



HAL
open science

Valorisation chimique du gaz naturel par chloropyrolyse du chlorure de méthyle

Christophe Lombard

► **To cite this version:**

Christophe Lombard. Valorisation chimique du gaz naturel par chloropyrolyse du chlorure de méthyle. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001. Français. NNT : 2001INPL596N . tel-01749809

HAL Id: tel-01749809

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749809v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

01 INPL 556 N
[1] 2001 LOMBARD, C.

THESE

Présentée à l'I.N.P.L.

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Département de Chimie Physique des Réactions U.M.R. 7630 C.N.R.S. – I.N.P.L.

pour l'obtention du titre de

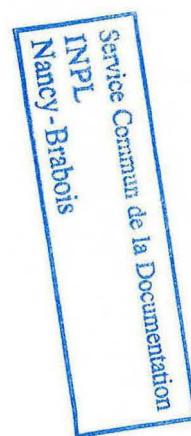
DOCTEUR de l'I.N.P.L.

Spécialité : Génie des Procédés

par

Christophe LOMBARD

Ingénieur E.N.S.I.C.



Sujet :

Valorisation chimique du gaz naturel par chloropyrolyse du chlorure de méthyle

Tome I

Directeur de thèse : Paul-Marie Marquaire

Soutenue publiquement le jeudi 6 décembre 2001 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président :	M.	E. PLASARI
Rapporteurs :	MM.	J.-P. SAWERYSYN C. VOVELLE
Examineurs :	Mme	U. OLSBYE
	MM.	S. HUB P.-M. MARQUAIRE

À Dominique,

À ma Famille...

*« Nous n'héritons pas de la Terre de nos Ancêtres,
nous l'empruntons à nos Enfants... »*

Antoine de Saint-Exupéry

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au Département de Chimie Physique des Réactions de l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy (Unité Mixte de Recherche 7630 du Centre National de la Recherche Scientifique) sous la direction de Monsieur Paul-Marie Marquaire, Chargé de Recherche. Je tiens à remercier tout particulièrement ce dernier, tant pour la qualité de son savoir scientifique que pour son approche des relations humaines. Non seulement, je garderai un très bon souvenir de nos fructueuses discussions scientifiques et techniques qui ont largement contribué à développer ma passion pour la Recherche, mais je lui serai éternellement reconnaissant d'avoir toujours cru en mon travail malgré les problèmes personnels que j'ai rencontrés durant ces cinq années.

J'adresse toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont bien voulu s'intéresser à mes travaux.

Que Madame,

Unni Olsbye, Professeur à l'Institut de Chimie de l'Université d'Oslo (Norvège),

Et Messieurs,

Jean-Pierre Sawerys, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille,

Christian Vovelle, Directeur de Recherche C.N.R.S. au L.C.S.R. d'Orléans,

Eduard Plasari, Professeur à l'E.N.S.I.C. – I.N.P.L. de Nancy,

Serge Hub, Ingénieur de Recherche à ATOFINA, C.R.R.A. – Pierre-Bénite

soient persuadés de l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury de Thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur François Baronnet et Madame Marie-Laure Viriot, directeur et directrice du D.C.P.R., de m'avoir accueilli dans ce laboratoire et pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes recherches. Mes remerciements vont également à l'École Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy pour les facilités accordées par les divers services administratifs et techniques et au Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle apportée au laboratoire.

Que serait un travail de Thèse sans l'aide précieuse du personnel technique et administratif ? Que Mesdames Denise Hagnier, Nicole Groos, Nathalie Petitjean, Andrée Wallerich (« Dédé ») et Valérie Warth – Conrad, que Messieurs Gérard Delaveau, Guy Escoffier, Alain Paternotte, Pierrot Pommier et Christian Receveur reçoivent tous ici l'expression de ma sincère gratitude, chacun ayant su, dans son domaine, m'aider à résoudre mes problèmes quotidiens.

Je tiens à remercier toute ma famille pour son soutien sans faille durant ces dernières années. J'adresse en particulier une pensée reconnaissante à mes parents pour la relecture du manuscrit.

Enfin, pour leurs témoignages d'amitié au cours de mon travail, que Jean-Christophe, Pierre-Alexandre, Roda, Eric, Philippe, Rigt, Patrick, Olivier et les deux Isabelle trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Introduction	1
I. Procédés de conversion indirecte du méthane	2
I.1. Procédés utilisant la synthèse Fischer-Tropsch	3
I.2. Le procédé Mobil M.T.G.	4
I.3. Le procédé UOP / Hydro G.T.O.	5
I.4. La pile à combustibles	5
II. Procédés de conversion directe du méthane	6
II.1. Les procédés catalytiques	6
II.2. Les procédés non catalytiques	9
III. Objectifs de ce travail	10
Chapitre 1 : Etat de l'Art	13
I. Réaction CH_4/Cl_2	13
I.1. Brevet d'E. Gorin	13
I.2. Procédé de S. Benson	14
I.3. Etude de Chambon	17
I.4. Procédé de Minet	21
I.5. Etude des réactions $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{X}_2$ ou HX	22
II. Pyrolyse, oxyprolyse et hydrogénopyrolyse de CH_3Cl	24
II.1. Etude de Weissman et Benson	24
II.2. Autres études	27
II.3. Procédé C.C.O.P.	28
II.4. Hydrogénopyrolyse de CH_3Cl	32
III. Réaction $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Cl}_2$	34
III.1. Etude de Kurtz	35
III.2. Etude de Dokter	36
III.3. Première étude de la « chloropyrolyse » du chlorure de méthyle	36
IV. Conclusion	38

Chapitre 2 : La Pyrolyse du Chlorure de Méthyle induite par le Dichlore	39
I. Etude théorique préliminaire de la chloropyrolyse de CH_3Cl	39
I.1. Mécanisme principal de la réaction	39
I.2. Réactions consécutives	45
I.3. Orientation de la réaction	46
I.4. Conclusion	48
II. Méthodes expérimentales	48
II.1. Description du montage expérimental	48
II.2. Réacteurs	51
II.3. Analyses des produits	58
II.4. Mode opératoire	58
II.5. Réactifs utilisés	60
III. Premiers résultats	61
III.1. Définitions des grandeurs mathématiques utilisées	61
III.2. Identification des produits	66
III.3. Analyses des traces	70
III.4. Choix d'un point de fonctionnement standard	78
III.5. Bilan carbone et reproductibilité des résultats expérimentaux	79
Chapitre 3 : Résultats Expérimentaux	83
I. Etude paramétrique de la réaction	83
I.1. Influence de la température T	84
I.2. Influence du taux de dichlore σ	88
I.3. Influence du temps de passage τ	92
I.4. Influence de la dilution δ	95
II. Comparaison de 4 réacteurs annulaires	97
II.1. Influence comparée des 4 réacteurs sur la conversion de CH_3Cl	97
II.2. Influence comparée des 4 réacteurs sur les rendements des produits	98
III. Etudes complémentaires	103
III.1. Influence du méthane comme co-réactif	103
III.2. Réacteur à arrivée étagée de dichlore	106

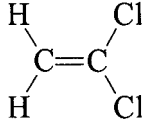
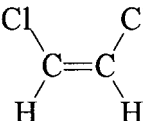
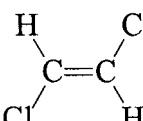
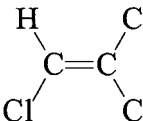
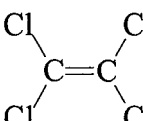
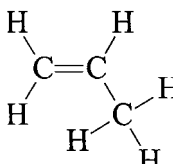
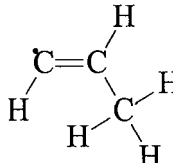
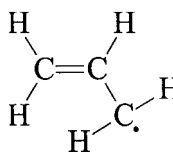
Chapitre 4 : Modélisation Cinétique de la Chloropyrolyse du Chlorure de Méthyle	113
I. Mécanismes proposés par la littérature	113
I.1. Mécanisme de Kurtz	113
I.2. Mécanismes de Benson	115
I.3. Mécanisme de Senkan	118
I.4. Mécanismes de Bozzelli	119
II. Construction du mécanisme	123
II.1. Description du mécanisme	124
II.2. Règles générales de construction	124
II.3. Mécanisme primaire	127
II.4. Mécanisme secondaire	128
II.5. Mécanisme tertiaire	130
II.6. Mécanisme quaternaire et formation des composés C ₄	131
III. Paramètres cinétiques	132
III.1. Origines des paramètres cinétiques	132
III.2. Paramètres cinétiques non disponibles	132
IV. Premières simulations et validation du mécanisme	137
IV.1. Logiciel de simulation CHEMKIN II	137
IV.2. Validation de notre mécanisme	140
Chapitre 5 : Analyse Cinétique de la Chloropyrolyse du Chlorure de Méthyle	161
I. Concentration des espèces au point de fonctionnement	161
II. Profils des concentrations des radicaux et des molécules	163
II.1. Elaboration des profils	163
II.2. Profils des concentrations de radicaux	164
II.3. Profils des concentrations de molécules	166
III. Chemins réactionnels	184
III.1. Formation et disparition des espèces	185
III.2. Schémas réactionnels	204

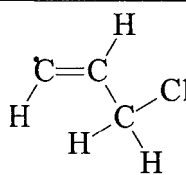
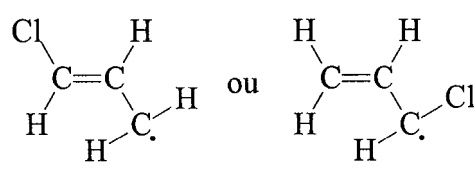
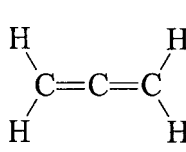
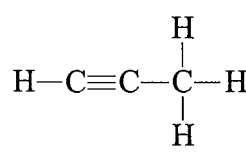
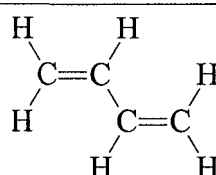
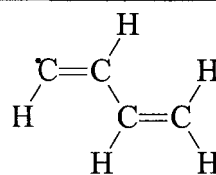
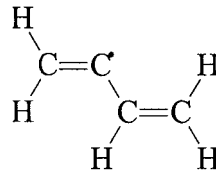
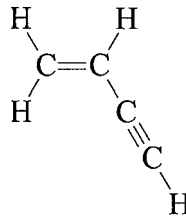
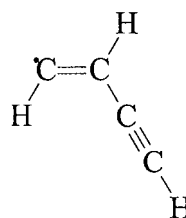
IV. Analyses de sensibilité	207
IV.1. Comparaison des simulations <i>réacteur agité – réacteur piston</i>	207
IV.2. Analyse de sensibilité relative à C_2H_3Cl	209
IV.3. Analyse de sensibilité relative à CH_2Cl_2	210
Chapitre 6 : Discussion	217
I Caractéristiques de la réaction de chloropyrolyse de CH_3Cl	217
II. Stœchiométries	218
II.1. Equation bilan à basse température	218
II.2. Equations bilans à 950 °C, en l'absence de dichlore	219
II.3. Equations bilans à 950 °C, en présence de dichlore	222
III. Formation de chloroforme	224
III.1. Etude de Wu et Won	225
III.2. Etude de Taylor et Dellinger	226
III.3. Incidence sur notre modèle	228
IV. Formations des lourds	228
Conclusion	231
Bibliographie	233
Annexes (Tome II)	249

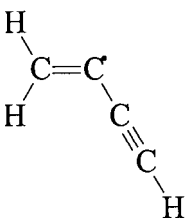
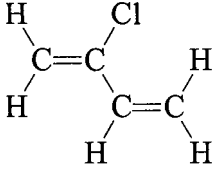
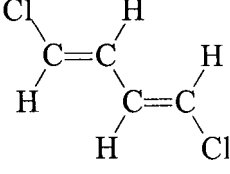
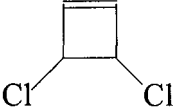
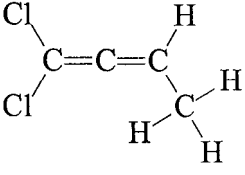
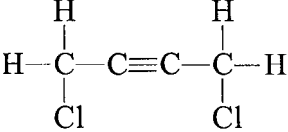

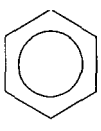
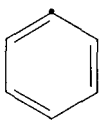


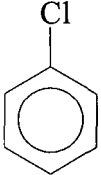
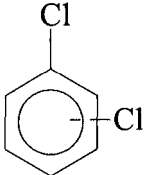
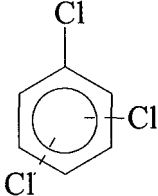
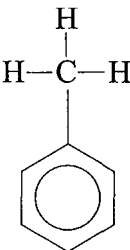
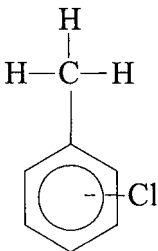
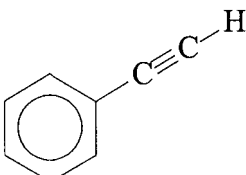
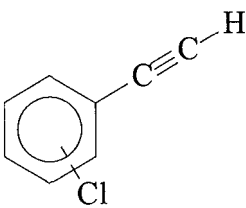
Nom	Formule	Structure
Dihydrogène	H_2	H-H
Hydrogène (ou atome d'hydrogène)	H^\bullet	-
Dichlore	Cl_2	Cl-Cl
Chlore (ou atome de chlore)	Cl^\bullet	-
Chlorure d'hydrogène	HCl	-
Méthane	CH_4	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-H \\ \\ H \end{array}$
Radical méthyle	CH_3^\bullet	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C\cdot \\ \\ H \end{array}$
Monochlorométhane (ou chlorure de méthyle)	CH_3Cl	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-Cl \\ \\ H \end{array}$
Radical chlorométhyle	CH_2Cl^\bullet	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C\cdot \\ \\ Cl \end{array}$
Dichlorométhane (ou chlorure de méthylène)	CH_2Cl_2	$\begin{array}{c} H \\ \\ H-C-Cl \\ \\ Cl \end{array}$
Radical dichlorométhyle	$CHCl_2^\bullet$	$\begin{array}{c} H \\ \\ Cl-C\cdot \\ \\ Cl \end{array}$
Trichlorométhane (ou chloroforme)	$CHCl_3$	$\begin{array}{c} H \\ \\ Cl-C-Cl \\ \\ Cl \end{array}$
Radical trichlorométhyle	CCl_3^\bullet	$\begin{array}{c} Cl \\ \\ Cl-C\cdot \\ \\ Cl \end{array}$

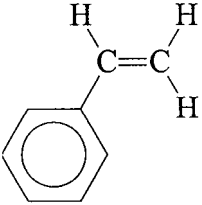
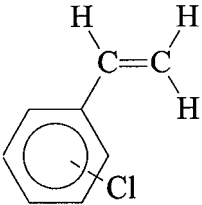
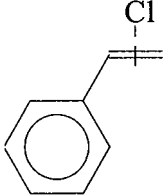
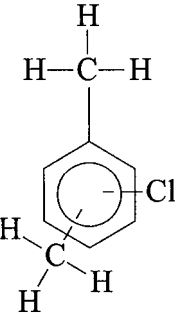
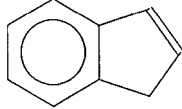
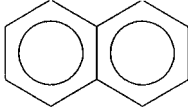
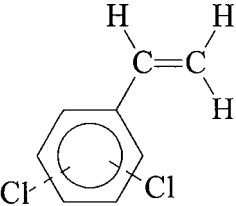
Tétrachlorométhane (ou tétrachlorure de carbone)	CCl_4	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Ethane	C_2H_6	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Radical éthyle	$\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}^\bullet \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Monochloroéthane	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
1,2-dichloroéthane	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
1,1-dichloroéthane	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
1,1,2-trichloroéthane	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
1,1,2,2-tétrachloroéthane	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$
Éthène (éthylène)	C_2H_4	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Radical éthényle (ou radical vinyle)	$\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}^\bullet \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Monochloroéthène (ou chlorure de vinyle)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$

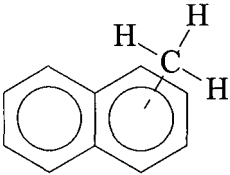
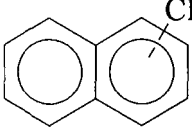
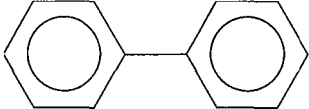
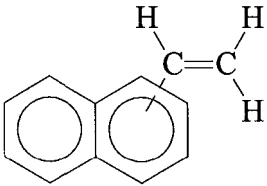
1,1-dichloroéthène (ou chlorure de vinylidène)	$C_2H_2Cl_2$	
Z-1,2-dichloroéthène (ou Z-1,2-dichloroéthylène ou cis-1,2-dichloroéthylène)	$Z-C_2H_2Cl_2$	
E-1,2-dichloroéthène (ou E-1,2-dichloroéthylène ou trans-1,2-dichloroéthylène)	$E-C_2H_2Cl_2$	
Trichloroéthène (ou trichloroéthylène)	C_2HCl_3	
Tétrachloroéthène (ou perchloroéthylène)	C_2Cl_4	
Ethyne (acétylène)	C_2H_2	$H-C\equiv C-H$
Radical éthyne	C_2H^\bullet	$H-C\equiv C^\bullet$
Monochloroéthyne (ou chlorure d'acétylène)	C_2HCl	$H-C\equiv C-Cl$
Dichloroéthyne (ou dichloroacétylène)	C_2Cl_2	$Cl-C\equiv C-Cl$
Propène (ou propylène)	C_3H_6	
Radical n-propyle	$n-C_3H_5^\bullet$	
Radical allyle	$a-C_3H_5^\bullet$	

Radical 3-chloroprop-1-yle	$n\text{-C}_3\text{H}_4\text{Cl}^\bullet$	
Radical chloroallyle	$a\text{-C}_3\text{H}_4\text{Cl}^\bullet$	
Propadiène (ou allène)	$a\text{-C}_3\text{H}_4$	
Propyne	$p\text{-C}_3\text{H}_4$	
Buta-1,3-diène	C_4H_6	
Radical buta-1,3-diène-1-yle	$n\text{-C}_4\text{H}_5^\bullet$	
Radical buta-1,3-diène-2-yle	$i\text{-C}_4\text{H}_5^\bullet$	
Buta-1-ène-3-yne (ou vinylacétylène)	C_4H_4	
Radical but-1-ène-3-yne-1-yle	$n\text{-C}_4\text{H}_3^\bullet$	

