

Etude de la physico-chimie de la dégradation des organohalogénés

Cas d'un liquide : l'hexachlorobutadiène



C4H5O2_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000/1392.000 1
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**ÉTUDE DE LA PHYSICO-CHIMIE DE LA DEGRADATION
DES ORGANOHALOGENES**

CAS D'UN LIQUIDE : L'HEXACHLOROBUTADIENE

RAPPORT FINAL

avril 1994

J.-F. PAUWELS, J.-P. SAWERY SIN - Laboratoire Cinétique et Chimie de la
Combustion - UST 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 collégialement 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, Etude de la physico-chimie de la dégradation des organohalogénés. Cas d'un liquide: l'hexachlorobutadiène, 1994, 149 p, n°90-0203/3A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

© RECORD, 1994

Etude RECORD n°90-0203/3A

INTRODUCTION

L'utilisation extrêmement importante de composés organo-chlorés comme pesticides, solvants, fluides frigorigènes, intermédiaires de synthèse, etc... dans nos sociétés industrialisées est devenue une préoccupation majeure pour la protection de notre environnement. Face à une réglementation de plus en plus contraignante, les industriels se trouvent dans l'obligation de limiter les émissions de composés organiques volatils (COV) issues de leurs procédés. Par ailleurs, certains composés secondaires de synthèse n'étant ni valorisables ni récupérables, ils se trouvent également confrontés à des problèmes d'élimination de déchets. Parmi les différentes techniques de traitement possibles, l'incinération peut être une technique de choix car elle permet une réduction considérable du volume des déchets solides et liquides en les transformant en composés volatils chimiquement inertes ou plus facilement éliminables. Cependant, si cette technique de traitement thermique (en présence ou en absence de flamme) est mise en oeuvre dans des conditions paramétriques inappropriées, elle peut conduire à l'émission d'effluents gazeux nocifs pour la santé de l'homme et l'environnement.

Afin de respecter les normes en vigueur en ce qui concerne les rejets d'effluents gazeux, il s'avère nécessaire de maîtriser les processus de combustion mis en jeu lors du traitement et plus particulièrement, d'élucider les mécanismes de formation des polluants atmosphériques. Dans ce but, l'Association RECORD a demandé à trois Laboratoires de Recherche associés au CNRS de contribuer à une meilleure connaissance des processus physico-chimiques de dégradation thermique des composés organochlorés.

Dans le cadre du présent contrat, le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion URA CNRS 876 de l'Université des Sciences et Technologies de Lille a été chargé d'étudier plus particulièrement la physico-chimie de la dégradation thermique de deux composés organo-chlorés : le dichlorométhane CH_2Cl_2 et l'hexachlorobutadiène C_4Cl_6 choisis tous deux comme molécules modèles. Ces deux composés sont liquides à température ambiante et présentent des points d'ébullition de 40 et 210°C respectivement. N'ayant pas de température de point d'éclair, ils sont classés "non inflammables". La température d'autoinflammation est de 615°C pour CH_2Cl_2 et 610°C pour C_4Cl_6 . Le dichlorométhane est un produit industriel utilisé essentiellement comme solvant. L'hexachlorobutadiène interviendrait dans la fabrication du chlorure de vinyle et de certains solvants chlorés. De plus, sa présence est souvent signalée dans les effluents de combustion de divers composés halogénés. Par rapport aux composés hydrocarbonés non halogénés, la combustion des organochlorés présente des problèmes liés directement à la présence des atomes de chlore. D'une part, ils brûlent mal et semblent favoriser la formation de suies.. Ils ont des chaleurs de combustion faibles, et ce, d'autant plus que la teneur en chlore de la molécule est élevée pour une chaîne carbonée donnée. Leur vitesse de combustion diminue également quand le nombre de Cl croît dans la molécule. D'autre part, les produits libérés au cours de la combustion, HCl et Cl_2 notamment, extrêmement corrosifs en milieu humide doivent être éliminés des fumées. Lorsque les conditions paramétriques nécessaires à la combustion complète des composés organochlorés ne sont pas réunies, un grand nombre de produits intermédiaires, parfois plus toxiques ou chimiquement plus stables dans la troposphère que les composés initiaux traités, peuvent être trouvés dans les effluents gazeux.

Afin de mieux cerner les mécanismes réactionnels de la dégradation de ces deux composés, le Laboratoire s'est proposé d'étudier leur dégradation sur le plan expérimental selon deux modes de traitement thermique possibles :

- au sein d'une flamme de pré-mélange comburant/combustible (cas de CH_2Cl_2 , partie A),

- dans un four électrique, par oxydation de haute température, en absence de flamme (cas de C_4Cl_6 , partie B).

- une partie C résume les études bibliographiques entreprises sur les différents problèmes posés par le traitement thermique des organochlorés.

PARTIE A

**PHYSICOCHIMIE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU
DICHLOROMETHANE DANS UNE FLAMME**

**** PLAN ****

Partie A : Physicochimie de la dégradation thermique du dichlorométhane dans une flamme

Introduction	p. 1
I. Dispositif expérimental	p. 4
I.1. Le dispositif d'alimentation du brûleur	p. 4
I.2. Le brûleur à flamme plate	p. 4
I.3. Le système de prélèvement des échantillons gazeux	p. 4
I.4. Le circuit d'évacuation des gaz brûlés	p. 6
I.5. Le système d'analyse des échantillons	p. 6
II. Analyse des espèces moléculaires par chromatographie en phase gazeuse	p. 6
II.1. Prélèvement des échantillons	p. 6
II.2. Identification des produits moléculaires par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de masse (GC-MS)	p. 7
II.3. Le dispositif d'analyse chromatographique	p. 7
II.4. Etalonnage des produits moléculaires	p. 8
II.5. Correction des fractions molaires	p. 8
III. Analyse des espèces réactives H, O et Cl par résonance paramagnétique électronique	p. 9
III.1. Principe de la RPE	p. 9
III.2. Détermination des fractions molaires des espèces paramagnétiques	p. 10
III.2.a. Destruction des espèces réactives pendant la phase de prélèvement	p. 10
III.2.b. Méthode d'extrapolation à pression nulle (figure 2)	p. 11
IV. Analyse du radical hydroxyle OH par fluorescence induite par laser	p. 13
IV.1. Principe de la Fluorescence Induite par Laser (F.I.L)	p. 13
IV.2. Dispositif expérimental	p. 13

V. Détermination des profils de température	p. 14
V.1. Mesure des températures par thermocouple	p. 14
V.2. Influence de la présence de la sonde sur la température	p. 15
VI. Caractéristiques des flammes étudiées	p. 15
VII. Modélisation des phénomènes	p. 16
VII.1. Traitement numérique de la flamme	p. 16
VII.2. Codes de calcul développés pour l'analyse des flammes	p. 17
VII.2.a. La librairie de programme CHEMKIN II	p. 17
α. Structure de CHEMKIN II	p. 17
β. Les données thermodynamiques	p. 18
χ. Les données de transport	p. 18
VII.2.b. Le programme de modélisation de flamme : PREMIX (SANDIA, USA)	p. 18
α. Méthode de résolution numérique	p. 18
β. Analyse de sensibilité	p. 19
χ. Analyse des chemins réactionnels	p. 20
VIII. Résultats et discussion : comparaison expérience modélisation	p. 20
VIII.1. Comparaison des résultats expérimentaux obtenus dans les deux flammes	p. 20
VIII.1.a. Profils de température	p. 20
VIII.1.b. Profils de fraction molaire	p. 21
VIII.2. Etablissement d'un modèle cinétique ; Comparaison expérience-modèle	p. 24
VIII.2.a. Modèle cinétique méthane	p. 24
VIII.2.b. Modèle cinétique du dichlorométhane	p. 30
IX. Analyse des chemins réactionnels	p. 36
IX.1. Influence du dichlorométhane sur l'oxydation du méthane	p. 36
IX.1.a. Cas du méthane	p. 36
IX.1.b. Cas du dichlorométhane CH_2Cl_2	p. 37

IX.1.c. Cas du radical méthyle CH_3	p. 37
IX.2. Formation des intermédiaires à deux atomes de carbone	p. 38
IX.2.a. Cas de l'éthane C_2H_6	p. 39
IX.2.b. Cas de l'éthylène C_2H_4	p. 39
IX.2.c. Cas de l'acétylène C_2H_2	p. 41
IX.3. Formation des intermédiaires à trois atomes de carbone	p. 41
IX.3.a. Cas du propane	p. 41
IX.3.b. Cas du propène C_3H_6	p. 42
IX.4. Chemins réactionnels spécifiques aux composés chlorés	p. 42
IX.4.a. Cas du monochlorométhane CH_3Cl	p. 42
IX.4.b. Cas du chlorure de vinyle $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	p. 42
IX.4.c. Cas du chlorure d'hydrogène HCl	p. 43
Conclusion	p. 43
Références bibliographiques	p. 45
Annexe	p. 52

PARTIE A
PHYSICOCHEMIE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU DICHLOROMETHANE
DANS UNE FLAMME
(SURDYK D., DESGROUX P. PAUWELS J-F.)

I DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Il comprend cinq parties (Figure 1)

I-1. Le dispositif d'alimentation du brûleur.

Le brûleur est alimenté par l'intermédiaire d'un mélangeur relié à un ensemble de débitmètres-rotamètre étalonnés. Liquide à température ambiante, le dichlorométhane gazeux est obtenu en le chauffant dans un bain thermostaté à 308,5 K (20). Dans ces conditions, la pression de vapeur du dichlorométhane (635 Torr) est suffisante pour maintenir un débit constant contrôlé par un débitmètre-rotamètre porté à la même température. Le mélange hydrocarbure/chlorohydrocarbure/oxygène/azote est conduit vers le brûleur à flamme plate grâce à un mélangeur, qui est maintenu à une température d'environ 60°C afin d'éviter tout risque de condensation.

I-2. Le brûleur à flamme plate.

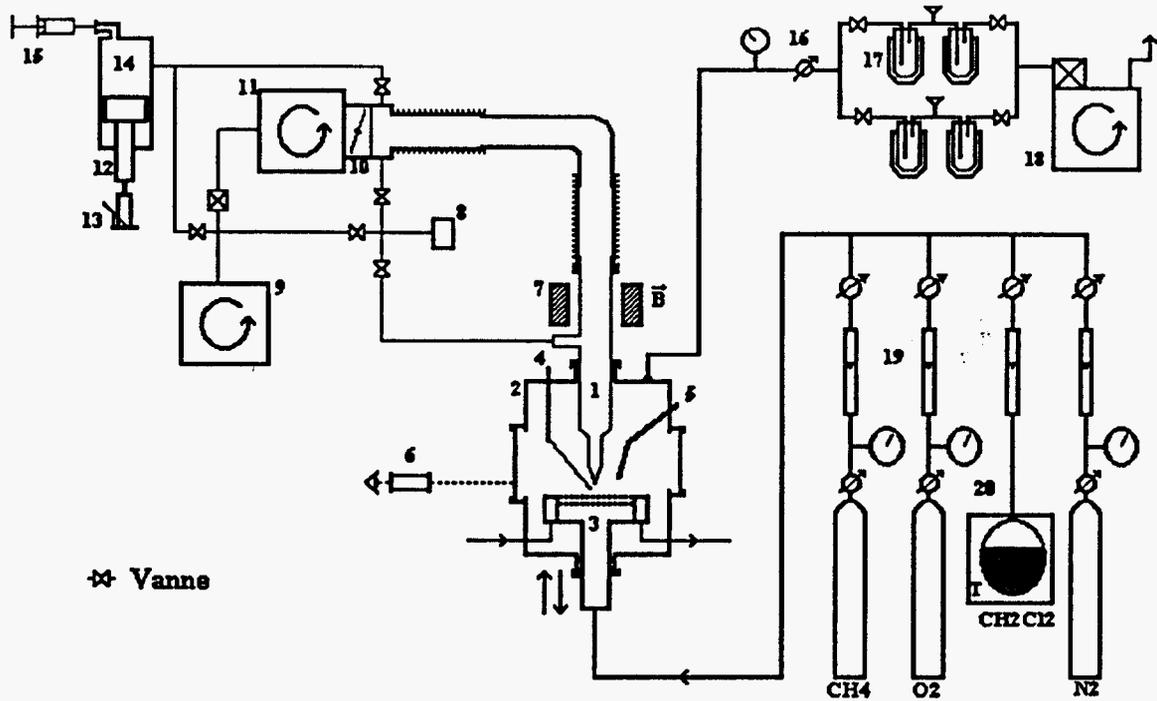
Le brûleur à flamme plate est constitué d'une plaque de laiton circulaire de diamètre 65 mm percée de quelques centaines de trous et refroidie annulairement par une circulation d'eau chaude (80°C) (3). Il est placé dans une enceinte étanche refroidie par une circulation d'eau thermostatée à 80°C (2). La nature corrosive des composés étudiés nous a conduit à protéger le brûleur en laiton avec un revêtement constitué d'une peinture spéciale résistant relativement bien à la corrosion et aux hautes températures (environ 600°C). Cependant, il a été nécessaire d'effectuer périodiquement un nettoyage et un nouveau revêtement du brûleur.

La basse pression dans l'enceinte (80 Torr) est obtenue grâce à une pompe à palettes biétagée (18). Le brûleur est mobile en translation. La sonde de prélèvement (1) restant fixe, l'échantillonnage se fait en différentes positions de la flamme suivant un axe perpendiculaire au brûleur. Les positions du brûleur, de la flamme, de l'extrémité de la sonde et du thermocouple sont repérées à l'aide d'un cathétomètre (6). Un orifice étanche de l'enceinte permet l'allumage de la flamme par décharge électrique (5).

I-3. Le système de prélèvement des échantillons gazeux.

Le prélèvement des échantillons de la flamme s'effectue au moyen d'une sonde en quartz connectée à un groupe de pompage, constitué d'une pompe primaire biétagée (9) et d'une pompe secondaire de type Roots (11), par l'intermédiaire d'un soufflet qui réduit au maximum les pertes de charge.

La sonde de prélèvement est constituée d'un tube de quartz ($\phi=25\text{mm}$) dont l'extrémité conique forme un angle de 40° et présente un trou d'environ 170 μm . Elle traverse une cavité résonante placée dans l'entrefer de l'électroaimant de l'appareil de Résonance Paramagnétique Electronique.



- | | |
|--|--|
| 1. Sonde en quartz | 12. Piston |
| 2. Enceinte étanche | 13. Vérin à main |
| 3. Tête du brûleur | 14. Enceinte de réception des gaz prélevés |
| 4. Thermocouple | 15. Seringue à gaz (→ système d'analyse) |
| 5. Electrode (allumage) | 16. Vanne de réglage (pression brûleur) |
| 6. Cathétomètre | 17. Pièges à azote liquide |
| 7. Cavité résonante RPE | 18. Groupe de pompage du brûleur |
| 8. Jauge de pression capacitive(0-10 Torr) | 19. Débitmètres (rotamètres) |
| 9. Pompe primaire | 20. Bain thermostaté |
| 10. Vanne réglable de type Papillon | 21. Vis moletée |
| 11. Pompe secondaire de type Roots | |

Figure 1: Schéma général du dispositif expérimental.

La pression dans la sonde est mesurée à l'aide d'une jauge de pression capacitive 0-10 Torr (8), étalonnée régulièrement à l'aide d'une jauge de pression absolue à mercure de type Mac-Léod. Dans nos conditions expérimentales, la pression limite est de $4 \cdot 10^{-2}$ Torr. On peut la faire varier en modifiant la position de la vanne papillon (10).

A travers le trou de la sonde de prélèvement, l'écoulement des gaz de la chambre de combustion ($P=80$ Torr) vers la chambre basse pression de la sonde ($P=4 \cdot 10^{-2}$ Torr) se fait à très grande vitesse. Cette variation de pression provoque une diminution de température importante ($1500\text{K} \rightarrow 300\text{K}$) qui bloque les réactions et par conséquent permet de recueillir un échantillon représentatif de la flamme. Cependant le rapport des pressions dans le brûleur et dans la sonde, de l'ordre de $2 \cdot 10^3$, n'est pas suffisant pour obtenir un flux gazeux supersonique dans la sonde et donc pour donner naissance à un faisceau moléculaire. Il est donc indispensable de tenir compte des réactions susceptibles de détruire les espèces labiles, telles que H, O, OH, Cl, pendant la phase de prélèvement.

I-4. Le circuit d'évacuation des gaz brûlés.

La combustion des dérivés chlorés conduit à la formation de produits toxiques et corrosifs. Nous avons mis en place un dispositif de piégeage de ces produits afin de protéger notre dispositif expérimental et d'éviter au maximum le rejet dans l'atmosphère de polluants. Il a été installé entre le brûleur (2) et le système de pompage des gaz brûlés (18). Il se compose de deux séries de pièges placés en parallèle. Afin de travailler sur la flamme étudiée de façon continue et étant donné les débits importants des gaz (environ 350 l/h), chaque voie est constituée de deux pièges à azote liquide ($T=-198^\circ\text{C}$) placés en série. Un filtre à charbon actif permet de piéger les vapeurs acides et de protéger le groupe de pompage (18). La présence de composés chlorohydrocarbonés dans une flamme génère des quantités souvent importantes de composés corrosifs, notamment d'acide chlorhydrique. Une surveillance constante et une maintenance (démontages et nettoyages complets du dispositif expérimental) fréquente ont été nécessaires.

I-5. Le système d'analyse des échantillons.

Les échantillons prélevés par la sonde, en différentes positions de la flamme, sont analysés par couplage des techniques de la Chromatographie en Phase Gazeuse, la Résonance Paramagnétique Electronique, la Fluorescence Induite par Laser et du Thermocouple.

Les produits moléculaires majoritaires sont mis en évidence et identifiés par spectrométrie de masse et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par conductivité thermique (TCD) et ionisation de flamme (FID). La mesure des espèces labiles telles que H, O et Cl est effectuée par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) en phase gazeuse. Les mesures de température sont réalisées au moyen d'un thermocouple recouvert. La Fluorescence Induite par Laser (FIL) a été utilisée pour établir le profil de fraction molaire du radical OH.

II. ANALYSE DES ESPECES MOLECULAIRES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

II-1. Prélèvement des échantillons.

Les échantillons gazeux sont prélevés dans une enceinte en inox munie d'un piston en téflon. Le guidage et le contrôle du mouvement de translation sont réalisés grâce à un vérin hydraulique. L'étanchéité du piston lors du déplacement est assurée par des joints toriques. La flasque supérieure possède un volume d'échantillonnage d'environ 3 cm³ constitué d'un tube en acier inoxydable, dont l'extrémité comporte un septum. La compression du mélange concentre les gaz prélevés dans ce volume. L'ensemble du système est maintenu à la température de 120°C afin d'éviter les problèmes de condensation.

La fermeture de la vanne papillon (10) isole le système de prélèvement du groupe de pompage, la pression dans la sonde augmente alors progressivement et remplit, par différence de pression, l'enceinte de prélèvement (14). Lorsqu'une pression de 10 Torr est atteinte, l'échantillon prélevé est comprimé grâce au piston (12) afin d'être concentré. Cinq centimètres cube sont ensuite recueillis grâce à une seringue à gaz (15) et injectés dans le système d'analyse chromatographique.

II-2. Identification des produits moléculaires par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de masse (GC-MS).

L'identification des différents composés moléculaires, et notamment des composés chlorohydrocarbonés est effectuée grâce à un spectromètre de masse MS HP 5971 quadripolaire, une séparation préalable étant effectuée à l'aide d'un chromatographe HP 5890 équipé d'une colonne capillaire SE 54 (25mx0,32mm).

Grâce à une programmation en température (35°C pendant 1min, puis une montée en température de 5°C par min jusque 150°C), quatre composés chlorés ont pu être mis en évidence: le dichlorométhane CH₂Cl₂, le trichlorométhane CHCl₃, le dichloro 1,2 éthène cis et trans C₂H₂Cl₂ Z et E, le trichloroéthène CHClCCl₂. Ces composés présents à l'état de traces n'ont pu être mesurés quantitativement.

L'utilisation d'une colonne semi-capillaire Poraplot Q (25mx0,32mm), programmée en température de façon identique, a conduit à une meilleure séparation. Deux composés chlorés "légers", le chlorométhane CH₃Cl et le chloroéthène (ou chlorure de vinyle) C₂H₃Cl, non séparés sur la colonne SE54, ont pu être mis en évidence et quantifiés.

II-3. Le dispositif d'analyse chromatographique.

Le dispositif d'analyse chromatographique comprend deux chromatographes placés en série, un chromatographe Shimadzu GC-9A équipé d'une colonne remplie Porapak Q (1/4 de pouce; 3,6m, gaz porteur: He, 72cm³/min) et d'un chromatographe Girdel 30 équipé d'une colonne remplie de Tamis Moléculaire (Molecular Sieve 5A, 5Å, 1/4 de pouce, 4m, gaz porteur: He, 72cm³/min).

Suivant la flamme étudiée, la température du four du chromatographe GC-9A est maintenue constante à 105°C ou une programmation de température est effectuée. Dans ce dernier cas, la température du four reste constante à 105°C pendant 30 minutes, puis une programmation de température de 10°C par minute est effectuée jusqu'à 150°C où la température reste alors constante. Le GC-9A est muni d'un catharomètre (TCD1: Courant de filament : 150 mA; Température du détecteur : 150°C) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La température du chromatographe Girdel 30 est maintenue constante à 70°C. Son détecteur de type catharomètre

(TCD2) est maintenu à une température de 150°C et est parcouru par un courant de filament de 250 mA.

L'utilisation de deux chromatographes placés en série permet, en une seule injection, la séparation d'un maximum d'espèces dans la flamme. Une vanne de commutation, placée entre les deux chromatographes, évite la pollution du Tamis Moléculaire par le dioxyde de carbone et l'eau

Dans le cas de la flamme de référence $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, les espèces mesurées sont les suivantes:

- Sur le TCD1: $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
- Sur le TCD2: $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{CH}_4, \text{CO}$
- Sur le FID: $\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$

Dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, en plus des espèces précédentes, les espèces chlorohydrocarbonées, $\text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CH}_3\text{Cl}, \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ spécifiques à la chimie du chlore ont été mises en évidence et mesurées. L'acétylène C_2H_2 n'a pu être séparé de l'éthane sur la colonne remplie Porapak Q, mais il a été mis en évidence avec la GC-MS et quantifié à l'aide du catharomètre placé en série avec le filtre quadripolaire.

II-4. Etalonnage des produits moléculaires

Dans le cas des composés gazeux, des mélanges synthétiques sont préparés (en utilisant la loi des pressions partielles); ils sont ensuite injectés dans le système d'analyse chromatographique dans des conditions identiques à celles utilisées lors de l'échantillonnage des flammes. Il est alors possible d'établir des courbes d'étalonnage, et de mesurer les fractions molaires des composés observés dans la flamme.

Les composés liquides tels que H_2O et CH_2Cl_2 sont étalonnés séparément et individuellement de la même façon, en effectuant les dilutions directement dans le cylindre du piston. Les problèmes d'absorption étant importants nous avons constaté dans le cas de l'eau, qu'au-delà d'un seuil de dilution d'environ 15%, la courbe d'étalonnage s'écarte de la linéarité. Cela nous a amenés à établir son profil quantitatif à partir du bilan en élément d'oxygène.

II-5. Correction des fractions molaires.

Lors de la phase de prélèvement (compression puis injection), des problèmes d'adsorption, liés aux molécules polaires telles que H_2O et HCl , peuvent se produire. De plus des difficultés liées au dosage quantitatif de H_2 par détection catharométrique (très faible différence de conductivité thermique entre le gaz vecteur He et H_2) sont apparues et pour tenir compte de ces phénomènes, nous avons corrigé les fractions molaires mesurées (brutes) de toutes les espèces détectées. La méthode la plus couramment employée consiste à utiliser les bilans en éléments Oxygène, Hydrogène, Carbone et Chlore.

Par exemple, dans le cas de l'eau, on écrit que le rapport en fraction molaire de l'élément oxygène à l'élément carbone dans les gaz brûlés est identique au même rapport dans le mélange initial.

$$\left[\frac{\sum_i [X_i n_i(\text{O})]}{\sum_i [X_i n_i(\text{C})]} \right]_0 = \left[\frac{\sum_i [X_i n_i(\text{O})]}{\sum_i [X_i n_i(\text{C})]} \right]_d$$

où: X_i : fraction molaire de l'espèce i
 $n_i(Y)$: nombre d'atome Y dans l'espèce i
 indice o: mélange initial
 indice d: mélange à la position d dans la flamme

Dans le cas du chlorure d'hydrogène, il est possible d'utiliser la relation suivante:

$$\left[\frac{\sum_i [X_i n_i(C)]}{\sum_i [X_i n_i(C)]} \right]_o = \left[\frac{\sum_i [X_i n_i(C)]}{\sum_i [X_i n_i(C)]} \right]_d$$

Enfin dans le cas de la molécule d'hydrogène, on utilise la relation:

$$\left[\frac{\sum_i [X_i n_i(H)]}{\sum_i [X_i n_i(C)]} \right]_o = \left[\frac{\sum_i [X_i n_i(H)]}{\sum_i [X_i n_i(C)]} \right]_d$$

Il reste ensuite à déterminer la correction (U) à appliquer aux fractions molaires brutes pour vérifier la relation $\sum_i (X_i)_d = 1$. En effet, comme par définition la somme des fractions molaires doit être égal à un, on normalise les valeurs des fractions molaires brutes en les divisant par U. La relation $\sum_i (X_i)_d = U$ devient $\sum_i \left(\frac{X_i}{U} \right)_d = \sum_i (X_i)_d = 1$ avec U facteur correctif.

III. ANALYSE DES ESPECES REACTIVES H, O ET Cl PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

III-1. Principe de la RPE

La Résonance Paramagnétique Electronique est une technique de spectroscopie d'absorption, qui permet la détection d'espèces paramagnétiques telles que les atomes et les radicaux libres caractérisés par la présence d'un ou plusieurs électrons non appariés impliquant l'existence de moments magnétiques à l'origine du paramagnétisme. L'échantillon entre en résonance pour une radiation de fréquence ν d'énergie égale à la différence d'énergie des états électroniques. Les électrons du niveau inférieur absorbent alors l'énergie de la radiation et sont excités jusqu'au niveau supérieur. Ceux du niveau supérieur émettent au contraire des photons de même fréquence en retombant au niveau inférieur. Dans la mesure où l'équilibre n'est pas sensiblement perturbé, on observe une nette absorption d'énergie puisque la densité de population est plus forte au niveau inférieur. Pour que le régime reste stationnaire, il faut faire intervenir le phénomène dit de "relaxation" par lequel les électrons excités du niveau supérieur peuvent céder de l'énergie au milieu et retourner au niveau inférieur. Sinon l'absorption d'énergie se poursuivrait jusqu'à ce que les deux niveaux aient même densité de population; dans ce cas aucune nouvelle absorption et par suite aucun signal de résonance ne serait observé.

L'intensité de la raie d'absorption est proportionnelle aux nombres d'électrons non appariés. La mesure quantitative est alors permise par comparaison avec un étalon dont la concentration est connue.

Dans les flammes, les concentrations des espèces labiles sont relativement faibles. Pour déterminer les paramètres spectroscopiques des espèces présentes dans la flamme, nous avons effectué une étude préalable en créant les radicaux en grande quantité par décharge micro-onde dans un mélange connu. La détection d'un signal par Résonance Paramagnétique Electronique nécessite la connaissance des paramètres spectroscopiques tels que la puissance de la radiation micro-onde et l'amplitude de modulation du signal. Lorsque la puissance micro-onde est trop élevée il se produit le phénomène de saturation pour lequel il ne se passe aucun changement dans le niveau de puissance. Lorsque la puissance micro-onde augmente, le signal croît d'abord linéairement - on est alors dans les bonnes conditions d'étude - jusqu'à atteindre un maximum. Puis le signal décroît pour des puissances plus élevées. Ce phénomène de saturation crée un élargissement et une distorsion de la raie RPE.

De plus, l'enregistrement d'un signal RPE est réalisé en modulant le champ magnétique ce qui crée, par rapport à une méthode directe de mesure du signal, une augmentation du rapport signal sur bruit. A la sortie du détecteur apparaît un signal, à la fréquence du signal modulateur, ayant une amplitude qui varie proportionnellement à la pente de la courbe de résonance.

Les mesures de concentrations absolues sont faites en utilisant une substance de référence. En phase gazeuse, on utilise l'oxygène moléculaire à pression et à température connues, comme référence des espèces labiles subissant des transitions dipolaires magnétiques: c'est le cas des atomes tels que H, O et Cl.

Nous avons utilisé un spectromètre de Résonance Paramagnétique Electronique BRUKER de la série ER piloté par une console ESP300. La cavité utilisée est une cavité VARIAN cylindrique à large accès de type E102 de 25 mm de diamètre.

III-2. Détermination des fractions molaires des espèces paramagnétiques.

III-2-a. Destruction des espèces réactives pendant la phase de prélèvement

Les principales difficultés liées à l'échantillonnage d'espèces atomiques et radicalaires par sonde de prélèvement sont dues à leur grande réactivité qui leur confère une durée de vie très courte. Il est donc important que la durée de vie de l'espèce considérée soit supérieure au temps de vol mis par l'espèce envisagée pour parcourir la distance comprise entre l'extrémité de la sonde (où a lieu le prélèvement) et le centre de la cavité résonante RPE (où a lieu la détection) pour pouvoir accéder à sa concentration dans la flamme (à l'endroit du prélèvement). Dans nos conditions expérimentales le temps de vol calculé est de 8ms.

Différentes réactions qui contribuent à une diminution des espèces réactives sont susceptibles de se produire durant cet intervalle de temps pendant la phase de prélèvement. La disparition des espèces peut intervenir soit par destruction à la paroi, soit par réaction avec une molécule, soit par réactions biradicalaires. Dans le cas général, il faut donc tenir compte de l'ensemble de ces réactions. Cependant des réactions prépondérantes peuvent imposer leur cinétique. Il est donc

indispensable de réduire au maximum la contribution de chacune de ces réactions de destruction des espèces radicalaires dans la sonde.

Les réactions bimoléculaires peuvent être réduites en diminuant la pression dans la sonde. Dans notre cas, la pression limite est de $4 \cdot 10^{-2}$ Torr et elle est suffisante pour conserver une bonne sensibilité lors de la détection RPE.

Les réactions de destruction à la paroi sont minimisées en faisant subir un traitement chimique à la sonde. Il consiste en un nettoyage pendant 5 heures de sa surface par une solution de soude NaOH/10M suivi d'une désactivation de cette surface pendant un temps identique avec une solution d'acide nitrique HNO₃/10M (Sepehrad et col., 1979).

III-2-b. Méthode d'extrapolation à pression nulle. (Figure 2)

Dans ces conditions les fractions molaires mesurées X_m sont différentes des fractions molaires X des espèces dans la flamme. Afin de mettre en évidence le comportement des espèces réactives pendant la phase de prélèvement, nous avons fait varier la pression dans la sonde, donc le temps de vol. Dans chaque cas expérimental, nous avons constaté que seule l'évolution de $\ln X_m$ avec la pression est linéaire ce qui montre la prépondérance des réactions (d'ordre 1) de destruction des espèces à la paroi.

La méthode pour atteindre les fractions molaires X dans la flamme consiste alors à suivre l'évolution de la fraction molaire des radicaux X_m en faisant varier la pression p dans la sonde (entre $4 \cdot 10^{-2}$ Torr et 10^{-1} Torr) et à extrapoler à pression nulle pour tenir compte des réactions qui se produisent dans la sonde. D'autre part, quelque soit la position dans la flamme, pour chaque espèce, nous avons vérifié que les courbes $\ln X_m = f(p)$ restent parallèles entre elles. On peut donc considérer que le paramètre A , qui correspond donc à la pente de la droite $\ln X_m = f(p)$, caractérise l'espèce envisagée et son aptitude à réagir à la paroi.

Les fractions molaires des espèces H, O et Cl dans la flamme sont donc obtenues à partir des fractions molaires X_m mesurées à $p = 4 \cdot 10^{-2}$ Torr en appliquant le paramètre A relatif à chaque espèce et à partir de la relation

$$X = X_m \exp(4 \cdot 10^{-2} A)$$

Le tableau suivant présente les valeurs des pentes A des courbes d'extrapolation obtenues expérimentalement (exprimées en Torr⁻¹, précision $\pm 0,2$ Torr⁻¹) pour H, O et Cl, dans les deux flammes.

Flamme: \ A:	H	O	Cl
CH ₄ /O ₂ /N ₂	-3.6	-8.6	
CH ₄ /CH ₂ Cl ₂ /O ₂ /N ₂	-19.7	-26.2	-23.9

Dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, les pentes sont toutes beaucoup plus élevées. Comme elles sont caractéristiques de l'efficacité de la paroi à détruire les radicaux, on peut considérer que l'introduction du dichlorométhane à la flamme accroît cette efficacité. La présence de composés chlorés altère la paroi interne en quartz de la sonde et la rend beaucoup plus sensible à la destruction des radicaux.

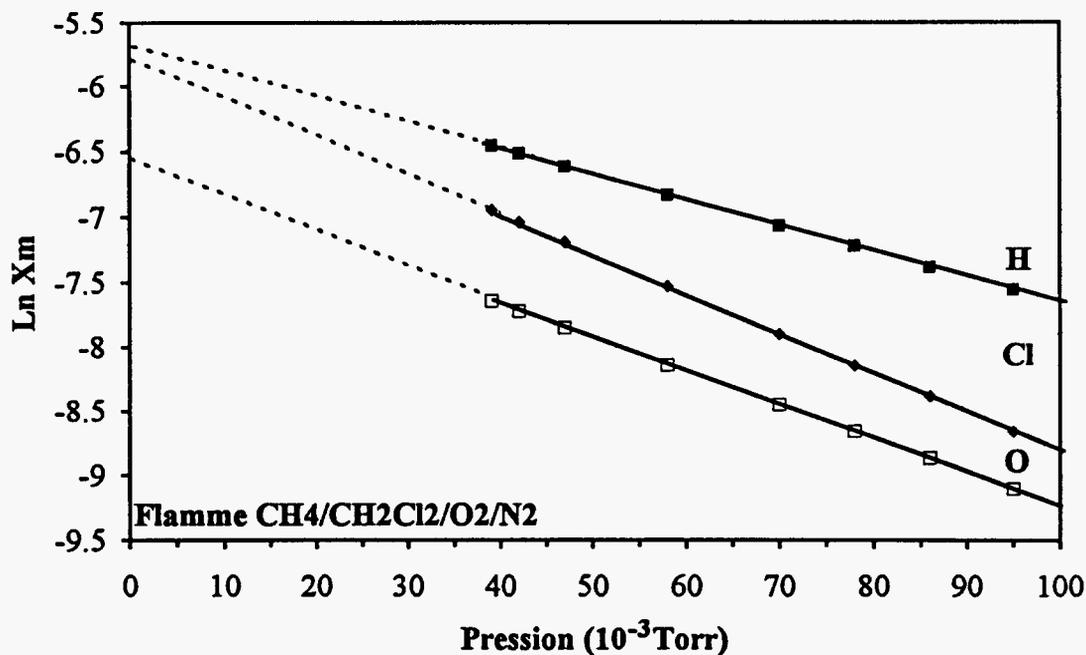
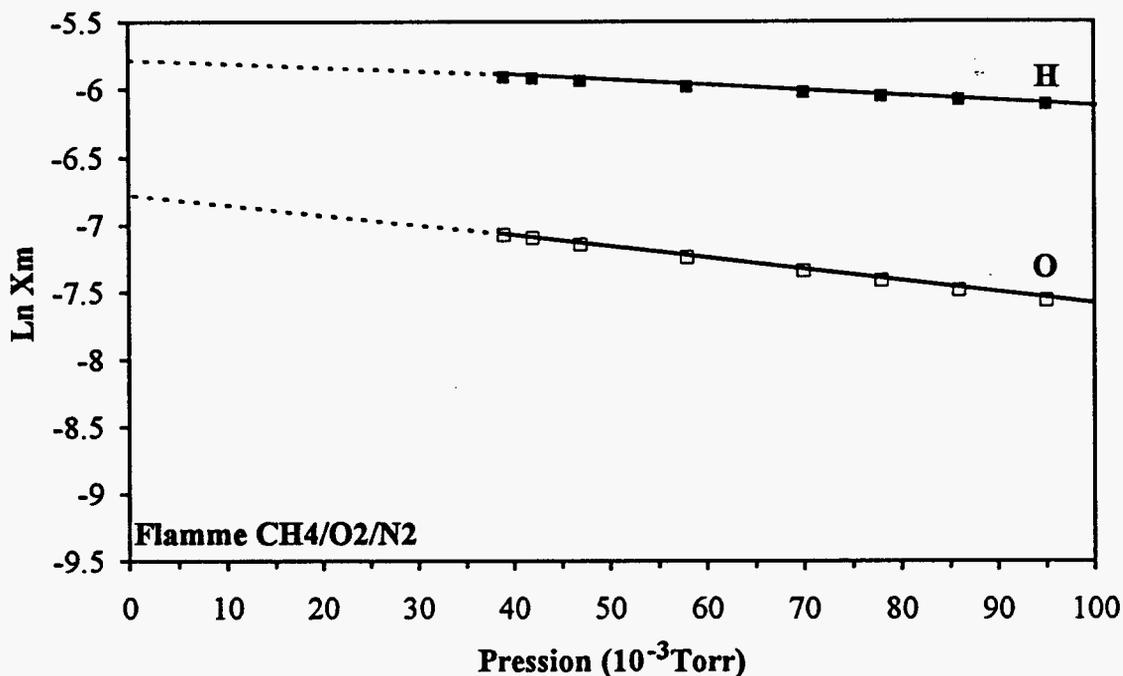


Figure 2: Evolution de $\ln X_m$ avec la pression p dans la sonde de prélèvement dans le cas des espèces H, O et Cl détectées dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Phi=1,016$; $P=80$ Torr) et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($\Phi=1,014$; $\text{Cl}/\text{H}=4,9 \cdot 10^{-2}$; $P=80$ Torr) à $d=10$ mm dans les gaz brûlés.

A cause, à la fois, de sa très grande réactivité et de nos conditions expérimentales (temps de vol trop grand, perte de sensibilité), nous avons eu des difficultés à établir le profil de fraction molaire du radical hydroxyle OH dans la flamme contenant le composé chloré ce qui nous a amenés à utiliser la fluorescence induite par laser pour étudier OH.

IV. ANALYSE DU RADICAL HYDROXYLE OH PAR FLUORESCENCE INDUITE PAR LASER

La Fluorescence Induite par Laser (F.I.L.) est une méthode de mesure locale et non intrusive par conséquent, elle ne perturbe pas le milieu étudié. Elle permet la détection de certaines espèces radicalaires notamment OH.

IV-1. Principe de la Fluorescence Induite par Laser (F.I.L.)

Cette méthode consiste à exciter le radical choisi sur un niveau d'énergie supérieur par absorption d'un rayonnement laser, spectralement accordé. La desexcitation radiative (ou fluorescence) du radical vers son état d'énergie initial est collectée généralement perpendiculairement à l'axe laser. La F.I.L, utilisée en régime dit "linéaire", permet d'établir une relation simple entre le signal de fluorescence collecté et la population initiale pompée par le laser. La connaissance de la température permet de relier la population initiale à la concentration de l'espèce en valeur relative à partir de la loi d'équilibre de Boltzmann. La mesure de la concentration absolue, dans les gaz brûlés, par une méthode indépendante telle que l'absorption laser, permet un calibrage en valeur absolue des profils relatifs obtenus par F.I.L.

La mesure du profil de fraction molaire de OH est réalisée en présence de la sonde de prélèvement afin de tenir compte de la perturbation engendrée par cette dernière.

IV-2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental (figure 3) utilisé pour la détection par FIL comprend un laser accordable à colorant pompé par YAG, le brûleur et le système de détection. la longueur d'onde d'émission du laser est accordable sur un intervalle spectral compris entre 200 et 700nm et calée selon l'espèce à exciter.

Le signal de fluorescence est collecté par l'intermédiaire des lentilles L_1 et L_2 et focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur (MC), de 25cm de focale. Le signal détecté et amplifié par un photomultiplicateur (PM), XP 2020, est analysé par un analyseur numérique de signaux (DSA) relié à un micro-ordinateur (PC).

L'analyseur numérique de signaux (DSA) permet l'acquisition des signaux, leur moyennage et la sélection de paramètres tels que: pic du signal, énergie, ... Le pilotage par ordinateur permet de suivre en temps réel l'évolution de ces paramètres en fonction du temps.

Une photodiode (PD), disposée derrière l'enceinte du brûleur, permet d'enregistrer les fluctuations d'énergie du laser. Le signal de fluorescence est ensuite normalisé par le signal généré par la photodiode.

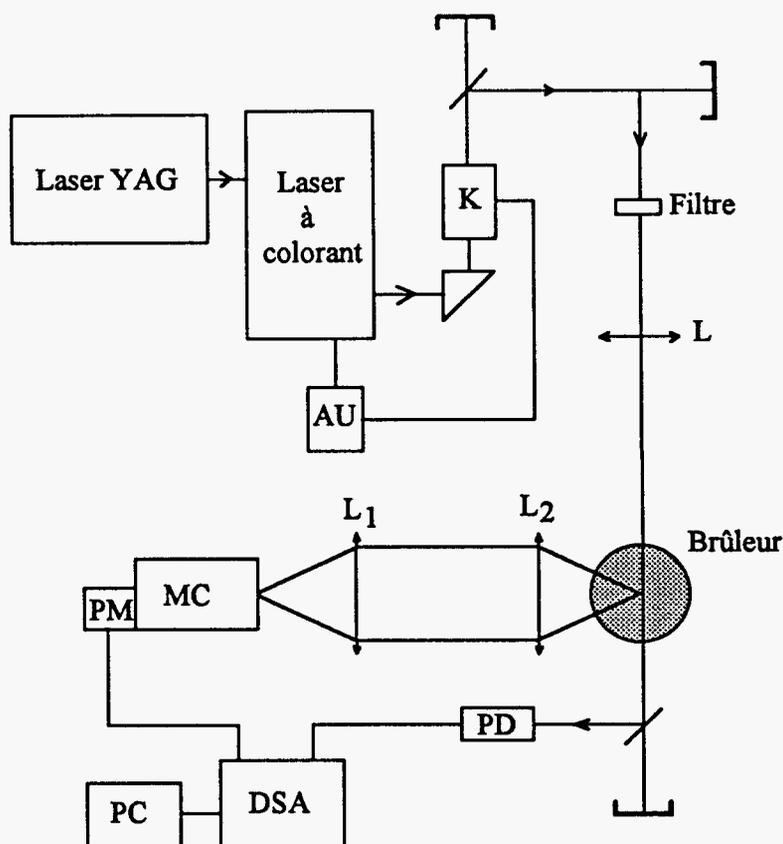


Figure3: Schéma du dispositif expérimental de Fluorescence Induite par Laser.

V. DETERMINATION DES PROFILS DE TEMPERATURE

V-1. Mesure des températures par thermocouple

Les profils de température sont établis à l'aide d'un thermocouple Pt-Rh 18 (platine rhodié 30%-platine rhodié 6%) constitué de fils de diamètre 100 μm .

Pour protéger le thermocouple des effets catalytiques pouvant se produire à sa surface, on le recouvre généralement d'une faible couche de céramique. Cependant, dans le cas d'une flamme contenant un chlorohydrocarbure, outre les effets catalytiques, il peut se produire une dégradation du thermocouple et de son recouvrement due à la présence dans la flamme d'espèces corrosives telles que HCl. Nous avons recouvert le thermocouple d'un film protecteur mince de céramique $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{BeO}$ de manière à l'isoler du milieu ambiant. Ayant observé des effets catalytiques (surtensions) à la surface du thermocouple lors de l'étude du dichlorométhane, un nouveau recouvrement est réalisé après chaque série de mesures. L'état du thermocouple est contrôlé avant chaque étude dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ avant et après introduction du dichlorométhane.

Un certain nombre de corrections sont apportées aux températures enregistrées par le thermocouple: les pertes de chaleur par radiation et par conduction, ainsi que la présence de la sonde de prélèvement en quartz conduisent à une mesure de température par défaut. On place les

fil et la jonction du thermocouple dans un plan parallèle à l'axe du brûleur, donc sur une isotherme, de manière à réduire les pertes par conduction.

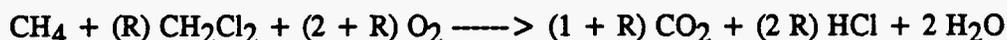
Quand la température des gaz atteint environ 1000 K, les pertes par radiation ne sont plus négligeables. Elles se manifestent visuellement par un rougissement des fils et de la jonction du thermocouple. L'écart de température entre les gaz et le thermocouple est mesuré par une méthode de compensation électrique.

V-2. Influence de la présence de la sonde sur la température.

L'introduction de la sonde de prélèvement dans la flamme crée un transfert de chaleur depuis les gaz vers la paroi de la sonde. Ce phénomène est lié à la nature et à l'épaisseur du matériau dans lequel le cône est construit. La perturbation engendrée par la présence de la sonde doit impérativement être prise en considération lors des mesures afin de rendre cohérents les profils de température et de fraction molaire. Il est généralement admis que les conditions d'échantillonnage sont les mieux reproduites pour une distance correspondant à environ deux fois le diamètre du trou de la sonde. On fixe donc la position du thermocouple à 250 μm de l'extrémité de la sonde. C'est le profil de température établi dans ces conditions en présence de la sonde qui correspond le mieux aux conditions d'échantillonnage.

VI. CARACTERISTIQUES DES FLAMMES ETUDIÉES

Un mélange composé de méthane et de chlorohydrocarbure (CHC) peut être caractérisé par sa richesse Φ , mais également par un paramètre R quantifiant chacun de ses composés. Ce paramètre est défini comme le rapport des fractions molaires de chlorohydrocarbure (CHC) et d'hydrocarbure de référence (CH_4). A partir de cette définition, l'équation stoechiométrique du système $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ avec un rapport Cl/H inférieur à 1, est donnée par la relation



On définit alors la richesse par:

$$\Phi = \left[\frac{\text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{Cl}_2}{\text{O}_2} \right]_{\text{exp.}} / \left[\frac{\text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{Cl}_2}{\text{O}_2} \right]_{\text{stoech.}}$$

$$\Phi = \left[\frac{\text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{Cl}_2}{\text{O}_2} \right]_{\text{exp.}} \left[\frac{2 + R}{1 + R} \right]$$

Alors que la valeur R fournit une indication sur la quantité relative de chacun des combustibles CH_4 et CH_2Cl_2 dans le mélange, elle ne fournit pas d'élément de comparaison pour différents mélanges de même richesse. Le rapport Cl/H (chlore / hydrogène) apparaît plus approprié. La relation entre le paramètre R et le rapport Cl/H est donnée par l'expression

$$\frac{\text{Cl}}{\text{H}} = \frac{2R}{4 + R}$$

En résumé, on retiendra quatre paramètres pour caractériser une flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$: le facteur de richesse (Φ), le facteur R, le rapport Cl/H et la fraction

molaire du CHC dans le mélange [$X_{CH_2Cl_2}$ mélange]. Dans notre cas, nous conservons une richesse proche de 1 et nous avons choisi un rapport Cl/H = $4,9 \cdot 10^{-2}$.

VII. MODELISATION DES PHENOMENES

L'analyse expérimentale de la structure d'une flamme conduit à la détermination du profil de température et des profils des fractions molaires des différentes espèces détectées dans la flamme. Les équations de conservation qui décrivent la propagation d'une flamme sont les suivantes (z est la coordonnée spatiale (la distance/brûleur), $\rho = \rho(z)$ est la masse volumique de l'écoulement gazeux, $A = A(z)$ est le coefficient d'expansion latérale de la flamme, $\rho v A$ est le flux massique (indépendant de z), v_k est la vitesse de diffusion de l'espèce k , M_k est la masse molaire de l'espèce k)

Conservation de la masse totale

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

Conservation des espèces

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

Conservation de l'énergie

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

Equation d'état

$$\rho = \frac{\bar{\rho M}}{RT}$$

VII-1. Traitement numérique de la flamme

La modélisation de la flamme consiste à calculer les profils de fraction molaire de toutes les espèces impliquées dans un mécanisme chimique, plus ou moins complexe, postulé a priori et susceptible de décrire la chimie de la flamme étudiée. La comparaison des profils simulés avec ceux obtenus expérimentalement permet alors de valider le mécanisme postulé. Les analyses de sensibilité sont alors utilisées pour déterminer l'importance relative de chacune des réactions élémentaires du mécanisme.

Hormis les problèmes liés au choix du mécanisme réactionnel qui doit être aussi complet que possible et pour lequel les constantes de vitesse doivent être connues ou estimées, la modélisation requiert la connaissance des coefficients de transport (λ , η) et des propriétés

thermodynamiques (C_{p_k} , h_k) qui sont généralement estimés ou calculés à partir d'expressions mathématiques complexes.

La combustion des hydrocarbures met en jeu, lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente, un très grand nombre d'espèces et de réactions chimiques pour décrire le mécanisme.

Les équations de conservation forment alors des systèmes d'équations différentielles partielles de grande dimension difficiles à résoudre. Une autre difficulté est due à la présence simultanée de phénomènes dont les temps caractéristiques ont des ordres de grandeur très différents de sorte que les équations peuvent être difficiles à faire converger (raideur). Il est également délicat de définir les conditions aux limites qui sont nécessaires pour initialiser la résolution numérique des équations. Pour surmonter ces difficultés, les algorithmes mathématiques, souvent vectorisés (Darabiha et Giovangigli, 1989 ; Norton et col, 1989) afin de réduire les temps de calcul, utilisent le plus souvent des techniques d'approximation implicites aux différences finies (Kee et col, 1985) et des méthodes de résolution instationnaires (Glovinski et col, 1985) et/ou indépendantes du temps (Lund, 1978 ; Peters et Warnatz, 1982 ; Kee et col, 1985). De plus, dans le cas des écoulements laminaires, il est intéressant d'avoir un maillage adapté aux fortes variations de gradients et qui évolue avec l'avancement des calculs.

Les méthodes numériques de calcul des flammes les plus utilisées sont instationnaires, assez stables pour supporter de forts gradients et capables de fonctionner avec un maillage variable dans l'espace.

VII-2. Codes de calcul développés pour l'analyse des flammes

Afin de pouvoir aborder les problèmes de structure de flammes des deux manières précédemment décrites et ceci d'une façon très générale nous avons développé ou adapté un certain nombre de codes de calcul (THERM, CALFLA, PREMIX) basés sur le même formalisme (CHEMKIN II).

VII-2-a. La librairie de programme CHEMKIN II

Le logiciel CHEMKIN II, développé par la SANDIA est constitué d'un ensemble de programmes écrits en fortran 77 (Kee et col, 1989) et de bases de données (Kee et col, 1986 et 1987). Il est destiné à faciliter la formulation de n'importe quel problème de cinétique chimique en phase gazeuse (calculs, modélisation, ...) décrit par un système d'équations et par un mécanisme réactionnel. Sa structure originale permet à l'utilisateur de développer son propre code de calcul tout en faisant appel aux sous-programmes disponibles.

α . Structure de CHEMKIN II

Le logiciel CHEMKIN II est constitué de quatre parties importantes : l'interpréteur, les bases de données thermodynamiques et de transport, les fichiers liens et la librairie de sous-programmes de calculs en phase gazeuse (Figure 5).

L'interpréteur lit les informations données par l'utilisateur, sur le mécanisme réactionnel postulé : éléments, espèces, réactions chimiques suivies des constantes d'Arrhénius mises sous la forme $A_j T^{n_j} \exp(-E_j/RT)$ avec A_j : facteur préexponentiel, n_j : exposant de la température, E_j : énergie d'activation, unités: $\text{cm}^3\text{-mol-s-cal}$.

L'écriture des réactions est limitée aux réactions élémentaires, réversibles ou irréversibles, photochimiques ou non, et à celles faisant intervenir un troisième corps M dont la définition doit être spécifiée.

L'interpréteur extrait ensuite, d'une base de données, toutes les propriétés thermodynamiques (C_{pK} , h_K , S_K) des espèces et les stocke dans un fichier lien binaire (interp.lien). Les coefficients de transport des espèces sont rangés dans un autre fichier lien binaire (trans.lien) créé à partir du fichier interp.lien, de la base de données de transport ($\eta_k, \lambda_k, D_{kj}$) et de sous-programmes liés à la librairie CHEMKIN II.

Les informations contenues dans les fichiers lien et n'importe quel sous-programme de la librairie peuvent alors être appelées et utilisées par le code de calcul propre à l'utilisateur.

β . Les données thermodynamiques

Les données thermodynamiques des espèces (chaleur spécifique à pression constante, enthalpie et entropie) proviennent des estimations polynomiales des tables thermochimiques de JANAF (NBS, 1971) et des compilations de Burcat (1984). Le formalisme utilisé est celui de la NASA (Gordon et Mc Bride, 1971).

Les données thermodynamiques manquantes (notamment dans le cas des espèces organochlorées) ont été calculées en utilisant le logiciel THERM (Ritter et Bozzelli, 1990) : les chaleurs spécifiques, enthalpie et entropie sont calculées en utilisant la méthode d'additivité des groupes préconisée par Benson.

χ . Les données de transport

La détermination des propriétés de transport nécessite le calcul des viscosités, des conductivités thermiques et des coefficients de diffusion, moléculaire et thermique, spécifiques aux espèces et aux mélanges.

Dans le cas des espèces hydrocarbonées nous avons utilisé la base de données de transport de la SANDIA. Les données manquantes relatives aux espèces organochlorées ont été obtenues, grâce à une collaboration avec le LCSR à Orléans, à partir des paramètres de transport contenus dans les thèses de Chang W.D. (IIT, 1988, 8910931) et Morsa J.S. (LSUAM, 1988, 8917841).

VII-2-b. Le programme de modélisation de flamme : PREMIX (SANDIA, USA)

Le système d'équations de conservation à résoudre est un système d'équations différentielles ordinaires de la forme $dY_k/dz = f(Y_k, z)$, pour lesquelles les conditions aux limites ($z=a$ et $z=b$) sont connues. Le flux massique $\rho v A$ est une constante connue. La température T (a) et les fractions massiques initiales $Y_k(a)$ sont spécifiées à la limite froide (gaz frais : $z=a$) et des gradients de disparition sont imposés à la limite chaude (gaz brûlés : $z=b$) de la zone réactionnelle.

α . Méthode de résolution numérique

La méthode de résolution, utilisée dans PREMIX (Kee et col, 1985) consiste tout d'abord à faire des approximations de différences finies pour réduire ce problème de valeurs aux limites à un système d'équations algébriques non linéaires. Les approximations se font sur un

maillage de points fixé arbitrairement. Après avoir obtenu une solution sur ce maillage grossier, de nouveaux points sont ajoutés au maillage initial dans les régions de la solution où ses gradients changent rapidement. On estime alors la nouvelle solution sur ce maillage plus fin par interpolation du résultat précédent. Cette procédure continue tant que les paramètres de convergence fixés par l'utilisateur ne sont pas atteints.

Le système d'équations algébriques est résolu par une méthode de Newton amortie (Grcar et col, 1986). Cependant lorsque cet algorithme n'aboutit pas, l'évaluation de la solution est faite par une intégration dans le temps (Grcar et col, 1986) ; cette procédure fournit alors un nouveau point de départ à la méthode de Newton, plus proche du domaine de convergence. Comme le maillage s'affine de plus en plus, l'estimation interpolée à partir du maillage précédent se rapproche de plus en plus du domaine de convergence de la méthode de Newton.

