



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 90-0203/3A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS

**ÉTUDE DE LA PHYSICO-CHIMIE DE LA DEGRADATION DES
ORGANOHALOGENES.
CAS D'UN LIQUIDE : L'HEXACHLOROBUTADIENE**

avril 1994

**J.-F. PAUWELS et J.-P. SAWERY SIN - Laboratoire Cinétique et Chimie de la
Combustion UST LILLE**

<p>OBJECTIFS DE LA RECHERCHE</p>	<p>Elucider la nature des étapes fondamentales intervenant dans l'incinération des composés organo-chlorés. Déterminer les mécanismes et les constantes cinétiques.</p>
<p>RESUME DES ACQUIS TECHNIQUES et SCIENTIFIQUES</p>	<p>L'étude de la physico-chimie de dégradation thermique a été faite sur deux molécules modèles : le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et l'héxachlorobutadiène (C_4Cl_6). Ces deux composés sont liquides à la température ambiante.</p> <p>Un dispositif expérimental original a été mis en place, qui a permis l'étude de la dégradation selon deux modes d'incinération possibles :</p> <ul style="list-style-type: none"> - au sein d'une flamme de pré-mélange comburant/combustible, - dans un four électrique, par oxydation à haute température, en absence de flamme, <p>Les flammes sont stabilisées sur un brûleur à flamme plate (flamme unidimensionnelle)</p> <p>Diverses méthodes d'analyse GC/MS/RPE Laser FIL, ont permis la mesure des profils de fractions molaires des espèces stables telles que CH_4, O_2, H_2, H_2O, CO, CO_2, N_2, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_6, C_3H_8, CH_2Cl_2, HCl, CH_3Cl, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$</p> <p>Des mécanismes de voies de dégradation sont proposés.</p>
<p>ANALYSE DU CONTENU DE L'ETUDE Points forts / Points faibles</p>	<p>On constate un accord satisfaisant entre l'expérience et les modèles proposés, toutefois la complexité des systèmes mis en jeu et l'absence d'informations sur les données cinétiques de certaines réactions ne permettent pas encore de proposer un modèle détaillé pour un organo-chloré de type C_xCl_z. Toutefois l'ensemble des résultats acquis constitue déjà un net progrès dans la connaissance des sous produits formés.</p>

<p style="text-align: center;">CONCLUSIONS GENERALES APPLICATION PRATIQUE ET DOMAINE D'UTILISATION</p>	<p><u>Dégradation des composés chlorés dans la flamme</u></p> <p>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 :</p> <p>a) 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,</p> <p>b) 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,</p> <p>c) la formation d'espèces intermédiaires telles que CH₃Cl, C₂H₃Cl (majoritaires) et C₂H₂Cl₂, C₂HCl₃, CHCl₃ (minoritaires),</p> <p>d) la formation en quantités relativement importantes de chlorure d'hydrogène et de chlore atomique.</p> <p><u>Incinération thermique des composés chlorés en absence de flamme</u></p> <p>La présence d'un donneur d'hydrogène joue un rôle très important sur le plan pratique en favorisant l'oxydation du CO en CO₂, la dégradation thermique des organo-chlorés ainsi que la conversion de Cl₂ en HCl.</p>
<p style="text-align: center;">MOTS CLEF</p>	<p>Incinération - Dérivés halogénés - Hydrocarbures - Cinétique - Thermodynamique - Pyrolyse - HCB - HCl - Cl₂ - Furannes - Dioxines.</p>

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 ₂ Cl 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 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	