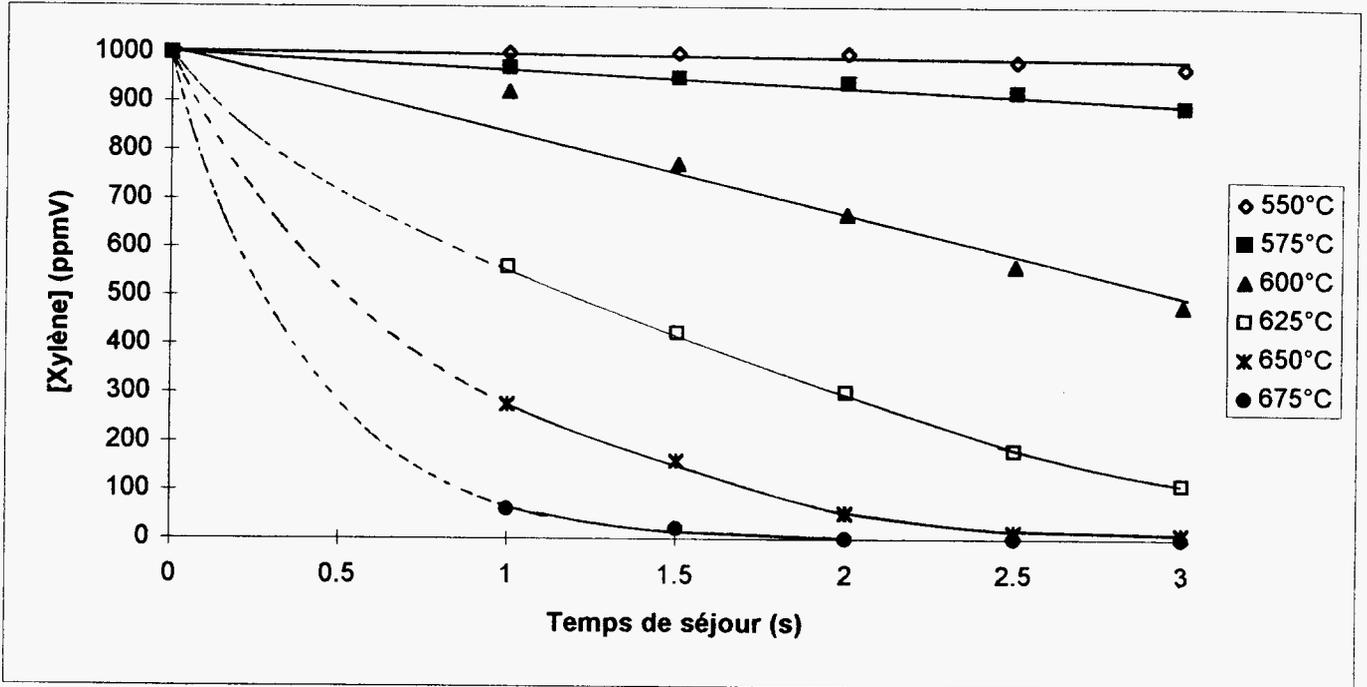


Figure B.22 : Evolution de la concentration du p-xylène en fonction du temps de séjour pour différentes températures.

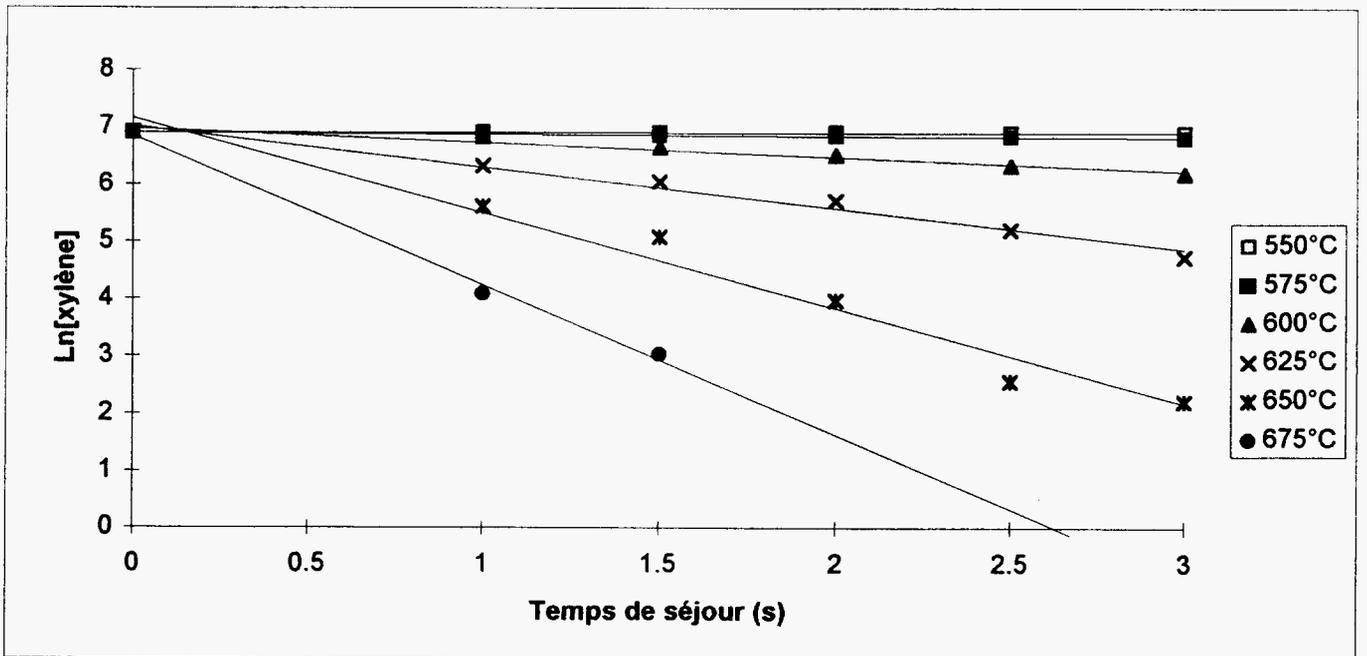


Figure B.23 : Evolution du logarithme de la concentration du para-xylène en fonction du temps de séjour pour différentes températures

Si l'on admet une loi cinétique du pseudo-premier ordre par rapport au para-xylène (réactif fortement minoritaire), la pente des droites obtenues en portant le logarithme de la concentration du p-xylène en fonction du temps de séjour (fig.B.23), permet d'estimer les valeurs de la constante de vitesse globale k régissant la destruction du p-xylène aux différentes températures étudiées (Tableau B.8).

T° C	550	575	600	625	650	675
k (s ⁻¹)	0,0060	0,0363	0,2560	0,7183	1,6619	2,6071

Tableau B.8 : Variation de la constante de vitesse globale k régissant la destruction thermique du para-xylène en fonction de la température.

Afin de déterminer les paramètres d'Arrhénius caractérisant la loi de dépendance de la constante de vitesse globale k en fonction de la température, nous avons porté sur un graphe $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ (fig. B.24).

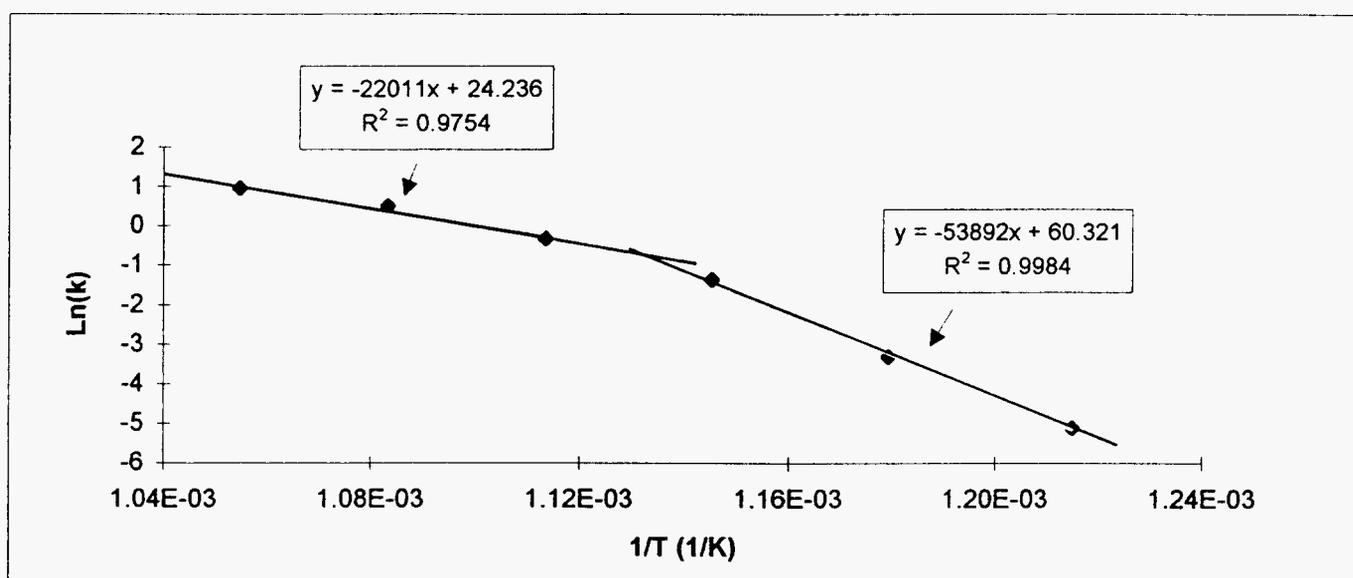


Figure B.24 : Variation de la constante de vitesse k avec la température

Dans la gamme de températures envisagée (550-675°C), on constate que la constante de vitesse globale k de disparition du p-xylène ne peut pas être paramétrée par la loi d'Arrhénius à deux paramètres. Pour rendre compte de l'évolution de k sur toute la gamme de températures, il est nécessaire de faire appel à deux expressions d'Arrhénius :

$$k(550-615^{\circ}\text{C}) = 1,57 \cdot 10^{26} \exp [-(53892)/T] \text{ s}^{-1}$$

$$k(615-675^{\circ}\text{C}) = 3,35 \cdot 10^{10} \exp [-(22011)/T] \text{ s}^{-1}$$

Ce comportement de la constante de vitesse globale k avec la température traduit le fait que les hypothèses simplificatrices utilisées pour le traitement des données cinétiques ne permettent pas de prendre en compte toute la complexité de la réaction. Les paramètres d'Arrhénius sont de simples paramètres sans grande signification physique. A notre connaissance, il n'existe pas de telles données dans la littérature pour en effectuer la comparaison.

La figure B.25 fournit les profils de concentration du p-xylène en fonction de la température pour des temps de séjour fixés. Ces courbes nous permettent d'évaluer la température nécessaire pour détruire complètement le solvant de départ sans tenir compte du devenir de ses produits de dégradation. Cependant, en raison du caractère asymptotique de ces profils au faible niveau de concentration, seules des fourchettes de températures peuvent être raisonnablement estimées par cette méthode. Les valeurs de température déduites de ces profils sont comparées aux valeurs T_{99} prédites par la méthode de Lee et al.[1982] dans le tableau B.9..

solvant	temps de séjour (s)	T_{99} , calculé (°C)	T_{99} exp. (°C)
p-xylène	1	734	700-750
	1,5	717	675-700
	2	705	650-675
	2,5	696	650-675
	3	688	650-675

Tableau B.9 : Comparaison des températures minimales permettant d'assurer la destruction thermique du p-xylène (1000 ppmV) estimées expérimentalement et calculées à partir de l'expression proposée par Lee et al.[1982].

Dans le cas du p-xylène, on constate qu'un accord relativement bon peut être observé entre les valeurs de température prédites par Lee et al. et celles déduites des profils expérimentaux.

II.3.3- Profils de concentration des principaux produits formés.

II.3.3.1-Nature des produits

Parmi tous les produits formés, seuls ceux ayant une concentration supérieure à quelques ppmV ont pu être dosés. Il s'agit des produits suivants : oxydes de carbone CO et CO₂, méthane, éthane, propène, éthanal, acétone, méthylvinylcétone, benzène, toluène, phénol, benzaldéhyde, p-crésol, méthylbenzaldehyde et diméthyl bibenzyl.

D'autres produits, présentant une concentration plus faible, ont pu être identifiés (par GC/MS) mais non dosés. Citons entre autres : acétylène, butadiène, furane, méthyl furane, éthylbenzène, diméthylphénol, éthylbenzaldehyde, hydroxyméthyl, benzaldéhyde, benzène 1,4 diol, p-phataldehyde, ainsi qu'un composé insaturé de la famille du diméthylbibenzyl (CH₃-C₆H₄-CH = CH-C₆H₄-CH₃).

Les produits formés se répartissent donc sur une gamme de masse molaire très étendue : du méthane (M = 16 g/mol.) au diméthylbibenzyl (M = 210 g/mol.). L'eau n'a pas été dosée.

II.3.3.2- Evolution des oxydes de carbone (fig.B.26)

CO et CO₂ sont les produits majoritairement formés au cours du processus d'oxydation. Les concentrations maximales de CO sont de l'ordre

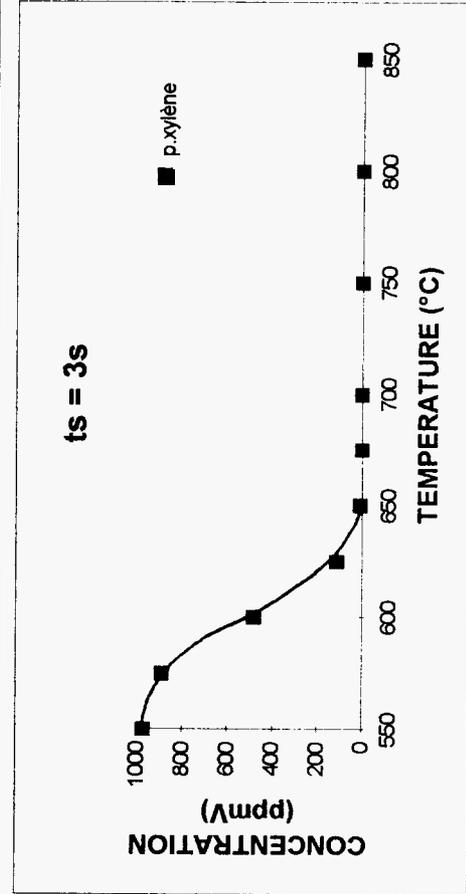
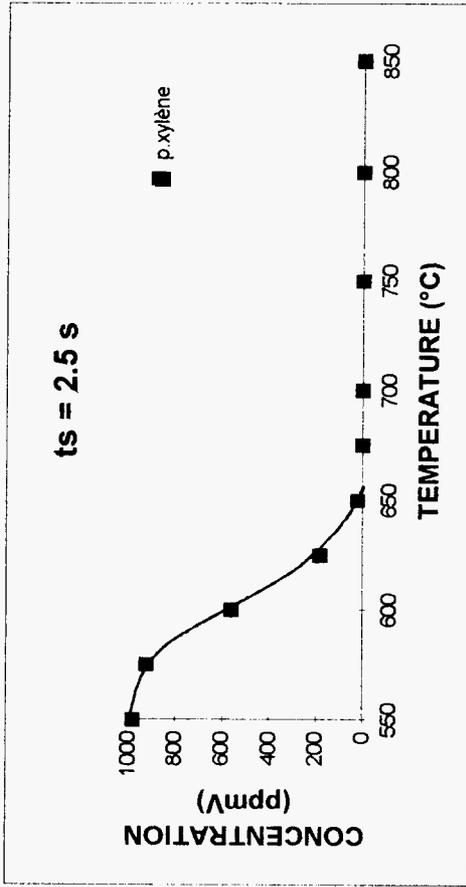
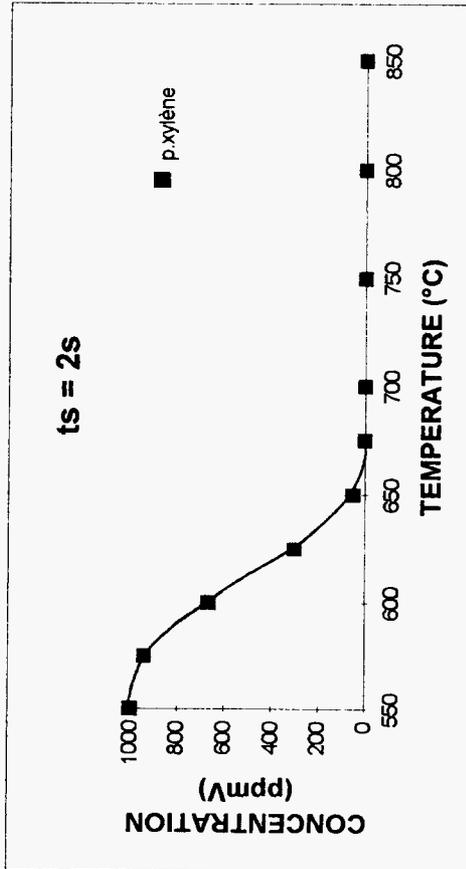
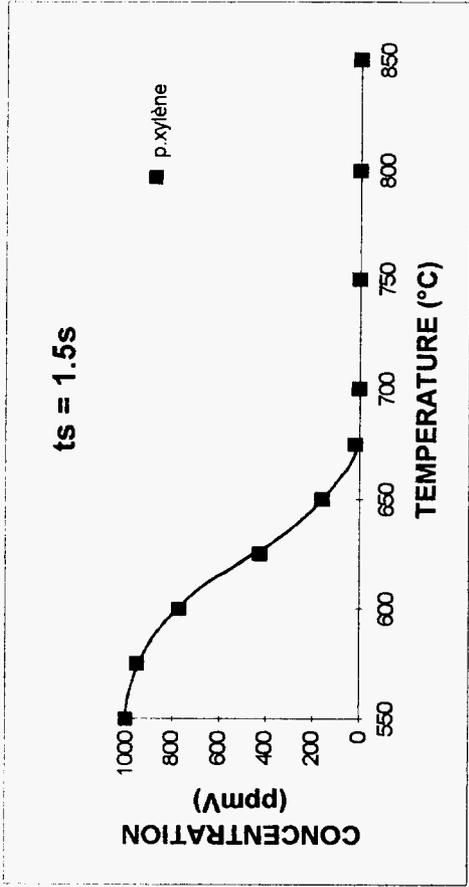
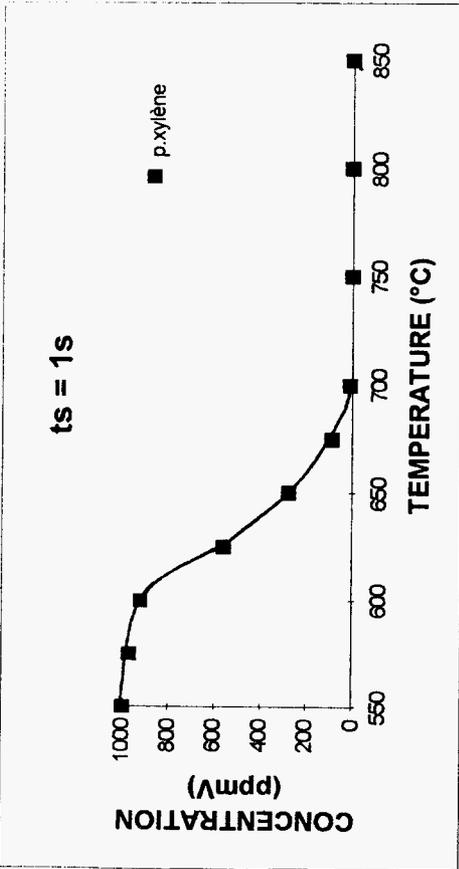


Figure B.25 : Profils de concentration du para-xylène en fonction de la température et pour différents temps de séjour.

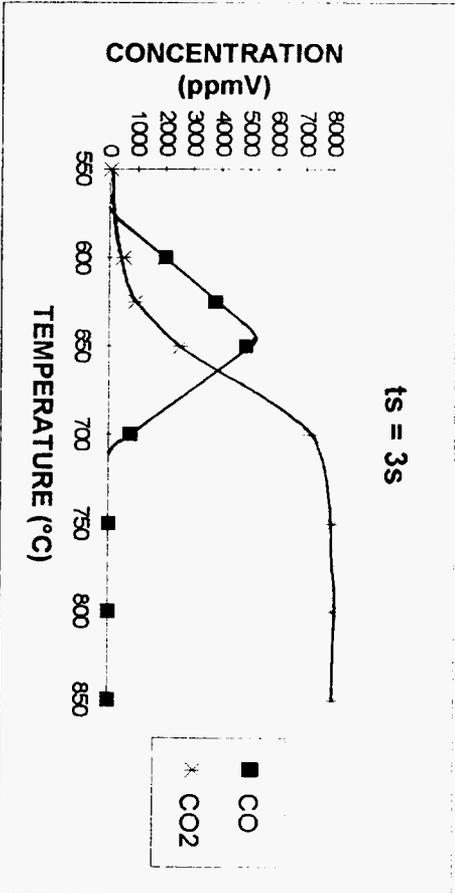
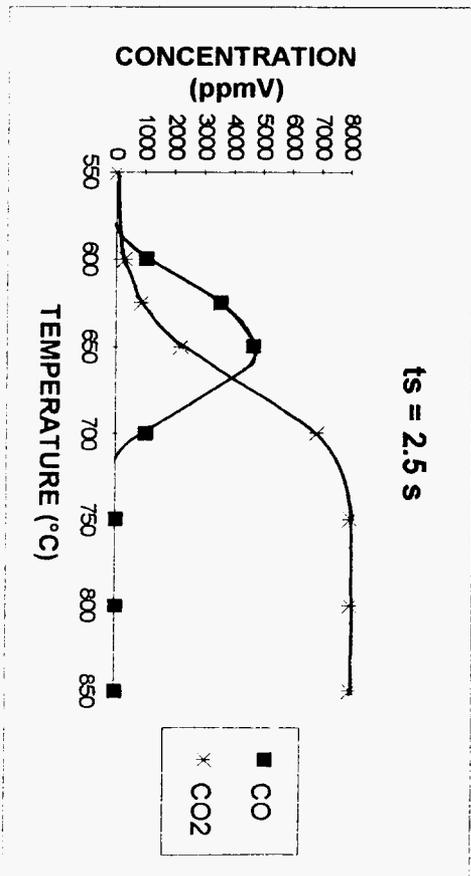
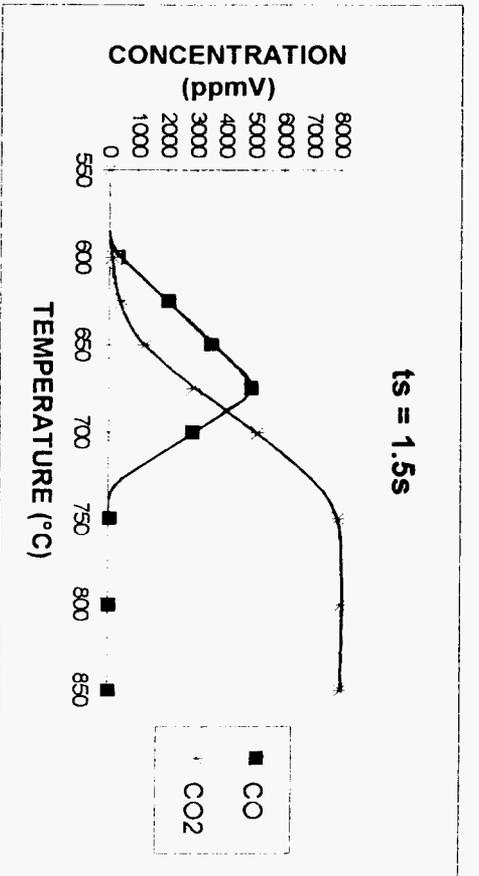
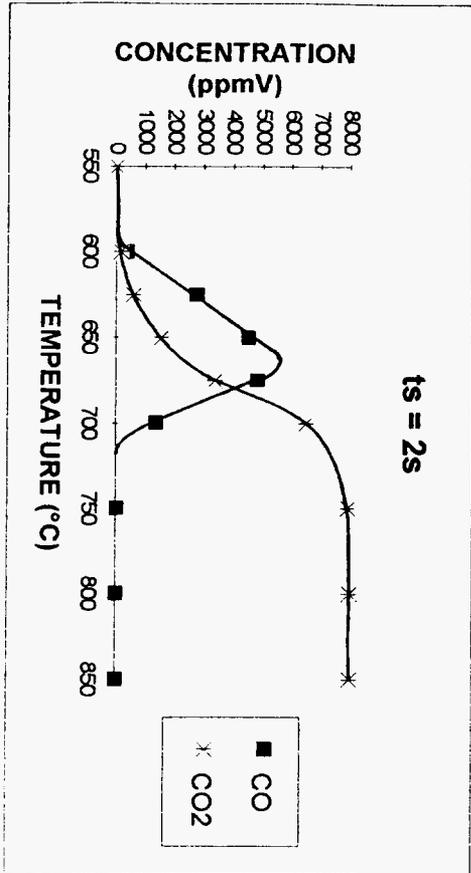
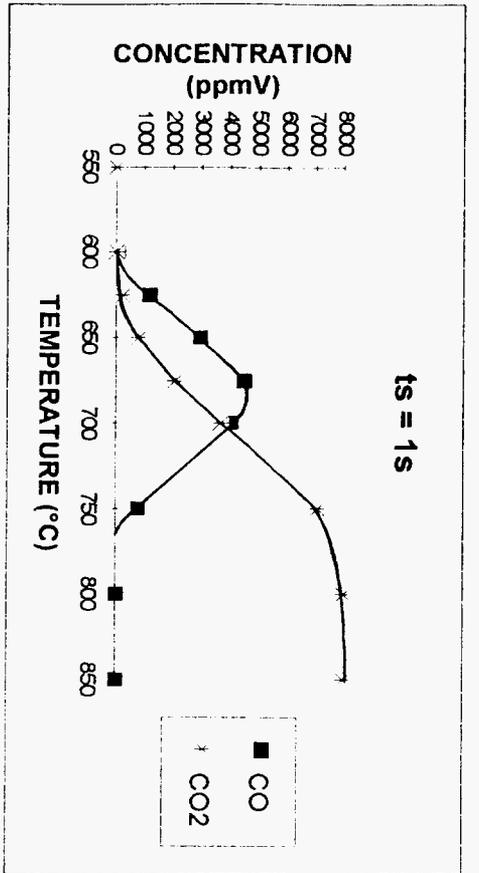


Figure B.26 : Profils de concentration des oxydes de carbone en fonction de la température et pour différents temps de séjour.

de 5000 ppmV et sont atteintes pour des températures voisines de 650 - 675° C selon le temps de séjour. Le dioxyde de carbone, en tant que produit final, s'accumule en fonction de la température de traitement. Sa concentration maximale théorique est de 8000 ppmV (1000 ppmV de xylène initialement). Cette valeur est pratiquement atteinte à partir de 750°C, pour un temps de séjour de l'ordre de 2 secondes.

II.3.3.3- Evolution des composés organiques intermédiaires

Sur les figures B.27 à B.33 sont reportées les courbes d'évolution des composés intermédiaires formés lors du processus d'oxydation du para-xylène.

Produits non aromatiques (fig. B.27, 28 et 29)

Parmi ceux ci, c'est le méthane et l'éthène qui sont les plus abondants. Leur concentration maximale approche 30 ppmV. Avec une concentration maximale de l'ordre de 10-15 ppmV, on trouve ensuite l'éthanal et le méthylvinylcétone. Le propène et l'acétone ont des concentrations maximales inférieures à 8 ppmV.

Produits aromatiques (fig.B.30, 31, 32 et 33)

Parmi ces produits, c'est le méthylbenzaldéhyde qui atteint les concentrations les plus élevées (100 à 110 ppmV). Il apparaît dès 575°C pour un temps de séjour de 1 s et disparaît des effluents pour 675° C, 2 s. Il atteint une concentration maximale à 600° C à 3 s (fig.B.30).

Le 4,4' diméthylbibenzyl est le second produit aromatique intermédiaire du point de vue quantitatif. Ce composé présente une concentration maximale de 35-40 ppmV (fig.B.31). Comme le méthylbenzaldéhyde, sa présence dans les effluents est détectée aux faibles avancements de réactions mais Il disparaît plus rapidement des effluents que le méthylbenzaldéhyde. Vient ensuite le p-crésol, avec des concentrations de 25 à 30 ppmV. Il se forme et disparaît un peu plus tardivement que les précédents.

La concentration maximale du toluène atteint 25 à 30 ppmV alors que celle du benzène ne dépasse pas 10 ppmV (fig.B.32).

On trouve également dans les effluents du phénol et de la benzaldéhyde dont les concentrations maximales varient de 4 à 10 ppmV (fig.B.33).

L'ensemble des résultats montre :

*** formation**

- formation précoce et importante de
 - méthylbenzaldehyde
 - diméthylbibenzyl
- vient ensuite en quantité moindre le p-crésol
- le toluène apparaît un peu plus tard
- les composés légers apparaissent pour des températures légèrement supérieures

*** disparition**

- les composés légers disparaissent après les composés aromatiques

*** le monoxyde de carbone est le composé intermédiaire majoritaire et ultime de l'oxydation thermique du para-xylène**

II.3.3.4- Bilan en élément "carbone"

Avec une concentration initiale de p-xylène de 1000 ppmV dans l'air, on doit théoriquement retrouver dans les effluents de combustion 8000 ppmV équivalent élément "carbone". Dans le tableau B.10 sont reportées les concentrations de chacune des espèces dosées. Dans la colonne de droite, nous avons reporté la somme de contribution à l'élément "C" de chacune des espèces.

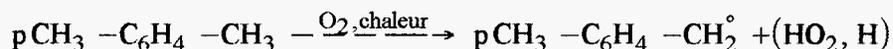
Le bilan-carbone est pratiquement vérifié dès 675° C [précision des analyseurs, CO ≈ 100 ppmV, CO₂ ≈ 200 ppmV]. Pour des températures plus faibles, il existe un défaut de quelques centaines de ppmV, le déficit maximum étant obtenu pour 625° C et un temps de séjour de 3 s (≈ 1000 ppmV).

Ce résultat montre que si les produits dosés représentent dans l'ensemble la quasi-totalité des produits formés, on peut avoir également, dans certaines conditions de traitement, la présence d'autres produits. Compte tenu des résultats d'analyse chromatographique, leur concentration doit être faible ; toutefois, leur nombre et surtout probablement leur masse molaire élevée, peut contribuer à une fraction non négligeable du bilan en élément carbone.

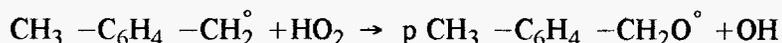
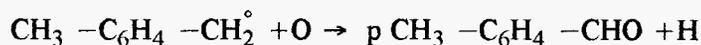
II.3.4- Discussion

Comme pour les autres solvants étudiés, la dégradation thermique du p-xylène met en jeu des processus relevant à la fois de la pyrolyse et de l'oxydation.