β. Analyses de sensibilité

L'analyse de sensibilité est un des moyens d'exploitation des résultats de la modélisation d'une flamme. Elle permet d'interpréter quantitativement la façon dont la solution obtenue dépend des paramètres du modèle. Dans notre cas les paramètres les plus importants sont les constantes de vitesse des réactions chimiques du mécanisme postulé.

- Analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre

Considérons la sensibilité des profils de fraction molaire calculés par rapport aux constantes de vitesse des I réactions chimiques. L'équation à résoudre, $F(\varphi) = 0$, contient alors de nouveaux paramètres α et devient $F(\varphi, \alpha) = 0$.

Dans notre cas les paramètres α sont les constantes de vitesse des différentes réactions chimiques.

En différenciant l'équation précédente par rapport à α nous obtenons une équation matricielle pour les coefficients de sensibilité

$$\frac{\delta F}{\delta \varphi} \frac{\delta \varphi}{\delta \alpha} + \frac{\delta F}{\delta \alpha} = 0$$

Les coefficients de sensibilité de premier ordre sont définis par $\delta \varphi / \delta \alpha$. Cette matrice contient des informations quantitatives sur la manière dont chaque constante de vitesse affecte les profils de température et de concentrations des espèces en chaque point de la flamme.

Dans notre cas le programme calcule les coefficients de sensibilité de premier ordre S_i par rapport aux constantes de vitesse qui sont définis par la relation $S_i = d \ln X_k / d \ln k_i$ où k_i représente la constante de vitesse de la réaction élémentaire i .

L'analyse de sensibilité élémentaire de premier ordre est généralement utilisée pour réduire un mécanisme chimique à un plus petit nombre d'espèces et de réactions élémentaires, pourvu que les caractéristiques principales de la flamme, dans notre cas les profils de fraction molaire des espèces majoritaires, soient conservées.

- Analyse de sensibilité brute

Une autre méthode, l'analyse de sensibilité brute (Olsson et Andersson, 1987), consiste à faire varier l'une après l'autre chaque constante de vitesse dans son domaine d'incertitude et à regarder leur influence respective sur les profils de fraction molaire calculés. Cette méthode,

très facile à mettre en oeuvre mais très longue et très coûteuse en temps de calcul, permet lorsqu'on peut comparer les profils de concentrations simulés avec les données expérimentales correspondantes, d'ajuster les constantes de vitesse des différentes réactions élémentaires du mécanisme chimique postulé.

χ - Analyse des chemins réactionnels

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

VIII. RESULTATS ET DISCUSSION: COMPARAISON EXPERIENCE MODELISATION

VIII-1. Comparaison des résultats expérimentaux obtenus dans les 2 flammes

VIII-1-a. Profils de température

Les profils de température établis en utilisant la procédure décrite précédemment sont représentés sur la figure 4 dans le cas des deux flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

On constate que la stabilisation et l'épaisseur de la flamme sont peu sensibles à l'addition de dichlorométhane puisque dans la zone des gaz frais et du front de flamme la température est peu affectée par l'introduction du dérivé chloré.

L'addition de dichlorométhane (1 % CH_2Cl_2) crée une légère augmentation de la température (environ 50 K) des gaz brûlés.

Lorsque la quantité de dichlorométhane ajouté ($2,6 \cdot 10^{-2} < \text{Cl}/\text{H} < 8,2 \cdot 10^{-2}$) à la flamme de méthane augmente, la température finale croît et la différence atteint environ 80 K pour une teneur en chlore ajouté correspondant au rapport $\text{Cl}/\text{H} = 8,2 \cdot 10^{-2}$ (5,1 % CH_2Cl_2). Ces observations peuvent s'expliquer par le fait que l'énergie libérée par la rupture des liaisons C-Cl est plus importante que celle correspondant à la rupture des liaisons C-H.

De telles observations expérimentales ont également été mises en évidence dans les travaux de Senser et Cundy (1986) et par Miller et col. (1984) et Karra et Senkan (1987) dans le cas de flammes $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{Air}$ et par Morse et col. (1991) dans le cas de flammes $\text{CH}_4/\text{CCl}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$.

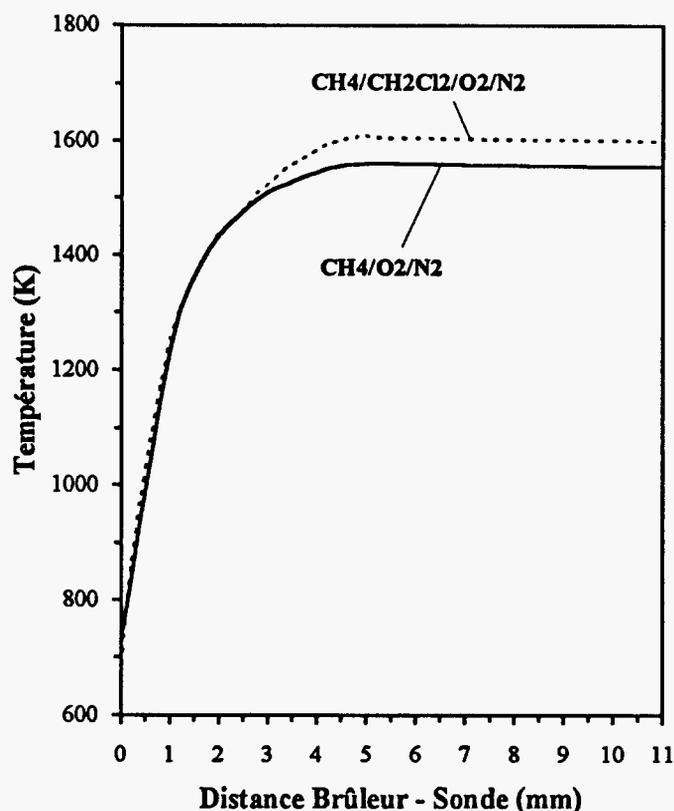


Figure 4 : Comparaison des profils de température obtenus dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

VIII-1-b. Profils de fraction molaire

Les profils de fraction molaire expérimentaux (lissés) obtenus sont comparés sur les figures 5 et 6. Les traits pleins représentent les résultats obtenus dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ et les pointillés ceux obtenus dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

Le profil de consommation du méthane CH_4 n'est pas modifié par l'addition de CH_2Cl_2 , mais par contre on observe une variation des profils de O_2 , H_2 et H_2O , CO et CO_2 . Dans le cas de l'eau on constate une diminution importante (environ 20%) de sa quantité formée en postflamme liée à une augmentation (environ 50%) de l'hydrogène moléculaire. On observe le même type de comportement dans le cas des oxydes de carbone CO et CO_2 : la légère diminution de CO_2 s'accompagne d'une augmentation du CO formé. L'effet le plus significatif de l'influence sur les dichlorométhane est observé dans le cas de O_2 et des intermédiaires hydrocarbonés.

On observe un décalage du profil de O_2 vers les gaz brûlés qui s'explique par un ralentissement de la consommation du dioxygène dû à un effet inhibiteur du dichlorométhane sur la combustion du méthane. Dans le cas des hydrocarbures aliphatiques on observe une diminution importante (facteur 2) de la fraction molaire maximale d'éthane C_2H_6 formé alors que l'évolution du propane n'est pas ou peu modifié. L'effet le plus significatif de l'addition de dichlorométhane est une augmentation importante des concentrations des intermédiaires hydrocarbonés insaturés éthyléniques tels que l'éthylène (facteur 5) et

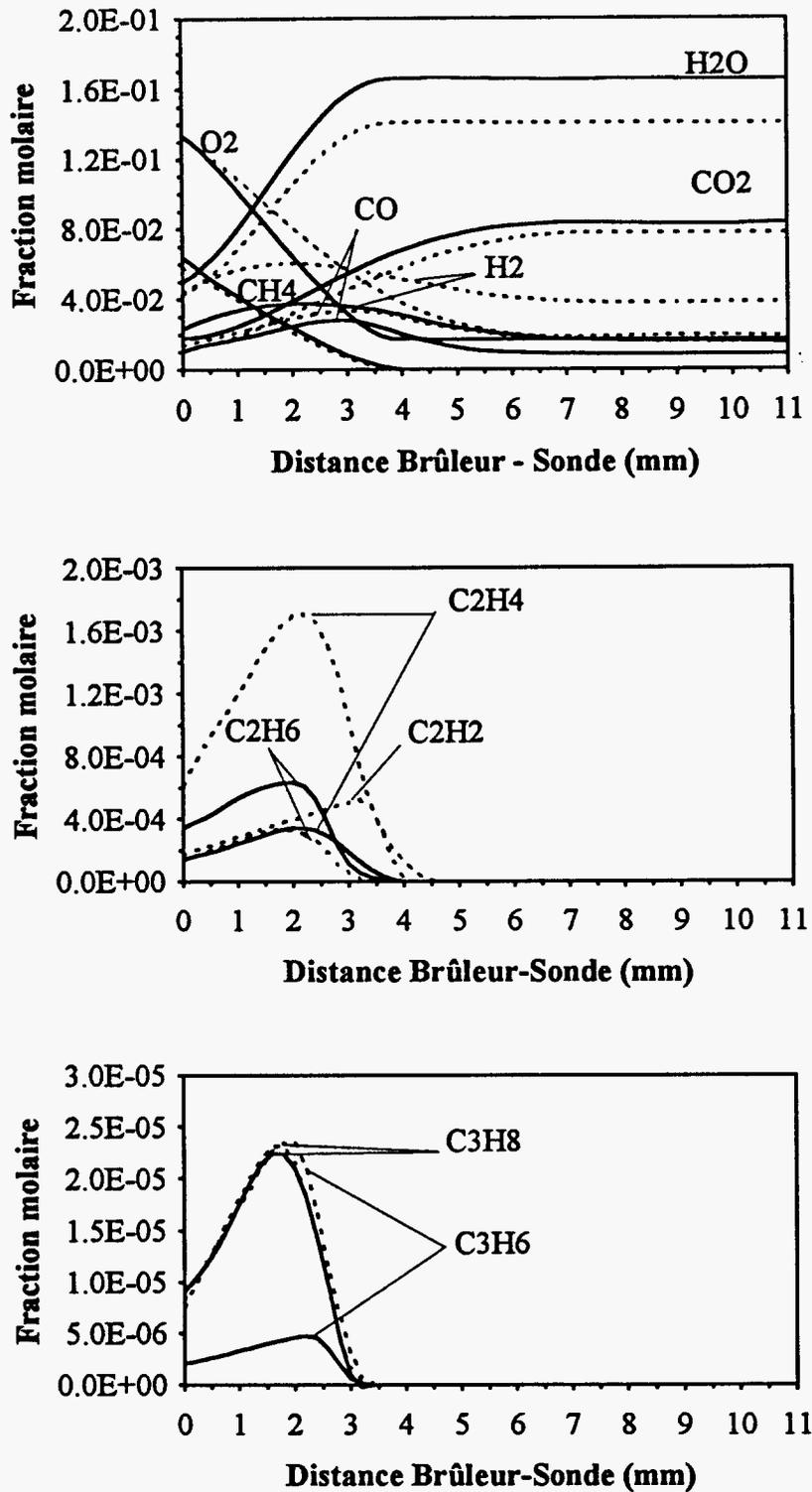


Figure 5: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (lissés) des espèces moléculaires CH₄, O₂, CO₂, H₂O, CO, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆ et C₃H₈ détectées dans les flammes CH₄/O₂/N₂ (traits pleins) et CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂ (traits pointillés).

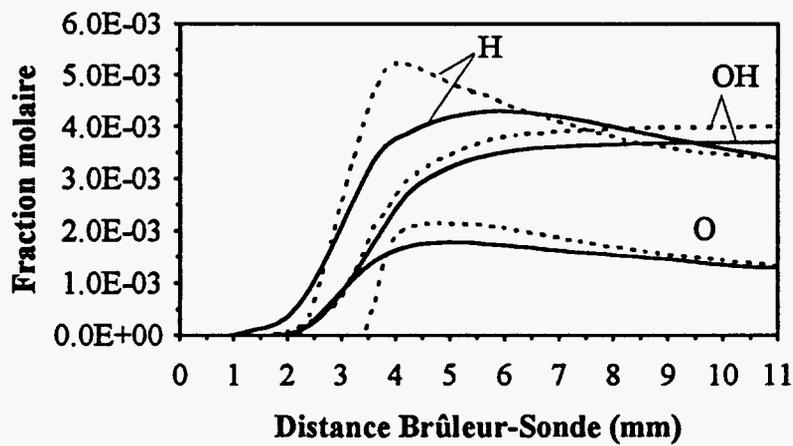
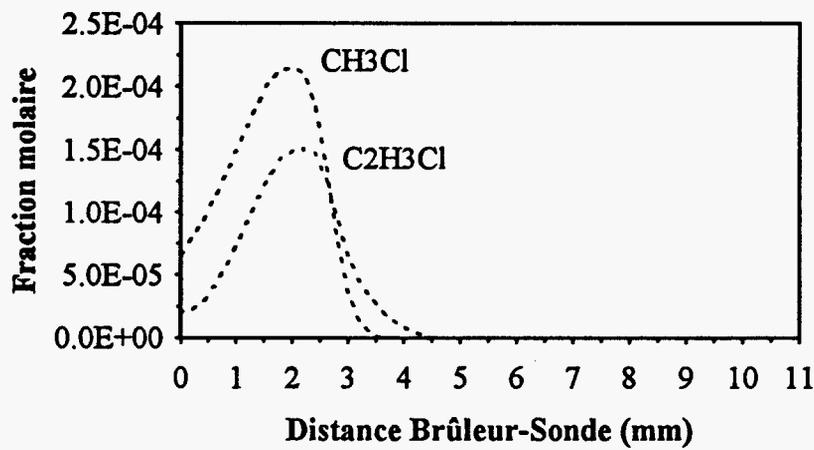
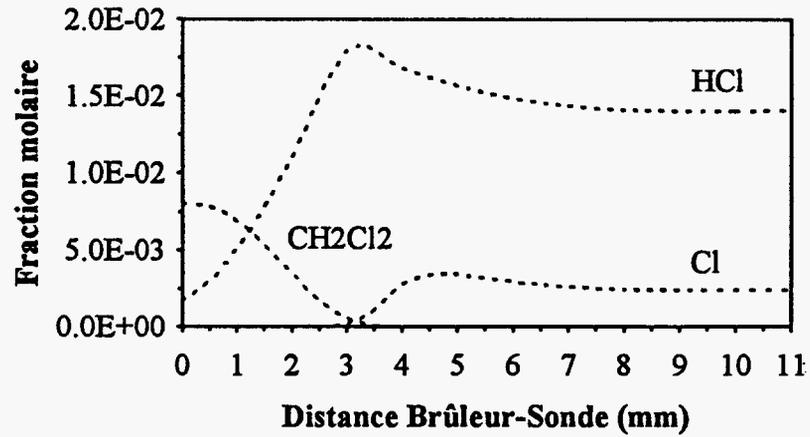


Figure 6: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (lissés) des espèces moléculaires chlorés CH_2Cl_2 , HCl , CH_3Cl et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ et des espèces réactives Cl , H , O et OH détectées dans les flammes $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ (traits pleins) et $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ (traits pointillés)

le propène (facteur 6) et acétyléniques comme l'acétylène ($X_{C_2H_2}^{maxi} = 4,5 \cdot 10^{-4}$ dans la flamme $CH_4/CH_2Cl_2/O_2/N_2$).

Les espèces réactives telles que H, O et OH mises en évidence dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$ sont peu affectées par CH_2Cl_2 . Dans le front de flamme on constate une formation plus rapide des atomes H et O alors que dans les gaz brûlés les concentrations stationnaires de H, O et OH sont peu modifiées.

En ce qui concerne les dérivés chlorés, la consommation du dichlorométhane s'accompagne de la formation de chlorure d'hydrogène et de dérivés organochlorés intermédiaires tels que les chlorures de méthyle CH_3Cl et de vinyle C_2H_3Cl (figure 6). Ces intermédiaires chlorés passent par un maximum lorsque la vitesse de disparition de CH_2Cl_2 est maximale ($d \approx 2$ mm). Ils ont complètement disparu à la limite chaude du front de flamme ($d \approx 3$ mm) lorsque CH_2Cl_2 est complètement consommé; le profil d'évolution du chlorure d'hydrogène passe alors par un maximum. On constate ensuite une consommation de HCl qui est liée à la formation du chlore atomique Cl.

Ces observations mettent en évidence le rôle important joué par les processus de recombinaison des radicaux monocarbonés tels que CH_3 , CH_2Cl et $CHCl_2$ dans la cinétique complexe du système étudié.

VIII-2. Etablissement d'un modèle cinétique; Comparaison expérience-modèle

En ce qui concerne l'élaboration d'un modèle cinétique suffisamment représentatif des phénomènes expérimentaux observés, notre objectif a été :

- d'une part de mettre au point un modèle cinétique de combustion du méthane capable de décrire le comportement des intermédiaires moléculaires aliphatiques, éthyléniques et acétyléniques
- d'autre part de rendre compte dans le cas du dichlorométhane de l'évolution des dérivés chlorés et organochlorés formés.

VIII-2-a. Modèle cinétique du méthane

La combustion du méthane, bien qu'ayant fait l'objet de nombreuses études, n'est pas encore parfaitement précisée notamment en ce qui concerne le comportement des intermédiaires hydrocarbonés. Afin d'appréhender de façon systématique le comportement de ces composés dans les flammes nous avons d'abord utilisé et testé différents mécanismes récents (1986 - 1994) proposés dans la littérature et mis au point dans des conditions expérimentales différentes.

Sur la figure 7 sont comparés avec nos résultats expérimentaux les profils de fraction molaire calculés avec ces différents mécanismes.

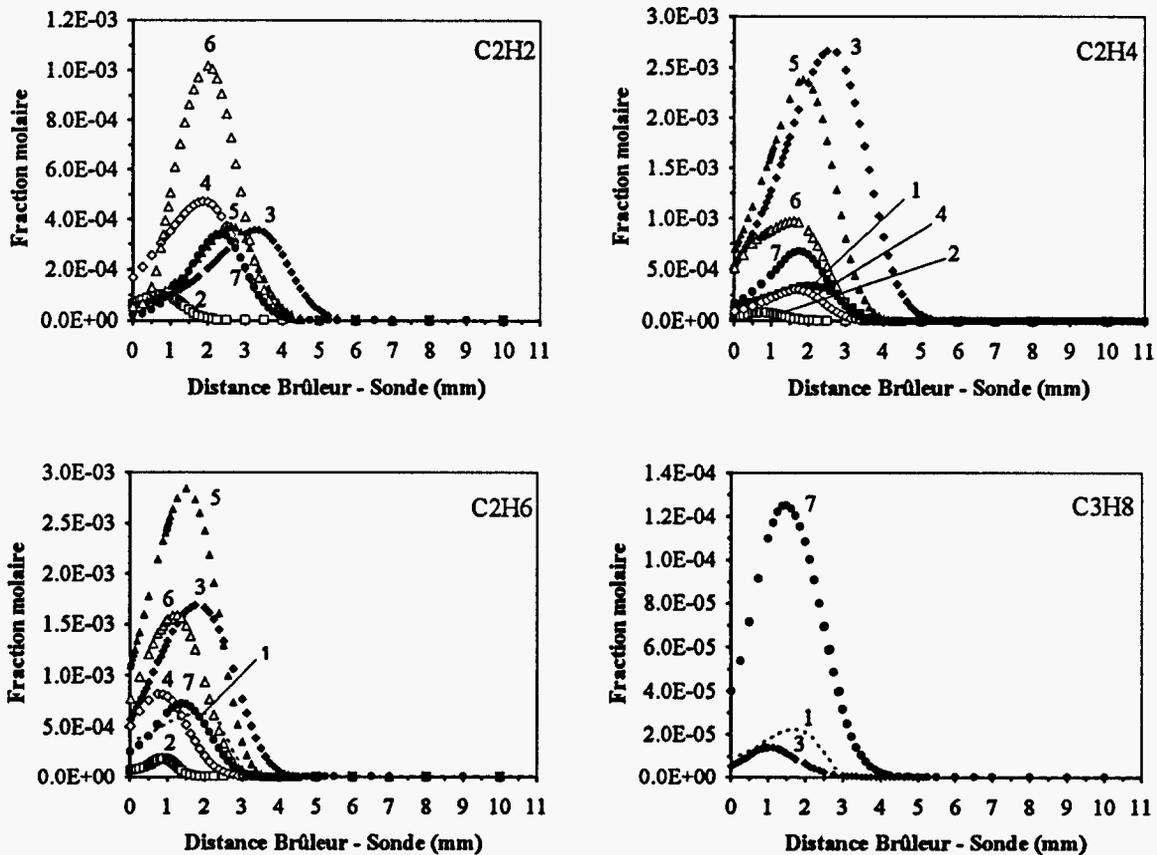
- Hennessy et col. (1986) ont étudié la combustion du méthane, de l'éthane et de mélanges méthane/éthane dans des flammes basse pression. Les espèces stables et labiles ont été étudiées par couplage extraction par faisceau moléculaire - analyse par spectrométrie de masse. Un mécanisme basé sur un schéma cinétique de Warnatz et col. et mettant en jeu 23 espèces impliquées dans 67 réactions réversibles est proposé. La mise au point du mécanisme a été faite sur les intermédiaires réactifs CH_3 , CH_2 , C_2H_5 , ... et stables tels que CH_2O , C_2H_4 et C_2H_2 .

- Puri et col. (1987) ont étudié des flammes de diffusion à contre courant CH_4/Air et proposé un mécanisme comprenant 26 espèces chimiques et 78 réactions élémentaires.

- Senkan et col. (1988) ont mis au point un mécanisme détaillé pour rendre compte à pression atmosphérique de la combustion d'un mélange riche $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ dans une flamme. Nous avons utilisé la partie du mécanisme relative à la combustion du méthane pour rendre compte de nos résultats expérimentaux: elle comprend 28 espèces impliquées dans 95 réactions réversibles.

- Fukutani et col. (1991) ont étudié récemment et exclusivement par simulation numérique la combustion du méthane. Le mécanisme chimique proposé (27 espèces, 82 réactions) a été mis au point en utilisant des données expérimentales sur les vitesses de flammes CH_4/Air de différentes richesses.

- Le mécanisme développé par Egolfopoulos et col. (1991) comprend 37 espèces chimiques et 173 réactions. Il a été validé par calcul de vitesses de flammes de mélanges $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Air}$ et CH_4/Air . Il a également été utilisé dans d'autres conditions expérimentales et comparé avec des résultats expérimentaux obtenus dans des flammes (Pauwels et col.), dans des réacteurs et tubes à choc.



1. Expérience	3. Cathonnet	5. Egolfopoulos	7. Senkan
2. Fukutani	4. Hennessy	6. Puri	

Figure 7: Comparaison de nos résultats expérimentaux avec les profils de fraction molaire simulés en utilisant les différents mécanismes proposés dans la littérature pour décrire la combustion du méthane

- Très récemment, Cathonnet et col. (1994) ont développé, en relation avec Gaz de France, un mécanisme très détaillé (61 espèces, 440 réactions). Des résultats expérimentaux obtenus, en réacteur parfaitement agité ($850\text{ K} < T < 1250\text{ K}$; $1\text{ b} < P < 10\text{ b}$; $0,1 < \phi < 1,5$), sur l'oxydation des constituants majoritaires du gaz naturel et des intermédiaires d'oxydation principaux (hydrocarbures en C_2 et C_3) ont été comparés avec la modélisation.

Chacun de ces mécanismes se distingue des autres par des sous-mécanismes plus ou moins détaillés pour décrire l'évolution des intermédiaires hydrocarbonés et par le choix de constantes de vitesse.

La comparaison des différentes simulations obtenues à partir de ces mécanismes fait apparaître des désaccords importants notamment en ce qui concerne leur cinétique globale (décalage des profils) et l'évolution des espèces (même les plus connues comme CH_4 , O_2 , H_2O , CO ou CO_2). Les différences les plus importantes sont obtenues par exemple dans le cas des espèces C_2H_4 et C_2H_6 pour lesquelles on observe une dispersion du maximum obtenu d'environ un facteur 10 entre les différents modèles proposés.

De plus parmi les modèles testés, seuls les modèles de Senkan et col. et de Cathonnet et col. font intervenir des espèces hydrocarbonées en C_3 . Le modèle de Senkan est incapable de prévoir l'évolution de C_3H_6 . Le modèle développé par Cathonnet et col. , qui a été mis au point tout particulièrement pour reproduire l'évolution des C_2 et C_3 est celui qui donne le meilleur accord avec nos résultats expérimentaux dans le cas de ces espèces.

Il faut aussi noter que les différences observées entre les mécanismes testés ne sont pas dûes uniquement à l'importance et au choix des réactions chimiques mises en jeu dans les sous mécanismes ; elles s'expliquent aussi par les paramètres cinétiques qui sont choisis et qui dans certains cas (constantes de vitesse mal connues ou estimées) peuvent conduire à des différences importantes.

Le schéma cinétique du modèle proposé pour décrire la flamme de méthane est représenté sur la figure 8. il comprend 28 espèces chimiques impliquées dans 76 réactions implicitement réversibles (Annexe). Il est basé sur les schémas proposés par Senkan et col. (1988) et par Cathonnet et col. (1994). Certaines constantes de vitesse ont été ajustées et mises à jour en tenant compte de leur domaine d'incertitude et des données récentes de la littérature (Journal of Physical and Chemical Reference Data, NIST).

Sur les figures 9 et 10 les prédictions du modèle proposé sont comparés avec nos résultats expérimentaux. En général on observe un bon accord entre l'expérience et le modèle notamment en ce qui concerne les intermédiaires C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 et C_3H_6 . Le désaccord le plus important est obtenu dans le cas de H_2 et de H (facteur 2). Ces différences ont des causes liées à la fois à la méthode expérimentale (peu de sensibilité pour la mesure de H_2 ; destruction aux parois dans le cas de H) et au modèle lui même. Les incertitudes liées aux données cinétiques du modèle chimique peuvent être responsables des désaccords observés : la plupart des réactions impliquées dans le mécanisme ont un facteur d'incertitude voisin de 3 et même 4 ou 5 pour les réactions importantes

du radical formyle HCO par exemple ; de plus certaines constantes de vitesse n'ont pu être mesurées expérimentalement.

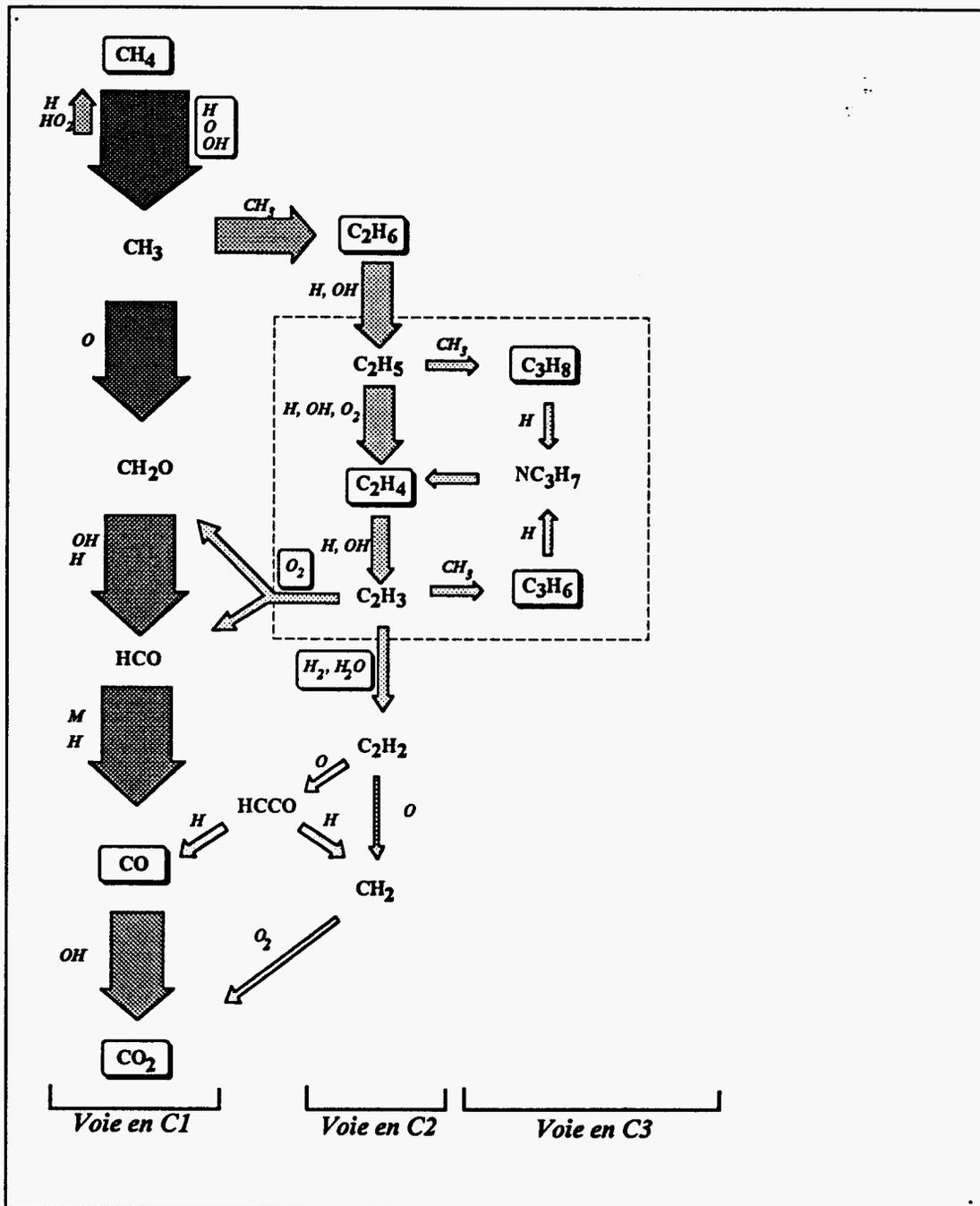


Figure 8 : Schéma cinétique du mécanisme chimique proposé pour décrire la combustion du méthane. Les espèces détectées expérimentalement sont encadrées.

Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,016$)

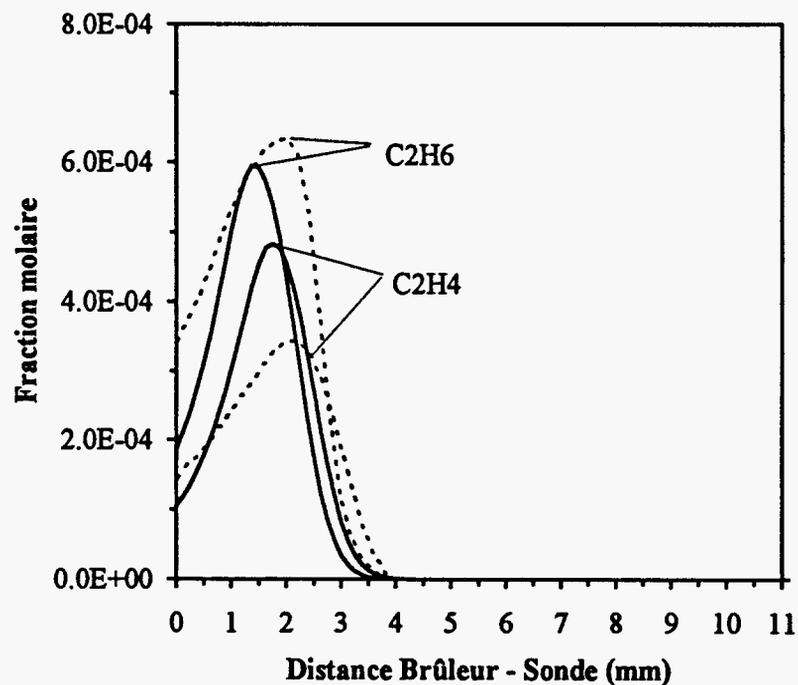
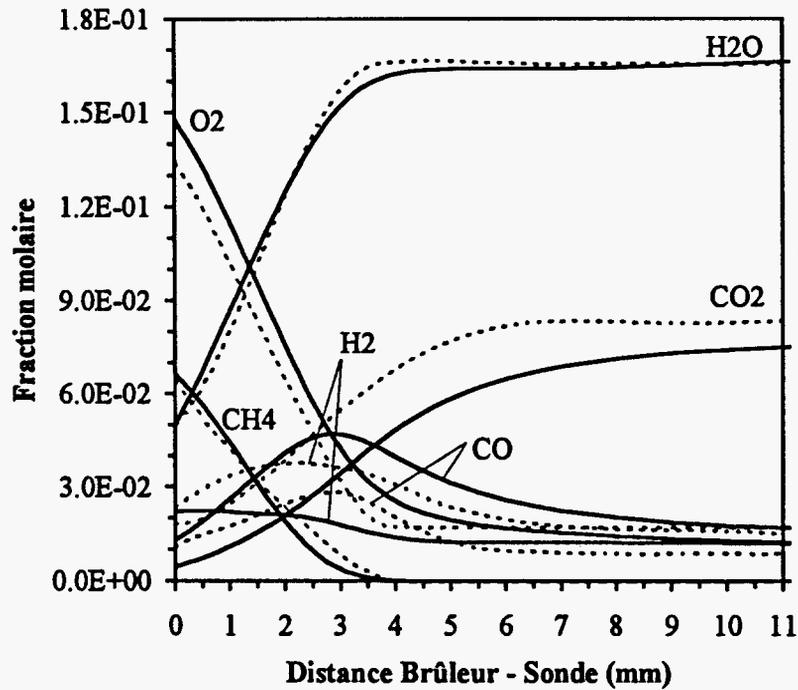


Figure 9: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) des espèces CH_4 , O_2 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 obtenus dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,016$).

Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,016$)

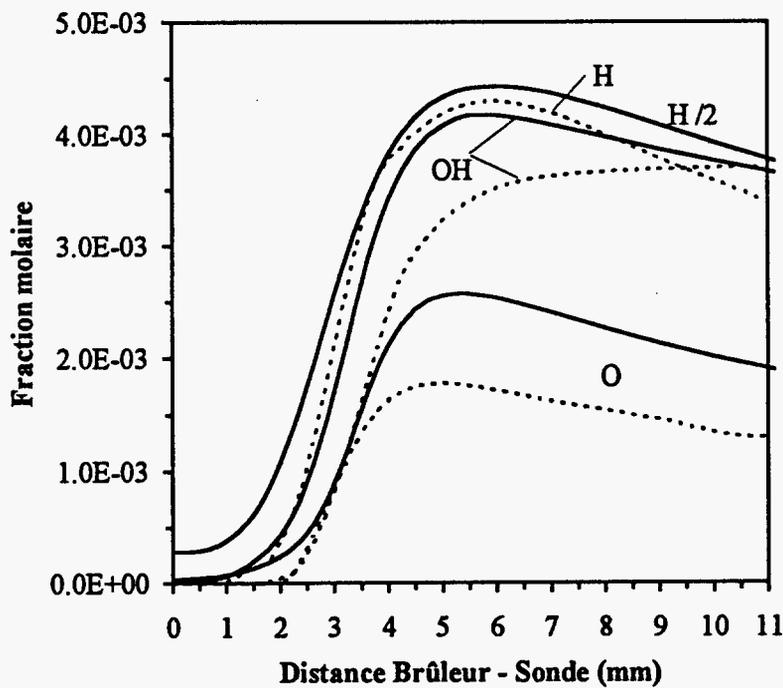
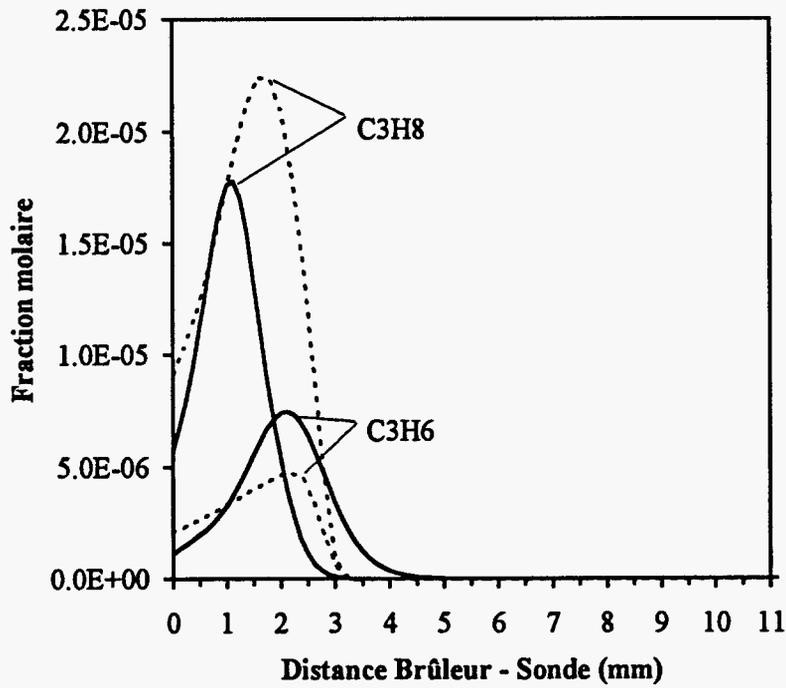


Figure 10: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) des espèces C_3H_6 , C_3H_8 , H , O et obtenus dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,016$).

D'autre part le modèle mathématique utilisé dans Premix ne prévoit pas les réactions catalytiques de l'atome d'hydrogène H susceptibles de se produire à la surface du brûleur ; ainsi on constate qu'au brûleur le modèle prévoit déjà une quantité importante de H alors qu'expérimentalement on n'en détecte qu'à partir de 1 mm.

VIII-2-b. Modèle cinétique du dichlorométhane

L'étude bibliographique a montré que peu d'études comparatives expérience-modélisation ont été faites à l'heure actuelle sur le dichlorométhane dans nos conditions expérimentales. En particulier rien n'a encore été publié sur la détection et la mesure quantitative d'atomes et de radicaux tels que H, O, OH et Cl dans des flammes contenant des composés organochlorés.

Pour mettre au point un modèle cinétique capable de décrire l'influence du dichlorométhane sur la combustion du méthane nous nous sommes basés sur nos résultats expérimentaux (mise en évidence des espèces CH_2Cl_2 , HCl, Cl, H, O, OH, CH_3Cl , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, ...) et sur différents modèles existants. Les constantes de vitesse lorsqu'elles existaient (rarement) dans la littérature (NIST) ont été mises à jour.

Le schéma cinétique du modèle proposé est représenté sur la figure 11. Au modèle cinétique du méthane, nous avons incorporé 13 espèces chlorées mises en jeu dans 48 réactions implicitement réversibles (Annexe). Notre modèle est basé sur les mécanismes chimiques plus complexes développés par Qun et Senkan (Hazardous Waste & Hazardous Materials, Vol 7, N°1, 1990) et par Ho, Barat et Bozzelli (Combustion and Flame, Vol. 88, 1992).

La consommation de CH_2Cl_2 a lieu principalement par attaque radicalaire suivant des réactions du type $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + (\text{Cl}, \text{OH}, \text{O}, \text{H}) = \text{CHCl}_2 + (\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2)$ et $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + (\text{Cl}, \text{OH}, \text{O}, \text{H}) = \text{CH}_2\text{Cl} + (\text{Cl}_2, \text{ClOH}, \text{ClO}, \text{HCl})$. Les réactions des radicaux organochlorés formés, du type $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CHCl}_2 \rightarrow$, $\text{CHCl}_2 + \text{CHCl}_2 \rightarrow$, $\text{CHCl}_2 + \text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow$, conduisant à la formation d'espèces organochlorées plus lourdes telles que $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , ... Les réactions de chloration $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CH}_2\text{Cl}$ et d'hydrogénation $\text{CH}_2\text{Cl} + (\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6) = \text{CH}_3\text{Cl} + (\text{H}, \text{C}_2\text{H}_3, \text{C}_2\text{H}_5)$ permettent d'expliquer l'évolution de CH_3Cl .

La difficulté principale de la modélisation de l'effet du dichlorométhane est liée au manque de données cinétiques concernant les réactions mettant en jeu des dérivés organochlorés tels que $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, C_2HCl_3 , CHCl_3 ,... et pour lesquelles un grand nombre de constantes de vitesse doivent être estimées ou identifiées à celles existantes pour d'autres réactions du même type.

Sur les figures 12, 13 et 14 sont comparés les profils de fraction molaire expérimentaux et simulés des espèces CH_4 , O_2 , CO, CO_2 , H_2 , H_2O , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , H, O, OH, CH_2Cl_2 , HCl, Cl, CH_3Cl et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ obtenus dans la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$.

.....

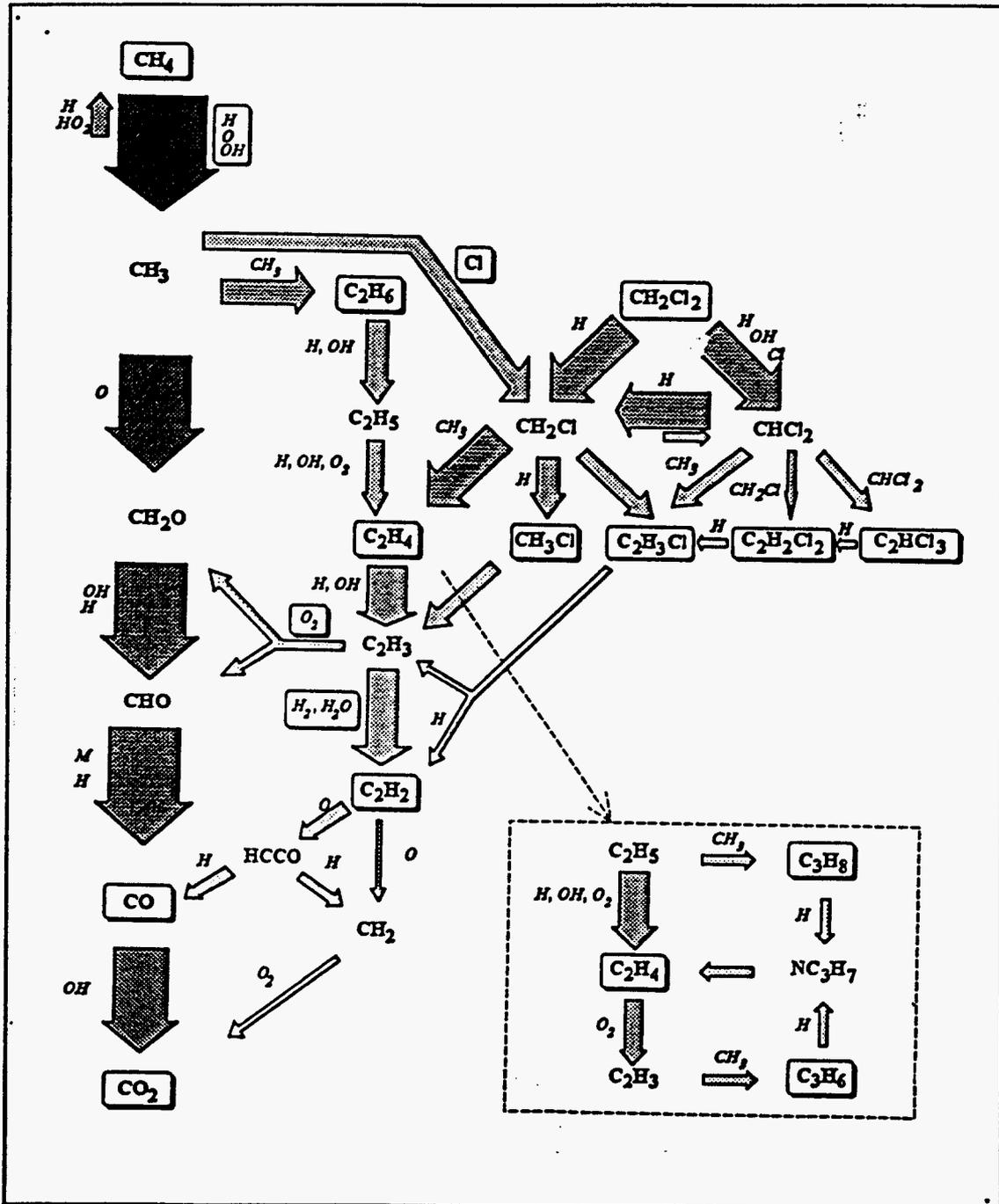


Figure 10: Schéma cinétique du mécanisme chimique proposé pour décrire l'influence du dichlorométhane sur la combustion du méthane. Les espèces détectées expérimentalement sont encadrées.

Flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,014$; $\text{Cl}/\text{H}=4,91 \cdot 10^{-2}$)

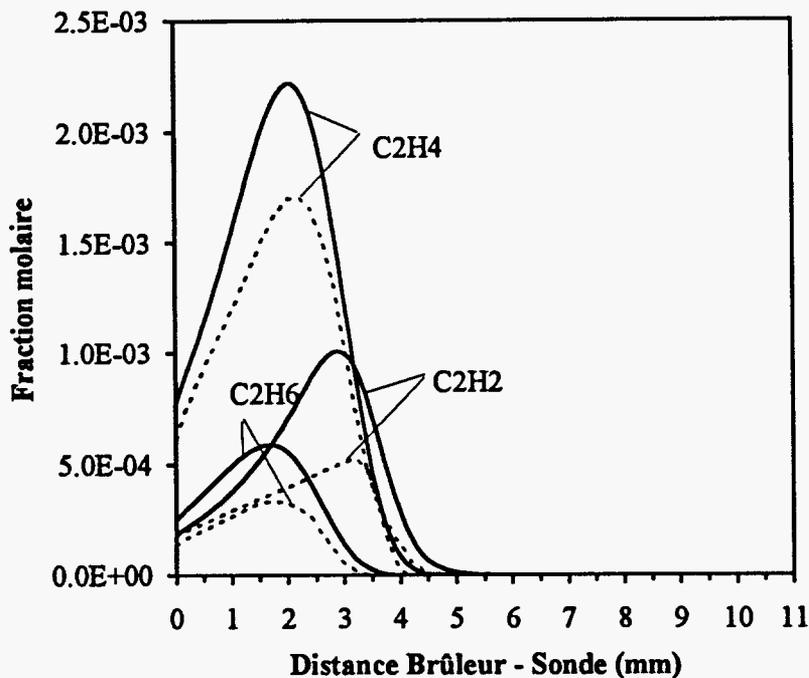
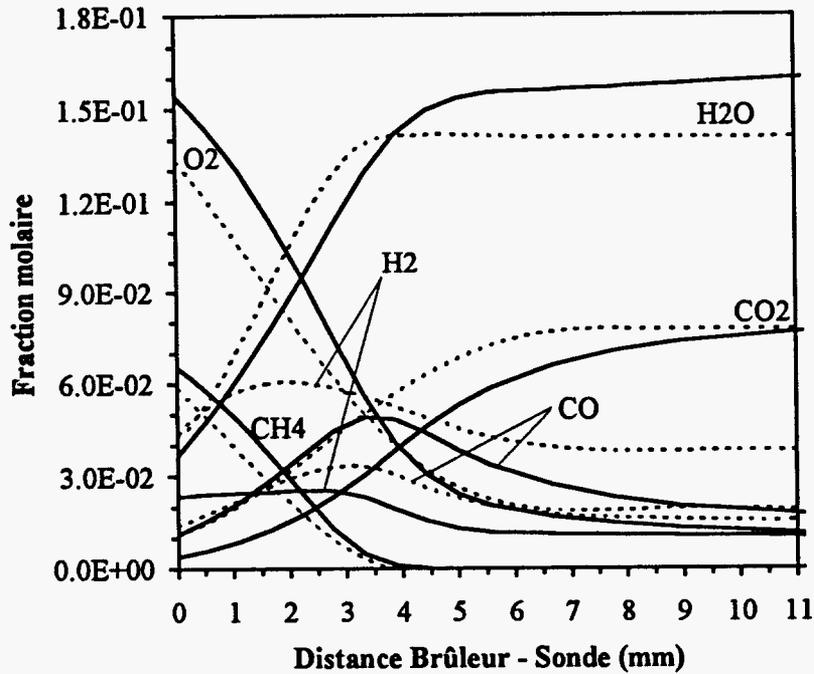


Figure 12: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) des espèces CH_4 , O_2 , CO_2 , CO , H_2O , H_2 , C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_6 obtenus dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,014$; $\text{Cl}/\text{H} = 4,91 \cdot 10^{-2}$).

Flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,014$; $\text{Cl}/\text{H}=4,91 \cdot 10^{-2}$)

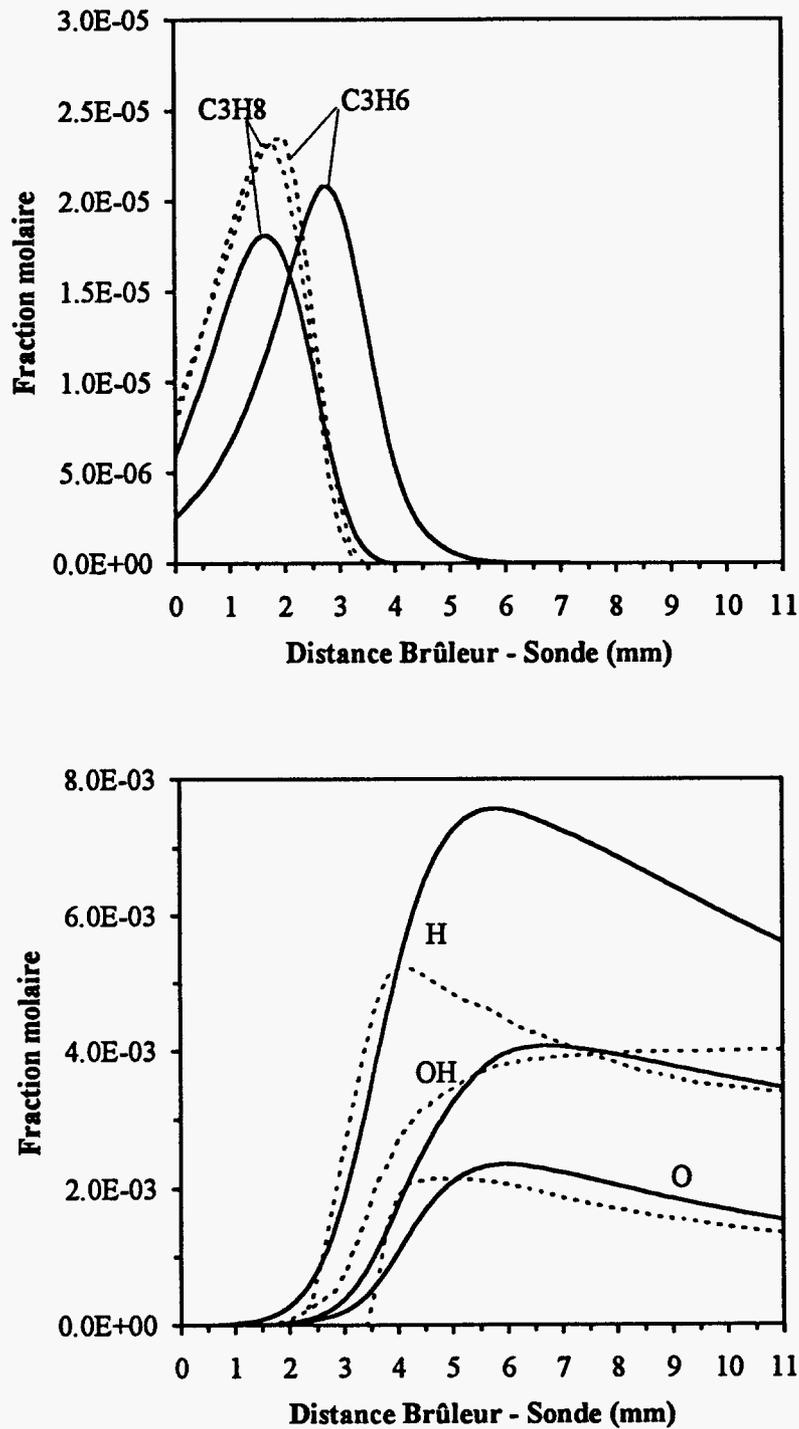


Figure 13: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) des espèces C_3H_6 , C_3H_8 , H, O et OH obtenus dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,014$; $\text{Cl}/\text{H} = 4,91 \cdot 10^{-2}$).

Flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P=80$ Torr; $\Phi=1,014$; $\text{Cl}/\text{H}=4,91 \cdot 10^{-2}$)

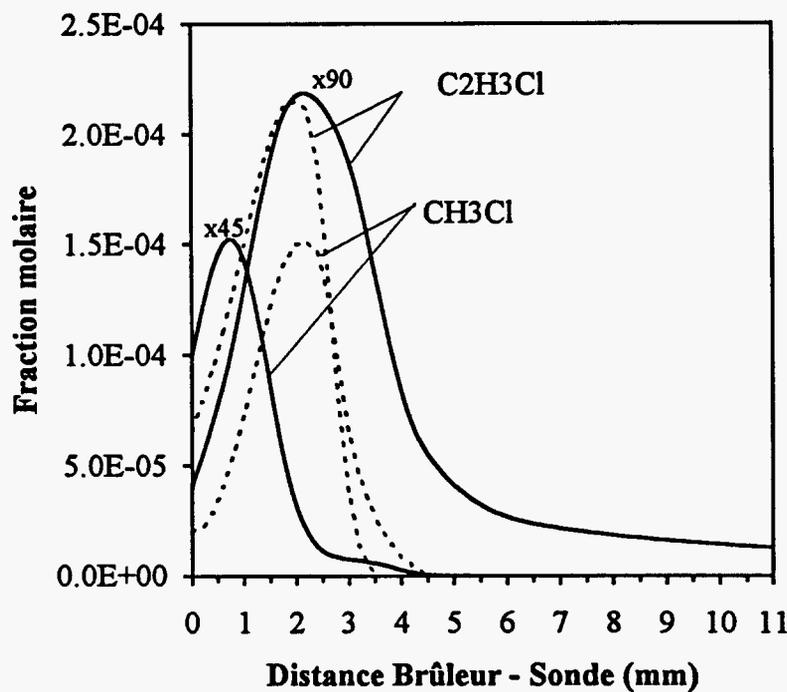
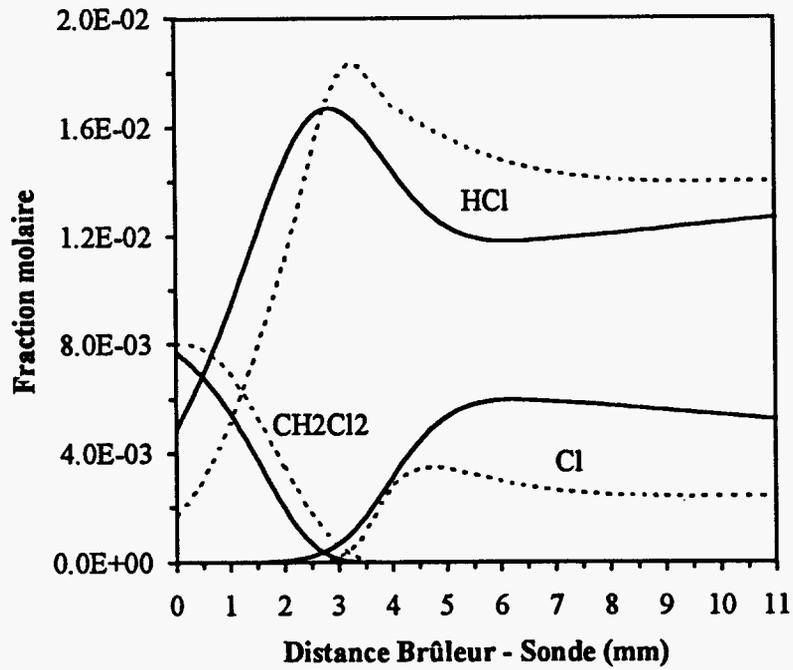


Figure 14: Comparaison des profils de fraction molaire expérimentaux (pointillés) et simulés (traits pleins) des espèces CH_2Cl_2 , HCl , Cl , CH_3Cl et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ obtenus dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ($P = 80$ Torr; $\Phi = 1,014$; $\text{Cl}/\text{H} = 4,91 \cdot 10^{-2}$).