Radical but-1-ène-3-yne-2-yle	$i\text{-C}_4\text{H}_3^\bullet$	
Buta-1,3-diyne (ou diacétylène ou butadiyne)	C_4H_2	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
2-chlorobuta-1,3-diène	$\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$	
1,4-dichlorobuta-1,3-diène	$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2$	
3,4-dichlorocyclobut-1-ène	$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2$	
1,1-dichlorobuta-1,2-diène	$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2$	
1,4-dichlorobut-2-yne	$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2$	
Chlorocyclopentène	$\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}$	
Benzène (symbole ϕ)	C_6H_6	
Radical phényle	$\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$	

Monochlorobenzène	C_6H_5Cl	
Dichlorobenzène	$C_6H_4Cl_2$	
Trichlorobenzène	$C_6H_3Cl_3$	
Toluène	C_7H_8	
Chlorotoluène	C_7H_7Cl	
Phényléthyne (ou phénylacétylène)	C_8H_6	
(chlorophényl)éthyne	C_8H_5Cl	

Phényléthène (ou styrène)	C_8H_8	
Chlorostyrène	C_8H_7Cl	
(chloroéthényl)benzène	C_8H_7Cl	
Chloroxylène	C_8H_9Cl	
Indène	C_9H_8	
Naphtalène	$C_{10}H_8$	
Dichlorostyrène	$C_8H_6Cl_2$	

Méthylnaphtalène	$C_{11}H_{10}$	
Chloronaphtalène	$C_{11}H_9Cl$	
Biphényle	$C_{12}H_{10}$	
Ethénylnaphtalène	$C_{12}H_{10}$	

Introduction

Le méthane (dont la formule est CH_4) est le composé principal du gaz naturel (entre 60 % et 98 % selon l'origine de celui-ci). Aujourd'hui, ses réserves prouvées sont presque aussi importantes que celle du pétrole alors que sa consommation en est très inférieure. Il faut dire que le gaz naturel est apparu longtemps comme une forme d'énergie difficile à mettre en œuvre, tout particulièrement en raison du poids des investissements et des coûts de transport jusqu'au consommateur final. Cependant, durant les années soixante, les découvertes de gisement de gaz et la multiplication des projets gaziers entraînent un véritable décollage de la production mondiale comme le témoignent les deux figures ci-dessous extraites de l'ouvrage de l'Institut Français du Pétrole (I.F.P.) intitulé « Le gaz naturel, production, traitement, transport » (A. Rojey, 1994) :

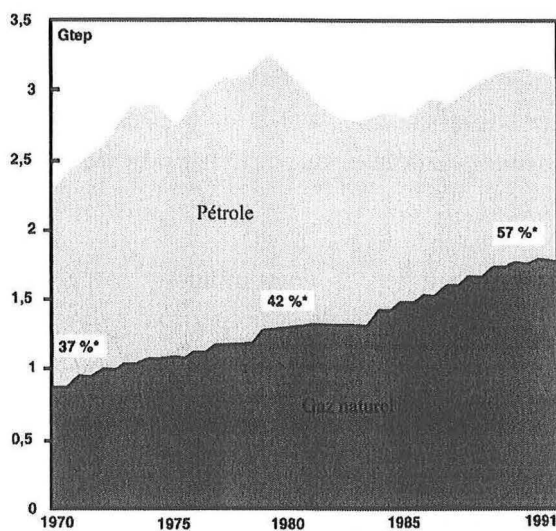


Figure n° 1 : évolution des productions commercialisées de pétrole et de gaz naturel dans le monde (* : Rapport gaz / pétrole des productions d'énergie primaire).

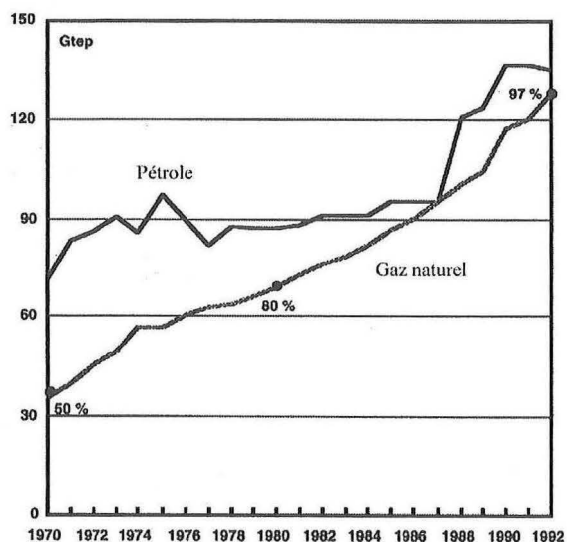


Figure n° 2 : évolution des réserves prouvées de pétrole et de gaz naturel dans le monde.

Le gaz naturel est surtout utilisé comme source d'énergie (plus de 90 % comme combustible, dont 25 % pour la production d'électricité) s'oxydant totalement avec le dioxygène pour former de l'eau et du dioxyde de carbone. Il présente ainsi sur le plan de l'environnement des avantages que n'a pas le pétrole. Cependant, moins de 10 % de la production totale du gaz naturel joue un rôle de matière première pour la chimie : production de méthanol et de dihydrogène pour la synthèse de l'ammoniac. Pourtant, la conversion du méthane en hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé est intéressante pour les industriels de la pétrochimie recouvrant par là des enjeux économiques non négligeables :

- d'une part, les gisements de gaz sont souvent éloignés des pays industriels consommateurs. Or, le gaz naturel étant très difficilement liquéfiable, son transport (gazeux par gazoduc sous 80 bars ou liquide à $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ par méthanier) revient très cher (environ 30 % du prix du gaz). La transformation, réalisé sur le site de production, du

méthane en hydrocarbures supérieurs plus facilement liquéfiables permettrait ainsi de diminuer fortement les coûts de transports.

- d'autre part, une grande partie des produits chimiques de base est fabriquée actuellement à partir de l'éthylène et de ses dérivés (chlorure de vinyle, styrène, etc...). L'éthylène provient du craquage de coupes pétrolières et son prix varie donc en fonction des fluctuations du prix du baril de pétrole brut. Afin d'éviter cette dépendance, une autre source de produits carbonés comme le gaz naturel serait la bienvenue pour les industriels des grands intermédiaires de la chimie.

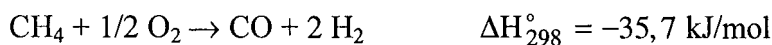
Actuellement, les procédés de conversion chimique du gaz naturel se divisent en deux grandes catégories : les *procédés de conversion indirecte* du méthane qui se font au moins en deux étapes dont la première est la formation du gaz de synthèse (monoxyde de carbone CO et dihydrogène H₂) par vapo-réformage ou par oxydation partielle, et les *procédés de conversion directe* du méthane basés sur une activation d'une des liaisons C – H suivie éventuellement d'un couplage direct carbone – carbone si l'on désire former des composés C₂.

Nous allons expliciter dans la suite de l'introduction ces deux grandes catégories de procédés chimiques, sachant que dans chaque cas, la liste ne sera pas exhaustive. Cette revue est nécessaire dans la mesure où elle indique clairement l'intérêt de grandes sociétés internationales pour le devenir chimique du gaz naturel et où ce travail s'inscrit dans cette philosophie.

I. Procédés de conversion indirecte du méthane

Actuellement, la valorisation chimique du méthane se fait principalement par la production du gaz de synthèse obtenu selon les deux réactions suivantes :

- l'oxydation partielle du méthane



- le reformage à la vapeur (ou vapo-réformage)



Ces deux réactions sont parfois menées successivement. Tout d'abord, l'oxydation partielle de CH₄ s'effectue à l'aide de brûleurs (Texaco, Shell) fonctionnant avec du méthane et du dioxygène à une température comprise entre 950 °C et 1250 °C. Ensuite, le vapo-réformage a lieu dans des fours tubulaires remplis de catalyseur (nickel supporté dispersé sur un support en oxyde d'aluminium) en présence de vapeur d'eau vers 900 °C sous une pression de 3 MPa.

A partir du gaz de synthèse, deux voies sont envisageables pour le transformer en hydrocarbures : le procédé de synthèse Fischer-Tropsch et le procédé Mobil M.T.G. (Methanol To Gasoline). Néanmoins, un nouveau procédé développé en commun par les sociétés **UOP** et **Norsk Hydro** vient de voir le jour.

I.1. Procédés utilisant la synthèse Fischer-Tropsch

Cette synthèse a surtout été mise en œuvre à grande échelle en Afrique du Sud par la société sud-africaine **Sasol** (Dry, 1988) à cause de pressions politiques et économiques. En remplacement des ressources pétrolières dont elle était privée, cette société utilisa les vastes gisements de charbon du pays avant que des gisements de gaz naturel ne fussent découverts. Le procédé fut alors adapté afin de travailler à partir du méthane.

La réaction de base est la suivante :



Les maillons $\text{-CH}_2\text{-}$ s'assemblent pour former des chaînes hydrocarbonées. L'ensemble de la transformation est très exothermique. Afin de limiter la réaction de méthanation inverse de la réaction de vapo-réformage, il est nécessaire de travailler à basse température (entre 220 °C et 350 °C) et à pressions modérées (entre 2 MPa et 3 MPa). Les catalyseurs utilisés, auparavant essentiellement à base de fer, font intervenir à présent différents métaux : aluminium, chrome, magnésium, potassium, titane, zirconium, cobalt. La sélectivité est gouvernée par la basicité du catalyseur employé : un catalyseur alcalin permet d'obtenir des hydrocarbures de masse moléculaire plus élevée en augmentant la sélectivité en oléfines.

Jager (1997) recense toutes les dernières améliorations des procédés de **Sasol** utilisant la synthèse Fischer-Tropsch à basse température (220 °C) et à haute température (350 °C).

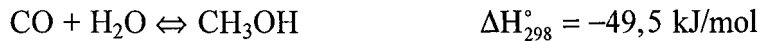
Un autre procédé utilisant la synthèse Fischer-Tropsch améliorée, développé par **Shell** et appelé S.M.D.S. (**Shell** Middle Distillate Synthesis) a été mis au point en 1993 en Malaisie (Van Wechen, 1993). Il utilise un nouveau catalyseur à base de cobalt et de zirconium dispersés sur silice. Il permet la synthèse de paraffines à chaînes longues. De plus, pour augmenter les rendements en kérosène et en gazole, la fraction formée de paraffines lourdes est séparée et soumise à une étape d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation. Les produits formés par ce procédé ne contiennent pas de soufre, ni d'azote, ce qui les rend également intéressants vis-à-vis de la sauvegarde de l'environnement. Il faut néanmoins signaler que récemment, ce site industriel a été victime d'explosions entraînant de sérieux dégâts aux installations.

I.2. Le procédé Mobil M.T.G.

Ce procédé est développé depuis 1985 en Nouvelle-Zélande (Maiden, 1988). Il permet le passage du méthanol en essence de synthèse. Tout d'abord, le gaz de synthèse est transformé en méthanol suivant la réaction ci-dessous :



mais aussi par la réaction :



La réaction se déroule à basse température, aux environs de 250 °C et à basse pression, entre 5 MPa et 10 MPa. Les catalyseurs à base d'oxydes de chrome et de zinc, utilisés lors de la mise en œuvre des premières installations, ont été supplantés par des catalyseurs à base de cuivre.

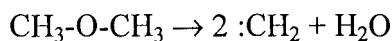
La société **Mobil Oil** a donc développé un procédé de transformation du méthanol, obtenu précédemment, en essence de synthèse selon les deux étapes suivantes :

- le méthanol brut est d'abord porté à 300 °C et passe sur un catalyseur à base d'alumine et d'oxyde de cuivre CuO. Il se produit une réaction équilibrée de déshydratation du méthanol intermoléculaire :



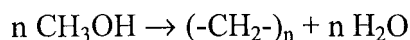
conduisant à un mélange de méthoxyméthane (oxyde de diméthyle), de méthanol et d'eau.

- cet éther est ensuite transformé en essence en présence d'une zéolithe à sélectivité de forme appelée ZSM-5 découverte par la société **Mobil Oil**. La structure de cette zéolithe permet une sélectivité en taille et en forme des hydrocarbures obtenus : les aromatiques ne peuvent pas être composés de plus de dix atomes de carbone, les produits non cycliques ne peuvent pas dépasser un certain degré de branchement. L'équation chimique décrivant cette étape serait la suivante :



puis il y aurait à partir du biradical :CH_2 formation d'hydrocarbures de toutes familles.

L'équation globale de cette synthèse s'écrit donc :

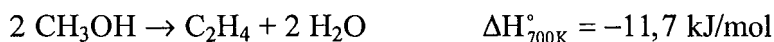


Les résultats obtenus sont encourageants dans la mesure où les effluents en sortie sont constitués de 44 % d'hydrocarbures et 56 % d'eau en volume. De plus, ces

hydrocarbures constituent une essence à indice d'octane élevé. Ainsi, le procédé M.T.G. sera choisi plutôt pour la fabrication d'essence à indice d'octane élevé alors que le procédé utilisant la synthèse Fischer-Tropsch conviendra mieux pour donner du gazole, cette dernière formant surtout des chaînes aliphatiques linéaires

I.3. Le procédé UOP / Hydro G.T.O.

Le procédé G.T.O. (Gas to Olefins) fut très récemment mis au point. Il a été présenté par Vora et al. en novembre 1995 au quatrième Symposium International sur la Conversion du Gaz Naturel qui se déroula en Afrique du Sud. Concrètement, c'est un procédé similaire à celui de **Mobil**. En effet, la première partie du procédé G.T.O. est constituée par la formation de méthanol à partir du méthane via le gaz de synthèse. La seconde partie se compose de la transformation du méthanol en oléfines légères utilisant comme catalyseur une silicoaluminophosphate du nom de SAPO-34. Ce catalyseur permet une conversion quasi égale à 100 % du méthanol en oléfines (éthylène, propylène, butylène) et en eau avec une grande sélectivité en éthylène. Les principales équations bilans du procédé sont les suivantes :



et



Après plusieurs études sur pilote, une unité a été construite par **Norsk Hydro** et fut mise en route en 1995. Un des avantages de ce procédé est qu'il est un peu plus sélectif que celui de **Mobil** et qu'il ne forme ni acétylène, ni dioléfines.

A.N. René Bos et al. (1995) ont modélisé ce procédé M.T.O. basé sur l'utilisation du catalyseur SAPO-34.

I.4. La pile à combustible

De nombreuses études portent actuellement sur les piles à combustible. **Electricité de France** et **Gaz de France** (Ménard, 1999) ont travaillé sur la mise au point d'une pile à combustible à acide phosphorique fonctionnant avec du gaz naturel et de l'air. La pile se compose de trois unités : un convertisseur chimique dans lequel le gaz naturel est transformé en dihydrogène et monoxyde de carbone, un convertisseur électrochimique dans lequel le dioxygène de l'air et le dihydrogène s'unissent pour former de l'eau produisant ainsi du courant continu et de la chaleur récupérable, enfin, un convertisseur électrique transformant le courant continu en courant alternatif. Une pile de ce type vient d'être mise en route en décembre 1999 à Chelles produisant 200 kW d'électricité et 220 kW de chaleur. Il s'agit donc d'une nouvelle utilisation du dihydrogène issu de la molécule de méthane, le dihydrogène étant d'habitude utilisé pour la synthèse de l'ammoniac ou du méthanol.

II. Procédés de conversion directe du méthane

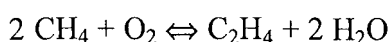
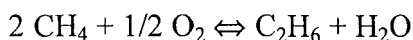
La plupart des voies actuelles de conversion du méthane passent donc par l'intermédiaire du gaz de synthèse. Mais il se trouve que justement la formation du gaz de synthèse reste l'étape la plus coûteuse, étape qui est commune aux procédés cités précédemment. En effet, la réaction de vapo-réformage du méthane est très endothermique et elle nécessite donc un important apport d'énergie qui grève le coût total du procédé. La moitié des investissements nécessaires à la transformation du méthane en essence est utilisée pour produire le gaz de synthèse. Aussi, depuis 20 ans, un effort de recherche considérable est effectué pour améliorer la production du gaz de synthèse et pour tenter de convertir « directement » le méthane en hydrocarbures supérieurs (ou en alcools). Cela peut se faire en activant une des liaisons C–H du méthane afin d'obtenir de nouvelles liaisons C–C et transformer ainsi le méthane en hydrocarbures C₂₊.

Cette conversion « directe » du méthane reste cependant un défi pour la chimie contemporaine. En effet, on se heurte d'emblée à la faible réactivité et à la grande stabilité du méthane liées à la forte énergie de la liaison C–H ($D^{\circ}_{298\text{ K}} = 438\text{ kJ/mol}$). La dissociation de cette liaison par voie thermique demande beaucoup d'énergie ; en outre, les produits formés aux températures nécessaires pour obtenir la rupture de cette liaison sont souvent moins stables que le méthane et inévitablement vont réagir, entraînant au stade ultime la formation de produits lourds et de suies. Il faut donc trouver un moyen d'activer la liaison C–H du méthane par une réaction, qui soit thermodynamiquement favorisée, avec un co-substrat accepteur d'atome(s) d'hydrogène. Nous détaillons ci-dessous quelques procédés marquants utilisant, pour contourner le problème de la grande stabilité du méthane, l'activation de la liaison C–H de ce dernier par énergie électrique, thermique ou même à l'aide de micro-ondes mais aussi une activation favorisée par la présence de co-substrat comme le dioxygène ou le dichlore. Le lecteur comprendra que la liste n'est pas exhaustive.

II.1. Les procédés catalytiques

Ces derniers ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis la découverte de la réaction du couplage oxydant du méthane.