L'étape initiale consiste en l'arrachement d'un hydrogène d'un groupement méthyl pour donner un radical p-méthylbenzyl :



Ce radical s'oxyde ensuite



La réaction de recombinaison radical-radical est également possible, puisque l'on observe la formation du 4,4' diméthylbibenzyl

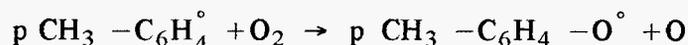


Le méthylbenzaldéhyde peut être consommé par réaction d'abstraction d'un hydrogène



Le déplacement du 2^e groupement méthyle par un atome d'hydrogène est possible, ce qui conduit à la formation du toluène ou du benzaldéhyde.

Le radical p-méthylphényl peut réagir avec l'oxygène, ou avec un composé hydrocarboné selon :



Le radical p-méthylphénoxy peut soit :

* se décomposer pour donner le monoxyde de carbone et le radical méthylcyclopentadiényle :



* arracher un atome d'hydrogène sur un composé hydrocarboné :

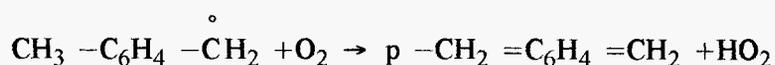


Le radical méthylcyclophénoladiényle peut s'isomériser pour donner finalement du benzène :

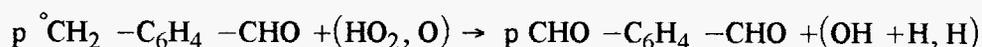


Les réactions d'oxydation du benzène conduisent aux produits plus légers linéaires.

Par ailleurs, l'attaque simultanée des deux chaînes méthylées du p-xylène conduit à la formation du p-xylène :



qui, par oxydation, va donner le phtaldéhyde :



Le phtaldéhyde a été détecté dans les effluents de combustion (GC/MS) mais sa concentration y est trop faible pour être dosé dans nos conditions expérimentales. Cette dernière voie d'oxydation devrait donc jouer un rôle mineur.

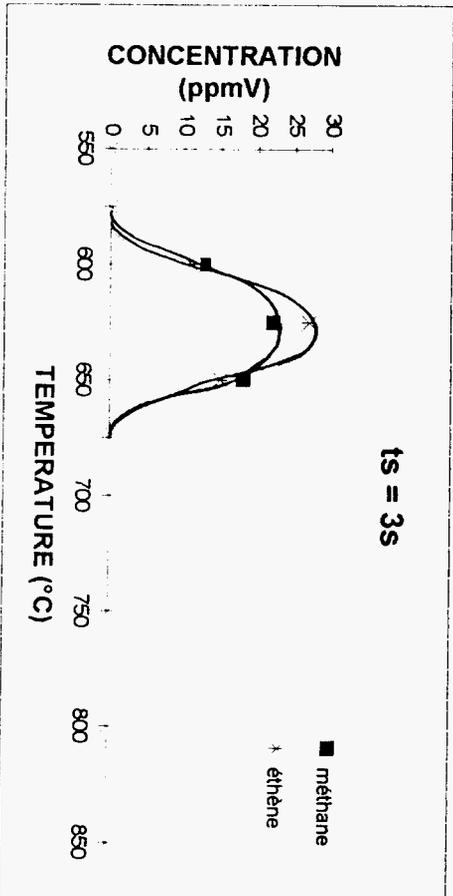
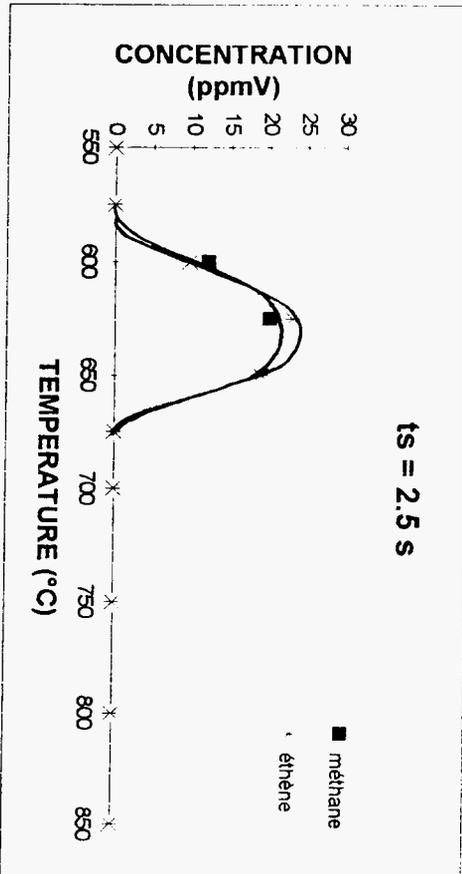
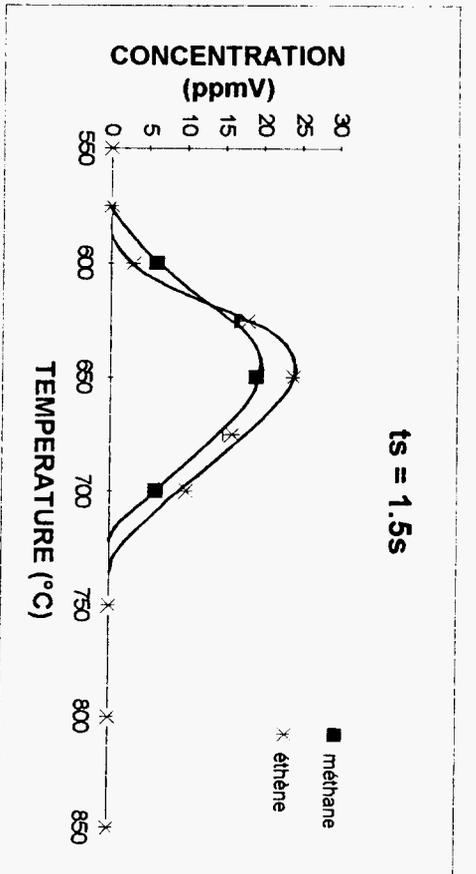
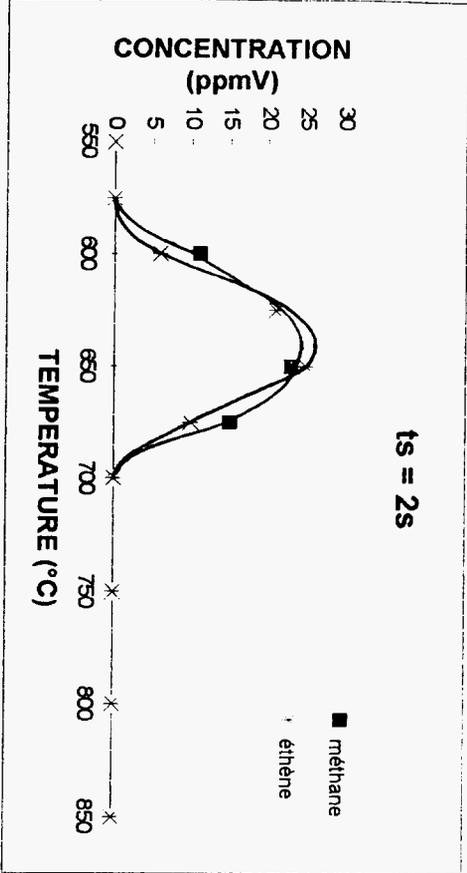
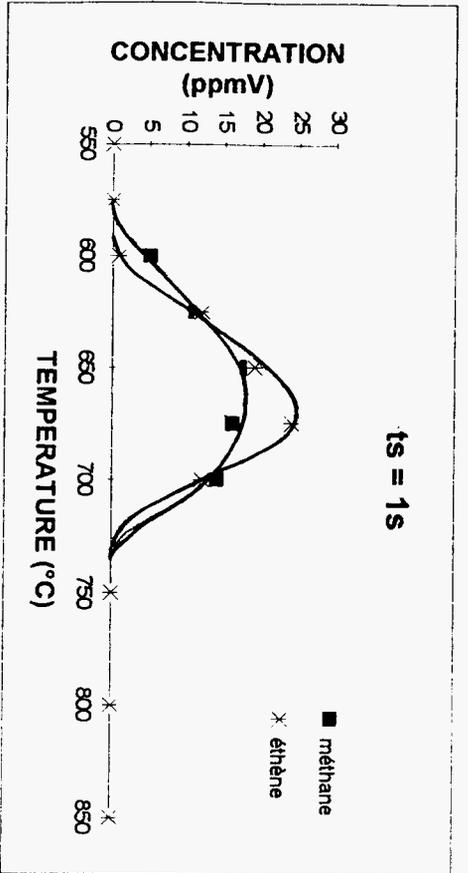


Figure B.27 : Profils de concentration du méthane et de l'éthène en fonction de la température et pour différents temps de séjour.

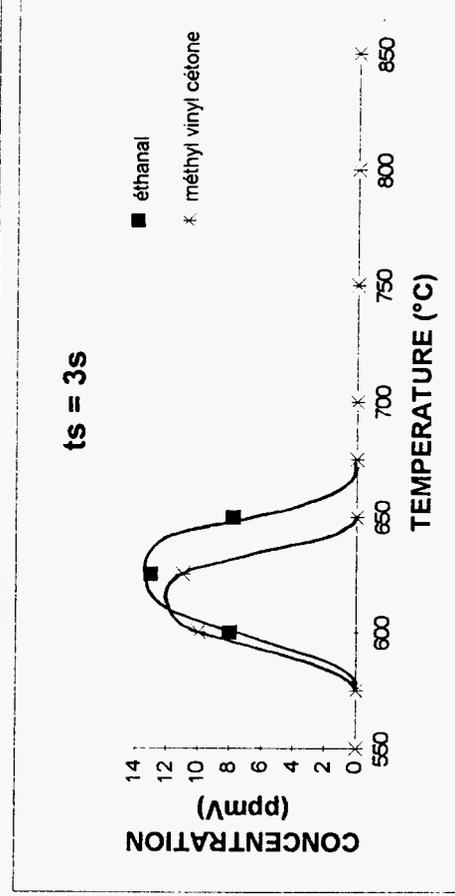
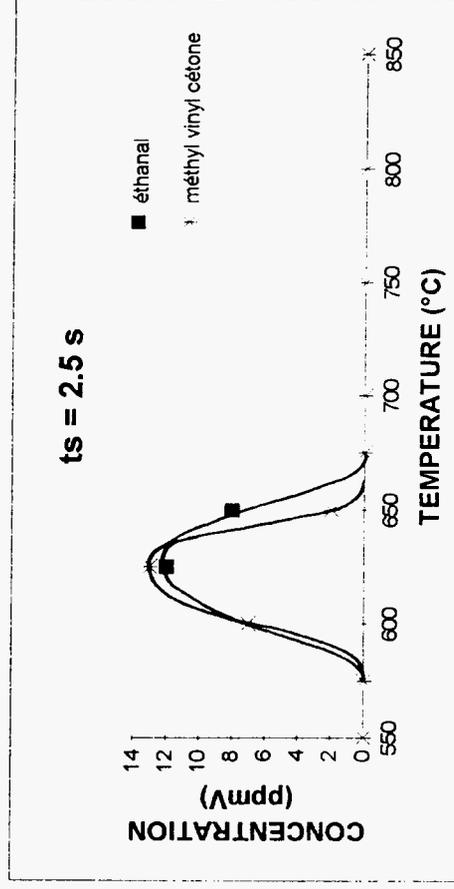
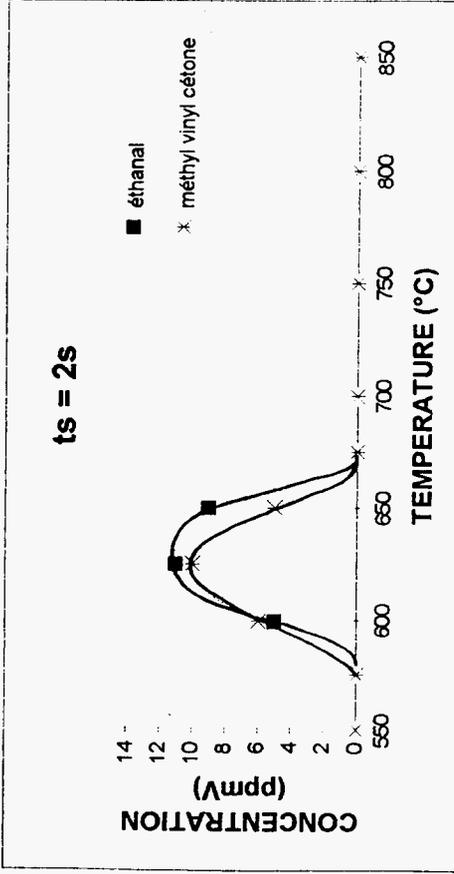
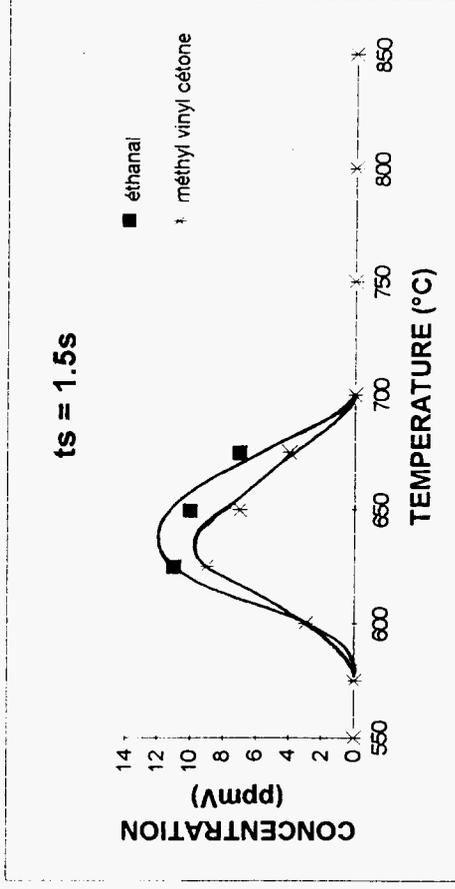
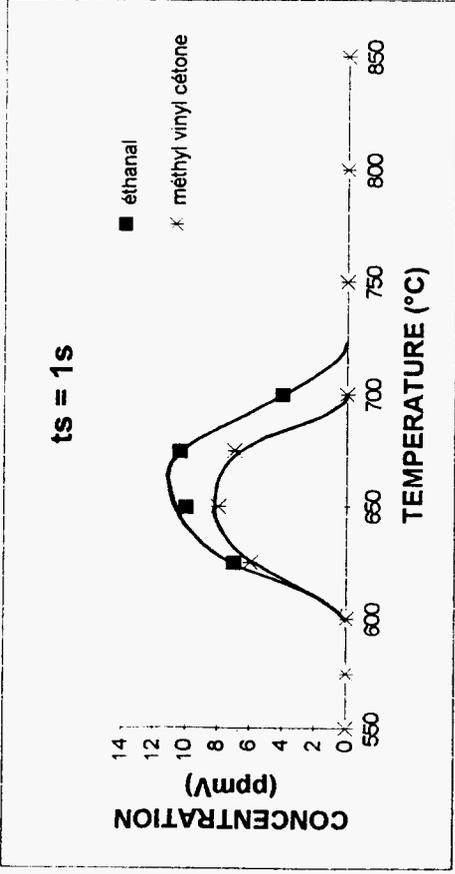


Figure B.28 : Profils de concentration de l'éthanal et de la méthyl vinyl cétone en fonction de la température et pour différents temps de séjour.

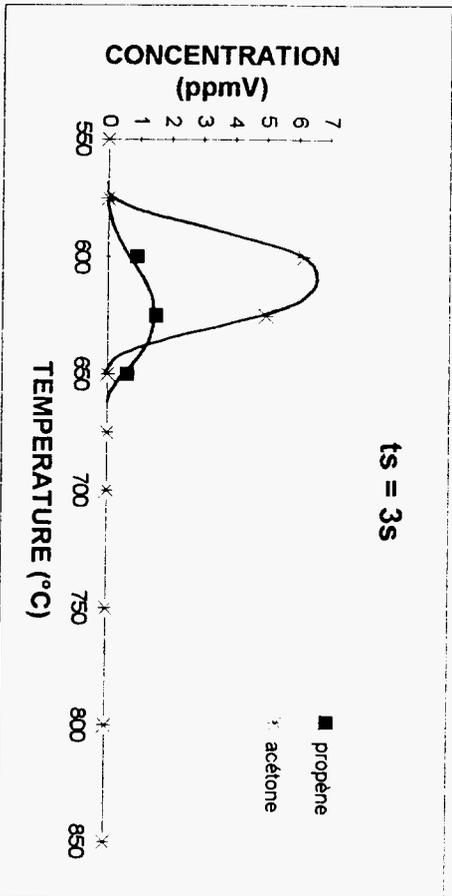
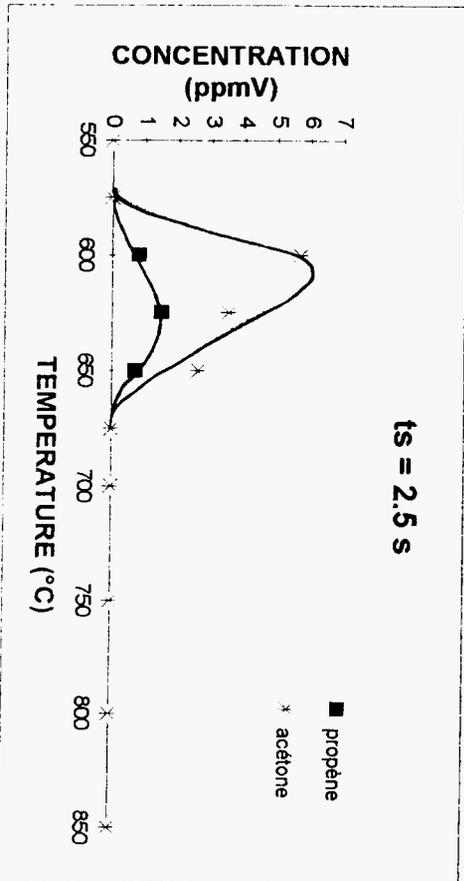
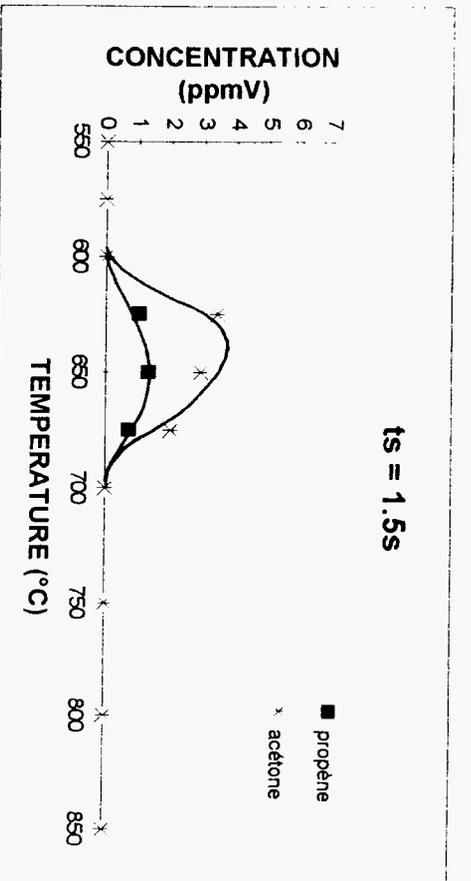
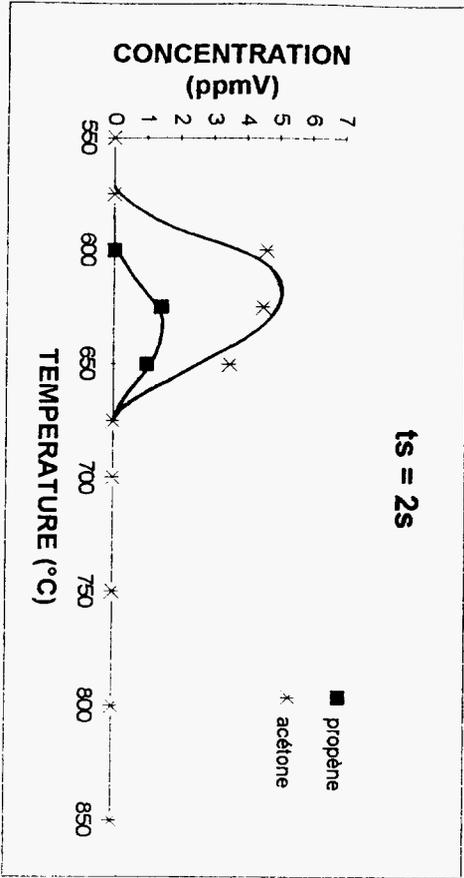
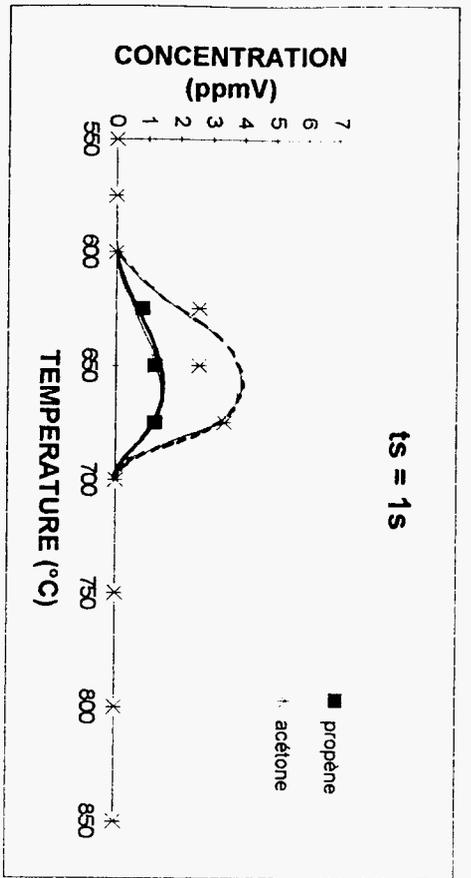


Figure B.29 : Profils de concentration du propène et de l'acétone en fonction de la température et pour différents temps de séjour.

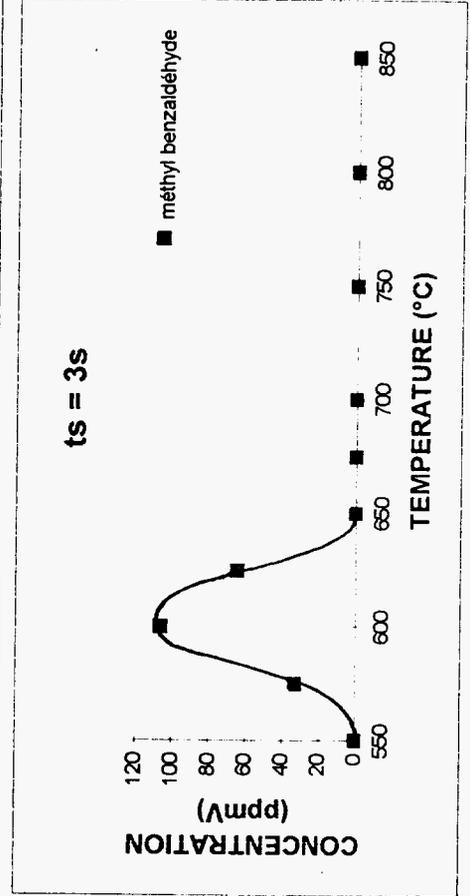
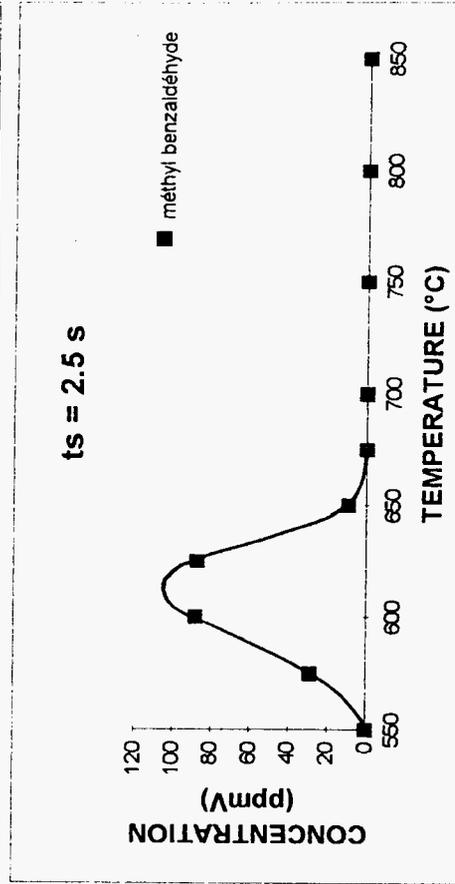
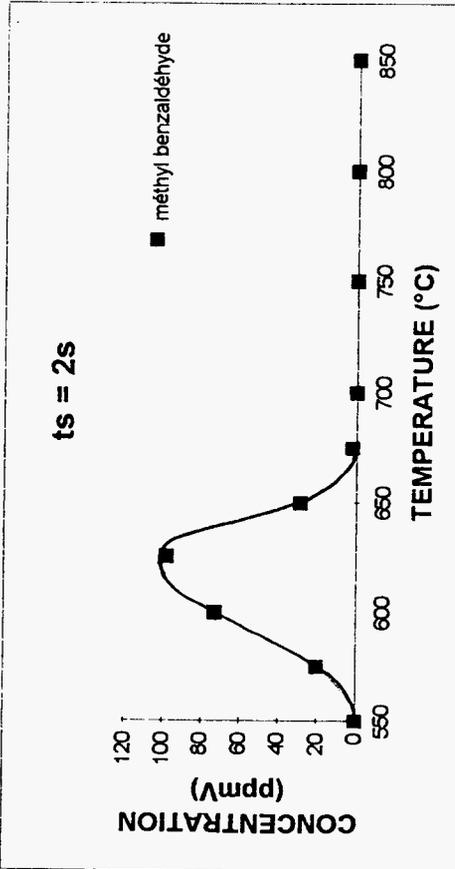
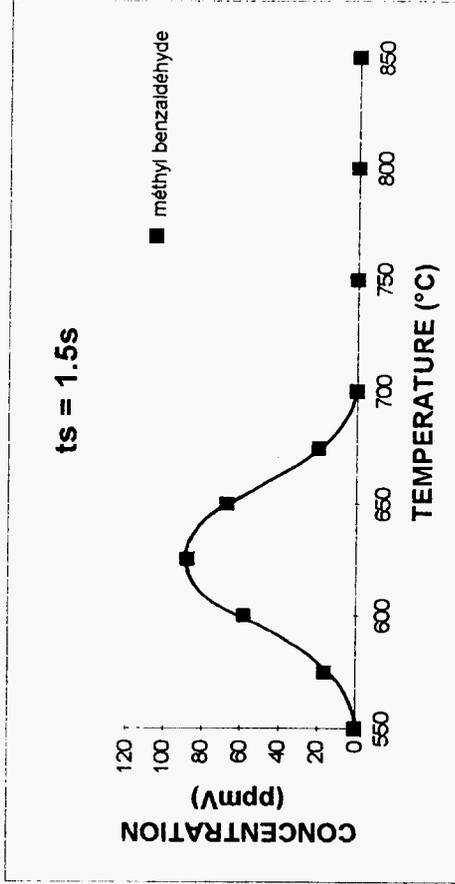
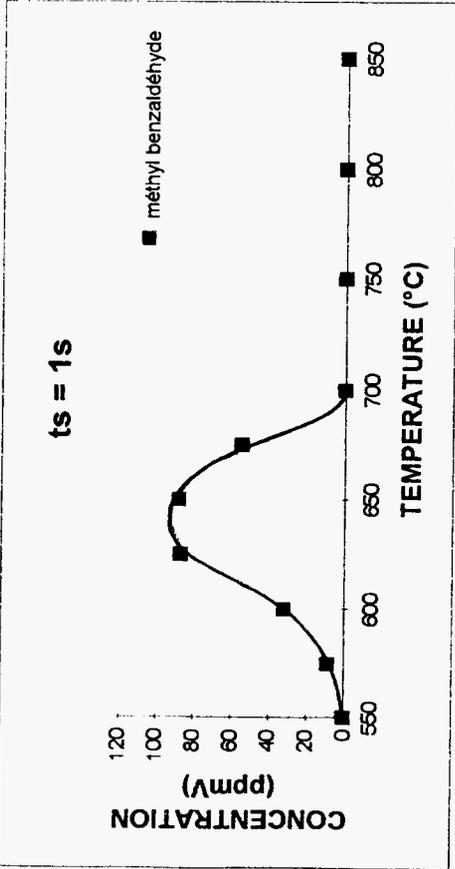


Figure B.30 : Profils de concentration la p-méthyl benzaldéhyde en fonction de la température et pour différents temps de séjour.