Un accord très satisfaisant est obtenu notamment dans le cas des atomes et radicaux H, O, OH et Cl. Les prévisions du modèle sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux notamment en ce qui concerne l'influence du dichlorométhane sur la chimie du méthane (Tableau)

- * Espèces majoritaires et radicaux H, O et OH peu affectées
- * Augmentation très importante des concentrations des espèces intermédiaires en C2 et C3 telles que C₂H₄, C₃H₆ et C₂H₂
- * Formation de chlorure d'hydrogène HCl et de chlore atomique Cl
- * Formation d'espèces intermédiaires organochlorées telles que les chlorures de méthyle CH₃Cl et de vinyle C₂H₃Cl (majoritaires) et CHCl₃, C₂HCl₃, C₂H₂Cl₂ (minoritaires).

Un désaccord important au niveau des concentrations maximales de CH₃Cl (facteur 45) et de C₂H₃Cl (facteur 90) est obtenu entre l'expérience et la modélisation. Dans le sous-mécanisme relatif à la chimie des espèces organochlorées peu de constantes de vitesse sont connues et/ou ont été déterminées expérimentalement ; la plupart d'entre-elles ont du être calculées (Ho et col., 1992). Des analyses de sensibilité sont actuellement en cours pour tenter d'expliquer ce désaccord.

Flamme	Expérience		Modèle	
	CH ₄ /O ₂ /N ₂	CH ₄ /CH ₂ Cl ₂ /O ₂ /N ₂	CH ₄ /O ₂ /N ₂	CH ₄ /CH ₂ Cl ₂ /O ₂ /N ₂
C ₂ H ₆	6,34.10 ⁻⁴	3,34.10 ⁻⁴	5,95.10 ⁻⁴	2,33.10 ⁻⁴
C ₃ H ₈	2,24.10 ⁻⁵	2,32.10 ⁻⁵	1,78.10 ⁻⁵	1,81.10 ⁻⁵
C ₂ H ₄	3,43.10 ⁻⁴	1,71.10 ⁻³	4,83.10 ⁻⁴	1,63.10 ⁻³
C ₃ H ₆	4,73.10 ⁻⁶	2,35.10 ⁻⁵	7,49.10 ⁻⁶	2,10.10 ⁻⁵
C ₂ H ₂		5,28.10 ⁻⁴	2,51.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³
H	3,39.10 ⁻³	3,40.10 ⁻³	6,22.10 ⁻³	4,05.10 ⁻³
O	1,30.10 ⁻³	1,34.10 ⁻³	1,46.10 ⁻³	1,00.10 ⁻³
OH	3,70.10 ⁻³	4,00.10 ⁻³	3,22.10 ⁻³	2,83.10 ⁻³
HCl		1,40.10 ⁻²		1,35.10 ⁻²
Cl		2,40.10 ⁻³		4,46.10 ⁻³
CH ₃ Cl		1,50.10 ⁻⁴		3,38.10 ⁻⁶
C ₂ H ₃ Cl		2,15.10 ⁻⁴		2,42.10 ⁻⁶

Tableau : Comparaison des fractions molaires maximales (intermédiaires) et à l'équilibre (H, O, OH, Cl, HCl)

IX ANALYSE DES CHEMINS REACTIONNELS

Les vitesses des différentes réactions élémentaires varient à travers la flamme: il peut être intéressant de préciser leur rôle dans les différentes zones réactionnelles. Les réactions élémentaires, pour lesquelles la contribution à la vitesse globale d'évolution d'une espèce est la plus importante, constituent alors le chemin réactionnel principal de formation et/ou de disparition de l'espèce envisagée.

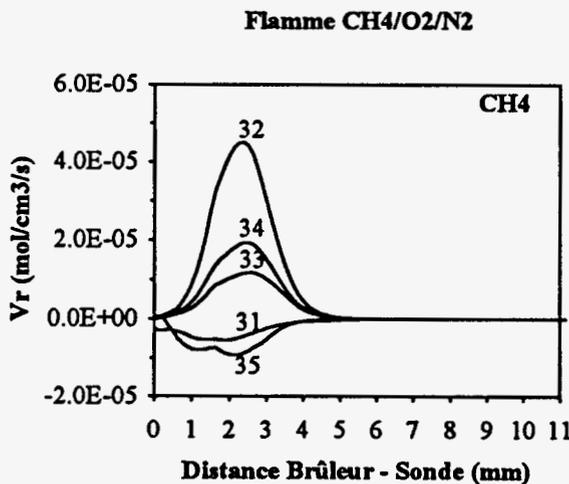
L'analyse des chemins réactionnels principaux consiste, dès lors que le mécanisme postulé représente de façon satisfaisante les résultats expérimentaux, à calculer les vitesses des différentes réactions chimiques et à étudier leur influence sur la formation et/ou la disparition d'une espèce chimique donnée.

L'analyse qui suit fait référence aux figures 8 et 11 ainsi qu'aux numéros des réactions du mécanisme détaillé décrit dans l'annexe.

IX-1. Influence du dichlorométhane sur l'oxydation du méthane.

IX-1-a. Cas du méthane

L'analyse des vitesses (V_r) des différentes réactions élémentaires mettant en jeu CH_4 dans les mécanismes proposés montre le rôle prépondérant joué par les atomes H, O, Cl et le radical OH sur la consommation du méthane. Dans le cas de la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, la consommation du méthane a lieu principalement suivant les réactions (32), (33) et (34):



- 31. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$
- 32. $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{H}_2$
- 33. $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{OH}$
- 34. $\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 35. $\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}$

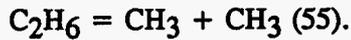
Dans la flamme $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$, les vitesses des réactions (32), (33) et (34) sont beaucoup plus faibles et diminuent d'environ un facteur deux; la réaction prépondérante de consommation de CH_4 devient alors la réaction



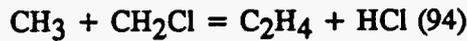
- Dans le même temps, le chemin réactionnel lié à la recombinaison des radicaux CH_3 joue un rôle très important, puisqu'il est à l'origine de la formation de tous les composés hydrocarbonés intermédiaires détectés dans la flamme.

IX-2. Formation des intermédiaires à deux atomes de carbone.

Dans la flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$, la recombinaison des radicaux méthyle conduit principalement à la formation d'éthane suivant la réaction

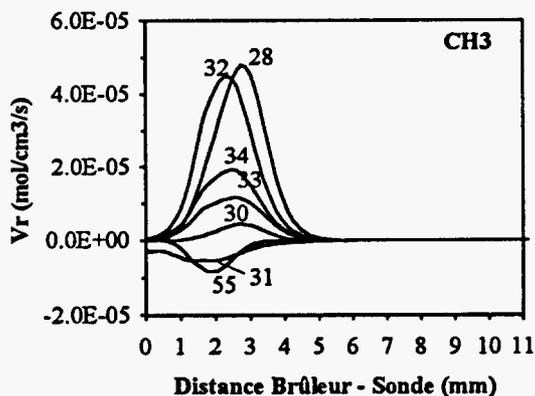


Lorsqu'on ajoute du dichlorométhane, une nouvelle voie importante de disparition des radicaux méthyle apparaît. En effet, en plus des deux chemins réactionnels principaux (oxydation pour former CH_2O et recombinaison des radicaux CH_3), CH_3 réagit avec le radical monochlorométhane CH_2Cl , provenant de la consommation du dichlorométhane. On a alors formation d'éthylène suivant la réaction



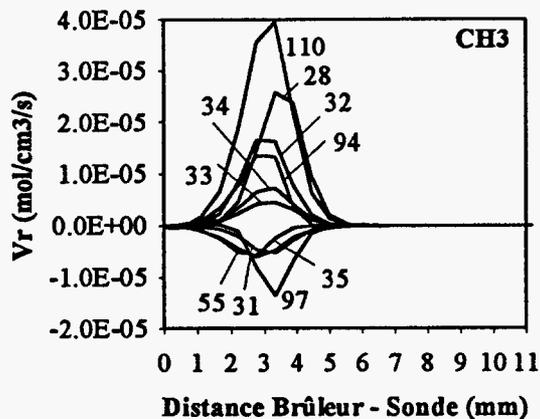
Dans le front de flamme, la présence de chlorure d'hydrogène HCl accélère la disparition de CH_3 , puisque CH_3 réagit avec HCl pour donner le radical CH_2Cl (réaction 97), qui réagit à son tour avec CH_3 (réaction 94).

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



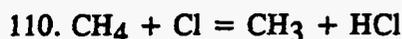
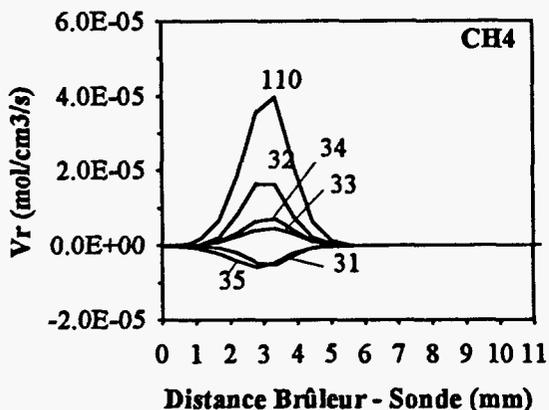
- 28. $\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$
- 30. $\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$
- 31. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$
- 32. $\text{CH}_4 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CH}_3$
- 33. $\text{CH}_4 + \text{O} = \text{OH} + \text{CH}_3$
- 34. $\text{CH}_4 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$
- 55. $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$

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



- 94. $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$
- 97. $\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$
- 110. $\text{CH}_4 + \text{Cl} = \text{CH}_3 + \text{HCl}$

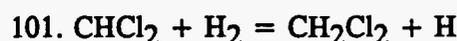
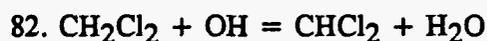
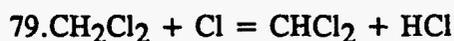
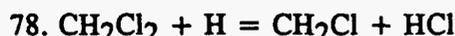
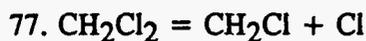
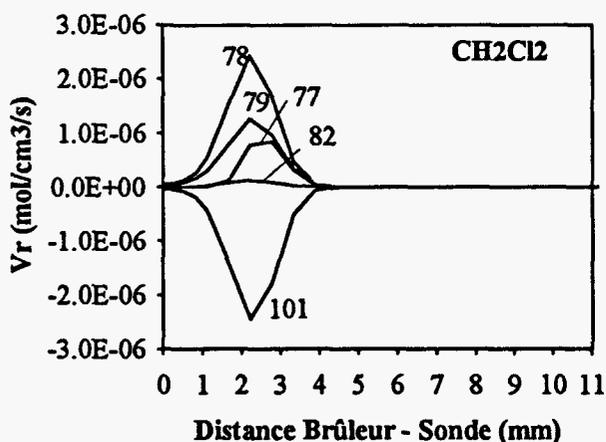
Flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂



IX-1-b. Cas du dichlorométhane CH₂Cl₂.

L'examen des vitesses des réactions indique que les atomes d'hydrogène et de chlore sont les principaux responsables de la consommation du dichlorométhane en même temps que sa décomposition. Ces réactions conduisent à la formation des radicaux CH₂Cl et CHCl₂ (réactions 78, 79 et 77)

Flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂



IX-1-c. Cas du Radical méthyle CH₃.

La première étape d'oxydation du méthane conduit à la formation du radical méthyle CH₃, qui joue un rôle déterminant dans les mécanismes proposés. Les radicaux méthyle sont très réactifs et interviennent à de nombreux stades dans des réactions radicalaires. Dans la flamme CH₄/O₂/N₂, l'analyse des vitesses montre que deux chemins réactionnels se dégagent:

- L'oxydation des radicaux méthyle est le chemin réactionnel prépondérant qui forme des composés monocarbonés tels que CH₂O, HCO, CO et CO₂.

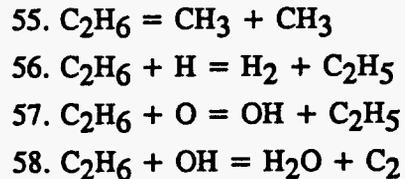
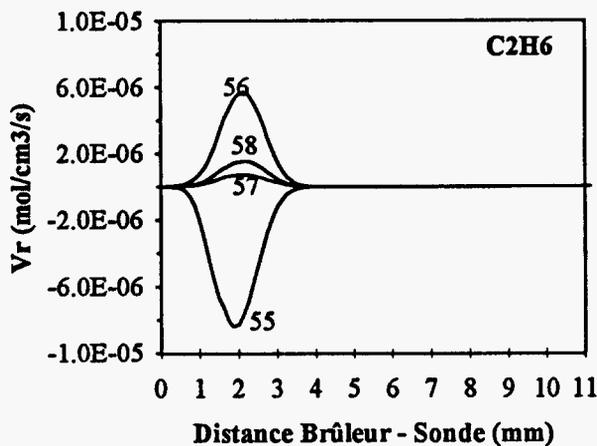
IX-2-a. Cas de l'éthane C₂H₆.

Dans la flamme CH₄/O₂/N₂, l'éthane est principalement consommé par l'attaque des radicaux H, O et OH suivant les réactions (56), (57) et (58).

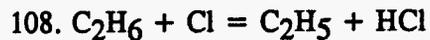
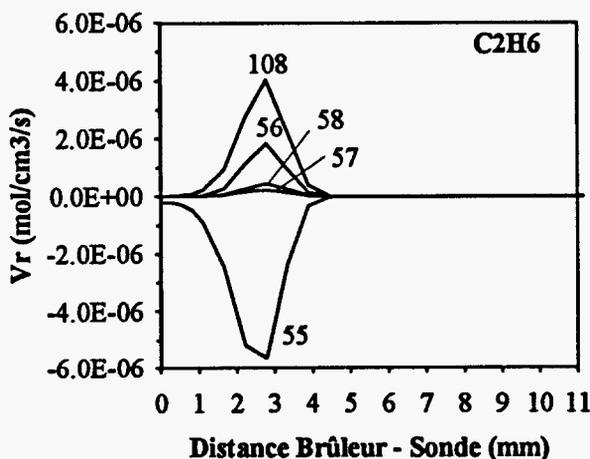
En présence du dérivé chloré, les vitesses des réactions de consommation de C₂H₆ par les radicaux H (réaction 56), O (réaction 57) et OH (réaction 58) diminuent très fortement. Alors que la réaction de recombinaison des radicaux CH₃ reste prépondérante; la consommation de l'éthane est accélérée par la présence des atomes de chlore (réaction 108).

Le radical éthyle C₂H₅ formé de cette manière ouvre la voie à la formation des hydrocarbures intermédiaires insaturés en C₂, C₃ et plus. Les principales réactions de consommation du radical éthyle sont l'oxydation et la décomposition thermique.

Flamme CH₄/O₂/N₂



Flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂

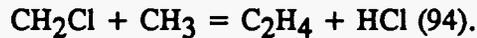


IX-2-b. Cas de l'éthylène C₂H₄.

Dans la flamme CH₄/O₂/N₂, la décomposition thermique du radical éthyle constitue la voie principale de formation de l'éthylène

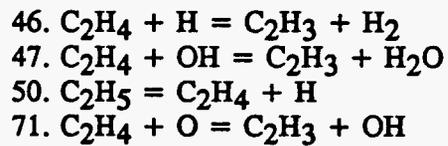
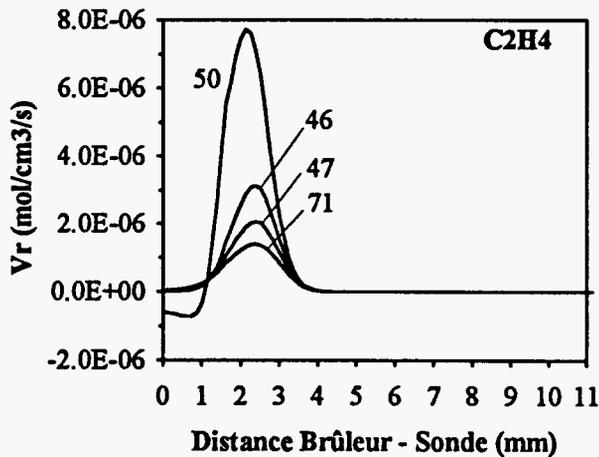


Avec l'addition de dichlorométhane à la flamme de référence et la présence des radicaux CH_2Cl , on observe une augmentation considérable de la formation de C_2H_4 due à la réaction

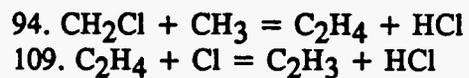
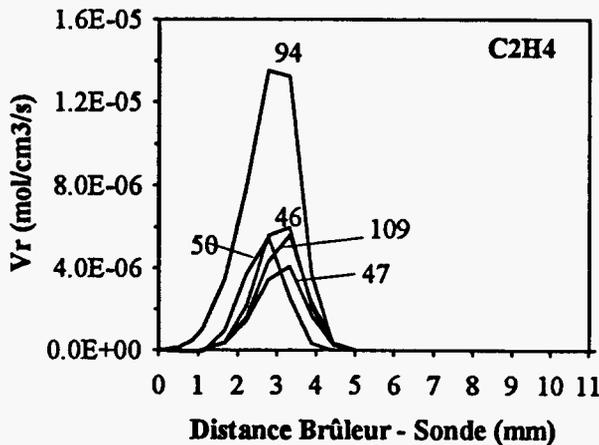


Dans les deux flammes, la disparition de l'éthylène survient par attaque radicalaire de H, O, OH et Cl. La consommation de l'éthylène conduit à la formation du radical vinyle C_2H_3 , qui est un précurseur important de la formation des suies.

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



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



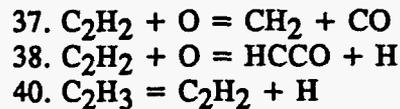
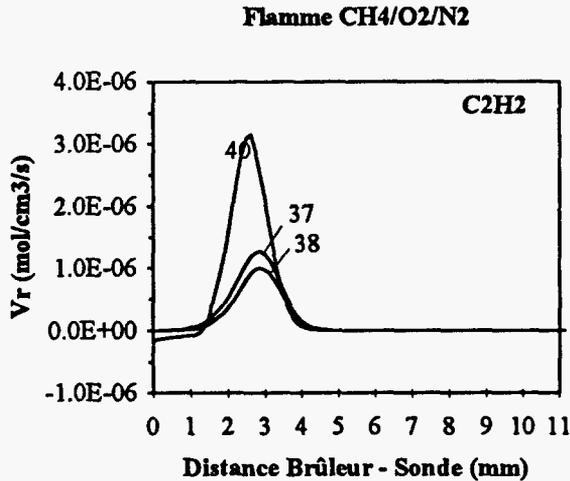
Sa décomposition thermique $\text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$ (40) est à l'origine de la formation de l'acétylène, précurseur principal de la formation de composés aromatiques. Les attaques radicalaires de H et O



contribuent à la disparition du radical vinyle.

IX-2-c. Cas de l'acétylène C_2H_2 .

Dans la flamme $CH_4/O_2/N_2$, seules des traces non mesurables d'acétylène ont été mises en évidence expérimentalement. L'analyse des vitesses responsables de l'évolution de l'acétylène montre qu'il est essentiellement formé à partir de la décomposition thermique du radical vinyloxy (réaction 40).

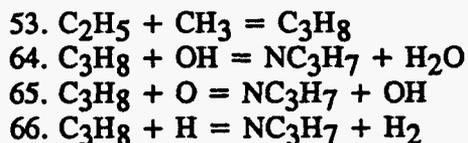
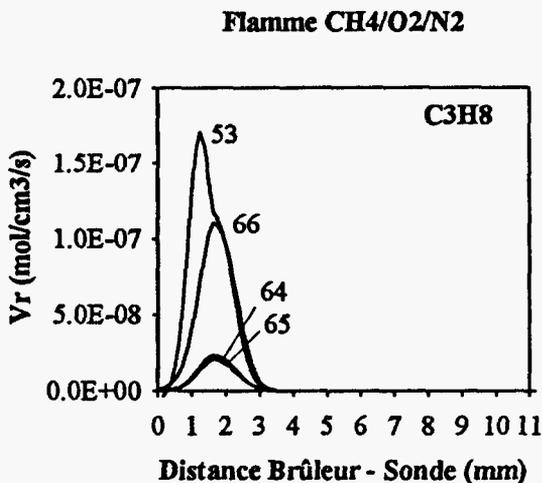


En présence de chlore, l'analyse des vitesses n'indique aucune contribution significative de composés chlorés directement responsables de la formation ou de la disparition de l'acétylène. Dans ces conditions, l'augmentation de sa concentration dans la flamme $CH_4/CH_2Cl_2/O_2/N_2$ observée expérimentalement et dans le cas du modèle est due à l'augmentation des concentrations respectives des espèces C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_4 et C_2H_3 et par conséquent de C_2H_2 .

IX-3. Formation des intermédiaires à trois atomes de carbone.

IX-3-a. Cas du propane

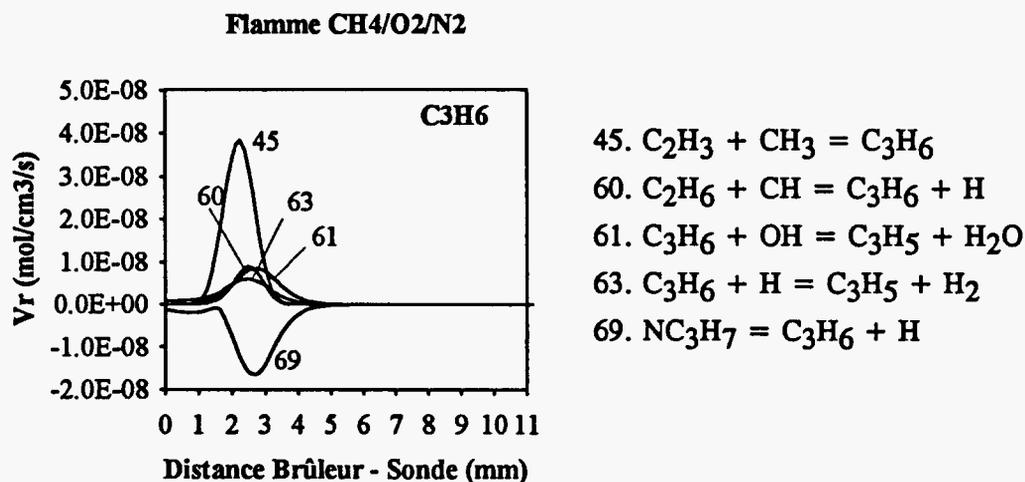
En se combinant avec les radicaux éthyle, les radicaux méthyle forment le propane suivant la réaction $C_2H_5 + CH_3 = C_3H_8$ (53). Le propane par abstraction d'un atome d'hydrogène conduit à la formation du radical propyle par action des radicaux H, O et OH selon les réactions (64), (65) et (66).



Dans la flamme dopée par le dichlorométhane, on observe une diminution globale des vitesses des réactions précédentes, en particulier celle de formation du propane (53).

IX-3-b. Cas du propène C_3H_6 .

De la même manière, le propène est principalement formé par recombinaison de CH_3 avec C_2H_3 suivant la réaction (45). Il se recombine alors avec un atome d'hydrogène (réaction 69) pour former de façon préférentielle le radical propyle NC_3H_7 . Les attaques radicalaires de H et OH (réactions 63 et 61) jouent un rôle moins important (par comparaison avec le propane).

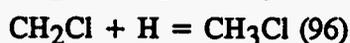


Contrairement au cas du propane, l'addition de dichlorométhane à la flamme $CH_4/O_2/N_2$ augmente les vitesses des réactions prépondérantes (facteur 2 dans le cas de la réaction 45).

IX-4. Chemins réactionnels spécifiques aux composés chlorés.

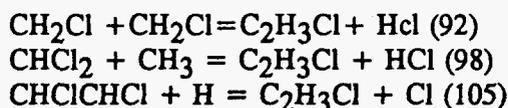
IX-4-a. Cas du monochlorométhane CH_3Cl .

Les prédictions du modèle, en ce qui concerne CH_3Cl , sont largement sous-estimées par rapport aux résultats expérimentaux. Cependant dans le modèle chimique proposé, l'examen des vitesses des réactions indique que la formation du monochlorométhane s'effectue de trois façons: à partir du radical monochlorométhyle CH_2Cl (réactions 86 et 96) et à partir du dichlorométhane (81).



IX-4-b. Cas du chlorure de vinyle C_2H_3Cl .

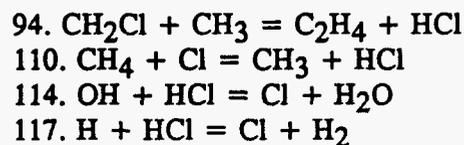
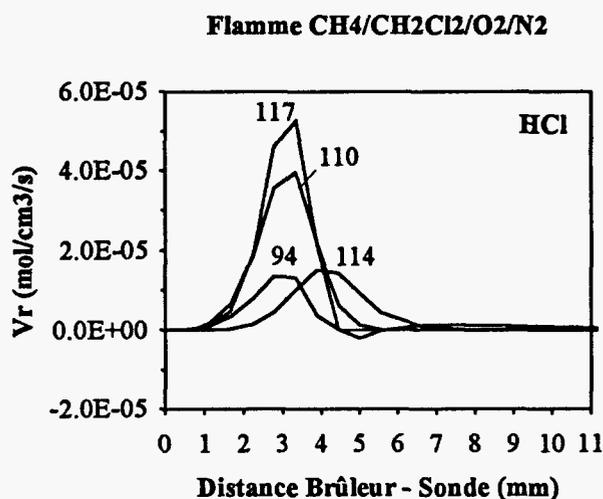
La recombinaison des radicaux CH_2Cl constitue une des sources de formation du chlorure de vinyle (réaction 92) avec la réaction du radical méthyle, qui est susceptible de réagir avec le radical dichlorométhyle (98).



Le chlorure de vinyle formé peut alors réagir avec l'atome de chlore et former le dichloroéthylène $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, dont seulement quelques traces ont été mises en évidence dans nos conditions d'étude.

IX-4-c. Cas du chlorure d'hydrogène HCl.

Le schéma suivant montre que, dans un premier temps, le chlorure d'hydrogène se forme principalement par action du chlore atomique sur le méthane (réaction 110). Puis avec la disparition de méthane, la réaction du radical monochlorométhyle avec CH_3 (94) devient prépondérante.



CONCLUSION

Dans le but de préciser et d'améliorer les processus physico-chimiques de combustion des composés organochlorés incinérés, l'étude expérimentale et la modélisation d'une flamme de référence $\text{CH}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ont été entreprises à basse pression.

- Les profils de fraction molaire expérimentaux des espèces stables et réactives sont établis en utilisant le couplage des techniques de prélèvement par sonde et d'analyse par chromatographie-spectrométrie de masse (CG-SM), résonance paramagnétique électronique (RPE) et Fluorescence Induite par Laser (FIL). Les profils de température sont mesurés par Thermocouple.

- Les résultats expérimentaux sont comparés avec ceux obtenus par simulation à partir d'un modèle cinétique détaillé comprenant 43 espèces chimiques (dont 13 chlorées) mises en jeu dans

124 réactions élémentaires. Un accord satisfaisant expérience-modèle est obtenu notamment dans le cas des espèces réactives telles que H, O, OH et Cl.

- L'addition de dichlorométhane à la flamme de méthane crée une augmentation de la température des gaz brûlés (environ 50K). Expérimentalement et dans le cas du modèle on constate:

(1) que les espèces majoritaires telles que CH₄, O₂, CO, CO₂, ... et les radicaux H, O et OH sont peu affectés par l'addition du dérivé chloré,

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

(3) la formation en quantités relativement importantes de chlorure d'hydrogène et de chlore atomique,

(4) la formation d'espèces intermédiaires telles que CH₃Cl, C₂H₃Cl (majoritaires) et C₂H₂Cl₂, C₂HCl₃, CHCl₃ (minoritaires).

- Le calcul et l'analyse des vitesses globales d'évolution des espèces et des vitesses élémentaires du mécanisme proposé montrent que, dans le cas de la flamme CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂,

La voie principale de formation de C₂H₄ est la réaction CH₂Cl + CH₃ = C₂H₄ + HCl qui vient s'ajouter à la contribution de la réaction de décomposition du radical éthyle C₂H₅ = C₂H₄ + H. L'action des radicaux H, O et OH est responsable de sa consommation selon la cinétique suivante C₂H₄ + H = C₂H₃ + H₂, C₂H₄ + OH = C₂H₃ + H₂O, C₂H₄ + O = C₂H₃ + OH,

L'augmentation de la concentration du propène C₃H₆ résulte essentiellement de la recombinaison des radicaux méthyle et vinyle formés initialement, C₂H₃ + CH₃ = C₃H₆.

Dans le cas de l'acétylène C₂H₂ l'étape prépondérante de formation est l'abstraction d'un atome d'hydrogène sur le radical vinyle C₂H₃ = C₂H₂ + H. Dans ce cas lorsqu'on ajoute du dichlorométhane à la flamme de méthane, l'augmentation de la concentration de l'acétylène est liée à celle de l'éthylène.

Les voies principales de disparition du dichlorométhane CH₂Cl₂ conduisent à la formation de chlorure d'hydrogène, de chlore atomique et de dihydrogène selon les réactions : CH₂Cl₂ + H = CH₂Cl + HCl, CH₂Cl₂ + Cl = CHCl₂ + HCl et CH₂Cl₂ = CH₂Cl + Cl, CH₂Cl₂ + H = CHCl₂ + H₂.

Le schéma cinétique responsable de l'évolution du chlorure d'hydrogène HCl est constitué des quatre réactions principales suivantes CH₄ + Cl = CH₃ + HCl, CH₂Cl + CH₃ = C₂H₄ + HCl, OH + HCl = Cl + H₂O et H + HCl = Cl + H₂.

Le chlore atomique Cl est formé principalement par des réactions du type H + HCl = Cl + H₂, OH + HCl = H₂O + Cl.

La mise au point du modèle, dans le cas des espèces chlorées telles que CH₃Cl, C₂H₃Cl, est en cours.

De nouvelles études sur des flammes de méthane contenant des dérivés chlorés tels que CH_3Cl , CHCl_3 et CCl_4 ont été entreprises récemment afin d'affiner le modèle chimique mis au point et de le rendre plus robuste grâce à une validation dans d'autres conditions expérimentales.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ashmore P.G., Owen A.J. et Robinson P.J. (1982)

"Chlorine-Catalysed Pyrolysis of 1,2-Dichloroethane. Part I: Experimental results and Proposed Mechanism" *J. Chem. Faraday Trans. I.* 78,657.

Barat R.B., Sarofim A.F., Longwell et Bozzelli J.W. (1990)

"Inhibition of a Fuel Lean Ethylene/Air Flame in a Jet Stirred Combustor by Methyl Chloride: Experimental and Mechanistic Analyses" *Combustion, Science and Technology*, Vol. 74, 361.

Biordi J.C., Lazzara C.P. et Papp J.F., (1974a)

"Flame Structure Studies of CF_3Br -Inhibited Methane Flames. Kinetics and Mécanisms" *Fifteenth Symposium (International) on Combustion*, 917.

Biordi J.C., Lazzara C.P. et Papp J.F., (1974b)

"Molecular Beam Spectrometry Applied to Determining the Kinetics of Reactions in Flames. I. Empirical Characterisation of Flame Perturbation by Molecular Beam Sampling Probes." *Combustion and Flame*, 23, 73.

Carlier M. et Sochet L-R., (1974)

"Etude par RPE des Réactions d'Oxydation des Substances Organiques en Phase Gazeuse. I. Méthode Expérimentale" *Journal de Chimie Physique*, 71, 1223.

Chang W.D., Karra S.B. and Senkan S.M., (1987)

"A Computational Study of Chlorine Inhibition of CO Flames" *Combustion and Flames*, 69, 113.

Chang W.D. et Senkan S.M., (1988)

"Chemical Structure of Fuel-Rich, Premixed, Laminar Flames of Trichloroethylene" *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, 1433.

Chang W.D. et Senkan S.M., (1989)

"Detailed Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich $\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames" *Environment Science and Technology*, 23, 442.

Cundy V.A., Morse J.S. and Senser D.W., (1986)

"Practical Incinerator Implications from a Fundamental Flat Flame Study of Dichloromethane Combustion" *Journal of the Air Pollution Control Association*, Vol. 36, Number 7, 825.

Cundy V.A., Morse J.S. and Senser D.W., (1986b)

"Constant-Tension Thermocouple Rake Suitable for Use in Flame Mode Combustion Studies" *Rev. Sci. Instrum.*, 57 (6), 1209.

Cundy V.A., Morse J.S., Lester T.W. and Senser D.W., (1987)

"An Investigation of a Near -Stoichiometric CH₄/CCl₄/Air Premixed Flat Flame" *Chemosphere*, Vol. 16, N° 5, 989.

Desgroux P., Gasnot L., Pauwels J-F. et Sochet L-R., (1993)

"Laser Induced Fluorescence and Numerical Studies of Perturbation by a Probe in a Low-Pressure Methanol-Air Flame" *En cours de parution*.

Dieke G.H et Crosswhite H.M., (1962)

"The Ultraviolet Bands of OH, Fundamental Data" *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, vol 2, 97.

Fristrom R.M. et Westenberg A.A., (1965)

"Flame Structure" *Mc Graw-Hill Book Compagny*.

Fristrom R.M. et Van Tiggelen P., (1978)

"An Interpretation of the Inhibition of C-O-H Flames by C-H-X Compounds" *Twelfth Symposium (International) on Combustion*, 929.

Gordon S. and McBride B.J., (1971)

"Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations" *NASA SP-273*

Herry J.Y., Marchand A., Raphalen N.M. et Tchen H., (1970)

"Mesure des Concentrations Atomiques par Résonance Paramagnétique Electronique" *Méthode Physique d'analyse, GAMS*, vol. 6, n° 1, 60.

Ho W., Barat R.B. et Bozzelli J.W., (1992)

"Thermal Reactions of CH₂Cl₂ in H₂/O₂ Mixtures: Implications for Chlorine Inhibition of CO Conversion to CO₂" *Combustion and Flame*, 88, 265.

Ho W. et Bozzelli J.W., (1992)

"Validation of A Mechanism for Use in Modeling CH₂Cl₂ and/or CH₃Cl Combustion and Pyrolysis" *Combustion and Flame*,

Hoare M.R., Norrish R.G.W. et Whittingham G., (1959)

"The Thermal Decomposition of Methylene Chloride" *Proc. Royal Society*, A250,180.

Janssen J.M. and Senser D.W., (1991)

"Incipient Soot Formation in Dichloromethane-Methane-Air Premixed Flames" *Combustion and Flame*, 84, 265.

Karra S.B. and Senkan S.M., (1987)

"Chemical Structures of Sooting $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ and $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames" *Combustion, Science and Technology*, Vol. 54, 333.

Karra S.B., Gutman D. and Senkan S.M., (1988)

"Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames" *Combustion, Science and Technology*, Vol. 60, 45.

Kassem M., Qun M. and Senkan S.M., (1989)

"Chemical Structure of Fuel-Rich $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames: Effects of Micro-Probe Cooling on the Sampling of Flames of Chlorinated Hydrocarbons" *Combustion, Sciences and Technology*, vol.67, 147.

Kassem M. and Senkan S.M., (1991)

"Chemical Structures of Fuel-Rich, Premixed, Laminar Flames of $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ and CH_4 ." *Combustion and Flames*, 83, 365.

Kee R.J., Grcar, J.F., Smooke M.D. et Miller J.A., (1985)

"A FORTRAN Program for Modeling Steady-State Laminar One Dimensional Premixed Flames." *Sandia report SAND85-8240*.

Kee R.J., Rupley F.M. et Miller J.A., (1989)

"CHEMKIN II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics" *Sandia National Laboratories Report, SAND89-8009*.

Kent J.H., (1970)

"A Noncatalytic Coating for Platinum-Rhodium Thermocouples" *Combustion and Flame*, 14, 279.

Lee K.Y. et Puri I.K. (1993)

"A Reduced Kinetic Mechanism for Premixed $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{Air}$ Flames" *Combustion and Flame*, 94, 191.

Lee K.Y., Yang M.H. et Puri I.K. (1993)

"Numerical Simulation of Stoichiometric Premixed Flames Burning $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{Air}$ Mixtures at Atmospheric Pressure with a Full and Short Reaction Mechanism and Comparison of the Flame Speeds with Experimental Results" *Combustion and Flame*, 92, 419.

Lee W-J., Cicek B. and Senkan S.M., (1993)

"Chemical Structure of Fuel-Rich and Fuel Lean Flames of $\text{CHCl}_3/\text{CH}_4$ Mixtures" *Environmental Science and Technology*, vol. 27, N°5, 949.

Madden H.H. (1978)

"Comments on the Savitzky-Golay Convolution Method for Least Squares Fit Smoothing and Differentiation of Digital Data" *Analytical Chemistry*, 50, 1383.

Miller D.L., Senser D.W., Cundy V.A. and Matula R.A., (1984)

"Chemical Consideration in the Incineration of Chlorinated Methanes: I. Methyl Chloride" *Hazardous Waste, Vol 1, Number 1, 1*.

Morse J.S., Cundy V.A. and Lester T.W., (1989)

"Chemical Species, Temperature, and Net Reaction Rate Profiles of Laminar Carbon Tetrachloride/Methane/Air Flames" *Combustion, Science and Technology, Vol. 66, 59*.

NIST (National Institute of Standard and Technology) *Journal of Physical and Chemical Reference Data, Volume 21, N°3 (May/June 1992)*

Olsson J.M. and Andersson I.I., (1987)

"Sensitivity Analysis Based on an Efficient Brute-Force Method, Applied to an Experimental CH_4/O_2 Premixed Laminar Flame" *Combustion and Flame*, 67, 99.

Pauwels J-F., (1990)

"Etude Expérimentale et Modélisation de Flamme de Prémélange CH_3OH -Air. Influence de H_2S " *Thèse d'Etat, Lille*.

Pauwels J-F., Carlier M. et Sochet L.R. (1982)

"Analysis by Gaz-Phase Electron Spin Resonance of H, O, OH and Halogen Atoms in Flames" *Journal of Physical Chemistry*, 86, 4330.

Pauwels J-F., Carlier M., Devolder P. et Sochet L.R. (1986)

"An ESR Study of Labile Species in Methanol-Air Flames Doped with Hydrogen Sulfide" *Journal of Physical Chemistry*, 90, 4377.

Pauwels J-F., Carlier M., Devolder P. et Sochet L.R. (1989)

"Experimental and Numerical Analysis of a Low Pressure Stoichiometric Methanol-Air Flame" *Combustion, Science and Technology*, 64, 97.

Pauwels J-F., Carlier M. et Sochet L.R. (1990)

"Modélisation de Flamme de Pré-mélange Unidimensionnelles. Analyse de Sensibilité et Réduction de Mécanismes" *Journal de Chimie-Physique*, 87, 583.

Qun Miao and Senkan S.M. (1990)

"Chemical Structures of Fuel-Rich, Premixed, Laminar Flames of CH_2Cl_2 and CH_4 " *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol 7, Number 1.

Ritter E. et Bozzelli J.W. (1991)

"THERM: Thermodynamic Property Estimation of Gas Phase Radicals and Molecules" *International Journal of Chemical Kinetics*, 23, 727.

Ritter E., Bozzelli J.W. et Dean A.M.

"CHEMACT" *Journal of Physical Chemistry*, 94, 2493.

Savitzky A., Golay J.E. (1964)

"Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures" *Analytical Chemistry*, 36, 1627.

Sax N.I., (1979)

"Dangerous Properties of Industrial Materials" *Litton, New-York*.

Senkan S.M., Robinson J.M. et Gupta A.K. (1983)

"Sooting Limits of Chlorinated Hydrocarbon-Methane-Air Premixed Flames" *Combustion and Flame*, 49, 305.

Senser D.W., Morse J.S. and Cundy V.A., (1985a)

"Construction and Novel Application of a Flat Flame Burner Facility to Study Hazardous Waste Combustion" *Rev. Sci. Instrum.* 56(6), 1279.

Senser D.W., Morse J.S. and Cundy V.A., (1985b)

"PICs - A Consequence of Stable Intermediate Formation during Hazardous Waste Incineration (Dichloromethane)" *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol 2, Number 4, 473.

Senser D.W. and Cundy V.A., (1986)

"The Combustion Characteristics of Selected Chlorinated Methanes in Flat Flame Environment"
Chem. Eng. Commun., Vol 40, 153.

Senser D.W. and Cundy V.A., (1987)

"Gas Chromatographic Determination of C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbon Species in Combustion Products" *Hazardous Waste and Hazardous Materials, Vol 4, Number 1, 99.*

Senser D.W., Cundy V.A. et Morse J.S., (1987)

"Chemical Species and Temperature Profiles of Laminar Dichloromethane-Methane-Air Flames. I. Variation of Chlorine/Hydrogen Loading" *Combustion, Science and Technology, vol 51, 209.*

Sepehrad A., Marshall R.M. et Purnell H., (1979)

"A Simple Preparation of Stable, Nonreactive Surfaces for Gas Kinetic Studies of Reactions of Hydrogen Atoms" *Int. J. Chem. Kinet., 11, 411.*

Smith O.I. et Chandler D.W., (1986)

"An Experimental Study of Probe Distorsions to the Structure of One-Dimensional Flames"
Combustion and Flame, 63, 19.

Sochet L-R., (1971)

"La Cinétique des Réactions en Chaîne. Fondement de la Chimie Moderne" *Dunod.*

Wagner H.W., Bonne U. et Grewer T., (1960)

"Zeitschrift für Physicalische Chemie" *Frankfurt/Main, 26, 93.*

Westenberg A.A., (1965)

"Intensity Relations for Determining Gas Phase OH, Cl, Br, I and Free-Electron Concentrations by Quantitative ESR" *Journal of Physical Chemistry, 43, 5, 1544.*

Westenberg A.A., (1973)

"Use of ESR for the Quantitative Determination of Gas Phase Atom and Radical Concentrations"
Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, vol. 7, Part 1, 23.

Westenberg A.A., (1973)

"Use of ESR for the Quantitative Determination of Gas Phase Atom and Radical Concentrations"
Progress in Reaction Kinetics, Pergamon Press, vol. 7, Part 1, 23.

Westenberg A.A. et De Haas N., (1964)

"Quantitative Measurements of Gas Phase O and N Atom Concentration by ESR" *Journal of Chemical Physics*, 40, 10, 3087.

Xieqi M., Cicek B. and Senkan S.M., (1993)

"Chemical Structures of Fuel-Rich and Fuel Lean Flames of CCl₄/CH₄ Mixtures" *Combustion and Flame*, 94, 131.

Yang M.H. et Puri I.K., (1993)

"Experimental Investigation of Stretched Premixed Flames Burning Mixtures of Methane and Methyl Chloride in Air and Comparison with Numerical Simulations" *Combustion and Flame*, 94, 25.

ANNEXE

Mécanisme chimique détaillé proposé pour décrire l'influence du dichlorométhane sur la combustion du méthane dans une flamme.

(43 espèces, dont 13 chlorées, 124 réactions réversibles)

Espèces.

1. CH ₄	2. O ₂	3. N ₂	4. CO ₂	5. H ₂ O
6. CO	7. H ₂	8. C ₂ H ₂	9. C ₂ H ₄	10. C ₂ H ₆
11. C ₃ H ₆	12. C ₃ H ₈	13. H	14. O	15. OH
16. HO ₂	17. H ₂ O ₂	18. HCO	19. HCCO	20. CH ₂ O
21. CH ₃ O	22. CH ₂ CO	23. CH	24. CH ₂	25. CH ₃
26. C ₂ H ₃	27. C ₂ H ₅	28. C ₃ H ₅	29. NC ₃ H ₇	30. ¹ CH ₂
31. CH ₂ Cl ₂	32. HCl	33. Cl	34. CH ₃ Cl	35. C ₂ H ₃ Cl
36. CH ₂ Cl	37. CHCl ₂	38. C ₂ HCl ₃	39. CH ₂ CCl	40. CHClCHCl
41. HOCl	42. Cl ₂	43. ClO		

Liste des réactions.

Constantes de vitesse exprimées sous la forme $k = AT^n \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$.

(mol., cm³, K, cal.)

Sous-mécanisme relatif à la combustion du méthane.

n°	Réactions					A	n	E _a
1.	O ₂	+H		=OH	+O	1.20E+17	-0.91	16504.0
2.	O ₂	+H	+M	=HO ₂	+M	7.00E+17	-0.8	0.0
3.	H ₂	+O		=OH	+H	1.50E+07	2.0	7547.0
4.	H ₂	+OH		=H ₂ O	+H	1.00E+08	1.6	3296.0
5.	H ₂ O	+O		=OH	+OH	1.50E+10	1.14	17244.0
6.	H	+OH	+M	=H ₂ O	+M	1.41E+23	-2.0	0.0
7.	O	+H	+M	=OH	+M	3.00E+19	-1.0	0.0
8.	O	+OH	+M	=HO ₂	+M	1.00E+17	0.0	0.0
9.	HO ₂	+H		=OH	+OH	1.50E+14	0.0	1003.0
10.	HO ₂	+H		=H ₂	+O ₂	2.50E+13	0.0	693.0
11.	CO	+OH		=CO ₂	+H	4.40E+06	1.5	-740.0
12.	HCO		+M	=CO	+H	7.10E+14	0.0	16802.0
13.	HCO	+H		=CO	+H ₂	2.00E+14	0.0	0.0
14.	HCO	+O		=CO	+OH	3.00E+13	0.0	0.0
15.	HCO	+OH		=CO	+H ₂ O	5.00E+13	0.0	0.0
16.	HCO	+O ₂		=CO	+HO ₂	3.00E+12	0.0	0.0
17.	CH ₂ O	+H		=HCO	+H ₂	2.50E+09	1.27	11000.0
18.	CH ₂ O	+O		=HCO	+OH	1.70E+06	2.32	6200.0
19.	CH ₂ O	+OH		=HCO	+H ₂ O	6.90E+04	2.65	-8000.0
20.	HCCO	+H		=CH ₂	+CO	1.50E+14	0.0	0.0

21.	HCCO	+O	=CO	+CO	+H	1.00E+14	0.0	0.0
22.	CH ₂ CO	+H	=CH ₃	+CO		2.00E+13	0.0	0.0
23.	CH ₂ CO	+H	=HCCO	+H ₂		3.00E+13	0.0	1434.0
24.	CH ₂	+O ₂	=CO ₂	+H	+H	1.30E+13	0.0	0.0
25.	CH ₂	+O ₂	=CH ₂ O	+O		5.00E+13	0.0	9000.0
26.	CH ₂	+O ₂	=HCO	+OH		1.00E+14	0.0	3700.0
27.	CH ₂	+H	=CH	+H ₂		8.40E+09	1.5	334.9
28.	CH ₃	+O	=CH ₂ O	+H		8.43E+13	0.0	0.0
29.	CH ₃	+CH ₃	=C ₂ H ₄	+H ₂		1.00E+16	0.0	31792.0
30.	CH ₃	+OH	=CH ₂ O	+H ₂		4.00E+12	0.0	0.0
31.	CH ₄	+O ₂	=CH ₃	+HO ₂		7.94E+13	0.0	18000.0
32.	CH ₄	+H	=H ₂	+CH ₃		5.50E+07	1.97	11207.0
33.	CH ₄	+O	=OH	+CH ₃		1.20E+07	2.1	7624.0
34.	CH ₄	+OH	=H ₂ O	+CH ₃		1.60E+06	2.1	2462.0
35.	CH ₄		=CH ₃	+H		1.00E+33	-5.9	105150.0
36.	CH ₄	+CH	=C ₂ H ₄	+H		3.00E+13	0.0	-406.7
37.	C ₂ H ₂	+O	=CH ₂	+CO		4.10E+08	1.5	1697.0
38.	C ₂ H ₂	+O	=HCCO	+H		4.00E+14	0.0	10660.0
39.	C ₂ H ₂	+OH	=CH ₂ CO	+H		3.00E+12	0.0	1100.0
40.	C ₂ H ₃		=C ₂ H ₂	+H		9.30E+22	-3.7	37255.0
41.	C ₂ H ₃	+H	=H ₂	+C ₂ H ₂		1.00E+13	0.0	0.0
42.	C ₂ H ₃	+O	=CH ₂ CO	+H		9.64E+13	0.0	0.0
43.	C ₂ H ₃	+O ₂	=CH ₂ O	+HCO		5.42E+12	0.0	0.0
44.	C ₂ H ₃	+O ₂	=C ₂ H ₂	+HO ₂		1.60E+13	0.0	10400.0
45.	C ₂ H ₃	+CH ₃	=C ₃ H ₆			2.00E+09	1.0	0.0
46.	C ₂ H ₄	+H	=C ₂ H ₃	+H ₂		7.00E+14	0.0	14500.0
47.	C ₂ H ₄	+OH	=C ₂ H ₃	+H ₂ O		3.00E+13	0.0	3012.0
48.	C ₂ H ₄	+OH	=CH ₃	+CH ₂ O		1.30E+12	0.0	-765.0
49.	C ₂ H ₄	+O	=CH ₃	+HCO		1.60E+09	1.2	741.0
50.	C ₂ H ₅		=C ₂ H ₄	+H		7.00E+25	-4.1	42984.0
51.	CH ₃	+CH ₃	=C ₂ H ₅	+H		7.80E+11	0.0	13039.0
52.	C ₂ H ₅	+H	=C ₂ H ₄	+H ₂		1.90E+12	0.0	0.0
53.	C ₂ H ₅	+CH ₃	=C ₃ H ₈			7.00E+12	0.0	0.0
54.	C ₂ H ₅	+O ₂	=HO ₂	+C ₂ H ₄		2.00E+12	0.0	5000.0
55.	C ₂ H ₆		=CH ₃	+CH ₃		2.00E+32	-5.0	92225.0
56.	C ₂ H ₆	+H	=H ₂	+C ₂ H ₅		5.40E+02	3.5	5210.0
57.	C ₂ H ₆	+O	=OH	+C ₂ H ₅		3.00E+07	2.0	5115.0
58.	C ₂ H ₆	+OH	=H ₂ O	+C ₂ H ₅		6.30E+06	2.0	645.0
59.	C ₂ H ₆	+CH ₃	=C ₂ H ₅	+CH ₄		5.50E-01	4.0	8294.0
60.	C ₂ H ₆	+CH	=H	+C ₃ H ₆		1.10E+14	0.0	-263.1
61.	C ₃ H ₆	+OH	=C ₃ H ₅	+H ₂ O		4.99E+12	0.0	3060.0
62.	C ₃ H ₆	+O	=C ₂ H ₅	+HCO		6.83E+06	1.57	-628.0
63.	C ₃ H ₆	+H	=C ₃ H ₅	+H ₂		3.25E+11	0.0	4450.0
64.	C ₃ H ₈	+OH	=NC ₃ H ₇	+H ₂ O		3.16E+07	1.8	934.0
65.	C ₃ H ₈	+O	=NC ₃ H ₇	+OH		3.72E+06	2.4	5510.0
66.	C ₃ H ₈	+H	=NC ₃ H ₇	+H ₂		1.34E+06	2.54	6760.0
67.	NC ₃ H ₇		=C ₂ H ₄	+CH ₃		1.26E+13	0.0	30400.0
68.	NC ₃ H ₇	+O ₂	=C ₃ H ₆	+HO ₂		9.04E+10	0.0	0.0
69.	NC ₃ H ₇		=C ₃ H ₆	+H		1.00E+13	0.0	37330.0
70.	C ₂ H ₂	+OH	=CH ₃	+CO		1.10E+14	0.0	13700.0
71.	C ₂ H ₄	+O	=C ₂ H ₃	+OH		1.51E+07	1.91	3740.0
72.	¹ CH ₂	+O ₂	=CO	+H ₂ O		2.41E+11	0.0	0.0
73.	¹ CH ₂	+H ₂	=CH ₄			3.82E+25	-4.47	3770.0
74.	¹ CH ₂	+H ₂	=CH ₃	+H		1.27E+14	-0.08	130.0
75.	¹ CH ₂	+CH ₄	=C ₂ H ₆			5.78E+46	-10.31	12830.0
76.	¹ CH ₂	+CH ₄	=CH ₃	+CH ₃		3.45E+22	-2.4	7460.0

¹CH₂ radical méthylène singlet

Sous-mécanisme relatif à la combustion du dichlorométhane.