➤ La réaction du couplage oxydant du méthane transformant ce dernier en éthylène fut découverte par une équipe de l'**Union Carbide**, Keller et Bhasin en 1982. Elle est apparue comme une des voies les plus intéressantes de sa catégorie. Ces auteurs ont observé qu'il était possible d'activer la liaison C–H du méthane et de la fonctionnaliser en C₂ à des températures comprises entre 500 °C et 1000 °C, à la pression atmosphérique en présence d'oxydes métalliques et de dioxygène. Les équations bilans sont les suivantes :



De nombreuses recherches ont été menées sur ce sujet qui paraissait être l'un des procédés les plus prometteurs en permettant d'éviter le passage par le gaz de synthèse. Le couplage oxydant du méthane est effectué en général à une température de 750 °C, ce qui permet d'éviter la formation de goudrons et de suies constituant ainsi un des avantages majeurs de ce procédé. Actuellement, de nombreuses recherches portent sur la mise au point d'un catalyseur. En effet, tous les travaux réalisés jusqu'à ce jour ont montré que la sélectivité en hydrocarbures C_2 diminuait avec la conversion au profit d'une formation accrue de mono- et de dioxyde de carbone. Nous nous trouvons en fait dans le cas d'une réaction homogène pour laquelle les produits sont moins stables que le réactif de départ. Les catalyseurs testés ont été relativement nombreux. Lee et Oyama (1988) ont proposé de les classer en trois groupes : les oxydes réductibles, les oxydes non réductibles et les oxydes de terres rares. Il faut préciser que ce dernier groupe a donné les résultats les plus intéressants. Cependant, Mc Carty (1989) a reporté sur un diagramme conversion – sélectivité les résultats obtenus par de nombreux auteurs et constaté que quels que soient le type de catalyseur et les conditions opératoires utilisés, le rendement en C_{2+} restait inférieur à 25 %.

Du point de vue du procédé, la réaction de couplage oxydant est effectuée selon deux modes, soit séquentiel (rédox, balayage successif par du dioxygène puis par du méthane du catalyseur composé d'oxydes réductibles), soit simultané (co-feed, balayage par un mélange de méthane et de dioxygène du catalyseur composé d'oxydes non réductibles).

Cependant, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, la conversion du méthane augmente avec le rapport O_2/CH_4 mais entraîne la baisse de la sélectivité des C_2 . De nombreuses études se sont donc attachées à étudier l'arrivée étagée du dioxygène le long du réacteur comme l'équipe de Lu et al. (1997), modélisant un réacteur membranaire par un réacteur comportant N entrées de dioxygène. Les auteurs concluent qu'on peut conjuguer à la fois par cette méthode une grande sélectivité en C_2 et un rapport O_2/CH_4 élevé (à l'entrée de la zone réactionnelle).

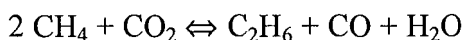
L'équipe espagnole de Coronas (1997) a de son côté, étudié la non-uniformité de la perméabilité au dioxygène de la membrane au travers d'expériences menées à 750 °C. Ils ont montré que cette non-uniformité favorise la conversion du méthane lorsque le rapport O_2/CH_4 augmente. De plus, ils ont observé que la dilution du mélange réactionnel permet d'améliorer, dans cette configuration de réacteur à membrane, la sélectivité des C_2 . Enfin, les auteurs insistent sur le fait que la membrane en matériaux céramiques doit être traitée avant les expériences par des sels alcalins pour réduire l'activité négative des sites acides de cette dernière vis-à-vis de la sélectivité des produits recherchés.

Les réactions de couplage oxydant du méthane ont été étudiées au laboratoire par Pascal Barbé (Thèse I.N.P.L., 1993) et Nicolas Guéritey (Thèse I.N.P.L., 1996).

Parmi les autres procédés catalytiques, nous pouvons citer :

➤ l'oxydation directe du méthane en méthanol et formol. Cette réaction est intéressante car à partir du méthanol, il est possible de recréer toute la chimie actuellement dérivée du pétrole grâce au procédé M.T.G. qui conduit aux produits de base de la pétrochimie classique tels que l'éthylène, le propylène et les aromatiques et aussi grâce à l'hydrocarbonylation qui conduit aux acides carboxyliques (procédé **Monsanto**). C'est à l'aide de catalyseurs que les meilleurs résultats ont été obtenus : en présence de MoO_3/UO_2 , la sélectivité en méthanol atteint 75 % et en présence de $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, la sélectivité en méthanal (formaldéhyde ou formol) atteint 92 % pour une conversion du méthane dans les deux cas d'environ 3 %. L'inconvénient de la réaction réside dans le fait que le formol et le méthanol formés ont tendance à se décomposer en monoxyde de carbone et en eau au contact du dioxygène introduit.

➤ la carbo-oxydation du méthane en éthane et éthylène. L'équipe Asami et al. (1997) ont étudié l'oxydation du méthane par le dioxyde de carbone à une température de 850 °C avec un ratio CH_4/CO_2 égal à 1 dans un réacteur à lit fixe sous pression atmosphérique. Les réactions principales sont les suivantes :



Plus de 30 catalyseurs ont été testés parmi lesquels on trouve les oxydes de terre rare (lanthanides comme néodyme, praséodyme, dysprosium...) qui favorisent la sélectivité en C_2 (près de 60 %) mais s'accompagnant d'une faible conversion (2 %). Certains oxydes favorisent une forte conversion (près de 15 %) mais s'accompagnent d'une sélectivité en C_2 quasi nulle (oxyde d'indium, de chrome mais aussi l'oxyde de cérium).

➤ la transformation directe du méthane en benzène sans oxydant. Lunsford et al. (1997) ont étudié la réaction du méthane à 700 °C sur le catalyseur $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ dans un réacteur tubulaire contenant 1 g de catalyseur. Les auteurs ont observé une conversion du méthane de l'ordre de 15 % avec une sélectivité en benzène comprise entre 60 % et 65 %. Il semble, d'après leurs études, que le méthane se transforme en éthylène qui lui-même se transforme en benzène, ces transformations s'accompagnant d'une production de dihydrogène.

➤ Notons encore les travaux d'une autre équipe japonaise (Fujiwara, 1997) qui a réalisé la synthèse de l'acide éthanoïque à partir d'un mélange de méthane et de dioxyde de carbone. Il s'agit d'un procédé de type « batch » puisque 40 atm de méthane sont enfermées avec 20 atm de dioxyde de carbone dans une enceinte autoclave de 100 ml qui contient comme catalyseur un mélange de diacétate de palladium, de diacétate de cuivre, de peroxodisulfate de potassium baignant dans 5 ml d'acide trifluoroacétique. L'enceinte est mise sous agitation pendant 20 heures à une température de 80 °C. On obtient de manière prépondérante de l'acide acétique mais aussi des traces d'acide butyrique.

II.2. Les procédés non catalytiques

Certains d'entre eux ont été les premiers employés et sont encore, à l'heure actuelle, les seuls à avoir obtenu des débouchés industriels probants mais ils conduisent essentiellement à la synthèse d'acétylène, qui, comme on le sait, est en partie remplacé aujourd'hui par l'éthylène comme produit de base de la chimie industrielle (ce dernier étant surtout obtenu par vapocraquage de coupes pétrolières).

➤ La synthèse d'acétylène par plasma d'arc (plasma chaud). Bien que ce procédé utilise comme matière première des hydrocarbures légers ($C_1 - C_4$) et non uniquement du méthane, il mérite tout de même d'être cité ici, et ce pour plusieurs raisons : tout d'abord, certains gisements de gaz naturels comportent un pourcentage non négligeable d'hydrocarbures en $C_2 - C_4$; ensuite, il a été le premier procédé mis au point dans les années vingt pour la production d'essence synthétique. On l'appelle aussi le procédé à l'arc de Hüls (Allemagne Fédérale) où fut construite en 1939 la première usine utilisant ce procédé pour la fabrication du caoutchouc synthétique via l'acétylène. L'usine existe toujours mais sa taille a été réduite du fait de la diminution de la demande. Une autre usine fonctionne en Roumanie.

Le principe du procédé est le suivant : la charge constituée d'hydrocarbures en $C_1 - C_4$ est injectée dans un arc électrique établi entre deux électrodes. Le temps de séjour des gaz est de l'ordre de la milliseconde. En sortie de l'arc, des hydrocarbures sont mélangés à la charge sortante ayant ainsi le rôle de première trempe directe tout en se craquant eux-mêmes pour donner de l'éthylène. En dehors de l'acétylène (capacité annuelle de 120000 t, 1993) et de l'éthylène (capacité annuelle de 50000 t, 1993), ce procédé produit aussi de fortes quantités de dihydrogène.

➤ La synthèse d'acétylène par le procédé de craquage thermique de **Basf**. Il s'agit d'un procédé de combustion avec flamme au sein de laquelle se produit d'une part l'oxydation du méthane, d'autre part une déshydrodimérisation du méthane selon la réaction suivante :



Industriellement, le méthane et le dioxygène sont préchauffés séparément vers $500 \text{ °C} - 600 \text{ °C}$, puis, une fois mélangés, ils brûlent dans une chambre de combustion spéciale. Le rapport CH_4/O_2 est ajusté à environ 2/1 pour ne permettre bien sûr qu'une combustion incomplète. Après un temps de passage de quelques millisecondes, on réalise une trempe directe par pulvérisation d'eau. Le procédé comporte également une section de lavage et d'extraction. Celle-ci permet d'obtenir une conversion en méthane de 93 %, un rendement en C_2 (éthylène et acétylène) de 29 %, soit une sélectivité en C_2 de 31 %.

➤ L'hydrogénépyrolyse de méthane. C'est un procédé issu des travaux de l'Institut Français du Pétrole mais aussi de l'institut de technologie de Trondheim en Norvège. Celui-ci consiste en la pyrolyse du méthane vers 1200 °C en présence de dihydrogène. Ce procédé utilise les progrès récemment réalisés dans la conception de matériaux céramiques de manière à ce que le réacteur supporte les températures nécessaires et à permettre un temps de séjour très court en transmettant un flux thermique élevé. Un pilote a été construit à l'I.F.P. (CEDI Solaize) produisant 10 m³/h d'acétylène, une sélectivité en hydrocarbures C₂ de 70 %, une conversion en méthane de 31 % pour un rapport CH₄/H₂ de 1. Un travail similaire sur ce sujet cofinancé par l'I.F.P. a été réalisé au laboratoire par Christophe Guéret (Thèse de l'I.N.P.L., 1993). Ses résultats montrent qu'il se forme lors de cette hydrogénépyrolyse des quantités non négligeables de benzène et de coke.

➤ Signalons encore l'activation du méthane par plasma froid. Ce mode de valorisation du méthane n'a encore été que très peu étudié à ce jour. Il est relativement différent des procédés que nous avons vus jusqu'ici en ce sens que l'activation du méthane ne se fait pas par un procédé classique (thermique ou catalytique), mais par excitation électrique des molécules. Ce procédé a été étudié au laboratoire par Nathalie Kopytko (Thèse I.N.P.L., 1993). Le procédé consiste à faire passer le méthane dans le réacteur constitué d'un tube de silice de 20 mm de diamètre qui se trouve placé dans une cavité résonante micro-ondes couplée à un magnétron par l'intermédiaire d'un guide d'ondes. La pression dans le réacteur est de l'ordre de la dizaine de Torr et le temps de passage de l'ordre du dixième de seconde. Selon la puissance incidente du rayonnement, le débit de méthane et la pression de celui-ci, on peut obtenir un rendement en acétylène de 40 % avec une forte conversion en méthane. Cependant, l'avancée des travaux dans ce domaine est encore insuffisante pour envisager une application industrielle.

➤ Enfin, parmi les procédés non catalytiques, il faut citer ceux qui font intervenir l'élément chlore. En effet, le principe des réactions de conversion directe du méthane est basé sur la nécessité d'activer une des quatre liaisons C – H du méthane par la présence d'un activateur : énergie simple ou énergie plus co-substrat chimique accepteur d'atome(s) d'hydrogène comme le dioxygène ou le dichlore. Les études concernant l'apport de l'élément chlore à la valorisation chimique du méthane sont l'objet du chapitre 1.

III. Objectifs de ce travail

Le méthane est la cible d'un grand nombre de recherches afin de valoriser chimiquement ses importantes réserves, dans le dessein de le transformer en produits à haute valeur ajoutée autrement plus intéressants que l'eau et le dioxyde de carbone obtenus lors de la mise en œuvre de sa combustion afin de produire de l'énergie.

L'objet de ce travail est l'étude de la seconde phase de la transformation du **méthane** (principal constituant du gaz naturel) en un composé C₂ chloré valorisable, le **chlorure de vinyle**, qui reste, à l'heure actuelle, un dérivé classique de la pétrochimie.

Pour ce faire, est tout d'abord substitué au méthane son dérivé monochloré, le chlorure de méthyle, obtenu très facilement par monochloration. Le méthane est donc d'abord transformé en chlorure de méthyle dont l'une des liaisons chimiques, la liaison C – Cl est beaucoup plus fragile qu'une liaison C – H. Il importe de rappeler que la chloration du méthane est l'une des rares réactions (si ce n'est la seule) qui est non destructive vis-à-vis du squelette carboné de ce dernier.

Ensuite, le chlorure de méthyle est pyrolysé vers 1000 °C pendant de très courts temps de passage en présence de dichlore qui peut alors jouer le rôle d'accepteur d'atome d'hydrogène. Dans ces conditions, la réaction produit entre autres du chlorure de vinyle.

L'étude de cette deuxième étape est précisément l'objectif de ce travail. En particulier, nous rechercherons les conditions optimales de fonctionnement de la réaction afin d'obtenir un rendement et une sélectivité conséquents en chlorure de vinyle. L'influence de la géométrie du réacteur sur la réaction sera évaluée. Nous effectuerons l'analyse la plus complète possible des différents composés chimiques produits par la réaction, que ces derniers soient majeurs, mineurs ou sous forme de traces. Enfin, les principaux chemins réactionnels seront mis en évidence grâce à la construction d'un mécanisme radicalaire qui sera bien sûr préalablement validé par l'expérience.

L'étude exposée dans ce présent rapport fait suite aux travaux de Marwan Al Kazzaz (thèse I.N.P.L., février 1995) qui fut le premier, au laboratoire, à étudier la pyrolyse à haute température du chlorure de méthyle induite par le dichlore. Cette dernière est aussi appelé « chloropyrolyse » du chlorure de méthyle. Elle a fait en outre l'objet d'un brevet (Marquaire et al., 1995).

Ce travail se compose de six chapitres.

Le premier chapitre fait état des connaissances actuelles de la valorisation chimique du méthane via l'élément chlore.

Le deuxième chapitre, après une analyse plus théorique de notre réaction, précise le dispositif expérimental et analytique ainsi que les réacteurs employés. Les conditions opératoires ainsi que le déroulement des manipulations sont précisés.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux issus de l'étude paramétrique de la réaction accompagnés d'une première analyse formelle de ces derniers.

Le quatrième chapitre est consacré à la construction d'un modèle cinétique. Ses origines, sa construction, son ajustement y sont explicités. Le modèle sera validé par l'expérience.

Le cinquième chapitre exploite le modèle cinétique proposé précédemment afin, d'une part de mieux appréhender le rôle du dichlore, et d'autre part, de déterminer les principaux chemins réactionnels de la réaction de chloropyrolyse du chlorure de méthyle.

Enfin, le sixième et dernier chapitre récapitule les informations recueillies sur la réaction. La formation du chloroforme et des lourds y sera entre autres discutée.



Chapitre 1

Etat de l'Art

Ce chapitre dresse l'état des connaissances actuelles sur la valorisation chimique du méthane par utilisation de l'élément chlore. Cette bibliographie est essentiellement présentée dans un ordre chronologique afin d'expliquer la démarche entreprise au laboratoire concernant l'étude de la chloropyrolyse du chlorure de méthyle.

La première partie est consacrée aux réactions CH_4/Cl_2 . L'étude de la pyrolyse de CH_3Cl pur ou en présence de dioxygène ou de dihydrogène sera l'objet de la deuxième partie. Enfin, la troisième et dernière partie nous verra pénétrer au cœur du sujet, à savoir l'étude des réactions $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Cl}_2$.

I. Réaction CH_4/Cl_2

I.1. Brevet d'E. Gorin

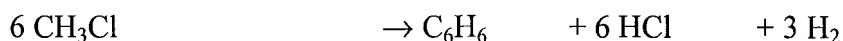
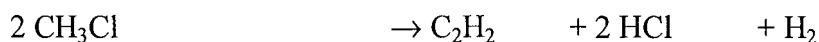
En 1943, l'Américain Everett Gorin a déposé un brevet (complété par un second en 1949) dans lequel il proposait une méthode pour transformer des hydrocarbures de type alcane en hydrocarbures insaturés comme le benzène mais aussi l'éthylène et l'acétylène. Le principal alcane utilisé était le méthane. Son procédé se décomposait en deux étapes distinctes :

- la monochloration du méthane selon l'équation stœchiométrique suivante :



Le passage par la formation du chlorure de méthyle (CH_3Cl) se justifiait par le fait que ce produit est nettement plus réactif que le méthane. De ce fait, les conditions de température seraient plus douces lors de l'étape de pyrolyse.

- la pyrolyse du chlorure de méthyle à une température comprise entre 500 °C et 1000 °C :



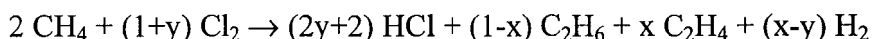
Le chlorure d'hydrogène formé était transformé en dichlore en utilisant un procédé d'oxydation à l'oxygène.

Gorin indiquait que les conditions opératoires pour la pyrolyse du chlorure de méthyle étaient caractérisées par une température de 925 °C et des temps de contact de l'ordre d'une dizaine de secondes. Dans ces conditions, la conversion du chlorure de méthyle était totale et la réaction produisait du benzène, des suies, de l'éthylène et de l'acétylène, résultat non surprenant au vu du temps de contact.

Il faut signaler que son brevet revendique également l'utilisation du dibrome comme élément d'activation du méthane.