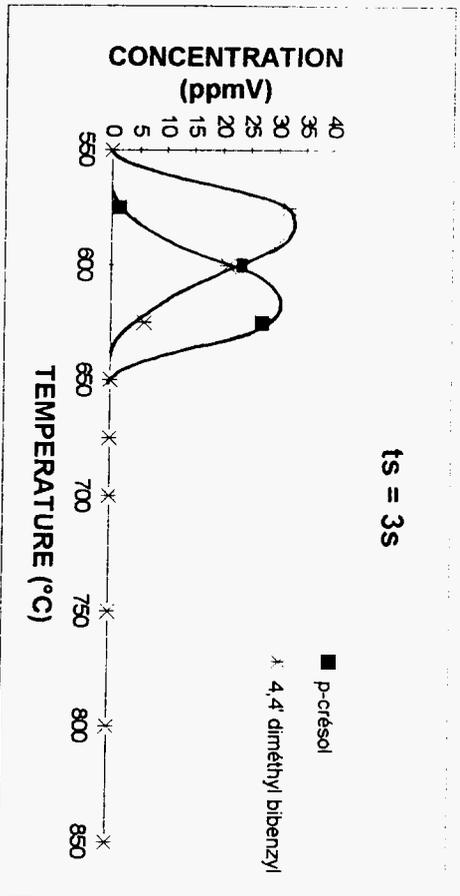
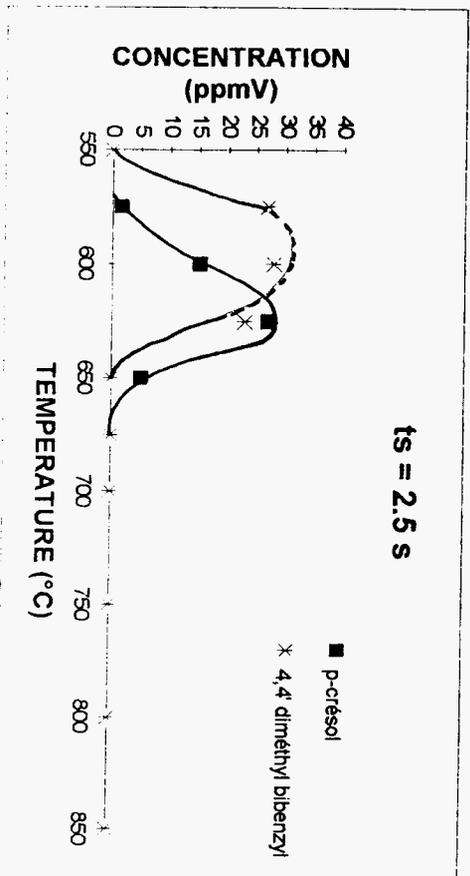
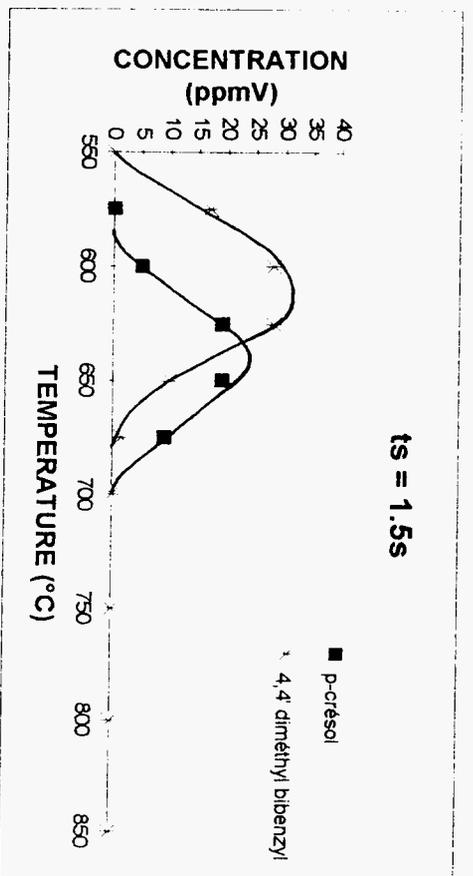
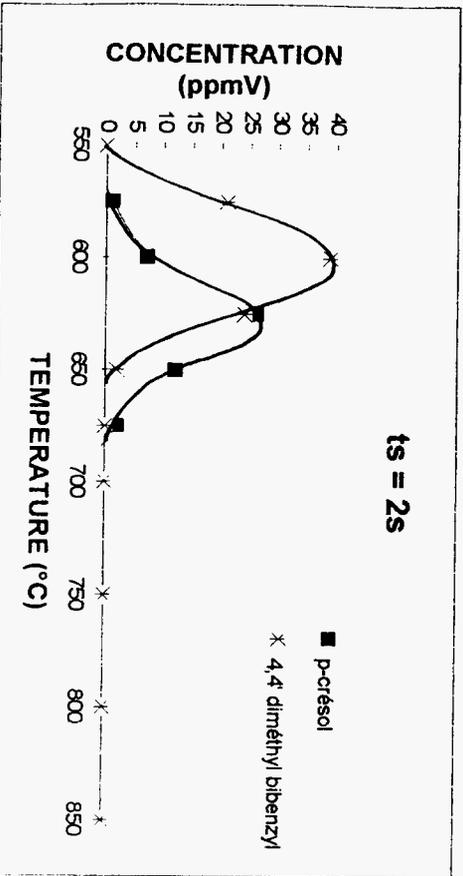
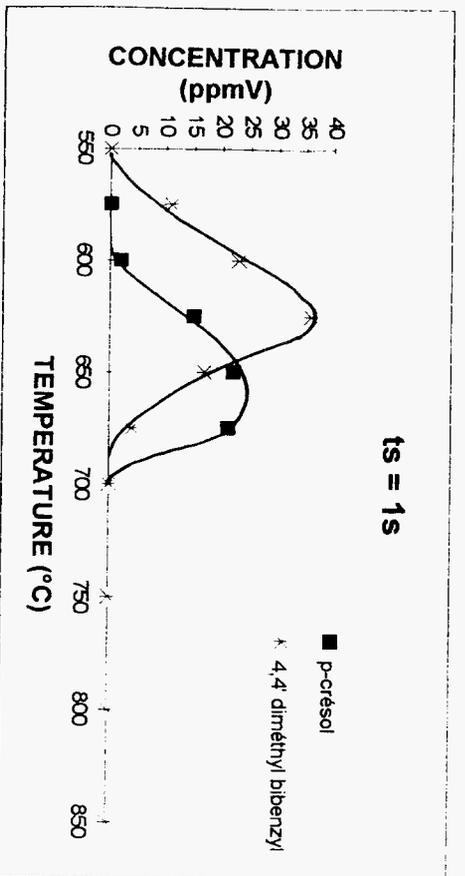


Figure B.31 : Profils de concentration du p-crésol et du 4,4'diméthyl bibenzyl en fonction de la température et pour différents temps de séjour.

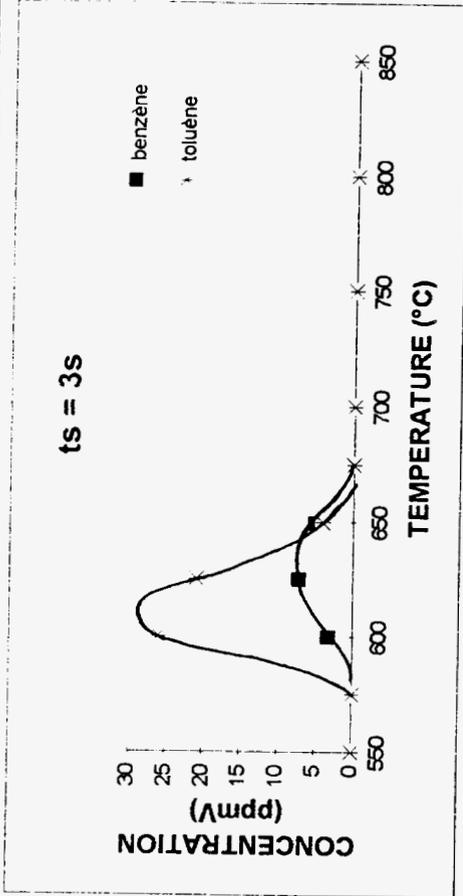
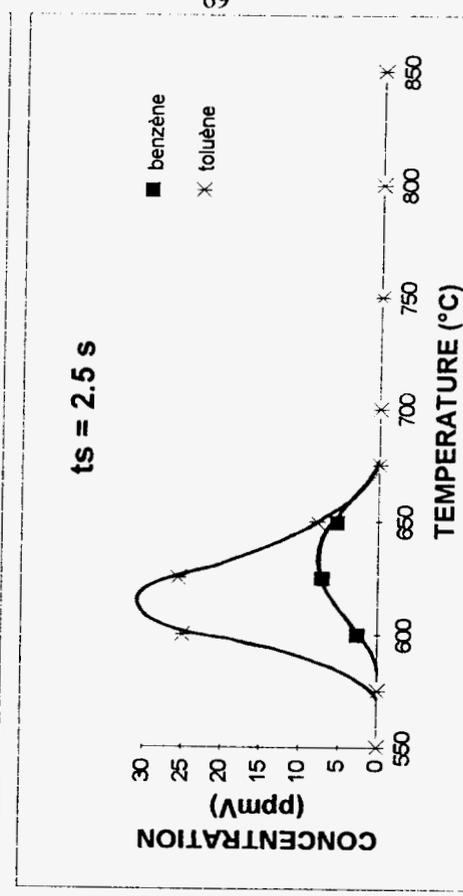
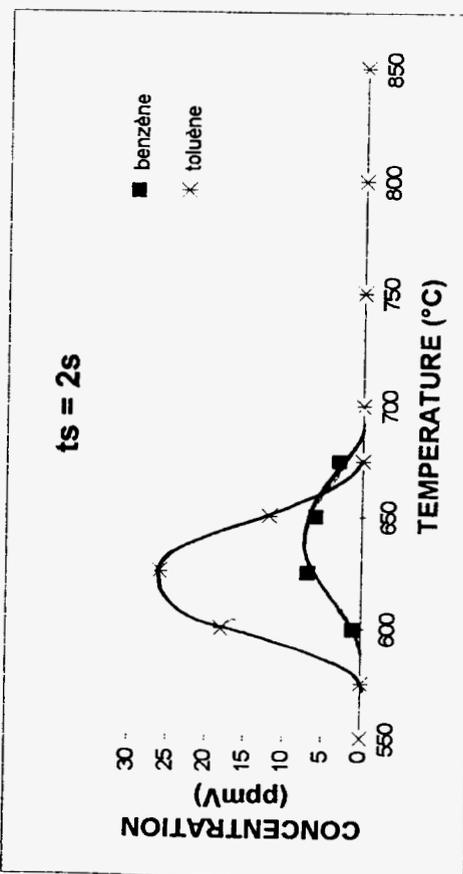
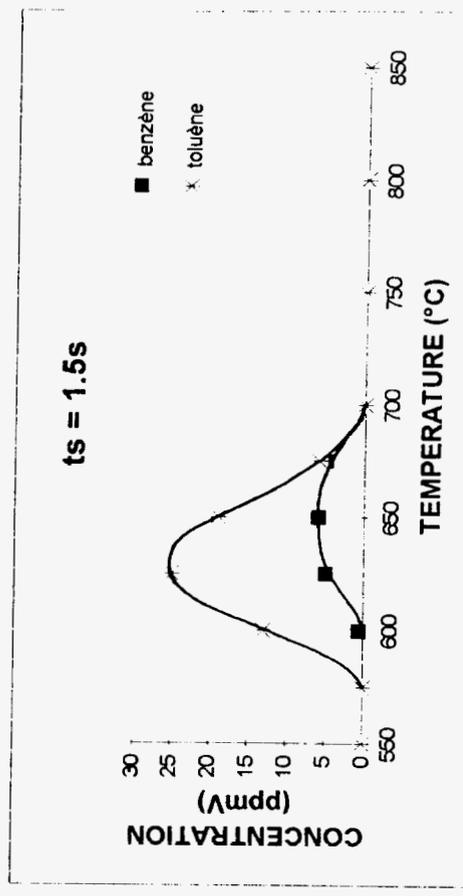
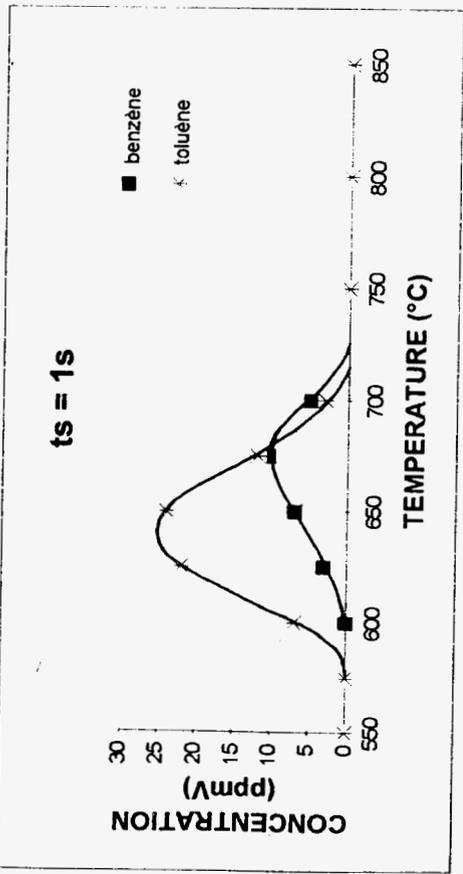


Figure B.32 : Profils de concentration du benzène et du toluène en fonction de la température et pour différents temps de séjour.

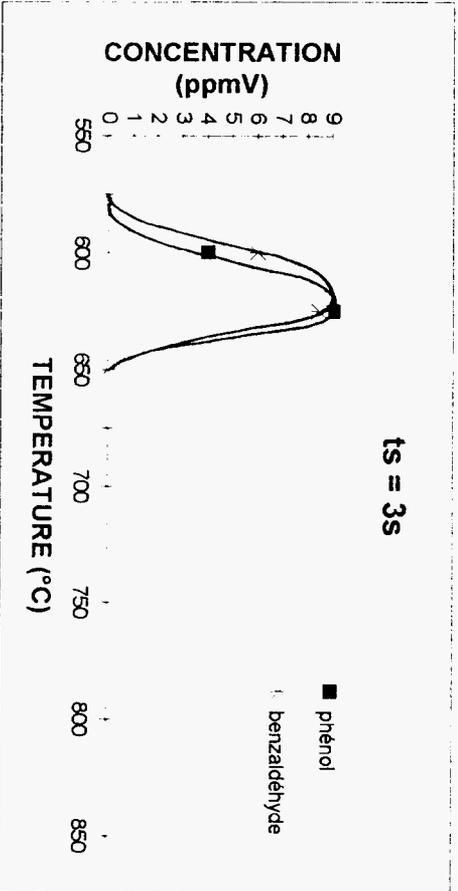
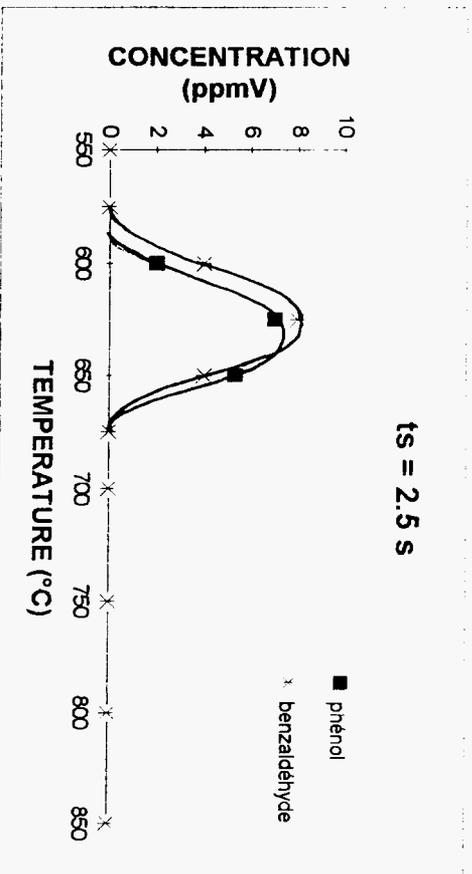
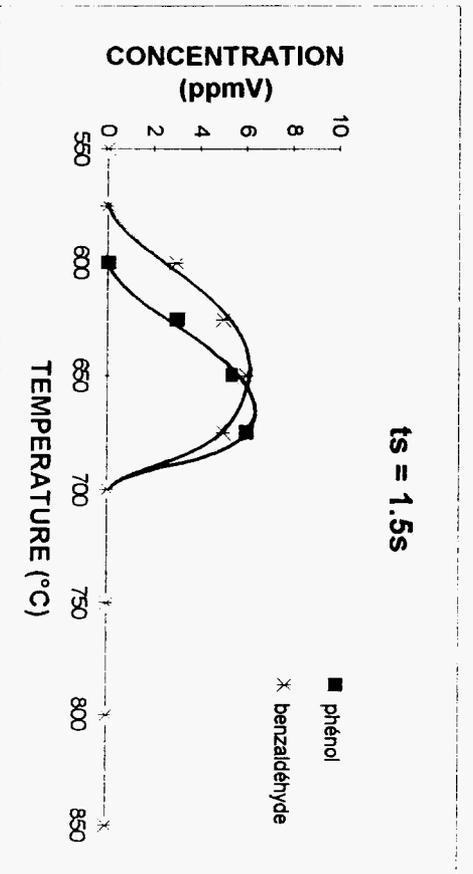
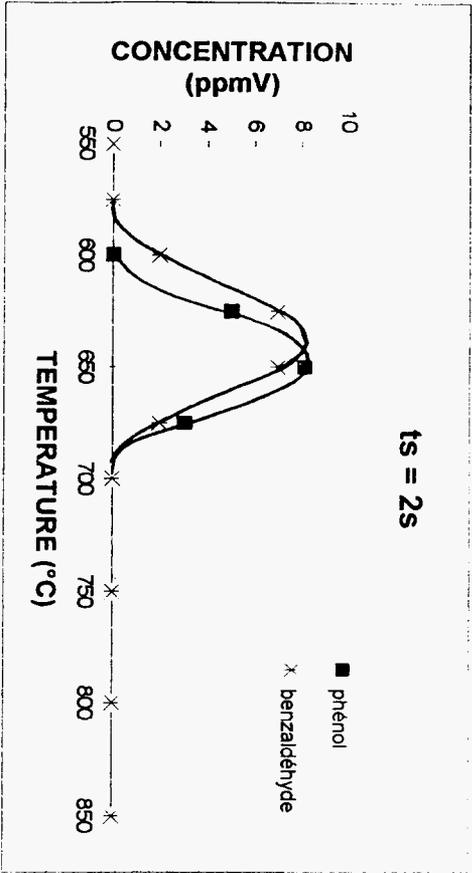
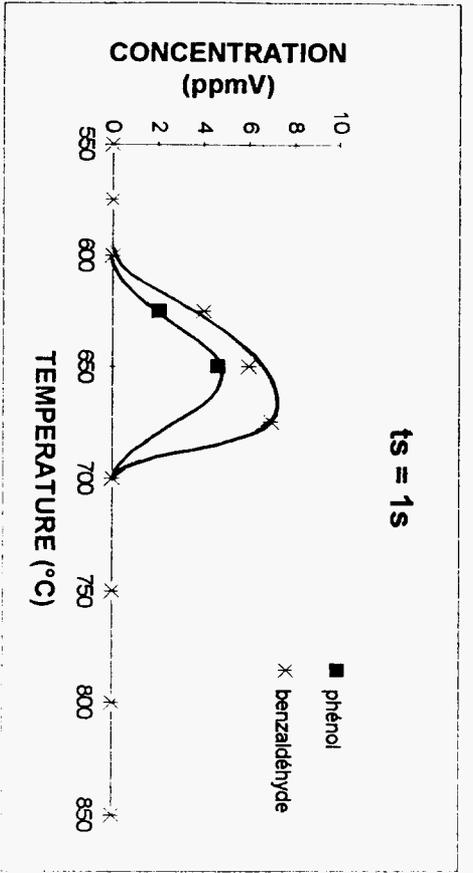


Figure B.33 : Profils de concentration du phénol et de la benzaldéhyde en fonction de la température et pour différents temps de séjour.

ts(s)	T(°C)	méthane	éthène	propène	éthanal	acétone	MVCét.	benzène	toluène	xylène	phénol	benzal.	p.crésol	mét. benzald.	dimét. bibenzyl	CO	CO2	bilan C
	550																	
1		0	0	0	0	0	0	0	0	1000	0	0	0	0	0	0	0	7800
1.5		0	0	0	0	0	0	0	0	1000	0	0	0	0	0	0	0	7800
2		0	0	0	0	0	0	0	0	1000	0	0	0	0	0	0	20	8020
2.5		0	0	0	0	0	0	0	0	983	0	0	0	0	0	0	30	7894
3		0	0	0	0	0	0	0	0	970	0	0	0	0	0	0	30	7790
	575																	
1		0	0	0	0	0	0	0	0	970	0	0	0	0	11			
1.5		0	0	0	0	0	0	0	0	950	0	0	0	16	17			
2		0	0	0	0	0	0	0	0	940	0	0	1	20	21			
2.5		0	0	0	0	0	0	0	0	920	0	0	1.5	29	27			
3		0	0	0	0	0	0	0	0	890	0	0	1.2	33	32			
	600																	
1		5	1	0	0	0	0	0	7	920	0	0	2	32	23	85	30	8161
1.5		6	3	0	3	0	3	0,6	13	772	0	1,2	5	58	28	285	130	7670
2		11	6	0	5	4,6	5,8	1	18	668	0	2	7	73	39	360	190	7387
2.5		12	9,6	0,8	7	5,7	7,3	2,6	25	560	2	4,5	15	88	28	1030	310	7398
3		12,5	11	0,9	8	6,2	10	3,2	26	479	4	6,5	23	106	21	1985	510	8048
	625																	
1		11	12	0,8	7	2,6	6	3	22	559	2	4	15	87	36	1190	260	7594
1.5		17	18	1	11	3,4	9	5	25	424	3	5	19	88,5	28	2035	480	7578
2		21	21	1,52	11	4,5	10	7	26	302	5	7	26	98	24	2750	630	7592
2.5		20	23	1,48	12	3,5	13	7,2	25,7	181	7	8	27	87	23	3535	870	7584
3		22	27	1,5	12,5	5	11	7,2	21	112	9	8,5	27	65	6	3780	940	6890
	650																	
1		18	19	1,2	10	2,6	8	7	24	275	4,6	6	22	88	17	2930	820	7477
1.5		19	24	1,3	10	2,9	7	6	19	160	5,4	6	19	67	10	3510	1235	7213
2		23	25	1	9	3,5	5	6	12	53	8,1	7	12	29	2	4510	1575	7200
2.5		19	19	0,7	8	2,6	2	5	8	13	5,3	4	5	9	0	4660	2230	7338
3		18	27	0,6	7,8	0	0	5	4	9	0	0	0	0	0	4850	2550	7618

Tableau B.10: Evolution de la concentration (ppmv) des différentes espèces issues de l'oxydation du p-xylène, et bilan Carbone, en fonction de la température et pour différents temps de séjour.

ts	T	méthane	éthène	propène	éthanal	acétone	MVCéi.	benzène	toluène	xyène	phénol	benzal.	p.crésol	mét. benzald.	dimét. bibenzyl	CO	CO2	bilan C	
	675																		
1		16	24	1.2	10.4	3.4	7	10.5	12	60	7	7	21	55					
1.5		15.7	16	0.7	7	2	4	5	6	21	6	5	9	20					
2		15	10	0	0	0	0	3	0	0	3	2	2	2					
2.5		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
3		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
	700																		
1		14	12	0	4	0	0	5	3	9	0	0	0	0					
1.5		6	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
2		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
2.5		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
3		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
	750																		
1		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
1.5		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
2		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
2.5		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
3		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
	800																		
1		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
1.5		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
2		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
2.5		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
3		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					

MVCéi. = Méthyl Vinyl Cétone

benzal. = benzaldéhyde

mét benzald. = p.méthyl benzaldéhyde

dimet. bibenzyl = diméthyl bibenzyl

REMARQUE: Pour T=575°C, les mesures en CO et CO2 n'ont pu être réalisées, à cause d'un incident au niveau de l'analyseur CO/CO2.

Même remarque en ce qui concerne T=675°C à ts=2.5s et ts=3s.

Tableau B.10: Evolution de la concentration (ppmv) des différentes espèces issues de l'oxydation du p-xyène, et bilan Carbone, en fonction de la température et pour différents temps de séjour.

C. MODELISATION

C- MODELISATION

Ce chapitre décrit les méthodes de modélisation utilisées et les résultats obtenus dans le cas des différents systèmes chimiques étudiés expérimentalement. L'élaboration d'un mécanisme chimique d'oxydation d'un composé organique quelconque constitue en général un travail important, qui peut s'avérer laborieux pour les composés possédant un nombre de carbone élevé et une structure comportant des éléments particuliers (structure ramifiée ou cyclique, composé mono-, bi- ou polyfonctionnel). Si les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures en C1 et C2 sont relativement bien établis et ont fait l'objet d'un grand nombre de confrontations expérimentales, il n'en est pas de même des hydrocarbures supérieurs et de leurs composés dérivés. La difficulté majeure rencontrée dans ce type de démarche est l'absence de connaissances sur les propriétés thermodynamiques et sur les paramètres cinétiques caractérisant les réactions élémentaires postulées dans le mécanisme. Pour combler ce manque de connaissances, il est alors nécessaire de procéder à des estimations de grandeurs thermodynamiques et cinétiques afin de prévoir l'évolution des réactions en fonction de la température et du temps de réaction. Lorsqu'elles ne sont pas connues, les propriétés thermodynamiques de chaque espèce mise en jeu dans le mécanisme -et par suite celles caractérisant leurs réactions- ont été estimées en utilisant le logiciel THERM. Selon le type de réactions examinées, les paramètres cinétiques (facteurs pré-exponentiels et énergie d'activation) ont été estimés en faisant appel aux différentes théories de prédiction de paramètres cinétiques exploitables (théorie des collisions, de l'état de transition, etc..) que nous ne présenterons pas ici. Le traitement du mécanisme est ensuite réalisé à l'aide des codes de calcul CHEMKIN/SENKIN implantés sur PC. Les performances des micro-ordinateurs actuellement sur le marché sont largement suffisantes pour réaliser ces opérations sans faire appel à de super-calculateurs.

1- PRESENTATION DES OUTILS

1.2- Estimation des grandeurs thermodynamiques : logiciel THERM

THERM (THERmodynamical Estimation for Radicals and Molecules) est un logiciel de calcul élaboré par Ritter et Bozzelli [1991]. Il permet l'estimation des grandeurs thermodynamiques (H_f° , S_f° , C_p) pour des radicaux libres ou des molécules en phase gazeuse. THERM est fondé sur la Loi d'Additivité des Groupes décrite par Benson [1976]. Cette loi suppose qu'une propriété moléculaire (en particulier l'enthalpie standard et l'entropie standard de formation ainsi que les capacités calorifiques) peut être calculée à partir des contributions à cette propriété de chaque groupe constituant la molécule. On peut résumer ceci par la relation suivante :

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

où $[P]$ est la propriété moléculaire calculée, P_i la contribution du $i^{\text{ème}}$ groupe à la propriété P . Un groupe est défini par :

- * un atome central de valence supérieure ou égale à 2 (atomes de carbone, d'oxygène, d'azote,...)
- * les autres atomes liés à l'atome central (les ligands).

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

$$X/L_i N_{L_i}$$

où X est l'atome central, L_i le $i^{\text{ème}}$ ligand, N_{L_i} le nombre de ligands L_i . Le symbole "/" signifie "lié à". A titre d'exemple, le groupe C/C/H3 indique qu'un atome de carbone (l'atome central de valence 4) est lié à un autre atome de carbone (le premier ligand) et à trois atomes d'hydrogène (le deuxième ligand). A chacun de ces groupes correspondent une enthalpie standard de formation H_f° (298 K), une entropie standard de formation S_f° (298 K) et des capacités calorifiques à pression constante C_p à 300, 400, 500, 600, 800 et 1000 K (pour certains groupes C_p est également donné à 1500 K). Il faut noter que les valeurs attribuées à chacun des groupes ont été déterminées à partir de données expérimentales mesurées pour des molécules.

Remarques :

- seules les propriétés thermodynamiques de molécules possédant au moins deux atomes polyvalents peuvent être estimées par THERM. Par exemple, considérons la molécule de méthane CH_4 : cette molécule ne possède qu'un atome polyvalent (l'atome de carbone) et ne peut donc être traitée par THERM.
- THERM permet de déterminer pour une réaction réversible les variations d'enthalpie (ΔH), d'entropie (ΔS), d'énergie interne (ΔU), d'enthalpie libre (ΔG), la constante d'équilibre (K_C) et le rapport des facteurs préexponentiels direct et inverse ($\frac{A_f}{A_r}$).
- THERM offre également la possibilité de présenter sous format NASA les propriétés thermodynamiques que l'on a déterminées. Le fichier ainsi créé est donc directement utilisable par l'interpréteur de CHEMKIN.
- afin d'estimer le plus correctement possible H_f° , S_f° et C_p , THERM tient compte également (en plus des contributions des groupes) de corrections liées notamment à la présence d'axes de symétrie dans la molécule, de cycles ou d'interactions atomiques. Nous ne détaillerons pas ici ces corrections bien que nous en ayons tenu compte lors de nos estimations.

1.2- Code de calcul CHEMKIN-II

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

- * un interpréteur
- * une bibliothèque de sous-programmes

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

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

où A est le facteur préexponentiel (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), n est l'exposant de la température absolue et E_a l'énergie d'activation (en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$).

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

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

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

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

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

- pour les capacités calorifiques :

$$\begin{aligned} C_p(T) &= R.(a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4) && \text{pour } T > T_{\text{com}} \\ C_p(T) &= R.(a_8 + a_9T + a_{10}T^2 + a_{11}T^3 + a_{12}T^4) && \text{pour } T < T_{\text{com}} \end{aligned}$$

- pour l'enthalpie de formation :

$$\begin{aligned} H_f(T) &= R.(a_1T + \frac{a_2}{2}T^2 + \frac{a_3}{3}T^3 + \frac{a_4}{4}T^4 + \frac{a_5}{5}T^5 + a_6) && \text{pour } T > T_{\text{com}} \\ H_f(T) &= R.(a_8T + \frac{a_9}{2}T^2 + \frac{a_{10}}{3}T^3 + \frac{a_{11}}{4}T^4 + \frac{a_{12}}{5}T^5 + a_{13}) && \text{pour } T < T_{\text{com}} \end{aligned}$$

- pour l'entropie de formation :

$$\begin{aligned} S_f(T) &= R.(a_1 \ln(T) + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7) && \text{pour } T > T_{\text{com}} \\ S_f(T) &= R.(a_8 \ln(T) + a_9T + \frac{a_{10}}{2}T^2 + \frac{a_{11}}{3}T^3 + \frac{a_{12}}{4}T^4 + a_{14}) && \text{pour } T < T_{\text{com}} \end{aligned}$$

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

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

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

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

où ν_{ki} représente le coefficient stoechiométrique de l'espèce K dans la i^{ème} réaction (ν_{ki}' pour les réactifs et ν_{ki}'' pour les produits) et X_k est le symbole chimique de la k^{ème} espèce.

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

$$q_i = k_{fi} \cdot \prod_{k=1}^K [X_k]^{\alpha_{ki}'} - k_{ri} \cdot \prod_{k=1}^K [X_k]^{\alpha_{ki}''}$$

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

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

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

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

$$q_i = \left(\sum_{k=1}^K (\beta_{ki}) \cdot [X_k] \right) \cdot \left(k_{fi} \cdot \prod_{k=1}^K [X_k]^{\alpha_{ki}'} - k_{ri} \cdot \prod_{k=1}^K [X_k]^{\alpha_{ki}''} \right)$$

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

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

- P est la pression totale (ici, elle vaut 1 atm)
- R' = 0,082 l.atm.mol⁻¹.K⁻¹.
- T est la température en Kelvin.

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

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

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

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{ci}}$$

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

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

- où K_{pi} est la constante d'équilibre de la $i^{\text{ème}}$ réaction en unités de pression
 R' , la constante des gaz parfaits (= 0,082 l.atm.mol⁻¹.K⁻¹)
 P_{atm} , la pression standard (= 1 atm)
 $\nu_{ki} = \nu_{ki}'' - \nu_{ki}'$ (variation de stoechiométrie de la $i^{\text{ème}}$ réaction)

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

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

$$\Delta S_i^\circ = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} S_i^\circ$$

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

$$\Delta H_i^\circ = \sum_{k=1}^K \nu_{ki} H_k^\circ$$

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

1.3-Code de calcul SENKIN

SENKIN est aussi un programme écrit en Fortran-77, développé dans les laboratoires de la Sandia (USA) [Lutz et al., 1991]. Il est destiné à prédire l'évolution en fonction du temps d'un mélange gazeux réactif dans différentes conditions opératoires. Pour effectuer les calculs, SENKIN nécessite l'utilisation des fichiers d'entrée suivants :

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

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

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

La figure C.1 présente l'organisation générale de l'ensemble CHEMKIN/SENKIN.