77.	CH ₂ Cl ₂		=CH ₂ Cl	+Cl		1.02E+16	0.07	6800.0
78.	CH ₂ Cl ₂	+H	=CH ₂ Cl	+HCl		7.00E+13	0.0	7270.0
79.	CH ₂ Cl ₂	+Cl	=CHCl ₂	+HCl		2.51E+13	0.0	3100.0
80.	CH ₂ Cl ₂	+CH ₃	=CH ₄	+CHCl ₂		6.76E+10	0.0	7200.0
81.	CH ₂ Cl ₂	+CH ₃	=CH ₃ Cl	+CH ₂ Cl		1.40E+11	0.0	4900.0
82.	CH ₂ Cl ₂	+OH	=CHCl ₂	+H ₂ O		2.83E+12	0.0	2090.0
83.	CH ₂ Cl ₂	+O	=CHCl ₂	+OH		6.00E+12	0.0	5760.0
84.	CH ₃ Cl		=CH ₃	+Cl		3.42E+32	-5.93	99365.0
85.	CH ₃ Cl	+H	=CH ₃	+HCl		6.62E+13	0.0	7620.0
86.	CH ₂ Cl	+H ₂	=CH ₃ Cl	+H		3.20E+12	0.0	13060.0
87.	CH ₂ Cl	+O ₂	=CH ₂ O	+ClO		1.91E+15	-1.27	3810.0
88.	CH ₂ Cl	+O	=CH ₂ O	+Cl		5.59E+13	-0.13	710.0
89.	CH ₂ Cl	+OH	=CH ₂ O	+HCl		1.24E+22	-2.72	3860.0
90.	CH ₂ Cl	+OH	=CH ₃ O	+Cl		2.00E+12	0.29	3270.0
91.	CH ₂ Cl	+CH ₂ O	=CH ₃ Cl	+HCO		3.56E+11	0.0	6200.0
92.	CH ₂ Cl	+CH ₂ Cl	=C ₂ H ₃ Cl	+HCl		1.88E+35	-6.73	13160.0
93.	CH ₂ Cl	+CHCl ₂	=CHClCHCl		+HCl	9.31E+38	-7.78	14860.0
94.	CH ₂ Cl	+CH ₃	=C ₂ H ₄	+HCl		3.50E+29	-4.49	9180.0
95.	CH ₂ Cl	+CH ₃	=C ₂ H ₅	+Cl		9.27E+19	-2.07	10130.0
96.	CH ₂ Cl	+H	=CH ₃ Cl			3.15E+27	-4.91	4050.0
97.	CH ₂ Cl	+H	=CH ₃	+Cl		6.95E+15	-0.57	810.0
98.	CHCl ₂	+CH ₃	=C ₂ H ₃ Cl	+HCl		1.35E+30	-4.96	11550.0
99.	CHCl ₂	+H	=CH ₂ Cl ₂			4.81E+26	-4.82	3810.0
100.	CHCl ₂	+H	=CH ₂ Cl	+Cl		1.25E+24	-0.03	570.0
101.	CHCl ₂	+H ₂	=CH ₂ Cl ₂	+H		4.30E+12	0.0	15300.0
102.	C ₂ H ₃ Cl	+H	=C ₂ H ₄	+Cl		1.55E+13	-0.02	5840.0
103.	C ₂ HCl ₃	+H	=CH ₂ CCl ₂		+Cl	1.45E+13	-0.01	5830.0
104.	C ₂ HCl ₃	+H	=CHClCHCl		+Cl	7.37E+12	-0.01	9220.0
105.	CHClCHCl	+H	=C ₂ H ₃ Cl	+Cl		3.44E+13	0.03	5890.0
106.	C ₂ H ₃ Cl		=C ₂ H ₂	+HCl		3.16E+13	0.0	69000.0
107.	C ₂ H ₃ Cl		=C ₂ H ₃	+Cl		3.98E+15	0.0	87000.0
108.	C ₂ H ₆	+Cl	=C ₂ H ₅	+HCl		4.63E+13	0.0	180.0
109.	C ₂ H ₄	+Cl	=C ₂ H ₃	+HCl		1.00E+14	0.0	7000.0
110.	CH ₄	+Cl	=CH ₃	+HCl		3.09E+13	0.0	3600.0
111.	CH ₃	+ClO	=CH ₂ O	+HCl		3.47E+18	-1.80	2070.0
112.	CH ₃	+ClO	=CH ₃ O	+Cl		3.33E+11	0.46	30.0
113.	O	+HCl	=OH	+Cl		5.24E+12	0.0	6400.0
114.	OH	+HCl	=Cl	+H ₂ O		2.45E+12	0.0	1100.0
115.	Cl	+Cl	+M	=Cl ₂	+M	2.34E+14	0.0	-1800.0
116.	H	+Cl	+M	=HCl	+M	1.00E+17	0.0	0.0
117.	H	+HCl		=Cl	+H ₂	2.30E+13	0.0	3500.0
118.	H	+Cl ₂		=HCl	+Cl	8.51E+13	0.0	1000.0
119.	Cl	+HO ₂		=HCl	+O ₂	1.08E+13	0.0	100.0
120.	Cl	+HO ₂		=ClO	+OH	2.42E+13	0.0	2300.0
121.	HOCl	+OH		=ClO	+H ₂ O	1.81E+12	0.0	990.0
122.	HOCl	+H		=HCl	+OH	9.55E+13	0.0	7620.0
123.	HOCl	+Cl		=HCl	+ClO	7.28E+12	0.0	100.0
124.	HOCl			=Cl	+OH	2.85E+15	0.0	54200.0

PARTIE B

**PHYSICOCHIMIE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DE
L'HEXACHLOROBUTADIENE EN L'ABSENCE DE FLAMME**

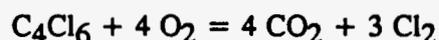
Partie B :	Physicochimie de la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène en l'absence de flamme	p. 55
I.	Méthode expérimentale	p. 55
1.	Installation expérimentale	p. 55
1.1.	Réalisation des mélanges gazeux	p. 56
1.2.	Dégradation thermique de haute température	p. 57
2.	Méthodes analytiques	p. 57
2.1.	Analyse des oxydes de carbone	p. 57
2.1.1.	Analyse par absorption infra-rouge	p. 57
2.1.2.	Analyse chromatographique	p. 57
2.2.	Analyse du dichlore et chlorure d'hydrogène	p. 58
2.2.1.	Piégeage	p. 58
2.2.2.	Dosage	p. 58
2.3.	Analyse du phosgène	p. 59
2.3.1.	Par tubes DRAGER	p. 59
2.3.2.	Par dissolution dans un solvant organique anhydre et analyse chromatographique	p. 60
2.3.3.	Par couplage d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse	p. 60
2.4.	Analyse des organochlorés	p. 61
2.4.1.	Identification	p. 61
2.4.2.	Dosages	p. 62
2.4.2.1.	Dosage des majoritaires	p. 62
2.4.2.2.	Dosage des minoritaires	p. 62
3.	Conditions expérimentales	p. 63
II.	Résultats expérimentaux	p. 63
1.	Traitement thermique sous air sec	p. 63
1.1.	Disparition de l'hexachlorobutadiène	p. 63

1.2. Evolution des oxydes de carbone	p. 63
1.3. Evolution du dichlore	p. 64
1.4. Evolution de CCl_4 , C_2Cl_4 et COCl_2	p. 64
1.5. Produits minoritaires	p. 64
2. Traitement thermique sous air humide	p. 65
2.1. Influence de l'eau sur l'oxydation de CO en CO_2	p. 66
2.2. Influence de l'eau sur la disparition des organochlorés	p. 66
2.3. Influence de l'eau sur les proportions relatives de Cl_2 et HCl	p. 67
III. Discussion	p. 67
1. Traitement thermique sous air sec	p. 67
2. Traitement thermique sous air humide	p. 68
2.1. Conversion de CO en CO_2	p. 68
2.2. Dégradation des organochlorés	p. 71
2.3. Conversion de Cl_2 en HCl - Equilibre de DEACON	p. 75
IV. Modélisation	p. 77
1. Elaboration du mécanisme de pyrolyse	p. 77
2. Méthodologie	p. 77
3. Résultats et discussion	p. 78
V. Conclusion	p. 79
VI. Références	p. 80
Annexe	

PARTIE B**PHYSICOCHIMIE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DE****L'HEXACHLOROBUTADIENE****EN ABSENCE DE FLAMME****C.BAILLET, A. FADLI, C. MARCONVILLE et J.P. SAWERYSYN**

Pour être correctement réalisé, tout traitement thermique de composés organiques doit respecter les conditions optimales de température, de temps de séjour et, de turbulence afin de faciliter l'homogénéisation et les transferts de chaleur (règle des trois T).

Etant dépourvu d'hydrogène, l'hexachlorobutadiène libère par oxydation complète du dioxyde de carbone et du dichlore selon l'équation stoechiométrique suivante :



Cependant, si les conditions paramétriques nécessaires à cette oxydation complète ne sont pas réunies, un grand nombre de produits intermédiaires peuvent être formés. Afin d'éviter leur production, et par suite leur émission ou leur rejet dans l'environnement, il est donc nécessaire de comprendre leur mécanisme de formation en fonction des paramètres fondamentaux (concentration, température et temps de séjour). Par ailleurs, le dichlore formé ne peut être aisément éliminé des effluents gazeux que s'il est converti en chlorure d'hydrogène. La conversion de Cl_2 en HCl peut être réalisée in situ de manière partielle ou quasi-totale en opérant en présence de donneurs d'hydrogène. L'eau pouvant jouer ce rôle, nous avons étudié son influence non seulement sur la conversion de Cl_2 en HCl mais également sur l'oxydation de CO en CO_2 et sur la destruction de C_4Cl_6 et des organochlorés intermédiaires.

L'ensemble des travaux entrepris sur la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène en absence de flamme est présenté dans les trois paragraphes suivants :

- le premier paragraphe décrit les différents postes de l'installation expérimentale dans sa version actuelle et les tests réalisés lors de sa mise en place,
- le second est consacré aux méthodes analytiques
- enfin, le troisième présente les résultats expérimentaux obtenus sur la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène sous air sec et humide.

I. METHODE EXPERIMENTALE**1. Installation expérimentale**

L'installation expérimentale mise en oeuvre pour étudier les processus responsables de la dégradation thermique des molécules organochlorées par oxydation de haute température (en

absence de flamme) est schématisée sur la figure 1. Elle comporte quatre postes principaux destinés à :

- la réalisation du mélange air/composé organochloré étudié
- l'oxydation à haute température du composé dans un four électrique
- le piégeage et/ou l'analyse des produits chlorés inorganiques tels que HCl et Cl₂
- l'analyse des autres produits formés : CO, CO₂, organochlorés intermédiaires, COCl₂.

1.1. Réalisation des mélanges gazeux

Pour réaliser un mélange gazeux homogène air/C₄Cl₆ ou air/C₄Cl₆/H₂O, nous utilisons la technique du pousse-seringue. Cette technique permet l'introduction continue à vitesse constante d'un liquide à l'intérieur d'une chambre de vaporisation de type chromatographique, chauffée et balayée par un courant d'air purifié. Les aiguilles délivrant respectivement C₄Cl₆ et H₂O débouchent toutes deux dans la même zone de l'injecteur chauffé. En sortie de la chambre, le mélange gazeux obtenu circule dans une canalisation à 200° C pour éviter toute condensation. L'analyse de ce mélange en sortie du four de préchauffage n'a mis en évidence aucune décomposition de l'hexachlorobutadiène.

Pour tester ce système, plusieurs vérifications ont été entreprises :

- **Mesure des températures de l'injecteur et du four de préchauffage en fonction de voltages affichés.** L'hexachlorobutadiène présentant un point d'ébullition élevé (210-220°C, 1 atm.) les températures ont été fixées à 200°C dans l'ensemble du système.

- **Mesure du débit d'air en sortie du four de préchauffage, en fonction de la pression à l'entrée de l'injecteur (Fig.2).**

- **Mesure de la quantité de liquide délivrée par la seringue en fonction de la vitesse de déplacement du piston du pousse seringue (compteur intégré au pousse seringue) dans deux situations :** l'extrémité de l'aiguille étant laissée à l'air libre d'une part, ou introduite dans l'injecteur parcouru par un flux d'air connu, d'autre part. Les quantités délivrées sont linéaires en fonction de la vitesse du pousse seringue et identiques dans les deux cas (Fig.3).

- **Contrôle de la stabilité thermique de l'hexachlorobutadiène :** bien que celle ci soit vraisemblablement très grande, nous avons voulu vérifier qu'il ne se produisait pas de dégradation observable de la molécule dans le four de préchauffage à 200°C. La comparaison des chromatogrammes obtenus sur les produits suivants a été réalisée :

- C₄Cl₆ liquide initial
- mélange gazeux air-C₄Cl₆ prélevé en sortie du four de préchauffage
- produit liquide recueilli par condensation du mélange gazeux après le passage de celui ci dans un piège refroidi à -50°C

Les trois chromatogrammes sont identiques, ce qui montre que le produit chloré n'est pas modifié après passage dans le four de préchauffage à 200°C.

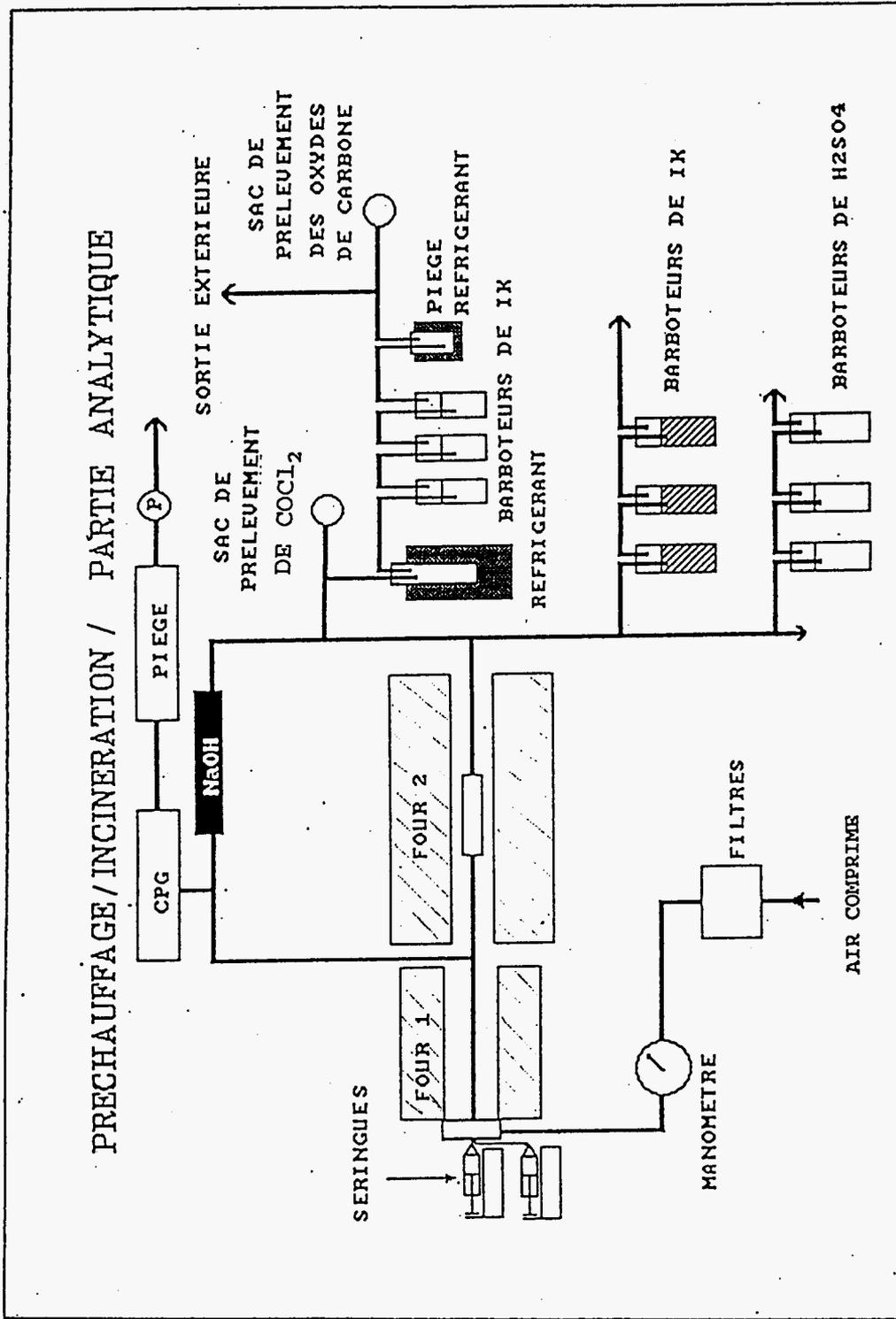


Figure 1: Schéma de l'installation expérimentale

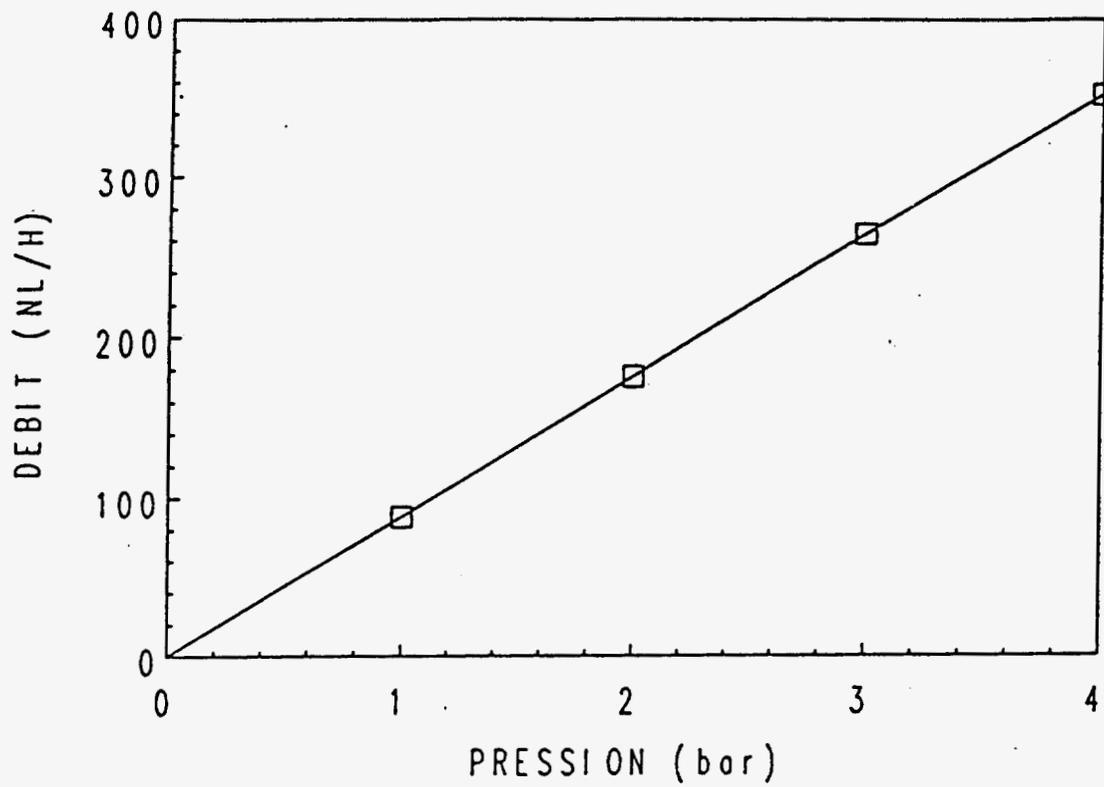


Figure 2: Variation du débit en fonction de la pression d'entrée au niveau de l'injecteur.

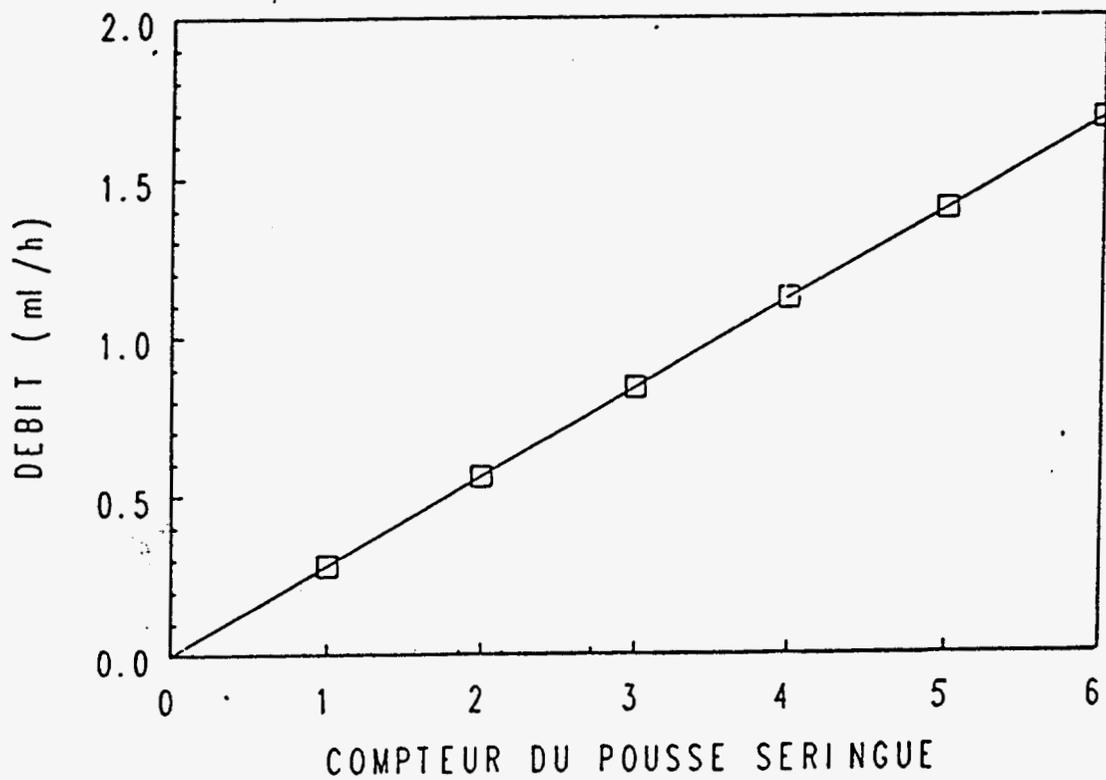


Figure 3: Variation du débit volumique de liquide en fonction de l'indication du compteur du pousse seringue.

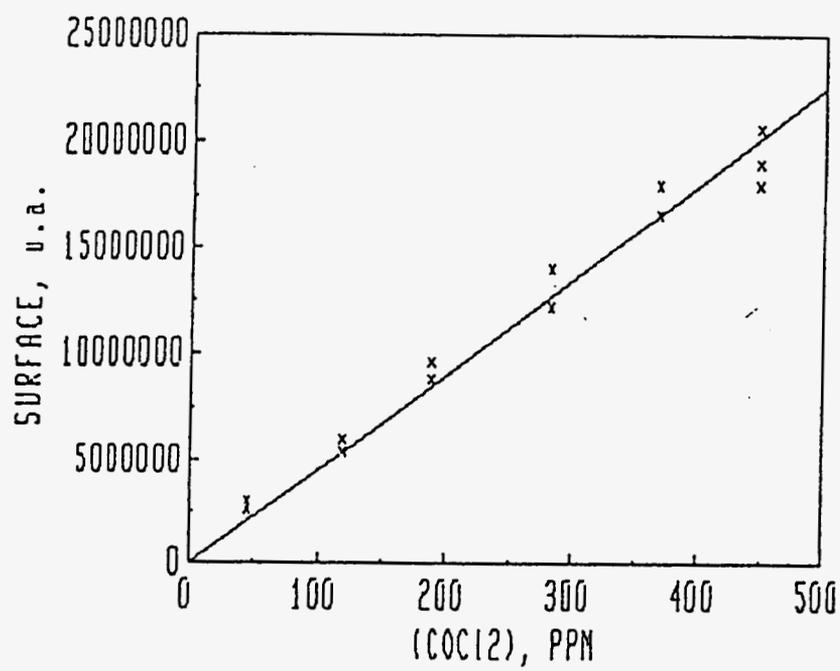


Figure 4: Courbe d'étalonnage du phosgène obtenue sur le GC/MS Hewlett-Packard.

L'ensemble de ces résultats montre que le système d'injection présente des performances acceptables.

1.2. Dégradation thermique de haute température

Pour être totale, la dégradation thermique des composés organo-chlorés nécessite en général des températures de 1000°C. Nous disposons d'un four électrique pouvant atteindre 1500°C. Sa température est réglée par un dispositif PID.

Nous utilisons un réacteur cylindrique en quartz ayant un volume de 267 cm³ dont la température limite d'utilisation est de 1200°C. Le réacteur comporte un doigt de gant axial permettant la mesure de températures par thermocouple sans perturber la réactivité du milieu réactionnel.

2. Méthodes analytiques

La diversité des produits formés (CO, CO₂, Cl₂, COCl₂, etc ...) ne permet pas l'emploi d'une seule méthode analytique pour établir la composition des effluents gazeux obtenus en sortie de réacteur. Il a donc été nécessaire, compte tenu des moyens disponibles, de mettre au point différentes techniques de prélèvement et d'analyse pour chaque catégorie de produits.

2.1. Analyses des oxydes de carbone

Quoique très classiques, les analyses du monoxyde et du dioxyde de carbone ont fait l'objet de plusieurs mises au point dues aux niveaux relativement faibles de la concentration de ces composés dans les effluents.

2.1.1. Analyses par absorption infra-rouge

Les premières analyses de CO et CO₂ ont été effectuées par spectroscopie d'absorption I.R. au moyen d'analyseurs Beckman ayant respectivement pour gammes de mesure : 0 - 1000 ppmV pour CO et 0 à 5% pour CO₂. Ces analyseurs sont alimentés en continu par les effluents gazeux débarrassés des composés indésirables (tels que Cl₂, HCl et H₂O) par barbotage dans des solutions appropriées ou au moyen de pièges froids. La ligne assurant le transfert des effluents de la sortie du réacteur aux analyseurs est réalisée en tube de téflon. Les gammes de mesure des analyseurs utilisés s'étant avérées peu adaptées aux concentrations relativement faibles de CO et CO₂ contenues dans les effluents, nous avons cherché à utiliser une autre méthode analytique, plus sensible et qui permettrait d'analyser CO et CO₂ dans des conditions opératoires identiques. L'emploi de la chromatographie en phase gazeuse a semblé être une technique intéressante car elle pouvait, en raison de sa gamme dynamique importante, assurer l'analyse de quantités très variables de CO et CO₂ en faisant appel, si possible, à une seule colonne de séparation.

2.1.2. Analyses chromatographiques

Les premiers essais chromatographiques ont été réalisés à l'aide d'une colonne semi-capillaire Carboxplot P7 (L = 25 m, ϕ = 0,53 mm). D'après le fournisseur, cette colonne assure la séparation complète de CO, CO₂, O₂ et N₂ pour des mélanges contenant environ 1% de CO ou CO₂. Malheureusement, dans nos conditions opératoires, il n'a pas été possible d'obtenir une aussi bonne séparation en injectant un échantillon-étalon contenant 1% de CO dans l'azote. Il en a été de même avec

les effluents de combustion. Le manque de résolution entre les pics de CO et N₂ est attribué à l'élargissement des pics engendré par la présence de volumes morts plus importants dans notre chromatographe (appareil ancien, prévu pour des colonnes remplies) que dans celui utilisé pour réaliser l'analyse témoin. L'obtention de chromatogrammes quantitativement inexploitable nous a conduit à changer de colonne.

Nous avons alors testé une colonne chromatographique de type différent : il s'agit d'une colonne Alltech CTR composée de deux colonnes remplies concentriques Porapak Q/Tamis moléculaire 5A. Le chromatogramme obtenu avec un mélange synthétique d'air contenant du CO et CO₂ a été prometteur. Cependant, lors de l'injection du mélange réactionnel, il s'est avéré que les quantités injectées à l'aide de la vanne à gaz étaient beaucoup trop faibles pour donner des chromatogrammes correctement exploitables. Le remplacement de la boucle d'échantillonnage, de volume 0,1 ml, par une autre d'un volume bien supérieur, n'étant pas facilement réalisable sur notre chromatographe, nous avons finalement changé de mode d'injection et utilisé une seringue à gaz pour injecter un volume d'échantillon de 5 ml sous pression atmosphérique.

Afin de minimiser les irréproductibilités liées aux prélèvements directs d'échantillons gazeux sur la ligne des effluents, nous avons accumulé les effluents dans une poche souple de PVC permettant de maintenir la pression intérieure en équilibre avec la pression atmosphérique.

Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes :

Chromatographe en phase gazeuse Perkin Elmer Σ 2
 Détecteur : cellule à conductibilité thermique, T = 150°C
 Injecteur : T = 150°C
 Colonnes : deux colonnes concentriques (Alltech CTR) Porapak Q/Tamis moléculaire 5A
 L = 2 m, $\phi_e = 1/4''$; T_i = 40°C, 10°C/min jusqu'à 90°C
 Gaz vecteur : hélium

2.2. Analyses du dichlore et du chlorure d'hydrogène

2.2.1. Piégeage

Le piégeage de ces produits se fait généralement par barbotage dans une solution alcaline. La présence simultanée de Cl₂, HCl et COCl₂ donne naissance aux ions Cl⁻ et ClO⁻ qu'il faut analyser sélectivement. L'analyse des chlorures totaux inorganiques peut être réalisée en réduisant ClO⁻ en Cl⁻ par addition de sulfate d'hydrazine. Cette opération s'est avérée peu reproductible, ce qui nous a conduit à modifier le mode de piégeage : les effluents sortant du four d'incinération traversent un premier barboteur contenant une solution d'acide sulfurique où le chlorure d'hydrogène va se dissoudre (par contre, Cl₂ y est pratiquement insoluble), puis un second barboteur rempli d'une solution d'iodure de potassium où le dichlore sera capté. Les quantités de COCl₂ étant beaucoup plus faibles que celles de HCl et Cl₂, nous n'en avons pas tenu compte lors de ces analyses.

2.2.2. Dosage

Une fraction des effluents est soutirée au moyen d'une pompe aspirante électromagnétique (débit 5 l/h). La pression régnant dans le circuit de piégeage étant inférieure à la pression atmosphérique, il est nécessaire de prendre en compte cet écart de pression pour évaluer de façon correcte le débit des effluents ayant traversé les barboteurs. Cette correction de pression conduit à des valeurs de concentration en HCl et Cl₂ vérifiant le bilan en chlore du système. Cependant pour améliorer la précision de l'estimation du volume des effluents gazeux ayant traversés les barboteurs,

nous avons finalement choisi de faire traverser les barboteurs par la totalité des effluents. Afin d'éviter qu'une fraction de ceux ci n'échappe au piégeage par les solutions appropriées, vu les débits élevés (de l'ordre de 100 l/h), deux lignes de piégeage ont été réalisées : l'une pour Cl₂ (trois flacons en série contenant une solution d'iodure de potassium) et l'autre pour HCl (trois flacons en série contenant de l'acide sulfurique concentré). Les piégeages sont effectués successivement jusqu'à l'observation d'une légère coloration dans le troisième flacon contenant la solution d'iodure de potassium.

Après piégeage, Cl₂ et Cl⁻ sont dosés sur l'ensemble des flacons barboteurs selon les deux méthodes classiques suivantes :

* les ions Cl⁻ sont précipités sous forme de chlorure d'argent par addition d'une solution de nitrate d'argent, l'excès étant dosé par NH₄SCN (méthode de VOLHARD).

* l'iode libéré par le passage de Cl₂ dans la solution d'iodure de potassium est dosé par le thiosulfate de sodium en présence de thiodène.

2.3. Analyse du phosgène

L'analyse quantitative du phosgène est délicate à réaliser car il s'agit d'un composé facilement hydrolysable :



Trois méthodes ont été successivement utilisées :

- la première, basée sur l'emploi de tubes DRAGER, offre l'avantage d'une mise en oeuvre relativement simple à condition que les teneurs de COCl₂ relevées dans les effluents soient compatibles avec la gamme de concentration attendue. Dans le cas contraire, il est nécessaire de procéder à des aménagements du protocole opératoire de façon à pouvoir faire la mesure.

- la seconde fait appel à une technique de piégeage de COCl₂ dans un solvant organique anhydre et à l'analyse chromatographique de la solution obtenue.

- la troisième consiste à analyser directement les effluents gazeux à l'aide d'un chromatographe équipé d'un détecteur très sensible (spectromètre de masse).

2.3.1. Par tubes DRAGER

Ces tubes possèdent une couche indicatrice jaune dont les réactifs sont la diméthylaminobenzaldehyde et la diéthylaniline. En présence de COCl₂, elle vire au bleu-vert.

Aucune interférence n'est signalée avec Cl₂ et HCl. Par contre, une réponse positive peut être observée avec des composés tel que le chlorure d'acétyle. Le domaine d'utilisation des tubes DRAGER pour l'analyse de COCl₂ est de 0,04 à 75 ppm. Pour être fiable, la mesure doit être effectuée selon un protocole respectant les instructions du fournisseur. Cependant, pour les concentrations relatives supérieures à 75 ppm, nous avons dû procéder à une dilution de l'échantillon prélevé de façon à obtenir une valeur de concentration en COCl₂ compatible avec la gamme de mesures prévues.

D'après le fabricant, les incertitudes entâchant les mesures de concentration relative effectuées par l'emploi de tubes DRAGER seraient de l'ordre de 15 à 30 %.

2.3.2. *Par dissolution dans un solvant organique anhydre et analyse chromatographique*

Cette méthode nous a été suggérée par l'existence commerciale d'une solution à 20 % de COCl_2 dans le toluène, supposant que ce type de solutions pouvait être chimiquement stable dans les conditions ordinaires de pression et de température. Disposant d'une solution étalon, nos premiers essais ont consisté à définir les conditions optimales de l'analyse chromatographique du phosgène. En opérant avec une colonne remplie ($L = 10 \text{ m}$, $\phi = 1/8'$), ayant pour phase stationnaire de l'huile de silicone SE-30 et un catharomètre comme détecteur (chromatographe Perkin-Elmer $\Sigma 2$), les divers chromatogrammes obtenus ont montré une reproductibilité tout à fait satisfaisante en ce qui concerne le temps de rétention et l'aire du pic attribué au phosgène. Dans les conditions analytiques utilisées, la limite de COCl_2 détectable est de $2 \cdot 10^{-8}$ mole.

Des essais de piégeage du COCl_2 contenus dans les effluents gazeux ont été réalisés en faisant barboter pendant deux heures une fraction des gaz de sortie dans deux flacons remplis chacun de 50 cm^3 de toluène anhydre. L'analyse chromatographique de $1 \mu\text{l}$ de la solution obtenue n'a mis en évidence aucun pic de COCl_2 . A posteriori, ce résultat s'est avéré peu surprenant car, si l'on admet une concentration moyenne de 200 ppm de COCl_2 dans les effluents (valeur indiquée par les tubes DRAGER), on n'aurait injecté dans les conditions utilisées que $1,8 \cdot 10^{-9}$ mole, soit une quantité dix fois inférieure à la quantité minimale détectable. Pour être exploitable, cette méthode nécessiterait donc une mise au point plus approfondie et probablement, l'emploi d'un détecteur beaucoup plus sensible que le catharomètre, tel qu'un détecteur à capture d'électrons ou un spectromètre de masse.

2.3.3. *Par couplage d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse*

Cette méthode est basée sur l'emploi de l'appareil GC/MS 5971 Hewlett Packard, dont le détecteur, un spectromètre de masse, présente une grande sensibilité. Les effluents gazeux ont été récupérés directement en sortie du four d'incinération dans une poche en PVC souple, la longueur des ajutages permettant un refroidissement suffisant des gaz de combustion. Une fraction a été injectée à l'aide d'une seringue à gaz dans l'injecteur split/splitless de l'appareil.

L'étalonnage de COCl_2 a été réalisé à partir de la solution commerciale à 20 % de phosgène dans le toluène. Après en avoir vérifié le titre (dissolution d'une quantité connue dans une solution alcaline, puis dosage des Cl^- par argentimétrie), nous avons réalisé des mélanges étalon solution titrée/air en injectant des volumes connus (quelques μl) de la solution dans un ballon en pyrex renfermant 2 litres d'air sec. Le phosgène, dont le point d'ébullition est de 8°C , se vaporise. Après un laps de temps nécessaire à l'homogénéisation du mélange, les échantillons gazeux ont été injectés dans le chromatographe. Dans la gamme de concentration choisie, la réponse du détecteur est bien linéaire (Figure 4). Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Colonne : HP5 $\Phi = 0,32 \text{ mm}$; $L = 50 \text{ m}$
isotherme 40° pendant 4 min, puis programmation linéaire de $5^\circ/\text{min}$
jusqu'à 250°C

Injecteur : 200°C , mode split 1/10, volume d'échantillon : 2 cc à la pression
atmosphérique

Détecteur : 280°C , quadripole

Gaz vecteur : helium ; 1 ml/min

Sources d'ions : Impact électronique, 70eV, mode scan

2.4. Analyse des organochlorés

2.4.1. Identification

Les premiers essais entrepris sur GC/MS H.P ont mis en évidence la formation majoritaire du tétrachlorure de carbone CCl_4 et du tétrachloroéthylène C_2Cl_4 comme espèces intermédiaires. A côté de ces composés, on trouve dans les effluents recueillis en sortie du four " haute température", de nombreux autres composés présentant des niveaux de concentration beaucoup plus faibles et dont la distribution varie en fonction de la température choisie pour la destruction de C_4Cl_6 . Aussi, pour avoir une vue de l'ensemble des produits formés lors de la dégradation thermique de C_4Cl_6 dans une gamme de températures allant de 500 et 900° C, nous avons adopté le protocole suivant : les effluents gazeux obtenus à différentes températures circulent dans un tube en U plongé dans un bain réfrigérant à - 100° C pendant un temps suffisant pour accumuler une quantité correcte de condensat (1 heure à 600° et plus de 6 heures à 850° C). Après réchauffage, une fraction de la solution obtenue est injectée dans le chromatographe. Selon la température du traitement , nous avons pu ainsi mettre en évidence de façon satisfaisante les différentes fractions des produits réactionnels formés.

Le chromatogramme présenté sur la figure 5 résulte de la juxtaposition des différents chromatogrammes caractérisant la distribution des produits formés à différentes températures. De même, il convient de noter que d'un chromatogramme à l'autre, les hauteurs relatives des pics ne sont pas significatives car les échelles des ordonnées ont été agrandies de façon à offrir au lecteur une vue d'ensemble de tous les produits formés au cours de la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Colonne : HP5, $\Phi = 0,32$ mm, L = 50 m
isotherme 80° pendant 4 min puis programmation linéaire de température jusqu'à 260° C
Injecteur : 200° C, splitless, quantités injectées 0,5 μl
Gaz vecteur : hélium ; 1 ml/min
DéTECTEUR : 280° C, quadripole
Source d'ions : Impact électronique, 70 eV, mode scan

Le tableau I donne la liste de l'ensemble des produits apparaissant sur les chromatogrammes de la figure 5.

Le degré de certitude de l'identification présente trois niveaux :

* "très bon" quand nous avons pu disposer du produit pur correspondant et par conséquent, vérifier la concordance des temps de rétention et celle des spectres de masse caractérisant le composé inconnu et le composé de référence (produit affecté d'une double croix xx dans le tableau),

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

* "plus ou moins probable" quand le spectre expérimental ne correspond à aucun spectre existant dans les deux bibliothèques. Une interprétation du spectre nous a alors permis de proposer une formule brute.

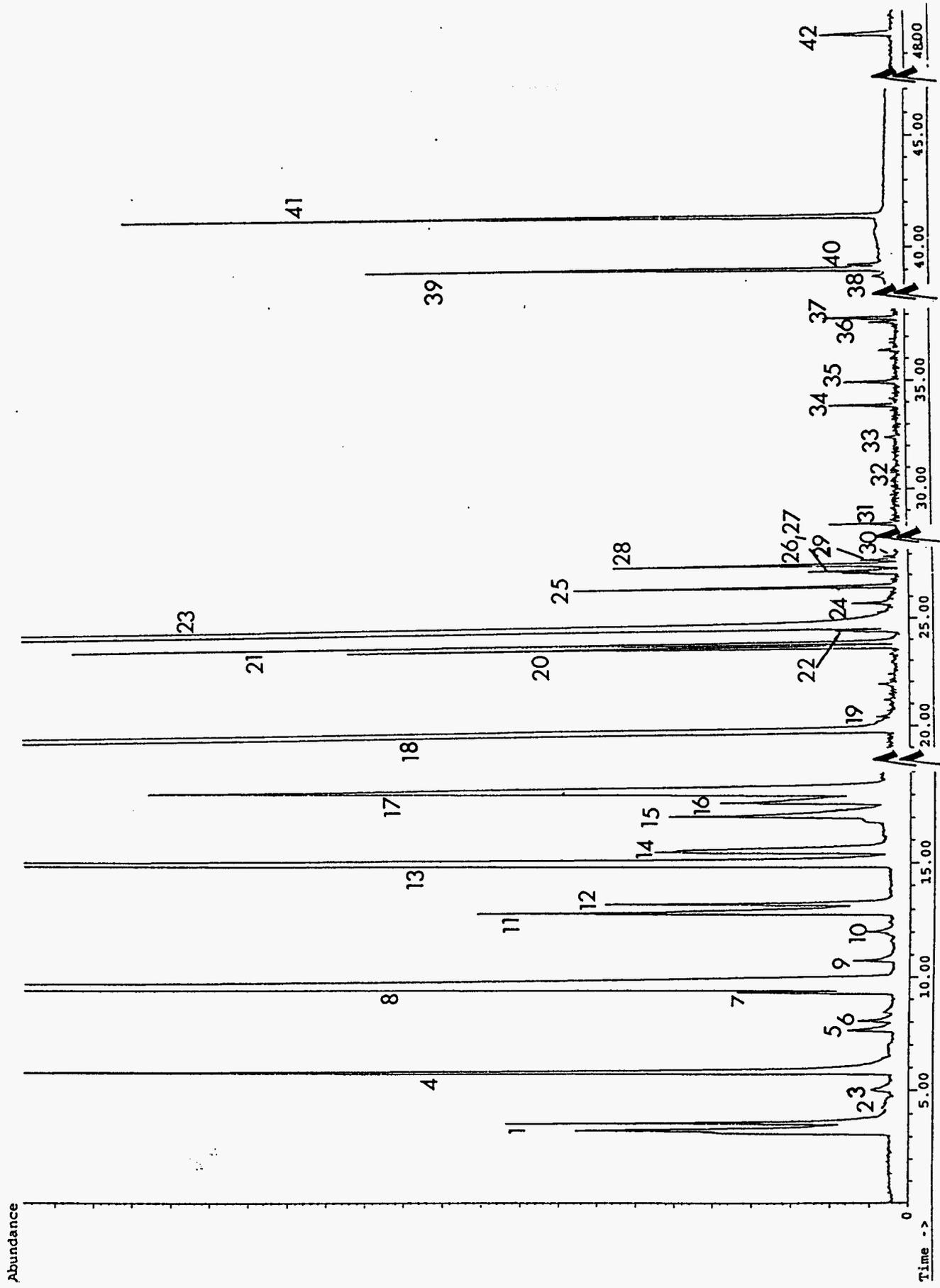


Figure 5: Juxtaposition de chromatogrammes des produits de dégradation de l'hexachlorobutadiène recueillis successivement à différentes températures

Tableau I

N° du pic chromatographique	Spectre de référence	Formule brute	Formule brute proposée	
1	+	<u>COCl₂</u> ^{**}		Phosgène.
2	+	C ₂ Cl ₂ [*]		Dichloroéthyne
3	+	CHCl ₃ [*]		Trichlorométhane
4	+	<u>CCl₄</u> ^{**}		Tétrachlorométhane
5	+	C ₂ HCl ₃ O [*]		Chlorure de dichloro acétyle
6	-		CCl ₃ CO ₂ H	Trichloro acide acétique ?
7	+	C ₂ Cl ₄ O [*]		Chlorure de trichloacétyle
8	+	<u>C₂Cl₄</u> ^{**}		Tétrachloroéthylène
9	+	C ₃ Cl ₄ [*]		Tétrachlorocyclopropène
10	+	C ₂ Cl ₄ O [*]		Tétrachloroéthylène oxyde
11	-		<u>C₃Cl₄</u>	Tétrachloropropadiène
12	-		C ₂ Cl ₄ O ₂	
13	+	<u>C₃Cl₄O</u> ^{**}		Chlorure de trichloropropénoyle
14	+	C ₄ Cl ₂ O ₃ [*]		3,4 dichloro 2,5 furanedione
15	+	<u>C₄Cl₄O</u> ^{**}		Perchloro 2 butene 1-one
16	+	C ₄ Cl ₄ [*]		Tétrachlorobutényne ?
17	-		C ₄ Cl ₄ O	Isomère du produit 15?
18	+	C ₂ Cl ₆ [*]		Hexachloroéthane
19	-		C ₄ Cl ₄ O ₂	
20	-		C ₃ Cl ₆ O ₂	
21	+	C ₄ Cl ₆ ^{**}		Hexachlorobutadiène (isomère)
22	+	<u>C₃Cl₆</u> [*]		Hexachloropropène
23	+	<u>C₄Cl₆</u> ^{**}		Hexachloro 1,3 butadiène
24	-		C _x Cl _y O _z	
25	-		C _x Cl _y O _z	

26	-		C_4Cl_6O	
27	+	$C_4Cl_4N_2^{**}$		Tetrachloropyrimidine
28	+	"		" (isomère)
29	-		$C_5Cl_6O_2$	
30	-		$C_5Cl_6O_2$	
31	+	$C_5Cl_6^{**}$		Hexachlorocyclopentadiène
32	-		mélange de 2 produits	
33	+	$C_6HCl_5^*$		Pentachlorobenzène
34	+	$C_5Cl_5N^{**}$		Pentachloropyridine
35	-		C_xCl_y	
36	-		C_xCl_y	
37	-		C_4Cl_8	octachloro 1 butène ?
38	+	$C_6Cl_6^{**}$		5,dichlorométhylène tétrachloro 1,3 cyclopentadiène
39	+	$C_6Cl_6^{**}$		hexachlorobenzène
40	-		C_xCl_z	
41	-		C_6Cl_8	
42	+	$C_8Cl_8^{**}$		octachlorostyrène

produit: composé dosé quantitativement . Concentration maximale > 100 ppm

produit: " " " Concentration maximale < 10 ppm

produit^{**}: composé identifié par son temps de rétention et son spectre de masse

produit*: composé identifié par son spectre de masse

Nous reportons en annexe l'ensemble des éléments ayant permis d'identifier les produits formés : spectres expérimentaux et de référence et les commentaires justifiant les interprétations de spectres non référencés en bibliothèque.

2.4.2. Dosages

Les produits ayant fait l'objet d'une analyse quantitative ont été soulignés dans le tableau I.

2.4.2.1. Dosage des majoritaires

L'étude de l'évolution en fonction de la température de la distribution des organochlorés majoritaires (C_4Cl_6 , CCl_4 et C_2Cl_4) a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse conventionnelle. Le chromatographe utilisé (Perkin-Elmer $\Sigma 2$) est monté en ligne. Une fraction des effluents gazeux, soutirée soit à l'entrée du four d'incinération soit à la sortie, circule en permanence dans la boucle d'échantillonnage d'une vanne à gaz ayant un volume de $0,5 \text{ cm}^3$. Les lignes de transfert des effluents gazeux ainsi que la boucle d'échantillonnage sont maintenues à une température de 200°C pour éviter toute condensation. De plus, une cartouche de pastilles de soude, également chauffée à 200°C est installée sur la ligne de transfert des effluents gazeux sortant du four d'incinération. Son but est de retenir les produits corrosifs tels que HCl , Cl_2 ... Des essais ont montré que la présence de cette cartouche n'avait pas d'influence notable sur la dosage de C_4Cl_6 .

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Colonne : SE30 W60/80, $\Phi = 1/8"$, $L = 10 \text{ m}$
 Gaz vecteur : hélium ; 30 ml/min
 Injecteur, Colonne, détecteur (FID) : $T = 200^\circ\text{C}$

2.4.2.2 Dosage des minoritaires

Le dosage des produits minoritaires a été réalisé en ligne, à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse, modèle 14A Shimadzu, équipé d'un injecteur split/splitless et d'un détecteur à ionisation de flamme. L'injection des échantillons gazeux est effectuée au moyen d'une vanne à gaz chauffée comportant une boucle d'échantillonnage de 5 cm^3 . Les produits à doser étant en faible concentration, nous n'avons pas intercalé de cartouche de soude afin d'éviter toute rétention, si minime soit-elle.

Parmi tous les produits minoritaires identifiés par GC/MS, seule une très faible partie d'entr'eux a pu analysée quantitativement. Il s'agit du chlorure de trichloropropenyle C_3Cl_4O , du perchloro-2-butène-1-one C_4Cl_4O , du tétrachloropropadiène C_3Cl_4 , de l'hexachloropropène C_3Cl_6 , et de l'hexachlorobenzène C_6Cl_6 .

Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes :

Colonne : HP5, $\phi = 0,32 \text{ mm}$, $L = 50 \text{ m}$
 isotherme 80°C pendant 4 min puis programmation linéaire de 5°C/min
 jusqu'à 260°
 Injecteur : vanne à gaz, 175°C

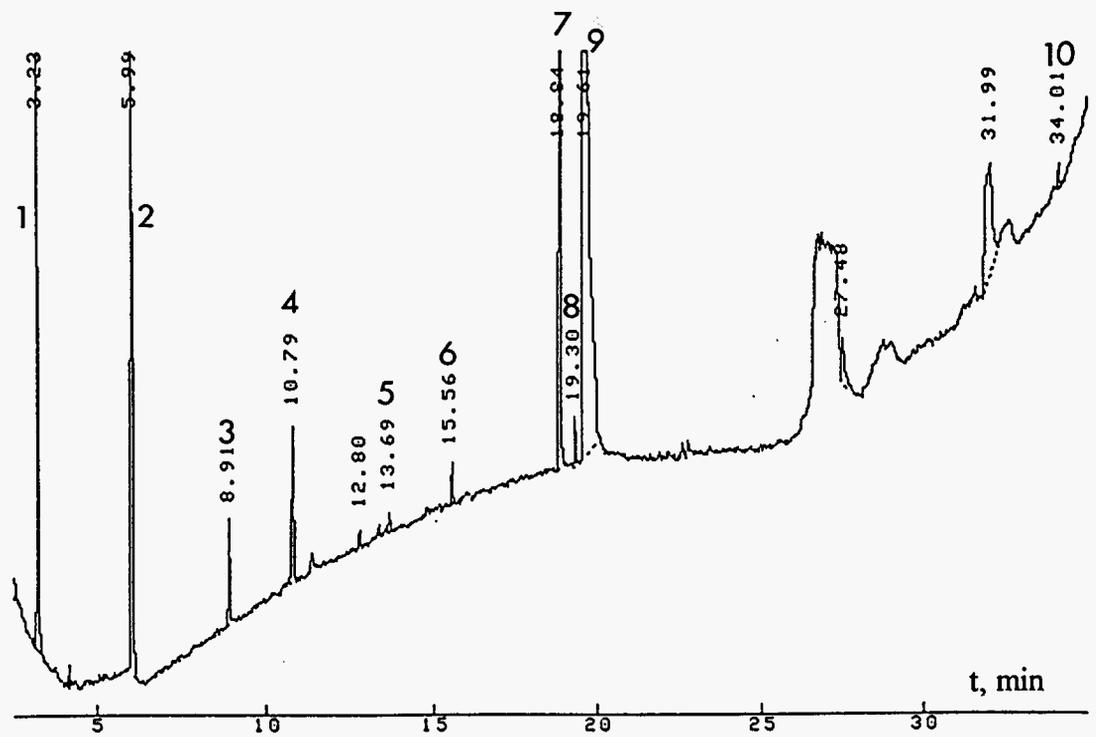


Figure 6: Chromatogramme des produits de dégradation de C_4Cl_6 . Analyse en ligne avec un détecteur à ionisation de flamme.

1. CCl_4 , 2. C_2Cl_4 , 3. C_3Cl_4 (linéaire), 4. C_3Cl_4O , 5. C_4Cl_4O , 6. C_2Cl_6 , 7. C_4Cl_6 (isomère), 8. C_3Cl_6 , 9. C_4Cl_6 , 10. C_6Cl_6 .

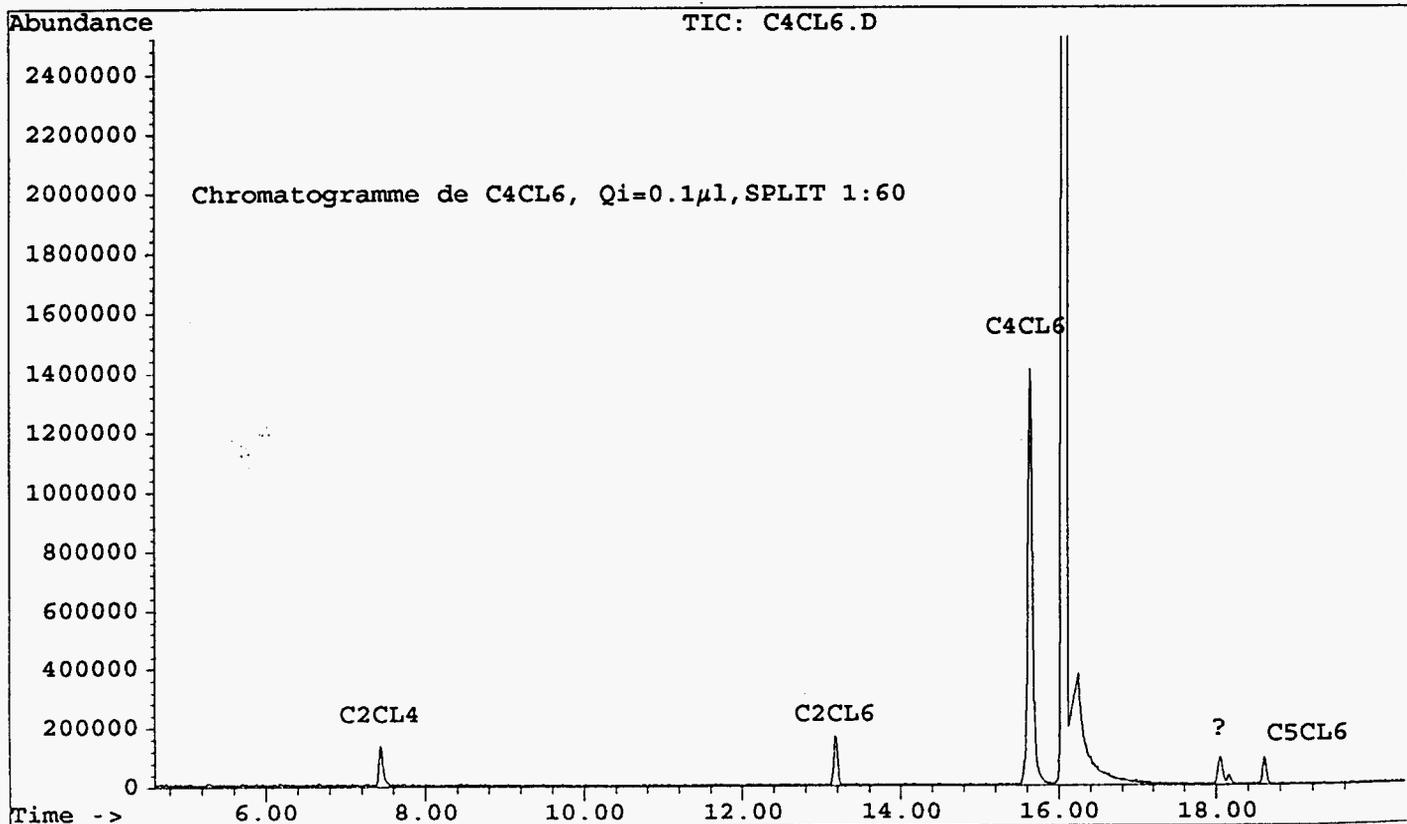


Figure 7: Chromatogramme de l'hexachlorobutadiène, produit Aldrich

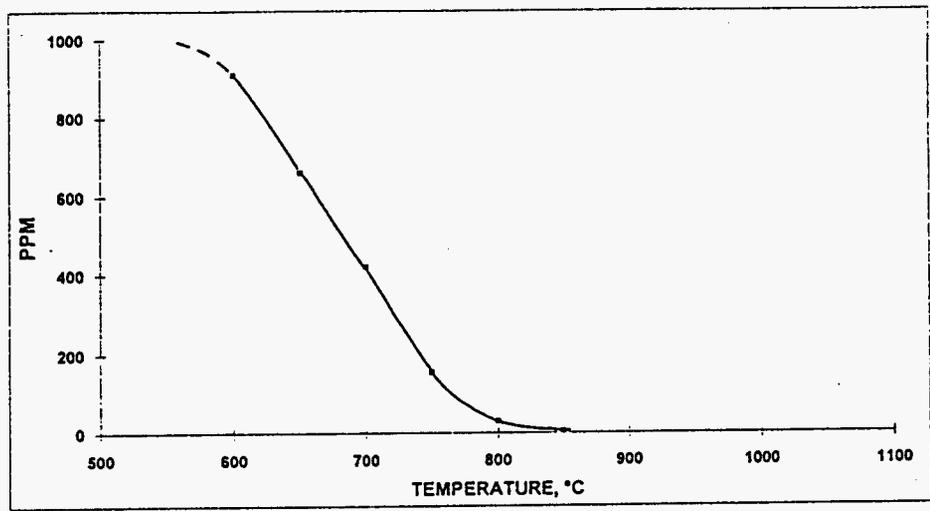


Figure 8: Courbe de disparition de l'hexachlorobutadiène en fonction de la température ($C_0=1000$ ppm dans l'air, $t_r=2s$)

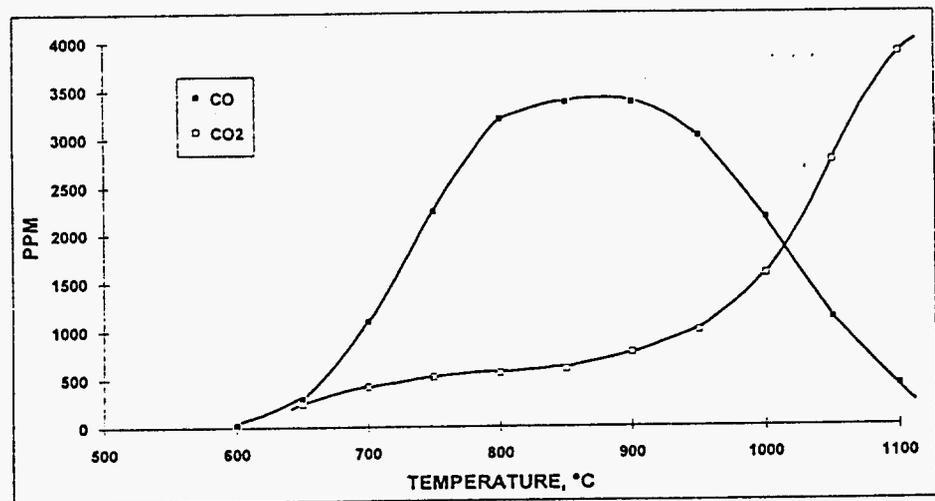


Figure 9: Courbes d'évolution des oxydes de carbone en fonction de la température

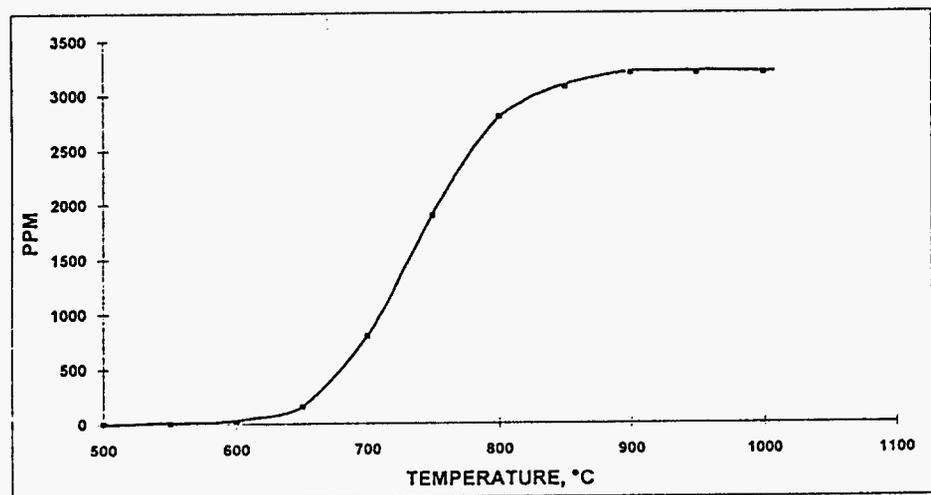


Figure 10: Courbe d'évolution du dichlore en fonction de la température

Gaz vecteur : hélium ; 2,5 ml/min
 Détecteur : FID, 260° C

Un chromatogramme type est présenté sur la figure 6. Les coefficients de réponse de ces composés au détecteur FID ont été déterminés soit expérimentalement, par étalonnage absolu avec le produit lorsqu'il est disponible commercialement, soit dans le cas contraire, par calcul en tenant compte des contributions attribuées aux différents atomes composant la molécule [1].