I.2. Procédé de S. Benson

En 1980, Sydney William Benson a déposé un brevet revendiquant un procédé en une seule étape capable de transformer le méthane en hydrocarbures supérieurs. Ce procédé utilise le dichlore comme « catalyseur » recyclable de la réaction. Il s'agit d'une flamme méthane / dichlore dont les proportions respectives varient du rapport 1/1 au rapport 10/1 selon les hydrocarbures supérieurs recherchés. Les principaux produits restent cependant le chlorure d'hydrogène, le dihydrogène, l'éthane et l'éthylène formés selon l'équation globale suivante :



avec $x \in [0,1]$, $y \in [0,1]$ et $x \geq y$.

Benson a observé qu'en faisant varier le rapport méthane / dichlore, la température adiabatique de flamme variait ainsi que la valeur de x :

- pour un rapport CH_4/Cl_2 égal à 1/1, la température de flamme est de 1710 °C et la valeur de x est voisine de 1. Dans ces conditions, la réaction produit essentiellement de l'éthylène et l'équation globale devient :



- pour un rapport CH_4/Cl_2 égal à 2/1, la température de flamme est de 1530 °C. La réaction produit des quantités substantielles d'éthane, d'éthylène, de dihydrogène et de chlorure d'hydrogène.

- pour un rapport CH_4/Cl_2 égal à 10/1 et en utilisant un fluide réfrigérant circulant autour du réacteur, la valeur de x est alors voisine de zéro. La température adiabatique de flamme tombe alors en dessous de 1000 °C (vers 700 °C) et la réaction produit surtout de l'éthane à l'exclusion quasi totale de l'éthylène.

Benson conclut donc que la valeur de x augmente avec la température adiabatique de flamme, ce qui correspond à de bas rapports CH_4/Cl_2 . Il a remarqué de plus que les basses pressions favorisent l'éthylène aux dépens de l'éthane. Il convient de préciser qu'aux températures où a lieu la réaction, le procédé de Benson produit non pas de l'éthane et de l'éthylène mais de l'éthylène et de l'acétylène. Benson en explicitant le mécanisme dans d'autres publications (Weissman et Benson, 1984 ; Weissman et Benson, 1989) a corrigé cette inexactitude.

Le chlorure d'hydrogène, une fois séparé des produits issus de la réaction, peut être recyclé suivant le procédé Deacon caractérisé par la réaction suivante :

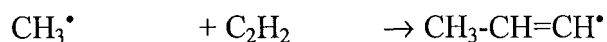


Cette oxydation se déroule selon une température comprise entre 430 °C et 475 °C et en présence d'un catalyseur à base de chlorure de cuivre II (CuCl₂). Cependant, ce procédé produit de l'eau qui en présence d'un excès de chlorure d'hydrogène provoque des problèmes de corrosion. De plus, la chaleur engendrée par cette oxydation favorise l'évaporation du catalyseur.

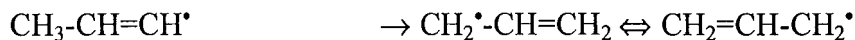
Une équipe de chercheurs travaillant avec Benson, a proposé un procédé en deux étapes se basant sur la réaction de Deacon pour recycler presque 100 % du chlorure d'hydrogène en dichlore en évitant les problèmes de corrosion et de désactivation du catalyseur (Pan et al., 1994). La première étape consiste en une réaction chimique dans un lit fluidisé à 200 °C entre le chlorure d'hydrogène et l'oxyde de cuivre CuO pour former de l'eau et un complexe à base de cuivre et de chlore. Ensuite, le lit fluidisé contenant ce complexe est amené dans un second réacteur où a lieu son oxydation à une température de 360 °C régénérant l'oxyde de cuivre et produisant du dichlore. Pour améliorer les rendements, l'équipe de Benson a aussi développé un couple de réacteur à lits fluidisés (Mortensen, 1999).

Benson considère que l'on pouvait dissocier la flamme méthane / dichlore en deux étapes fondamentales (Weissman et Benson, 1984). Il se produit d'abord la simple chloration du méthane le transformant en chlorure de méthyle suivie de la pyrolyse de ce dernier débouchant ainsi sur la formation de l'éthylène et de l'acétylène, l'énergie nécessaire à cette pyrolyse étant justement fournie par la flamme. Nous reviendrons dans la deuxième partie de ce chapitre sur l'étude de la pyrolyse du chlorure de méthyle.

Enfin, Benson s'est intéressé à la formation des suies et des composés aromatiques dans les flammes méthane / chlore (Weissman et Benson, 1989 ; Mitchell, Benson et Karra, 1995). Il suggère que, dans la flamme méthane / dichlore, la formation des lourds (suies, composés aromatiques) est dominée par l'addition des radicaux méthyles CH₃[•] et des radicaux chlorométhyles CH₂Cl[•] (tous deux de semblable réactivité) sur l'acétylène pour former les radicaux propènyles et chloropropènyles selon les réactions suivantes:



Ces deux nouveaux radicaux s'isomérisent rapidement en radicaux allyles et chloroallyles selon les réactions « 1-3 H and Cl atoms shift » suivantes :



Ces réactions d'isomérisation deviennent prépondérantes pour des températures de réaction supérieures à 1000 K. Les radicaux ainsi formés sont stabilisés par résonance, ce qui explique qu'une fois l'étape d'addition réalisée, la réaction inverse est fortement limitée. La figure n° 1 présente ci-dessous les mécanismes mis en jeu lors de cette isomérisation (explication proposée par Benson).

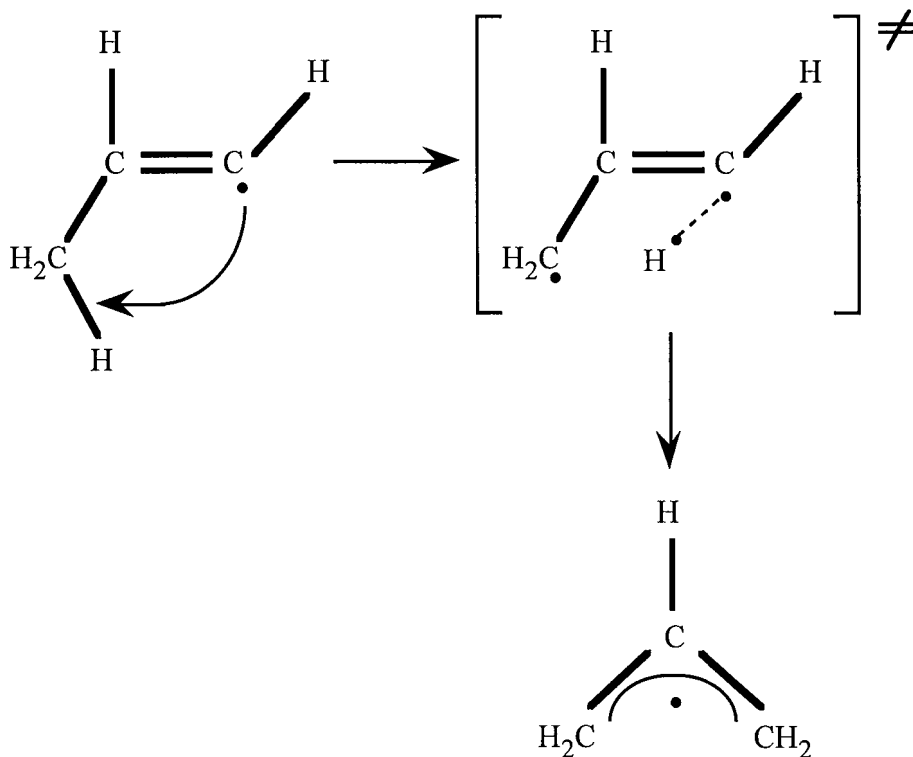


Figure n° 1 : mécanismes élémentaires mis en jeu lors de l'isomérisation « 1-3 H atoms shift ».

La formation des radicaux chloroallyles s'effectue de la même manière.

Les radicaux allyles et chloroallyles peuvent à leur tour soit s'additionner sur l'acétylène (on parle alors de « polymérisation » de l'acétylène), soit se combiner par une étape de terminaison avec des radicaux méthyles ou chlorométhyles, soit se recombiner entre eux. La réaction de terminaison entre un radical chlorométhyle et un radical chloroallyle conduit à la formation d'un dérivé dichloré du butène de formule $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$. La double déshydrochloration de cette molécule entraîne la synthèse d'un intermédiaire connu dans la formation du benzène : le vinylacétylène C_4H_4 (ou but-1-yne-3-ène). En 1989,

Benson a donc proposé ce formalisme cinétique expliquant la formation des aromatiques et des lourds (conduisant aux suies) dans les flammes méthane / dichlore.

Enfin, en 1995, pour des systèmes réactifs hydrochlorocarbonés, Mitchell, Benson et Karra ont proposé un modèle cinétique très complet sur les voies de formation des hydrocarbures en C_4 , C_6 et C_{10} impliquant dans leur mécanisme le formalisme discuté ci-dessus. Ils ont, dans un premier temps, appliqué ce modèle à la pyrolyse du chlorure de méthyle en présence ou non de méthane. Pour des temps de passage inférieurs à 100 ms, il existe un bon accord entre l'expérience et la simulation mais pour des temps de passage supérieurs à 100 ms, une nette divergence apparaît. Ils ont ensuite appliqué ce mécanisme à la modélisation de la flamme méthane / dichlore montrant ainsi qu'un rapport CH_4/Cl_2 compris entre 1 et 1,5 permettait d'obtenir un bon rendement en C_2 tout en limitant la formation des lourds.

Il convient de signaler que ce procédé n'a pas bénéficié d'une mise en pratique industrielle malgré les études de KTI en 1983 sur pilote. Il semble que la difficulté principale réside dans le recyclage du chlorure d'hydrogène qui est produit en grande quantité.

I.3. Etude de Chambon

Suite aux travaux de Benson sur les flammes méthane / dichlore, une étude a été entreprise au laboratoire par Marc Chambon et al. (1987) sur la pyrolyse du méthane induite par le dichlore.

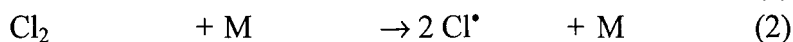
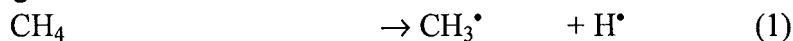
Il s'agit donc d'une réaction hors flamme menée dans un réacteur auto-agité fonctionnant en régime permanent entre 800 °C et 1000 °C, sous une pression comprise entre 170 Torr et 577 Torr et avec des temps de passage compris entre 0,8 s et 1,6 s. Le rapport dichlore / méthane à l'entrée du réacteur est maintenu proche de 1 %. On peut ainsi parler d'une pyrolyse du méthane induite par le dichlore ou d'une « chloropyrolyse » du méthane. Afin de bien cerner le rôle joué par le dichlore, la pyrolyse du méthane pur a également été étudiée à 900 °C, sous une pression de 570 Torr et des temps de passage compris entre 0,8 s et 2 s.

En présence de dichlore, l'analyse chromatographique a montré la formation des produits suivants: CH_3Cl , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_2H_2 . Des traces de propyne et d'un composé en C_4 ont aussi été détectées. En l'absence de dichlore, l'analyse chromatographique a révélé que seul l'éthane était formé. Si dans les mêmes conditions de pyrolyse, on ajoute du dichlore tel que le rapport dichlore / méthane avoisine 0,42 %, la quantité de méthane transformé en hydrocarbures non chlorés est multipliée par 25 et si on prend en compte la formation du chlorure de méthyle, cette quantité est non pas multipliée par 25, mais alors par 50. De plus, les auteurs ont constaté que lorsque la température augmente, la quantité de méthane transformé en hydrocarbures chlorés diminue alors que parallèlement, la quantité de méthane transformé en hydrocarbures non chlorés augmente.

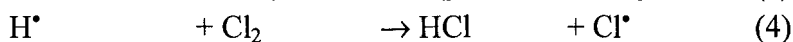
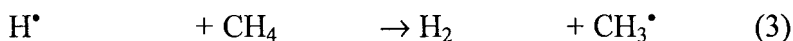
Comme cette étude est celle qui intrinsèquement se rapproche le plus de la nôtre, nous allons présenter les différentes étapes cinétiques de son mécanisme :

Mécanisme primaire :

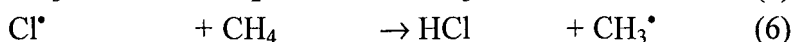
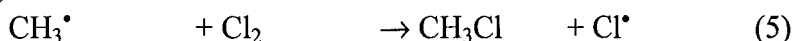
Amorçages



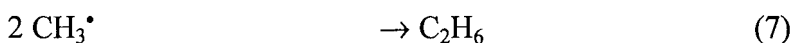
Transferts



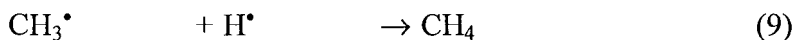
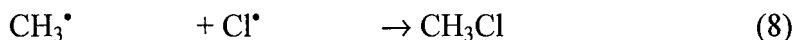
Propagations



Terminaison



Les processus de terminaison consistent en principe en la recombinaison deux à deux des radicaux libres H^\bullet , Cl^\bullet et CH_3^\bullet . Mais les recombinaisons d'atomes libres nécessitent des triples chocs et peuvent donc être négligées par rapport aux autres processus de terminaison. Il ne reste donc en compétition que les processus (7), (8) et (9) :



Les radicaux libres H^\bullet et Cl^\bullet sont beaucoup plus réactifs que CH_3^\bullet . On en déduit alors que leur concentration est beaucoup plus faible que celle relative au radical CH_3^\bullet . Aussi, les auteurs ne prennent en compte que le processus (7) comme unique étape de recombinaison.

En appliquant l'approximation de l'état quasi stationnaire aux atomes et radicaux libres, on obtient les expressions suivantes des vitesses de formation des deux produits carbonés :

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = k_1[\text{CH}_4] + k_2[\text{Cl}_2][\text{M}]$$

$$r_{\text{CH}_3\text{Cl}} = \frac{k_5}{\sqrt{k_7}} [\text{Cl}_2] \sqrt{(k_1[\text{CH}_4] + k_2[\text{Cl}_2][\text{M}])}$$

On en déduit alors l'expression de la longueur de chaînes λ :

$$\lambda = \frac{r_{\text{CH}_3\text{Cl}}}{r_{\text{C}_2\text{H}_6}} = \frac{k_5[\text{Cl}_2]}{\sqrt{k_7(k_1[\text{CH}_4] + k_2[\text{Cl}_2])[M])}}$$

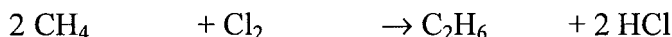
Après considération de la valeur des énergies d'activation des différentes constantes et en supposant les concentrations en dichlore, méthane et espèce M constantes, les auteurs concluent que la longueur de chaîne λ a une énergie d'activation apparente E_λ négative et ceci quelles que soient les importances respectives des vitesses d'amorçage par les processus (1) et (2). On en déduit que la longueur de chaîne λ décroît avec la température.

Il convient de préciser que ce raisonnement s'appliquera aussi à l'étude de notre réaction.

Ainsi, à basse température (vers 500 °C), la réaction a lieu en chaînes longues et le produit primaire principal carboné de cette réaction est le chlorure de méthyle selon la stœchiométrie principale de chloration bien connue :



Au fur et à mesure que la température augmente, la longueur de chaînes diminue et, à suffisamment haute température (≥ 1000 °C), la réaction a lieu en chaînes courtes ou par stades, le produit primaire principal carboné devient C_2H_6 , selon l'équation stœchiométrique suivante :



L'étude des mécanismes secondaire, tertiaire et quaternaire permet de rendre compte de l'ensemble des produits observés. Nous allons brièvement résumer ci-dessous les conclusions auxquelles sont arrivées les auteurs.

La formation au sein du milieu réactionnel des produits primaires C_2H_6 et CH_3Cl engendre par métathèse la formation des radicaux $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ et $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$. Le radical $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ est à haute température du type μ , ce qui signifie qu'il présente une certaine facilité à se décomposer monomoléculairement selon la réaction suivante :



Cette réaction explique la formation de l'éthylène observé expérimentalement. Elle est nettement plus compétitive vers 1000 °C que les réactions bimoléculaires de métathèse de $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ avec une molécule de type RH ou avec le dichlore (d'autant que celui-ci est en très faibles concentrations). Nous avons vérifié, à la température de 950 °C, le caractère μ du radical $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ en effectuant des simulations basées sur l'utilisation de notre modèle mécanistique explicité dans le chapitre 4.

Remarque : le symbolisme $\beta\mu$ et les règles qui y sont attachées ont été définis par Goldfinger, Letort et Niclaude (Goldfinger et al., 1948 ; Laidler, 1987). Etablies afin de représenter formellement les mécanismes de pyrolyse des produits organiques, elles proposent de distinguer trois classes de radicaux libres selon les types de réactions qu'ils sont susceptibles de subir :

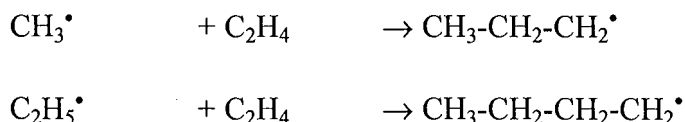
- les radicaux β ne peuvent pas se décomposer unimoléculairement. Ce sont typiquement les radicaux H^\bullet , Cl^\bullet , CH_3^\bullet , CH_2Cl^\bullet , $CHCl_2^\bullet$ et CCl_3^\bullet .

- les radicaux μ se décomposent aisément par rupture d'une liaison C-C. C'est le cas du radical $CH_3-CH_2-CH_2^\bullet$ ($n-C_3H_7^\bullet$).

- les radicaux $\beta\mu$ ont un comportement hybride qui évolue selon le domaine de température. β à « basse température », ils possèdent un caractère μ lorsque la température croît. Leurs réactions de décomposition impliquent des liaisons plus solides que celles des radicaux μ , en général des liaisons de type C – H. Le radical $C_2H_5^\bullet$ se place dans cette dernière catégorie.