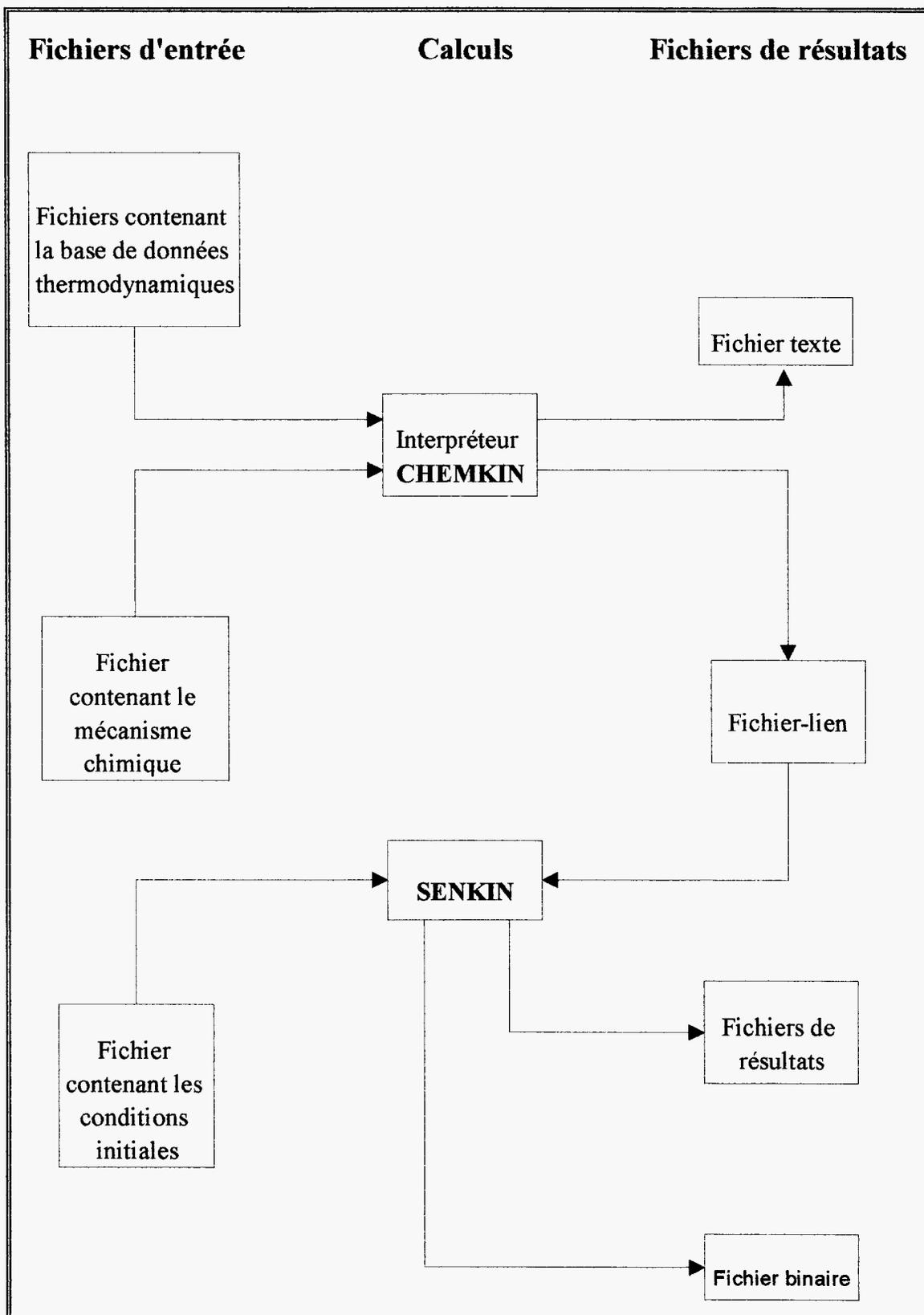


Figure C.1 : Organisation générale de CHEMKIN/SENKIN

2. RESULTATS

2.1- Mécanisme d'oxydation thermique de l'isopropanol et de l'acétone.

Un mécanisme préliminaire comportant 44 espèces chimiques et 238 réactions a été élaboré par Klaeyle [1993] pour rendre compte des profils de concentration des principales espèces moléculaires mises en jeu au cours des processus d'oxydation thermique de l'isopropanol. Pour la présente étude, ce modèle a été complètement revu pour mieux rendre compte des profils expérimentaux de concentration des réactifs initiaux et des produits correspondant aux phases ultimes du processus d'oxydation (les oxydes de carbone). Le modèle proposé est à présent constitué de 208 réactions élémentaires réversibles faisant intervenir 44 espèces chimiques. Il est fourni en annexe de ce chapitre pour consultation sous la forme du fichier *.asc élaboré par CHEMKIN.

Sur les figures C.2 (a-e) sont représentés les profils du taux de destruction de l'isopropanol et de l'acétone respectivement traités seuls ou en mélange. Les figures C.3 (a-e) illustrent les profils de concentration du dioxyde de carbone calculés dans les mêmes conditions paramétriques que précédemment.

La comparaison des profils calculés (fig. C.2) et des profils expérimentaux (fig.B.7) donnant l'évolution du taux de destruction de l'isopropanol et de l'acétone en fonction de la température montre qu'il existe un accord relativement bon entre ces profils. L'allure des profils fournis par le modèle confirme que la destruction de l'isopropanol est peu sensible à la présence initiale de l'acétone alors que la destruction de l'acétone paraît largement compensée par sa propre formation en tant que produit primaire de l'oxydation de l'isopropanol. Les températures minimales prédites par le modèle pour assurer la disparition totale des deux solvants des effluents de sortie sont très voisines.

L'accord entre les profils de concentration calculés (fig.C.3) et expérimentaux (fig.B.19) du dioxyde de carbone en fonction de la température pour différents temps de séjour s'avère très bon. Ce très bon accord montre que notre modèle permet de prédire correctement les conditions de conversion totale des deux solvants étudiés en dioxyde de carbone, ce qui correspond au but recherché sur le plan pratique.

L'analyse approfondie du modèle montre également qu'il est capable de prédire de façon satisfaisante la teneur en monoxyde de carbone dans les produits d'oxydation. Par contre, les niveaux de concentration calculés pour certaines espèces intermédiaires tels que le méthane, l'acétaldehyde et le propylène sont très insuffisants par rapport à ceux relevés expérimentalement.

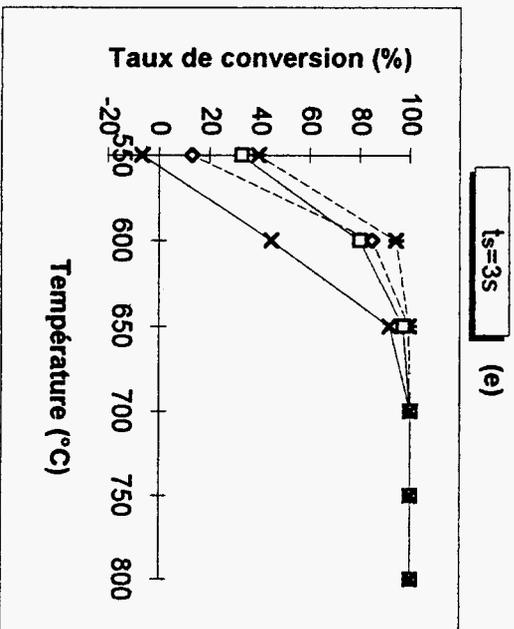
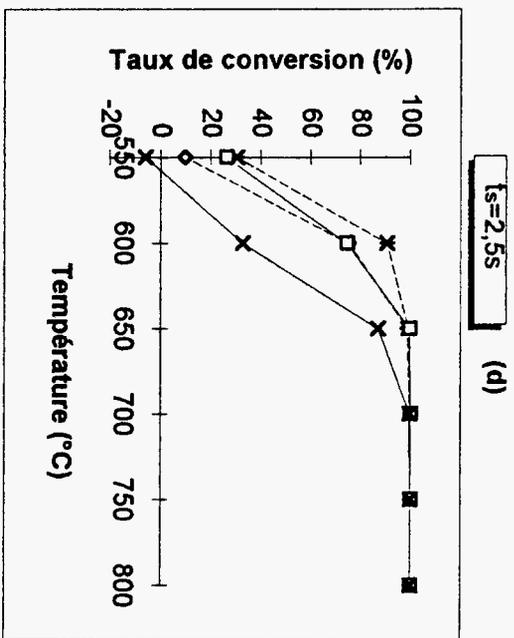
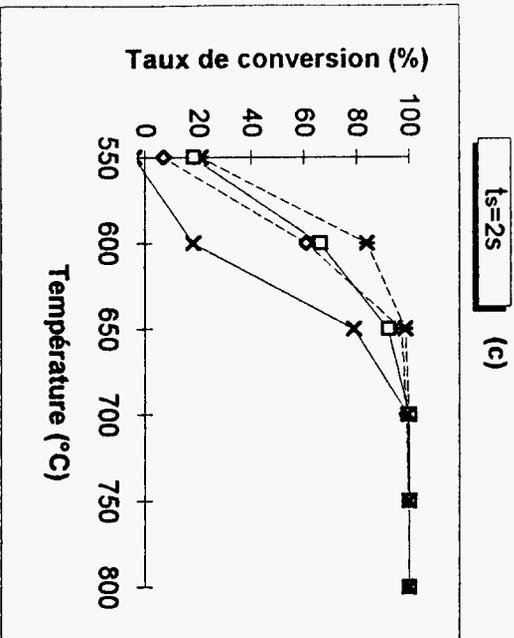
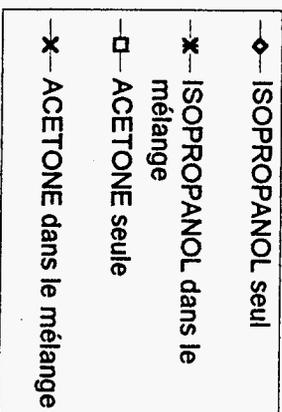
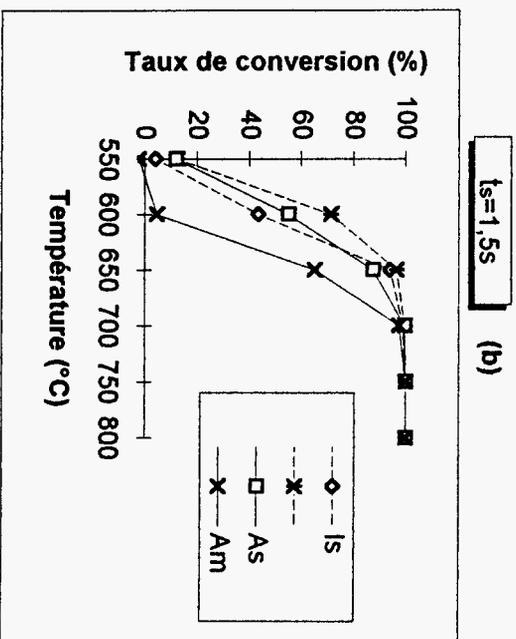
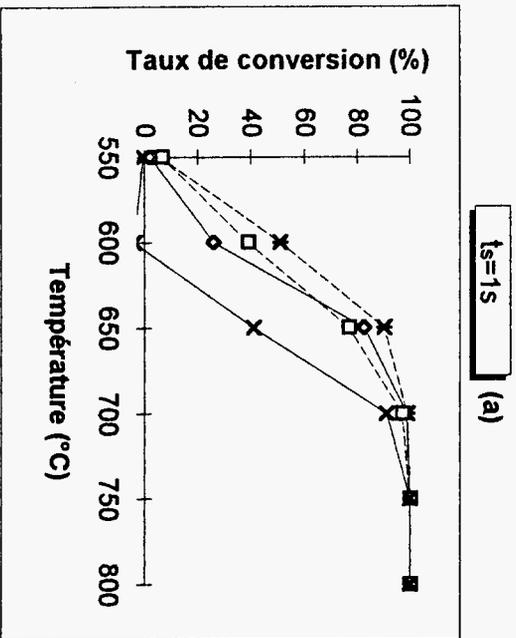


Figure C.2 (a-e) : Profils calculés des taux de destruction de l'isopropanol, de l'acétone et d'un mélange équimoléculaire isopropanol-acétone en fonction de la température et du temps de séjour

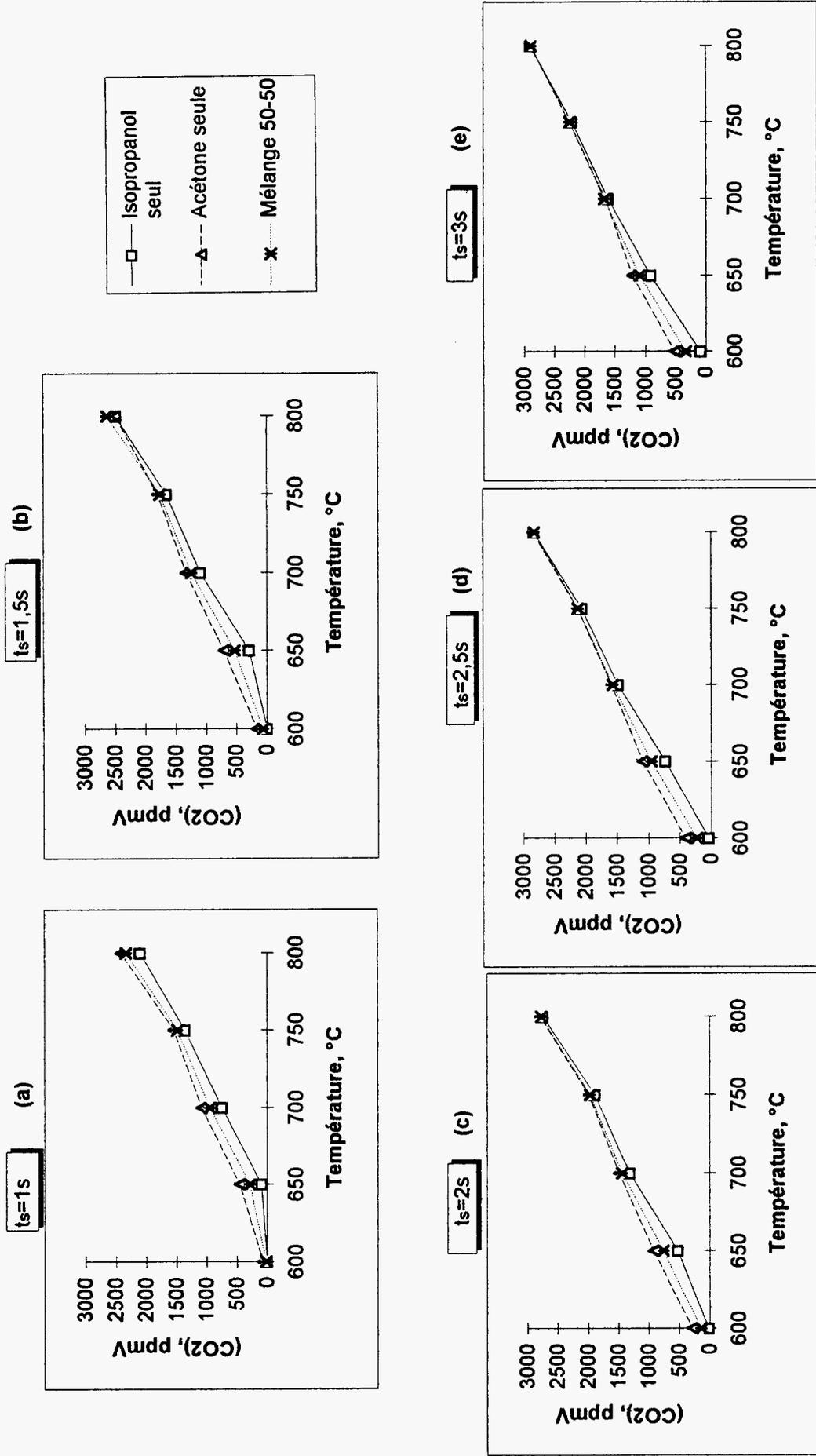


Figure C.3 (a-e) : Profils calculés de concentration du dioxyde de carbone formé par oxydation thermique de l'isopropanol, de l'acétone et d'un mélange équimoléculaire isopropanol-acétone en fonction de la température et du temps de séjour

2.2.- Mécanisme d'oxydation thermique du xylène

Il n'existe pas de mécanisme chimique détaillé publié pour l'oxydation thermique des xylènes. A notre connaissance, le seul mécanisme élaboré pour l'oxydation de composés aromatiques est celui de Emdée [1991] qui a développé un mécanisme partiel de l'oxydation du toluène pour rendre compte de certains résultats expérimentaux. Il convient de rappeler que pour prédire quantitativement, à l'aide d'un modèle chimique, les profils de concentration observés en fonction de la température et des temps de séjour pour les principales espèces mises en jeu (réactifs, composés intermédiaires et produits finaux), il est absolument nécessaire de disposer non seulement d'un mécanisme chimique détaillé rassemblant toutes les étapes élémentaires responsables de la formation et de la disparition des espèces observées, mais également des données thermodynamiques et cinétiques caractérisant toutes ces réactions. Il s'agit d'un travail considérable en constante évolution. C'est pourquoi, compte tenu de la durée limitée de ce contrat, le modèle que nous présentons dans ce rapport pour l'oxydation thermique du para-xylène doit être encore considéré comme une ébauche.

Dans sa phase actuelle, le modèle comporte 158 réactions élémentaires réversibles faisant intervenir 54 espèces moléculaires et radicalaires (cf. le fichier *.asc fourni par CHEMKIN lors de son traitement numérique). Ce modèle est manifestement incomplet. La comparaison des profils calculés de concentration du paraxylène en fonction de la température et des temps de séjour (fig.C.4) avec les profils expérimentaux correspondants montre que la destruction prédite par le modèle est insuffisante quand la température et le temps de séjour augmentent. Ce résultat confirme le fait que de nombreuses réactions responsables de la consommation du solvant ne sont pas prises en compte dans le modèle. Parmi ces réactions, on peut prévoir celles correspondant aux attaques radicalaires du noyau aromatique et celles conduisant à l'attaque simultanée ou successive des deux groupements méthyl latéraux. La mise au point d'un tel modèle - étendu à tous les xylènes - justifie en soi le développement d'un travail de thèse.

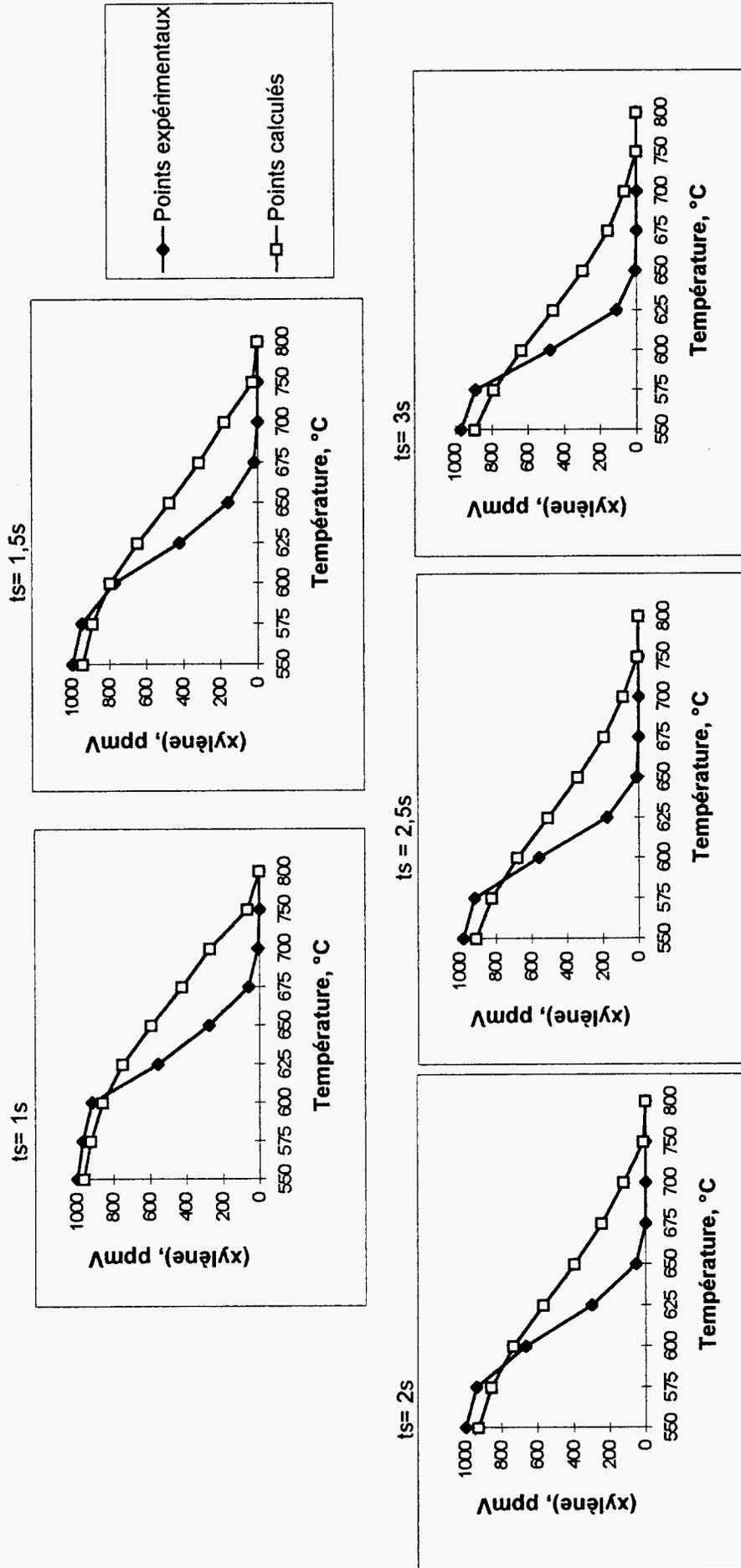


Figure C.4: Comparaison des profils de concentration calculés et expérimentaux du p-xylène détruit par oxydation thermique.

CHEMKIN INTERPRETER OUTPUT: CHEMKIN-II Version 2.8 Jun. 1991
DOUBLE PRECISION

MODELE D'OXYDATION THERMIQUE

ISOPROPANOL/ACETONE

(pages 84 à 88)

ELEMENTS CONSIDERED	ATOMIC WEIGHT
1. C	12.0112
2. H	1.00797
3. O	15.9994
4. N	14.0067

SPECIES CONSIDERED	S G E E	MOLECULAR WEIGHT	TEMPERATURE		ELEMENT COUNT			
			LOW	HIGH	C	H	O	N
1. CH3CHOHCH3	G 0	60.09661	300.0	5000.0	3	8	1	0
2. CH3COHCH3	G 0	59.08864	300.0	5000.0	3	7	1	0
3. CH3CHOHCH2	G 0	59.08864	300.0	5000.0	3	7	1	0
4. CH3COCH3	G 0	58.08067	300.0	5000.0	3	6	1	0
5. C3H3	G 0	39.05736	300.0	5000.0	3	3	0	0
6. C3H4	G 0	40.06533	300.0	5000.0	3	4	0	0
7. C3H5	G 0	41.07330	300.0	5000.0	3	5	0	0
8. C3H6	G 0	42.08127	300.0	5000.0	3	6	0	0
9. NC3H7	G 0	43.08924	300.0	5000.0	3	7	0	0
10. IC3H7	G 0	43.08924	300.0	5000.0	3	7	0	0
11. C3H8	G 0	44.09721	300.0	5000.0	3	8	0	0
12. C2H	G 0	25.03027	300.0	5000.0	2	1	0	0
13. C2H2	G 0	26.03824	300.0	5000.0	2	2	0	0
14. C2H3	G 0	27.04621	300.0	5000.0	2	3	0	0
15. C2H4	G 0	28.05418	300.0	5000.0	2	4	0	0
16. C2H5	G 0	29.06215	300.0	5000.0	2	5	0	0
17. C2H6	G 0	30.07012	300.0	5000.0	2	6	0	0
18. CH3CHO	G 0	44.05358	300.0	5000.0	2	4	1	0
19. CH3CHOH	G 0	45.06155	300.0	5000.0	2	5	1	0
20. CH2CO	G 0	42.03764	300.0	5000.0	2	2	1	0
21. HCCO	G 0	41.02967	300.0	5000.0	2	1	1	0
22. CH3CO	G 0	43.04561	300.0	5000.0	2	3	1	0
23. CH3O	G 0	31.03446	300.0	5000.0	1	3	1	0
24. CH3OH	G 0	32.04243	300.0	5000.0	1	4	1	0
25. CH3O2	G 0	47.03386	300.0	5000.0	1	3	2	0
26. CH3O2H	G 0	48.04183	300.0	5000.0	1	4	2	0
27. CH2OH	G 0	31.03446	300.0	5000.0	1	3	1	0
28. CH2O	G 0	30.02649	300.0	5000.0	1	2	1	0
29. CH	G 0	13.01912	300.0	5000.0	1	1	0	0
30. CH2	G 0	14.02709	300.0	5000.0	1	2	0	0
31. CH3	G 0	15.03506	300.0	5000.0	1	3	0	0
32. CH4	G 0	16.04303	300.0	5000.0	1	4	0	0
33. HCO	G 0	29.01852	300.0	5000.0	1	1	1	0
34. CO	G 0	28.01055	300.0	5000.0	1	0	1	0
35. CO2	G 0	44.00995	300.0	5000.0	1	0	2	0
36. O	G 0	15.99940	300.0	5000.0	0	0	1	0
37. O2	G 0	31.99880	300.0	5000.0	0	0	2	0
38. OH	G 0	17.00737	300.0	5000.0	0	1	1	0
39. H2O	G 0	18.01534	300.0	5000.0	0	2	1	0

40.	H02	G 0	33.00677	300.0	5000.0	0	1	2	0
41.	H202	G 0	34.01474	300.0	5000.0	0	2	2	0
42.	H	G 0	1.00797	300.0	5000.0	0	1	0	0
43.	H2	G 0	2.01594	300.0	5000.0	0	2	0	0
44.	N2	G 0	28.01340	300.0	5000.0	0	0	0	2

REACTIONS CONSIDERED	(k = A T**b exp(-E/RT))		
	A	b	E
1. CH3CHONCH3=CH3+CH3CHON	1.50E+17	.0	81700.0
2. CH3CHONCH3=IC3H7+OH	1.26E+13	.0	58200.0
3. CH3CHONCH3+OH=H2O+CH3CONCH3	5.01E+12	.0	700.0
4. CH3CHONCH3+O=OH+CH3CONCH3	3.15E+04	2.5	1900.0
5. CH3CHONCH3+H=H2+CH3CONCH3	1.00E+13	.0	4000.0
6. CH3CHONCH3+CH3=CH4+CH3CONCH3	1.50E+10	.0	9700.0
7. CH3CHONCH3+H02=H202+CH3CONCH3	6.00E+12	.0	19300.0
8. CH3CHONCH3+OH=H20+CH3CHONCH2	1.01E+12	.0	700.0
9. CH3CHONCH3+O=OH+CH3CHONCH2	6.30E+03	2.5	1900.0
10. CH3CHONCH3+H=H2+CH3CHONCH2	2.00E+12	.0	4000.0
11. CH3CHONCH3+CH3=CH4+CH3CHONCH2	3.00E+09	.0	9700.0
12. CH3CHONCH3+H02=H202+CH3CHONCH2	1.20E+12	.0	19300.0
13. CH3CHON+OH=H20+CH3CHO	3.49E+12	.0	600.0
14. CH3CHON+M=CH3+CH20+M	5.01E+13	.0	19700.0
15. CH3CHON+M=CH3CHO+H+M	1.00E+14	.0	25100.0
16. CH3CHON+02=CH3CHO+H02	1.00E+13	.0	5500.0
17. CH3CONCH3+M=CH3+CH3CHO+M	5.12E+13	.0	19700.0
18. CH3CONCH3+02=CH3COCH3+H02	1.00E+13	.0	6000.0
19. CH3CHONCH2=C3H6+OH	7.40E+12	.0	26900.0
20. CH3COCH3=CH3CO+CH3	1.26E+13	.0	58200.0
21. CH3COCH3+02=CH3CO+CH302	3.00E+13	.5	42200.0
22. CH3COCH3+OH=CH3CO+CH3OH	1.50E+12	.0	.0
23. CH3COCH3+O=CH3CO+CH30	5.01E+12	.0	1800.0
24. CH3COCH3+H=CH3CO+CH4	3.98E+13	.0	4200.0
25. CH3COCH3+CH3=CH3CO+C2H6	7.94E+10	.0	6000.0
26. CH3CHO=CH3+HCO	2.00E+15	.0	79100.0
27. CH3CHO+02=CH3CO+H02	3.00E+13	.5	39150.0
28. CH3CHO+OH=CH3CO+H20	4.00E+12	.0	.0
29. CH3CHO+O=CH3CO+OH	5.01E+12	.0	1800.0
30. CH3CHO+H=CH3CO+H2	4.00E+13	.0	4200.0
31. CH3CHO+H02=CH3CO+H202	1.70E+12	.0	10700.0
32. CH3CHO+CH3=CH3CO+CH4	8.50E+10	.0	6000.0
33. CH3CHO+CH2=CH3CO+CH3	2.50E+12	.0	3800.0
34. CH3CO=CH3+CO	7.10E+28	-5.4	21600.0
35. CH3CO+H=CH2CO+H2	2.00E+13	.0	.0
36. CH3CO+O=CH3+CO2	2.00E+13	.0	.0
37. CH3CO+CH3=C2H6+CO	5.00E+13	.0	.0
38. CH2CO+M=CH2+CO+M	1.00E+16	.0	59330.0
39. CH2CO+H=CH3+CO	7.00E+12	.0	3000.0
40. CH2CO+O=HCO+HCO	1.80E+12	.0	1350.0
41. CH2CO+OH=CH20+HCO	1.00E+13	.0	.0
42. CH3OH=CH3+OH	2.50E+27	-3.3	97000.0
43. CH3OH+OH=CH2OH+H20	1.00E+13	.0	1700.0
44. CH3OH+O=CH2OH+OH	1.00E+13	.0	4700.0
45. CH3OH+H=CH2OH+H2	4.00E+13	.0	6100.0
46. CH3OH+H=CH3+H20	5.00E+12	.0	5340.0
47. CH3OH+H02=CH2OH+H202	6.30E+12	.0	19400.0
48. CH3OH+CH3=CH4+CH2OH	8.90E+12	.0	9800.0