3. Conditions expérimentales

Les conditions paramétriques retenues pour la réalisation de cette étude sont les suivantes :

Mélange initial : 0,1 % d'hexachlorobutadiène dans l'air (richesse = 0,019)
 Pression : 1013 hPa
 Température : 550 à 1100° C
 Temps de séjour : 2 secondes
 Ajout d'eau : 0 à 16 %

L'air provient du réseau d'air comprimé du laboratoire. Il est purifié par passage sur une série de filtres spécifiques (huiles, gouttellettes d'eau), puis deshydraté par passage sur deux cartouches contenant du tamis moléculaire 5A.

L'hexachlorobutadiène provient de la firme Aldrich. Sa pureté est de 98%. Il renferme des traces de C_2Cl_4 , C_2Cl_6 et C_5Cl_6 dans des proportions voisines de 0,6 , 0,8 et 0,4 % respectivement (Fig. 7).

II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Traitement thermique sous air sec

1.1. Disparition de l'hexachlorobutadiène

La figure 8 représente la courbe de disparition de l'hexachlorobutadiène en fonction de la température du traitement thermique. On peut voir que la destruction de l'hexachlorobutadiène est déjà bien amorcée à 600° C et que la vitesse de processus est maximale vers 700° C. A 800° C, le taux de destruction est proche de 99 %.

1.2. Evolution des oxydes de carbone

Sur la figure 9 sont représentées les distributions des concentrations en CO et CO₂. L'examen des courbes montre que les quantités de CO passent par un maximum vers 900° C et que celles de CO₂ augmentent continuellement avec la température, tout en marquant une nette accélération à partir de 900° C environ, température pour laquelle s'amorce la disparition de CO.

1.3. Evolution du dichlore

La concentration du dichlore croît aussi avec la température. Sa présence dans les effluents a pu être détectée dès 550° C (quelques ppmV). Sa vitesse de formation est maximale vers 750° C. A partir de 900° C, il semble avoir atteint une concentration limite (Fig.10)

1.4. Evolution de CCl_4 , C_2Cl_4 et $COCl_2$

Ces produits représentent les composés intermédiaires majoritaires de la décomposition de l'hexachlorobutadiène. Leurs courbes d'évolution en fonction de la température sont regroupées sur la figure 11.

La présence de CCl_4 et C_2Cl_4 peut être détectée dans les effluents d'incinération dès 500° C. Aux températures inférieures à 700° C, les concentrations en CCl_4 restent supérieures à celles de C_2Cl_4 . Leurs maxima se situent respectivement vers 700 et 730° C et sont du même ordre de grandeur (légèrement plus élevé pour C_2Cl_4). A 900° C, on trouve encore du C_2Cl_4 tandis que CCl_4 a disparu des effluents.

Le phosgène, a été mis en évidence dans les effluents gazeux entre 600 et 850° C avec une concentration relativement importante. La valeur maximale relevée dans les conditions opératoires dépasse 350 ppmV, soit presque trois fois plus que les deux autres composés majoritaires.

1.5. Produits minoritaires

Parmi les différents organochlorés minoritaires identifiés, seuls les cinq produits suivants : C_3Cl_4O , C_4Cl_4O , C_3Cl_4 , C_3Cl_6 et C_6Cl_6 ont pu faire l'objet d'une étude quantitative en fonction de la température (fig. 12). C_4Cl_4O est un composé qui apparaît aux températures les plus faibles. Sa concentration passe par un maximum vers 550° C et, il n'est plus décelable à 650° C. A des températures un peu plus élevées apparaissent C_3Cl_4 et C_3Cl_6 dont les concentrations passent par un maximum vers 650° C et C_3Cl_4O , dont la concentration passe par un maximum vers 670° C. A 750° C, ces composés ne sont plus décelables. Les effluents contiennent également de l'hexachlorobenzène dont la concentration est maximale vers 800° C, les quantités restant malgré tout très faibles. A 900° C on ne peut plus détecter sa présence. Il faut noter que ces composés sont formés en quantités minimes puisque leur concentration n'atteint pas 10 ppmV.

Produits minoritaires non quantifiables

Dans les produits minoritaires, on peut également répertorier un certain nombre de composés n'apparaissant pas ou difficilement sur le chromatogramme des produits précédents. Par contre, ils ont pu être mis en évidence à l'aide du spectromètre de masse utilisé comme détecteur, en opérant avec des injections importantes de solution. Leur concentration doit donc être bien inférieure au ppmV.

Pour résumer, ont été identifiés avec certitude : C_2Cl_2 , $CHCl_3$, $CHCl_3O$, C_2Cl_4O (chlorure de trichloroacétyle et tétrachloroéthylène oxyde), C_3Cl_4 (tétrachlorocyclopropène), C_4Cl_4 , C_6HCl_5 , C_6Cl_6 (5 dichlorométhylène tetrachloro 1,3 cyclopentadiène) et C_8Cl_8 (octachlorostyrène).

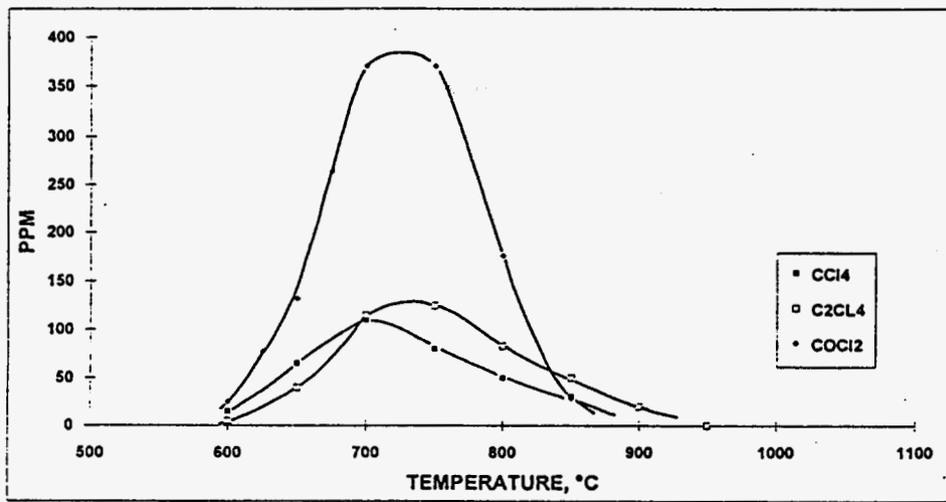


Figure 11: Courbes d'évolution des composés intermédiaires majoritaires en fonction de la température

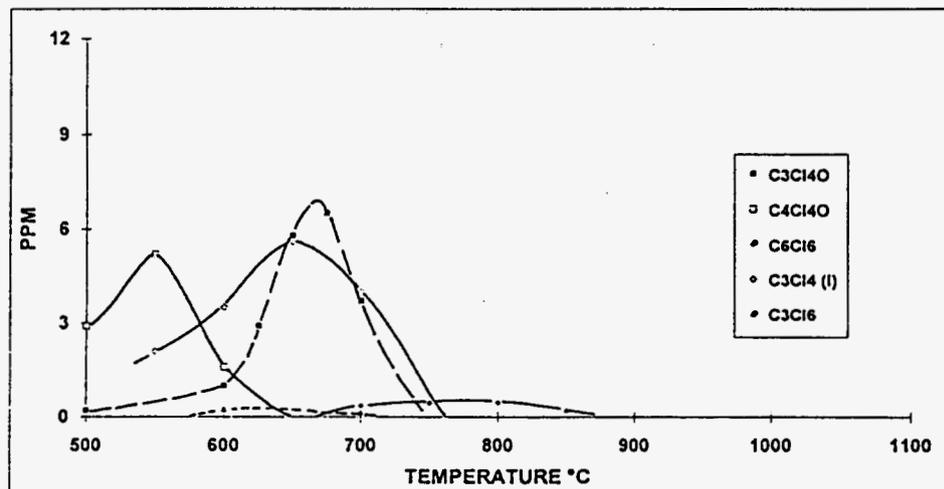


Figure 12: Courbes d'évolution des composés intermédiaires minoritaires en fonction de la température

D'autres composés minoritaires n'ont pas été identifiés avec certitude mais leur présence s'avère très probable. Il s'agit des composés suivants : $C_2Cl_4O_2$, C_4Cl_4O (isomère), $C_4Cl_4O_2$, $C_3Cl_6O_2$, C_4Cl_6O , $C_5Cl_6O_2$ et C_6Cl_8 .

Remarques

- 1) On note la présence de quelques composés renfermant des atomes d'hydrogène.
- 2) C_6Cl_8 a été mis en évidence dans les condensats recueillis lors de l'incinération à 550, 650 et 700° C. Par contre, dans ceux recueillis à 750° C et au delà, il a complètement disparu. Aux températures faibles, son pic chromatographique (GC/MS) a une aire importante (supérieure à celle de l'hexachlorobenzène) ; on aurait donc dû pouvoir le doser à l'aide du détecteur FID. Ceci n'a pas été possible car au temps voisin de son temps d'élution, la dérive de la ligne de base est importante et la résolution des pics insuffisante.
- 3) C_8Cl_8 n'est apparu que dans les condensats recueillis à partir de 700° C. Sa présence a encore été décelée à 850°.
- 4) Dans la liste des produits identifiés dans les effluents d'incinération, on trouve aussi C_2Cl_6 et C_5Cl_6 . Il s'agit de produits existant à l'état de traces dans le composé initial C_4Cl_6 (tout comme C_2Cl_4). C_2Cl_6 apparaît sur le chromatogramme obtenu avec le FID mais il n'a pas été dosé, les variations par rapport à sa concentration initiale étant peu significatives.
- 5) Parmi les produits minoritaires figurent des composés azotés : la tétrachloropyrimidine $C_4Cl_4N_2$ et la pentachloropyridine C_5Cl_5N . Ces produits étant commercialisés, nous avons pu vérifier non seulement la concordance des temps de rétention entre les composés inconnus et ces composés de référence mais également celle de leur spectre de masse. Dans l'état actuel de cette étude, il ne nous est pas possible d'expliquer la présence de ces composés dans les effluents de combustion. Afin de savoir s'il s'agit d'un artefact lié à notre protocole opératoire ou de composés réellement formés lors de la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène dans l'air, une étude sera envisagée avec de l'air synthétique où le diazote sera remplacé par de l'argon.
- 6) L'octachlorostyrène C_8Cl_8 représente le composé le plus lourd détecté dans les effluents gazeux. Ainsi, dans les conditions de prélèvement et de détection utilisées dans cette étude, la présence de composés plus lourds tels que des dérivés de dioxines et de furanes n'a pu être observée.

2. Traitement thermique sous air humide

Dès le début des études réalisées dans le cadre de ce contrat, nous avons constaté que la présence de traces d'eau dans l'air utilisé comme comburant (air du réseau du laboratoire) modifiait les processus de dégradation de C_4Cl_6 . Elle se manifestait d'une part, par l'apparition de chlorure d'hydrogène dans les effluents et d'autre part, par la modification des profils de concentration de diverses espèces, l'effet le plus important ayant été observé sur l'évolution des oxydes de carbone.

Ces raisons nous ont conduit à examiner l'influence de l'eau sur la distribution des produits formés lors de l'incinération de C_4Cl_6 ainsi que la disparition de ce dernier, en fonction de la température en ajoutant des quantités croissantes d'eau au mélange initial air/ C_4Cl_6 .

2.1. Influence de l'eau sur l'oxydation de CO en CO₂

En absence d'eau, nous avons noté une accélération de la formation de CO₂ au moment où la concentration en CO commençait à décroître. Cette corrélation est moins évidente lorsque l'on ajoute de l'eau.

L'addition de l'eau se traduit par :

- une diminution de la valeur maximale de CO, produite entre 600 et 1100° C et un déplacement de ce maximum vers les basses températures,
- et corrélativement, par une augmentation de la production de CO₂ vers les basses températures.

Par exemple (Fig.13), l'ajout initial de 4 % d'eau au mélange à traiter permet d'abaisser la teneur maximale de CO dans un rapport voisin de 3 et la température correspondante à cette teneur de 200° C environ. La figure 14 indique plus précisément l'évolution décroissante des concentrations maximales de CO en fonction de la quantité d'eau ajoutée ainsi que leurs apparitions pour des températures plus basses. Son influence se manifeste de façon très importante dès l'addition de faibles quantités d'eau. A partir de 4 % d'eau ajoutée, la teneur maximale en CO semble peu évoluer .

2.2. Influence de l'eau sur la disparition des organochlorés

Que l'on opère en présence ou en absence d'eau, les trois composés intermédiaires chlorés majoritairement formés lors de la dégradation de C₄Cl₆ sont le tétrachlorure de carbone, le tétrachloroéthène et le phosgène. Pour cette raison, nous avons limité notre étude à l'influence de l'eau sur l'évolution de C₄Cl₆, COCl₂, CCl₄ et C₂Cl₄. Ayant montré précédemment que l'augmentation de l'eau n'avait plus d'influence significative sur l'évolution des oxydes de carbone pour des teneurs supérieures à 4 %, nous avons retenu cette concentration pour suivre l'évolution des espèces organochlorées en fonction de la température .

Par rapport à la courbe de disparition de l'hexachlorobutadiène obtenue avec de l'air sec (fig 15), celle obtenue avec 4 % d'eau présente un écart de l'ordre de 60° C pour des taux de destruction compris entre 25 et 92,5 %. Lorsque la concentration en C₄Cl₆ devient inférieure à 75 ppmV (soit 0,75 % de la concentration initiale), cet écart diminue et pour une température de traitement voisine de 850° C, il devient pratiquement nul.

Les courbes d'évolution de COCl₂, CCl₄ et C₂Cl₄ en fonction de la température sont présentées sur la figure 16. On constate que les températures correspondant au maximum de concentration de chaque espèce diminuent quand on opère sous air humide. L'écart de température observé entre les deux maxima atteint 60 à 70° C pour CCl₄ et C₂Cl₄. On remarque également que les quantités maximales de CCl₄ et COCl₂ sont peu modifiées par l'adjonction d'eau, alors que celle de C₂Cl₄ est nettement diminuée. Pour observer une disparition quasi totale de CCl₄ il faut atteindre au moins 800° C, et pour C₂Cl₄, au moins 850° C. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles observées lors des essais réalisés en absence d'eau (supérieures à 900° C).

Sur la figure 17 , nous avons reporté les concentrations de C₄Cl₆, CCl₄ et C₂Cl₄ mesurées en fonction du taux de H₂O pour une température égale à 750° C. A cette température, sous air séché, le taux de dégradation de C₄Cl₆ est de l'ordre de 82 %. Quand la quantité d'eau ajoutée dépasse 4 %, la diminution de la concentration en C₄Cl₆ devient plus faible

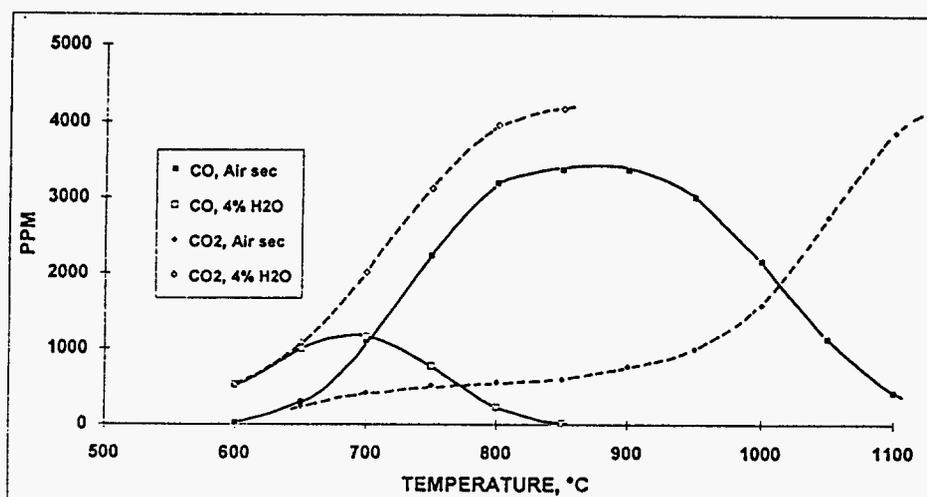


Figure 13: Courbes d'évolution des oxydes de carbone en fonction de la température sous air sec et sous air additionné de 4% d'eau

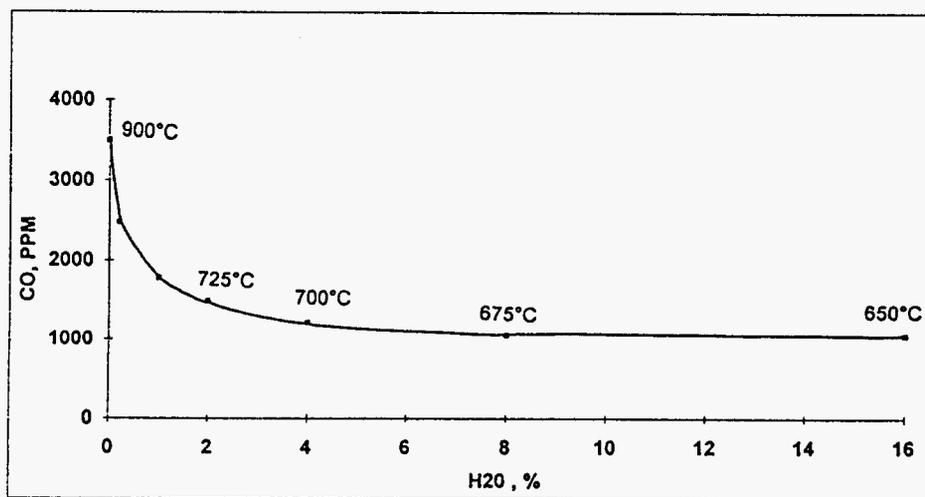


Figure 14: Evolution des maxima de concentration de CO en fonction de la teneur en eau et températures correspondantes

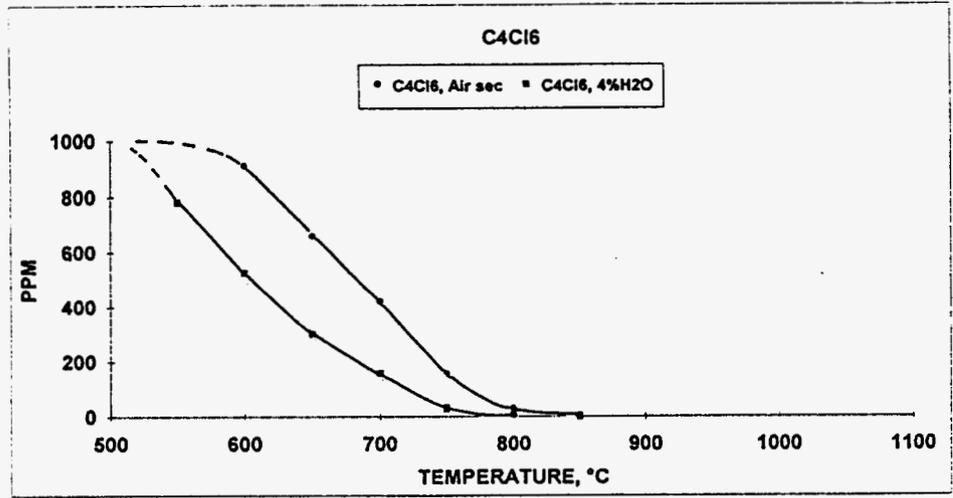


Figure 15: Courbes de disparition de l'hexachlorobutadiène en fonction de la température, sous air sec et sous air additionné de 4% d'eau

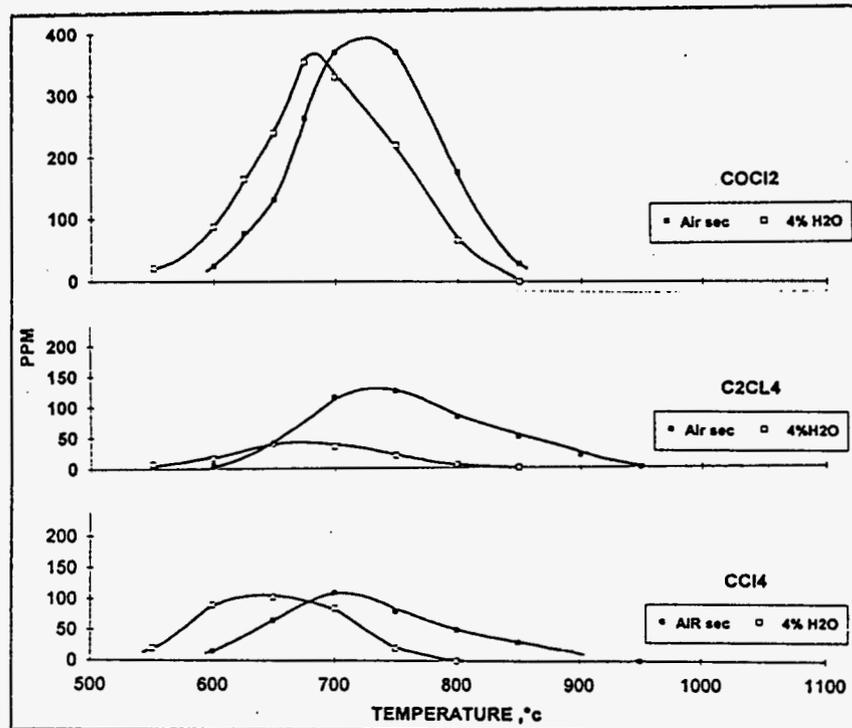


Figure 16: Courbes d'évolution des composés intermédiaires majoritaires en fonction de la température, sous air sec et sous air additionné de 4% d'eau

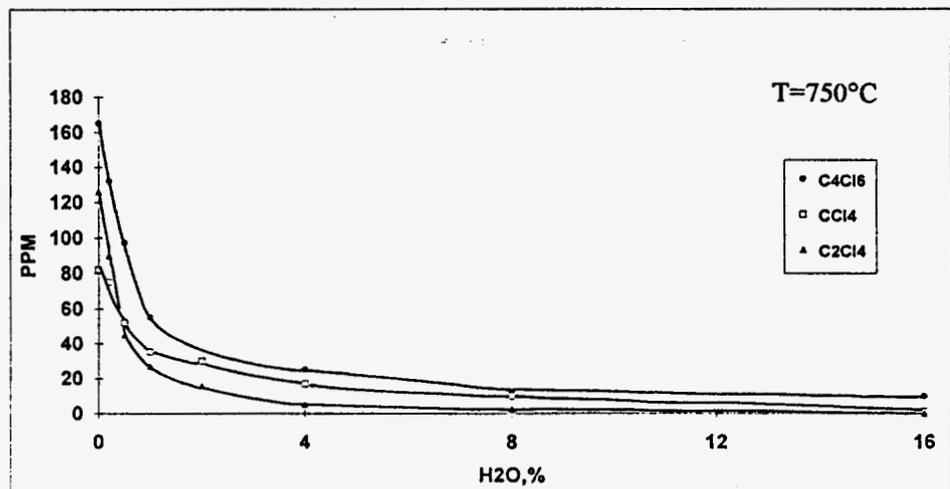


Figure 17: Evolution de la concentration des organochlorés en fonction de la teneur en eau

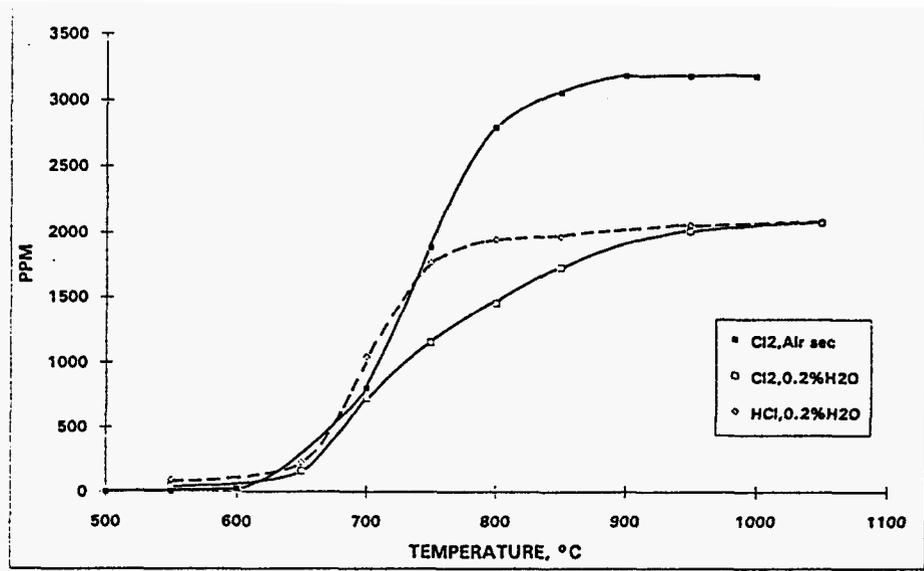


Figure 18: Courbes d'accumulation de Cl_2 et HCl en fonction de la température, sous air sec et sous air additionné de 0.2% d'eau

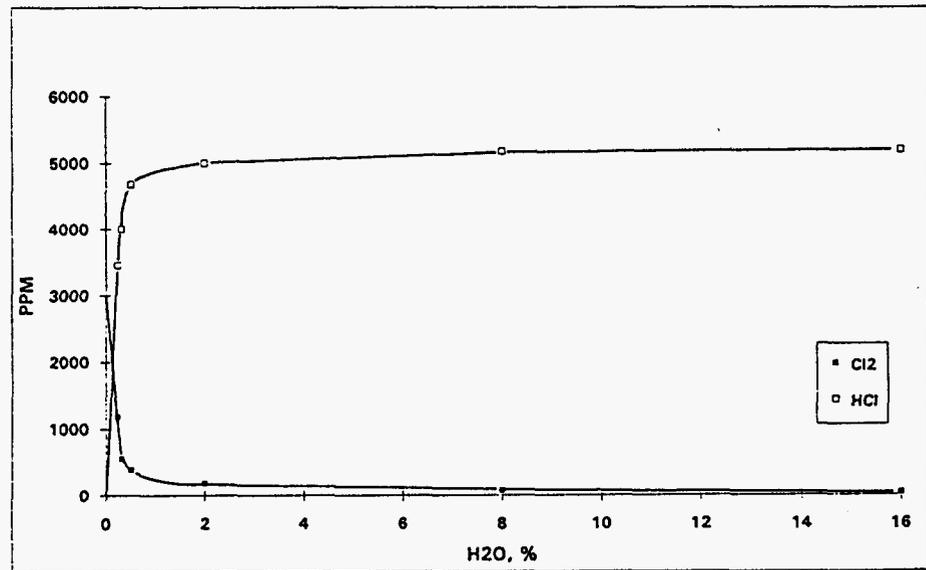


Figure 19: Variation des concentrations de Cl_2 et HCl à 1000°C , en fonction de la teneur en eau

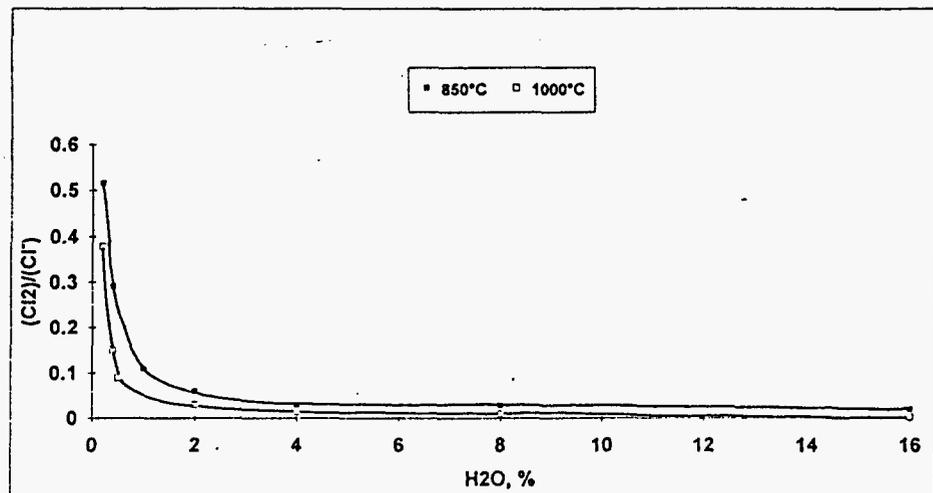


Figure 20: Variation du rapport Cl_2/Cl^- en fonction de la teneur en eau, à 850°C et 1000°C

et tend vers une valeur limite voisine de 10 ppmV. Par contre, la concentration des composés intermédiaires CCl_4 et C_2Cl_4 continue à diminuer lorsque la teneur en eau s'élève. Avec 4 % de H_2O , les concentrations de CCl_4 et C_2Cl_4 sont respectivement de l'ordre de 20 et 7 ppmV. Avec 8 % d'eau, elles passent à 12 et 4 ppmV et avec 16 % d'eau, les quantités émises ne sont plus mesurables.

Une étude systématique de l'influence de quantités croissantes d'eau sur l'évolution du phosgène n'a pu être réalisée sur l'ensemble analytique GC/MS (présence d'eau non recommandée pour le détecteur de masse, et présence de chlorure d'hydrogène nuisant à la bonne tenue de la colonne chromatographique). Elle a été réalisée à l'aide des tubes Draeger. Bien qu'approximatifs, les résultats révèlent que l'addition de quantités d'eau supérieures à 4 % n'ont plus d'influence notable sur la disparition du phosgène.

2.3. Influence de l'eau sur les proportions relatives de Cl_2 et HCl

En présence d'eau, on détecte la formation de chlorure d'hydrogène dans les effluents de combustion. Nous avons reporté sur la figure 18 l'évolution des espèces Cl_2 et HCl en fonction de la température, d'une part sous air sec, d'autre part sous air contenant 0,2 % d'humidité (taux voisin de celui du réseau d'air comprimé). La quantité maximale de dichlore dans les effluents passe de 3000 à 2000 ppmV. Le chlorure d'hydrogène apparaît dès les plus faibles températures de traitement (550°C) et il s'accumule plus vite que le dichlore. Aux températures plus élevées, il tend vers une concentration maximale voisine de 2000 ppmV.

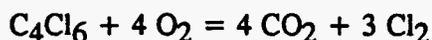
La figure 19 montre l'évolution de Cl_2 et HCl en fonction de la teneur en eau lors du traitement de C_4Cl_6 à 1000°C . Leurs concentrations respectives varient inversement l'une de l'autre et les variations les plus fortes sont observées pour les teneurs en eau les plus faibles.

Sur la figure 20 nous avons reporté le rapport Cl_2/Cl^- en fonction de la quantité d'eau pour deux températures de traitement, 850 et 1000°C . Les deux courbes obtenues montrent une nette diminution de ce rapport dès l'addition de faibles quantités d'eau. Au delà d'un taux de 0,4 % pour une température de 1000°C , et au delà de 2 % à 850°C , le rapport évolue très lentement. Les valeurs obtenues à 1000°C sont toujours inférieures à celles obtenues à 850°C . Il faut noter que, dans nos conditions expérimentales, nous n'avons jamais observé la disparition totale de Cl_2 . A 1000°C et pour 16 % d'eau, il reste encore 40 ppmV de Cl_2 dans les effluents.

III. DISCUSSION

1. Traitement thermique sous air sec

En absence de donneur d'hydrogène, l'oxydation complète de l'hexachlorobutadiène libère uniquement du dioxyde de carbone et du dichlore selon l'équation stoechiométrique suivante :



Avant d'aboutir à cet état final, le traitement thermique génère un certain nombre de composés intermédiaires, dont les plus importants sont l'oxyde de carbone et le phosgène, et à un degré moindre, les organochlorés CCl_4 et C_2Cl_4 .

L'hexachlorobutadiène commence à se dégrader vers $500 - 550^\circ\text{C}$ et sa vitesse de disparition passe par un maximum vers 700°C . Son taux de dégradation est proche de 99% à

de 2 secondes, définit le critère d'incinérabilité T99 (2) obtenu dans nos conditions opératoires. Cette valeur est voisine de celle proposée dans la littérature (770° C d'après [2]). Les composés chlorés intermédiaires majoritaires sont plus stables que le composé initial. Il faut atteindre des températures nettement supérieures à 850° C pour les voir disparaître. A 1100° C, température maximale utilisée lors de cette étude, il subsiste du monoxyde de carbone en quantité non négligeable (> 400 ppmV).

2. Traitement thermique sous air humide

2.1. Conversion de CO en CO₂

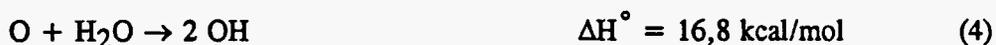
L'examen de la littérature montre que le rôle promoteur de l'eau sur la conversion du CO en CO₂ n'est pas un fait nouveau. En absence de donneurs d'atomes d'hydrogène, l'oxydation de CO en CO₂ est régie par deux étapes :



L'addition d'une quantité même faible d'eau accélère l'oxydation du CO en CO₂. Cet effet promoteur est généralement interprété [3] par l'intervention de la réaction rapide suivante :



Les radicaux hydroxyle OH sont générés par la réaction des atomes d'oxygène avec l'eau :



Les radicaux OH oxydent rapidement CO en CO₂ selon la réaction (3) en libérant des atomes d'hydrogène qui vont réagir avec le dioxygène excédentaire selon l'étape suivante :

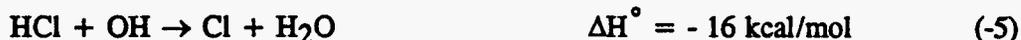


postulée dans le mécanisme d'oxydation de H₂ par O₂ pour interpréter la caractèrè auto-acceléré de la réaction (réaction en chaînes à ramification directe). BENO et coll. [4] ont montré que la quantité de radicaux OH formés dépendait de la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel. Aux teneurs faibles en eau, la concentration de radicaux OH est proportionnelle à celle de l'eau. Pour des teneurs élevées, il y a un effet de saturation.

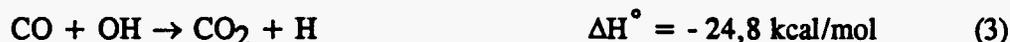
Dans le tableau II sont rassemblées les propriétés thermodynamiques caractérisant les réactions (1) à (6) entre 300 et 1500 K. Le tableau III donne l'évolution des constantes de vitesse de ces six réactions dans la gamme de température de 500 à 1500 K.

Lors de la combustion de composés halogénés de type C_xH_yCl_z avec y < z, la réaction conduit à la formation de HCl et de Cl₂. Ces deux produits sont des inhibiteurs bien

Lors de la combustion de composés halogénés de type $C_xH_yCl_z$ avec $y < z$, la réaction conduit à la formation de HCl et de Cl_2 . Ces deux produits sont des inhibiteurs bien connus de l'oxydation du CO en CO_2 . Des études réalisées sur les flammes de CO ou sur l'oxydation humide de CO [5] montrent que le rôle inhibiteur du chlorure d'hydrogène serait dû à un remplacement des radicaux très réactifs OH par des atomes de chlore beaucoup moins réactifs selon la réaction (-5):



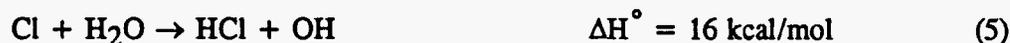
au détriment de la réaction d'oxydation du CO en CO_2



En absence de donneurs d'atomes d'hydrogène, l'oxydation de composés de type C_xCl_z tel que l'hexachlorobutadiène conduit notamment à la formation de Cl_2 et d'atomes de chlore dans le milieu réactionnel. L'addition d'eau au mélange initial favorise non seulement la conversion de Cl_2 en HCl en mettant en jeu la réaction directe de l'équilibre de DEACON (cf. paragraphe suivant)



mais également la formation de radicaux hydroxyle selon la réaction inverse de (-6) :



Les résultats expérimentaux obtenus ne nous permettent pas d'évaluer l'importance de la réaction (5) par rapport à celle de la réaction (4) pour la génération des radicaux OH.

REACTION	ΔH° kcal/mol	ΔS° cal/mol.K	Kp		
			800 K	1000 K	1500 K
1. $CO + O_2 \leftrightarrow CO_2 + O$	- 8	- 6.8	5.0	1.99	0.5
2. $CO + O + M \leftrightarrow CO_2 + M$	- 127.7	- 34.7	1.47 E27	1.5 E20	77.26
3. $CO + OH \leftrightarrow CO_2 + H$	- 24.8	- 12.7	9.89 E3	3.95 E2	6.29
4. $O + H_2O \leftrightarrow 2 OH$	16.8	4.2	2.0 E-4	1.59 E-3	3.1 E-2
5. $Cl + H_2O \leftrightarrow OH + HCl$	16.0	3.9	3.19 E-4	2.52 E-3	3.1 E-2
6. $H + O_2 \leftrightarrow OH + O$	16.8	6	5.0 E-4	4.0 E-3	7.9 E-2

Référence : Base de données NIST 25, version 1-2, 1991

Tableau II : Données thermodynamiques concernant les réactions de conversion de CO en CO_2 et de production de radicaux OH.

T (K)	500	600	800	1000	1500
k_1	3.6×10^{-9}	1.0×10^{-5}	2.3×10^{-1}	9.5×10	2.8×10^5
k_2 (M)	7.3×10^8	1.0×10^9	1.6×10^9	1.6×10^9	1.8×10^9
k_3	8.9×10^{10}	9.9×10^{10}	1.2×10^{11}	1.4×10^{11}	1.9×10^{11}
k_4	6.3×10^5	1.3×10^7	6.2×10^8	6.6×10^9	1.7×10^{11}
k_5	4.7×10^5				
k_6	3.1×10^7	3.8×10^8	8.5×10^9	5.5×10^{10}	6.7×10^{11}

Tableau III : Evolution des constantes de vitesse des réactions (1) à (6) en fonction de la température (en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)

2.2. Dégradation des organochlorés

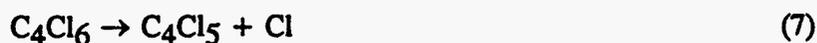
L'addition initiale d'eau favorise la décomposition de l'hexachlorobutadiène et celle des produits intermédiaires (COCl_2 , C_2Cl_4 et CCl_4) dont elle déplace les maxima de concentration vers les basses températures.

A priori, la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène peut résulter de la rupture de trois liaisons différentes C-Cl, C-C et C=C dont les énergies de dissociation sont les suivantes :

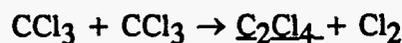
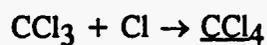
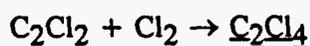
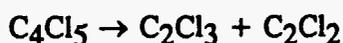
Type de liaison	Energie de dissociation (kcal/mol)
C-Cl	78,5
C-C	82,3
C = C	147,1

Tableau IV : Energies de dissociation des trois liaisons existant dans l'hexachlorobutadiène

Les énergies de dissociation des liaisons C-Cl et C-C étant relativement plus faibles que celle de la liaison C = C, le mécanisme de dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène est très probablement amorcé par les deux réactions de décomposition suivantes :

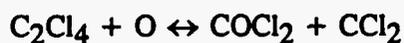


La formation des produits majoritaires CCl_4 et C_2Cl_4 pourrait s'interpréter par un mécanisme de pyrolyse du type :

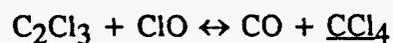


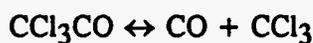
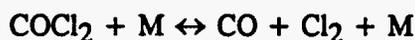
etc...

La formation de CO et COCl_2 , autres produits majoritaires intermédiaires, fait intervenir l'oxygène (O_2 et O). Dans la littérature, on trouve les réactions suivantes pour expliquer la formation de COCl_2



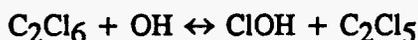
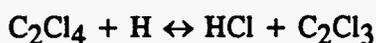
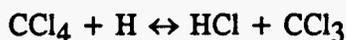
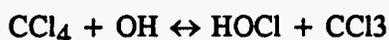
Ces réactions mettent en jeu des composés moléculaires et des radicaux à un ou deux atomes de carbone. Il en est de même pour CO. On peut avoir :





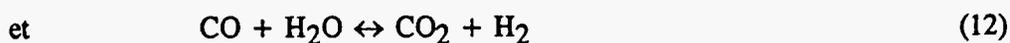
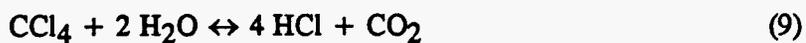
On remarque que les réactions faisant intervenir l'oxygène peuvent également conduire à la formation de composés du type C_xCl_y .

La présence d'eau dans le milieu, donc de radicaux OH et H va donner naissance à toute une série de réactions supplémentaires conduisant à la disparition des diverses espèces, par exemple :



Aspects thermocinétiques

Dans le tableau IV sont reportées les constantes d'équilibre des réactions de l'eau avec les composés intermédiaires majoritaires, à savoir :



REACTION	ΔH° kcal/mol	ΔS° cal/mol.K	Kp		
			800 K	1000 K	1500 K
9. $\text{CCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4 \text{HCl} + \text{CO}_2$	- 43.7	65.4	1.48 E26	5.93 E239	3.77 E20
10. $\text{C}_2\text{Cl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4 \text{HCl} + 2 \text{CO}$	- 22.6	101.5	2.33 E28	1.17 E27	3.69 E25
11. $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{HCl}$	- 27.5	27.4	3.05 E13	9.69 E11	9.74 E9
12. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	- 9.8	- 10.1	3.15	0.79	0.15

Référence : Base de données NIST 25, version 1-2, 1991

Tableau V : Données thermodynamiques concernant les réactions où sont impliqués les composés intermédiaires majoritaires

Les réactions 9, 10 et 11 ont des constantes d'équilibre élevées $5,9 \times 10^{23}$, $1,17 \times 10^{27}$ et $9,69 \times 10^{11}$ à 1000 K pour CCl_4 , C_2Cl_4 et COCl_2 respectivement. La réaction d'arrachement d'atomes de chlore par l'hydrogène (sens direct) est donc favorisée [6]. On remarque que ces réactions sont exothermiques, donc favorisées dans le sens direct aux températures peu élevées. Si l'on suppose des caractéristiques analogues pour la réaction $\text{C}_4\text{Cl}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ produits, ceci pourrait éventuellement expliquer l'influence plus faible de l'addition d'eau sur la disparition de l'hexachlorobutadiène aux températures élevées du traitement, au delà de 700° C (Figure 15).

Compte tenu du manque de données cinétiques, il ne nous est pas possible d'estimer l'importance de ces réactions par rapport à celles mettant en jeu les radicaux OH. On peut raisonnablement penser que l'action promotrice de l'eau résulte de l'ensemble de toutes ces réactions.

Nous avons rassemblé dans le tableau VI quelques données cinétiques concernant les principales réactions que l'on peut attribuer à la présence d'eau dans le milieu réactionnel.

REACTION	TEMPERATURE (K)	A ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	n	Ea (kcal/mol)	Référence
FORMATION DES OH ET OXYDATION DE CO					
O + H ₂ O ↔ 2 OH	300-2500	1.5 E10	1.14	17.25	1
Cl + H ₂ O ↔ OH + HCl	210-500	1.68 E13		17.22	1
H + O ₂ ↔ OH + O	300-2500	1.99 E14		16.81	1
H + H ₂ O ↔ OH + H ₂	300-3500	4.59 E8	1.6	18.57	1
CO + O ₂ ↔ CO ₂ + O	300-2500	2.5 E12		47.69	1
CO + O + M ↔ CO ₂ + M	1000-3000	5.3 E13		- 4.54	1
CO + OH ↔ CO ₂ + H	300-2000	4.39 E6	1.5	- 0.74	1
CO + OH ↔ CO ₂ + H	298-2000	3.09 E11		0.735	1
PRODUITS INTERMEDIAIRES + OH ou H					
CO + OH ↔ H + CO ₂	300-2000	4.39 E6	1.5	- 0.74	1
CCl ₄ + OH ↔ HOCl + CCl ₃	290-300	< 6.03 E11		4.6	1
CCl ₄ + OH ↔ Produits	200-300	6.03 E11		4.57	1
C ₂ Cl ₄ + OH ↔ Produits	297-420	5.69 E12		2.38	1
C ₂ Cl ₄ + OH ↔ CHCl ₂ COCl + Cl		5.4 E12		2.4	2
COCl ₂ + OH ↔ COCl + HOCl		9.69 E11		10	2
CO + H ↔ HCO	300-2000	6.90 E14		1.67	1
C ₂ Cl ₄ + H ↔ Cl + C ₂ HCl ₃	950-1100	1.90 E14		9.11	1
COCl ₂ + H ↔ COCl + HCl		9.66 E12		2	2
Cl, Cl₂ + H₂O, OH ou H					
Cl + OH ↔ O + HCl	290-720	5.90 E12		5.68	1
Cl + OH ↔ ClO + H	300-1000	1.51 E14		64.06	1
Cl + H ₂ O ↔ OH + HCl		1.55 E14		17.04	3
Cl + H ₂ O ↔ OH + HCl	210-500	1.68 E13		17.22	1
Cl ₂ + OH ↔ Cl + HOCl	253-333	1.02 E12		1.81	1
Cl ₂ + H ↔ HCl + Cl	250-730	8.59 E13		1.17	1

- Références : 1 - Tables de données NIST 17, version 5-0, 1993
 2 - W.D. Chang, S.M. Senkan, Env. Sci. Tech., 1989, p 442
 3 - Calculé d'après les données de la réaction inverse (ref 2)

Tableau VI

2.3. Conversion de Cl₂ en HCl - Equilibre de DEACON

Comme le montre la figure 18, l'addition initiale d'eau favorise la conversion de Cl₂ en HCl lors de la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène. Cette influence peut globalement s'interpréter par l'intervention de la réaction suivante :



Cette réaction est en fait la réaction inverse du procédé industriel de préparation du dichlore (procédé de DEACON).

La présence de Cl₂, H₂O, HCl et O₂ dans le milieu réactionnel étudié peut conduire à l'établissement de l'équilibre de DEACON :



régi par la constante d'équilibre suivante :

$$K_p = \frac{P_{\text{HCl}}^2 \times P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{Cl}_2} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

dont les données thermodynamiques sont regroupées dans le tableau VII suivant :

ΔH° kcal/mol	ΔS° cal/mol. K	K _p		
		800 K	1000 K	1200 K
13,6	15,4	0,50	2,5	25

TABLEAU VII

D'après les lois de déplacement d'un équilibre (Principe de LECHATÉLIER), " toute modification d'un des facteurs de l'équilibre déplace cet équilibre dans un sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considéré". Par conséquent, dans l'hypothèse de l'équilibre de DEACON établi,

- la réaction directe (7) étant endothermique, toute augmentation de température déplacerait l'équilibre dans le sens assurant la conversion de Cl₂ en HCl,

- de même, toute addition d'eau au système équilibré favoriserait la transformation de Cl₂ en HCl.

C'est ce que nous avons pu vérifier expérimentalement.

Ces lois de déplacement reposent sur l'hypothèse de l'équilibre établi. Cependant il convient de noter que dans des conditions où l'équilibre ne serait pas atteint à une température donnée, l'influence de l'eau et de la température demeure favorable à la conversion de Cl₂ et HCl selon la réaction (7) puisque ces deux paramètres augmentent la vitesse de la réaction.

On peut s'interroger sur le fait de savoir si l'équilibre de DEACON est établi dans nos conditions opératoires. D'après les données thermodynamiques, la constante d'équilibre à 1000° C serait égale à 10,0 atm^{1/2}. En utilisant les valeurs de concentration de HCl et Cl₂ mesurées expérimentalement dans les effluents, celle de O₂ ajoutée initialement et la valeur de la concentration de la vapeur d'eau initialement introduite corrigée de sa consommation éventuelle on trouverait pour K_p une valeur de 2 ± 1 atm^{1/2} pour les différentes concentrations d'eau ajoutées à 1000° C. Aux incertitudes expérimentales près, cette valeur paraît constante lorsque la teneur en eau varie mais reste inférieure à la valeur de K_p prévue par la thermodynamique à 1000° C. Cet écart doit être vraisemblablement attribué au déplacement de l'équilibre de DEACON dans les lignes de transfert amenant les effluents gazeux jusqu'aux barboteurs. En conséquence, l'équilibre de DEACON est très vraisemblablement établi dans nos conditions opératoires.

A côté de la réaction 7, d'autres réactions peuvent expliquer la formation de HCl. Il s'agit des réactions mettant en jeu l'action directe de l'eau sur les molécules ou les radicaux halogénés (Cl ou RCl) qui, pour la plupart sont thermodynamiquement favorisées (réactions 5 et 9 à 12).

IV. MODELISATION

Nous avons collecté diverses informations permettant l'élaboration d'un mécanisme de pyrolyse de l'hexachlorobutadiène. Cette démarche a pour but d'évaluer le rôle joué par les processus de décomposition thermique pure sur le profil de consommation de l'hexachlorobutadiène observé en fonction de la température. Notre premier travail a consisté à examiner les travaux de la littérature de façon à disposer, autant faire ce peut, d'une base de données cinétiques. A notre connaissance, il n'existe pas actuellement de modèles proposés pour rendre compte de la pyrolyse ou de la combustion d'organo-chlorés en C₄. Jusqu'à présent, seuls les organo-chlorés en C₁ et C₂ ont fait l'objet de publications. L'examen de ces articles montre qu'un modèle relativement complexe est nécessaire pour rendre compte des processus de pyrolyse des organochlorés. Ainsi, très récemment, TAYLOR et coll. [7] ont proposé un mécanisme de dégradation thermique du trichloro-éthylène C₂HCl₃ comportant 62 réactions réversibles et environ 40 espèces de C₂ à C₈. Pour modéliser les processus cinétiques d'une flamme riche de C₂HCl₃/O₂/Ar, SENKAN et coll. [8] ont envisagé un mécanisme comportant 147 réactions réversibles mettant en jeu des espèces allant de C₁ à C₆. On conçoit donc aisément que pour interpréter les processus de dégradation thermique d'un organochloré en C₄ tel que l'hexachlorobutadiène il faille un nombre probablement encore plus important de réactions.

1. Elaboration du mécanisme de pyrolyse

Dans une première étape, cette élaboration s'est avérée plus simple que prévue. En effet, l'hexachlorobutadiène 1,3 présentant une symétrie d'ordre 2 par rapport à la liaison C-C, libère par rupture de cette liaison deux radicaux C₂Cl₃ qui sont également formés au cours de la dégradation thermique de C₂HCl₃. Pour cette raison, la majeure partie des réactions responsables de la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène se retrouve dans le mécanisme proposé pour le trichloroéthylène. Notre travail a donc consisté à relever toutes les réactions responsables du devenir des radicaux C₂Cl₃ puis à compléter ces réactions par des réactions plus spécifiques de C₄Cl₆ permettant notamment de rendre compte de l'évolution de CCl₄ et C₂Cl₄ comme espèces intermédiaires et celle de Cl₂ comme produit final. Le mécanisme que nous avons retenu pour rendre compte de la consommation de l'hexachlorobutadiène en fonction de la température s'inspire des deux mécanismes publiés par TAYLOR et SENKAN pour C₂HCl₃. Il s'agit d'un mécanisme simplifié comportant 41 réactions dont les paramètres cinétiques ont été estimés pour la plupart d'entre eux par les deux auteurs. Pour les réactions n'ayant pas fait l'objet d'estimation dans la littérature, nous avons estimé les paramètres cinétiques correspondants à partir des grandeurs thermodynamiques de la réaction et de la connaissance de la constante de vitesse du processus inverse (cas de la réaction 3). Ce mécanisme ainsi que les grandeurs cinétiques attribuées à chaque réaction sont rassemblés dans le tableau VIII.