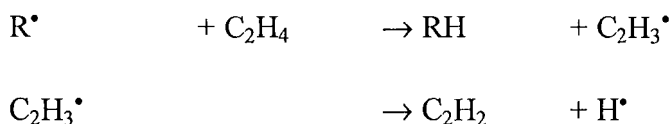
Quant au radical CH_2Cl^\bullet , il peut, par exemple, réagir avec le dichlore pour former CH_2Cl_2 , ou bien se recombinaison avec lui-même pour former le dichloroéthane CH_2Cl-CH_2Cl ou encore se recombinaison avec des radicaux méthyles pour former le monochloroéthane C_2H_5Cl . Cependant, les auteurs n'observent aucun de ces trois produits, ce qui revient à dire que la concentration du radical méthyle CH_3^\bullet est largement supérieure à celle du radical chlorométhyle CH_2Cl^\bullet .

Selon l'analyse faite ci-dessus, le seul produit secondaire est l'éthylène. Les radicaux méthyles et éthyles peuvent s'additionner sur l'éthylène selon les réactions suivantes :



Les radicaux formés étant de type μ , ils vont se décomposer monomoléculairement pour former respectivement le propène et le but-1-ène.

L'éthylène, avec ces mêmes radicaux, peut réagir par réaction de métathèse :



Cette dernière réaction rend compte de la formation de l'acétylène.

Au travers de cette étude théorique et en confrontation avec les résultats expérimentaux, il semble que le chlorure de méthyle, comme intermédiaire dans la chaîne réactionnelle, ne joue que le rôle de « fournisseur » de radicaux méthyles selon la réaction de décomposition thermique suivante :



en complément de l'apport au milieu réactionnel des radicaux méthyles formés par la réaction (6).

Chambon et al. résumant donc, selon le schéma réactionnel présenté figure n° 2, la filiation des différents produits carbonés observés dans la partie expérimentale de l'étude.

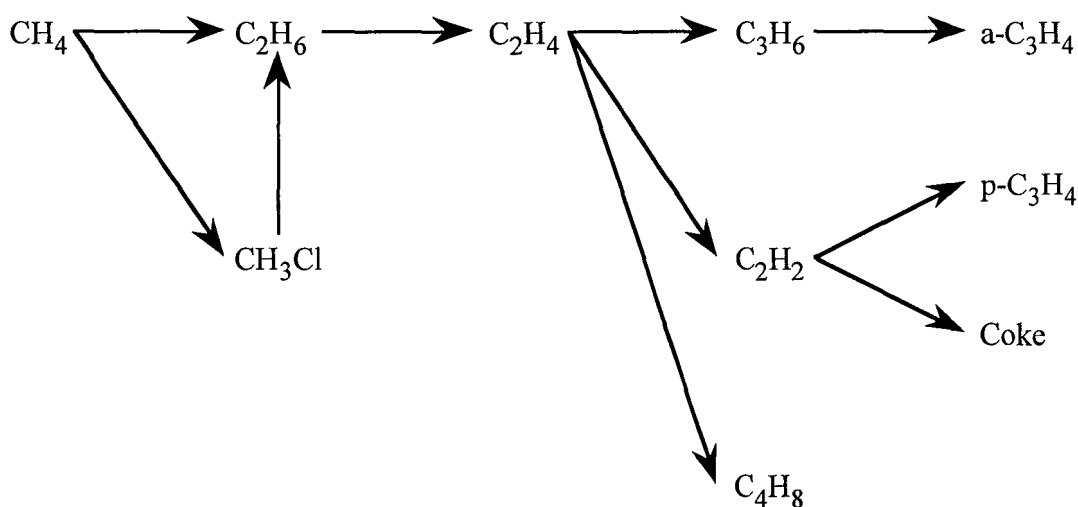


Figure n° 2 : principaux chemins réactionnels de la réaction CH_4/Cl_2 .

Pour ces auteurs, ils semblent donc que la filiation des produits passe par la formation d'une grande quantité de radicaux méthyles qui en se recombinant entre eux produisent de l'éthane qui, par la suite, se transforme en éthylène puis acétylène et propène.

Par contre, Benson pense que dans la flamme méthane / dichlore, il y a d'abord formation du chlorure de méthyle qui en se pyrolysant produit des radicaux chlorométhyles dont sont issus directement ou indirectement tous les produits observés.

I.4. Procédé de Minet

Minet et al. (1989) ont déposé un brevet technique relatif à l'industrialisation de la réaction méthane / dichlore. Ils proposent un système de réacteur de pyrolyse du méthane induite par le dichlore dans les proportions méthane / dichlore comprises entre 1,5/1 et 5/1, sous une pression de 3 atm et une température proche de 1180 °C. A la sortie des réacteurs, le méthane et le chlorure d'hydrogène sont récupérés puis recyclés, le méthane directement à l'entrée des réacteurs, le chlorure d'hydrogène après sa

transformation en dichlore. Les produits obtenus sont le chlorure d'hydrogène, l'acétylène, l'éthylène, le propylène, le dihydrogène et des composés en C₄.

L'originalité du procédé réside dans la section réactionnelle composée de couples de réacteurs. Chaque réacteur est composé d'une zone d'échange thermique puis d'une zone réactionnelle. La zone d'échange thermique est garnie de petites billes d'alumine qui dans un premier temps absorbent de la chaleur puis dans un deuxième temps la restituent. Dans le premier réacteur, le mélange méthane / dichlore est amené par échange thermique à sa température de réaction (aux alentours de 1000 °C – 1100 °C), le temps de passage dans la zone réactionnelle proprement dite étant de 0,25 s. Les effluents gazeux sortant du réacteur à une température de 1100 °C passent directement dans un second réacteur afin de réchauffer les billes d'alumine tout en se refroidissant. Ils sont ensuite dirigés vers la zone de séparation des produits. Quand la température de la zone de préchauffage du second réacteur est suffisamment élevée, les flux gazeux sont inversés et le mélange méthane / dichlore passe d'abord par l'échangeur thermique du second réacteur puis par sa zone réactionnelle avant d'aller réchauffer l'échangeur thermique du premier réacteur.

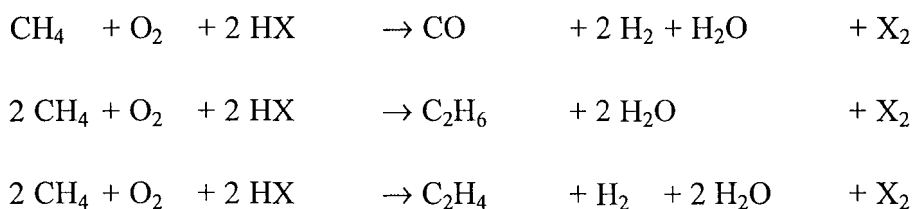
I.5. Etude des réactions CH₄/O₂/X₂ ou HX

I.5.a. Brevet de S. Karra

En 1990, Sankaram Karra a proposé un brevet dans lequel il revendique un procédé en une seule étape permettant la synthèse d'éthane, d'éthylène et d'acétylène et/ou de gaz de synthèse à partir du méthane. Il s'agit d'une pyrolyse oxydante du méthane pratiquée en présence de dioxygène et « catalysée » par un halogénure d'hydrogène (autre que le fluorure d'hydrogène) et/ou par un gaz halogène (autre que le difluor). La température de la réaction est comprise entre 500 °C et 1000 °C, celle-ci se déroulant sous la pression atmosphérique avec un temps de passage de l'ordre de la seconde. Précisons que Karra avait auparavant étudié avec Senkan l'oxy-pyrolyse de CH₃Cl (voir le paragraphe II.3. de ce chapitre).

Le bromure d'hydrogène et le dibrome sont les « catalyseurs » choisis par Karra pour décrire son brevet. Ils permettent de substantielles améliorations sur les rendements des différents produits obtenus. Ils peuvent être employés chacun séparément ou simultanément. La présence du dioxygène permet en outre de diminuer de manière significative la formation des suies.

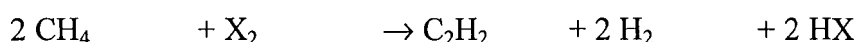
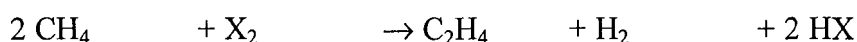
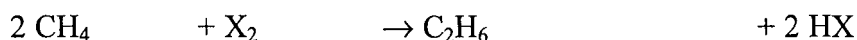
Karra explique que l'utilisation d'un halogénure d'hydrogène associé au dioxygène permet en même temps la synthèse de l'éthane, de l'éthylène, de l'acétylène mais aussi du gaz de synthèse (CO + H₂). Les réactions mises en jeu sont les suivantes :





Des réactions globales toutes aussi similaires ont lieu quand on remplace l'halogénure d'hydrogène HX par l'halogène X₂.

Mais, le fait de rajouter un halogène comme le dibrome permet des réactions supplémentaires de couplage direct entre méthane et halogène sans apport du dioxygène comme le rappellent les équations bilans suivantes :



Selon les revendications du brevet, pour une température de 850 °C, un rapport CH₄/HBr de 2,5/1, un rapport CH₄/O₂ de 3,5/1, la conversion du méthane est comprise entre 25 % et 50 % et l'on obtient principalement du gaz de synthèse, de l'eau et peu d'hydrocarbures insaturés C₂ (C₂H₄ et C₂H₂).

Pour une température de 800 °C, un rapport CH₄/HBr de 2,5/1, un rapport CH₄/O₂ de 4,5/1 et un rapport CH₄/Br₂ de 3/1, la conversion du méthane est comprise entre 25 % et 50 % et l'on obtient autant de gaz de synthèse que d'hydrocarbures insaturés C₂.

Pour une température de 800°C, un rapport CH₄/Br₂ de 2/1 et un rapport CH₄/O₂ de 3/1, la conversion du méthane est comprise entre 25 % et 40 % et l'on obtient majoritairement des hydrocarbures insaturés C₂ et du dihydrogène. La production de CO et de vapeur d'eau est plus faible mais des traces d'hydrocarbures bromés sont aussi observées.

I.5.b. Etude de Le Bec

Rémi Le Bec (1990) a réalisé au laboratoire l'étude des flammes diffusionnelles CH₄/O₂ dopées par les produits chlorés suivants: Cl₂, HCl et CH₃Cl (et aussi HBr, HI). La majeure partie des expériences a été menée avec le dichlore.

Les principaux produits formés et dosés (sauf l'eau) lors de l'oxychloration du méthane en flammes sont les suivants: CO, CO₂, H₂, H₂O, C₂H₂, C₂H₄, CH₃Cl, CH₂Cl₂ et C₂H₃Cl. Par rapport aux flammes méthane / dioxygène, l'auteur a constaté la formation non négligeable de composés insaturés en C₄ tel que le butadiène C₄H₆, le vinylacétylène C₄H₄ et le diacétylène C₄H₂.

Les études ont été menées en faisant varier le taux de chlore de 0 % à 10 % du débit d'entrée (le rapport méthane / dioxygène étant maintenu à l'entrée à une valeur proche de 1,6). Le temps de passage de la charge réactionnelle dans la flamme est de l'ordre du centième de seconde et la température de flamme est proche de 1500 K.

L'addition du dichlore à une flamme méthane / dioxygène (oxychloration) favorise la conversion du méthane tout en augmentant les sélectivités en acétylène et en chlorure de vinyle mais aussi en augmentant la formation des suies. La sélectivité de l'éthylène semble être peu influencée par la présence du dichlore.

L'addition de chlorure d'hydrogène dans la flamme méthane / oxygène n'engendre que peu de modifications quant à la conversion du méthane ou à la sélectivité des produits. Par contre, Le Bec observe que l'ajout de chlorure de méthyle comme dopant dans les flammes diffusionnelles méthane / dioxygène favorise de manière significative la sélectivité des C_2 mais aussi celle des composés en C_4 , la réaction s'accompagnant alors d'un dépôt de suies sur les parois du réacteur.

Les résultats de cette étude sont interprétés par un mécanisme radicalaire homogène. Les auteurs ont ensuite procédé à une modélisation de la réaction à l'aide d'un mécanisme comportant 255 processus élémentaires impliquant 24 espèces.

II. Pyrolyse, oxypyrolyse et hydrogénopyrolyse de CH_3Cl

« Etape intermédiaire » entre l'étude de la chloropyrolyse du méthane et l'étude de la chloropyrolyse du chlorure de méthyle, la pyrolyse du chlorure de méthyle a été étudiée entre autres par Benson, mais aussi par Kondo et al. et Abadzhev et al. dont les travaux sont présentés dans ce paragraphe. Nous avons ajouté à ces derniers les études relatives à la pyrolyse du chlorure de méthyle en présence de dioxygène (Senkan) ou de dihydrogène (Wu et Won).

II.1. Etude de Weissman et Benson

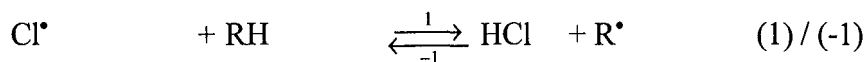
Weissman et Benson ont décomposé de manière théorique la réaction de flamme méthane / dichlore en deux étapes. Dans la première, les auteurs considèrent la monochloration du méthane qui est une réaction en chaînes très rapide et qui conduit essentiellement à la formation du chlorure de méthyle et de chlorure d'hydrogène. Cette étape est alors suivie de la pyrolyse du chlorure de méthyle qui s'effectue en présence de méthane et de chlorure d'hydrogène. C'est cette deuxième phase que les auteurs ont choisi d'étudier en détail.

Les premières expériences ont été menées en réacteur fermé en quartz, à des températures comprises entre 987 °C et 1037 °C et des temps de séjour compris entre 10 s et 5 mn. Mais les vitesses de réaction étant très élevées, les expériences suivantes ont été menées en réacteur continu permettant d'atteindre des temps de passage compris entre 0,03 s et 0,3 s. Les conversions observées étaient comprises entre 6 % à 98 %. L'étude des pyrolyses de chlorure de méthyle pur a été complétée par des pyrolyses de mélange méthane / chlorure de méthyle. Les auteurs ont aussi expérimenté l'effet d'additifs comme l'éthylène, l'acétylène ou encore le benzène

Les principaux produits observés sont : HCl, CH₄, C₂H₂, C₂H₄ et H₂. Du carbone, des suies et des cristaux de naphthalène ont aussi été recueillis. Certains composés formés à l'état de traces ont été identifiés : C₆H₆, C₇H₈, C₂H₃Cl, C₃H₆, C₂H₅Cl, C₂H₄Cl₂.

Les auteurs soulignent le fait que les rendements semblent rester inchangés lorsque l'on opère les modifications suivantes : ajout de chlorure d'hydrogène au mélange réactionnel, modification du rapport surface / volume, augmentation de la température de 50 °C. Par contre, les sélectivités sont fortement influencées par le degré de conversion ou par la modification du mélange réactionnel initial. En effet, l'ajout du méthane à ce dernier favorise l'augmentation des rendements en éthylène et en acétylène.

Pour expliquer leurs résultats expérimentaux, Weissman et Benson proposent un mécanisme comportant 42 processus élémentaires contrôlés par les radicaux CH₃[•] et CH₂Cl[•] et caractérisé par la présence de « buffer reactions » du type:



Ces réactions sont dans un état de quasi équilibre chimique, c'est-à-dire que les vitesses des réactions (1) et (-1) sont du même ordre de grandeur. Quand RH représente CH₄ ou CH₃Cl, ces réactions permettent le renouvellement des radicaux CH₃[•] et CH₂Cl[•] au fur et à mesure de leur consommation.

Pour des faibles conversions (de l'ordre de 10 %), Benson suggère les chemins réactionnels suivants relatifs à la formation des principaux produits :

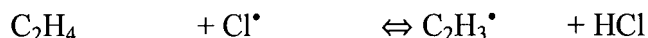
- Les radicaux méthyles CH₃[•] en se recombinant entre eux forment de l'éthane qui, par une réaction de métathèse de type (1), se transforme en radical éthyle C₂H₅[•]. Ces radicaux par perte d'un atome d'hydrogène (β-scission) conduisent à la formation de l'éthylène C₂H₄, qui à son tour, par deux réactions successives de même type, peut se transformer en acétylène.

- Les radicaux chlorométhyles CH₂Cl[•] en se recombinant avec les radicaux méthyles CH₃[•] conduisent à la formation du monochloroéthane qui par déshydrochloration se transforme en éthylène. Les radicaux chlorométhyles CH₂Cl[•] peuvent se recombiner avec eux-mêmes pour former le 1,2-dichloroéthane qui par déshydrochlorations successives conduit au chlorure de vinyle C₂H₃Cl et à l'acétylène C₂H₂. Benson signale que ces réactions de déshydrochloration sont très rapides à partir de 1000°C, ce qui est en accord avec ses résultats expérimentaux où le chlorure de vinyle, le monochloroéthane ou le dichloroéthane ne sont observés qu'à l'état de traces.

L'importance relative des deux chemins réactionnels explicités ci-dessus, dépend des concentrations initiales du méthane et du chlorure de méthyle.

Weissman et Benson ont ensuite proposé des chemins réactionnels conduisant à la formation de composés plus lourds comme le benzène à partir de l'éthylène et de l'acétylène. Le chemin le plus favorable semble être celui qui passe par la formation du radical $C_2H_3^\bullet$ suivie de son addition sur l'éthylène et l'acétylène.

La formation du radical $C_2H_3^\bullet$ est assurée par la réaction suivante :



Les radicaux $C_2H_3^\bullet$ peuvent alors réagir avec l'éthylène selon la réaction d'addition suivante :



Les radicaux but-1-èn-4-yles (butényles) $CH_2=CH-CH_2-CH_2^\bullet$ se décomposent en buta-1,3-diène d'autant plus vite que ce dernier est stabilisé par résonance. La réaction inverse n'est donc pas favorisée.