49.	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCO}=\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_2\text{O}$	6.50E+09	.0	13700.0
50.	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{OH}$	2.00E+11	.0	7000.0
51.	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}=\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_3\text{O}$	1.53E+12	.0	79700.0
52.	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{M}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}+\text{M}$	1.00E+14	.0	25100.0
53.	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2$	1.21E+12	.0	.0
54.	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$	3.00E+13	.0	.0
55.	$\text{CH}_4+\text{M}=\text{CH}_3+\text{H}+\text{M}$	1.00E+17	.0	88000.0
56.	$\text{CH}_4+\text{H}=\text{CH}_3+\text{H}_2$	2.20E+04	3.0	8800.0
57.	$\text{CH}_4+\text{OH}=\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	1.60E+06	2.1	2500.0
58.	$\text{CH}_4+\text{O}=\text{CH}_3+\text{OH}$	1.20E+07	2.1	7630.0
59.	$\text{CH}_4+\text{HO}_2=\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}_2$	9.00E+12	.0	24500.0
60.	$\text{CH}_4+\text{CH}=\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$	3.00E+13	.0	-410.0
61.	$\text{CH}_4+\text{CH}_2=\text{CH}_3+\text{CH}_3$	1.30E+13	.0	9500.0
62.	$\text{CH}_3+\text{M}=\text{CH}_2+\text{H}+\text{M}$	1.00E+16	.0	90900.0
63.	$\text{CH}_3+\text{O}_2=\text{CH}_3\text{O}+\text{O}$	1.30E+14	.0	31400.0
64.	$\text{CH}_3+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}$	3.30E+11	.0	9000.0
65.	$\text{CH}_3+\text{O}_2+\text{M}=\text{CH}_3\text{O}_2+\text{M}$	1.41E+16	.0	-1100.0
66.	$\text{CH}_3+\text{HO}_2=\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$	2.00E+13	.0	.0
67.	$\text{CH}_3+\text{OH}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$	1.56E+11	-5	10800.0
68.	$\text{CH}_3+\text{O}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}$	7.00E+13	.0	.0
69.	$\text{CH}_3+\text{H}=\text{CH}_2+\text{H}_2$	1.80E+14	.0	15100.0
70.	$\text{CH}_3+\text{H}=\text{CH}_4$	3.50E+33	-5.9	9000.0
71.	$\text{CH}_3+\text{HCO}=\text{CH}_4+\text{CO}$	1.26E+14	.0	.0
72.	$\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{O}=\text{CH}_4+\text{HCO}$	5.50E+03	2.8	5840.0
73.	$\text{CH}_3+\text{CH}_3=\text{C}_2\text{H}_6$	5.00E+40	-8.4	14900.0
74.	$\text{CH}_3+\text{CH}_3=\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_2$	1.00E+16	.0	32000.0
75.	$\text{CH}_3+\text{CH}_2=\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$	4.00E+13	.0	.0
76.	$\text{CH}_3\text{O}+\text{M}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}+\text{M}$	1.00E+14	.0	25120.0
77.	$\text{CH}_3\text{O}+\text{H}=\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$	2.00E+13	.0	.0
78.	$\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_3\text{O}_2+\text{CH}_3$	2.00E+10	.0	.0
79.	$\text{CH}_3\text{O}+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2$	1.00E+13	.0	7170.0
80.	$\text{CH}_3\text{O}_2+\text{CH}_3\text{O}_2=\text{CH}_3\text{OH}+\text{O}_2+\text{CH}_2\text{O}$	1.10E+11	.0	5540.0
81.	$\text{CH}_3\text{O}_2+\text{CH}_3\text{O}_2=\text{CH}_3\text{O}+\text{O}_2+\text{CH}_3\text{O}$	3.70E+12	.0	2200.0
82.	$\text{CH}_3\text{O}_2+\text{CH}_2\text{O}=\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}+\text{HCO}$	2.00E+12	.0	11600.0
83.	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}=\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$	8.40E+14	.0	43100.0
84.	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}+\text{O}_2=\text{CH}_3\text{O}_2+\text{HO}_2$	3.00E+12	.0	39000.0
85.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{M}=\text{HCO}+\text{H}+\text{M}$	1.40E+17	.0	76560.0
86.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2=\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}_2$	1.00E+12	.0	8000.0
87.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{O}_2=\text{HCO}+\text{HO}_2$	2.05E+13	.0	38900.0
88.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}=\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$	3.00E+13	.0	1200.0
89.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{H}=\text{HCO}+\text{H}_2$	2.50E+13	.0	4000.0
90.	$\text{CH}_2\text{O}+\text{O}=\text{HCO}+\text{OH}$	3.30E+07	1.9	1040.0
91.	$\text{HCO}+\text{OH}=\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	1.00E+14	.0	.0
92.	$\text{HCO}+\text{M}=\text{H}+\text{CO}+\text{M}$	1.90E+01	-1.0	17000.0
93.	$\text{HCO}+\text{H}=\text{CO}+\text{H}_2$	2.00E+14	.0	.0
94.	$\text{HCO}+\text{O}=\text{CO}+\text{OH}$	3.00E+13	.0	.0
95.	$\text{HCO}+\text{O}=\text{CO}_2+\text{H}$	3.00E+13	.0	.0
96.	$\text{HCO}+\text{O}_2=\text{CO}+\text{HO}_2$	5.12E+13	.0	1700.0
97.	$\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$	8.80E+06	1.5	-740.0
98.	$\text{CO}+\text{HO}_2=\text{CO}_2+\text{OH}$	6.00E+14	.0	23600.0
99.	$\text{CO}+\text{O}+\text{M}=\text{CO}_2+\text{M}$	6.20E+14	.0	3000.0
100.	$\text{CO}+\text{O}_2=\text{CO}_2+\text{O}$	2.50E+12	.0	47600.0
101.	$\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$	2.00E+14	.0	16800.0
102.	$\text{H}_2+\text{O}=\text{H}+\text{OH}$	5.06E+04	2.7	6300.0
103.	$\text{OH}+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}$	1.50E+09	1.1	100.0
104.	$\text{H}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{H}$	1.00E+08	1.6	3300.0
105.	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{HO}_2$	5.40E+12	.0	1000.0
106.	$\text{H}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}+\text{M}$	2.20E+22	-2.0	.0
107.	$\text{H}+\text{O}_2+\text{M}=\text{HO}_2+\text{M}$	2.30E+18	-.8	.0
108.	$\text{HO}_2+\text{O}=\text{OH}+\text{O}_2$	1.80E+13	.0	-400.0

109.	$\text{HO}_2+\text{H}=\text{OH}+\text{OH}$	$1.50\text{E}+14$.0	1000.0
110.	$\text{HO}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{O}_2$	$2.50\text{E}+13$.0	700.0
111.	$\text{HO}_2+\text{H}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}$	$3.00\text{E}+13$.0	1720.0
112.	$\text{HO}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	$6.00\text{E}+13$.0	.0
113.	$\text{HO}_2+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	$2.50\text{E}+11$.0	-1250.0
114.	$\text{OH}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}_2+\text{M}$	$3.25\text{E}+22$	-2.0	.0
115.	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{HO}_2+\text{H}_2$	$1.70\text{E}+12$.0	760.0
116.	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}=\text{OH}+\text{HO}_2$	$2.80\text{E}+13$.0	6400.0
117.	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{H}_2\text{O}+\text{OH}$	$1.00\text{E}+13$.0	3600.0
118.	$\text{O}+\text{H}+\text{M}=\text{OH}+\text{M}$	$5.01\text{E}+18$	-1.0	.0
119.	$\text{O}_2+\text{M}=\text{O}+\text{O}+\text{M}$	$1.20\text{E}+14$.0	107800.0
120.	$\text{H}_2+\text{M}=\text{H}+\text{H}+\text{M}$	$6.31\text{E}+18$	-1.1	104400.0
121.	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{CH}_3=\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_5$	$5.50\text{E}-01$	4.0	8300.0
122.	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{H}=\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2$	$5.40\text{E}+02$	3.5	5200.0
123.	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{OH}=\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2\text{O}$	$6.30\text{E}+06$	2.0	650.0
124.	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{O}=\text{C}_2\text{H}_5+\text{OH}$	$3.00\text{E}+07$	2.0	5120.0
125.	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{C}_2\text{H}_5$	$6.00\text{E}+12$.0	19400.0
126.	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{CH}=\text{H}+\text{C}_3\text{H}_6$	$1.10\text{E}+14$.0	-260.0
127.	$\text{C}_2\text{H}_6+\text{CH}_2=\text{CH}_3+\text{C}_2\text{H}_5$	$2.20\text{E}+13$.0	8700.0
128.	$\text{C}_2\text{H}_5=\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$	$3.65\text{E}+38$	-7.5	53950.0
129.	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{O}_2=\text{C}_2\text{H}_4+\text{HO}_2$	$9.40\text{E}+11$.0	3860.0
130.	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{O}=\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}$	$5.00\text{E}+13$.0	.0
131.	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}=\text{CH}_3+\text{CH}_3$	$3.00\text{E}+13$.0	.0
132.	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_3=\text{C}_3\text{H}_8$	$7.00\text{E}+12$.0	.0
133.	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_3=\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_2\text{H}_4$	$3.16\text{E}+17$.0	35600.0
134.	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_5=\text{C}_2\text{H}_4+\text{C}_2\text{H}_6$	$1.40\text{E}+12$.0	.0
135.	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{O}=\text{CH}_3+\text{HCO}$	$2.51\text{E}+13$.0	2700.0
136.	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{M}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2+\text{M}$	$2.50\text{E}+17$.0	76500.0
137.	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}=\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2$	$1.50\text{E}+14$.0	10200.0
138.	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}=\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}$	$2.10\text{E}+06$	2.0	1160.0
139.	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}=\text{C}_3\text{H}_4+\text{H}$	$1.30\text{E}+14$.0	-330.0
140.	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3=\text{C}_2\text{H}_3+\text{CH}_4$	$4.20\text{E}+11$.0	11100.0
141.	$\text{C}_2\text{H}_3=\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}$	$1.00\text{E}+13$.0	41100.0
142.	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}_2$	$2.00\text{E}+13$.0	.0
143.	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}=\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}$	$3.00\text{E}+13$.0	.0
144.	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}_2=\text{CH}_2\text{O}+\text{HCO}$	$1.50\text{E}+12$.0	.0
145.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{M}=\text{C}_2\text{H}+\text{H}+\text{M}$	$3.60\text{E}+16$.0	106700.0
146.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}_2=\text{C}_2\text{H}+\text{HO}_2$	$1.26\text{E}+13$.0	74500.0
147.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH}=\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	$1.00\text{E}+13$.0	7000.0
148.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}=\text{CH}_2+\text{CO}$	$4.10\text{E}+08$	1.5	1700.0
149.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}=\text{HCCO}+\text{H}$	$4.30\text{E}+14$.0	12100.0
150.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}=\text{C}_3\text{H}_3$	$2.10\text{E}+14$.0	-120.0
151.	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_2=\text{C}_3\text{H}_3+\text{H}$	$2.00\text{E}+12$.0	.0
152.	$\text{HCCO}+\text{O}=\text{CO}+\text{CO}+\text{H}$	$1.00\text{E}+14$.0	.0
153.	$\text{C}_3\text{H}_3+\text{O}=\text{CO}+\text{C}_2\text{H}_3$	$3.80\text{E}+13$.0	.0
154.	$\text{C}_3\text{H}_3+\text{O}_2=\text{HCCO}+\text{CH}_2\text{O}$	$6.00\text{E}+12$.0	.0
155.	$\text{C}_3\text{H}_4+\text{O}=\text{CH}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_2$	$1.00\text{E}+12$.0	.0
156.	$\text{C}_3\text{H}_4+\text{O}=\text{HCO}+\text{C}_2\text{H}_3$	$1.00\text{E}+12$.0	.0
157.	$\text{C}_3\text{H}_4+\text{OH}=\text{CH}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_3$	$1.00\text{E}+12$.0	.0
158.	$\text{C}_3\text{H}_4+\text{OH}=\text{HCO}+\text{C}_2\text{H}_4$	$1.00\text{E}+12$.0	.0
159.	$\text{C}_3\text{H}_5=\text{C}_3\text{H}_4+\text{H}$	$3.98\text{E}+13$.0	70000.0
160.	$\text{C}_3\text{H}_5+\text{O}_2=\text{C}_3\text{H}_4+\text{HO}_2$	$6.00\text{E}+11$.0	10000.0
161.	$\text{C}_3\text{H}_5+\text{H}=\text{C}_3\text{H}_4+\text{H}_2$	$1.00\text{E}+13$.0	.0
162.	$\text{C}_3\text{H}_5+\text{CH}_3=\text{C}_3\text{H}_4+\text{CH}_4$	$1.00\text{E}+12$.0	.0
163.	$\text{C}_2\text{H}+\text{O}_2=\text{HCO}+\text{CO}$	$3.00\text{E}+13$.0	.0
164.	$\text{C}_2\text{H}+\text{O}=\text{CO}+\text{CH}$	$1.00\text{E}+13$.0	.0
165.	$\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2=\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}$	$1.10\text{E}+13$.0	2870.0
166.	$\text{CH}_2+\text{O}_2=\text{HCO}+\text{OH}$	$1.00\text{E}+14$.0	3700.0
167.	$\text{CH}_2+\text{O}_2=\text{CO}+\text{OH}+\text{H}$	$2.50\text{E}+13$.0	1500.0
168.	$\text{CH}_2+\text{O}_2=\text{CO}_2+\text{H}+\text{H}$	$2.50\text{E}+13$.0	1500.0

169.	CH2+O=CH+OH	3.00E+14	.0	11900.0
170.	CH2+H=CH+H2	1.63E+14	.0	.0
171.	CH2+OH=CH+H2O	2.51E+11	.7	25700.0
172.	CH2+OH=CH2O+H	1.81E+13	.0	.0
173.	CH+O2=HCO+O	3.00E+13	.0	.0
174.	CH+O2=CO+OH	5.00E+13	.0	.0
175.	CH+O=CO+H	4.00E+13	.0	.0
176.	C3H8+H=NC3H7+H2	5.63E+07	2.0	7700.0
177.	C3H8+H=IC3H7+H2	8.78E+06	2.0	5000.0
178.	C3H8+O=NC3H7+OH	1.13E+14	.0	7870.0
179.	C3H8+O=IC3H7+OH	2.80E+13	.0	5200.0
180.	C3H8+OH=NC3H7+H2O	1.05E+10	1.0	1870.0
181.	C3H8+OH=IC3H7+H2O	4.67E+07	1.6	-20.0
182.	C3H8+HO2=NC3H7+H2O2	1.70E+13	.0	20500.0
183.	C3H8+HO2=IC3H7+H2O2	2.00E+12	.0	17000.0
184.	C3H8+CH3=NC3H7+CH4	4.00E+11	.0	9500.0
185.	C3H8+CH3=IC3H7+CH4	1.30E+12	.0	11600.0
186.	C3H8+CH3O=NC3H7+CH3OH	3.00E+11	.0	7010.0
187.	C3H8+CH3O=IC3H7+CH3OH	3.00E+11	.0	7010.0
188.	C3H8+O2=NC3H7+HO2	4.00E+13	.0	50900.0
189.	C3H8+O2=IC3H7+HO2	4.00E+13	.0	47700.0
190.	NC3H7+H=C3H8	2.00E+13	.0	.0
191.	IC3H7+H=C3H8	2.00E+13	.0	.0
192.	NC3H7+O2=C3H6+HO2	1.00E+12	.0	5000.0
193.	IC3H7+O2=C3H6+HO2	1.00E+12	.0	3000.0
194.	NC3H7=C3H6+H	1.25E+14	.0	37000.0
195.	IC3H7=C3H6+H	6.30E+13	.0	37000.0
196.	NC3H7=C2H4+CH3	9.60E+13	.0	31000.0
197.	IC3H7=C2H4+CH3	4.00E+10	.0	29500.0
198.	C3H6=C3H5+H	6.30E+14	.0	89350.0
199.	C3H6=C2H3+CH3	6.20E+15	.0	86000.0
200.	C3H6+O=CH3CO+CH3	6.80E+04	2.6	-1150.0
201.	C3H6+O=C2H5+HCO	6.80E+04	2.6	-1120.0
202.	C3H6+O=C2H4+CH2O	6.80E+04	2.6	-1120.0
203.	C3H6+OH=C2H5+CH2O	1.00E+12	.0	.0
204.	C3H6+OH=CH3+CH3CHO	3.50E+11	.0	.0
205.	C3H6+OH=C3H5+H2O	9.95E+12	.0	3000.0
206.	C3H6+H=C3H5+H2	5.00E+12	.0	1500.0
207.	C3H6+CH3=C3H5+CH4	1.60E+12	.0	8800.0
208.	C3H6+CH3O2=C3H5+CH3O2H	2.00E+11	.0	6000.0

NOTE: A units mole-cm-sec-K, B units cal/mole

NO ERRORS FOUND IN INPUT...CHEMKIN LINKING FILE WRITTEN.

WORKING SPACE REQUIREMENTS ARE

INTEGER: 3461
 REAL: 2839
 CHARACTER: 48

CHEMKIN INTERPRTER OUTPUT: CHEMKIN-II Version 2.8 Jun. 1991
DOUBLE PRECISION

MODELE D'OXYDATION THERMIQUE

PARA-XYLENE

(pages 89 à 92)

ELEMENTS CONSIDERED	ATOMIC WEIGHT
1. C	12.0112
2. H	1.00797
3. O	15.9994
4. N	14.0067

SPECIES CONSIDERED	S G	MOLBUCULAR B B WEIGHT	TEMPERATURE		ELEMENT COUNT			
			LOW	HIGH	C	H	O	N
1. C6H6	G 0	78.11472	300.0	5000.0	6	6	0	0
2. C6H5	G 0	77.10675	300.0	5000.0	6	5	0	0
3. C6H5OH	G 0	94.11412	300.0	5000.0	6	6	1	0
4. C6H5O	G 0	93.10615	300.0	5000.0	6	5	1	0
5. C5H6	G 0	66.10357	300.0	5000.0	5	6	0	0
6. C5H5	G 0	65.09560	300.0	5000.0	5	5	0	0
7. C5H5O	G 0	81.09500	300.0	5000.0	5	5	1	0
8. C5H4O	G 0	80.08703	300.0	5000.0	5	4	1	0
9. C5H5OH	G 0	82.10297	300.0	5000.0	5	6	1	0
10. C5H4OH	G 0	81.09500	300.0	5000.0	5	5	1	0
11. .C5H5=O	G 0	81.09500	300.0	5000.0	5	5	1	0
12. C4H6	G 0	54.09242	300.0	5000.0	4	6	0	0
13. C4H5	G 0	53.08445	300.0	5000.0	4	5	0	0
14. C4H4	G 0	52.07648	300.0	5000.0	4	4	0	0
15. C2H4	G 0	28.05418	300.0	5000.0	2	4	0	0
16. C2H3	G 0	27.04621	300.0	5000.0	2	3	0	0
17. C2H2	G 0	26.03824	300.0	5000.0	2	2	0	0
18. HCCO	G 0	41.02967	300.0	5000.0	2	1	1	0
19. CH2	G 0	14.02709	300.0	5000.0	1	2	0	0
20. HCO	G 0	29.01852	300.0	5000.0	1	1	1	0
21. CO2	G 0	44.00995	300.0	5000.0	1	0	2	0
22. CO	G 0	28.01055	300.0	5000.0	1	0	1	0
23. H2O2	G 0	34.01474	300.0	5000.0	0	2	2	0
24. H2O	G 0	18.01534	300.0	5000.0	0	2	1	0
25. H2	G 0	2.01594	300.0	5000.0	0	2	0	0
26. HO2	G 0	33.00677	300.0	5000.0	0	1	2	0
27. OH	G 0	17.00737	300.0	5000.0	0	1	1	0
28. H	G 0	1.00797	300.0	5000.0	0	1	0	0
29. O2	G 0	31.99880	300.0	5000.0	0	0	2	0
30. O	G 0	15.99940	300.0	5000.0	0	0	1	0
31. N2	G 0	28.01340	300.0	5000.0	0	0	0	2
32. C6H5CH3	G 0	92.14181	300.0	5000.0	7	8	0	0
33. C6H5CH2	G 0	91.13384	300.0	5000.0	7	7	0	0
34. C6H5CH2OH	G 0	108.14121	300.0	5000.0	7	8	1	0
35. C6H5C2H5	G 0	106.16890	300.0	5000.0	8	10	0	0
36. BIBBNZYL	G 0	182.26768	300.0	5000.0	14	14	0	0
37. OC6H4CH3	G 0	107.13324	300.0	5000.0	7	7	1	0
38. HOC6H4CH3	G 0	108.14121	300.0	5000.0	7	8	1	0
39. C6H5C2H3	G 0	104.15296	300.0	5000.0	8	8	0	0

40.	C6H5CHO	G 0 106.12527	300.0	5000.0	7	6	1	0
41.	C6H5CO	G 0 105.11730	300.0	5000.0	7	5	1	0
42.	CH4	G 0 16.04303	300.0	5000.0	1	4	0	0
43.	CH3	G 0 15.03506	300.0	5000.0	1	3	0	0
44.	CH2O	G 0 30.02649	300.0	5000.0	1	2	1	0
45.	CH2OH	G 0 31.03446	300.0	5000.0	1	3	1	0
46.	CH3O	G 0 31.03446	300.0	5000.0	1	3	1	0
47.	CH3XCH3	G 0 106.16890	300.0	5000.0	8	10	0	0
48.	CH3XCH2	G 0 105.16093	300.0	5000.0	8	9	0	0
49.	CH3XCHO	G 0 120.15236	300.0	5000.0	8	8	1	0
50.	CH3XCO	G 0 119.14439	300.0	5000.0	8	7	1	0
51.	CH3XCH2OH	G 0 122.16830	300.0	5000.0	8	10	1	0
52.	CH3XCH2O	G 0 121.16033	300.0	5000.0	8	9	1	0
53.	C6H4CH3	G 0 91.13384	300.0	5000.0	7	7	0	0
54.	CH3XC2H4X	G 0 210.32187	300.0	5000.0	16	18	0	0

REACTIONS CONSIDERED	(k = A T ^a b exp(-B/RT))		
	A	b	B
1. CH3XCH2+H=CH3XCH3	1.91E+14	.0	16440.0
2. CH3XCH3=C6H4CH3+CH3	1.40E+16	.0	99800.0
3. CH3XCH3+O2=CH3XCH2+HO2	3.00E+14	.0	41400.0
4. CH3XCH3+OH=CH3XCH2+H2O	1.26E+13	.0	2583.0
5. CH3XCH3+H=CH3XCH2+H2	1.20E+14	.0	8235.0
6. CH3XCH3+H=C6H5CH3+CH3	1.20E+13	.0	5148.0
7. CH3XCH3+CH3=CH4+CH3XCH2	3.16E+11	.0	9500.0
8. C6H5+CH3XCH3=C6H6+CH3XCH2	2.10E+12	.0	4400.0
9. C6H5OH+CH3XCH2=C6H5O+CH3XCH3	1.05E+11	.0	9500.0
10. CH3XCH2+O=CH3XCHO+H	2.50E+14	.0	.0
11. CH3XCH2+O=C6H4CH3+CH2O	8.00E+13	.0	.0
12. CH3XCH2+HO2=CH3XCHO+H+OH	2.50E+14	.0	.0
13. CH3XCH2+HO2=C6H4CH3+CH2O+OH	8.00E+13	.0	.0
14. CH3XCH2+CH3XCH2=CH3XC2H4X	2.51E+11	.4	.0
15. CH3XCH2+OH=CH3XCH2OH	6.00E+13	.0	.0
16. CH3XCH2OH+O2=CH3XCHO+HO2+H	2.00E+14	.0	41400.0
17. CH3XCH2OH+OH=CH3XCHO+H2O+H	8.43E+12	.0	2583.0
18. CH3XCH2OH+H=CH3XCHO+H2+H	8.00E+13	.0	8235.0
19. CH3XCH2OH+H=C6H5CH3+CH2OH	1.20E+13	.0	5148.0
20. CH3XCH2OH+CH3XCH2=CH3XCHO+CH3XCH3+H	2.11E+11	.0	9500.0
21. CH3XCH2OH+C6H5=CH3XCHO+C6H6+H	1.40E+12	.0	4400.0
22. CH3XCHO+O2=CH3XCO+HO2	1.02E+13	.0	38950.0
23. CH3XCHO+OH=CH3XCO+H2O	1.71E+09	1.2	-447.0
24. CH3XCHO+H=CH3XCO+H2	5.00E+13	.0	4928.0
25. CH3XCH2+CH3XCHO=CH3XCH3+CH3XCO	2.77E+03	2.8	5773.0
26. CH3XCHO+CH3=CH4+CH3XCO	2.77E+03	2.8	5773.0
27. CH3XCHO+C6H5=C6H6+CH3XCO	7.01E+11	.0	4400.0
28. CH3XCO=C6H4CH3+CO	3.98E+14	.0	29400.0
29. C6H5+H=C6H6	2.20E+14	.0	.0
30. C6H6+O2=C6H5+HO2	6.30E+13	.0	60000.0
31. C6H6+OH=C6H5+H2O	2.11E+13	.0	4570.0
32. C6H6+O=C6H5O+H	2.78E+13	.0	4910.0
33. C6H6+H=C6H5+H2	2.50E+14	.0	16000.0
34. C6H5+O2=C6H5O+O	2.09E+12	.0	7470.0
35. C6H5O=CO+C5H5	2.51E+11	.0	43900.0
36. C6H5O+H=C6H5OH	2.50E+14	.0	.0
37. C6H5OH+OH=C6H5O+H2O	6.00E+12	.0	.0
38. C6H5OH+H=C6H6+OH	2.21E+13	.0	7910.0

39.	$C_6H_5OH+H=C_6H_5O+H_2$	1.15E+14	.0	12400.0
40.	$C_6H_5OH+O=C_6H_5O+OH$	2.81E+13	.0	7352.0
41.	$C_2H_3+C_6H_5OH=C_2H_4+C_6H_5O$	6.00E+12	.0	.0
42.	$C_4H_5+C_6H_5OH=C_4H_6+C_6H_5O$	6.00E+12	.0	.0
43.	$C_6H_5+C_6H_5OH=C_6H_6+C_6H_5O$	4.91E+12	.0	4400.0
44.	$C_5H_5+H=C_5H_6$	1.00E+14	.0	.0
45.	$C_5H_5+O=C_4H_5+CO$	1.00E+14	.0	.0
46.	$C_5H_5+H_2O=C_5H_5O+H$	3.00E+13	.0	.0
47.	$C_5H_5+OH=C_5H_4OH+H$	3.00E+13	.0	.0
48.	$C_5H_6+O_2=C_5H_5+H_2O$	2.00E+13	.0	25000.0
49.	$C_5H_6+H_2O=C_5H_5+H_2O_2$	1.99E+12	.0	11660.0
50.	$C_5H_6+OH=C_5H_5+H_2O$	3.43E+09	1.2	-447.0
51.	$C_5H_6+H=C_5H_5+H_2$	2.19E+08	1.8	3000.0
52.	$C_5H_6+O=C_5H_5+OH$	1.81E+13	.0	3080.0
53.	$C_5H_6+C_2H_3=C_5H_5+C_2H_4$	6.00E+12	.0	.0
54.	$C_5H_6+C_4H_5=C_5H_5+C_4H_6$	6.00E+12	.0	.0
55.	$C_5H_6+C_6H_5O=C_5H_5+C_6H_5OH$	3.16E+11	.0	8000.0
56.	$C_5H_5O=C_4H_5+CO$	2.51E+11	.0	43900.0
57.	$C_5H_4OH=C_5H_4O+H$	2.10E+13	.0	48000.0
58.	$C_5H_4O=CO+C_2H_2+C_2H_2$	1.00E+15	.0	78000.0
59.	$C_4H_5=C_2H_2+C_2H_3$	3.98E+11	.7	42260.0
60.	$C_4H_5+M=C_4H_4+H+M$	2.98E+33	-5.0	44320.0
61.	$C_4H_5+O_2=C_4H_4+H_2O$	1.20E+11	.0	.0
62.	$C_2H_3+M=C_2H_2+H+M$	2.98E+33	-5.0	44320.0
63.	$C_2H_3+O_2=C_2H_2+H_2O$	1.20E+11	.0	.0
64.	$C_2H_2+O=HCCO+H$	5.80E+06	2.1	1562.0
65.	$C_2H_2+O=CH_2+CO$	1.40E+06	2.1	1562.0
66.	$CH_2+O_2=H+OH+CO$	1.13E+13	.0	.0
67.	$CH_2+O_2=CO+H_2O$	4.82E+12	.0	.0
68.	$HCCO+O_2=OH+CO+CO$	1.46E+12	.0	2500.0
69.	$H+O_2=O+OH$	1.91E+14	.0	16440.0
70.	$O+H_2=H+OH$	5.13E+04	2.7	6290.0
71.	$H_2+OH=H_2O+H$	2.14E+08	1.5	3430.0
72.	$OH+OH=O+H_2O$	1.23E+04	2.6	-1878.0
73.	$H_2+M=H+H+M$	4.57E+19	-1.4	104400.0
74.	$O+O+M=O_2+M$	6.17E+15	-.5	.0
75.	$O+H+M=OH+M$	4.68E+18	-1.0	.0
76.	$H+OH+M=H_2O+M$	2.24E+22	-2.0	.0
77.	$H+O_2+M=H_2O_2+M$	6.76E+19	-1.4	.0
78.	$H+H_2O_2=H_2+O_2$	6.61E+13	.0	2130.0
79.	$H+H_2O_2=OH+OH$	1.70E+14	.0	870.0
80.	$H_2O_2+O=O_2+OH$	1.74E+13	.0	-400.0
81.	$H_2O_2+OH=H_2O+O_2$	1.44E+16	-1.0	.0
82.	$H_2O_2+H_2O_2=H_2O_2+O_2$	3.02E+12	.0	1390.0
83.	$H_2O_2+M=OH+OH+M$	1.20E+17	.0	45500.0
84.	$H_2O_2+H=H_2O+OH$	1.00E+13	.0	3590.0
85.	$H_2O_2+H=H_2O+H_2$	4.97E+13	.0	7950.0
86.	$H_2O_2+O=OH+H_2O$	9.55E+06	2.0	3970.0
87.	$H_2O_2+OH=H_2O+H_2O_2$	7.08E+12	.0	1430.0
88.	$CO+O+M=CO_2+M$	2.51E+13	.0	-4540.0
89.	$CO+O_2=CO_2+O$	2.51E+12	.0	47690.0
90.	$CO+OH=CO_2+H$	1.50E+07	1.3	-765.0
91.	$CO+H_2O_2=CO_2+OH$	6.03E+13	.0	22950.0
92.	$HCO+M=H+CO+M$	1.86E+17	-1.0	17000.0
93.	$HCO+O_2=CO+H_2O$	4.17E+12	.0	.0
94.	$HCO+H=CO+H_2$	7.24E+13	.0	.0
95.	$HCO+O=CO+OH$	3.02E+13	.0	.0
96.	$HCO+OH=CO+H_2O$	3.02E+13	.0	.0
97.	$C_6H_5CH_2+H=C_6H_5CH_3$	1.91E+14	.0	16440.0
98.	$C_6H_5CH_3=C_6H_5+CH_3$	1.40E+16	.0	99800.0