	A	n	E	réf
1)C4C16=>nC4C15+C1	1.20E16	0	80000	7
2)C4C16=>iC4C15+C1	1.20E16	0	78000	7
3)C4C16=>2C2C13	2.68E21	-1	80000	10
4)2C2C13=>C4C16	6.12E10	-0.5	0	7
5)C4C16+C2C13=>C6C18(1)+C1	5.01E08	0	1000	8
6)C2C13+M=>C2C12+C1+M	3.00E10	0	23500	7
7)C2C12+C12=>C2C14	2.63E33	-7.17	40900	8
8)C2C13+C1=>C2C14	4.47E30	-7.21	5700	8
9)C2C13+C1=>C2C12+C12	5.25E14	-1.66	5100	8
10)C2C14+C1=>C2C13+C12	1.00E11	0	37000	7
11)C2C13+C2C14=>nC4C17	5.00E08	0	7000	7
12)C2C14+C1=>C2C15	2.63E32	-7.71	5300	8
13)C2C13+C2C12=>nC4C15	5.00E08	0	7000	7
14)nC4C15=>C2C13+C2C12	9.20E16	-1	58900	10
15)C2C15+C1=>2CC13	1.70E24	-4.01	12100	8
16)C2C15+C1=>C2C14+C12	1.26E24	-4.73	8900	8
17)CC13+C1=>CC14	3.01E10	0	0	11
18)CC14=>CC13+C1	7.41E35	-6.52	75400	8
19)2C2C12=>C4C14	2.00E10	0	30000	7
20)C4C16+C1=>nC4C15+C12	1.00E11	0	26000	7
21)C4C16+C1=>iC4C15+C12	1.00E11	0	24000	7
22)CC13+C12=>CC14+C1	2.51E09	0	6000	8
23)nC4C15=>C4C14+C1	1.75E10	0	36000	7
24)iC4C15=>C4C14+C1	1.75E10	0	38000	7
25)C4C14+C1=>iC4C13+C12	1.00E11	0	28000	7
26)C4C14+C1=>nC4C13+C12	1.00E11	0	30000	7
27)nC4C13=>C4C12+C1	2.50E10	0	33000	7
28)iC4C13=>C4C12+C1	2.50E10	0	35000	7
29)C1+C1+M=>C12+M	2.34E08	0	-1800	7
30)iC4C13+C2C12=>C6C15(1)	4.30E09	0	30000	7

31) $nC_4C_{13} + C_2C_{12} \Rightarrow C_6C_{15}(1)$	4.30E09	0	6000	7
32) $iC_4C_{15} + C_2C_{12} \Rightarrow C_6C_{17}(1)$	3.20E09	0	30000	7
33) $nC_4C_{15} + C_2C_{12} \Rightarrow C_6C_{17}(1)$	3.20E09	0	6000	7
34) $C_4C_{14} + iC_4C_{13} \Rightarrow C_8C_{16}(cy) + C_1$	5.00E08	0	30000	7
35) $C_4C_{14} + iC_4C_{15} \Rightarrow C_8C_{18}(cy) + C_1$	5.00E08	0	30000	7
36) $C_6C_{15}(1) \Rightarrow C_6C_{15}(cy)$	1.00E10	0	0	7
37) $C_6C_{17}(1) \Rightarrow C_6C_{16}(cy) + C_1$	1.00E10	0	0	7
38) $C_6C_{17}(1) + C_1 \Rightarrow C_6C_{18}(1)$	7.20E11	-0.5	0	7
39) $C_6C_{15}(cy) + C_1 \Rightarrow C_6C_{16}(cy)$	7.20E11	-0.5	0	7
40) $C_6C_{16}(cy) + C_1 \Rightarrow C_6C_{15}(cy) + C_{12}$	1.00E11	0	38000	7
41) $C_6C_{15}(1) + C_1 \Rightarrow C_6C_{16}(1)$	7.20E11	-0.5	0	7
42) $C_6C_{16}(1) \Rightarrow C_6C_{16}(cy)$	1.00E10	0	0	7

(Unités: cal, l, mol, s)

TABLEAU VIII

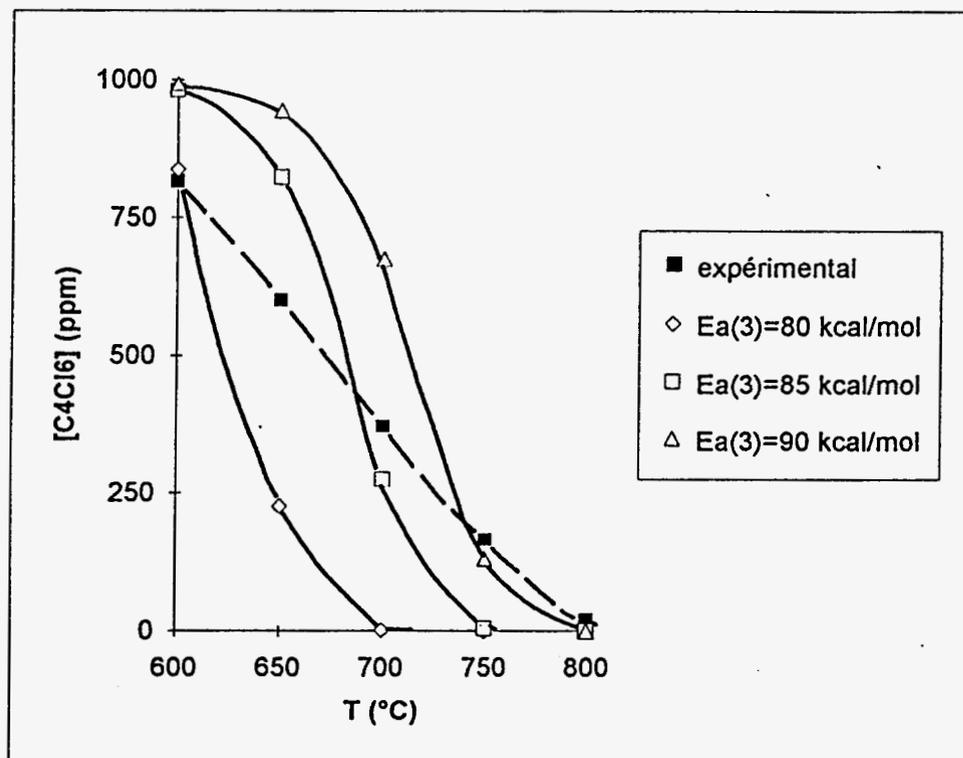


Figure 21. Evolution des profils de concentration de C_4Cl_6 en fonction de la température pour différentes valeurs de l'énergie d'activation de la réaction 3

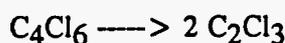
2. Méthodologie

Le traitement du mécanisme de pyrolyse de l'hexachlorobutadiène a été réalisé à l'aide du logiciel GEAR [9] implanté sur PC. Ce logiciel est constitué de deux programmes : le premier "PR GEAR" sert à entrer les équations stoechiométriques, les concentrations initiales ainsi que les valeurs des constantes de vitesse à la température choisie ; le second "GEAR" lit les données et effectue l'intégration sans approximation du système d'équations différentielles correspondant aux équations de vitesse. Le programme "GEAR" permet également de modifier la valeur attribuée aux constantes de vitesse, les concentrations initiales ainsi que les valeurs extrêmes du pas d'intégration et celle du temps maximal de réaction. Le traitement du mécanisme permet d'établir l'évolution temporelle de toutes les espèces mises en jeu. Il est répété à chaque température de travail comprise entre 600 et 800°C. De ces différents profils, on extrait la concentration d'hexachlorobutadiène calculée à 2 secondes, ce qui permet de comparer le profil calculé de disparition de cette espèce en fonction de la température avec le profil que nous avons déterminé expérimentalement à un temps de séjour de 2 s.

Dans une étape ultérieure, nous utiliserons le code de calcul SENKIN pour traiter le modèle proposé pour rendre compte des processus de dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène.

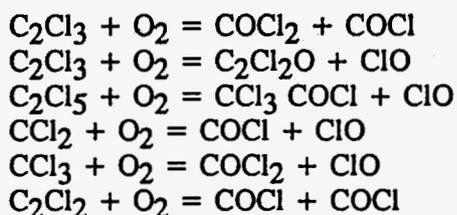
3. Résultats et discussion

La comparaison des deux profils expérimental et calculé de l'hexachlorobutadiène en fonction de la température pour un temps de séjour de 2 s (Figure 21) montre que le mécanisme de pyrolyse proposé conduit à une consommation de l'hexachlorobutadiène beaucoup plus faible que celle observée expérimentalement aux températures inférieures à 750° C. L'examen des valeurs des énergies d'activation retenues dans le modèle révèle en fait que l'énergie d'activation attribuée à la réaction 3

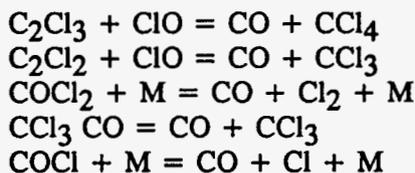


est trop élevée. En effet, cette valeur de E_3 a été assimilée à l'enthalpie de la réaction inverse proposée dans le mécanisme de TAYLOR, à savoir 120,7 kcal/mol. Or, la réaction directe 3 ne mettant en jeu que la rupture de la liaison C-C, il nous paraît raisonnable de prendre pour E_3 la valeur généralement attribuée à l'énergie de dissociation de cette liaison. La figure 21 illustre l'évolution des profils de C_4Cl_6 en fonction de la température obtenus pour des valeurs de E_3 respectivement égales à 80, 85 et 90 kcal/mol.

D'après cette figure, il est clair que l'allure des profils calculés de C_4Cl_6 dépend de façon très significative des paramètres cinétiques de la réaction 3. Cependant, la modification de E_3 ne permet pas à elle seule de retrouver l'allure de la courbe expérimentale. D'autres paramètres devront être ajustés pour rendre de la courbe de disparition de l'hexachlorobutadiène et de celles des organochlorés intermédiaires. Cependant, ces premiers essais suggèrent que les réactions de décomposition thermique (pyrolyse pure) pourraient jouer un rôle déterminant dans les processus de dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène. Ce point devra être confirmé en réalisant une étude de sensibilité et en évaluant l'impact de la présence excédentaire de O_2 dans les conditions du traitement thermique. Expérimentalement, en opérant avec un fort excès d'air, la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène aboutit dans sa phase ultime à la formation de CO et CO_2 . La question est donc de savoir comment une espèce chlorée dépourvue d'hydrogène s'oxyde en CO, l'oxydation de CO en CO_2 étant beaucoup plus classique. Pour interpréter la formation de CO, on pourrait par analogie aux réactions proposées dans le cas de l'oxydation de C_2HCl_3 [7, 8] supposer l'intervention de réactions mettant en jeu l'attaque directe de O_2 sur les radicaux chlorés, par exemple :



et, c'est à partir de ces produits que serait formé le monoxyde de carbone :



Cependant, pour tester ces hypothèses, il est impératif de connaître les grandeurs thermodynamiques et cinétiques des différentes réactions postulées. Or, les données caractérisant la plupart des réactions mettant en jeu des espèces chlorées oxygénées en C₃ et C₄ étant inconnues, un effort important de recherche fondamentale doit être entrepris pour mesurer ou estimer à l'aide d'outils appropriés ces grandeurs. Faute de quoi, les interprétations proposées pour rendre compte de la distribution des produits formés en fonction de la température sous air sec ou humide demeureront strictement qualitatives et, toute prédiction sera sujette à caution. C'est ce travail de base qui nous paraît à présent important de développer de façon à disposer d'outils prédictifs et validés par nos résultats expérimentaux.

V. CONCLUSION

L'étude de la physicochimie des processus de dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène en absence de flamme a été réalisée au moyen d'un réacteur tubulaire fonctionnant en régime continu à 1 atm, pour une concentration initiale fixée à 1000 ppmV de C₄Cl₆ dans l'air, un temps de séjour de 2 secondes et une gamme de températures de 550 à 1100°C. Deux modes opératoires ont été utilisés : le premier utilisant de l'air sec (absence de donneur d'hydrogène dans le milieu), le second utilisant de l'air humide, afin d'examiner le rôle joué par l'eau comme donneur d'hydrogène.

En absence de donneur d'hydrogène, l'oxydation complète de l'hexachlorobutadiène libère uniquement du dioxyde de carbone et du dichlore. Cependant, selon les conditions de température mises en oeuvre, la dégradation thermique de l'hexachlorobutadiène peut conduire à la formation d'un grand nombre d'espèces intermédiaires dont certaines comme CO, COCl₂, CCl₄, C₂Cl₄ ... sont bien plus stables que le composé initial. Si à 800° C environ, 99 % d'hexachlorobutadiène sont détruits avec un temps de séjour de 2 secondes, 400 ppmV de CO sont encore détectables dans les effluents gazeux obtenus à 1100° C. Parmi les nombreux composés intermédiaires identifiés, on peut noter la présence d'organochlorés du type C_xCl_y de C₁ à C₈, celle d'organochlorés oxygénés tels que C₂Cl₄O, C₃Cl₄O, C₄Cl₄O ... et même de façon inattendue, celle d'organochlorés azotés tels que C₄Cl₄N₂ et C₅Cl₅N.

L'addition contrôlée d'eau (0 à 16 %) au mélange initial C₄Cl₆/air a permis de mettre en évidence le rôle joué par ce donneur d'hydrogène sur la distribution des produits formés dans des conditions plus proches de celles rencontrées en pratique. De manière générale, la présence d'un donneur d'hydrogène tel que l'eau améliore l'efficacité du traitement thermique de l'hexachlorobutadiène. Cette amélioration, perceptible dès l'addition de faibles quantités d'eau au mélange C₄Cl₆/air sec, n'évolue plus de façon significative pour des additions d'eau supérieures à 4

% environ. L'ajout initial d'eau au mélange C_4Cl_6 /air à traiter favorise la destruction thermique de C_4Cl_6 et des principaux intermédiaires chlorés ($COCl_2$, CCl_4 , C_2Cl_4) permet de réaliser in situ la conversion de Cl_2 en HCl et enfin, accélère l'oxydation de CO en CO_2 . Sur le plan mécanistique, l'influence de l'eau est principalement due à la production de radicaux OH dans le milieu.

Compte tenu des données cinétiques et thermodynamiques actuellement disponibles, seul un mécanisme simplifié de pyrolyse pure de l'hexachlorobutadiène a pu être proposé. Une première confrontation entre l'évolution calculée de l'hexachlorobutadiène en fonction de la température du traitement et celle déterminée expérimentalement avec un excès d'air suggérerait que les processus responsables de la décomposition thermique de l'hexachlorobutadiène pourrait jouer un rôle important. Cependant, ce résultat préliminaire devra être confirmé par la validation du mécanisme de pyrolyse en réalisant l'étude expérimentale de la destruction de l'hexachlorobutadiène et de la distribution des produits chlorés formés dans la gamme de températures étudiée.

En ce qui concerne le rôle joué par les processus d'oxydation permettant la transformation complète de C_4Cl_6 en CO_2 et en Cl_2 via la formation de nombreuses espèces intermédiaires, et l'impact des additions initiales d'eau sur l'évolution des produits formés en fonction de la température, seule une interprétation qualitative des faits expérimentaux a pu être proposée jusqu'à présent. En effet, à la différence des organochlorés en C_1 et C_2 , les processus de dégradation thermique des organochlorés ayant un nombre de carbone supérieur n'ont fait l'objet d'aucune étude publiée dans la littérature. Un effort important de recherche fondamentale doit être maintenu et développé si l'on souhaite disposer de modèles permettant de prédire la composition des effluents gazeux émis lors du traitement thermique d'organochlorés supérieurs aux C_2 dans des conditions représentatives d'un défaut de fonctionnement des incinérateurs.

VI. REFERENCES

1. R.L. Grob
Modern Practice of Gas Chromatography, J. Wiley 1985
2. B. Dellinger, J.L. Torres, W. Rubey, D.L. Hall, J.L. Graham
Hazard Waste, 1 - 2, 1984, p. 137
3. R.S. Brokaw
11^{ème} Int. Symp. Combustion Institute, 1967, p. 1063
4. M.F. Beno, C.D. Jonah, W.A. Mulac
Int. J. Chem. Kinet., 17, 1985, p. 1091
5. W.D. Chang, S.B. Karra, S.M. Senkan
Comb. and Flame, 69, 1987, p. 113
6. S.C. Chuang, J.W. Bozzelli
Env. Sci. Techn., 20, 1986, p. 568
7. P.H. Taylor, D.A. Tirey, W.A. Rubey and B. Dellinger
Environ. Sci. Engin., sous presse
8. W.D. Chang and S.M. Senkan
Environ. Sci. Tech., 1989, 23, 442

9. GEAR PC version 1.13. Written by T. Beukelman, J. Chesick, R. Mc Kinney and F. Weigert (based on HAVCHM)

R.N. Stabler, J. Chesick
Int. J. Chem. Kinet., 1978, 10, 461
10. Valeurs calculées dans notre travail à partir de la réaction inverse.
11. Base de données de NIST :
F. Danis, F. Caralp, B. Veyret, H. Loirat, R. Lesclaux
Int. J. Chem. Kinet., 1989, 21, 715

ANNEXE

Spectres de masse des composés retrouvés dans les effluents de dégradation de l'hexachlorobutadiène.

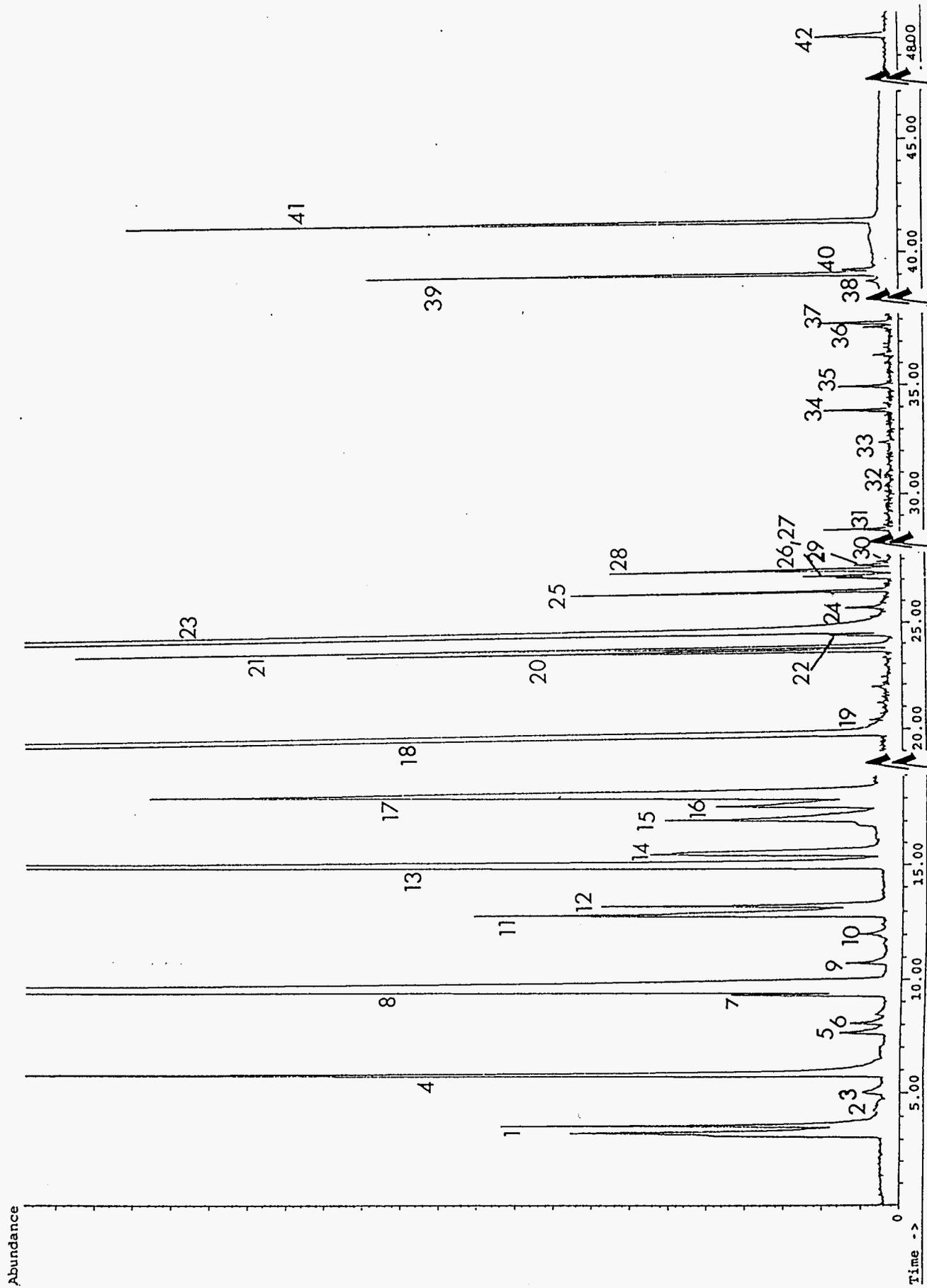


Figure 5: Juxtaposition de chromatogrammes des produits de dégradation de l'hexachlorobutadiène recueillis successivement à différentes températures

N° du pic chromatographique	Spectre de référence	Formule brute	Formule brute proposée	
1	+	<u>COCl₂</u> ^{**}		Phosgène.
2	+	C ₂ Cl ₂ [*]		Dichloroéthyne
3	+	CHCl ₃ [*]		Trichlorométhane
4	+	<u>CCl₄</u> ^{**}		Tétrachlorométhane
5	+	C ₂ HCl ₃ O [*]		Chlorure de dichloro acétyle
6	-		CCl ₃ CO ₂ H	Trichloro acide acétique ?
7	+	C ₂ Cl ₄ O [*]		Chlorure de trichloacétyle
8	+	<u>C₂Cl₄</u> ^{**}		Tétrachloroéthylène
9	+	C ₃ Cl ₄ [*]		Tétrachlorocyclopropène
10	+	C ₂ Cl ₄ O [*]		Tétrachloroéthylène oxyde
11	-		<u>C₃Cl₄</u>	Tétrachloropropadiène
12	-		C ₂ Cl ₄ O ₂	
13	+	<u>C₃Cl₄O</u> ^{**}		Chlorure de trichloropropénoyle
14	+	C ₄ Cl ₂ O ₃ [*]		3,4 dichloro 2,5 furanedione
15	+	<u>C₄Cl₄O</u> ^{**}		Perchloro 2 butene 1-one
16	+	C ₄ Cl ₄ [*]		Tétrachlorobutényne ?
17	-		C ₄ Cl ₄ O	Isomère du produit 15?
18	+	C ₂ Cl ₆ [*]		Hexachloroéthane
19	-		C ₄ Cl ₄ O ₂	
20	-		C ₃ Cl ₆ O ₂	
21	+	C ₄ Cl ₆ ^{**}		Hexachlorobutadiène (isomère)
22	+	<u>C₃Cl₆</u> [*]		Hexachloropropène
23	+	<u>C₄Cl₆</u> ^{**}		Hexachloro 1,3 butadiène
24	-		C _x Cl _y O _z	
25	-		C _x Cl _y O _z	

26	-		C_4Cl_6O	
27	+	$C_4Cl_4N_2^{**}$		Tetrachloropyrimidine
28	+	"		" (isomère)
29	-		$C_5Cl_6O_2$	
30	-		$C_5Cl_6O_2$	
31	+	$C_5Cl_6^{**}$		Hexachlorocyclopentadiène
32	-		mélange de 2 produits	
33	+	$C_6HCl_5^*$		Pentachlorobenzène
34	+	$C_5Cl_5N^{**}$		Pentachloropyridine
35	-		C_xCl_y	
36	-		C_xCl_y	
37	-		C_4Cl_8	octachloro 1 butène ?
38	+	$C_6Cl_6^{**}$		5,dichlorométhylène tétrachloro 1,3 cyclopentadiène
39	+	$C_6Cl_6^{**}$		hexachlorobenzène
40	-		C_xCl_z	
41	-		C_6Cl_8	
42	+	$C_8Cl_8^{**}$		octachlorostyrène

produit: composé dosé quantitativement . Concentration maximale > 100 ppm

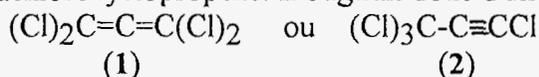
produit: " " " Concentration maximale < 10 ppm

produit^{**}: composé identifié par son temps de rétention et son spectre de masse

produit*: composé identifié par son spectre de masse

COMMENTAIRES CONCERNANT LES SPECTRES DES PICS CHROMATOGRAPHIQUES
PRESENTES SUR LA FIGURE 3.

Pic n° 11. Le spectre est tout à fait identique à celui du produit 9 auquel correspond le tétrachlorocyclopropène. Il s'agirait donc d'un isomère



La structure 1 est la plus probable car les pics de masse 117, 119, caractéristiques des fragments CCl_3 sont inexistantes. Il s'agirait donc du **tétrachloropropadiène**.

Pic n° 12. Le pic majoritaire correspond à la masse 63 (groupement COCl). On trouve également des pics aux masses 110 (CClCOCl), 117, 119 (CCl_3), 145 (CCl_2COCl). Il pourrait s'agir de $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{O}_2$.

Pic n° 16. Un spectre de C_4Cl_4 , le tétrachlorobutène, a été proposé, suite à une recherche en bibliothèque de spectres. Il présente les mêmes fragments que le spectre expérimental, avec cependant des abondances différentes. En particulier, le pic de masse 190 (pic moléculaire) est majoritaire pour le spectre expérimental, alors que c'est le pic de masse 118 qui l'est pour le spectre de la bibliothèque. Une structure cyclique pourrait être envisagée, le **tétrachlorocyclo 1,3 butadiène**.

Pic n° 17. Spectre correspondant à un produit minoritaire trouvé dans le produit commercial $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{O}$ (produit 15.) Ce serait un isomère de $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{O}$.

Pic n° 19. Il présente un pic moléculaire à la masse 222 et un pic majoritaire aux masses 185-187 ($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{O}_2$). On trouve des pics aux masses 157-159 ($\text{C}_3\text{Cl}_3\text{O}$) et 63 (COCl). Il s'agirait de $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$.

Pic n° 20. Il présente les mêmes fragments que C_2Cl_6 (produit 18) avec en plus des fragments de masse 245, ce qui pourrait correspondre à un CO_2 complémentaire. Il pourrait s'agir d'un composé de formule brute $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{O}_2$.

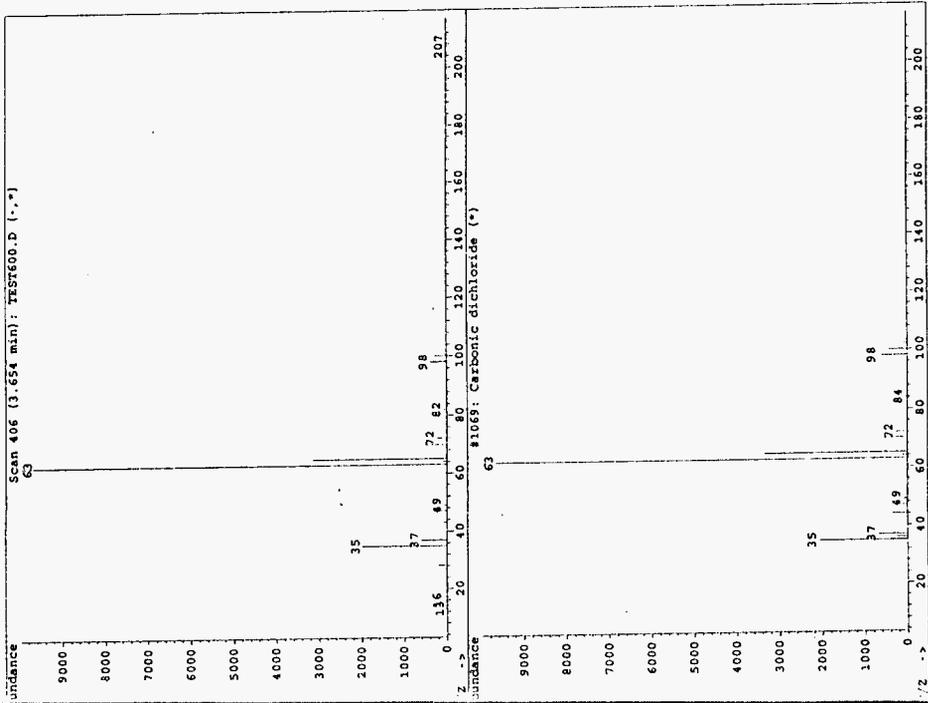
Pic n° 21. Son spectre est identique à celui du produit 23 auquel correspond l'hexachloro 1,3 butadiène. Il s'agirait donc de C_4Cl_6 , **isomère** du produit 23.

Pic n° 24. Son spectre présente une grande similitude avec celui du produit 13 ($\text{C}_3\text{Cl}_4\text{O}$), si ce n'est qu'il possède des fragments plus lourds, à la masse 157. Ce serait un composé de même nature, possédant des atomes de chlore en plus. (leur absence dans le spectre serait dû à une grande labilité)

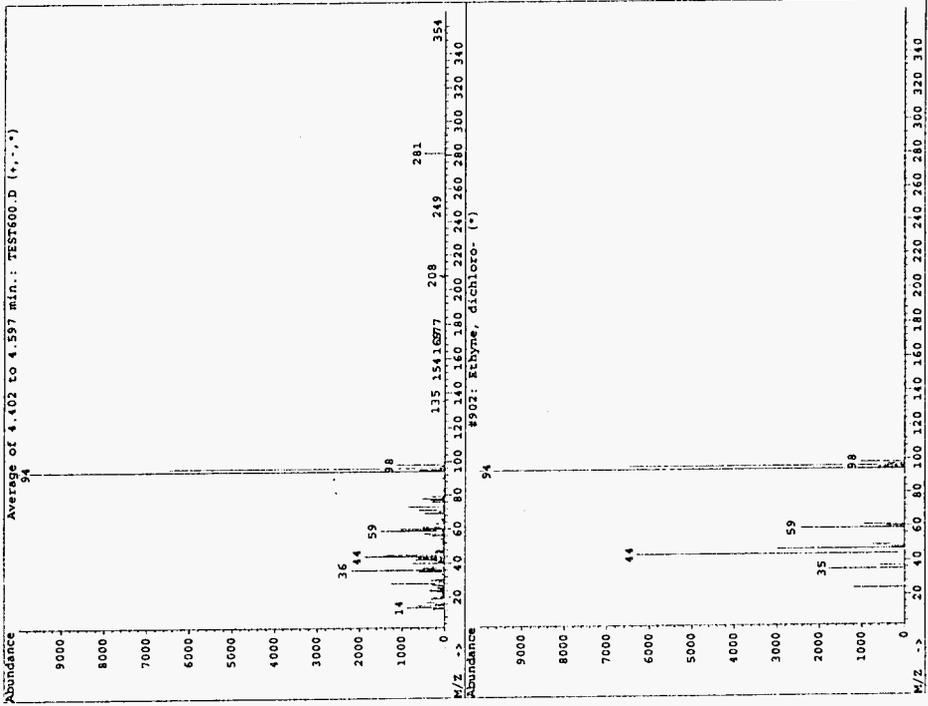
Pic n° 25. Il présente les mêmes fragments que le produit 19 que nous avons supposé être $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{O}_2$, ainsi que des fragments de masses plus élevées, 185, 213, 241, et 276, ce qui révèle la présence de groupements CO et de Cl en plus. Il s'agit d'un composé organochloré oxygéné $\text{C}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$.

Pic n° 26. On y retrouve les fragments correspondant à l'hexachloropropène (produit 22), ainsi que des fragments aux masses 141 et 276 (CO et Cl en plus). Il s'agirait d'un composé de formule brute $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{O}$.

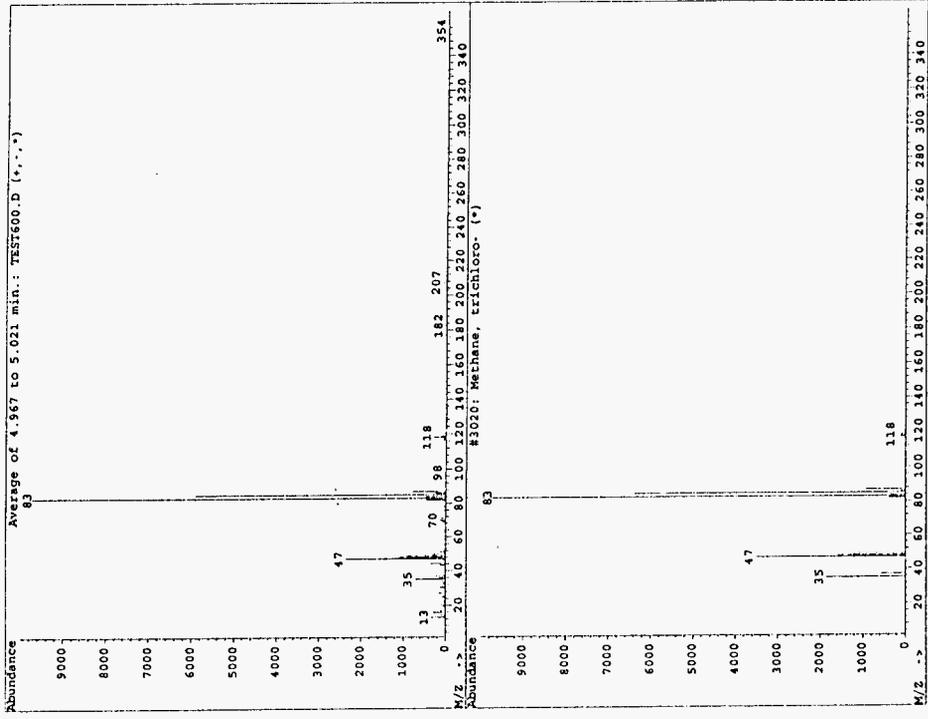
- Pics 29 et 30. Les spectres de ces deux produits sont identiques. Le pic de masse 225 y est majoritaire ($C_4Cl_5^+$). On observe des fragments aux masses 249 et 304, ce qui indiquerait la présence de fragments CO_2 et Cl en plus. Il pourrait s'agir d'un composé de formule brute $C_5Cl_6O_2$.
- Pic n° 32. En utilisant la technique d'extraction d'ions à partir du spectre expérimental, on a pu mettre en évidence la présence de deux composés. Le fragment de masse 141 est commun, par contre, le fragment de masse 119 appartient à l'un et le fragment de masse 159 appartient à l'autre.
- Pic n° 35. On y trouve les fragments correspondant à l'hexachloroéthane (produit 18), ainsi que des fragments aux masses 213 et 142 (C_3Cl_5 et C_3Cl_2). Il s'agirait d'un composé ne renfermant que des atomes de carbone et chlore., C_xCl_y
- Pic n° 36. Il comporte les fragments constituant le spectre de C_2Cl_6 (produit 18) ainsi que des fragments de masses plus élevées, 319 et 354. Il doit s'agir d'un composé ne contenant que des atomes de carbone et chlore, C_xCl_y .
- Pic n° 37. On observe un pic moléculaire aux masses 330 - 332. Le pic majoritaire se situe à la masse 213 (C_2Cl_5). On n'observe que des pertes de masses égales à 35, donc uniquement arrachement de Cl. Nous pensons qu'il s'agit de C_4Cl_8 , **octachloro 1, butène**.
- Pics 38 et 39. La recherche en bibliothèque aboutit aux produits de formule brute C_6Cl_6 , le 5 dichlorométhylène 1,2,3,4 tétrachloro 1,3 cyclopentadiène, (A) et l'hexachlorobenzène, (B). Leurs spectres de masse sont identiques. Nous avons pu les différencier car leur temps de rétention sur la colonne chromatographique sont légèrement différents. Le produit 38 correspond au composé A, et le produit 39 au composé B.
- Pic n° 40. Il présente le même spectre que le produit 36.
- Pic n° 41. Son spectre présente les mêmes fragments que les spectres des produits 36 et 40, avec des abondances plus grandes aux masses élevées. On y retrouve le spectre du composé C_6Cl_6 (produit 38 ou 39) auquel s'ajoutent des fragments aux masses 319 et 354, ce qui montre la présence de deux atomes de chlore supplémentaires. Il pourrait s'agir de C_6Cl_8 . Une structure linéaire est probable car le pic moléculaire a une intensité relativement faible, ce qui correspondrait à l'**octachloro-hexatriène**.



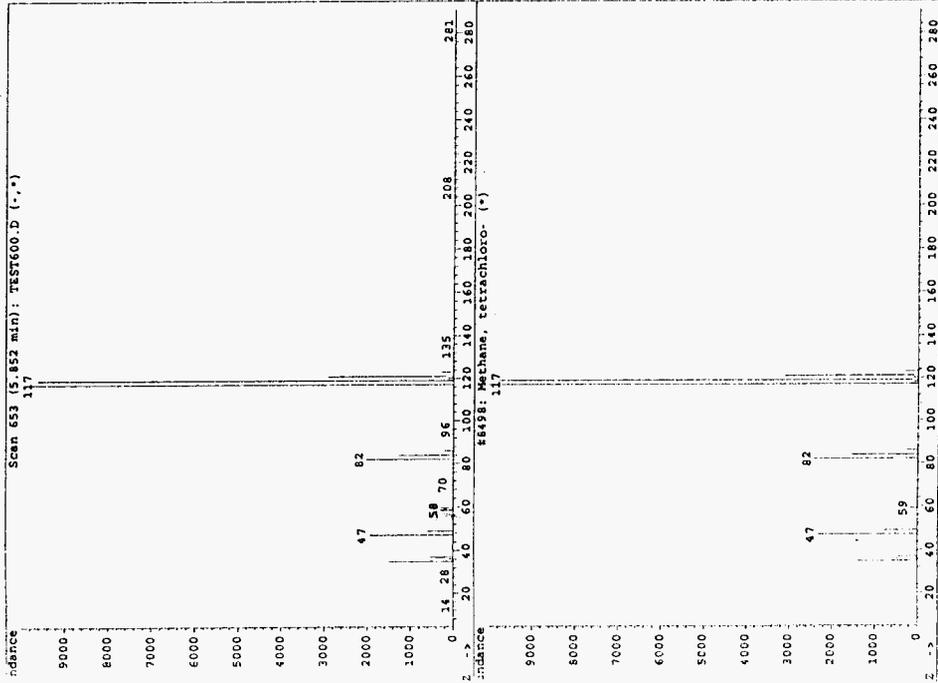
Pic n°1: COCl2 Phosgène



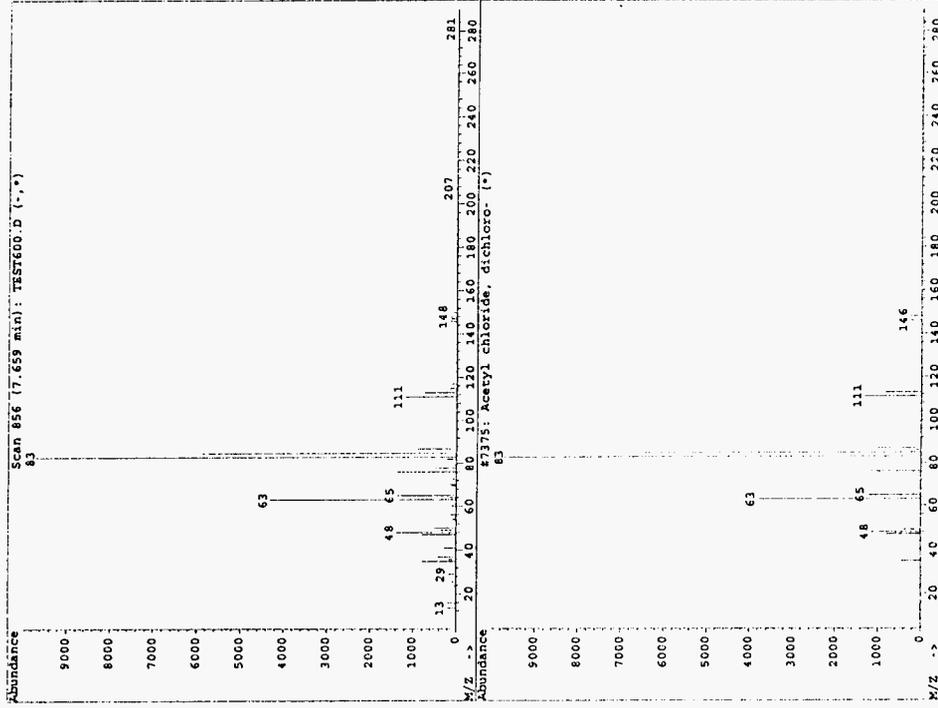
Pic n° 2: C2Cl2 Dichloroéthyne



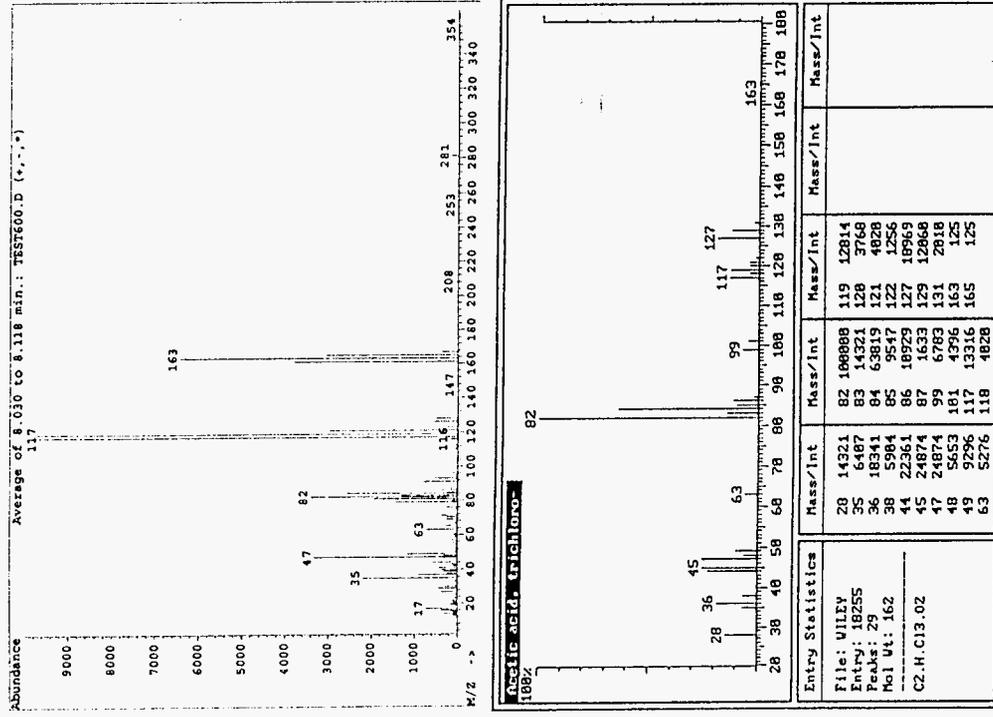
Pic n° 3: CHCl3 Trichlorométhane



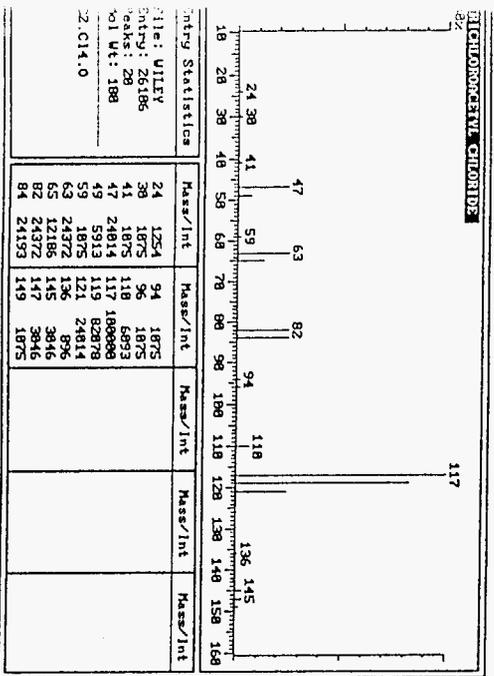
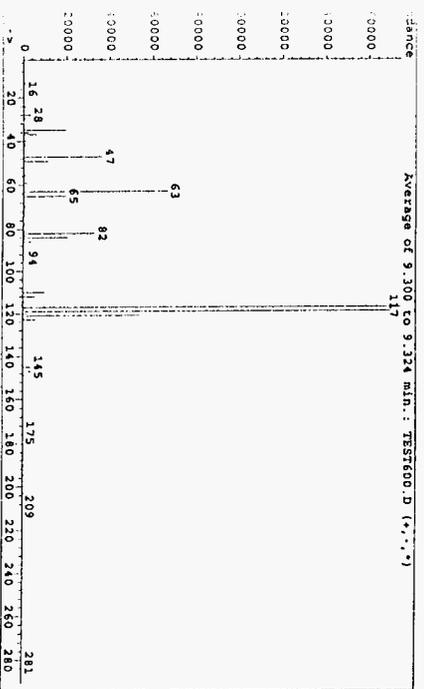
Pic n° 4: CCl4 tétrachlorométhane



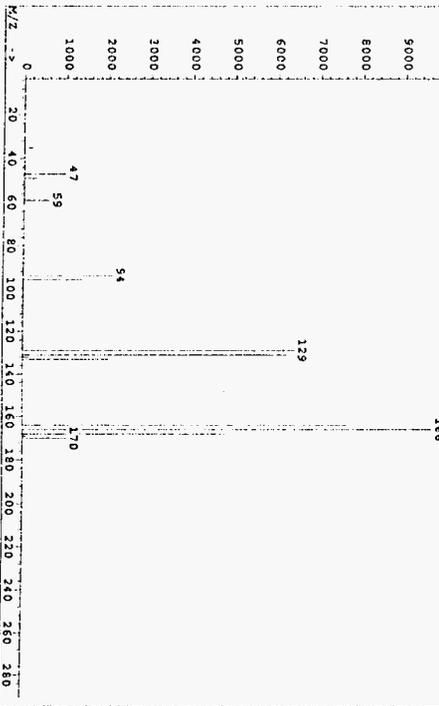
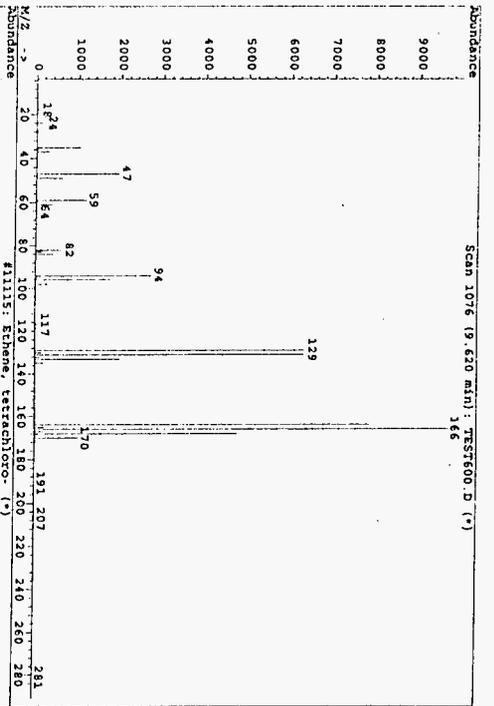
Pic n° 5: C2HCl3O Chlorure de dichloroacétyle



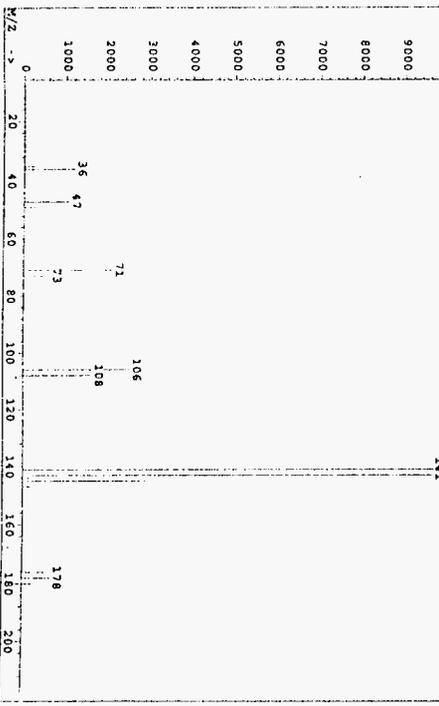
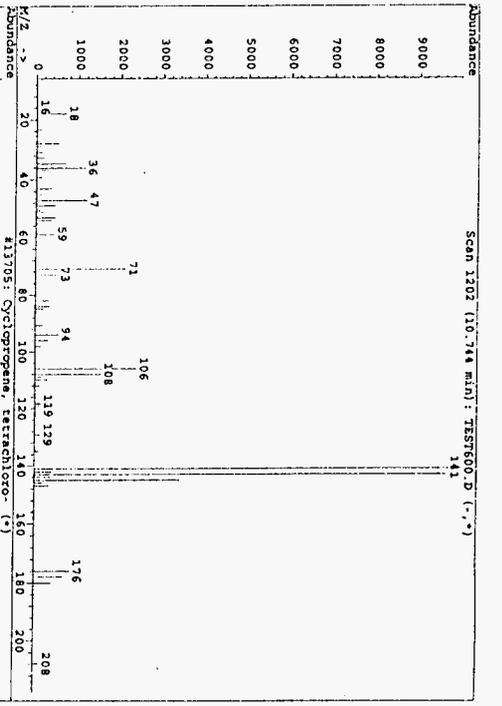
Pic n° 6: CCl3CO2H Trichloro acide acétique ?



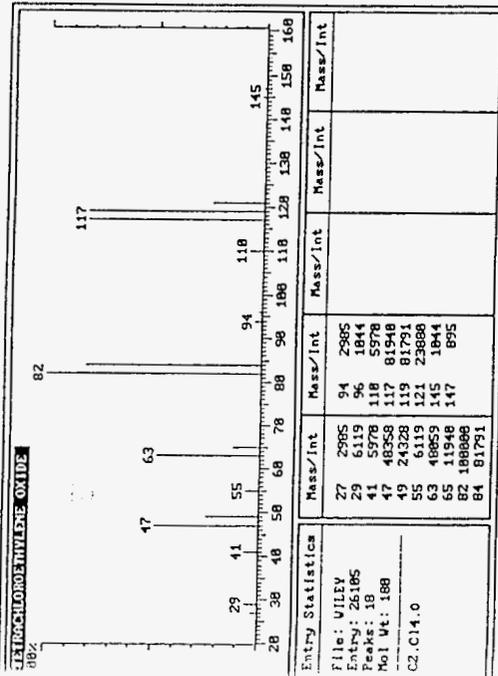
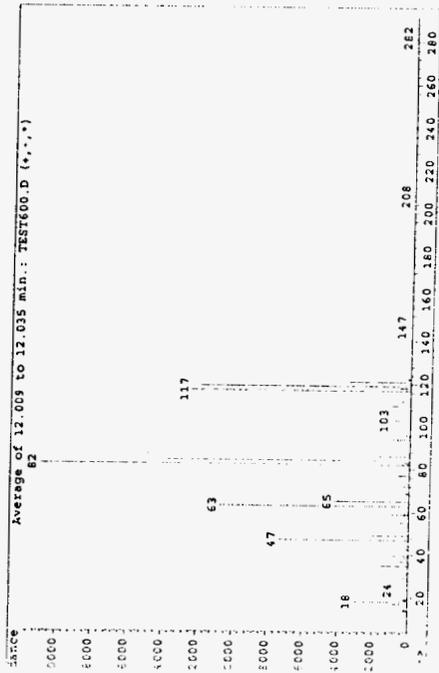
Pic n° 7: C₂Cl₄O Chlorure de trichloracétyle



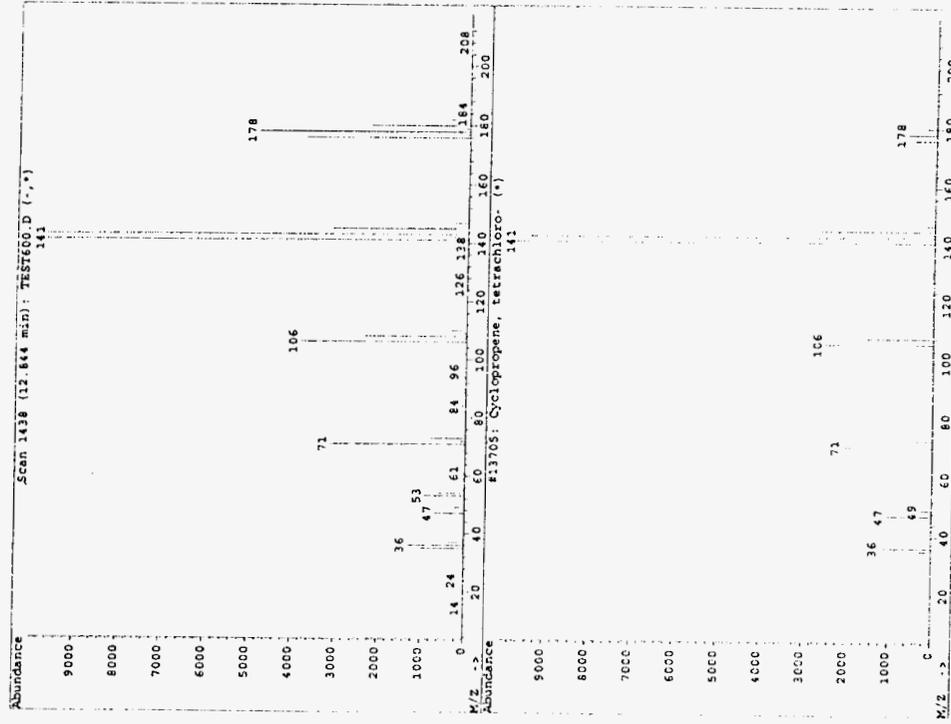
Pic n° 8: C₂Cl₄ Tétrachloroéthylène



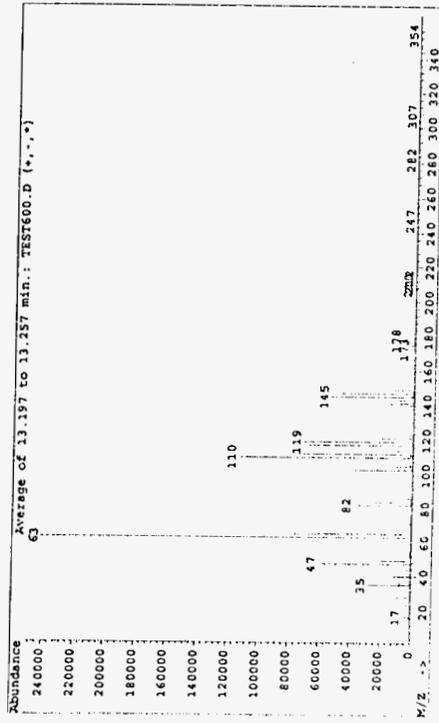
Pic n° 9: C₃Cl₄ Tétrachlorocyclopropène



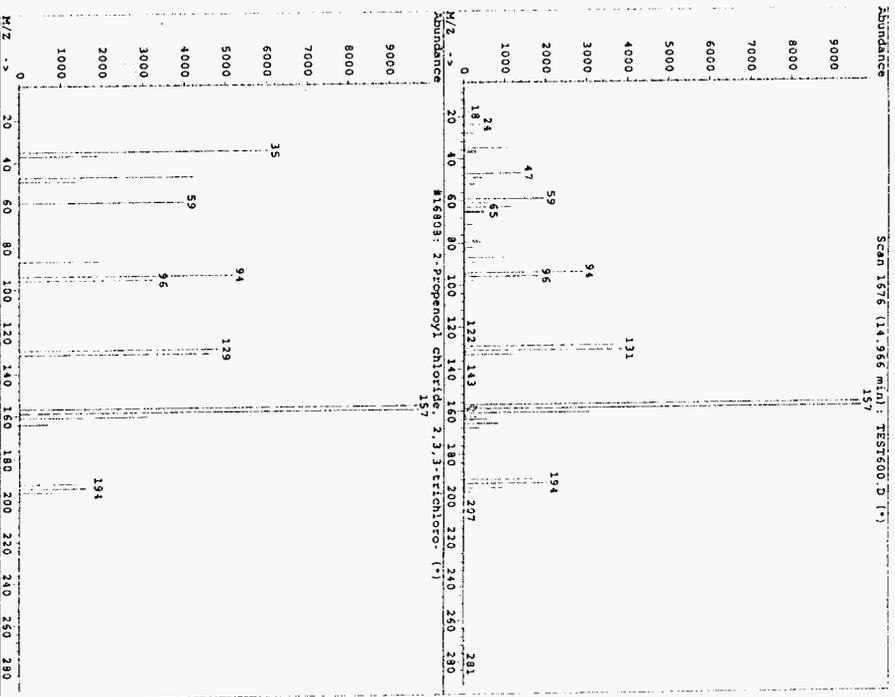
Pic N° 10: C₂Cl₄O Tétrachloroéthylène oxyde



Pic n° 11: C₃Cl₄ Tétrachloropropadiène ?