Les radicaux $C_2H_3^\bullet$ peuvent aussi s'additionner sur l'acétylène selon la réaction :



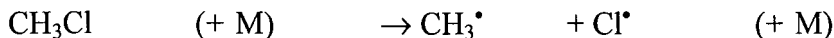
Selon les auteurs, la relative importance de la décomposition du radical but-1,3-diène-4-yle (butadiényle) $CH_2=CH-CH=CH^\bullet$ ($C_4H_5^\bullet$) en hydrogène et en vinylacétylène C_4H_4 d'une part, et de la formation du buta-1,3-diène C_4H_6 à partir du même radical d'autre part, dépend de la concentration en chlorure d'hydrogène au travers de la réaction suivante:



A partir du butadiène, par réaction d'addition avec le radical $C_2H_3^\bullet$, Benson propose des chemins réactionnels expliquant la formation des aromatiques comme le benzène et des polyaromatiques comme le naphthalène. Cependant, il remarque que seul 20 % de la consommation totale de l'acétylène se fait par réaction d'addition avec le radical vinyle $C_2H_3^\bullet$. Il estime donc qu'il doit exister un autre chemin réactionnel pour expliquer la disparition de l'acétylène. En 1989, comme nous l'avons vu précédemment au paragraphe I.2., Benson justifie la consommation de l'acétylène par réaction d'addition puis de terminaison avec les radicaux méthyles et chlorométhyles.

II.2. Autres études

Nous signalons d'abord deux études sur la pyrolyse du chlorure de méthyle qui se sont toutes deux attachées en particulier à la détermination de la constante de décomposition unimoléculaire de CH_3Cl selon la réaction :



- Kondo et al. (1980) ont pyrolysé le chlorure de méthyle dans un tube à onde de choc, à une température comprise entre 1400 °C et 2200 °C, sous une pression d'argon comprise entre 1 atm et 5 atm, le chlorure de méthyle représentant entre 0,2 % et 0,5 % du volume réactionnel. Les auteurs ont pu suivre l'évolution de la concentration des radicaux méthyles au travers de leur bande d'absorption U.V. à 260 nm. A partir de la vitesse de formation des radicaux méthyles, Kondo et al. remontent par calcul à la valeur de la constante de vitesse de dissociation unimoléculaire de CH_3Cl en utilisant un mécanisme comportant 12 processus élémentaires. Ce mécanisme permet en effet de tenir compte des différentes voies d'apparition et de disparition du radical méthyle. En utilisant la théorie R.R.K.M. (Rice Ramsperger Kassel Marcus), ils en déduisent la valeur de la constante de vitesse à basse pression (notée $k_0/[\text{Ar}]$) et la valeur de cette même constante à haute pression (notée k_∞) :

$$k_0/[\text{Ar}] = 10^{12,56} \exp(-247 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_\infty = 10^{13,86} \exp(-383 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / RT) \text{ s}^{-1}$$

- Abadzhev et al. (1990) ont étudié la pyrolyse en régime permanent du chlorure de méthyle en présence de méthane dans un réacteur tubulaire sous pression atmosphérique, à une température comprise entre 950 °C et 1100 °C et avec un temps de passage compris entre 5 ms et 20 ms. Nous verrons dans la partie expérimentale de notre travail que cette équipe russe est celle dont les conditions opératoires sont les plus proches des nôtres. La différence fondamentale réside dans la composition initiale du mélange réactionnel car Abadzhev et al. ont pyrolysé le chlorure de méthyle en dilution dans le méthane et en général en l'absence de gaz inerte (rapport méthane / chlorure de méthyle compris entre 5 et 15) alors que notre étude se base sur la pyrolyse du chlorure de méthyle fortement dilué dans l'hélium.

Leurs résultats indiquent que le rapport surface / volume du réacteur tubulaire influe peu sur les rendements, ce qui est en accord avec l'étude de Weissman et Benson.

Pour décrire leurs résultats expérimentaux, les auteurs ont établi un mécanisme réactionnel comportant 25 processus élémentaires. En modélisant la réaction à l'aide de ce mécanisme, ils en ont déduit la valeur de la constante de dissociation du chlorure de méthyle à différentes températures comprises entre 950 °C et 1100 °C. Ils obtiennent donc la constante de vitesse sous forme d'Arrhenius à la pression atmosphérique :

$$k = 10^{12.67 \pm 0.32} \exp\left(-\left(298 \pm 8\right) \text{kJ.mol}^{-1} / RT\right) \text{ s}^{-1}$$

Signalons enfin une étude plus générale effectuée par Ranzi et al. (1992) en collaboration avec Karra, étude dans laquelle les auteurs ont construit un modèle cinétique pouvant rendre compte à la fois de la pyrolyse du chlorure de méthyle à haute température, de la chloration du chlorure de méthyle à basse température et de la déshydrochloration du 1,2-dichloroéthane. Ce modèle s'appuie sur l'utilisation d'un mécanisme radicalaire comprenant plus de 300 processus élémentaires incluant 46 espèces. Les auteurs ont ensuite confronté ce modèle aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

II.3. Procédé C.C.OP.

En 1987, Selim Senkan a déposé un brevet concernant le procédé C.C.O.P. (Chlorine-Catalyzed Oxidative Pyrolysis). Ce dernier se compose de deux étapes :

- la première est constituée par la chloration du méthane de façon classique pour produire le chlorure de méthyle CH_3Cl . Cette réaction peut être une simple chloration du méthane à partir d'un mélange CH_4/Cl_2 ou bien, être une oxychloration du méthane s'effectuant alors à partir d'un mélange $\text{CH}_4/\text{HCl}/\text{O}_2$.

- la seconde concerne la pyrolyse sans flamme du chlorure de méthyle ainsi produit en présence d'oxygène (« oxypyrolyse ») selon des températures comprises entre 900 °C et 1200 °C et sous des pressions comprises entre 1 atm et 5 atm. De préférence, le rapport $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{O}_2$ doit être compris entre 5 et 20.

Le brevet propose non seulement le dioxygène pur comme gaz oxydant mais prévoit aussi l'utilisation de l'air (voire même de l'eau comme molécule apportant l'élément oxygène !).

Senkan revendique dans son brevet le fait que l'ajout de dioxygène limite le dépôt de suies sur les parois du réacteur sans modifier de façon notable les rendements en éthylène et acétylène.

La même année, Granada, Karra et Senkan ont publié un article relatant les expériences d'oxypyrolyse du chlorure de méthyle ainsi qu'une approche mécanistique rendant compte du rôle joué par le dioxygène. Les expériences ont été menées en présence et en absence de dioxygène dans un réacteur tubulaire en quartz, à une température de 980 °C, sous une pression de 0,68 atm et pour un temps de passage compris entre 50 ms et 250 ms. En absence de dioxygène, le mélange gazeux réactionnel contient 7,47 % de

chlorure de méthyle et 92,5 % d'argon. Le second mélange étudié se compose de 7,32 % de chlorure de méthyle, 2,05 % de dioxygène et 90,6 % d'argon. Dans ce cas, les auteurs remarquent que la réaction peut se poursuivre pendant plus de 5 heures sans formation visible de dépôt carboné sur les parois du réacteur.

Dans les deux cas, les produits principaux sont C₂H₂, C₂H₄, C₂H₃Cl, CH₄, HCl, H₂ et CO. Des traces de C₆H₆, H₂O, CO₂ et HCHO ont été détectées. De plus, en l'absence de dioxygène, des traces de CH₂Cl₂ ont aussi été mises en évidence. Du point de vue quantitatif, la conversion est très peu modifiée ; il en est de même pour les rendements des produits principaux C₂H₂, C₂H₄, C₂H₃Cl et CH₄. Les auteurs précisent que moins de 10 % du dioxygène introduit est transformé et que la présence du dioxygène divise par 10 la quantité de dihydrogène produit.

Granada et al. proposent alors une ébauche des processus élémentaires clés de l'oxyprolyse du chlorure de méthyle. Le radical central de la réaction semble être le radical chlorométhyle CH₂Cl• qui en se recombinant avec lui-même ou avec un radical méthyle CH₃• produit des alcanes chlorés qui par des déshydrochlorations successives se transforment en éthylène et acétylène. Dans le cas de l'oxyprolyse du chlorure de méthyle, une réaction supplémentaire favorise la formation des radicaux chlorométhyles :



Quant à la formation des composés dits « lourds », Granada et al. mettent en avant la voie classique d'addition des radicaux vinyles C₂H₃• sur l'éthylène et l'acétylène. Nous avons vu précédemment que Benson réfutait en partie en 1989 cette voie préférant plutôt l'enchaînement de processus consistant en l'addition de radicaux chlorométhyles sur l'acétylène puis recombinaison avec ces mêmes radicaux pour former des alcènes chlorés pouvant subir des déshydrochlorations successives.

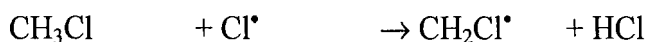
Toujours est-il que les auteurs estiment que l'addition précitée du radical vinyle sur l'éthylène et l'acétylène se trouve en compétition avec la consommation de ces mêmes radicaux par le dioxygène selon la réaction:



Ensuite, HCHO et HCO• se transforment principalement par diverses réactions en monoxyde de carbone. Ainsi, la formation des lourds serait « interrompue » par la présence du dioxygène au sein du milieu réactionnel.

En 1988, Karra et Senkan ont proposé un mécanisme détaillé de la réaction d'oxyprolyse du chlorure de méthyle, correspondant à la deuxième étape du procédé C.C.O.P.. Ce mécanisme comporte 180 processus élémentaires réversibles incluant 37 espèces chimiques. Les simulations confirment le fait que la formation de C₂H₂, C₂H₄ et C₂H₃Cl est contrôlée par les radicaux méthyles CH₃• et chlorométhyles CH₂Cl•.

Les réactions impliquant la consommation du chlorure de méthyle de manière significative sont les suivantes :



La réaction $\text{CH}_3^\bullet + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{Cl}^\bullet$ permet de régénérer rapidement les atomes de chlore tout en consommant les radicaux méthyles. Les radicaux chlorométhyles sont donc les principaux radicaux par leur concentration dans le milieu réactionnel.

Karra et Senkan estiment que les réactions de métathèse des radicaux méthyles et chlorométhyles avec le dioxygène sont trop lentes dans les conditions expérimentales étudiées. Grâce à cette relative inertie chimique, ces deux types de radicaux se distinguent par leur capacité à se recombinaison entre eux, réalisant ainsi la synthèse recherchée des hydrocarbures en C_2 .

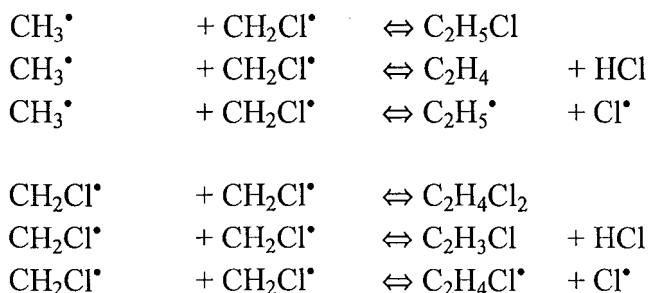
Les réactions de métathèse de l'atome d'hydrogène avec le chlorure de méthyle (abstraction d'un atome d'hydrogène ou d'un atome de chlore) sont assez favorisées, ce qui a pour conséquence de rendre le milieu réactionnel pauvre en atomes d'hydrogène et donc de limiter la réaction de branchement suivante :



prévenant ainsi la formation de flamme.

L'étude par simulation du mécanisme a montré que la réaction entre le dioxygène et les radicaux vinyloxy $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$ est bien le principal chemin de disparition de ces derniers. A l'aide de cette étude mécanistique, les auteurs ont établi un schéma cinétique rendant compte des différentes voies de formation et de disparition des espèces présentes dans le milieu réactionnel montrant ainsi le rôle joué par le dioxygène comme inhibiteur de la formation des lourds.

Le manque de données cinétiques sur les réactions de recombinaison entre les radicaux méthyles et chlorométhyles a été comblé la même année par Karra et Senkan (1988) qui ont publié une étude basée sur la méthode Q.R.R.K. (Quantum Rice Ramsperger Kassel) afin d'évaluer la faisabilité et les constantes cinétiques des processus élémentaires suivants :



Les recherches ultérieures de l'équipe de Senkan se sont concentrées sur l'influence réelle du dioxygène sur la formation des lourds et précurseurs de suies, sur l'élaboration d'un mécanisme cinétique expliquant la formation des sous-produits et sur l'intérêt d'utiliser comme diluant de la vapeur d'eau. Nous détaillons dans les paragraphes suivants, l'évolution et les résultats de ces recherches.

En 1993, Yildirim et Senkan ont étudié la pyrolyse et l'oxy-pyrolyse du chlorure de méthyle et du mélange méthane / chlorure de méthyle en présence de vapeur d'eau utilisée comme principal diluant, à des températures comprises entre 850 °C et 930 °C, des temps de passage compris entre 0,4 s et 0,89 s sous la pression atmosphérique. En général, la vapeur représente 70 % du mélange gazeux initial, le chlorure de méthyle 20 % et le diazote 9 %.

L'un des premiers effets observés de la dilution du mélange réactionnel par la vapeur d'eau, est la réduction très nette (mais non totale d'où l'utilisation encore nécessaire de dioxygène) de la formation des suies. L'autre avantage de la vapeur d'eau est que, par condensation, ce composé se retire très facilement du mélange réactionnel entraînant avec lui le chlorure d'hydrogène. Une fois que le chlorure de méthyle a été récupéré lui aussi dudit mélange, on obtient une charge sortante riche en hydrocarbures insaturés. Les auteurs citent comme exemple le cas d'un mélange entrant se composant de 21,15 % de chlorure de méthyle, 8,89 % de diazote (généralement non présent dans les procédés industriels) et de 69,96 % de vapeur d'eau. La réaction de pyrolyse a lieu à une température de 890 °C et un temps de passage de 0,75 s. Dans ces conditions, la charge sortante une fois débarrassée de l'eau, du chlorure d'hydrogène et du chlorure de méthyle se compose de 35,03 % d'acétylène, 5,84 % d'éthylène, 5,31 % de chlorure de vinyle et 49,69 % de méthane pour une conversion de chlorure de méthyle avoisinant les 50 %.

En 1994, Tran et Senkan ont étudié en particulier la formation de coke lors de la pyrolyse et l'oxy-pyrolyse du chlorure de méthyle, du méthane et de leur mélange à une température comprise entre 750 °C et 1000 °C sous une pression de 1 atm et pour un temps de passage proche d'une heure. L'effet de la dilution du mélange réactionnel par le diazote, l'effet du rapport méthane / chlorure de méthyle et l'impact de la concentration du dioxygène ont aussi été étudiés. La morphologie du coke formé lors des réactions a été déterminée par microscopie électronique à balayage. Enfin, la vitesse de déposition du coke sur les parois du réacteur a été suivie à l'aide d'analyses thermogravimétriques. Les auteurs ont montré que l'ajout de chlorure de méthyle lors d'une pyrolyse de méthane dilué à 30 % dans le diazote (et en absence de dioxygène) entraîne l'augmentation de la vitesse de formation des suies. A l'inverse, l'ajout de méthane lors d'une pyrolyse de chlorure de méthyle dilué à 50 % dans le diazote entraîne une baisse sensible de la vitesse de formation des suies.

De même, l'ajout de dioxygène au mélange réactionnel permet d'éliminer totalement la formation de suies dans le cas de la pyrolyse de méthane à une température de 970 °C et dans le cas de la pyrolyse de chlorure de méthyle à une température de 770 °C (même temps de passage). Cependant, dans ces deux cas, si la température augmente, l'ajout de dioxygène ne fait que diminuer mais non annuler la vitesse de formation des suies. Augmenter alors la concentration de dioxygène au-delà des 8 % du mélange gazeux

risquerait de transformer la pyrolyse en une flamme destructrice vis-à-vis des hydrocarbures insaturés recherchés.

Enfin, l'analyse aux rayons X du coke formé lors de la pyrolyse du chlorure de méthyle a révélé l'absence d'atome de chlore.

En 1995, Yildirim et Senkan ont étudié la formation des sous-produits précurseurs des suies lors de la pyrolyse et de l'oxy-pyrolyse du chlorure de méthyle dilué dans du diazote à des températures comprises entre 850 °C et 910 °C sous la pression atmosphérique et des temps de passage compris entre 0,43 s et 0,86 s. Le taux de dioxygène est compris entre 0 % et 6,72 %. Plus de 30 sous-produits ont été identifiés allant du dichloroéthylène au phénanthrène en passant par le benzène et le naphthalène. Néanmoins, parmi tous ces produits, c'est le benzène et le vinylacétylène (C_4H_4) qui présentent les rendements de formation les plus importants. Yildirim et Senkan ont donc étudié l'influence des paramètres expérimentaux sur les rendements des produits, montrant ainsi l'étroite relation entre la formation du benzène et celle du naphthalène. Comme dans le paragraphe III du chapitre 2, nous nous sommes aussi intéressé à l'identification des lourds et des traces et avons alors comparé les identifications de Senkan aux nôtres. Le lecteur pourra constater la similitude des résultats.

Les auteurs proposent, à partir de la littérature, des schémas réactionnels expliquant la formation des différents sous-produits observés ; en particulier, Senkan suggère que la formation des composés en C_4 se fasse par addition de radicaux vinyles sur l'acétylène ou bien encore par adduction de deux molécules d'acétylène conduisant ainsi à la formation du vinylacétylène.

Quant à l'oxy-pyrolyse, les auteurs constatent que la présence de dioxygène favorise dans un premier temps la diminution de la production des sous-produits mais entraîne aussi une baisse très nette des rendements de l'acétylène et du chlorure de vinyle. De plus, quand on continue à augmenter la quantité de dioxygène ajouté (quantité supérieure à 4 %), celui-ci induit alors un effet inverse, c'est-à-dire qu'il stimule la production de certains sous-produits, à savoir le benzène, le naphthalène, le but-1,3-diyne (C_4H_2), le vinylacétylène et le propyne. Il semble que le dioxygène qui détruit dans un premier temps les précurseurs de ces produits, favorise par la suite la formation de ces mêmes précurseurs lorsque sa concentration initiale est augmentée.