99.	$C_6H_5CH_3+O_2=C_6H_5CH_2+HO_2$	3.00E+14	.0	41400.0
100.	$C_6H_5CH_3+OH=C_6H_5CH_2+H_2O$	1.26E+13	.0	2583.0
101.	$C_6H_5CH_3+H=C_6H_5CH_2+H_2$	1.20E+14	.0	8235.0
102.	$C_6H_5CH_3+H=C_6H_6+CH_3$	1.20E+13	.0	5148.0
103.	$C_6H_5CH_3+O=OC_6H_4CH_3+H$	1.63E+13	.0	3418.0
104.	$CH_3+C_6H_5CH_3=CH_4+C_6H_5CH_2$	3.16E+11	.0	9500.0
105.	$C_6H_5+C_6H_5CH_3=C_6H_6+C_6H_5CH_2$	2.10E+12	.0	4400.0
106.	$C_6H_5OH+C_6H_5CH_2=C_6H_5O+C_6H_5CH_3$	1.05E+11	.0	9500.0
107.	$HOC_6H_4CH_3+C_6H_5CH_2=OC_6H_4CH_3+C_6H_5CH_3$	1.05E+11	.0	9500.0
108.	$C_6H_5CH_2+O=C_6H_5CHO+H$	2.50E+14	.0	.0
109.	$C_6H_5CH_2+O=C_6H_5+CH_2O$	8.00E+13	.0	.0
110.	$C_6H_5CH_2+HO_2=C_6H_5CHO+H+OH$	2.50E+14	.0	.0
111.	$C_6H_5CH_2+HO_2=C_6H_5+CH_2O+OH$	8.00E+13	.0	.0
112.	$C_6H_5CH_2+C_6H_5CH_2=BIENZYL$	2.51E+11	.4	.0
113.	$C_6H_5C_2H_5=C_6H_5CH_2+CH_3$	2.00E+15	.0	72700.0
114.	$C_6H_5CH_2+OH=C_6H_5CH_2OH$	6.00E+13	.0	.0
115.	$C_6H_5CH_2OH+O_2=C_6H_5CHO+HO_2+H$	2.00E+14	.0	41400.0
116.	$C_6H_5CH_2OH+OH=C_6H_5CHO+H_2O+H$	8.43E+12	.0	2583.0
117.	$C_6H_5CH_2OH+H=C_6H_5CHO+H_2+H$	8.00E+13	.0	8235.0
118.	$C_6H_5CH_2OH+H=C_6H_6+CH_2OH$	1.20E+13	.0	5148.0
119.	$C_6H_5CH_2OH+C_6H_5CH_2=C_6H_5CHO+C_6H_5CH_3+H$	2.11E+11	.0	9500.0
120.	$C_6H_5CH_2OH+C_6H_5=C_6H_5CHO+C_6H_6+H$	1.40E+12	.0	4400.0
121.	$C_6H_5CHO+O_2=C_6H_5CO+HO_2$	1.02E+13	.0	38950.0
122.	$C_6H_5CHO+OH=C_6H_5CO+H_2O$	1.71E+09	1.2	-447.0
123.	$C_6H_5CHO+H=C_6H_5CO+H_2$	5.00E+13	.0	4928.0
124.	$C_6H_5CHO+H=C_6H_6+HCO$	1.20E+13	.0	5148.0
125.	$C_6H_5CHO+O=C_6H_5CO+OH$	9.04E+12	.0	3080.0
126.	$C_6H_5CH_2+C_6H_5CHO=C_6H_5CH_3+C_6H_5CO$	2.77E+03	2.8	5773.0
127.	$CH_3+C_6H_5CHO=CH_4+C_6H_5CO$	2.77E+03	2.8	5773.0
128.	$C_6H_5+C_6H_5CHO=C_6H_6+C_6H_5CO$	7.01E+11	.0	4400.0
129.	$C_6H_5C_2H_5+OH=C_6H_5C_2H_3+H_2O+H$	8.43E+12	.0	2583.0
130.	$C_6H_5C_2H_5+H=C_6H_5C_2H_3+H_2+H$	8.00E+13	.0	8235.0
131.	$C_6H_5C_2H_5+O_2=C_6H_5C_2H_3+HO_2+H$	2.00E+14	.0	41400.0
132.	$OC_6H_4CH_3+H=HOC_6H_4CH_3$	2.50E+14	.0	.0
133.	$OC_6H_4CH_3=C_6H_6+H+CO$	2.51E+11	.0	43900.0
134.	$HOC_6H_4CH_3+OH=OC_6H_4CH_3+H_2O$	6.00E+12	.0	.0
135.	$HOC_6H_4CH_3+H=OC_6H_4CH_3+H_2$	1.15E+14	.0	12400.0
136.	$HOC_6H_4CH_3+H=C_6H_5CH_3+OH$	2.21E+13	.0	7910.0
137.	$HOC_6H_4CH_3+H=C_6H_5OH+CH_3$	1.20E+13	.0	5148.0
138.	$C_6H_5CO=C_6H_5+CO$	3.98E+14	.0	29400.0
139.	$CH_4=CH_3+H$	6.14E+14	.0	103800.0
140.	$CH_4+H=CH_3+H_2$	5.47E+07	2.0	11210.0
141.	$CH_4+OH=CH_3+H_2O$	5.72E+06	2.0	2639.0
142.	$CH_4+O=CH_3+OH$	6.93E+08	1.6	8484.0
143.	$CH_4+HO_2=CH_3+H_2O_2$	1.81E+11	.0	18580.0
144.	$CH_3+HO_2=CH_3O+OH$	2.00E+13	.0	1076.0
145.	$CH_3+OH=CH_2OH+H$	1.09E+11	.4	-708.0
146.	$CH_3+O=CH_2O+H$	8.43E+13	.0	.0
147.	$CH_3+O_2=CH_3O+O$	1.99E+18	-1.6	29230.0
148.	$HCO+CH_3=CH_4+CO$	1.20E+14	.0	.0
149.	$CH_3+HO_2=CH_4+O_2$	3.61E+12	.0	.0
150.	$CH_3O+M=CH_2O+H+M$	9.37E+24	-2.7	30590.0
151.	$CH_3O+O_2=CH_2O+HO_2$	6.30E+10	.0	2600.0
152.	$CH_2OH+O_2=CH_2O+HO_2$	2.41E+14	.0	5000.0
153.	$CH_2OH+M=CH_2O+H+M$	1.67E+24	-2.5	34190.0
154.	$CH_2O+OH=HCO+H_2O$	3.43E+09	1.2	-447.0
155.	$CH_2O+O=HCO+OH$	1.81E+13	.0	3080.0
156.	$CH_2O+H=HCO+H_2$	1.00E+14	.0	4928.0
157.	$CH_2O+HO_2=HCO+H_2O_2$	1.99E+12	.0	11660.0
158.	$CH_2O+CH_3=HCO+CH_4$	5.54E+03	2.8	5863.0

NOTE: A units mole-cm-sec-K, B units cal/mole

D. REALISATION D'UN LOGICIEL DE COMBUSTION

D- REALISATION D'UN LOGICIEL DE COMBUSTION

CALCUL DES CARACTERISTIQUES DE COMBUSTION D' UN COMBUSTIBLE PUR OU EN MELANGE

Un logiciel, écrit en Turbo-Pascal version 6, a été développé dans le but de calculer ou d'estimer pour un composé combustible (gazeux, liquide ou solide) pur ou en mélange les caractéristiques de combustion suivantes :

- * les caractéristiques de combustion neutre,
- * les caractéristiques de combustion réelle,
- * la température de flamme adiabatique dans l'air.
- * les pouvoirs calorifiques inférieur et supérieur du composé à traiter,

I- PRINCIPE ET LIMITATIONS DES CALCULS

I.1- Caractéristiques de combustion neutre

La combustion neutre d'un composé combustible correspond à une combustion idéale, c'est-à-dire complète sans excès ni défaut d'air. Les fumées libérées par la combustion neutre d'un composé combustible quelconque constitué des cinq éléments principaux C, H, O, S et N ne contiennent en principe que de la vapeur d'eau (H_2O), du dioxyde de carbone (CO_2), du dioxyde de soufre (SO_2) et du diazote (N_2). Il s'agit en fait d'une approximation négligeant l'intervention des équilibres de dissociation thermique des produits finaux formés et la formation des oxydes d'azote. Cette approche est suffisante pour estimer les caractéristiques de combustion pratique du composé sur le plan énergétique.

Les caractéristiques de combustion neutre d'un composé combustible quelconque exige la connaissance de la composition élémentaire du combustible solide ou liquide et, celle des pourcentages volumiques et de la nature des différents gaz entrant dans la composition du combustible gazeux. Le programme prend en compte ces deux alternatives.

Les caractéristiques de combustion neutre à calculer sont :

* le **pouvoir comburivore V_a** . Il représente le volume d'air sec nécessaire pour brûler totalement 1 kg de combustible solide ou liquide, ou 1 m³ de combustible gazeux.. Il s'exprime donc en m³ d'air sec par kg de combustible liquide ou solide ou, par m³ de combustible gazeux.

* le **pouvoir fumigène sur fumées sèches V_f** , définissant le volume des fumées sèches libérées par la combustion complète de 1 kg de combustible solide ou liquide ou de 1 m³ de combustible gazeux. Il s'exprime donc en m³ de fumées sèches par kg de combustible solide ou liquide ou, par m³ de combustible gazeux.

* le **pouvoir fumigène sur fumées humides V_f** correspondant au volume des fumées humides libérées par la combustion complète de 1 kg de combustible solide ou liquide ou de 1 m³ de combustible gazeux. Il s'exprime donc en m³ de fumées humides par kg de combustible solide ou liquide ou, par m³ de combustible gazeux.

* la **teneur γ'_o % en CO_2** exprimant le pourcentage de CO_2 dans les fumées sèches.

Ces quatre grandeurs sont calculables a priori à partir de composition du combustible. Leur connaissance permet de caractériser sur le plan pratique la combustion complète de tout composé combustible sans préjuger du choix de la technique utilisée pour les détruire.

I.2- Caractéristiques de combustion réelle.

En pratique, la combustion réelle d'un combustible quelconque s'effectue rarement dans des conditions idéales. Selon la technique employée et les proportions relatives locales du combustible et du comburant (en général, l'air) mises en jeu, la combustion peut être :

- * complète avec ou sans excès d'air (combustion oxydante),
- * incomplète avec défaut d'air (combustion réductrice),
- * incomplète avec excès d'air (combustion oxydo-réductrice).

Ces différents types de combustion se caractérisent par :

- * un **volume d'air total V_A** utilisé exprimé en m^3 d'air sec par kg de combustible liquide ou solide ou, par m^3 de combustible gazeux,
- * un **volume réel des fumées sèches V_F** exprimé en m^3 de fumées sèches par kg de combustible solide ou liquide ou, par m^3 de combustible gazeux..
- * un **volume réel des fumées humides V_F'** exprimé en m^3 de fumées sèches par kg de combustible solide ou liquide ou, par m^3 de combustible gazeux..
- * une **teneur γ' % en CO_2** exprimant le pourcentage de CO_2 dans les fumées sèches. Cette teneur permet de caractériser le type de combustion réalisé.

I.3-Température de flamme adiabatique dans l'air

Le calcul de la température de flamme adiabatique suppose que toute la chaleur libérée par la réaction de combustion soit utilisée pour porter les gaz brûlés à la température T_f recherchée. Sa valeur correspond à une valeur limite supérieure de la température attendue dans le foyer. La température de flamme adiabatique dépendant de la composition des gaz et réciproquement, un calcul itératif est habituellement nécessaire pour tenir compte des déplacements éventuels des équilibres de dissociation thermique des produits de combustion. Dans le cas des réactions de combustion conduites avec l'air comme comburant (cas généralement utilisé en pratique), on constate que le diazote de l'air - constituant largement majoritaire du milieu réactif- abaisse considérablement la température des flammes adiabatiques réalisées dans ces conditions. Le déplacement des équilibres de dissociation devient alors négligeable, ce qui autorise une simplification extrême du calcul de la température de flamme conduisant à une valeur approchée de température légèrement supérieure à celle obtenue par le calcul plus rigoureux . L'écart entre les deux valeurs ne dépassent généralement pas les 5%.

La valeur de la température de flamme adiabatique du composé combustible dans l'air est calculée à partir de l'expression suivante :

$$T_f = T_0 + \Delta H_r / \sum b_j C_p(B_j)$$

où T_0 représente la température initiale du combustible, ΔH_r l'enthalpie de la réaction (chaleur de réaction à pression constante) et, $\sum b_j C_p(B_j)$ la somme des capacités calorifiques moyennes à pression constante C_p des produits de combustion B_j pondérées des coefficients stoechiométriques de la réaction.

1.4- Calcul des pouvoirs calorifiques à pression constante

Par définition, le pouvoir calorifique d'un combustible quelconque représente la chaleur de combustion complète de ce combustible dans les conditions opératoires utilisées, rapportée à l'unité de masse pour les combustibles solides et liquides ou à l'unité de volume pour les combustibles gazeux. En pratique, la combustion étant généralement réalisée à pression atmosphérique, on s'intéressera plus particulièrement aux pouvoirs calorifiques définis à pression constante. On sait également qu'il existe deux grands types de pouvoir calorifique : le **pouvoir calorifique inférieur (Pci ou I)** défini pour une combustion dans laquelle l'eau reste à l'état vapeur, et le **pouvoir calorifique supérieur (Pcs ou P)** prenant en compte la chaleur de condensation de la vapeur d'eau libérée (chaudière à condensation).

Pour les combustibles gazeux, le pouvoir calorifique inférieur à pression constante $(Pci)_p$ peut être directement calculé à partir de l'enthalpie de la réaction de combustion complète exprimée en J/mol. et du volume molaire V_M exprimé en m^3/mol :

$$(Pci)_p = \Delta H_r / V_M$$

Le pouvoir calorifique supérieur $(Pcs)_p$ correspondant sera déduit du $(Pci)_p$ en tenant compte de la chaleur de condensation de toute la vapeur d'eau libérée par la combustion.

$$(Pcs)_p = (Pci)_p + (2495 \times V_{H_2O} \times 18) / V_M \quad \text{en kJ/m}^3 \text{ de combustible à } 0^\circ \text{ C}$$

$$(Pcs)_p = (Pci)_p + (2443 \times V_{H_2O} \times 18) / V_M \quad \text{en kJ/m}^3 \text{ de combustible à } 25^\circ \text{ C}$$

Pour le calcul du Pcs à 25°C , une correction de température est appliquée au volume molaire V_M

$$V_M = 22.4 \times (273 + T) / 273 \quad \text{où } T \text{ est la température en } ^\circ \text{C}$$

Le problème est plus complexe pour les combustibles solides et liquides. Leur masse molaire moyenne n'étant généralement pas connue, leurs pouvoirs calorifiques sont soit mesurés expérimentalement soit estimés à partir de formules empiriques obtenues en établissant des corrélations entre la composition élémentaire du combustible et le pouvoir calorifique correspondant.

Pour les **combustibles solides**, les pouvoirs calorifiques supérieurs à volume constant peuvent être estimés à partir de la **formule de Boie** (élaborée pour des charbons), :

$$(Pcs)_v = 84 * C \% + 277.65 * H \% - 26.5 * O \% + 25 * S \% + 15 * N \% \quad \text{en kcal/kg}$$

Pour les **combustibles liquides (fiouls)**, les pouvoirs calorifiques inférieurs à volume constant peuvent être estimés en utilisant la **formule de Cragoe** simplifiée :

$$(Pci)_v = 55.5 - 14.4 * \rho - 0.32 * S \% \quad \text{en MJ/kg}$$

ρ représentant la masse volumique du fioul.

Comme précédemment, il est possible de convertir un Pci en Pcs et réciproquement sachant que :

$$Pcs = Pci + 2443 \times w \quad \text{en kJ/kg de combustible à } 25^\circ \text{ C}$$

$$P_{cs} = P_{ci} + 2495 \times w \quad \text{en kJ/kg de combustible} \quad \text{à } 0^\circ \text{C}$$

où w représente la masse totale de vapeur d'eau libérée par la combustion du combustible.

Il est évident que l'emploi de ces formules est d'autant plus justifié que la nature du combustible étudié est proche de ceux qui ont servi à leur élaboration.

II- Exemples d'utilisation

Le premier exemple est exécuté avec les données d'un fioul domestique ayant la composition suivante :

$$\begin{array}{lll} C\% = 84.3 & H\% = 12.4 & N\% = 0.8 \\ O\% = 2 & S\% = 0.5 & \end{array}$$

Il indique les démarches à suivre pour étudier le combustible et propose les écrans auxquels l'utilisateur est confronté. Ce dernier vérifiera ainsi qu'il revient bien au menu général, après chaque étape du programme, pour appeler l'étape suivante.

A noter que nous ne proposons ici que quelques étapes du programme. Nous avons jugé que celui-ci était assez explicite pour un utilisateur néophyte en la matière. Nous observons des résultats, pour les combustions neutre et réelle très conformes à ceux calculés sans l'aide du logiciel. Pour la combustion effectivement réalisée, nous avons pris l'exemple du cas où nous ne savions pas si nous étions en excès d'air : nous avons pris le couple $CO_2 = 14.1\%$ et $O_2 = 2\%$.

Le deuxième exemple concerne un charbon d'Afrique du Sud. L'utilisateur peut voir encore une fois comment on entre la composition élémentaire du combustible, mais cette fois dans le cas d'un solide. Nous n'avons réalisé que l'analyse sur combustible pur. Là encore, les résultats sont corrects, la combustion réelle est traitée avec une valeur de teneur en CO_2 de 12.7% (pour déterminer l'excès d'air). On peut également estimer les valeurs des pouvoirs calorifiques inférieur et supérieur à pression constante.

Le troisième exemple est un gaz de cokerie produit en Lorraine. L'opérateur aura ainsi vu tous les cas de combustibles traités dans notre programme. Au moment de rentrer les pourcentages volumiques des gaz, l'opérateur peut modifier une valeur. Nous n'avons pas jugé nécessaire d'imprimer les écrans correspondants, ceux-ci s'obtenant très facilement en suivant la procédure indiquée par les instructions du programme. Les résultats obtenus (y compris un calcul de température de flamme adiabatique) sont généralement très probants.

Enfin, nous proposons le menu correspondant au travail avec la table de données. Celui-ci est affiché lorsque l'utilisateur effectue le choix 6 du menu général et indique toutes les options possibles d'utilisation de cette table de données.

Exemple I :
fioul domestique

MENU GENERAL

1. Choix du type de combustible
2. Caractéristiques de combustion neutre
3. Caractéristiques de combustion réelle
4. Calcul de la température de flamme adiabatique
5. Calcul des pouvoirs calorifiques
6. Récapitulation des résultats
7. Fin

Votre option : 1

CHOIX DU COMBUSTIBLE

1. Liquide
2. Solide
3. Gaz

Entrez la nature du combustible (1, 2 ou 3) : 1

MENU GENERAL

1. Choix du type de combustible
2. Caractéristiques de combustion neutre
3. Caractéristiques de combustion réelle
4. Calcul de la température de flamme adiabatique
5. Calcul des pouvoirs calorifiques
6. Récapitulation des résultats
7. Fin

Votre option : 2

CARACTERISTIQUES DE COMBUSTION NEUTRE

1. Analyse sur combustible pur
2. Analyse sur combustible brut
3. Quitter

Votre option : 1

Veillez entrer la température à laquelle vous travaillez (° C) : 0

Afin de connaître la composition élémentaire

donner le % massique de Carbone : 84.3

% massique de H : 12.4

% massique de O : 2

% massique de S : 0.5

% massique de N : 0.8

1. Modification

2. Validation

Votre option : 2

Vos valeurs sont les suivantes :

% massique de Carbone : 84.30 %

% massique de H : 12.40 %

% massique de O : 2.00 %

% massique de S : 0.50 %

% massique de N : 0.80 %

O.K. Valeurs enregistrées

COMBUSTIBLES LIQUIDES ET SOLIDES**ANALYSE ELEMENTAIRE SUR PUR**

Pouvoir comburivore V_a : 10.75 m³/kg de combustible

Pouvoir fumigène sur fumées sèches $V_{f'}$: 10.07 m³/kg de combustible

sur fumées humides V_f : 11.46 m³/kg de combustible

Teneur en CO₂ : 15.62 %

Masse totale de vapeur d'eau libérée par la combustion :
1.12 kg d'eau/kg de combustible

Masse volumique des fumées sèches : 1.39 kg/m³

CARACTERISTIQUES DE COMBUSTION NEUTRE

1. Analyse sur combustible pur
2. Analyse sur combustible brut
3. Quitter

Votre option : 3

MENU GENERAL

1. Choix du type de combustible
2. Caractéristiques de combustion neutre
3. Caractéristiques de combustion réelle
4. Calcul de la température de flamme adiabatique
5. Calcul des pouvoirs calorifiques
6. Récapitulation des résultats
7. Fin

Votre option : 3

CARACTERISTIQUES DE LA COMBUSTION REALISEE

Dans la plupart des cas, on analyse les fumées pour déterminer si la combustion est en excès ou défaut d'air. Dans ce cas, il est nécessaire de connaître au moins deux des trois teneurs suivantes : pourcentage en CO_2 , O_2 et CO .

Cependant, il se peut que l'on sache à l'avance que la combustion est en excès d'air. Dans ce cas, il suffit de connaître soit la teneur en CO_2 , soit celle en O_2 .

1. Vous êtes en excès d'air
2. Vous ne savez pas

Votre option : 2

couple n° 1 : % en CO₂ et CO

n° 2 : % en CO₂ et O₂

n° 3 : % en CO et O₂

Veillez entrer le numéro correspondant au couple retenu pour le calcul des caractéristiques de la combustion réalisée : 2

Valeur de la teneur en CO₂ des fumées : 14.1

Valeur de la teneur en O₂ des fumées : 2

La valeur de la teneur en CO est : 0.03 %

L'excès d'air est : 9.89 %

Le volume d'air utilisé est VA : 11.81 m³/kg

Le volume des fumées sèches est VF' : 11.14 m³/kg

humides est VF : 12.52 m³/kg

La masse des fumées humides est : 16.21 kg/m³

La masse volumique des fumées humides est : 1.29 kg/m³

Exemple II : **MENU GENERAL**
solide : charbon d'Afrique du Sud

1. Choix du type de combustible
2. Caractéristiques de combustion neutre
3. Caractéristiques de combustion réelle
4. Calcul de la température de flamme adiabatique
5. Calcul des pouvoirs calorifiques
6. Récapitulation des résultats
7. Fin

Votre option : 1

CHOIX DU COMBUSTIBLE

1. Liquide
2. Solide
3. Gaz

Entrez la nature du combustible (1, 2 ou 3) : 2

MENU GENERAL

1. Choix du type de combustible
2. Caractéristiques de combustion neutre
3. Caractéristiques de combustion réelle
4. Calcul de la température de flamme adiabatique
5. Calcul des pouvoirs calorifiques
6. Récapitulation des résultats
7. Fin

Votre option : 2

CARACTERISTIQUES DE COMBUSTION NEUTRE

1. Analyse sur combustible pur
2. Analyse sur combustible brut
3. Quitter

Votre option : 1

Veillez entrer la température à laquelle vous travaillez (° C) : 25

Afin de connaître la composition élémentaire

donner le % massique de Carbone : 69.96

% massique de H : 4.08

% massique de O : 8.53

% massique de S : 0.97

% massique de N : 1.65

1. Modification

2. Validation

Votre option : 2

Vos valeurs sont les suivantes :

% massique de Carbone : 69.96 %

% massique de H : 4.08 %

% massique de O : 8.53 %

% massique de S : 0.97 %

% massique de N : 1.65 %

O.K. Valeurs enregistrées

COMBUSTIBLES LIQUIDES ET SOLIDES**ANALYSE ELEMENTAIRE SUR PUR**

Pouvoir comburivore V_a : 7.70 m³/kg de combustible

Pouvoir fumigène sur fumées sèches $V_{f'}$: 7.53 m³/kg de combustible

sur fumées humides V_f : 8.03 m³/kg de combustible

Teneur en CO₂ : 18.93 %

Masse totale de vapeur d'eau libérée par la combustion :
0.37 kg d'eau/kg de combustible

Masse volumique des fumées sèches : 1.30 kg/m³

CARACTERISTIQUES DE COMBUSTION NEUTRE

1. Analyse sur combustible pur
2. Analyse sur combustible brut
3. Quitter

Votre option : 3

MENU GENERAL

1. Choix du type de combustible
 2. Caractéristiques de combustion neutre
 3. Caractéristiques de combustion réelle
 4. Calcul de la température de flamme adiabatique
 5. Calcul des pouvoirs calorifiques
 6. Récapitulation des résultats
 7. Fin

Votre option : 3

CARACTERISTIQUES DE LA COMBUSTION REALISEE

Dans la plupart des cas, on analyse les fumées pour déterminer si la combustion est en excès ou défaut d'air. Dans ce cas, il est nécessaire de connaître au moins deux des trois teneurs suivantes : pourcentage en CO_2 , O_2 et CO .

Cependant, il se peut que l'on sache à l'avance que la combustion est en excès d'air. Dans ce cas, il suffit de connaître soit la teneur en CO_2 , soit celle en O_2 .

1. Vous êtes en excès d'air
 2. Vous ne savez pas

Votre option : 1

De quelle donnée disposez-vous (CO_2 ou O_2) ?

1. CO_2

2. O_2

Votre option : 1

Entrez la valeur du % de CO_2 : 12.7

L'excès d'air est : 48.02 %

Le volume d'air utilisé est V_A : 11.39 m^3/kg

Le volume des fumées sèches est $V_{F'}$: 11.22 m^3/kg

humides est V_F : 11.72 m^3/kg

La masse des fumées humides est : 14.29 kg/kg

La masse volumique des fumées humides est : 1.22 kg/m^3

MENU GENERAL

1. Choix du type de combustible
 2. Caractéristiques de combustion neutre
 3. Caractéristiques de combustion réelle
 4. Calcul de la température de flamme adiabatique
 5. Calcul des pouvoirs calorifiques
 6. Récapitulation des résultats
 7. Fin
- Votre option : 5

CALCUL DES POUVOIRS CALORIFIQUES

Veillez entrer la teneur totale en eau du combustible : 0

La formule de Boie donne une estimation du Pcs de : 28600,456 kJ/kg.

On en déduit le Pci : 27703.386 kJ/kg

MENU GENERAL

1. Choix du type de combustible
 2. Caractéristiques de combustion neutre
 3. Caractéristiques de combustion réelle
 4. Calcul de la température de flamme adiabatique
 5. Calcul des pouvoirs calorifiques
 6. Récapitulation des résultats
 7. Fin

Votre option : 1

CHOIX DU COMBUSTIBLE

1. Liquide
 2. Solide
 3. Gaz

Entrez la nature du combustible (1, 2 ou 3) : 3

MENU GENERAL

1. Choix du type de combustible
 2. Caractéristiques de combustion neutre
 3. Caractéristiques de combustion réelle
 4. Calcul de la température de flamme adiabatique
 5. Calcul des pouvoirs calorifiques
 6. Récapitulation des résultats
 7. Fin

Votre option : 2

Veillez entrer la température à laquelle vous travaillez (° C) : 25

Afin de connaître la composition élémentaire du gaz étudié entrez le pourcentage volumique (zéro quand il n'existe pas)

de CO ₂ : 3.2	de C ₂ H ₄ : 2
de CO : 9	de C ₂ H ₆ : 1.2
de O ₂ : 0	de C ₃ H ₆ : 0
de H ₂ : 50.2	de c-C ₃ H ₆ : 0
	de C ₃ H ₈ : 0
de N ₂ : 9.5	de C ₄ H ₈ : 0
de H ₂ O vapeur : 0	de i-C ₄ H ₁₀ : 0
	de n-C ₄ H ₁₀ : 0
de CH ₄ : 24.9	de C ₅ H ₁₀ : 0

1. Modification

2. Validation

Votre option : 2

Vos valeurs sont les suivantes :

% de CO ₂ : 3.20	% de C ₂ H ₄ : 2.00
% de CO : 9.00	% de C ₂ H ₆ : 1.20
% de O ₂ : 0.00	% de C ₃ H ₆ : 0.00
	% de c-C ₃ H ₆ : 0.00
% de H ₂ : 50.20	% de C ₃ H ₈ : 0.00
% de N ₂ : 9.50	% de C ₄ H ₈ : 0.00
% de H ₂ O : 0.00	% de i-C ₄ H ₁₀ : 0.00
	% de n-C ₄ H ₁₀ : 0.00
% de CH ₄ : 24.90	% de C ₅ H ₁₀ : 0.00

O.K. Valeurs enregistrées

COMBUSTIBLES GAZEUX

Pouvoir comburivore V_a : 4.26 m³/kg de combustible

Pouvoir fumigène sur fumées sèches $V_{f'}$: 3.90 m³/kg de combustible

sur fumées humides V_f : 4.97 m³/kg de combustible

Teneur en CO₂ : 10.34 %

Masse totale de vapeur d'eau libérée par la combustion :
0.79 kg d'eau/kg de combustible

Masse volumique des fumées sèches : 1.20 kg/m³

MENU GENERAL

1. Choix du type de combustible
2. Caractéristiques de combustion neutre
3. Caractéristiques de combustion réelle
4. Calcul de la température de flamme adiabatique
5. Calcul des pouvoirs calorifiques
6. Récapitulation des résultats
7. Fin

Votre option : 5

CALCUL DES POUVOIRS CALORIFIQUES

Veillez entrer la teneur totale en eau du combustible : 0

Le pci est de : 17.717 MJ/m³

Le pcs est de : 19.653 MJ/m³

MENU GENERAL

1. Choix du type de combustible

2. Caractéristiques de combustion neutre

3. Caractéristiques de combustion réelle

4. Calcul de la température de flamme adiabatique

5. Calcul des pouvoirs calorifiques

6. Récapitulation des résultats

7. Fin

Votre option : 4

La température de flamme adiabatique dans l'air est : 2446.629 K

MENU GENERAL

1. Choix du type de combustible

2. Caractéristiques de combustion neutre

3. Caractéristiques de combustion réelle

4. Calcul de la température de flamme adiabatique

5. Calcul des pouvoirs calorifiques

6. Récapitulation des résultats

7. Fin

Votre option : 7

III- LISTING DU PROGRAMME

Vous trouverez ci-joint le listing du programme réalisé en TURBO-PASCAL version 6. Ce programme est ouvert à tout perfectionnement ultérieur. Dans une version plus élaborée, il devrait notamment comporter une banque de données facilitant certains calculs et susceptible d'être enrichie selon les intérêts de l'utilisateur.

```
{*****}
```

CONVENTION DE RECHERCHE N° 946213
RECORD/LC3

Logiciel permettant le calcul des
caractéristiques de combustion de
combustibles solides, liquides ou
gazeux.

avec le concours de Stéphane GUILLEMAUT
 Gregory LIBERT
 Geoffrey LRPERS 1996

```
*****}
```

```
program LEGUIBERT;
```

```
uses crt,graph;
```

```
type  
  nom_esp=string;
```

```
var option,nature,analyse,x1,y1,temp,choiex,co2ouo2 : integer;  
  GraphPilote, GraphMode ,graphdriver: INTEGRR;  
  w,ma,B,K,I,Pcs,Pci,C,H,O,S,N,CO2,CO,O2,Va,Vfp,Vf,gamap0,rofp,mfp,mf,pcs2,cor:real;  
  rau,vmol,Vn2,R,Qs,Qco,Qi,Qg,Qc,rof,A,ts,ta,tc,vf2,vfp2,Va2,ex,vh2o,d,x,y:real;  
  somme,Vh2og,h2og,Vco2,co2g,cog,o2g,h2,ch4,c2h4,c2h6,c3h6,c3h8,c4h8,i_c4h10,n2:real;  
  tempf,c_c3h6,n_c4h10,dhr,c5h10,gamap:real;  
  pathtodriver,cc,bgi:string;  
  choixdo,choix2,modif,modival2,modif2,errorcode:integer;  
  ouinon,ouinon2,modival,cob:char;  
  varesp,esp_rech :string;  
  nom_externe:string[12];  
  choix:char;  
  choicp,i1,j,choixdonne,choix1,xdonne:integer;  
  compt,nbpage:longint;
```

```
{*****}
```