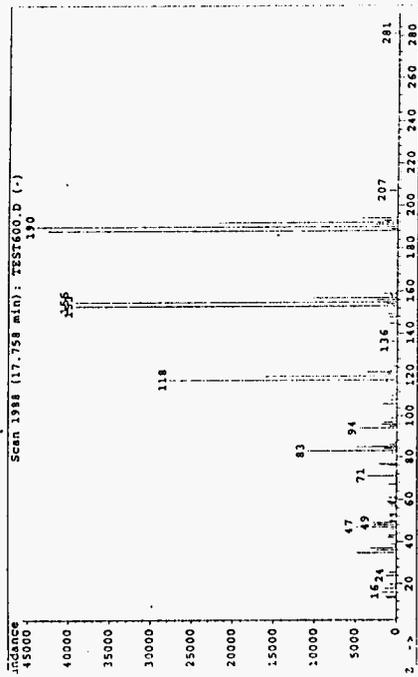
Pic N° 12: C₂Cl₄O₂ ?



Pic n° 13: C₃Cl₄O Chlorure de trichloropropényle

Pic n° 14: C₄Cl₂O₃ 3,4 dichloro 2,5 furanedione

Pic n° 15: C₄Cl₄O Perchloro 2 butene 1-one

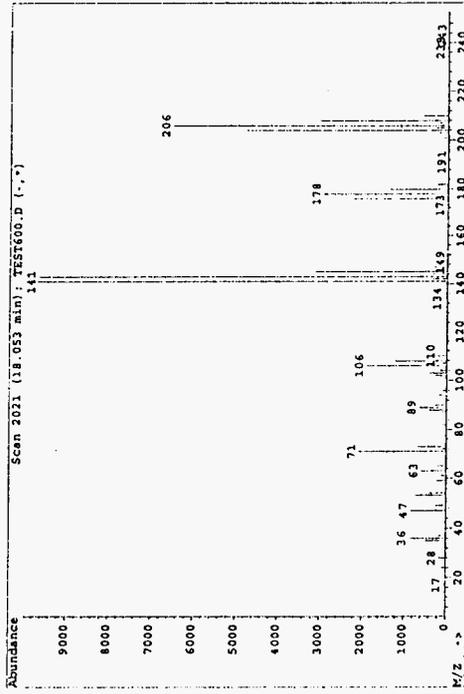


Pic n° 16: C_4Cl_4 Tétrachlorobutène ?

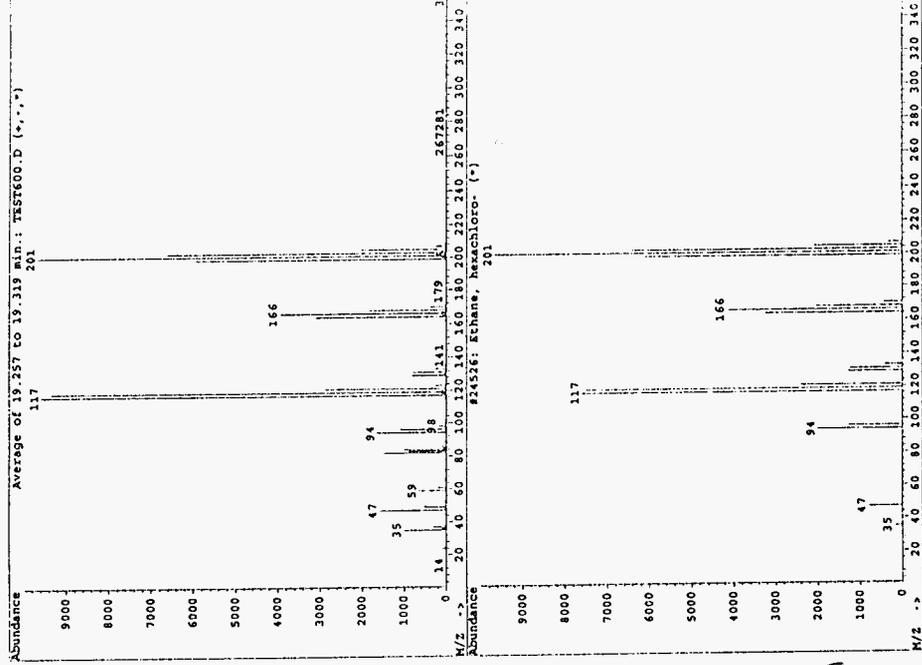
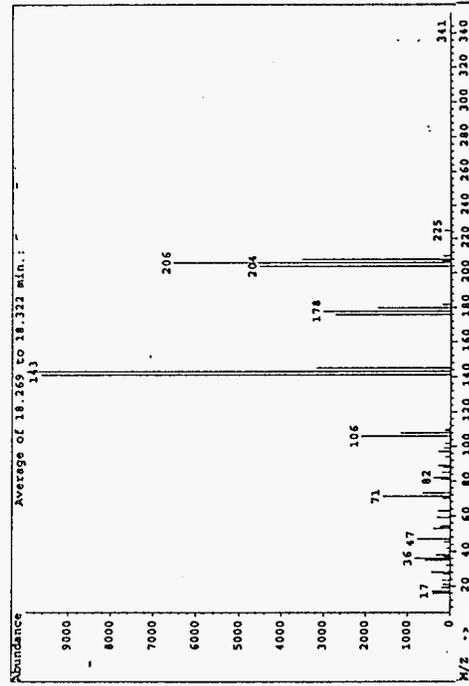
Tétrachlorobutène

Mass/Int	Mass/Int	Mass/Int	Mass/Int
118	136	153	196
153	196	207	281

Entry Statistics	
File: JILEY	Mass/Int 196
Entry: 23787	Mass/Int 592
Peak: 1	
Mol Wt: 198	
C4Cl4	

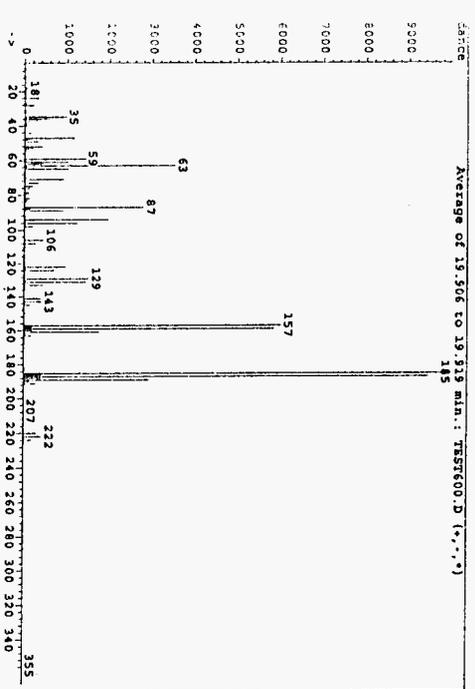


Pic n° 17: C_4Cl_4O ?

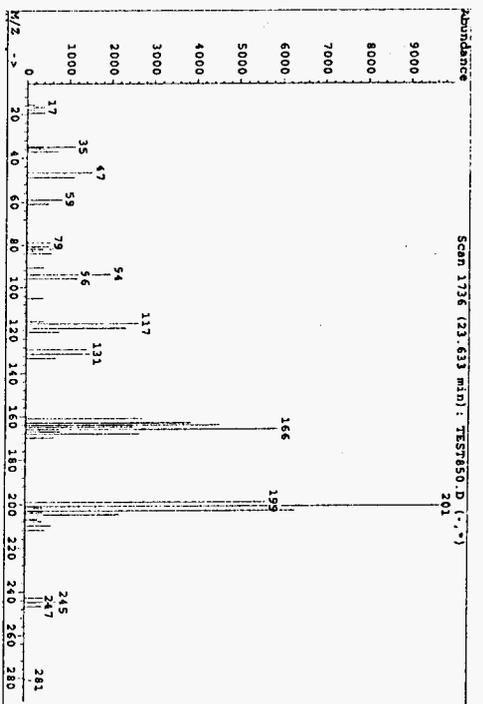


Pic n° 18: C_2Cl_6 Hexachloroéthane

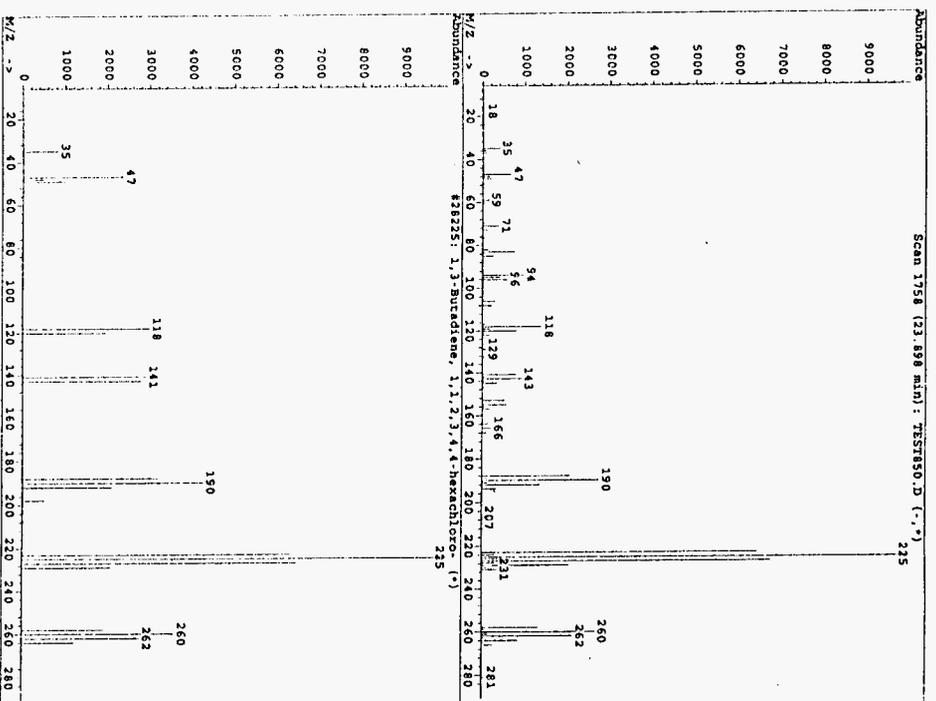
Spectre correspondant à un produit minoritaire trouvé dans le produit commercial C_4Cl_4O (produit 15).
Ce serait un isomère de C_4Cl_4O .



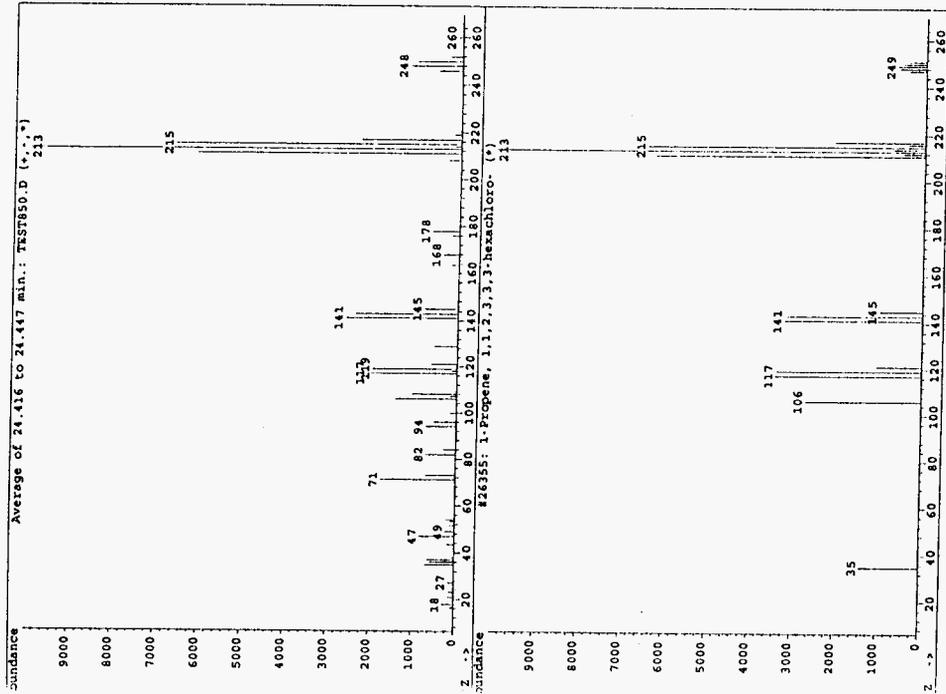
Pic n° 19: C₄Cl₄O₂ ?



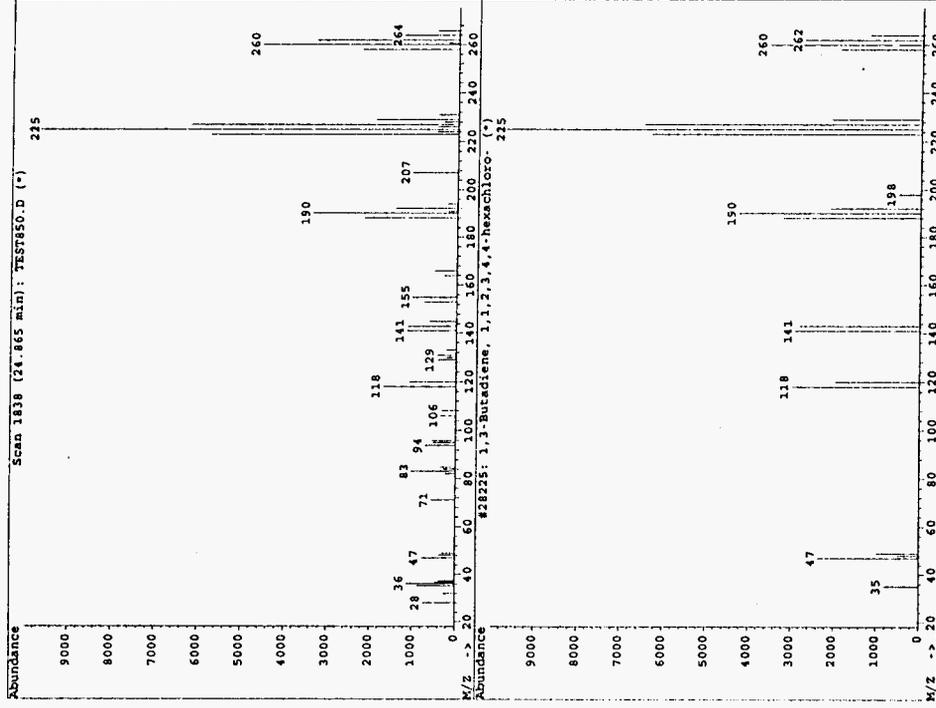
Pic n° 20: C₃Cl₆O₂ ?



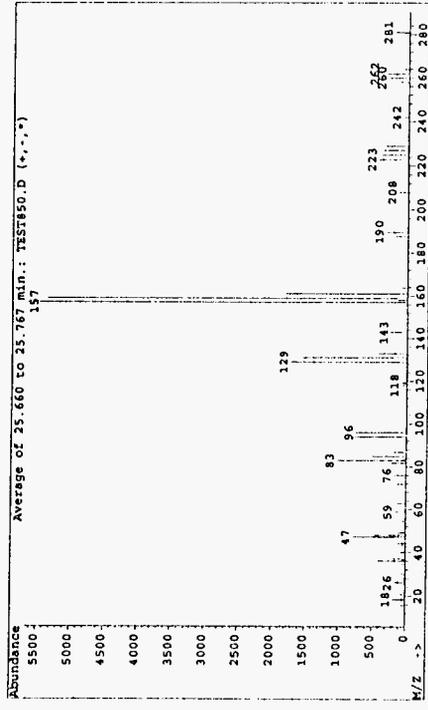
Pic n° 21: C₄Cl₆ Hexachlorobutadiène (isomère)



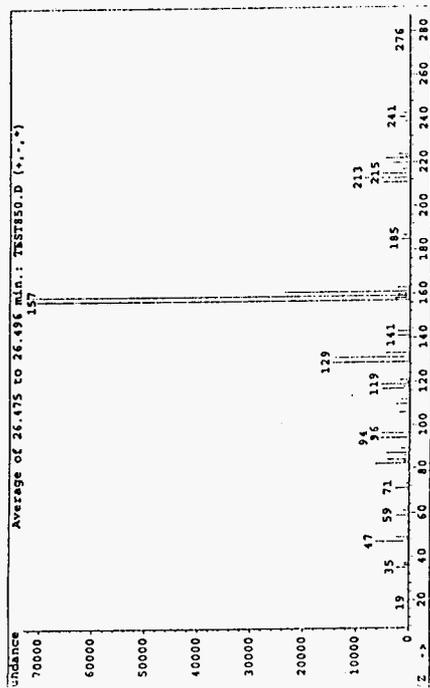
Pic n° 22: C₃Cl₆ Hexachloropropène



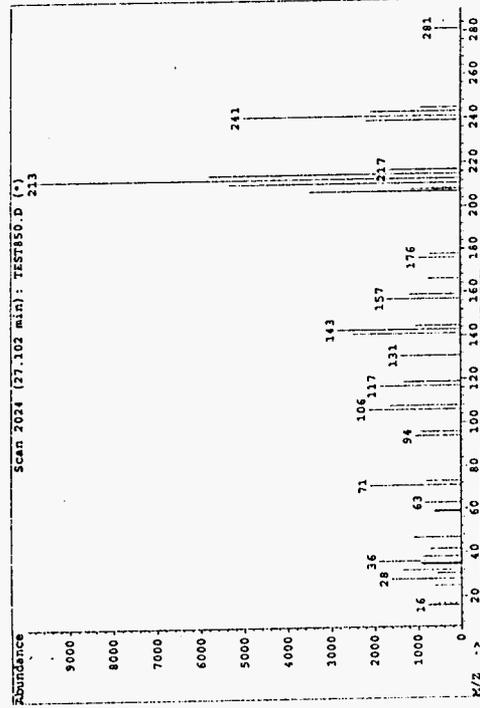
Pic n° 23: C₄Cl₆ Hexachloro 1,3 butadiène



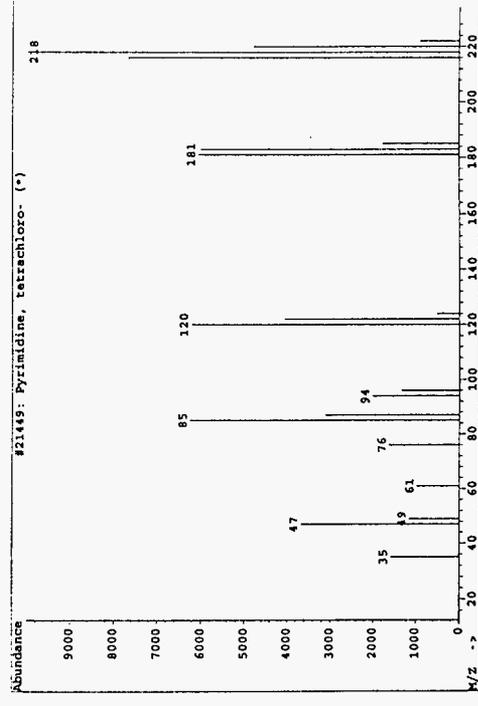
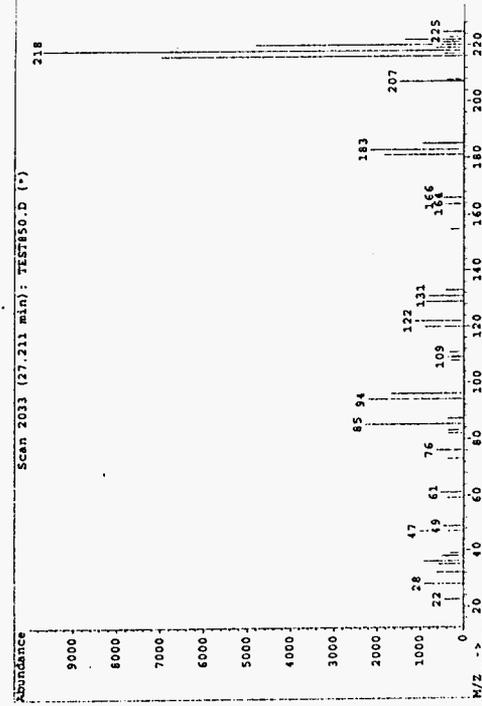
Pic n° 24: C_xCl_vO_z



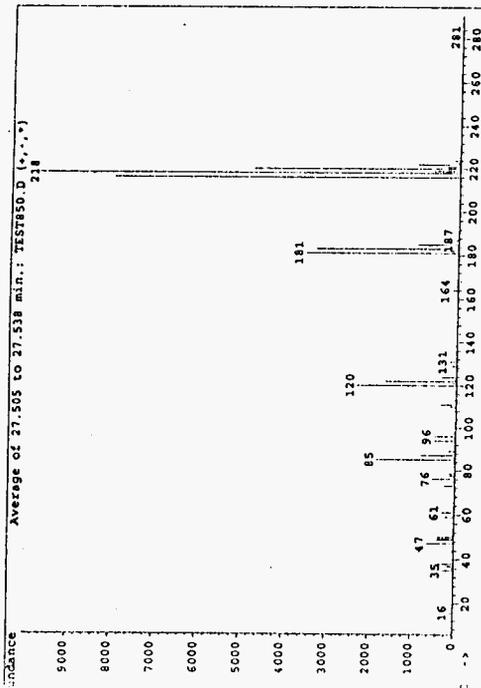
Pic n° 25: $C_xCl_yO_z$



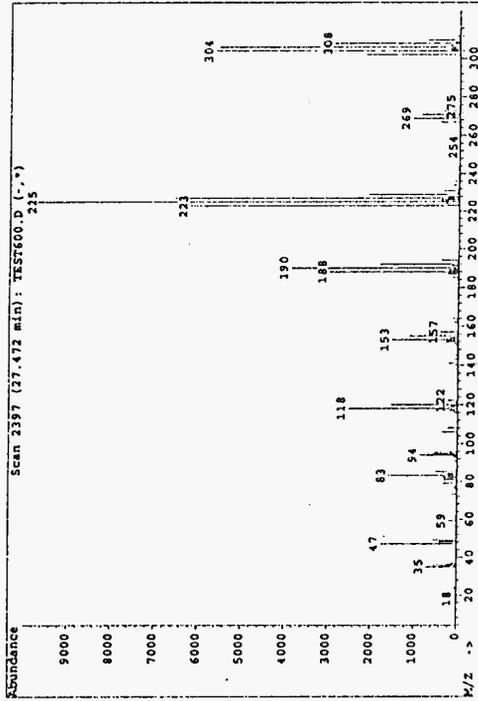
Pic n° 26: C_4Cl_6O ?



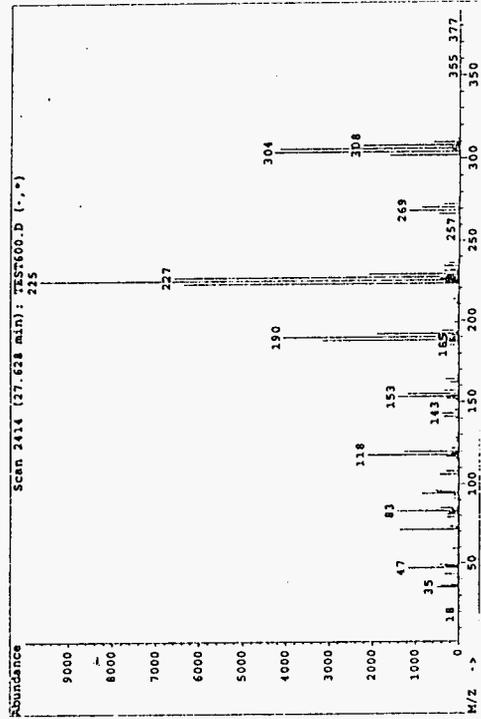
Pic n° 27: $C_4Cl_4N_2$ Tetrachloropyrimidine



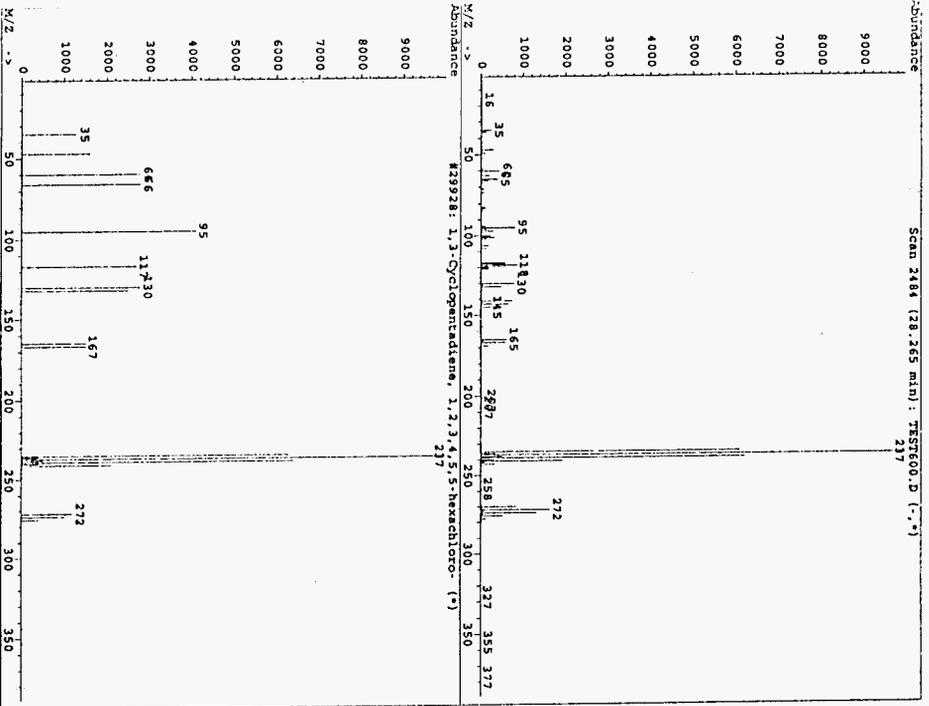
Pic n° 28: $C_4Cl_4N_2$ Tetrachloropyrimidine
(isomère)



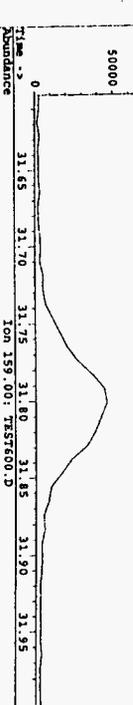
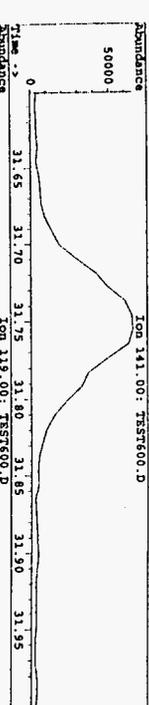
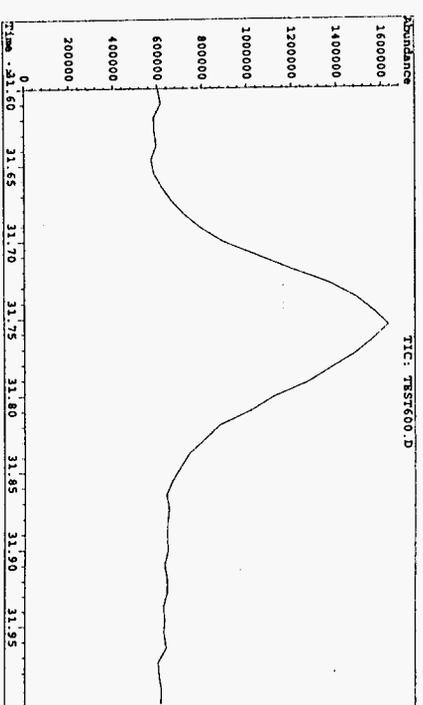
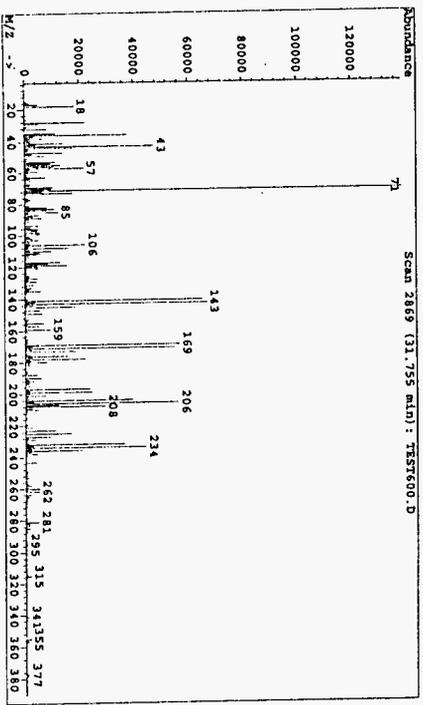
Pic n° 29: $C_5Cl_6O_2$?



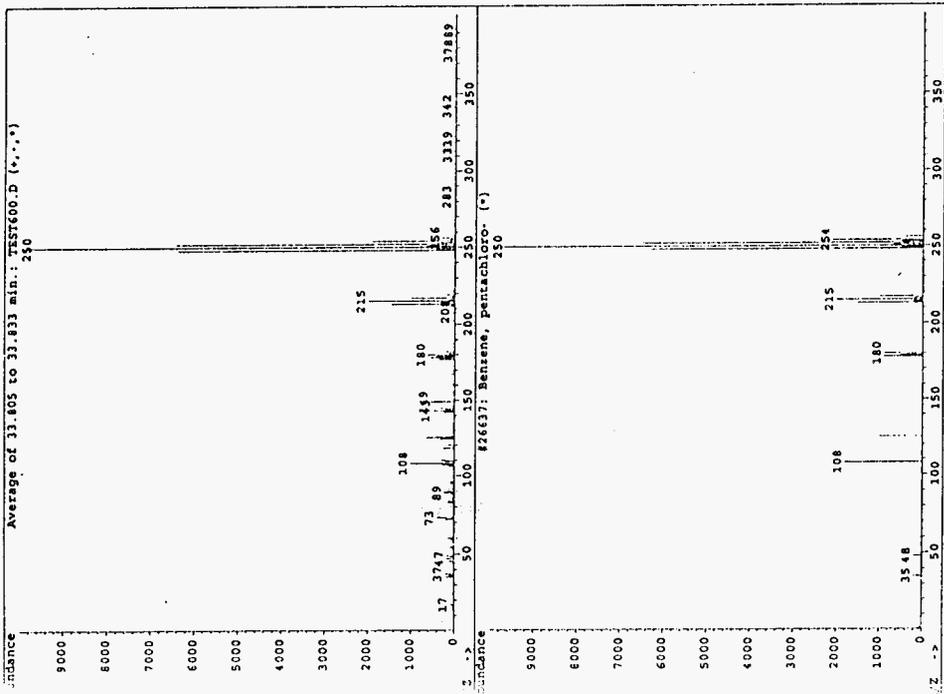
Pic n° 30: $C_5Cl_6O_2$?



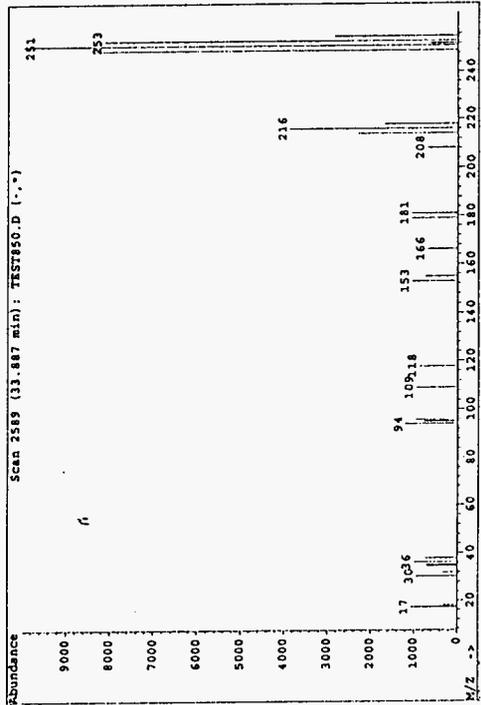
Pic n° 31: C_5Cl_6 Hexachlorocyclopentadiène



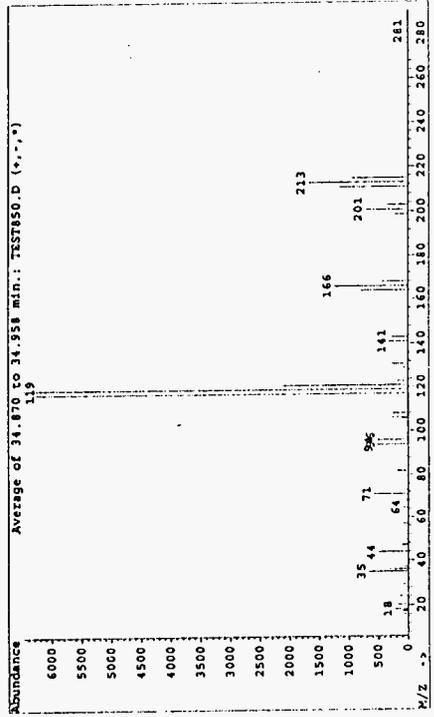
Pic n° 32: mélange de 2 produits



Pic n° 33: $C_6HCl_5 \cdot$ Pentachlorobenzène

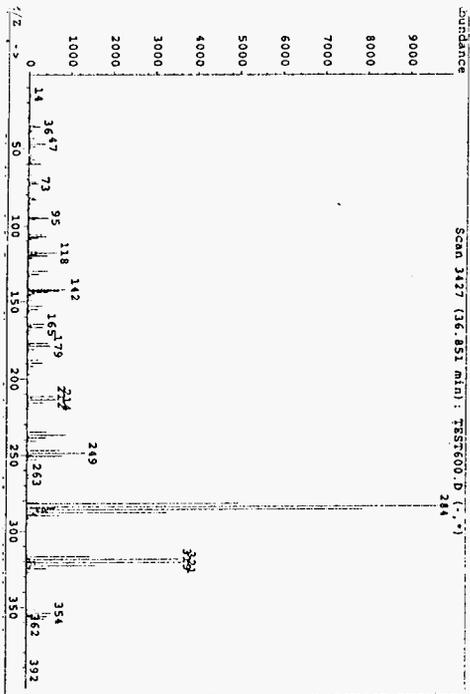


Pic n° 34: $C_5Cl_5N \cdot$ Pentachloropyridine

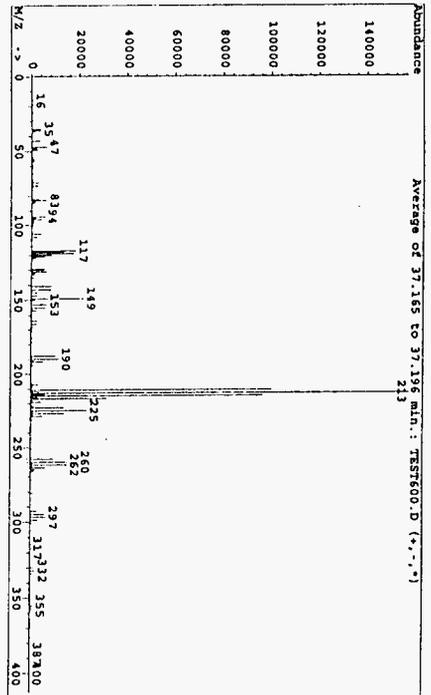


Pic n° 35: C_xCl_y

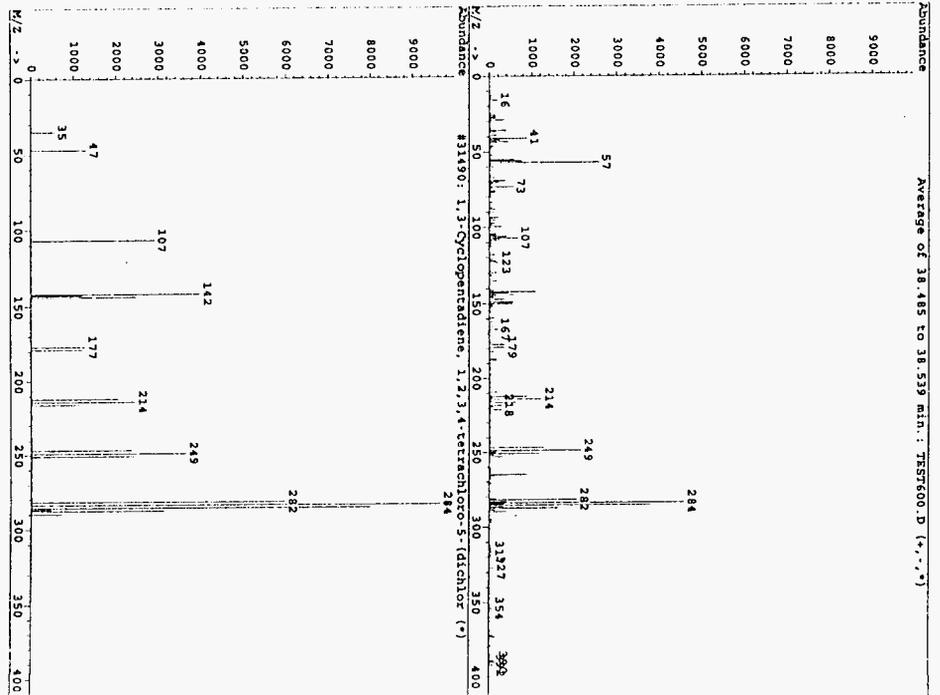
Pic n° 36: C₄Cl₄

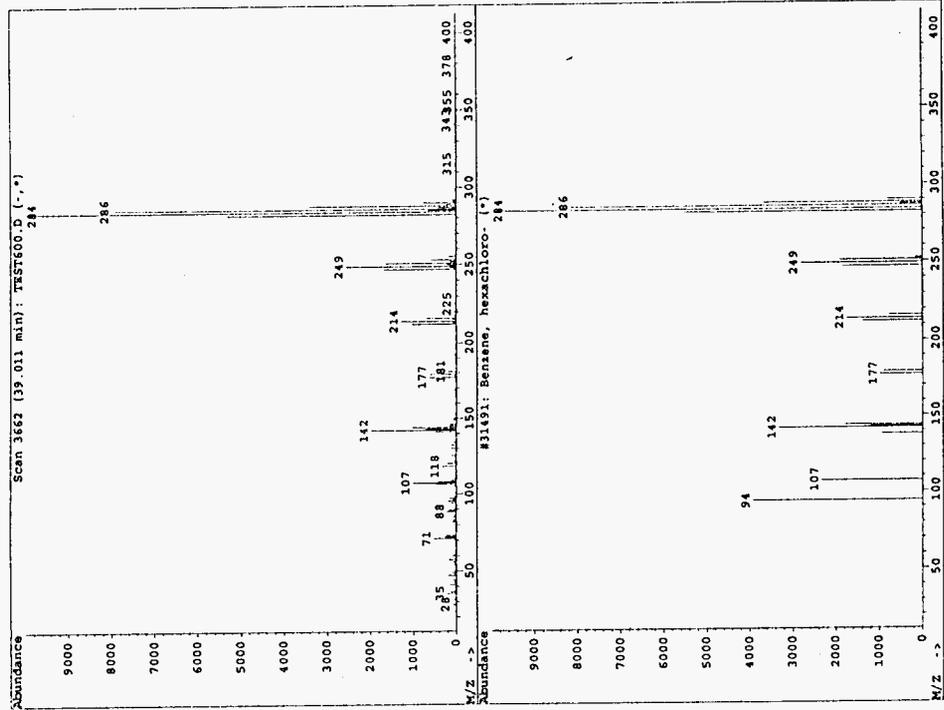


Pic n° 37: C₄Cl₈ octachloro 1 butène ?

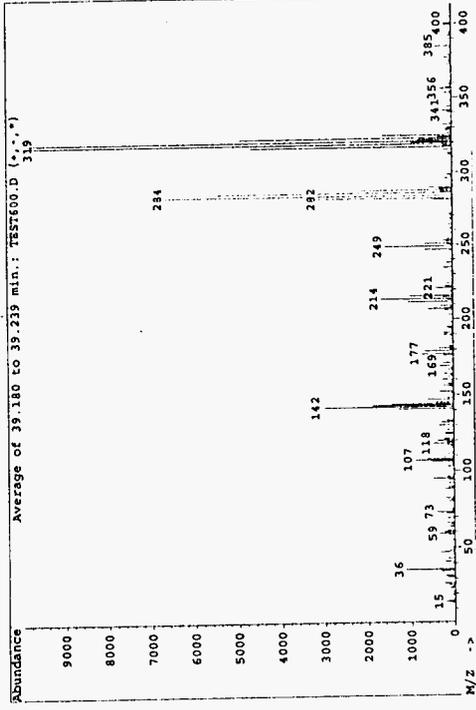


Pic n° 38: C₆Cl₆ 5, dichlorométhylène tétrachloro 1, cyclopentadiène

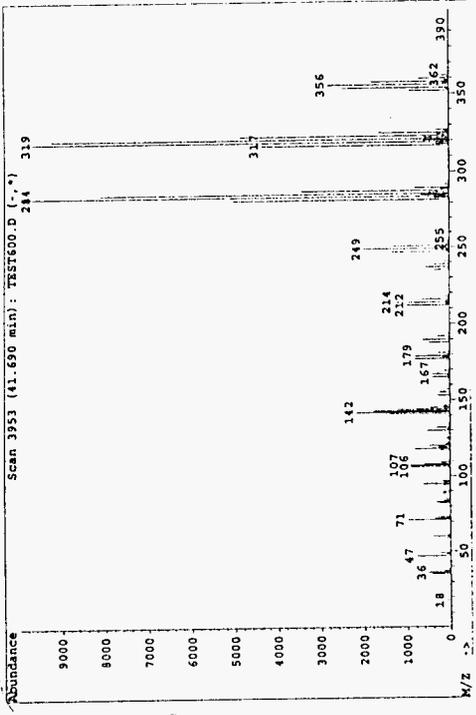




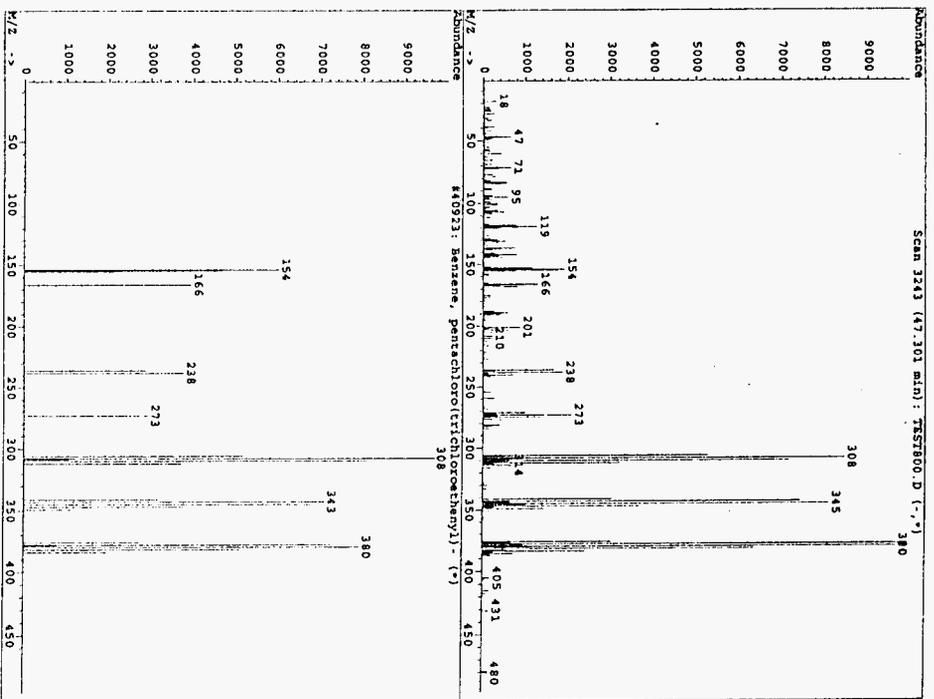
Pic n° 39: C_6Cl_6 hexachlorobenzène



Pic n° 40: C_xCl_z



Pic n° 41: $C_6Cl_8?$



Pic n° 42: C_8Cl_8 octachlorostyrène

PARTIE C

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

DEGRADATION THERMIQUE OXYDANTE DES COMPOSES

ORGANOCHLORES LIQUIDES

Partie C : Etude bibliographique - Dégradation thermique oxydante des composés organochlorés liquides

Introduction	p. 82
1. Origines naturelles et anthropogéniques des composés chlorés	p. 82
2. Impacts de leur émission sur l'environnement et la santé des hommes	p. 82
3. Problèmes posés par l'élimination des composés organochlorés	p. 83
II. Combustion des composés organochlorés	p. 83
1. Caractéristiques de combustion	p. 83
2. Equations stoechiométriques	p. 84
3. Abaissement de la teneur en dichlore	p. 85
III. Normes	p. 85
IV. Les différents types d'incinérateurs	p. 86
V. Etudes réalisées sur des installations "industrielles"	p. 87
VI. Etudes réalisées en laboratoire	p. 87
1. Systèmes sans flamme	p. 87
a. Critères d'incinérabilité	p. 88
b. Etude des processus de dégradation	p. 90
2. Systèmes avec flamme	p. 91
a. Travaux de recherche de Senkan et coll.	p. 92
b. Travaux de recherche de Cundy et coll.	p. 96
c. Travaux de recherche de Puri et coll.	p. 98
d. travaux de recherche de Bozzelli et coll.	p. 98
Conclusion	p. 98
Références	p. 99

I. INTRODUCTION

1. Origines naturelles et anthropogéniques des composés chlorés

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

- monomères dans l'industrie des plastiques,
- solvants (trichloréthylène C_2HCl_3 , perchloréthylène C_2Cl_4 , chlorure de méthylène CH_2Cl_2 , chlorobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, pour ne citer que les principaux)
- pesticides (hexachlorocyclo hexane $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ et autres dérivés)
- intermédiaires de synthèse entrant dans de nombreux processus industriels.

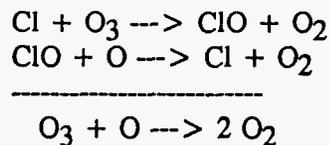
Quant aux chlorofluorocarbones (CFC) et aux halons, ils représentent une classe minoritaire des composés halogénés. Leur cas doit être cependant examiné car leur utilisation pose de sérieux problèmes liés à l'environnement. Les CFC sont utilisés largement comme agent de propulsion, de gonflement, de réfrigération et même comme solvants. Les halons sont utilisés pour leurs propriétés ignifugeantes.

Certains organohalogénés peuvent également être libérés dans l'atmosphère de façon accidentelle, ou à la suite de mauvaises conditions de traitement, essentiellement lors des opérations d'incinération de déchets divers.

A côté de propriétés intéressantes qui ont été à l'origine du développement important de ces produits, de nombreux organochlorés se sont révélés dangereux tant pour la santé des êtres vivants que pour l'équilibre de notre système écologique.

2. Impacts de leur émission sur l'environnement et la santé des hommes

Si la stabilité chimique des organo chlorés constitue un atout pour l'industrie, elle peut avoir de graves conséquences pour notre environnement. Ainsi, grâce à leur longue durée de vie dans la troposphère, ils peuvent atteindre la stratosphère où la libération d'atomes de chlore, par photolyse UV, peut contribuer à la destruction de l'ozone (Molina, Rowland, 1974 et Stolarski, Cicerone, 1974) selon le cycle suivant :



Les composés impliqués dans ces phénomènes sont ceux dont la vitesse de réaction avec OH (principal agent de destruction des produits émis dans la troposphère) est faible. Ce sont essentiellement les CFC et halons ainsi que C Cl_4 , composé intermédiaire pour la fabrication des CFC, et le trichloroéthane $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$.

Le phosgène, COCl_2 est susceptible également d'agir comme un intermédiaire réactif dans la troposphère (Bachmann, Polzer, 1989).

Certains composés halogénés engendrent une pollution au niveau du sol. Là encore leur grande stabilité est à mettre en cause. Les pesticides entrent pour une bonne part dans cette catégorie. Dans des zones résidentielles, on a pu trouver jusqu'à 1 g de produit organochloré par kg de terre (De Leer et coll., 1986) et des produits de décomposition de pesticides ont été rencontrés dans la fumée de cigarette (Lubkowski et coll. 1989). Des accidents survenus sur des transformateurs (explosions, arcs électriques, vaporisation thermique) ont été sources d'émission de dioxines qui, en s'accumulant dans le sol sont venues enrichir la chaîne alimentaire en hydrocarbures polychlorés. S'y accumulent aussi les cendres volantes émises lors de la combustion du charbon sur lesquelles on a pu également mettre en évidence des dioxines. Un risque de contamination de l'eau peut se produire aussi près des usines, comme par exemple les papeteries qui rejettent des phénols polychlorés (Paasivirta, 1988 et Erickson et coll. 1989). Cette pollution au niveau du sol peut avoir, par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire, des conséquences néfastes sur la santé humaine. Des effets plus directs sont également possibles (inhalation, contact). L'explosion de SEVESO en 1976, a largement mis en évidence le danger physiologique de certains produits halogénés. La plupart d'entre eux sont irritants, toxiques et corrosifs ($\text{COCl}_2, \text{Cl}_2 \dots$), et certains peuvent être suspectés de propriétés cancérogènes.

3. Problèmes posés par l'élimination des composés organochlorés

Le nombre important de composés chlorés utilisés chaque jour dans notre société industrielle implique une accumulation également importante de produits plus ou moins toxiques, qui, une fois leur rôle rempli, deviendront des déchets que l'on devra éliminer, les dépôts dans des décharges ou dans les mers étant intolérables. Des techniques chimiques et thermiques ont été proposées. Sur le plan des traitements chimiques, on peut citer par exemple la déchloruration des dioxines avec un réactif à base de polyéthylène glycol (Tiernan et coll., 1989), le traitement par du sodium dispersé (procédé DEGUSSA, applicable aux solutions peu concentrées en produit chloré) (L'actualité Chimique 1989). Les destructions thermiques, qui sont les plus nombreuses, ont pour but de transformer la molécule initiale en d'autres molécules non toxiques. Il s'agit de la pyrolyse, de l'hydrogénolyse et de l'oxydation de haute température (ou incinération).

II COMBUSTION DES COMPOSES ORGANOCHLORES

Les composés organochlorés sont classés parmi les composés difficiles à incinérer.

1. Caractéristiques de combustion

Par rapport aux composés hydrocarbonés, la combustion des organochlorés présente des problèmes liés directement à la présence des atomes de chlore. D'une part, ils brûlent mal et semblent favoriser la formation de suies. Leurs propriétés inhibitrices sur les flammes ont d'ailleurs été mises à profit pour la mise en oeuvre d'agents ignifugeants. Ils ont des chaleurs de combustion faibles, et ce, d'autant plus que la teneur en chlore de la molécule est élevée (Santolero, 1973 et Caramelle, Brault, Chevalier, 1978). A titre indicatif, on a rassemblé les chaleurs de combustion des dérivés méthaniques dans le tableau suivant (Cudahy, Troxler, Zink, 1984) :

Composés	CH_4	$\text{CH}_3 \text{Cl}$	$\text{CH}_2 \text{Cl}_2$	CHCl_3	CCl_4
Hc kj/g	55,40	13,56	7,10	3,13	1,00

Leur vitesse de combustion est également diminuée quand le nombre de Cl dans la molécule croît (Van Dell, Shadoff, 1984)

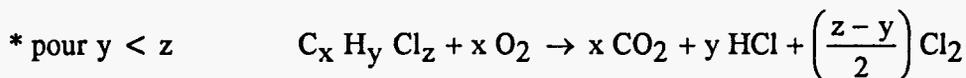
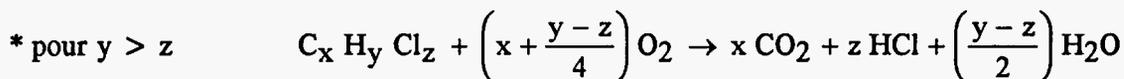
Composés	CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	CCl ₃ -CH ₃	C ₆ H ₆	0-C ₆ H ₄ Cl ₂	1,2,4 C ₆ H ₃ Cl ₃
Vc relative	1500	844	60	12,6	10,9

D'autre part, les produits libérés au cours de la combustion, HCl et Cl₂ notamment, sont extrêmement corrosifs en milieu humide. Ils doivent être neutralisés avant de pouvoir s'échapper dans l'atmosphère. Le phosgène, produit toxique et potentiellement dangereux pour la couche d'ozone, est retrouvé dans les effluents de combustion de nombreux composés chlorés tels que CH₂Cl₂, CHCl₃, CH₃CCl₃ ou C₂Cl₄ (Bachmann, Polzer, 1989). Certains produits intermédiaires de combustion sont plus stables que le produit initial, et peuvent présenter un caractère de toxicité important. C'est le cas par exemple de l'hexachlorobenzène, de l'hexachlorobutadiène et autres dérivés polychlorés retrouvés dans les produits de combustion de produits halogénés. C'est le cas également des dioxines trouvés dans les effluents de combustion de composés aromatiques halogénés et même de nombreux composés organiques naturels comme le bois ou le charbon (Pollution Atmosphérique, 1990). Ces composés sont très difficiles à détruire, les dioxines et les furanes ne sont pas détruits par les incinérateurs conventionnels.

La présence de CO, composé toxique, est aussi à surveiller, d'autant plus que l'on sait que HCl et Cl₂ vont inhiber son oxydation en CO₂ (Chang, Karra, Senkan, 1987).

2. Equations stoechiométriques

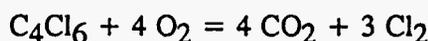
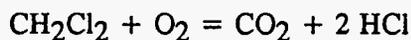
L'incinération est une oxydation complète de produits combustibles en CO₂ et H₂O. Pour être correctement réalisée, toute incinération devra respecter les conditions optimales de température, de temps de séjour des réactifs dans la zone portée à haute température, et de turbulence afin d'optimiser l'homogénéisation et les transferts de chaleur. (règle des trois T). Dans le cas des composés organochlorés, les équations stoechiométriques de combustion sont les suivantes :



Les quantités respectives de HCl et Cl₂ sont régies par l'équilibre de DEACON



En ce qui concerne les produits retenus pour cette étude, on a les équations suivantes :



3. Abaissement de la teneur en dichlore

On dispose de plusieurs moyens pour éviter la formation de dichlore. L'adjonction d'un fuel auxiliaire nous ramène au cas où $y > z$. Un fuel hydrocarboné permettra l'enrichissement du milieu en hydrogène et vapeur d'eau (Caramelle, Brault, Chevalier, 1978). C.P. Koshland et coll (1993) ont injecté divers fuels (méthane, éthane et oxyde de carbone) dans la zone de post-flamme du mélange propane/air chlorure de méthyle. La destruction de CH_3Cl et des composés intermédiaires s'en trouve facilitée. Les auteurs attribuent cet effet à l'accroissement de la concentration des radicaux dans le milieu réactionnel. L'addition de CO lors de la combustion de CH_3Cl et $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ (Lyon, 1990) peut multiplier d'un facteur 10 000 les vitesses de destruction de ces composés. L'effet est également attribué à la croissance de la concentration des radicaux propagateurs de chaîne ; l'apport de chaleur du à l'oxydation de CO (réaction exothermique) est considéré comme négligeable.