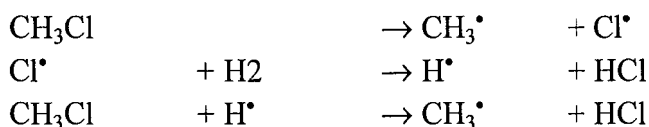
II.4. Hydrogénopyrolyse de CH_3Cl

En l'an 2000, Yo Ping Wu et Yang Soo Won, ayant auparavant travaillé avec J.W. Bozzelli, ont étudié la stabilité des dérivés chlorés du méthane ainsi que leur pyrolyse, le tout en présence de dihydrogène et point important, en l'absence de dioxygène. Les expériences ont été menées en continu au moyen d'un réacteur tubulaire, sous la pression atmosphérique, avec une température comprise entre 525 °C et 900 °C et un temps de passage compris entre 0,3 s et 2 s, le gaz diluant étant de l'argon. Le rapport chlorohydrocarbure / dihydrogène est de 1/24. Les expériences se déroulent donc dans un très large excès de dihydrogène. Le but de leur étude n'est pas de former des composés C_2 mais plutôt d'optimiser la destruction des composés hydrochlorocarbonés en les transformant en HCl et hydrocarbures non chlorés.

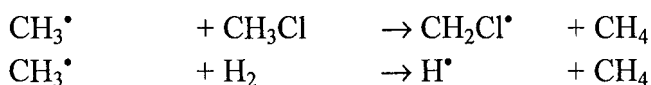
Néanmoins, leurs travaux sont intéressants et leurs expériences sont accompagnées d'un modèle mécanistique comportant 289 réactions impliquant 58 espèces, modèle que nous utiliserons en particulier pour compléter le nôtre. Nous reviendrons en détail dans le chapitre 4 sur ce mécanisme.

Les auteurs ont donc étudié entre autres la stabilité thermique en présence de dihydrogène des 4 composés chlorés du méthane, à savoir, le chlorure de méthyle CH_3Cl , le chlorure de méthylène CH_2Cl_2 , le chloroforme CHCl_3 et le tétrachlorure de carbone CCl_4 . Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre 6 (chapitre consacré à un bilan général des connaissances de la réaction de chloropyrolyse du chlorure de méthyle) sur leurs résultats et les problèmes de stabilité du chloroforme et du tétrachlorure de carbone.

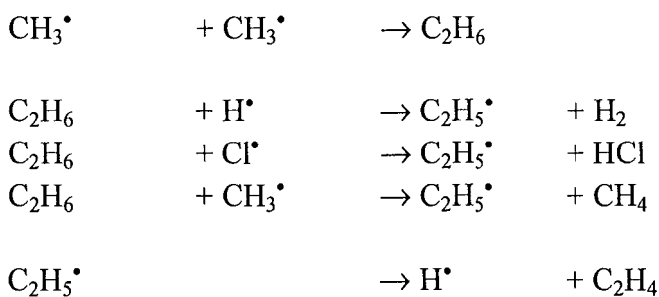
Concernant la distribution des produits, l'hydrogénopyrolyse du chlorure de méthyle opérée à un temps de passage de 1 s entraîne la formation prépondérante de HCl et de CH_4 entre $800\text{ }^\circ\text{C}$ et $950\text{ }^\circ\text{C}$ ainsi que la formation plus modeste de C_2H_4 et de C_2H_6 . En-dessous de $800\text{ }^\circ\text{C}$, moins de 50 % du chlorure de méthyle a réagi. D'après les auteurs, la consommation de CH_3Cl se fait essentiellement de la manière suivante :



La formation de CH_4 s'explique par les réactions suivantes :

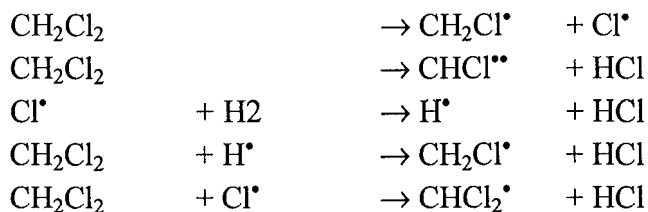


Enfin, la formation de C_2H_4 et de C_2H_6 s'explique par les réactions suivantes :



Concernant l'hydrogénopyrolyse de CH_2Cl_2 , la distribution des produits est un peu plus complexe : les produits majeurs sont alors CH_3Cl , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 et HCl . $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ apparaît être un produit mineur tandis que les traces se résument à $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, C_2HCl_3 et C_2H_2 .

L'analyse cinétique des auteurs les conduit à conclure que CH_2Cl_2 disparaît surtout de la manière suivante :



CH_3Cl est formé de la manière suivante :



Le méthane se forme de la même manière que dans l'hydrogénépyrolyse de CH_3Cl . Enfin, la formation des C_2 chlorés apparaît être issue de la recombinaison des radicaux CH_3^\bullet , $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et CHCl_2^\bullet entre eux, suivie parfois d'une déshydrochloration.

Nous ne détaillerons pas ici les hydrogénépyrolyses de CHCl_3 et CCl_4 . La transposition des considérations faites précédemment sur leurs congénères est valable.

L'analyse de sensibilité du mécanisme proposé confirme les chemins réactionnels suggérés par les auteurs. Dans le cas de CH_3Cl comme dans celui de CH_2Cl_2 et dans une moindre mesure dans le cas de CCl_4 , la métathèse avec H^\bullet reste la voie privilégiée de destruction de ces chlorocarbonés. Dans le cas de CHCl_3 , les auteurs estiment que c'est la réaction de déshydrochloration présentée ci-dessous qui joue un rôle prépondérant dans la disparition du chloroforme :

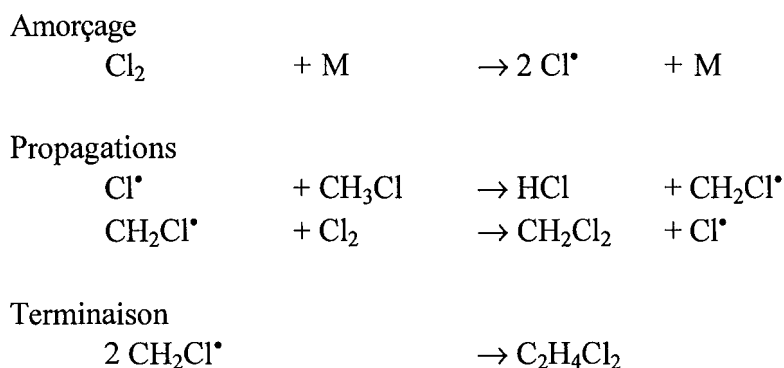


III. Réaction $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Cl}_2$

Outre la précédente étude de Marwan Al Kazzaz (Thèse de l'I.N.P.L., 1995) menée au laboratoire, il n'existe pas, à notre connaissance, d'autre travail sur la pyrolyse du chlorure de méthyle à 1000 °C en présence de dichlore dans le but de former des hydrocarbures insaturés chlorés ou non. Les seules études qui se rapprochent un tant soit peu de la nôtre, sont la chloration du chlorure de méthyle à basse température réalisée par Bruce Kurtz (1972) et l'étude des risques d'explosion des systèmes industriels contenant un mélange de chlorure de méthyle et de dichlore (T. Dokter). Nous allons exposer ci-dessous l'objet de ces différentes recherches.

III.1. Etude de Kurtz

B. Kurtz (1972) a étudié la chloration du chlorure de méthyle à une température de 460 °C dans un réacteur tubulaire. L'arrivée du chlorure de méthyle se fait en une fois à l'entrée du réacteur alors que l'introduction du dichlore se fait en une dizaine de points (système d'arrivée étagée). En effet, ce réacteur est constitué d'une dizaine de tubes montés en série. En sortie de chaque tube, les effluents gazeux sont refroidis avant de leur ajouter le dichlore. Cette précaution est nécessaire car la concentration élevée du dichlore au point d'introduction pourrait être, selon l'auteur, responsable de réactions trop rapides, de températures excessives et de la pyrolyse des produits. L'étude de la distribution des produits est obtenue en faisant varier le rapport dichlore / chlorure de méthyle à l'entrée du réacteur entre 0 et 3. Les principaux produits sont alors le chlorure de méthylène CH_2Cl_2 , le chloroforme CHCl_3 et le tétrachlorure de carbone CCl_4 . L'étude cinétique de la réaction fait état d'un mécanisme radicalaire en chaînes longues que nous pouvons résumer comme suit :



L'amorçage se fait par voie thermique. La réaction se faisant en chaînes longues, les produits principaux sont alors CH_2Cl_2 et HCl et le bilan de la réaction est alors :



En cas d'un excès de dichlore, le chlorure de méthylène subit alors une chloration de même type le transformant en chloroforme. Le chloroforme peut subir à son tour une chloration conduisant ainsi à la formation de tétrachlorure de carbone. Comme Kurtz l'a remarqué dans son étude expérimentale, le degré d'avancement dans la production de chlorométhane est fonction du rapport initial dichlore / chlorure de méthyle.

Les principales réactions de terminaison ont lieu entre les radicaux chlorocarbonés suivants : $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$, CHCl_2^\bullet et CCl_3^\bullet . Par recombinaison entre eux, on obtient les produits mineurs suivants : $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$, $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$, C_2HCl_5 , C_2Cl_6 . Même à ces faibles températures mais en présence initial d'un grand taux de dichlore, l'auteur a pu observer des traces de trichloroéthylène et de tétrachloroéthylène (perchloroéthylène).

Parallèlement, Kurtz a développé un modèle cinétique basé sur plus de 200 réactions élémentaires impliquant 48 espèces. Son modèle permet de rendre compte correctement des résultats expérimentaux.

III.2. Etude de Dokter

Tjibbe Dokter a réalisé une étude sur les limites d'inflammation, d'autoinflammation et risque d'explosion de mélanges de chlorométhanes, d'acide chlorhydrique et de dichlore. Ce travail a été effectué dans le cadre d'une thèse (Université de Twente, 1987) pour le compte de la société **Akzo Zout Chemie** (The Netherlands) qui envisageait la construction d'une unité de production de dichlorométhane et de trichlorométhane (chloroforme) à partir de chlorure de méthyle et de dichlore. Les risques d'explosion des mélanges gazeux chlorure de méthyle / dichlore ont été prouvés et les limites de détonation ont été calculées. De même, les températures d'autoinflammation de mélanges composés de chlorure de méthyle, de chlorure de méthylène et de dichlore ont été déterminées. Dokter a résumé ses travaux au travers d'articles publiés dans « Journal of Hazardous Materials » (1982, 1985).

Le dichlore présente en effet des dangers non négligeables : par exemple, en utilisant des techniques normalisées, la température d'autoinflammation du chlorure de méthyle dans le dioxygène a été évaluée à 618 °C alors que dans le dichlore, cette température tombe à 215 °C. De plus, le mélange chlorure de méthyle / dichlore devient explosif lorsque la concentration du dichlore est comprise entre 10,2 % et 63 %. C'est une des raisons pour lesquelles, lors de nos expériences, le mélange réactionnel $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{Cl}_2$ sera dilué dans l'hélium. Nous vérifierons tout de même que cette dilution n'influe pas trop sur les résultats expérimentaux.

Dokter explique d'une part que quand les hydrocarbures sont capables de se décomposer d'une manière exothermique en carbone et en acide chlorhydrique, le mélange devient instable et peut causer des explosions et des détonations. D'autre part, il montre lors de son étude sur le mélange chlorure de méthyle, chlorure de méthylène, chlorure d'hydrogène et dichlore (1982), que si les nombres d'atome d'hydrogène et de chlore sont égaux, les limites d'explosion sont élargies, en formant lors de l'explosion une grande quantité de carbone et de chlorure d'hydrogène.

III.3. Première étude de la « chloropyrolyse » du chlorure de méthyle

Cette première étude fut menée au laboratoire de cinétique appliquée du Département de Chimie – Physique des Réactions (U.M.R. 7630 du C.N.R.S.) de Nancy dans le cadre de la thèse de Marwan Al Kazzaz soutenue en 1995. Elle fut complétée en outre par une communication au quatrième symposium international sur la conversion du gaz naturel qui se déroula en Afrique du Sud en 1995 (Marquaire et al., 1997) et par un brevet déposé par Gaz de France (Marquaire et al., 1993).

La pyrolyse du chlorure de méthyle en présence de dichlore a été étudiée à des températures comprises entre 600 °C et 970 °C, des temps de passage compris entre

25 ms et 80 ms, un rapport initial dichlore / chlorure de méthyle compris entre 0 % et 10 %, le mélange réactionnel étant dilué dans de l'hélium (rapport hélium / chlorure de méthyle de 3,5).

Les produits observés et dosés ont été les suivants: chlorure d'hydrogène HCl, chlorure de vinyle C_2H_3Cl , chlorure de méthylène CH_2Cl_2 , acétylène C_2H_2 , méthane CH_4 , éthylène C_2H_4 , vinylacétylène C_4H_4 . Le dichlore a été dosé et, lors des différentes expériences, ce dernier fut toujours entièrement consommé.

Les pyrolyses ont été menées dans un réacteur annulaire (d'espace annulaire égal à 0,7 mm) suivies d'une trempe indirecte à l'eau sur la sortie tubulaire du réacteur.

Une tentative de flamme chlorure de méthyle / dichlore s'est soldée par un échec car il fut impossible d'allumer la flamme. Aussi, l'auteur s'est rabattu sur une flamme chlorure de méthyle / dioxygène dopée par du dichlore, dont l'étude n'apporta aucun point de fonctionnement exploitable. En effet, la flamme $CH_3Cl/O_2/Cl_2$ produit qualitativement les mêmes hydrocarbures que la réaction de pyrolyse CH_3Cl/Cl_2 , la formation des suies est limitée mais la présence du dioxygène comme co-réactif entraîne la formation appréciable de CO_x .

Au cours de l'étude paramétrique de la chloropyrolyse, un point de fonctionnement a été retenu. Il correspond à une température de 950 °C, un temps de passage de 40 ms et un rapport dichlore / chlorure de méthyle égal à 5 %. Dans ces conditions, la conversion est de 14 % et les sélectivités des produits sont respectivement les suivantes : C_2H_3Cl , 32 %, CH_2Cl_2 , 20 %, C_2H_2 , 18 %, CH_4 , 15 %, C_2H_4 , 9 % et C_4H_4 , 6 %.

La présence de dichlore permet une augmentation substantielle de la conversion du chlorure de méthyle. En effet, celle-ci passe de 6 % sans dichlore à 17 % pour un rapport dichlore / chlorure de méthyle égal à 10 %. Cependant, si l'ajout de dichlore favorise aussi la formation de chlorure de vinyle, il engendre celle non souhaitée de chlorure de méthylène CH_2Cl_2 , composé inexistant en l'absence de dichlore.

L'étude d'Al Kazzaz a montré le rôle primordial joué par la température, rôle en partie élucidé par l'analyse théorique de la réaction. A basse température, la chloropyrolyse du chlorure de méthyle engendre uniquement une importante production de chlorure de méthylène. Avec la température, la sélectivité en chlorure de méthylène chute fortement et la réaction s'oriente alors vers la formation de chlorure de vinyle. Cependant, au-delà de 900 °C – 950 °C, le chlorure de vinyle devient instable et, par déshydrochloration, se transforme de manière significative en acétylène.

Parallèlement à l'étude paramétrique de la réaction, l'auteur a mis au point un modèle cinétique basé sur un mécanisme comportant 44 processus élémentaires utilisant au total 26 espèces. Ce dernier rend compte correctement du comportement réactionnel de la chloropyrolyse. La modélisation mécanistique a permis de dresser un schéma cinétique présentant les principaux chemins réactionnels de la réaction et démontrant le rôle clé du radical chlorométhyle CH_2Cl^\bullet .

Notre travail, basé sur l'étude précédente, aura pour but de développer et d'affiner cette dernière en suivant deux grands axes de recherche : d'une part, d'un point de vue expérimental, mise en évidence de tous les produits formés par la réaction, dosage de ces

derniers et amélioration du procédé (étude de la géométrie du réacteur et de sa trempe, exploration de vastes domaines opératoires) ; d'autre part, concernant la modélisation, construction et validation d'un mécanisme le plus complet et le plus large possible dans le but d'une meilleure compréhension de la réaction.

IV. Conclusion

Les études portant sur la dimérisation du chlorure de méthyle sont assez rares malgré sa grande réactivité. Il faut dire que la présence de l'élément chlore entraîne toujours des craintes. Les crises pétrolières des années 70 ont engendré de nombreuses recherches sur le principe de produits de départ de la pétrochimie se substituant au pétrole comme le méthane. C'est ainsi que Benson et Senkan proposèrent la fonctionnalisation du méthane par l'élément chlore. L'utilisation du gaz de synthèse comme source indirecte d'hydrocarbures à partir du méthane, est connue depuis la synthèse de Fischer et Tropsch et a été mise en œuvre de manière industrielle. Mais, c'est sans conteste la réaction de l'oxydation partielle du méthane en présence de dioxygène (et éventuellement de catalyseurs) qui retient actuellement l'attention de la part des chercheurs. En témoigne la grande part des communications réservées à l'oxydation partielle lors des derniers symposiums internationaux sur la conversion du gaz naturel.

Depuis 10 ans, un nouvel intérêt se porte sur les dérivés chlorés des alcanes, non comme source d'hydrocarbures supérieurs mais en tant que composés chimiques à détruire (problèmes d'incinération). Aussi, de nombreux travaux sont consacrés à l'étude de l'oxydation à haute température de produits chlorés et proposent souvent des mécanismes détaillés rendant compte de leurs résultats (en particulier, travaux de l'américain J.W. Bozzelli). Nous reviendrons dans le chapitre 4 consacré à la modélisation sur les nombreuses données mécanistiques et cinétiques apportées par ces études.

La pyrolyse du 1,2-dichloroéthane produit du chlorure de vinyle. Nous verrons dans les chapitres suivants, que cette réaction intervient de façon notable dans notre système réactionnel. Mochida et al. (1996), Incavo (1996) et Sotowa and al. (1999) ont étudié la pyrolyse et la déshydrochloration du 1,2-dichloroéthane. La pyrolyse de ce dernier en présence de faibles quantités de dichlore a été étudiée par Ashmore et al. (1982) qui ont mis en évidence des effets de parois lors de la décomposition de la molécule de dichlore (processus d'amorçage). Notons enfin que la pyrolyse du 1,2-dichloroéthane a fait aussi l'objet d'un travail effectué au laboratoire par M. Salouhi (Thèse I.N.P.L., 1989). Ce dernier a mis en évidence le fait que la vitesse initiale de la réaction dépend notablement de l'état de la paroi (neuve, conditionnée ou traitée).