Procédures se rapportant au programme général.

```
*****}
```

```
procedure afficherMenu;    { procédure d'affichage du menu général }
```

```
begin  
  clrscr;  
  textbackground(1);  
  textcolor(14);gotoxy(30,2);write('MENU GENERAL');  
  textcolor(14);gotoxy(20,6);write('1-Choix du type de combustible');  
  gotoxy(23,8);write('2-Caractéristiques de combustion neutre');  
  gotoxy(26,10);write('3-Caractéristiques de combustion réelle');  
  gotoxy(29,12);write('4-Calcul de la température de flamme adiabatique');  
  gotoxy(32,14);write('5-Calcul des pouvoirs calorifiques');  
  gotoxy(35,16);write('6-Récapitulation des résultats');
```

```
gotoxy(38,18);write('7-Fin');
end;
```

```
{*****}
```

```
procedure Calcul; { procédure de calcul des caractéristiques
de combustion du combustible }
```

```
begin
```

```
Vmol:=22.4*(temp+273)/273;
```

```
if (nature=1) or (nature=2) then
```

```
begin
```

```
Va:=(4.76*vmol/100)*(C/12+H/4+S/32-O/32);
```

```
ma:=(4.76/100)*(C/12+H/4+S/32-O/32)*(3.76*28+32)/4.76;
```

```
Vfp:=0.79*Va+(vmol/100)*(c/12+s/32+n/28);
```

```
Vf:=Vfp+(vmol/100)*(h/2+e/18);
```

```
w:=9*h/100+e/100;
```

```
gamap0:=vmol*c/(12*Vfp);
```

```
mfp:=0.79*ma+(C*44/12+S*2+n)/100;
```

```
rofp:=mfp/vfp;
```

```
writeln;
```

```
textcolor(12);
```

```
writeln(' RESULTATS');
```

```
writeln;
```

```
textcolor(15);
```

```
writeln(' Pouvoir comburivore Va :',Va:4:2,' m3/kg de combustible');
```

```
writeln;
```

```
writeln(' Pouvoir fumigène sur fumées sèches Vf':',Vfp:4:2,' m3/kg de combustible');
```

```
writeln;
```

```
writeln(' sur fumées humides Vf :',Vf:4:2,' m3/kg de combustible');
```

```
writeln;
```

```
writeln(' Teneur en CO2 :',gamap0:4:2,' %');
```

```
writeln;
```

```
writeln(' Masse totale de vapeur d',chr(39),'eau libérée par la combustion :');
```

```
writeln(' ',w:4:2,' kg d',chr(39),'eau/kg de combustible');
```

```
writeln;
```

```
writeln(' Masse volumique des fumées sèches :',rofp:5:2,' kg/m3');
```

```
readln;
```

```
end
```

```
else begin
```

```
a:=(h2/2+cog/2+2*ch4+3*c2h4+3.5*c2h6+4.5*(c3h6+c3h6)+5*c3h8+6*c4h8+6.5*(i_c4h10+n_c4h10)+7.5*c5h10);
```

```
va:=4.76*a/100;
```

```
Vco2:=(cog+ch4+2*(c2h4+c2h6)+3*(c3h6+c3h6+c3h8)+4*(c4h8+i_c4h10+n_c4h10)+5*(c5h10));
```

```
Vn2:=(3.76*(h2/2+cog/2+2*ch4+3*c2h4+3.5*c2h6+4.5*(c3h6+c3h6)+5*c3h8+6*c4h8+6.5*(i_c4h10+n_c4h10)+7.5*c5h10);
```

```
Vfp:=(Vco2+Vn2+n2+co2g+o2)/100;
```

```
VH2Og:=(H2+h2og+2*(ch4+c2h4)+3*(c2h6+c3h6+c3h6)+4*(c3h8+c4h8)+5*(i_c4h10+n_c4h10+c5h10))/100;
```

```
vf:=vfp+vh2og;
```

```
gamap0:=vco2/vfp;
```

```
w:=vh2og*18/vmol;
```

```
mfp:=(vco2*44+(vn2+n2)*28+o2*32)/(100*vmol);
```

```
textbackground(1);
```

```
rofp:=mfp/vfp;
```

```
textcolor(14);
```

```
gotoxy(30,1);
```

```
writeln(' COMBUSTIBLES GAZBUX');
```

```
writeln;
```

```
textbackground(1);
```

```
textcolor(12);
```

```
writeln(' RBSULTATS');
```

```

textcolor(15);
writeln;
writeln(' Pouvoir comburivore Va :',Va:4:2,' m3/m3 de combustible');
writeln;
writeln(' Pouvoir fumigène sur fumées sèches Vf :',Vfp:4:2,' m3/m3 de combustible');
writeln;
writeln('          sur fumées humides Vf :',vf:4:2,' m3/m3 de combustible');
writeln;
writeln(' Teneur en CO2 :',gamap0:4:2,' %' );
writeln;
writeln(' Masse totale de vapeur d',chr(39),'eau libérée par la combustion : ');
writeln(' ',w:4:2,' kg d',chr(39),'eau/m3 de combustible');
writeln;
writeln(' Masse volumique des fumées sèches :',rofp:5:2,' kg/m3');
readln;
end;
end;

{*****}

procedure modifierVal; { procédure de modification des valeurs entrées }

begin
  readln;
  clrscr;
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  gotoxy(25,2);writeln('ANALYSE SUR COMBUSTIBLE PUR');
  writeln;
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  writeln(' Vos valeurs sont les suivantes : ');
  writeln;
  writeln('          % massique de Carbone : ',c:4:2,' %');
  writeln;
  writeln('          % massique de H : ',h:4:2,' %');
  writeln;
  writeln('          % massique de O : ',o:4:2,' %');
  writeln;
  writeln('          % massique de S : ',s:4:2,' %');
  writeln;
  writeln('          % massique de N : ',n:4:2,' %');
  writeln;
  write(' Quelle valeur voulez-vous modifier ?(c,h,o,s,n) : ');
  read(modival);
  readln;
  while (modival<>'c') and (modival<>'h') and (modival<>'o') and (modival<>'s') and (modival<>'n') do
    begin
      sound(220);delay(50);sound(500);delay(50);sound(220);delay(50);nosound;
      writeln;
      write(' Option invalide, veuillez entrer votre nouveau choix : ');
      read (modival);readln;
    end;
  writeln;
  case modival of
    'c': begin
      write(' Nouvelle valeur de C% :');readln(c);end;
    'h': begin
      write(' Nouvelle valeur de H% :');readln(h);end;
  end;
end;

```

```

'o': begin
    write(' Nouvelle valeur de O% :');readln(o);end;
's': begin
    write(' Nouvelle valeur de S% :');readln(s);end;
'n': begin
    write(' Nouvelle valeur de N% :');readln(n);end;
end;
writeln;
write(' Voulez-vous rechanger une valeur ? (o/n) : ');
read(ouinon);
writeln;
readln;
while (ouinon<>'o') and (ouinon<>'n') do
begin
    sound(220);delay(50);sound(500);delay(50);sound(220);delay(50);nosound;
    writeln;
    write(' Option invalide, veuillez entrer votre nouveau choix : ');
    read (ouinon);
    readln;
end;
if ouinon='o' then begin modif:=1;
                    writeln;
                    writeln(' O.K. ! Veuillez revalider par ENTREE. ');
                    end
                    else modif:=2;
end;

{*****}

procedure combnpur; { procédure d'analyse sur combustible pur }

begin
    clrscr;
    writeln;
    textbackground(1);
    textcolor(14);
    writeln(' ANALYSE SUR COMBUSTIBLE PUR');
    textbackground(1);
    textcolor(14);
    writeln;
    write(' Veuillez entrer la température à laquelle vous travaillez (°C) : ');
    readln(temp);
    writeln;
    writeln(' Afin de connaître la composition élémentaire');
    writeln;
    writeln(' donner le % massique de Carbone : ');
    writeln;
    writeln(' % massique de H : ');
    writeln;
    writeln(' % massique de O : ');
    writeln;
    writeln(' % massique de S : ');
    writeln;
    writeln(' % massique de N : ');
    gotoxy(45,8);
    read(c);
    gotoxy(39,10);
    read(h);
    gotoxy(39,12);
    read(o);

```

```

gotoxy(39,14);
read(s);
gotoxy(39,16);
read(n);
gotoxy(55,16);
write('1-Modification');
gotoxy(57,18);
write('2-Validation');
gotoxy(57,21);
write('Votre option : ');
read(modif);
while (modif<>1) and (modif<>2) do begin
sound(220);delay(50);sound(500);delay(50);sound(220);delay(50);nosound;
gotoxy(40,24);
write('Erreur, nouvelle valeur : ');
read(modif);
end;
if modif=2
  then readln;
  repeat
    if modif=1 then modifierVal;
  until modif=2;
  clrscr;
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  gotoxy(25,2);writeln('ANALYSE SUR COMBUSTIBLE PUR');
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  writeln;
  writeln('  Vos valeurs sont les suivantes : ');
  writeln;
  writeln;
  writeln('          % massique de Carbone : ',c:4:2,' %');
  writeln;
  writeln('          % massique de H : ',h:4:2,' %');
  writeln;
  writeln('          % massique de O : ',o:4:2,' %');
  writeln;
  writeln('          % massique de S : ',s:4:2,' %');
  writeln;
  writeln('          % massique de N : ',n:4:2,' %');
  gotoxy(40,23);
  writeln('O.K. Valeurs enregistrées');
  readln;
  clrscr;
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  gotoxy(24,1);
  writeln('COMBUSTIBLES LIQUIDES ET SOLIDES');
  writeln;
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  gotoxy(20,3);
  writeln('ANALYSE ELEMENTAIRE SUR COMBUSTIBLE PUR');
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  writeln;
  writeln;
  Calcul;
end;

```

```

                                {*****}

procedure combnbrut; { procédure d'analyse sur combustible brut }

begin
  clrscr;
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  gotoxy(18,2);
  writeln('ANALYSE ELEMENTAIRE SUR COMBUSTIBLE BRUT');
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  writeln;
  writeln;
  write(' Donner la valeur de E% : ');
  readln(e);
  write(' de K% : ');
  readln(k);
  write(' de I% : ');
  readln(i);
  cor:=(100-e)*(100-k)*(100-i)/1000000;
  h:=h*cor;
  calcul;
end;

```

```

                                {*****}

procedure AfficherMenu2; { procédure d'affichage du menu
                          concernant la combustion neutre }

begin
  clrscr;
  gotoxy(25,2);
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  write('CARACTERISTIQUES DE COMBUSTION NEUTRE');
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  gotoxy(27,8);
  write('1-Analyse sur combustible pur');
  gotoxy(29,10);
  write('2-Analyse sur combustible brut');
  gotoxy(31,12);
  write('3-Quitter');
end;

```

```

                                {*****}

procedure SaisirAnalyse; { procédure lisant le choix de l'analyse
                          ( sur pur ou sur brut ) choisie par l'utilisateur}

begin
  gotoxy(40,20);write('votre option : ');
  read (analyse);
  while ((analyse<>1) and (analyse<>2) and (analyse<>3)) do
    begin
      sound(220);delay(500);sound(500);delay(500);sound(220);delay(500);nosound;
      write('Option invalide, veuillez entrer votre nouveau choix (de 1 à 3) : ');
      read (analyse);
    end;
end;

```

```
{*****}
```

```
procedure modifierVal2; { procédure de modification des valeurs
    entrées par l'utilisateur }
begin
  readln;
  clrscr;
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  gotoxy(15,2);writeln('CARACTERISTIQUES DE COMBUSTION NEUTRE');
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  writeln;
  writeln('  Vos valeurs sont les suivantes : ');
  writeln;
  writeln;
  writeln('(1) % de CO2 : ',co2g:4:2,'      (8) % de C2H4 : ',c2h4:4:2,' ');
  writeln;
  writeln('(2) % de CO : ',cog:4:2,'      (9) % de C2H6 : ',c2h6:4:2,' ');
  writeln;
  writeln('(3) % de O2 : ',o2:4:2,'      (10) % de C3H6 : ',c3h6:4:2,' ');
  writeln('      (11) % de c-C3H6 : ',c_c3h6:4:2);
  writeln('(4) % de H2 : ',h2:4:2,'      (12) % de C3H8 : ',c3h8:4:2,' ');
  writeln;
  writeln('(5) % de N2 : ',n2:4:2,'      (13) % de C4H8 : ',c4h8:4:2,' ');
  writeln;
  writeln('(6) % de H2O : ',h2og:4:2,' (14) % de i-C4H10 : ',i_c4h10:4:2,' ');
  writeln('      (15) % de n-C4H10 : ',n_c4h10:4:2);
  writeln('(7) % de CH4 : ',ch4:4:2,'      (16) % de C5H10 : ',c5h10:4:2,' ');
  writeln;
  write('  Quelle valeur voulez-vous modifier ?(1-16) : ');
  read(modival2);
  readln;
  while ((modival2<1) or (modival2>16)) do
  begin
    sound(220);delay(500);sound(500);delay(500);sound(220);delay(500);nosound;
    write('  Option invalide, veuillez entrer votre nouveau choix : ');
    read (modival2);readln;
  end;
  writeln;
  case modival2 of
    1: begin
        write('  Nouvelle valeur de CO2% :');readln(co2g);end;
    2: begin
        write('  Nouvelle valeur de CO% :');readln(cog);end;
    3: begin
        write('  Nouvelle valeur de O2% :');readln(o2);end;
    4: begin
        write('  Nouvelle valeur de H2% :');readln(h2);end;
    5: begin
        write('  Nouvelle valeur de N2% :');readln(n2);end;
    6: begin
        write('  Nouvelle valeur de H2O% :');readln(h2og);end;
    7: begin
        write('  Nouvelle valeur de CH4% :');readln(ch4);end;
    8: begin
        write('  Nouvelle valeur de C2H4% :');readln(c2h4);end;
    9: begin
        write('  Nouvelle valeur de C2H6% :');readln(c2h6);end;
```

```

10: begin
    write(' Nouvelle valeur de C3H6% ');readln(c3h6);end;
11: begin
    write(' Nouvelle valeur de c-C3H6% ');readln(c_c3h6);end;
12: begin
    write(' Nouvelle valeur de C3H8% ');readln(c3h8);end;
13: begin
    write(' Nouvelle valeur de C4H8% ');readln(c4h8);end;
14: begin
    write(' Nouvelle valeur de i-C4H10% ');readln(i_c4h10);end;
15: begin
    write(' Nouvelle valeur de n-C4H10% ');readln(n_c4h10);end;
16: begin
    write(' Nouvelle valeur de C5H10% ');readln(c5h10);end;
    end;
write(' Voulez-vous rechanger une valeur ? (o/n) : ');
read(ouinon2);
readln;
while (ouinon2<>'o') and (ouinon2<>'n') do
begin
    sound(220);delay(500);sound(500);delay(500);sound(220);delay(500);nosound;
    write(' Option invalide, veuillez entrer votre nouveau choix : ');
    read (ouinon2);
end;
if ouinon2='o' then modif2:=1
    else modif2:=2;
end;

{*****}

procedure CombNeutre; { procédure effectuant le calcul des caractéristiques
de combustion sur pur et sur brut, pour solides,
liquides ou gaz }

begin

if nature=3 then begin
clrscr;
writeln;
textbackground(1);
textcolor(14);
writeln(' CARACTERISTIQUES DE COMBUSTION NEUTRE ');
textbackground(1);
textcolor(14);
writeln;
write(' Veuillez entrer la température à laquelle vous travaillez (°C) : ');
readln(temp);
writeln;
writeln(' Afin de connaître la composition élémentaire du gaz étudié');
writeln(' entrez le pourcentage volumique ( zéro quand il n',chr(39),'existe pas )');
writeln;
writeln(' de CO2 : de C2H4 : ');
writeln;
writeln(' de CO : de C2H6 : ');
writeln;
writeln(' de O2 : de C3H6 : ');
writeln(' de c-C3H6 : ');
writeln(' de H2 : de C3H8 : ');
writeln;
writeln(' de N2 : de C4H8 : ');
writeln;

```

```

writeln(' de H2O vapeur :      de i-C4H10 : ');
writeln('                      de n-C4H10 : ');
writeln('      de CH4 :          de C5H10 : ');
gotoxy(20,9);
read(co2g);
gotoxy(20,11);
read(cog);
gotoxy(20,13);
read(o2);
gotoxy(20,15);
read(h2);
gotoxy(20,17);
read(n2);
gotoxy(20,19);
read(h2og);
gotoxy(20,21);
read(ch4);
gotoxy(43,9);
read(c2h4);
gotoxy(43,11);
read(c2h6);
gotoxy(43,13);
read(c3h6);
gotoxy(43,14);
read(c_c3h6);
gotoxy(43,15);
read(c3h8);
gotoxy(43,17);
read(c4h8);
gotoxy(43,19);
read(i_c4h10);
gotoxy(43,20);
read(n_c4h10);
gotoxy(43,21);
read(c5h10);

write('1-Modification');
gotoxy(17,25);
write('2-Validation');
gotoxy(45,24);
write('Votre option : ');
read(modif2);
while (modif2<>1) and (modif2<>2) do
  begin
    sound(220);
    delay(500);
    sound(500);
    delay(500);
    sound(220);
    delay(500);
    nosound;
    gotoxy(40,25);
    write('Erreur, nouvelle valeur : ');
    read(modif2);
  end;
  if modif2=2 then readln;
repeat
  if modif2=1 then modifierVal2;
until modif2=2;
clrscr;

```

```

textbackground(1);
textcolor(14);
gotoxy(25,2);writeln('CARACTERISTIQUES DE COMBUSTION NEUTRE');
textbackground(1);
textcolor(14);
writeln;
writeln('  Vos valeurs sont les suivantes : ');
writeln;
writeln;
writeln(' % de CO2 : ',co2g:4:2,'          % de C2H4 : ',c2h4:4:2,' ');
writeln;
writeln(' % de CO : ',cog:4:2,'          % de C2H6 : ',c2h6:4:2,' ');
writeln;
writeln(' % de O2 : ',o2:4:2,'          % de C3H6 : ',c3h6:4:2,' ');
writeln('          % de c-C3H6 : ',c_c3h6:4:2);
writeln(' % de H2 : ',h2:4:2,'          % de C3H8 : ',c3h8:4:2,' ');
writeln;
writeln(' % de N2 : ',n2:4:2,'          % de C4H8 : ',c4h8:4:2,' ');
writeln;
writeln(' % de H2O : ',h2og:4:2,'          % de i-C4H10 : ',i_c4h10:4:2,' ');
writeln('          % de n-C4H10 : ',n_c4h10:4:2);
writeln(' % de CH4 : ',ch4:4:2,'          % de C5H10 : ',c5h10:4:2,' ');
writeln;
gotoxy(40,23);
writeln('O.K. Valeurs enregistrées');
readln;
clrscr;
calcul;

end
else begin

repeat
  Affichermenu2;
  Saisiranalyse;
  case analyse of
    1: combnpur;
    2: combnbrut;
    3: ;
  end;
until analyse=3;
end;
end;

      {*****}

procedure saisirOption; { procédure lisant l'option choisie par l'utilisateur}

begin
  gotoxy(40,23);write('Votre option : ');
  read (option);
  while ((option<>1) and (option<>2) and (option<>3) and (option<>4)
  and (option<>5) and (option<>6) and (option<>7) and (option<>8)) do
    begin
      sound(220);delay(500);sound(500);delay(500);sound(220);delay(500);nosound;
      gotoxy(1,24);write('Option invalide, veuillez entrer votre nouveau choix (de 1 à 8) : ');
      read (option);
    end;
end;
end;

```

```

                                {*****}

procedure choixNature; { procédure lisant la nature du combustible }

begin
  clrscr;
  gotoxy(28,2);textbackground(1);textcolor(14);write('CHOIX DU COMBUSTIBLE');
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  writeln;
  writeln;
  writeln;
  writeln('  Afin de calculer les caractéristiques de combustion du combustible,');
  writeln('  il est nécessaire de savoir si celui-ci est solide,liquide ou gazeux. ');
  writeln('  En effet, ses caractéristiques de combustion dépendent de sa nature. ');
  writeln;
  writeln('  Choisissez :');
  gotoxy(20,12);write('1-Liquide');
  gotoxy(22,14);write('2-Solide');
  gotoxy(24,16);write('3-Gaz');
  gotoxy(20,20);write('Entrez la nature du combustible (1,2 ou 3) : ');
  read(nature);
  while ((nature<>1) and (nature<>2) and (nature<>3)) do
    begin
      sound(220);delay(500);sound(500);delay(500);sound(220);delay(500);nosound;
      write('Option invalide, veuillez entrer votre nouveau choix (1,2 ou 3) : ');
      read (nature);
    end;
  readln;
end;

                                {*****}

procedure fin;      { procédure de cloture du programme }

begin
  GraphPilote := Detect; InitGraph(GraphPilote, GraphMode,pathtodriver);
  IF GraphResult <> grOk THEN Halt(1);
  setttextstyle(triplexfont,horizdir,8);
  SetTextJustify(CenterText, CenterText);
  OutTextXY(Succ(GetMaxX) DIV 2,Succ(GetMaxY) DIV 2,'FIN');
  delay(200);
  closegraph;
end;

                                {*****}

procedure combreele; { procédure calculant les caractéristiques
                    de combustion réelle }

begin
  clrscr;
  gotoxy(18,2);
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  writeln('CARACTERISTIQUES DE LA COMBUSTION REALISEE');
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  writeln;
  writeln;
  writeln('  Dans la plupart des cas, on analyse les fumées pour déterminer si la ');

```

```

writeln('  combustion est en excès ou défaut d''air. Dans ce cas, il est nécessaire ');
writeln('  de connaître au moins deux des trois teneurs suivantes :');
writeln('  pourcentage en CO2, O2 et CO. ');
writeln;
writeln('  Cependant, il se peut que l''on sache à l''avance que la combustion est');
writeln('  en excès d''air. Dans ce cas, il suffit de connaître soit la teneur en CO2,');
writeln('  soit celle en O2. ');
gotoxy(30,15);write('1-Vous êtes en excès d''air');
gotoxy(32,17);write('2-Vous ne savez pas');
gotoxy(34,20);write('Votre option : ');read(choiex);
while ((choiex<>1) and (choiex<>2) ) do
  begin
    sound(220);
    delay(500);
    sound(500);
    delay(500);
    sound(220);
    delay(500);
    nosound;
    write('Option invalide, veuillez entrer votre nouveau choix (1,2) : ');
    read (choiex);
  end;
readln;
if choiex=2 then
begin
  clrscr;
  gotoxy(18,2);
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  writeln('CARACTERISTIQUES DE LA COMBUSTION REALISEE');
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  writeln;
  writeln('  Vous allez devoir choisir un couple de pourcentages parmi');
  writeln('  les trois suivants :');
  writeln;
  writeln('  Couple n°1 : % en CO2 et CO');
  writeln('  Couple n°2 : % en CO2 et O2');
  writeln('  Couple n°3 : % en CO et O2');
  writeln;
  writeln('  Veuillez entrer le numéro correspondant au couple retenu pour');
  write('  le calcul des caractéristiques de la combustion réalisée :');
  readln(choix2);
  while((choix2<>1)and(choix2<>3)and(choix2<>2)) do
    begin
      writeln;
      write('  valeur incorrecte, choisir 1, 2 ou 3 :');
      readln(choix2);
    end;
  if choix2=1 then
  begin
    clrscr;
    textbackground(1);
    textcolor(14);
    gotoxy(18,2);writeln('CARACTERISTIQUES DE LA COMBUSTON REALISEE');
    textbackground(1);
    textcolor(14);
    writeln;
    write('  Valeur de la teneur en CO2 des fumées : ');
    readln(co2);
  end;
end;

```

```

write(' Valeur de la teneur en CO des fumées : ');
readln(co);
x:=(100*(gamap0-co2-co)-((gamap0*co)/2))/(100*(co2+co));
y:=gamap0*co/(100*(co2+co));
O2:=100*(0.208*x+y/2)/(1+x+y/2);
writeln;
writeln(' La valeur de la teneur en O2 est : ',O2:4:2,' %');

end else
if choix2=2 then
begin
clrscr;
textbackground(1);
textcolor(14);
gotoxy(18,2);writeln('CARACTERISTIQUES DE LA COMBUSTION REALISEE');
textbackground(1);
textcolor(14);
writeln;
write(' Valeur de la teneur en CO2 des fumées : ');
readln(co2);
write(' Valeur de la teneur en O2 des fumées : ');
readln(o2);
d:=200*o2+79.2*co2-4160;
x:=(100*(gamap0-co2)-o2*(gamap0+200))/d;
y:=(2/(co2+200))*((co2-gamap0)*(20.8*co2+4160)+gamap0*o2*(200+co2))/d;
CO:=100*y/(1+x+y/2);
writeln;
writeln(' La valeur de la teneur en CO est : ',CO:4:2,' %');

end else
begin
clrscr;
gotoxy(18,2);
textbackground(1);
textcolor(14);
writeln('CARACTERISTIQUES DE LA COMBUSTION REALISEE');
textbackground(1);
textcolor(14);
writeln;
write(' Valeur de la teneur en CO des fumées : ');
readln(co);
write(' Valeur de la teneur en O2 des fumées : ');
readln(o2);
d:=41.6+0.792*co-2*o2;
x:=(2*o2-co)/d;
y:=(2*co/(200-co))*(41.6-0.208*co)/d;
CO2:=100*(gamap0/100-y)/(1+x+y/2);
writeln;
writeln(' La valeur de la teneur en CO2 est : ',CO2:4:2,' %');
end;

ex:=100*x*vfp/va;
vfp2:=(1+x+y/2)*vfp;
end
else
begin
clrscr;
gotoxy(18,2);
textbackground(1);
textcolor(14);

```

```

writeln('CARACTERISTIQUES DE LA COMBUSTION REALISEE');
textbackground(1);
textcolor(14);
gotoxy(4,5);write('De quelle donnée disposez-vous (CO2 ou O2) ?');
gotoxy(15,8);write('Choisissez :');
gotoxy(30,10);write('1-CO2');
gotoxy(32,12);write('2-O2');
gotoxy(34,14);write('Votre option : ');read(co2ouo2);
while ((co2ouo2<>1) and (co2ouo2<>2)) do
  begin
    sound(220);
    delay(500);
    sound(500);
    delay(500);
    sound(220);
    delay(500);
    nosound;
    write('Option invalide, veuillez entrer votre nouveau choix (1,2) : ');
    read (co2ouo2);
  end;
if co2ouo2=1 then
  begin
    clrscr;
    gotoxy(18,2);
    textbackground(1);
    textcolor(14);
    writeln('CARACTERISTIQUES DE LA COMBUSTION REALISEE');
    textbackground(1);
    textcolor(14);
    writeln;
    writeln;
    write('  Entrez la valeur du % de CO2 : ');read(gamap);
    ex:=100*(vfp/va)*(gamap0-gamap)/gamap;
    readln;
  end
else
  begin
    clrscr;
    gotoxy(18,2);
    textbackground(1);
    textcolor(14);
    writeln('CARACTERISTIQUES DE LA COMBUSTION REALISEE');
    textbackground(1);
    textcolor(14);
    writeln;
    writeln;
    write('  Entrez la valeur du % de O2 : ');read(gamap);
    ex:=100*(vfp/va)*gamap/(21-gamap);
    readln;
  end;
end;
vfp2:=vfp+ex*va/100;
va2:=va*(1+ex/100);
if (nature=1) or (nature=2) then
  begin
    vh2o:=(e/100+9*h/100)*vmol/18;
    vf2:=vfp2+vh2o;
    mf:=(c*44/(12*100)+h*9/100+s*2/100+ex/100*va*0.21*32/vmol+(0.79*va2/vmol+n/(28*100)))*28;
  end
  else

```

```

begin
  vf2:=vfp2+vh2og;
  mf:=-mfp+ex*va*0.21*32/22.4+0.79*va*28/vmol;
end;

rof:=mf/vf2;
writeln;
textbackground(1);
textcolor(12);
writeln('  RESULTATS');
textbackground(1);
textcolor(15);
writeln;
if ex>0 then
  writeln('  L''excès d''air est : ',ex:4:2,' %')
else writeln('  Le défaut d''air est : ',ex:4:2,' %');
writeln('  Le volume d',chr(39),'air utilisé est VA : ',va2:4:2,' m3/kg');
writeln;
writeln('  Le volume des fumées sèches est VF',chr(39),' : ',vfp2:4:2,' m3/kg');
writeln('  humides est VF : ',vf2:4:2,' m3/kg');
writeln;
writeln('  La masse des fumées humides est : ',mf:4:2,' kg/kg');
writeln('  La masse volumique des fumées humides est : ',rof:4:2,' kg/m3');
readln;
end;

      {*****}

procedure calcul_pcs; { procédure de calcul des pouvoirs calorifiques }

begin
  clrscr;
  readln;
  gotoxy(25,1);
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  writeln('CALCUL DES POUVOIRS CALORIFIQUES');
  writeln;
  textbackground(1);
  textcolor(14);
  write('  Veuillez entrer la teneur totale en eau du combustible : ');
  readln(e);
  writeln;
  if nature=2 then
    begin
      pcs2:=(84*c+277.65*h-26.5*o+25*s+15*n)*4.186;
      w:=e/100+9*h/100;
      if temp=0 then pci:=pcs2-2495*w
        else pci:=pcs2-2443*w;
      writeln('  La formule de Boie donne une estimation du Pcs de : ',pcs2:6:3,' kJ/kg');
      writeln('  On en déduit le Pci : ',pci:6:3,' kJ/kg');
      readln;
    end
  else
    if nature=1 then
      begin
        writeln('  Afin de pouvoir calculer le Pci d''un liquide, il est impératif que ce ');
        writeln('  liquide soit un fioul et que vous connaissiez la masse volumique à 15 °C. ');
        writeln;
        write('  Est-ce que toutes ces conditions sont remplies (o/n) ? ');
      end
    end
  end
end