La formation du dichlore peut également être diminuée en déplaçant l'équilibre de DEACON dans le sens -1, ce qui sera obtenu en augmentant la température, la teneur en eau du milieu, et/ou en utilisant un excès d'air (qui aura aussi pour effet de diminuer la formation des oxydes d'azote).

L'eau peut jouer aussi un autre rôle. Van Grondelle (1980) signale que l'addition de vapeur d'eau augmente la vitesse de combustion de divers composés halogénés. De plus, en tant que source d'hydrogène l'eau peut favoriser la conversion des organochlorés en HCl, par exemple conversion du chloroforme (Chuang, Bozzelli, 1986) ou conversion du tétrachlorure de carbone (Barat, Bozzelli, 1989).

III. NORMES

Compte tenu de l'importance de ces sources de pollution, la législation impose des normes. En ce qui concerne l'incinération de déchets industriels les prescriptions maximales suivantes sont habituellement requises, pour 7% de CO_2 dans les fumées (Leroy 1990, Leygonie, 1991, Directive CEE, 1993) :

- poussières 10 mg/Nm^3
- métaux lourds 05 mg/Nm^3
- acide chlorhydrique (10 ppm)
- phosgène 1 mg/m^3 (0,24 ppm)
- chlore 5 mg/m^3 (1,71 ppm)
- chlorure de vinyle 5 mg/m^3 (1,9 ppm)

En ce qui concerne les imbrûlés organiques, la réglementation aux USA impose des rendements de destruction allant de 99,99 à 99,9999% pour les résidus hautement toxiques comme les PCB (dioxines). La très grande variété de produits intermédiaires formés au cours de la combustion pose donc le problème de leur identification, d'autant plus que certains, très toxiques, peuvent être formés en quantités infimes. Compte tenu de la sensibilité de détection des appareils de mesure utilisés, on pourra mettre en évidence, dans les effluents d'incinérateur, des centaines, voire des milliers de produits intermédiaires (Lee, 1987).

La circulaire du 21 mars 1983 précise les conditions dans lesquelles doit s'effectuer la combustion :

2 s à 750°C pour les déchets usuels

2 s à 900°C pour les chlorés simples

En ce qui concerne l'exposition des personnels sur leurs lieux de travail, des normes concernant une multitude de produits ont été établies. Certains produits que nous avons pu rencontrés lors de la réalisation du programme expérimental, ont plus spécialement retenu notre attention. Les normes s'y rapportant sont reportées ci-dessous :

Produits	OSHA's PEL	NIOSH's REL	ACGIH's TLV
CO	TWA 50 ppm	TWA 35 ppm	TWA 50 ppm
CO ₂	TWA 5000 ppm	TWA 10000 ppm	TWA 5000 ppm
HCl	CL 5 ppm		CL 5 ppm
Cl ₂	TWA 0.5 ppm	CL 0.5 ppm/15 min	CL 5 ppm
COCl ₂	TWA 0.1 ppm	TWA 0.1 ppm	TWA 0.1 ppm
CCl ₄	TWA 2 ppm	CL 2 ppm/60 min	TWA 5 ppm
C ₂ Cl ₄	TWA 25 ppm		TWA 50 ppm
C ₂ Cl ₆	TWA 1 ppm		TWA 1 ppm
C ₄ Cl ₆	TWA 0.02 ppm		TWA 0.02 ppm
C ₅ Cl ₆	TWA 0.01 ppm		TWA 0.01 ppm
C ₆ Cl ₆			TWA 0.002 ppm

OSHA's PEL : Occupational Safety and Health Administration's Permissible Exposure Level
 NIOSH's REL : National Institute for Occupational Safety and Health's Recommended Expos
 ACGIH's TLV : American Conference of Governmental Industrial Hygienists' Threshold Limit
 TWA : Time Weight Average
 CL : Ceiling Concentrations
 (Lewis, 1992)

IV. LES DIFFERENTS TYPES D'INCINERATEURS

Alors qu'au niveau laboratoire la destruction peut se faire soit dans une flamme, soit dans un système sans flamme, au niveau industriel, on rencontre essentiellement des systèmes avec brûleur.

L'état physique du produit détermine le type d'incinérateur à utiliser. Ceux-ci sont en général constitués de deux chambres : une où l'on réalise un prétraitement thermique (préchauffage) et une autre où se déroule la combustion.

Il existe quatre grands types d'incinérateurs (Oppelt, 1987) :

- * les incinérateurs à injection de liquide : les liquides sont mélangés à l'air puis pompés vers la chambre de combustion au travers des brûleurs.
- * les incinérateurs rotatifs pour la destruction de solides, boues et liquides.
- * les incinérateurs à lit fixe, généralement de petite taille et de coûts d'utilisation relativement faibles.
- * les incinérateurs à lit fluidisé utilisés pour des matériaux solides divisés.

A la sortie de la post combustion, on trouvera bien sûr des systèmes de refroidissement des gaz, diverses unités de lavage et de neutralisation, ainsi que des systèmes de filtration.

V. ETUDES REALISEES SUR DES INSTALLATIONS "INDUSTRIELLES"

Parmi celle-ci, citons les travaux de Ross, Whitmore, Carnes (1984) sur la destruction de l'hexachlorobenzène dans un four tournant chauffé par une flamme de propane, ceux de Waterland (1984) sur l'incinération dans un four avec brûleur de mélanges composés chlorés et non chlorés, et ceux de Linak et coll. (1987) sur l'incinération dans un four tournant de mélanges de composés liquides chlorés et non chlorés déposés sur un support absorbant, ou de composés solides polymériques.

Une polémique a été engagée sur le rôle éventuel du PVC dans la formation de dioxines lors de l'incinération d'ordures ménagères. Ce polymère est en effet présent dans une grande quantité d'emballages trouvés dans les ordures ménagères. Bien que des essais en laboratoire aient laissé supposer le rôle précurseur du PVC, les mesures effectuées dans des usines d'incinération n'ont pas permis d'établir ce lien. A l'heure actuelle, il reste établi qu'aucune étude effectuée soit en laboratoire, soit dans des usines d'incinération n'a permis d'établir la moindre relation entre la présence du PVC et la teneur en dioxines observée dans les gaz et les cendres (Karaseck et coll. 1983).

VI. ETUDES REALISEES EN LABORATOIRE

On distingue les études réalisées sur les systèmes sans flamme et celles réalisées sur des systèmes avec flamme.

1. Systèmes sans flamme

Les études entreprises visent essentiellement deux objectifs : d'une part la détermination des caractéristiques d'incinérabilité, et ce, en vue de la prédiction du comportement des composés considérés dans un système en vraie grandeur (incinérateur) et d'autre part la connaissance des processus de dégradation et de la nature des produits formés, et l'établissement de mécanismes réactionnels.

a. Critères d'incinérabilité

Les difficultés rencontrées lors de l'incinération de certains déchets ont mis en évidence la nécessité d'avoir accès à des paramètres qui seraient représentatifs de la facilité de destruction de tel ou tel composé. C'est pour cela qu'ont été proposés des critères d'incinérabilité.

L'article de Dellinger, Graham, Tirey (1986) présente l'ensemble des six critères souvent rencontrés. Sans entrer dans le détail, nous présenterons simplement dans le tableau ci-dessus le classement de quelques composés selon ces critères. Le rang 1 correspond à la plus grande stabilité.

Produits	Hc	AIT	TFKM	EFFM	IDT	T ₉₉ (2)	TSHi O ₂	TSLo O ₂
Tetrachlorure de carbone	1					7	8	13
Chloroforme	3		5			11	16	16
Chlorobenzène	17	3	1	3	5	10	6	4
Dichlorobenzène	15	2		2		8	4	3
1.2 dichloroéthane	10	13	8	6	6		24	24
Hexachlorobutadiène	12		7				18	7
Chlorure de méthyle	5	4	4		1		13	14
Chlorure de méthylène	4	1					14	15
Phosgène							12	12
Tetrachloroéthylène	6					2	2	5
Trichlorobenzène	14		1				3	2
Trichloroéthylène	7	14				4	7	6

ΔH_c : chaleur de combustion ;

AIT : "Autoignition Temperature", température d'auto-inflammation ;

TFMK : "Theoretical Flame Mode Kinetic", basé sur l'estimation et l'extrapolation de données de réactions élémentaires déterminées à $T < 500^\circ\text{C}$;

EFFM : "Experimental Flame Failure Mode" basé sur la détermination expérimentale de l'efficacité de destruction du produit étudié dans une flamme mise en oeuvre en laboratoire ;

IDT : "Ignition Delay Time", délai d'inflammation ;

TSHiO₂ : "Thermal stability in O₂ rich environment", stabilité thermique en atmosphère riche en O₂ ;

TSLoO₂ : "Thermal stability in O₂ low environment", stabilité thermique en atmosphère pauvre en O₂ ;

T₉₉ (2) : Température requise pour 99% de destruction, avec un temps de résidence de 2 s dans un flux d'air.

Ce dernier critère, $T_{99} (2)$, peut être défini à partir de constantes cinétiques. En admettant une cinétique d'ordre 1, la constante de vitesse, ($k = \ln (C/C_0)/t$, C et C_0 étant les concentrations du réactif minoritaire aux temps t et 0), est estimée à partir de la loi empirique d'ARRHENIUS. Pour un taux de réaction de 99% et un temps de séjour de 2 s, on détermine alors :

$$T_{99} (2) = \frac{-E_a}{\ln (2,3/A) R}$$

A : facteur de fréquence en s^{-1}

E_a : énergie d'activation

R : constante des gaz parfaits

Dans le tableau suivant sont reportées les valeurs expérimentales et calculées de ce paramètre pour quelques composés (Dellinger et coll. 1984).

Produits	$T_{99} (2)$ exper. (°C)	$T_{99} (2)$ calc. (°C)	$\log A$ A en s^{-1}	E_a kj/mol.
Tetrachloréthylène	850	900	6,41	137,9
Hexachlorobenzène	820	850	8,38	171,4
Dichlorométhane	770	810	12,8	259,2
Hexachlorobutadiène	750	770	12,0	229,9
Hexachloroéthane	600	650	7,31	125,4
Chloroforme	590	610	12,5	204,8

Ce critère, déterminé dans des conditions expérimentales bien définies ("Thermal Decomposition Unit Gas Chromatographic system", mis au point par les chercheurs de l'Institut de Recherche de l'Université de Dayton) est influencé par la présence des composés traités en même temps et par la concentration en O_2 du milieu réactionnel. Par exemple, dans des conditions expérimentales différentes, on obtiendra les valeurs reportées dans le tableau.

Produits	ΔH_c kj/g	$T_{99} (2)$ dans un mélange (°C)			$T_{99} (2)$ pour le composé pur (°C)	
		$\phi = 0,06$	$\phi = 1$	pyrolyse	$\phi = 1$	$\phi \ll 1$
CCl_4	1,00	670	680	680	750	750
C_2HCl_3	7,27	730	780	920	800	780
C_6H_5Cl	27,59	730	800	> 1000	900	700

mélange : 2,5% du produit dans un mélange ayant la composition élémentaire suivante :
84,6% C ; 8% H ; 6,6% Cl ; 0,8% F.

$$\phi : \text{richesse ou rapport d'équivalence} = \left(\frac{\text{combustible}}{\text{comburant}} \right)_{\text{vrai}} / \left(\frac{\text{combustible}}{\text{comburant}} \right)_{\text{stoechio.}}$$

Dans des conditions expérimentales proches de celles rencontrées dans un incinérateur (milieu pauvre en O_2 , $\phi = 3$, et rapport C : H : Cl = 3 : 3 : 1) les valeurs suivantes ont été relevées (Graham, Hall, Dellinger, 1984).

Produits	T ₉₉ (2) (°C)	ΔH c kj/g	Rang
Tétrachloroéthylène	890	4,97	36
Hexachlorobenzène	935	7,48	31-33
Dichlorométhane	815	7,10	65-66
Hexachlorobutadiène	765	8,86	92-97
Hexachloroéthane	580	1,92	202-203
Chloroforme	625	3,13	158-161
Tétrachlorométhane	645	1,00	148-153

A chaque composé est attribué un rang dont la valeur est d'autant plus faible que le produit est plus stable thermiquement. Selon Taylor, Dellinger, Lee (1990), l'échelle d'incinérabilité est divisible en 3 parties, chacune étant définie par le mécanisme prédominant de la décomposition du produit. La première famille, qui inclue les composés les plus stables (rang 1 à 77) est caractérisée par des processus bimoléculaires. Dans la seconde famille (rang 78 à 125), on a à la fois des processus bimoléculaires et unimoléculaires. Dans la dernière famille (rang > 125) ce sont les processus unimoléculaires qui prédominent.

Les résultats d'analyses statistiques effectuées sur un ensemble de 10 systèmes d'incinération (pilote ou grandeur réelle) montrent que c'est le critère basé sur la mesure faite à partir de mélanges, dans un milieu pauvre en oxygène, qui rend mieux compte de la stabilité thermique d'un composé donné lorsqu'il est incinéré (Dellinger, Graham, Tirey, 1986).

b. Etude des processus de dégradation

Margossian et coll. (1971, 1972) ont publié les résultats d'une étude concernant la dégradation thermique dans l'air de solvants chlorés industriels, le trichloréthylène, le trichloro, 1-1-1 éthane et le tétrachloroéthylène. Les auteurs font le point sur la nature des produits formés et leur distribution dans les effluents de combustion dans une gamme de température comprise entre 300 et 1100° C. L'hexachlorobutadiène et l'hexachlorobenzène sont retrouvés dans les effluents de combustion du trichloréthylène.

Caramelle, Brault, Chevalier (1978) ont publié un rapport concernant l'épuration par traitement thermique d'atmosphères chargées de vapeurs de solvants chlorés. De nombreux produits chlorés ont été étudiés : monochlorés et polychlorés saturés, éthyléniques et aromatiques. Les auteurs déterminent des zones de température d'apparition et de disparition des produits de combustion majoritaires (CO, CO₂, COCl₂, HCl et Cl₂) et vérifient l'application de la loi empirique d'Arrhénius pour ces produits. Les organochlorés en C₂ et C₃ ayant encore des atomes d'hydrogène subissent tout d'abord une déshydrochlorination puis une oxydation. Pour certains composés difficilement oxydables (faible PCI) un apport de chaleur s'avère nécessaire ; il est réalisé par addition de fioul ce qui a aussi pour effet d'enrichir le milieu réactionnel en hydrogène et vapeur d'eau. L'eau joue un rôle particulier puisqu'elle permet la transformation de Cl₂ en HCl, et favorise l'élimination de COCl₂ par réaction d'hydrolyse.

Dellinger, Graham, Tirey (1986) et Dellinger et coll. (1984) ont montré que les profils de décomposition des produits diffèrent selon qu'ils sont traités seuls ou en mélange avec d'autres. Une concentration faible d'oxygène dans le milieu réactionnel rend la destruction plus difficile et augmente la complexité des produits de réaction.

La dégradation thermique du tétrachloroéthylène a été comparé à celle de l'éthylène. Les rendements en oléfines et aromatiques perchlorés sont similaires à ceux des espèces non chlorés obtenus à partir de l'éthylène (Tirey et coll. 1990). Lors de la pyrolyse de CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 , il est montré que la recombinaison des radicaux chlorés à un atome de carbone est une voie importante pour la formation des oléfines chlorées. Les aromatiques perchlorés représentent environ 1 % des produits de décomposition de CHCl_3 et CCl_4 (Taylor, Dellinger, Tirey 1991).

Young, Voorhees (1989) confirment le rôle important de la concentration en oxygène sur la décomposition du dichlorobenzène, ainsi que celui de la température. Par contre, la variation du temps de résidence a un effet plus faible sur la distribution des produits de réaction.

Ho, Barat, Bozzelli (1992) ont étudié l'influence du chlorure d'hydrogène et de composés organochlorés sur la conversion de CO en CO_2 . Lors de la dégradation thermique du mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ ils ont montré que la réaction $\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$ est la principale source de la perte des radicaux OH, ce qui a pour effet d'atténuer le rôle de la réaction $\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ dans la conversion de CO en CO_2 .

Chuang, Bozzelli (1986) et Barat, Bozzelli (1989) se sont également intéressés à la conversion des organochlorés en HCl en milieu réducteur avec H_2 , ou en milieu oxydant-réducteur avec H_2O . Ces processus peuvent représenter une alternative à l'oxydation puisqu'ils transforment les composés halogénés en produits non toxiques. Au moins 85 % du chlore contenu dans la molécule initiale (CHCl_3 , C_2HCl_3 et C_6HCl_5) est converti en molécule stable HCl. L'arrachement de Cl par l'hydrogène est thermodynamiquement favorisé.

Le chlorofome a été choisi comme molécule modèle des systèmes organochlorés à taux Cl/H élevé pour une étude de décomposition dans un environnement oxydant ou non oxydant (Won, Bozzelli 1990). Une augmentation de la concentration en O_2 accélère la disparition de CHCl_3 . Les produits majoritairement formés sont C_2Cl_4 , CH_2CCl_2 , C_2HCl_3 , CO et CO_2 , dans un domaine étendu de température. L'accélération de la disparition de CHCl_3 est attribuée en partie à la réaction bi-moléculaire $\text{O}_2 + \text{CHCl}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CCl}_3$ qui s'ajoute à la réaction unimoléculaire de décomposition du chloroforme. Un effet accélérateur de l'oxygène sur la vitesse de disparition est également observé lors de la réaction d'oxydation du chlorobenzène.

2. Systèmes avec flamme

Alors que la combustion des hydrocarbures tels que CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} ,... a fait et fait encore à l'heure actuelle l'objet d'un nombre important de travaux de recherche, les travaux fondamentaux sur l'incinération de déchets toxiques, polluants pour l'environnement, et en particulier sur les solvants industriels organohalogénés, sont relativement récents. A cause de la complexité des phénomènes chimiques intervenant dans ces processus de combustion, les études réalisées en laboratoire sont menées essentiellement sur des chlorohydrocarbures "simples". L'établissement de mécanismes réactionnels dans ces cas "simples" permet ensuite de mieux appréhender les systèmes plus complexes.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la destruction, en présence de flamme, des composés qui constituent la famille des chlorométhanés. L'étude bibliographique nous a montré, que les composés organochlorés dont la dégradation a été la plus étudiée, dans les flammes et en absence de flamme (incinération dans les fours), sont les chlorométhanés tels que CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 .

Bien que quelques études aient été réalisées antérieurement sur l'influence de composés halogénés dans des flammes (Biordi et col., 1974; Fristrom et Van Tiggelen, 1978), on constate que, jusqu'à présent, un nombre relativement restreint d'études expérimentales ont été mises en oeuvre pour étudier de façon détaillée les flammes de chlorohydrocarbures, tant du point de vue expérimental que de la modélisation.

Senkan et ses collaborateurs (1983-1993) ont été les premiers à s'intéresser et à mener des études expérimentales détaillées de flammes plates, laminaires, de prémélange chlorohydrocarbure/hydrocarbure/air. A notre connaissance, ils sont les seuls à avoir entrepris une étude systématique détaillée de ces organochlorés dans des flammes de prémélanges $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{CHCl}_3/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{CCl}_4/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et à avoir étudié la combustion de chlorohydrocarbures en C2 dans des flammes, notamment celles de mélanges $\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$. Toutes ces études ont conduit à la mise au point de schémas cinétiques capables de décrire de façon satisfaisante l'évolution des espèces majoritaires stables dans des flammes $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et $\text{C}_2\text{HCl}_3/\text{O}_2/\text{Ar}$ stabilisées à pression atmosphérique.

Les principaux travaux de Cundy et col. (1984-1993) ont porté sur les mêmes composés (à l'exception des mélanges de trichlorométhane).

Le groupe de recherche de Puri et col. (1993) s'est principalement intéressé aux problèmes de modélisation et notamment au rôle joué par le monochlorométhane sur les vitesses de combustion de mélanges $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Air}$.

Nous présentons également les travaux de Bozzelli et col. (1991-1993) qui ont porté sur la dégradation thermique de mélanges $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ dans un four d'incinération en absence de flamme. Un grand nombre de données thermodynamiques et cinétiques ont été calculées et peuvent servir de référence lors de la mise au point d'un modèle chimique complexe.

a. Travaux de recherche de Senkan et coll.

Senkan, Robinson et Gupta (1983) ont examiné, dans des flammes, les limites de formation des suies de dérivés chlorés du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et du chlorobenzène en fonction de la richesse critique (Φ_c) de mélanges et du rapport critique nombre d'atomes d'oxygène / nombre d'atomes de carbone $(\text{O}/\text{C})_c$, paramètres qui correspondent respectivement à la richesse et au rapport O/C à atteindre pour observer la formation de suies. L'augmentation de la quantité de chlorohydrocarbure introduite dans une flamme favorise la tendance à former des suies: elle dépend du nombre d'atomes de chlore contenus dans le composé organochloré. Dans le cas de CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 , pour des richesses plus faibles lorsque le rapport R ($R = X_{\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z} / X_{\text{C}_x\text{H}_m}$) croît. Dans le cas du dichlorométhane CH_2Cl_2 et du trichlorométhane CHCl_3 , les courbes d'évolution de la richesse critique (Φ_c) et du rapport critique $(\text{O}/\text{C})_c$ en fonction de R diminuent de façon monotone. Au contraire, dans le cas de CCl_4 , le rapport $(\text{O}/\text{C})_c$ décroît d'abord avant d'augmenter à partir de $R = 0,5$: ce comportement est lié au manque d'atomes d'hydrogène de la molécule CCl_4 , ce qui indique que les liaisons C-H jouent un rôle important dans les processus de formation des suies. Des résultats identiques ont été obtenus avec le tétrachloroéthylène C_2Cl_4 (Senkan, Robinson et Gupta, 1983).

Les auteurs constatent que la température, à partir de laquelle on commence à observer des suies, varie peu en fonction du chlorohydrocarbure étudié et de la charge en chlore du mélange. Les travaux de Janssen et Senser (1991) sont en contradiction avec cette observation: ces derniers observent une augmentation significative de la température de la flamme avec la teneur

en chlore (≈ 250 K). De plus, ils constatent que la corrélation entre Φ_c et R diffère pour chaque chlorohydrocarbure, parce que la teneur en chlore dépend non seulement du rapport des fractions molaires chlorohydrocarbure/hydrocarbure mais également du nombre d'atomes de chlore contenus

Valeiras, Gupta et Senkan (1984) et Gupta et Valeiras (1984) ont également étudié à pression atmosphérique les vitesses de combustion de différents mélanges hydrocarbure chloré/méthane/air en fonction de leur richesse et de leur température initiale. Les composés organiques à forte teneur en chlore ne brûlent pas dans l'air; leur combustion nécessite de l'air enrichi en oxygène. Un combustible complémentaire, tel que le méthane, est indispensable afin de générer des flammes stables. L'utilisation du méthane est particulièrement avantageuse: d'une part parce que le méthane est peu coûteux mais aussi parce qu'il possède une chaleur de combustion suffisamment élevée et qu'il a une forte teneur en hydrogène. A cause d'un rapport H/C élevé, le méthane conduira principalement à la formation de chlorure d'hydrogène HCl comme produit chloré primaire plutôt qu'à Cl_2 . La formation de HCl est généralement plus "désirable" puisque HCl est moins difficile à éliminer des effluents gazeux de combustion. Les vitesses de combustion obtenues montrent que la composition du composé organochloré ajouté à la flamme CH_4/Air joue un rôle important: généralement la vitesse de flamme et la température maximale diminuent quand le rapport Cl/H de la molécule organochlorée croît et augmentent lorsque la température initiale du mélange est plus élevée. De plus pour un composé chloré donné, l'augmentation de la quantité introduite déplace la vitesse de flamme maximale des conditions riches vers des conditions pauvres en combustible. Pour expliquer ces observations, les auteurs émettent l'hypothèse que les organochlorés diminuent la vitesse des flammes CH_4/Air en inhibant les réactions en chaîne par consommation des radicaux H, O et OH.

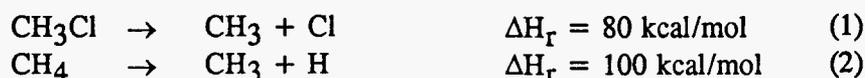
Karra et Senkan (1987) ont entrepris une analyse comparative de flammes riches de prémélange $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\Phi=1,79$; $R=0,504$) et $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\Phi=2,05$) stabilisées à pression atmosphérique. L'analyse des espèces stables est effectuée par prélèvement dans la flamme à l'aide d'une microsonde en quartz reliée au premier étage d'un spectromètre de masse. Les profils de température sont établis à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt-13%Rh fraîchement recouvert de silicate. Le tableau suivant présente les espèces mises en évidence dans les flammes étudiées par Karra et Senkan (1987):

Flamme $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($T_{\text{gaz brûlés}} = 1600$ K)	Quantitatif	CH_4 , O_2 , Ar, C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO, CO_2 , CH_3Cl , H_2 , H_2O
	Qualitatif	CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, C_6H_6
Flamme $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($T_{\text{gaz brûlés}} = 1650$ K)	Quantitatif	CH_4 , O_2 , Ar, C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO, CO_2 , H_2 , H_2O

Les résultats obtenus font apparaître un effet important du chlore sur la chimie des flammes, mis en évidence par une augmentation importante de la formation de CO et des hydrocarbures insaturés en C2 tels que C_2H_2 et C_2H_4 . Ces observations sont en relation avec le caractère à la fois inhibiteur de flammes et promoteur de suies des composés chlorohydrocarbonés. Un mécanisme capable de décrire la chimie de la flamme $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ et comprenant 39 espèces mises en jeu dans 184 réactions élémentaires réversibles a été mis au point, à la suite de cette étude, par Karra, Gutman et Senkan (1988). Il a été construit en considérant, de manière systématique, toutes les réactions élémentaires possibles faisant intervenir CH_3Cl et O_2 . Le modèle est complété par un mécanisme décrivant la combustion du méthane et l'oxydation du monoxyde de carbone inhibé par le dichlore (Chang et col, 1987). La réduction du mécanisme a été effectuée par

analyse de sensibilité. Un accord relativement satisfaisant est obtenu entre l'expérience et le modèle; l'analyse cinétique du modèle montre en particulier que les réactions responsables de la consommation de C_2H_4 créent des radicaux C_2H_3 , à l'origine de la formation de l'acétylène C_2H_2 espèce connue pour être un précurseur de la formation de suies. Par conséquent, en augmentant la concentration en monochlorométhane dans la flamme, on favorise la formation de C_2H_4 et de C_2H_2 donc des suies. La comparaison expérience - modèle fait cependant apparaître des différences notamment dans le cas des espèces H_2 , H_2O , HCl , CO , CO_2 ,... Ces différences sont dues aux incertitudes liées à la fois aux méthodes expérimentales (détermination de H_2 , H_2O , HCl par bilan; sensibilité faible de H_2 par GC/MS; incertitudes liées à la mesure de température,...) et aux données cinétiques et thermodynamiques du modèle (un grand nombre de constantes de vitesse mettant en jeu des dérivés chlorés sont estimées; certaines données thermodynamiques sont supposées ou calculées en utilisant des méthodes semi-empiriques,...). Malgré les imperfections qu'il comporte, le modèle proposé par Karra et col. (1988) constitue une référence notamment parce qu'il est le premier schéma cinétique détaillé mis au point pour décrire la dégradation de CH_3Cl dans les flammes. Par contre la validation du modèle n'est effectuée qu'à partir des composés moléculaires stables. Pour rendre plus robuste le mécanisme proposé une validation sur les espèces labiles est nécessaire.

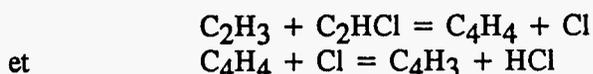
Afin d'améliorer leur technique d'échantillonnage, Kassem, Qun et Senkan (1989) et Kassem et Senkan (1991) ont étudié, dans le cas d'une flamme $1,2-C_2H_4Cl_2/CH_4/O_2/Ar$, l'effet du refroidissement de la microsonde de prélèvement sur les profils expérimentaux. Bien que le quartz soit généralement considéré comme chimiquement inerte, il catalyserait, à des températures relativement basses comprises entre 573 et 873 K, des réactions faisant intervenir certains chlorohydrocarbures (Ashmore et col., 1982; Hoare et col., 1959). Il est possible que des réactions homogènes puissent se produire dans la sonde lors de l'échantillonnage d'une flamme contenant un composé chloré. Les vitesses de décomposition des organochlorés sont généralement très grandes alors que dans les mêmes conditions elles peuvent être insignifiantes pour les composés hydrocarbonés. Cette hypothèse s'appuie sur les faibles énergies d'activation des réactions de décomposition unimoléculaire des composés organochlorés. Par exemple, si on compare les énergies d'activation des réactions de décomposition de CH_3Cl et CH_4 ,



étant donné que ces réactions possèdent un facteur pré-exponentiel de l'ordre de 10^{15} s^{-1} et que leurs chaleurs de réaction correspondent à leur énergie d'activation, on montre que le rapport de leurs constantes de vitesse k_1/k_2 est de l'ordre de 10^4 à 1000 K. Par conséquent, afin d'éviter leur décomposition dans la sonde de prélèvement, les échantillons gazeux contenant CH_3Cl doivent être refroidis ($85^\circ C$) à des températures bien inférieures à celles nécessaires pour empêcher la décomposition du méthane.

Qun et Senkan (1990) ont étudié à pression atmosphérique des flammes de prémélange $CH_2Cl_2/CH_4/O_2/Ar$ dans des conditions de richesse proches de la formation des suies. En ce qui concerne les espèces chlorées formées, CH_3Cl est l'espèce majoritaire et à un degré moindre C_2H_3Cl , $1,2-C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 , $1,1-C_2H_2Cl_2$, $1,1,2,2-C_2H_2Cl_4$ et $CHCl_3$. La présence d'espèces hydrocarbonées et chlorohydrocarbonées en C2, et plus, met en évidence l'importance des processus de recombinaison de radicaux tels que CH_3 , CH_2Cl et $CHCl_2$. La formation des espèces C_4H_2 et C_4H_4 , à l'origine de la formation de C_6H_6 et éventuellement des premiers cycles aromatiques et des suies, est discutée. Elle pourrait s'expliquer par la réaction $C_2H_2 + C_2H_3 = C_4H_4 + H$ et dans le cas d'un hydrocarbure chloré par une réaction analogue du type $C_2H_3 + C_2HCl = C_2H_4 + Cl$. La formation de C_4H_2 , à partir de C_4H_4 s'explique par les réactions $C_4H_4 + H = C_4H_3 + H_2$ et/ou $C_4H_4 + Cl = C_4H_3 + HCl$ et par la décomposition du radical C_4H_3

permet d'expliquer la formation des espèces C_4H_4 et C_4H_2 dans les flammes riches d'hydrocarbures. Dans les flammes $CHCl_3/CH_4$, on admet les voies réactionnelles supplémentaires:



qui contribuent à augmenter les concentrations en C_4H_4 et C_4H_2 donc en C_6H_6 .

Xieqi, Cicek et Senkan (1993) ont étudié des flammes $CCl_4/CH_4/O_2/Ar$ dans les mêmes conditions. Le mécanisme chimique de dégradation de CCl_4 est très complexe. L'analyse détaillée des profils de fraction molaire des espèces organochlorées mises en évidence a permis de dégager des chemins réactionnels préférentiels de décomposition du tétrachlorométhane.

D'autres études de flammes de composés organochlorés plus lourds en C2 tels que le trichloroéthylène C_2HCl_3 (Chang et Senkan, 1988 et 1989) et le 1,2-dichloroéthane $C_2H_4Cl_2$ (Kassem, Qun et Senkan, 1989; Kassem et Senkan, 1991) ont également été entreprises par le même groupe.

b. Travaux de recherche de Cundy et coll.

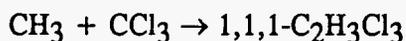
Cundy et ses collaborateurs (Miller, Senser, Cundy et Matula, 1984; Senser, Morse et Cundy, 1985a et 1985b; Senser et Cundy, 1986, 1987; Cundy, Morse et Senser, 1986; Cundy, Morse, Lester et Senser, 1987) ont également étudié expérimentalement les conditions de dégradation thermique de composés organochlorés dans des conditions de pyrolyse et d'oxydation (CH_3Cl , en tube à choc) et dans des flammes de prémélange stabilisées à pression atmosphérique (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CCl_4). L'originalité de leur travail a consisté à mettre au point un dispositif expérimental performant tant au niveau du choix des systèmes d'injection des dérivés organochlorés liquides (placés dans un réservoir pressurisé entre 3 et 4 atm., sous l'effet de la pression, le liquide est injecté avec une seringue dans une chambre d'évaporation, maintenue à 60°C et se trouve alors entraîné vers le brûleur par le prémélange) que de l'analyse des espèces moléculaires stables (deux boucles d'échantillonnage en nickel, système de vannes permettant l'injection simultanée vers deux voies). Dans tous les cas, les mesures de température sont effectuées avec un thermocouple Pt/Pt-13%Rh non recouvert. Différentes flammes CH_3Cl/Air , $CH_3Cl/CH_4/Air$, $CH_2Cl_2/CH_4/Air$ et CCl_4/Air ont été étudiées en utilisant ce dispositif expérimental. Les auteurs se sont surtout intéressés au comportement des intermédiaires hydrocarbonés tels que C_2H_6 , C_2H_2 et C_2H_4 .

Généralement les résultats obtenus sont similaires à ceux observés par Senkan et ses collaborateurs. Cependant, quelques différences, notamment dans la forme des profils d'évolution de certains intermédiaires réactionnels, existent; elles ont fait l'objet de remarques de la part de chacun de ces groupes de recherche.

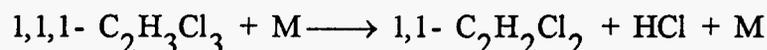
Senser, Morse et Cundy (1985b) ont effectué une étude sur la forme des profils de fraction molaire des composés intermédiaires: les auteurs distinguent deux catégories de composés intermédiaires selon leur évolution dans la flamme. Les produits intermédiaires de type A se caractérisent par une formation rapide et exponentielle dans la flamme, suivie d'une consommation brutale. La majorité des produits intermédiaires de combustion suit ce type de comportement (C_2H_2 , C_2H_4 , CH_3Cl , C_2H_3Cl , 1,1- $C_2H_2Cl_2$, 1,2- $C_2H_2Cl_2$, C_2HCl_3 ,...). Ces produits sont généralement détruits avant d'atteindre les gaz brûlés, contrairement aux produits intermédiaires de type B. Le comportement de ces derniers se caractérise par un accroissement lent de la concentration, accompagné d'une consommation très lente et partielle après le maximum. Bien que minoritaires, les produits décrivant ce type de comportement sont très importants car leur présence dans les gaz brûlés fait d'eux des polluants potentiels ($CHCl_3$,...). C'est la distinction

entre les comportements des intermédiaires qui est contestée par le groupe Senkan, qui voit dans le comportement de type A la présence évidente d'une interaction flamme-sonde de prélèvement.

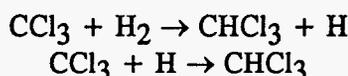
Cundy et col. (1987) et Morse et col. (1989) ont été les premiers à effectuer l'étude détaillée de flammes $\text{CH}_4/\text{CCl}_4/\text{Air}$. Un schéma réactionnel est proposé: les radicaux méthyle jouent un rôle important. En se recombinant avec les radicaux CCl_3 , formés initialement par décomposition ou attaque radicalaire de CCl_4 , ils donnent le 1,1,1-trichloroéthane



Ce dernier se décompose et conduit à la formation de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$



De même, l'hydrogénation de CCl_3 et la recombinaison rapide des atomes d'hydrogène avec CCl_3



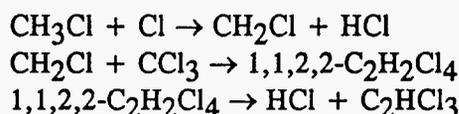
expliquent la formation rapide du dichloroéthène $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ et du trichlorométhane CHCl_3 observée expérimentalement.

La chloration des radicaux méthyle conduit à la formation de CH_3Cl

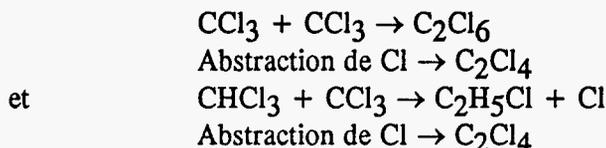


et par conséquent permet d'expliquer la diminution de l'intermédiaire stable C_2H_6 lorsqu'on ajoute CCl_4 à la flamme de méthane.

Le schéma réactionnel suivant



permet d'expliquer la formation du trichloroéthène, qui apparaît dans la flamme après CH_3Cl . L'évolution du tétrachlorure d'éthylène C_2Cl_4 pourrait s'expliquer grâce aux deux sous-mécanismes suivants:



qui sont étroitement liés au comportement du radical CCl_3 .

c. Travaux de recherche de Puri et coll.

Très récemment Lee et col (1993), Lee et Puri (1993a et 1993b), Yang et Puri (1993) ont proposé, à partir d'un mécanisme chimique complexe (38 espèces, 358 réactions élémentaires), des mécanismes réduits (25 espèces, 63 réactions élémentaires) et global (9 étapes)

pour simuler des flammes de prémélange libres ou à contre-courant $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{Air}$ et/ou $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Air}$. Les résultats de la modélisation sont validés en comparant les vitesses de combustion simulées avec celles de flammes déterminées expérimentalement par anémométrie Doppler laser.

Il semble que des comparaisons avec des données expérimentales telles que température, fractions molaires d'espèces majoritaires et radicalaires soient cependant nécessaires pour valider et rendre plus robustes ces différents mécanismes dans d'autres conditions que celles dans lesquelles ils ont été mis au point.

d. Travaux de recherche de Bozzelli et coll.

Afin de valider, dans d'autres conditions et notamment dans les flammes à des températures plus élevées, un mécanisme réactionnel initialement proposé pour décrire la décomposition thermique du dichlorométhane dans un mélange $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ à des températures comprises entre 873 - 1093 K et pour des temps de séjour de 0,1 à 2 s, **Ho et Bozzelli (1992)** ont comparé les profils de fraction molaire expérimentaux des flammes $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ étudiées par **Qun et col. (1990)** avec leur modèle cinétique. Un accord raisonnable entre les résultats expérimentaux et simulés est généralement obtenu..

CONCLUSION

L'association Record a confié à trois laboratoires de recherche associés au CNRS (Mulhouse, Orléans et Lille) des études destinées à améliorer les connaissances des processus physico-chimiques de dégradation thermique de composés organochlorés. Des études de ce type sont fortement développées aux Etats-Unis afin d'établir - et surtout de valider - des mécanismes chimiques détaillés rendant compte de l'influence exercée par des dérivés chlorés sur la combustion d'un hydrocarbure, notamment du méthane. Ces mécanismes peuvent ensuite être utilisés pour effectuer des prévisions sur la nature et la concentration des produits formés dans un incinérateur.

Jusqu'à présent, l'aspect expérimental est le plus développé avec l'établissement de profils de fraction molaire d'espèces moléculaires stables dans des flammes contenant essentiellement des chlorohydrocarbures en C1. L'aspect modélisation de ces flammes reste encore peu développé; la mise au point de mécanismes chimiques décrivant la dégradation de composés chlorés est complexe. Le manque de données concernant un grand nombre de paramètres cinétiques, thermodynamiques et thermophysiques nécessite en effet le calcul ou l'estimation d'un grand nombre d'entre-elles. Les modèles actuels ont été développés principalement dans le cas de flammes contenant du monochlorométhane CH_3Cl . A notre connaissance, seul le groupe Bozzelli et col. a présenté, à ce jour, un modèle testé dans le cas de flammes contenant du dichlorométhane CH_2Cl_2 . Les différents modèles proposés (Senkan, Bozzelli) sont validés de façon satisfaisante dans le cas des composés moléculaires stables.

Les études effectuées à Lille et Orléans sur les mêmes types de composés se démarquent des programmes américains grâce aux techniques d'identification et de dosage des espèces chimiques employés qui sont plus puissantes et qui fournissent des données plus détaillées: analyse des espèces réactives atomiques et radicalaires en plus de celle des espèces moléculaires. Pour rendre plus robustes les mécanismes cinétiques de dégradation des composés organochlorés, il est en effet indispensable d'accéder aux profils de fraction molaire d'espèces telles que H, O, OH, Cl, CH_3 ... en utilisant des techniques expérimentales appropriées.

REFERENCES

Ashmore P.G., Owen A.J. et Robinson P.J. (1982).

"Chlorine-Catalysed Pyrolysis of 1,2-Dichloroethane. Part I: Experimental Results and Proposed Mechanism" *J. Chem. Faraday Trans. I.* 78, 657.

Bachmann K., Polzer J., (1989)

"Determination of tropospheric phosgene and other halocarbons by capillary gas chromatography", *J. Chromatogr.* 481, p. 373 - 379

Barat R.B., Sarofim A.F., Longwell et Bozzelli J.W. (1990)

"Inhibition of a Fuel Lean Ethylene/Air Flame in a Jet Stirred Combustor by Methyl Chloride: Experimental and Mechanistic Analyses." *Combustion, Science and Technology*, Vol. 74, 361.

Barat R.B., J.W. Bozzelli, (1989)

"Reaction of chlorocarbons to HCl and hydrocarbons in an H₂ rich microwave induced plasma reactor", *Env. Sci. Techn.*, 23, 6, p. 667

Biordi J.C., Lazzara C.P. et Papp J.F., (1974)

"Flame Structure Studies of CF₃Br-Inhibited Methane Flames. Kinetics and Mechanisms" *Fifteenth Symposium (International) on Combustion*, 917.

Caramelle D., Brault A., Chevalier G., (1978)

"Eparation par traitement thermique des atmosphères chargées de vapeurs de solvants chlorés", *Rapport CEA-R-4902*

Chang W.D., Karra S.B. and Senkan S.M., (1987)

"A Computational Study of Chlorine Inhibition of CO Flames" *Combustion and Flames*, 69, 113.

Chang W.D. et Senkan S.M., (1988).

"Chemical Structure of Fuel-Rich, Premixed, Laminar Flames of Trichloroethylene" *Twenty-Second Symposium (International) on Combustion*, 1433.

Chang W.D. et Senkan S.M., (1989)

"Detailed Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich C₂HCl₃/O₂/Ar Flames" *Environment Science and Technology*, 23, 442.

Chuang S.C., J.W. Bozzelli, (1986)

"Conversion of chloroform to HCl by reaction with hydrogen and water vapor", *Env. Sci. Techn.*, 20, 6, p. 568

Cudahy J.J., Troxler W.L., Zink R.P., (1984)

Natl. Conf. Hazard Waste and Environm. Emergency, Houston

Cundy V.A., Morse J.S. and Senser D.W., (1986)

"Practical Incinerator Implications from a Fundamental Flat Flame Study of Dichloromethane Combustion" *Journal of the Air Pollution Control Association*, Vol. 36, Number 7, 825.

Cundy V.A., Morse J.S. and Senser D.W., (1986b)

"Constant-Tension Thermocouple Rake Suitable for Use in Flame Mode Combustion Studies" *Rev. Sci. Instrum.*, 57 (6), 1209.

Cundy V.A., Morse J.S., Lester T.W. and Senser D.W., (1987)

"An Investigation of a Near -Stoichiometric $\text{CH}_4/\text{CCl}_4/\text{Air}$ Premixed Flat Flame" *Chemosphere*, Vol. 16, N° 5, 989.

De Leer E.W.B., Baggerman T., Van Den Enden J., De Galan L. (1986)

"The thermal cleaning of soils contaminated with organochlorés compounds", *Environ. Contam., Int. Conf.*, 2 nd, C.E.P. consult. Edinburg, UK, p. 243 - 248

Dellinger B., Graham M.D., Tirey D.A., (1986)

"Predicting emissions from the thermal processing of hazardous waste", *Hazard Waste and Hazard Mat.*, 3, 3, p. 293 - 307

Dellinger B., Torres J.L., Rubey W.A., Hall D.L., Graham J.L. (1984)

"Determination of the thermal stability of selected hazardous organic compounds", *Hazard Waste*, 1, 2, p. 137 - 157

Erickson M.D., Swanson S.E., Flora J.D., Hinshaw G.D. (1989)

"Polychlorinated dibenzofurans and other thermal combustion products from dielectric containing polychlorinated biphenyls", *Env. Sci. Technol.*, 23, p. 462- 470

Fristrom R.M. et Westenberg A.A., (1965)

"Flame Structure" *Mc Graw-Hill Book Compagny*.

Fristrom R.M. et Van Tiggelen P., (1978)

"An Interpretation of the Inhibition of C-O-H Flames by C-H-X Compounds" *Twelfth Symposium (International) on Combustion*, 929.

Graham J.L., Hall D.L., Dellinger B., (1984)

"Laboratory investigation of thermal degradation of a mixture of hazadous organic compounds", *Environ. Sci. Technol.*, 20, p. 703 - 710

Ho W., Barat R.B. et Bozzelli J.W., (1992)

"Thermal Reactions of CH_2Cl_2 in H_2/O_2 Mixtures: Implications for Chlorine Inhibition of CO Conversion to CO_2 " *Combustion and Flame*, 88, 265.

Ho W. et Bozzelli J.W., (1992)

"Validation of A Mechanism for Use in Modeling CH_2Cl_2 and/or CH_3Cl Combustion and Pyrolysis" *Combustion and Flame*,

Hoare M.R., Norrish R.G.W. et Whittingham G., (1959)

"The Thermal Decomposition of Methylene Chloride" *Proc. Royal Society*, A250,180.

Janssen J.M. and Senser D.W., (1991)

"Incipient Soot Formation in Dichloromethane-Methane-Air Premixed Flames" *Combustion and Flame*, 84, 265.

Karra S.B. and Senkan S.M., (1987)

"Chemical Structures of Sooting $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ and $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames" *Combustion, Science and Technology*, Vol. 54, 333.

Karra S.B., Gutman D. and Senkan S.M., (1988)

"Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ Flames" *Combustion, Science and Technology*, Vol. 60, 45.

Karaseck F.W., Viau A.C., Guiochon G., Gonnord M.F., (1983)

"Gas chromatography. Mass spectrometry study on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorobenzenes from PVC in a municipal incinerator", *J. Chromatogr.*, 270, p. 227 - 234

Kassem M., Qun M. and Senkan S.M., (1989)

"Chemical Structure of Fuel-Rich 1,2-C₂H₄Cl₂/CH₄/O₂/Ar Flames: Effects of Micro-Probe Cooling on the Sampling of Flames of Chlorinated Hydrocarbons" *Combustion, Sciences and Technology*, vol.67, 147.

Kassem M. and Senkan S.M., (1991)

"Chemical Structures of Fuel-Rich, Premixed, Laminar Flames of 1,2-C₂H₄Cl₂ and CH₄" *Combustion and Flames*, 83, 365.

Koshland C.P., Lee S., Lucas D. (1993)

"Enhanced destruction of CH₃Cl in post flame combustion gases", *Comb. and Flame*, 92, 106

"Une méthode originale de destruction des dérivés chlorés dangereux", *L'actualité Chimique - Mars Avril 1989*, p. XVI

Lee K.C., (1987)

"Incineration of hazardous waste. Critical review discussion", *JAPCA*, 37, 9, p. 1011 - 1017

Lee K.Y. et Puri I.K. (1993)

"A Reduced Kinetic Mechanism for Premixed CH₃Cl/CH₄/Air Flames" *Combustion and Flame*, 94, 191.

Lee K.Y., Yang M.H. et Puri I.K. (1993)

"Numerical Simulation of Stoichiometric Premixed Flames Burning CH₃Cl/CH₄/Air Mixtures at Atmospheric Pressure with a Full and Short Reaction Mechanism and Comparison of the Flame Speeds with Experimental Results" *Combustion and Flame*, 92, 419.

Lee W-J., Cicek B. and Senkan S.M., (1993)

"Chemical Structure of Fuel-Rich and Fuel Lean Flames of CHCl₃/CH₄ Mixtures" *Environmental Science and Technology*, vol. 27, N°5, 949.

Leroy J.B., (1990)

"Le traitement des déchets chlorés. L'expérience de SARP Industries", *Techn. Sci, Méthodes : Génie Urbain, Génie Rural*, 5, p. 233 - 236

Lewis R.J. (1992)

Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials (eight edition)

Leygonie R., (1991)

"Avant projet d'arrêté relatif à la pollution atmosphérique et aux odeurs", *CITEPA, Etudes documentaires n° 101*

Linak W.P., Mc Sorley J.A., Wendt J.O.L., Dunn J.E., (1987)

"On the occurrence of transient puffs in a rotary kiln incinerator simulator : II. Contaminated liquid wastes on sorbents", *JAPCA*, 37, 8, p. 934 - 942

Lubkowski J., Janiack T., Czerminski J., Blazejowski J., (1989)

"Thermodynamical investigation of some chlororganic pesticides and related compounds", *Thermochim. Acta*, 155, p. 7 - 28

Lyon R.K. (1990)

"The existence of second treshold for combustion and its implication to incineration", *23th Int. Symposium on Combustion*, Combustion Institute, p. 903

Margossian N., Limasset J.C. (1971)

"Dégradation oxydante du trichlorethylène dans l'air", *Cahier de notes documentaires*, 761, 65 - 71

Margossian N., Limasset J.C. (1972)

"Dégradation du trichloro1-1-éthane dans l'air", *Cahier de notes documentaires*, 787, 67 - 72

Margossian N., Limasset J.C., Richaud M.S. (1971)

"Dégradation oxydante du trichlorethylène dans l'air", *Cahier de notes documentaires*, 747, 64 - 71

Miller D.L., Senser D.W., Cundy V.A. and Matula R.A., (1984)

"Chemical Consideration in the Incineration of Chlorinated Methanes: I. Methyl Chloride" *Hazardous Waste, Vol 1, Number 1, 1.*

Molina M.J., Rowland F.S., (1974)

Nature, 249, p. 810 - 814

Morse J.S., Cundy V.A. and Lester T.W., (1989)

"Chemical Species, Temperature, and Net Reaction Rate Profiles of Laminar Carbon Tetrachloride/Methane/Air Flames" *Combustion, Science and Technology*, Vol. 66, 59.

Oppelt E.T., (1987)

"Incineration of hazardous waste. Critical review discussion", *JAPCA*, 37, 5, p. 558 - 586

Paasivirta J. (1988)

"Organochlorine compounds in the environment", *Nordion Anal. News*, Vol. 2, 1, p. 2 -6

Pollution Atmosphérique, Avril - Juin 1990, p. 206 - 209

Qun Miao and Senkan S.M. (1990)

"Chemical Structures of Fuel-Rich, Premixed, Laminar Flames of CH₂Cl₂ and CH₄" *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol 7, Number 1.

Ross R.W., Whitmore F.C., Carnes R.A., (1984)

"Evaluation of the USEPA CFR incinerator as determined by hexachlorobenzene incineration", *Hazard Waste*, 1, 4, p. 581 - 591

Santoleri J.J., (1973)

"Chlorinated hydrocarbon waste", *Chem. Eng. Prog.*, 69, p. 68 - 74

Senkan S.M., Robinson J.M. et Gupta A.K. (1983)

"Sooting Limits of Chlorinated Hydrocarbon-Methane-Air Premixed Flames" *Combustion and Flame*, 49, 305.

Senser D.W., Morse J.S. and Cundy V.A., (1985a)

"Construction and Novel Application of a Flat Flame Burner Facility to Study Hazardous Waste Combustion" *Rev. Sci. Instrum.* 56(6), 1279.

Senser D.W., Morse J.S. and Cundy V.A., (1985b)

"PICs - A Consequence of Stable Intermediate Formation during Hazardous Waste Incineration (Dichloromethane)" *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol 2, Number 4, 473.

Senser D.W. and Cundy V.A., (1986)

"The Combustion Characteristics of Selected Chlorinated Methanes in Flat Flame Environment" *Chem. Eng. Commun.*, Vol 40, 153.

Senser D.W. and Cundy V.A., (1987)

"Gas Chromatographic Determination of C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbon Species in Combustion Products" *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, Vol 4, Number 1, 99.

Senser D.W., Cundy V.A. et Morse J.S., (1987)

"Chemical Species and Temperature Profiles of Laminar Dichloromethane-Methane-Air Flames. I. Variation of Chlorine/Hydrogen Loading" *Combustion, Science and Technology*, vol 51, 209.

Stolarski R.S., Cicerone R.J., (1974)

Can. J. Chem., 52, 1610 - 15

Taylor P.H., Dellinger B., Lee C.C., (1990)

"Development of a thermal stability based ranking of hazardous organic compound incinerability", *Environ. Sci. Technol.*, 24, p. 316 - 328

Taylor P.H., Dellinger B., Tirey D.A., (1991)

"Oxidative pyrolysis of CH_2Cl_2 , CHCl_3 and CCl_4 . Incineration implications", *Int. J. Kinet.*, 23, p. 1051

Tiernan T.O., Wagel D.J., Van Ness G.F., Garrett J.H., Solch J.G., Rogers C. (1989)

"Dechlorination of organic compounds contained in hazardous wastes", *A.C.S. Symp. Ser.*, 422, chap. 14, p. 236 - 251

Tirey D.A., Taylor P.H., Kasner J., Dellinger B., (1990)

"Gas phase formation of chlorinated aromatic compounds from the pyrolysis of tetrachlorethylene", *Comb. Sci. Techn.*, 74, p. 137

Vandell R.D., Shadoff L.A., (1984)

"Relative rates and partial combustion products from the burning of chlorobenzene and chlorobenzene mixtures", *Chemosphère*, 13, 11, p. 1177 - 1192

Van Grondelle M.C. (1980)

"The use of tungsten trioxide in the coulometric determination of total chlorine in organic and inorganic materials", *Anal. Chim. Acta*, 116, p. 397 - 401

Waterland L.R., (1984)

"Pilot scale investigation of surrogates means of determining POHC destruction", *77th Ann. Meet. APCA*, San Francisco, papier 84 - 9.1, 16 p.

Won Y.S., Bozzelli J.W., (1990)

"Experimental investigation in the pyrolysis and oxidation of chloroform in a tubular flow reactor", *Chem. Phys. Processes in Combustion, Combustion Institute, 13*

Xieqi M., Cicek B. and Senkan S.M., (1993)

"Chemical Structures of Fuel-Rich and Fuel Lean Flames of CCl_4/CH_4 Mixtures" *Combustion and Flame, 94, 131.*

Yang M.H. et Puri I.K., (1993)

"Experimental Investigation of Stretched Premixed Flames Burning Mixtures of Methane and Methyl Chloride in Air and Comparison with Numerical Simulations" *Combustion and Flame, 94, 25.*

Young C.M., Voorhees K.J. (1989)

Prep. Pap., Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 34, 1, p. 280 - 287