```

```

read(ouinon);
readln;
if ouinon='o' then
begin
  writeln;
  write('  Donnez la valeur de la masse volumique à 15 °C (en kg/m3) : ');readln(rau);
  pci:=55.5-14.4*rau-0.32*s;
  if temp=0 then pcs2:=pci+2.495*w
    else pcs2:=pci+2.443*w;
  writeln('  La formule de Cragoe donne une estimation du Pci de : ',pci:6:3,' MJ/kg');
  writeln('  On en déduit le Pcs : ',pcs2:6:3,'MJ/kg');
  readln;
end;
end
else

begin
dhr:=-Vco2*(-94.05)/100+Vh2og*(-67.3)-0.01*cog*(-26.4)-0.01*(-ch4*17.9+c2h4*12.5
-20.2*c2h6+4.9*c3h6+12.7*c_c3h6-24.8*c3h8+6.3*c4h8-32.2*i_c4h10-30.2*n_c4h10
-18.5*c5h10);
pci:=abs(dhr/vmol);

if temp=0 then pcs2:=pci*4.186+2.495*(vh2og+e/100)*18/vmol
  else pcs2:=pci*4.186+2.443*(e/100+vh2og)*18/vmol;

writeln('  Le pci est de : ',pci*4.186:6:3, 'MJ/m3');
write('  Le pcs est de : ',pcs2:6:3, 'MJ/m3');
readln;
end
end;

{*****}

procedure Tempflamme; { procédure de calcul de la
                      température de flamme adiabatique }
begin
  if nature=2 then
  begin
    pcs2:=(84*c+277.65*h-26.5*o+25*s+15*n)*4.186;
    w:=-e/100+9*h/100;
    if temp=0 then pci:=pcs2-2495*w
      else pci:=pcs2-2443*w;
    {dhr:=pci*Masse molaire}
  end
  else
  begin
    if nature=3 then
    begin
dHr:=-Vco2*(-94.05)/100+Vh2og*(-67.3)-0.01*cog*(-26.4)-0.01*(-ch4*17.9+c2h4*12.5
-20.2*c2h6+4.9*c3h6+12.7*c_c3h6-24.8*c3h8+6.3*c4h8-32.2*i_c4h10-30.2*n_c4h10
-18.5*c5h10)
    end;
    clrscr;
    readln;
    somme:=11.786*Vh2og+(Vco2+co2g)/100*14.118+(Vn2+n2)*8.471/100+o2/100*8.905;
    tempf:=(temp+273)+abs(dhr)*1000/somme;
    writeln;
    textbackground(1);

```

```

textcolor(14);
writeln('          TEMPERATURE DE FLAMME ADIABATIQUE');
textbackground(1);
textcolor(15);
writeln;
write('   La température de flamme adiabatique dans l'air est : ',tempf:6:3,' K');
readln;
end;
end;

procedure recap_res;    { procédure de récapitulation des résultats }
begin
clrscr;
readln;
writeln;
textbackground(1);
textcolor(12);
writeln('          RECAPITULATION DES RESULTATS');
textbackground(1);
textcolor(15);
writeln;
writeln;
textbackground(1);
textcolor(14);
writeln('   Caractéristiques de combustion neutre :');textbackground(1);textcolor(14);
writeln;
writeln('   Va=',va:6:3,' m3 d'air / m3 ou kg de combustible');
writeln('   Vf'=',vfp:6:3);
writeln('   Vf=',vf:6:3);
writeln('   taux de CO2=',gamap0:6:3,' %');
writeln('   masse de vap. d'eau : w=',w:6:3,' kg d'eau / ...');
writeln('   masse des fumées sèches=',mfp:6:3,' kg / ...');
writeln('   masse vol. des fumées sèches =',rofp:6:3,' kg/m3');
writeln;
textbackground(1);
textcolor(14);
writeln('   Caractéristiques de combustion réelle :');textbackground(1);textcolor(14);
writeln;
writeln('   VA=',va2:6:3,' ...');
writeln('   VF'=',vfp2:6:3,' ...');
writeln('   VF=',vf2:6:3,' ...');
writeln('   taux de CO2=',gamap:6:3,' %');
writeln('   masse des fumées humides=',mf:6:3,' kg / ...');
writeln('   masse volumique des fumées humides=',rof:6:3,' kg / m3');

readln;
end;

          {*****}

procedure debuter;    { procédure de démarrage du programme }

begin

clrscr;
pathtodriver:='';
repeat Graphdriver := Detect; InitGraph(Graphdriver, GraphMode,pathtodriver);
errorcode:=graphresult;

```

```

if errorcode <> grOk then
begin
  if ErrorCode = grFileNotFound then
  begin
    Writeln('Veuillez spécifier le répertoire dans lequel se trouve le TURBO-PASCAL');
    writeln('ou appuyez sur <Ctrl-Pause> pour sortir:');
    writeln;
    writeln('Exemple: si le Turbo-Pascal se trouve dans le répertoire c:\turbo, tapez');
    writeln('      simplement "turbo"');
    writeln('      s''il se trouve dans le répertoire c:\xxxx\turbo, tapez simplement');
    writeln('      "xxxx\turbo"');
    writeln;
    write('répertoire :');
    Readln(PathToDriver);
    cc:='c:\';
    bgi:='\bgi';
    pathtodriver:=cc+pathtodriver+bgi;
    Writeln;
  end;
end;
until errorcode=grOk;
{GraphPilote := Detect; InitGraph(GraphPilote, GraphMode,'c:\tp\bgi');
if GraphResult <> grOk then Halt(1);}

Randomize;
SetColor(9);
rectangle(180,140,460,340);
setcolor(3);
rectangle(176,136,464,344);
setcolor(7);
rectangle(178,138,462,342);
setcolor(14);
settextstyle(triplexfont,horizdir,3);
outtextxy(192,180,'logiciel de combustion');
settextstyle(defaultfont,horizdir,1);
setcolor(14);
outtextxy(300,310,'RECORD/LC3');
textbackground(1);
setcolor(14);
rectangle(475,460,630,475);
setcolor(14);
outtextxy(475,465,'appuyer sur <entrée>');
REPEAT
  x1:=random(640);
  y1:=random(480);
  if ( (x1<176) or (x1>464) or (y1<136) or (y1>344) ) then
  begin
    PutPixel(x1,y1, random(16));
    Delay(5);
  end;
UNTIL KeyPressed;
ReadLn;
CloseGraph;
e:=0;
end;

{*****}

BEGIN          { DEBUT DU PROGRAMME PRINCIPAL}

```

```
debuter;           { démarrage du programme }
repeat
afficherMenu;     { affichage du menu principal }
saisirOption;    { lecture de l'option choisie }

case option of
  1: choixNature; { choix de la nature du combustible }
  2: combneutre;  { caractéristiques de combustion neutre }
  3: combreelle;  { caractéristiques de combustion réelle }
  4: tempflamme;  { calcul de la température de flamme adiabatique }
  5: calcul_pcs;  { calcul des pouvoirs calorifiques }
  6: recap_res;   { récapitulation des résultats }
end;
until option=7;   { on sort du menu général }
clrscr;
fin;              { cloture du programme }

end.
```

E. REFERENCES

E- REFERENCES

- Barnard J.A., Honeyman T.W.**, *The gaseous oxidation of acetone I. The high temperature reaction.* Proceeding of the Royal Society, A, vol. 279, **1964**, p. 236 - 247
- Barnard J.A., Ibbersen V.J.** *The gaseous oxidation of Toluene. I. The general features of the reaction.* Combustion and flame, 9, **1965**, p. 81 - 87
- Barnard J.A., Sankey B.M.**, *The slow combustion of the isomeric xylenes. I. Meta and Paraxylene.* Combustion and Flame, 12, **1968**, p. 345 - 352.
- Bartels M., Edelüttel-Einhaus J., Hoyermann K.** *The reactions of benzyl radicals with hydrogen atoms, oxygen atoms, and molecular oxygen using EI/REMPI mass spectrometry.* 22th Symposium (International) on combustion, The combustion Institute, **1988**, p. 1041 - 1051.
- 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 modelling.* J. Phys. Chem. Ref. Data, 21, **1992**, p.411 - 429.
- Benson S.W.**, *Effects of resonance and structure on radicals and the kinetics of combustion reactions*, J. Am. Chem. Soc., 87, **1965**, p. 972 -979
- Benson S.W.**, *"Thermochemical kinetics"*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, **1976**
- Burgess A.R., Cullis C.F.**, *The gaseous oxidation of isopropyl alcohol. Part II. Influence of the surface on the formation of peroxide and other products.* J. of the Chemical Society, vol. 582, **1961a**, p. 3041 - 3045
- Burgess A.R., Cullis C.F., Newitt E.J.**, *The gaseous oxidation of Isopropyl alcohol. Part I. The influence of temperature, pressure and mixture composition on the formation of hydrogen peroxide and other products.* Journal of the Chemical Society, vol. 365, **1961b**, p. 1884 - 1893
- Burgoyne J.H.** *The combustion of aromatic and alicyclic hydrocarbons.I. The slow combustion of benzene, toluene, ethylbenzene, propylbenzene, butylbenzene, o-xylene, m-xylene, p-xylene and mesitylene,* Proc. Roy. Soc., A, 161, **1937**, p. 48 - 67.
- Burr J.G., Strong J.D.** *A nonchain process for formation of methane and toluene in the pyrolytic hydrogenolysis of xylenes,* J. Am. Chem. Soc, 86, **1964**, p. 5065 -5067.
- Chevalier G., Dupoux N.**, *Epuraton par traitement thermique des atmosphères chargées de polluants organiques volatils,* Rapport CEA-R 4732, **1976**
- Cudahy J.J., Troxler W.L.**, *Autoignition temperature as an indicator of thermal oxidation stability,* Journal of Hazardous Materials, vol. 8, **1983**, p 59 - 68
- Cullis C.F., Newitt E.J.**, *The gaseous oxidation of aliphatic alcohols. III. n and isopropyl alcohols.* Proceedings of the Royal Society A, vol. 257, **1960**, p. 402 - 412

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, vol. 1, n° 2, **1984**, p. 137 - 157

Dellinger B., Graham M.D., Tirey D.A., *Predicting Emissions from the Thermal Processing of Hazardous Wastes*, Hazardous Waste and Hazardous Materials, vol. 3, n° 3, **1986a**, p. 293 - 307

Dellinger B., Rubey W.A., Hall D.L., Graham J.L., *Incinerability of Hazardous Wastes*, Hazardous Waste & Hazardous Materials, vol. 3, n° 2, **1986c**, p. 139 - 150

Dellinger B., Graham J.L., Hall D.L., Rubey W.A., *Examination of Fundamental Incinerability Indices for Hazardous Waste Destruction*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M. Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, **1988a**, p. 109 - 117

Dellinger B., Torres J.L., Rubey W.A., Hall D.L., Graham J.L., Carnes R.A., *Determination of the thermal decomposition properties of 20 selected hazardous organic compounds*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M. Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, **1988b**, p. 319 - 325

Du D.X., Law C.K., *Droplet Extinction and Combustibility Ranking Indices of Chlorinated Hydrocarbons*, Hazardous Waste and Hazardous Materials, vol. 7, n° 1, **1990**, p. 7 - 19

Emdée J.L., Brezinski K., Glassman I., *The high temperature oxidation mechanisms of m- and p-xylene*. J. Phys. Chem., 95, **1991-a**, p. 1626 - 1635.

Emdée J.L., *An experimental and modeling study of the high temperature oxidation of the xylenes*. Ph. D. Thesis, Princeton University, **1991-b**.

Emdée J.L., Brezinski K., Glassman I., *A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K*. J. Phys Chem., 96, **1992**, p. 2151 - 2161.

Graham J.L., Hall D.L., Dellinger B., *Laboratory Investigation of Thermal Degradation of a Mixture of Hazardous Organic Compounds*, Environment Science and Technology, vol. 20, n° 7, **1986**, p. 703 - 710

Hoare D.E., Ting-Man Li, *The combustion of simple ketones II. Mechanism at high temperature*. Combustion and Flame, vol. 12, **1968**, p. 145 - 154

Kee R.J., Rupley P.M. Miller J.A., Chemkin-II : "A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics", Sandia National Laboratories, SAND89-8009 UC-401, **1989**

Klaeylé M., *Etude cinétique des processus de dégradation thermique de la méthyléthylcétone, 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 de l'Université de Lille I, **1993**

Kramlich J.C., Heap M.P., Seeker W.R., Samuelsen G.S., *Flame mode destruction of hazardous waste compounds*, 20th Symposium (International) on Combustion, **1984**, p. 1991 - 1999

Kramlich J.C., Seeker W.R., Samuelsen G.S., *Influence of atomization quality on the destruction of hazardous waste compounds*, 21st Symposium (International) on Combustion, **1986**, p. 593 - 599

Kramlich J.C., Poncelet E.M., Seeker W.R., Samuelsen G.S., *A laboratory study on the effect of atomization on destruction and removal efficiency for liquid hazardous wastes*, Incinerating Hazardous Wastes, H.M. Freeman éditeur, Lancaster, Pennsylvania, **1988**, p. 341 - 348

Law C.K., *Considerations of Droplet Processes in liquid Hazardous Waste Incineration*, Combustion Science and Technology, vol. 74, **1990**, p. 1 - 15

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 Compounds Destructability*, présenté au 75th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, New Orléans, Louisiana, **1982**, n° 82 - 5.3

Litzinger T.A., Brezinski K., Glassman I., *The oxidation of ethyl benzene near 1060 K*. Combustion and Flame, 63, **1986**, p. 251 - 267.

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**

Muller C. *Logiciel de calcul de grandeurs thermochimiques de molécules et de radicaux libres en phase gazeuse*. Thèse ,Université de Nancy (ENSIC-INPL) **1987**

Ritter E.R., Bozzelli J.W., "Therm : Thermodynamic Property Estimation of Radicals and molecules", Int. J.. Chem. Kinet. 23, **1991**,p.767 - 778

Ritter E.R., "Therm : A computer code for estimating Thermodynamic Properties of species important to combustion and reaction Modeling". J. Chem. Inform. Computer Sci., 31, **1991**, p. 400 - 408

Taylor P.H. et Dellinger B., *Thermal Degradation Characteristics of Chloromethane Mixtures*, Environment Science and Technology, vol. 22, n° 4, **1988**, p. 438 - 447

Taylor P.H., Dellinger B., Lee C.C., *Development of a Thermal Stability Based Ranking of Hazardous Organic Compounds Incinerability*, Environment Science and Technology, vol. 24, n° 3, **1990**, p. 316 - 328

Venkat C., Brezinski K., Glassman I., *High temperature oxidation of aromatic hydrocarbons*. 19th symposium (International) on combustion. The combustion Institute, **1982**, p. 143 - 152.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

De nombreux procédés industriels sont sources d'émission de composés organiques volatils (COV) dans l'atmosphère pouvant avoir des effets néfastes sur la santé de l'homme et sur l'environnement. Depuis une dizaine d'années, des mesures réglementaires de plus en plus contraignantes ont été prises à la fois sur le plan national et communautaire pour réduire ces émissions. Ces mesures, d'abord destinées à quelques secteurs industriels (imprimeries, stockage pétroliers) ont été élargies et précisées pour d'autres secteurs par les "Directives COV-Installations utilisatrices de solvants" depuis 1993 et, tout récemment, par une circulaire et un arrêté sortis en 1995. De nouveaux textes sont en préparation et seront publiés probablement en 96. Une mise au point, aussi exhaustive que possible, sur les normes nationales et communautaires réglementant les émissions de COV a été réalisée dans le cadre de ce contrat. Ces normes sont de réelles contraintes ayant des incidences économiques conduisant les industriels à mieux intégrer le facteur "environnement" dans la conception même de leur procédés. Cette démarche représente non seulement un défi pour les industriels mais également pour la communauté scientifique.

Dans le cadre de notre étude bibliographique, nous avons également examiné les différentes méthodes proposées pour caractériser sur le plan thermodynamique et cinétique les processus de dégradation thermique des COV et éventuellement, établir une méthode de classement des COV selon divers critères d'incinérabilité. De nombreuses méthodes ont été envisagées mais elles sont toutes plus ou moins partielles en raison de la complexité même des systèmes et des processus chimiques mis en jeu. Toute méthode prédictive suppose la connaissance aussi précise que possible de la nature des effluents à incinérer, ce qui en pratique n'est pas toujours le cas. De plus, les dimensions et les formes des incinérateurs peuvent influencer de façon significative l'efficacité de la combustion.

Sur le plan expérimental, nous avons réalisé l'étude cinétique des processus d'oxydation thermique d'un solvant aromatique (le para-xylène) et celle d'un mélange équimolaire isopropanol/acétone dans des conditions correspondant à celles de la post-combustion. L'étude de l'oxydation du para-xylène est motivée par le fait qu'en dépit de leur grand intérêt industriel, les processus d'oxydation des aromatiques sont peu connus, celle du mélange de deux solvants visant à mieux connaître les effets mutuels de leur oxydation. Les principaux produits moléculaires intermédiaires et finaux formés ont été identifiés et analysés en fonction de la température (550-800°C) et du temps de séjour (1-3 secondes) pour une concentration initiale de 0,1%vol. (1000 ppmV). Pour chaque solvant traité seul ou en mélange, les paramètres régissant la cinétique globale de leur destruction ont été déterminés. L'examen des profils de concentration des différents solvants étudiés et du dioxyde de carbone obtenu en fonction de la température et du temps de séjour montre qu'une température minimale de 750-850°C est nécessaire pour assurer à 2 secondes de temps de séjour une oxydation totale en CO₂. La valeur réellement nécessaire peut être abaissée si l'on opère avec des concentrations initiales plus importantes que 0,1% vol.

L'élaboration d'un mécanisme chimique détaillé permettant de rendre compte, de façon quantitative, de l'évolution des principales espèces moléculaires observées expérimentalement en fonction de la température et des temps de séjour suppose la connaissance des propriétés thermodynamiques et des grandeurs cinétiques caractérisant toutes les réactions élémentaires postulées dans le mécanisme. Si les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures en C1 et C2 sont relativement bien connus, il n'en est pas de même des hydrocarbures supérieurs et de leurs composés dérivés comportant des

éléments particuliers sur le plan structural (ramification, cycle, double ou triple liaison, ...) ou fonctionnel (mono-, bi ou polyfonctionnel). Pour les espèces examinées dans cette étude, les propriétés thermodynamiques inconnues ont été estimées en utilisant le logiciel THERM mis au point par Bozzelli (New Jersey Technology Institute) avec qui nous collaborons. Les grandeurs cinétiques n'ayant pas fait de mesures expérimentales ont été estimées en faisant appel aux différentes théories de prédiction actuellement exploitables. Le traitement des mécanismes d'oxydation thermique mis au point pour le mélange isopropanol-acétone et le para-xylène a été réalisé à l'aide des codes de calculs CHEMKIN/SENKIN implantés sur PC. Le modèle initialement proposé par Klæyle pour rendre compte de l'oxydation de l'isopropanol a été complètement revu et corrigé. Il comporte 208 réactions élémentaires réversibles faisant intervenir 44 espèces chimiques. Ce modèle fournit des profils calculés d'isopropanol, d'acétone et de dioxyde de carbone en accord relativement bon avec les profils expérimentaux correspondants. Un accord satisfaisant est également obtenu pour le monoxyde de carbone. Par contre, des écarts notables sont observés entre les profils calculés et expérimentaux de certaines espèces intermédiaires (méthane, acétaldéhyde et propylène). L'étude du modèle confirme que la destruction de l'isopropanol est peu sensible à la présence initiale de l'acétone alors que la destruction de l'acétone paraît largement compensée par sa propre formation en tant que produit primaire de l'oxydation de l'isopropanol. Les températures minimales prédites par le modèle pour assurer la disparition totale des deux solvants des effluents de sortie sont très voisines.

A notre connaissance, il n'existe pas de mécanisme chimique détaillé publié pour l'oxydation thermique des xylènes. Compte tenu de la durée limitée de ce contrat, le modèle que nous proposons pour le para-xylène doit être encore considéré comme une ébauche. Il est inspiré d'un modèle partiel mis au point par Emdée pour le toluène. Dans sa phase actuelle, le modèle est constitué de 158 réactions réversibles élémentaires faisant intervenir 54 espèces moléculaires et radicalaires. La comparaison des profils calculés et expérimentaux pour le para-xylène montre que la destruction prédite par le modèle est insuffisante quand la température et le temps de séjour augmentent. De nouvelles réactions devront être prises en compte pour améliorer les performances du modèle. La mise au point d'un tel modèle -étendu à tous les xylènes- justifie en soi le développement d'un travail de thèse.

Enfin, conformément aux objectifs assignés à ce contrat, un logiciel a été développé dans le but de calculer ou d'estimer pour un composé combustible gazeux, liquide ou solide, pur ou en mélange, les caractéristiques de combustion neutre et réelle, la température de flamme adiabatique dans l'air et les pouvoirs calorifiques inférieur et supérieur du composé à traiter. Une disquette est mise à disposition sur demande.

ANNEXE

MODELISATION

- Problèmes rencontrés :

- * déficit en grandeurs thermodynamiques (H_f , S_f et C_p)
- * les constantes de vitesse élémentaires mettant en jeu ces espèces sont peu connues

Solutions :

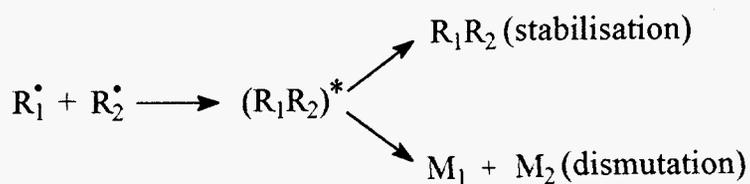
* **THERM** (THERmodynamical Estimation for Radicals and Molecules)

→ estimation des grandeurs thermodynamiques pour des espèces en phase gazeuse

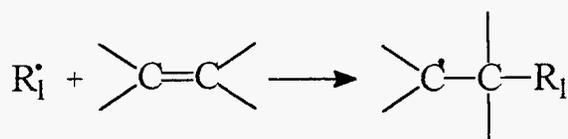
* **CHEMACT** (CHEMical ACTivation)

→ détermination des paramètres cinétiques de réactions chimiquement activées :

- réactions de recombinaison



- réactions d'addition



THERM

PRINCIPE : Loi d'Additivité des Propriétés de Groupes (BENSON, 1976)

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

où

[P] est la propriété moléculaire recherchée,
 P_i la contribution du $i^{\text{ème}}$ groupe à la propriété P

Corrections :

Cycle	}	sur H, S et C_p
Cis		
Ortho		
Interactions atomiques		

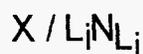
Gauche pour H

Symétries	}	sur S
Isométrie optique		

* Un groupe est défini par :

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

Représentation d'un groupe :



où X est l'atome central
 L_i le $i^{\text{ème}}$ ligand
 N_{L_i} le nombre de ligands L_i

THERM permet également :

- d'évaluer pour une réaction réversible ΔH , ΔS , ΔU ($E_f - E_r$), ΔG , K_c et le rapport des facteurs préexponentiels direct et inverse ($\frac{A_f}{A_r}$).
- de présenter sous format NASA les propriétés thermodynamiques que l'on a déterminées (donc directement utilisables par l'interpréteur Chemkin)

EXEMPLE :

Cas de l'hexachlorobutadiène-1,3 de formule C_4Cl_6 ($Cl_2C=CCl-CCl=CCl_2$).

Estimation pour la molécule

C_4Cl_6

C_4Cl_6

Unités : H_f° (kcal.mol⁻¹), S_f° et C_p (cal.mol.⁻¹K⁻¹)

Nombre de groupes : 4

Gr #	Nom du groupe	Quantité
1	CD/CL2	2
2	CD/CD/CL	2
3	INT/CD/CL3	2
4	INT/CL2	1

H_f°	S_f°	C_p					
		300 K	400 K	500 K	600 K	800 K	1000 K
-6.61	106.55	40.07	44.06	45.77	47.60	49.03	49.82

Nombre de rotateurs : 1

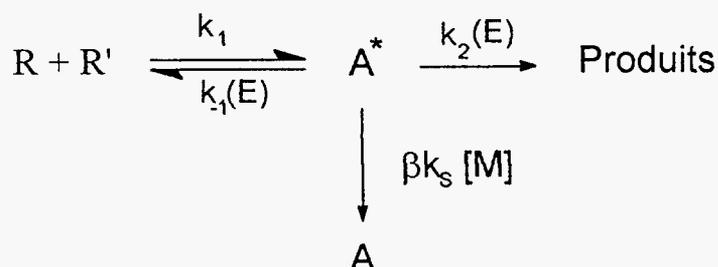
Symétrie : 4

CHEMACT

Code de calcul utilisant la Théorie RRK Quantique

BUT : prédire l'influence de la température et de la pression sur les constantes de vitesse de réactions où intervient une espèce chimiquement activée

PRINCIPE :



où

R : radical

R' : radical ou molécule

A* : espèce chimiquement activée.

k₂ et k₋₁ : constantes de vitesse fonction de l'énergie mise en jeu dans la collision

k_s : constante de vitesse de stabilisation

[M] : espèce inerte

β : coefficient de désactivation collisionnelle.

Formule de TROE :

$$\frac{\beta}{1-\beta^2} \approx \frac{-\langle \Delta E \rangle}{F_E k_B T}$$

où

⟨ΔE⟩ est l'énergie moyenne transférée par collision (en cal.mol⁻¹)

F_E est une constante égale à 1,15

TRAITEMENT MATHÉMATIQUE :

AEQS appliquée à l'espèce A^* ($d[A^*]/dt \approx 0$) :

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[R][R'] - k_{-1}[A^*] - \beta k_s[A^*][M] \approx 0$$

$$[A^*] = \frac{k_1[R][R']}{k_{-1} + k_2 + \beta k_s[M]}$$

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

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

où k_{react} et k_{stab} sont deux constantes de vitesse apparentes

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

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

k_{react} et k_{stab} : calculées par CHEMACT.

$f(E)$: fraction d'espèces A^* possédant une énergie spécifique E ,

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

$$K(E) = \alpha^n (1-\alpha)^s \cdot \frac{(n + s - 1)!}{n!(s-1)!}$$

avec

$$\alpha = \exp(-h\nu/k_B T)$$

avec ν : moyenne géométrique des fréquences caractérisant les modes normaux de vibration de A^*

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

s : nombre de degrés de liberté vibrationnels (= $3N-5$ ou $3N-6$)

n : nombre de quanta d'énergie ($n = E/h\nu$)

Calcul des constantes $k_i(E)$:

- Hypothèses de la Théorie RRR Quantique : les s oscillateurs vibrent à la même fréquence ν et l'énergie seuil de la réaction correspond à m quanta ($m = E_{\text{seuil}}/h\nu$)

La probabilité de réaction = probabilité P d'avoir m quanta sur un oscillateur

Nombre de façons de placer $(n-m)$ quanta sur les s oscillateurs :

$$\frac{(n-m+s-1)!}{(n-m)!(s-1)!}$$

Nombre de façons de placer n quanta sur les oscillateurs :

$$\frac{(n+s-1)!}{n!(s-1)!}$$

$$\text{Probabilité } P = \frac{n!(n-m+s-1)!}{(n-m)!(n+s-1)!}$$

Les constantes $k_i(E)$ s'écrivent finalement :

$$k_i(E) = A_i \times \frac{n!(n-m+s-1)!}{(n-m)!(n+s-1)!}$$

A_i : valeur limite à haute pression du facteur préexponentiel affectant la constante de vitesse de la réaction i .

Calcul de la constante k_S :

Formule de Lennard-Jones :

$$k_S = 2,708 \times k_{HS} \times \left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^{1/3} \quad (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

où

ε/k_B : potentiel de Lennard-Jones (K)

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

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

où

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

σ le diamètre de collision en mètre

μ la masse réduite (kg/mol)

PARAMETRES D'ENTREE

- Pour la molécule inerte M :

- * la masse moléculaire
- * le diamètre σ_M
- * le potentiel ε/k_B
- * l'énergie moyenne transférée par collision $\langle \Delta E \rangle$

Pour quelques molécules M, ces valeurs sont tabulées

Dans ce travail : M = N₂

- Masse = 28 g/mol
- $\sigma = 3,62 \text{ \AA}$
- $\varepsilon/k_B = 97,5 \text{ K}$
- $\langle \Delta E \rangle = 830 \text{ cal/mol}$

- Pour l'espèce activée :

- * Masse moléculaire
- * Nombre d'oscillateurs s (3N-6 ou 3N-5)
- * Diamètre de collision σ :

→ tabulé

→ calculé :

$$\sigma \approx 0,841 \times V_C^{1/3} \quad (V_C : \text{volume critique en cm}^3/\text{mol})$$

V_C → tabulé

V_C → estimé par des méthodes empiriques (Méthode de Lydersen, ...)

* Potentiel ε/k_B :

→ tabulé

→ calculé :

$$\frac{\varepsilon}{k_B} \approx 0,77 \times T_C \quad (T_C : \text{température critique en K})$$

T_C → tabulée

T_C → estimée par des méthodes empiriques (Méthode de Lydersen, ...)

* Fréquence ν :

Programme CPFIT (Calculée à partir des C_p (THERM))

Paramètres cinétiques :

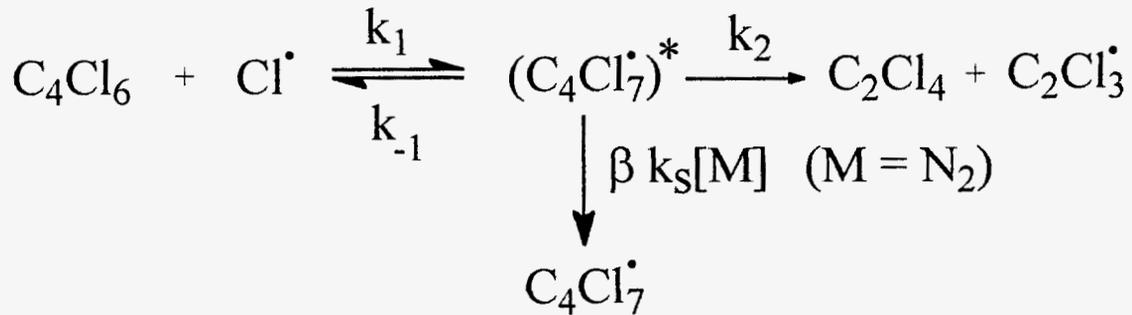
A_∞ : - Littérature

- Théorie des Collisions
- Etat de Transition
- Analogie à des réactions connues

Energies d'activation : - littérature

- Calculée à partir de la thermodynamique
(cas des réactions de recombinaison ou de dissociation)

- Analogie à des réactions connues

EXEMPLE :Paramètres moléculaires :

C_4Cl_7 :

- Masse = 296,5 g/mol
- $\sigma = 6,5 \text{ \AA}$
- $\varepsilon/k_B = 650 \text{ K}$
- $s = 27$
- Fréquence géométrique $\nu = 414,5 \text{ cm}^{-1}$

Paramètres cinétiques :

$(k_1)_\infty$:

$$\begin{aligned}
 A_1 &= 6.10^{13} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \\
 E_1 &= 0
 \end{aligned}$$

$(k_{-1})_\infty$:

$$\begin{aligned}
 A_{-1} &= 2,30.10^{13} \text{ s}^{-1} \\
 E_{-1} &= 15,93 \text{ kcal.mol}^{-1} (= \Delta U_T)
 \end{aligned}$$

$(k_2)_\infty$:

$$\begin{aligned}
 A_2 &= 4,60.10^{13} \text{ s}^{-1} \\
 E_2 &= 42,3 \text{ kcal.mol}^{-1} (= \Delta U_T)
 \end{aligned}$$