Chapitre 2

*La Pyrolyse du Chlorure
de Méthyle induite par le
Dichlore*

Ce chapitre se compose de trois parties. En premier lieu, à l'aide d'une étude théorique préliminaire, nous définirons les conditions expérimentales requises afin que la pyrolyse du chlorure de méthyle soit orientée vers la synthèse de chlorure de vinyle et autres hydrocarbures insaturés C₂. La deuxième partie sera consacrée à l'exposé des méthodes expérimentales. En particulier, nous préciserons le type de réacteur choisi et nous détaillerons le mode opératoire. Enfin, pour un point de fonctionnement caractéristique, nous identifierons la plupart des produits de la réaction. Les bilans carbone et la reproductibilité des points expérimentaux seront présentés et validés.

I. Etude théorique préliminaire de la chloropyrolyse de CH₃Cl

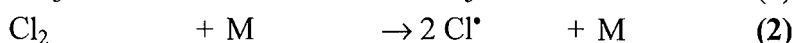
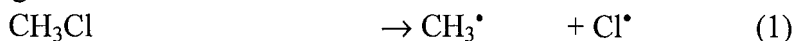
Une étude théorique préliminaire de la pyrolyse du chlorure de méthyle induite par le dichlore est nécessaire afin de bien cerner et d'appréhender l'influence des divers paramètres opératoires sur l'issue de cette réaction en régime permanent. En effet, comme nous l'observerons au cours de l'analyse des résultats expérimentaux, la température, le temps de passage mais surtout le taux de dichlore initial (c'est-à-dire le rapport dichlore / chlorure de méthyle) représentent des paramètres déterminants du contrôle de la conversion comme de l'orientation des sélectivités des différents produits.

I.1. Mécanisme principal de la réaction

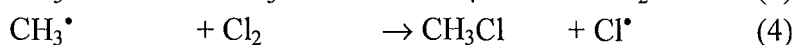
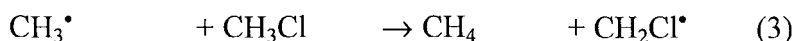
Nous avons vu, au chapitre 1, que lorsque l'on chauffe vers 500 °C – 600°C un mélange gazeux composé de dichlore et de chlorure de méthyle, il se produit une réaction de chloration de ce dernier (Kurtz, 1972). Il s'agit d'une **réaction en chaîne longue**, dont les radicaux porteurs de chaîne sont CH₂Cl• et Cl•. A l'instant initial, qui correspond à la fin de la période d'induction, lorsque tous les radicaux présents au sein du milieu réactionnel ont atteint l'état quasi-stationnaire, le système réactif peut être décrit à l'aide du mécanisme suivant couramment appelé *mécanisme primaire* :

Mécanisme primaire :

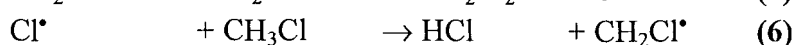
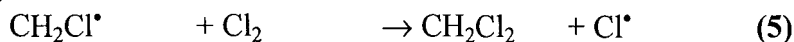
Amorçages



Transferts



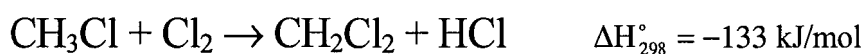
Propagations





La recombinaison des atomes de chlore entre eux nécessitant un triple choc, nous négligerons cette terminaison. De plus, nous montrerons dans le chapitre consacré à la modélisation mécanistique, que la concentration des radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ est nettement supérieure à celle des radicaux CH_3^\bullet ou encore à celle des radicaux Cl^\bullet . Comme les constantes de vitesse des processus de terminaison impliquant la recombinaison des radicaux hydrochlorocarbonés entre eux ou avec l'atome de chlore sont du même ordre de grandeur, on en déduit que seule la terminaison (7), n'impliquant que des radicaux chlorométhyles $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$, intervient réellement dans le mécanisme primaire.

➤ A basse température (vers $600^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$), la chloration du chlorure de méthyle se comporte comme une **réaction en chaînes longues** et l'équation stœchiométrique principale est alors :



A l'aide de cette hypothèse, nous allons calculer l'expression de la longueur de chaîne λ , qui se définit comme le rapport entre la vitesse de propagation r_p (vitesse initiale de la formation des produits de la chaîne par le processus déterminant) et la vitesse d'amorçage r_a (qui est égale à la vitesse de terminaison r_t).

La réaction (5) étant le processus limitant, la vitesse de propagation s'écrit :

$$r_p = r_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = k_5 [\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet] [\text{Cl}_2]$$

La vitesse de terminaison s'écrit :

$$r_a = r_t = k_7 [\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet]^2$$

L'expression de la longueur de chaîne λ est donc :

$$\lambda = \frac{r_p}{r_t} = \frac{k_5}{k_7} \frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet]}$$

A la fin de la période d'induction, nous pouvons appliquer l'Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire (A.E.Q.S.) aux atomes et radicaux libres présents dans le milieu réactionnel, c'est-à-dire que pour chaque espèce considérée, la somme des vitesses de formation est égale à la somme des vitesses de disparition :

pour $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$:

$$k_6[\text{Cl}^\bullet][\text{CH}_3\text{Cl}] + k_3[\text{CH}_3^\bullet][\text{CH}_3\text{Cl}] = k_5[\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet][\text{Cl}_2] + 2k_7[\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet]^2 \quad (\text{a})$$

pour Cl^\bullet :

$$k_1[\text{CH}_3\text{Cl}] + 2k_2[\text{M}][\text{Cl}_2] + k_4[\text{CH}_3^\bullet][\text{Cl}_2] + k_5[\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet][\text{Cl}_2] = k_6[\text{Cl}^\bullet][\text{CH}_3\text{Cl}] \quad (\text{b})$$

pour CH_3^\bullet :

$$k_1[\text{CH}_3\text{Cl}] = k_3[\text{CH}_3^\bullet][\text{CH}_3\text{Cl}] + k_4[\text{CH}_3^\bullet][\text{Cl}_2] \quad (\text{c})$$

Si on additionne membre à membre ces trois égalités, on obtient :

$$2k_1[\text{CH}_3\text{Cl}] + 2k_2[\text{M}][\text{Cl}_2] = 2k_7[\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet]^2 \quad (\text{d})$$

Cette équation confirme le fait que la vitesse d'amorçage r_a est égale à la vitesse de terminaison r_t .

De l'égalité (d), on en déduit l'expression de la concentration des radicaux chlorométhyles :

$$[\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1[\text{CH}_3\text{Cl}] + k_2[\text{M}][\text{Cl}_2]}{k_7}} \quad (\text{e})$$

La longueur de chaîne λ s'écrit alors :

$$\lambda = \frac{k_5}{\sqrt{k_7}} \frac{[\text{Cl}_2]}{\sqrt{k_1[\text{CH}_3\text{Cl}] + k_2[\text{M}][\text{Cl}_2]}} \quad (\text{f})$$

ou encore sous la forme d'une expression mathématique plus facile d'utilisation :

$$\boxed{\frac{1}{\lambda^2} = \frac{k_7}{k_5^2[\text{Cl}_2]} \left(k_1 \frac{[\text{CH}_3\text{Cl}]}{[\text{Cl}_2]} + k_2[\text{M}] \right)} \quad (\text{g})$$

La longueur de chaîne correspond au nombre de fois que « tourne », statistiquement, la propagation (5) + (6) lorsque le processus d'amorçage (2) ou de terminaison (7) se produit une fois. Or, dans notre cas, les processus de propagation sont responsables de la formation de dichlorométhane et de chlorure d'hydrogène, produits non désirés alors que le processus de terminaison conduit à la formation de composés en C₂, produits qui eux sont recherchés. On constate donc que réduire la valeur de la longueur de chaîne λ favorise la réaction de terminaison au détriment des réactions de propagation.

L'expression mathématique (g) de la longueur de chaîne permet de cerner les facteurs qui influent sur sa valeur numérique :

- *la pression P_t du réacteur* où se déroule la pyrolyse du chlorure de méthyle induite par le dichlore. L'influence de cette dernière se fait au travers du facteur [M]. On constate que pour diminuer λ , il faut travailler à pression suffisamment élevée ;

- *la concentration de dichlore*. Cette influence se fait au travers de deux facteurs distincts. Pour diminuer λ , il faut d'une part que la quantité absolue de dichlore soit faible, d'autre part, que le quotient [CH₃Cl]/[Cl₂] soit élevé, ce qui est réalisé en abaissant la concentration du dichlore ou en augmentant celle du chlorure de méthyle ;

- *la température*. Pour déterminer l'influence de celle-ci sur l'orientation de la réaction, nous allons simplifier l'expression mathématique (f). En effet, à basse et moyenne températures, la réaction d'amorçage (1) est beaucoup plus lente que la réaction d'amorçage (2) ce qui se traduit par l'inégalité suivante :

$$k_1[\text{CH}_3\text{Cl}] \ll k_2[\text{Cl}_2][\text{M}]$$

Dans ces conditions, l'expression (f) devient :

$$\lambda = \frac{k_5}{\sqrt{k_2 k_7}} \sqrt{\frac{[\text{Cl}_2]}{[\text{M}]}}$$

La longueur de chaîne λ dépend donc de la température par l'intermédiaire du rapport des constantes de vitesse $K = \frac{k_5}{\sqrt{k_2 k_7}}$.

Si on exprime chaque constante de vitesse sous sa forme classique d'Arrhenius, le rapport K s'écrit :

$$K = \frac{A_5}{\sqrt{A_2 A_7}} \exp\left\{-\left(E_5 - \frac{1}{2}E_2 - \frac{1}{2}E_7\right)/RT\right\}$$

K peut donc se mettre sous la forme suivante :

$$K = A \exp\{-E_{\lambda} / RT\}$$

On met ainsi en évidence dans l'expression mathématique de λ , une « énergie d'activation » apparente E_{λ} . Les valeurs numériques des différentes énergies d'activation sont les suivantes :

$$E_5 = 0,98 \text{ kcal/mol} \quad E_{2g} = 46,9 \text{ kcal/mol} \quad E_7 \cong 0 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{soit } E_{\lambda} \approx -22 \text{ kcal/mol}$$

Cette « énergie d'activation » apparente est donc négative, ce qui implique que la longueur de chaîne λ diminue avec la température.

Cependant, la valeur donnée de l'énergie d'activation E_{2g} correspond au processus (2) de dissociation de la molécule de dichlore en phase gazeuse. Or, comme nous le verrons dans la partie expérimentale de cette étude, les réacteurs utilisés présentent un rapport surface / volume assez grand et dès les premières manipulations, ces parois se recouvrent d'un dépôt noirâtre en partie constitué de carbone pyrolytique. On peut alors supposer à juste titre, que la dissociation du dichlore se fait en partie par un processus hétérogène qui présente sa propre énergie d'activation E_{2s} .

V. Amorebieta et A. Colussi (1985) ont étudié sous de très faibles pressions, la décomposition du dichlore, du chlorure de méthyle, du dichlorométhane et du tétrachlorométhane sur des films de carbone obtenus en pyrolysant justement du tétrachlorure de carbone et du méthane. Ils ont pu ainsi mesurer expérimentalement l'énergie d'activation E_{2s} du processus de décomposition hétérogène de la molécule de dichlore. Ils ont obtenu :

$$E_{2s} \approx 30,8 \text{ kcal/mol}$$

Dans ces conditions, la nouvelle valeur de « l'énergie d'activation » apparente de la longueur de chaîne est :

$$E_{\lambda} \approx -14 \text{ kcal/mol}$$

Dans le cas de nos expériences qui ont lieu sous pression atmosphérique, le processus d'amorçage (2) concernant la dissociation de la molécule de dichlore s'effectue certainement en partie par voie hétérogène et en partie par voie homogène. L'énergie d'activation E_2 doit donc être comprise entre 30,8 kcal/mol et 46,9 kcal/mol. Cela implique que « l'énergie d'activation » apparente E_{λ} est en valeur absolue comprise entre 14 kcal/mol et 22 kcal/mol.

Donc, dans tous les cas, la valeur de E_{λ} est négative ce qui nous indique que la longueur de chaîne λ diminue quand la température augmente.

Remarque : à titre d'information, nous allons vérifier ce fait en calculant numériquement la longueur de chaîne λ aux températures de 500 °C, de 950 °C et 1100 °C. En négligeant l'amorçage subi par la molécule de chlorure de méthyle devant l'amorçage subi par la molécule de dichlore, nous avons montré que l'expression de la longueur de chaîne est la suivante :

$$\lambda = \frac{k_5}{\sqrt{k_2 k_7}} \sqrt{\frac{[Cl_2]}{[M]}}$$

Les valeurs numériques des constantes cinétiques et des concentrations nécessaires au calcul de λ dans les trois cas sont rassemblées dans le tableau n° 1 ($P_{\text{réacteur}} = P_{\text{atm}} = 101325 \text{ Pa}$).

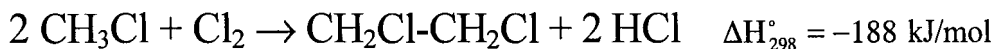
T en °C (en K)	500 (773)	950 (1223)	1100 (1373)
[M] (en mol/cm ³)	1,6.10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁵	8,9.10 ⁻⁶
[Cl ₂] (en mol/cm ³)	2,4.10 ⁻⁷	1,5.10 ⁻⁷	1,3.10 ⁻⁷
k ₂ (en cm ³ /mol/s)	1,3	96000	792000
k ₅ (en cm ³ /mol/s)	4,8E11	6,1E11	6,4E11
k ₇ (en cm ³ /mol/s)	4,9E12	1,1E12	6,0E11
⇒ λ	≈ 23000	≈ 230	≈ 110

Tableau n° 1 : valeurs numériques des paramètres nécessaires au calcul de λ , aux températures de 500 °C, 950 °C et 1100 °C.

Ces résultats confirment bien le fait que la longueur de chaîne diminue avec la température. Néanmoins, il importe de préciser que nos réacteurs sont du type piston et que, par conséquent, pour les calculs précédents, nous avons dû utiliser **la concentration de dichlore prise en entrée de réacteur**. Or, d'après les simulations effectuées (voir le chapitre 4), après environ un tiers du temps de passage écoulé, la totalité du dichlore est consommée. De la même manière, en ajustant notre modèle cinétique aux résultats expérimentaux, il apparaît que la vitesse d'amorçage de la molécule de dichlore est largement sous-estimée. Aussi, le lecteur doit être averti que les valeurs numériques de la longueur de chaîne calculées aux températures de 500 °C, 950 °C et 1100 °C ci-dessus sont largement surévaluées. (le lecteur notera que la constante k_7 varie un peu avec la température : nous avons en effet utilisé une expression d'Arrhenius modifiée pour la calculer).

➤ A suffisamment haute température ($\geq 1000\text{ °C}$), la réaction devient une **réaction par stades** où le processus de propagation (5) devient négligeable par rapport au processus de terminaison (7) (diminution de la longueur de chaîne).

Dans ce cas, une des équations stœchiométriques principales est :



Nous retrouvons ainsi les conclusions (citées dans le chapitre 1) relatives aux travaux de S. Benson et de M. Chambon concernant la réaction méthane / dichlore : à la chloration du méthane à basse température succède à haute température une pyrolyse du méthane induite par le dichlore.

I.2. Réactions consécutives

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à une explication qualitative et prévisionnelle des réactions consécutives qui vont intervenir lors des expériences. Nous reviendrons en détail, dans les chapitres 4 et 5, sur les différentes filiations chimiques des produits les uns par rapport aux autres. Toutefois, il est nécessaire de préciser et d'expliquer les principaux produits prévus (et leurs origines) afin d'orienter nos recherches lors de l'identification par chromatographie gazeuse des différents produits formés par la réaction et qui seront dosés expérimentalement.

Afin d'orienter la réaction chlorure de méthyle / dichlore vers une pyrolyse du premier induite par le second dans le dessein de « dimériser » le chlorure de méthyle, nous avons constaté précédemment qu'il fallait travailler à haute température (en pratique, à plus de 900 °C).

A haute température, la réaction engendre la formation de trois produits primaires majeurs : le dichlorométhane CH_2Cl_2 , le dichloro-1,2-éthane $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ et le chlorure d'hydrogène. Nous sommes en droit d'estimer que des deux produits primaires hydrochlorocarbonés vont être issus la majorité de tous les produits secondaires et autres, désirés ou non.

- *Cas du 1,2-dichloroéthane* : aux températures considérées, ce produit subit très rapidement une déshydrochloration (radicalaire et moléculaire) conduisant à la formation de **chlorure de vinyle** $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, composé présentant un intérêt industriel mais susceptible de subir facilement, lui aussi, une déshydrochloration le transformant alors en acétylène C_2H_2 . Cependant, l'acétylène reste encore attractif, car il réagit très facilement avec le chlorure d'hydrogène pour reformer le chlorure de vinyle (conversion catalytique en acétylène de 97 % avec une sélectivité en produit principal de 98 % !). Néanmoins, l'acétylène demeure la source principale de la formation de suies selon des mécanismes qui ont été discutés dans le chapitre 1 ; en particulier, il conduit à la formation du vinylacétylène C_4H_4 (ou **but-1-ène-3-yne**).

- *Cas du dichlorométhane* : malgré les hautes températures requises (900 °C – 1000 °C), le dichlorométhane est encore produit de manière significative. Ce composé peut alors subir les réactions très similaires à celles que le chlorure de méthyle rencontre et que nous avons détaillées dans le paragraphe précédent. Ainsi, la décomposition de ce produit se fait principalement par métathèse engendrant la formation du radical dichlorométhyle CHCl_2^\bullet . Comme le radical chlorométhyle $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$, il peut réagir avec le dichlore résiduel pour former du trichlorométhane (chloroforme). Ce radical peut aussi subir des réactions de recombinaison avec le radical chlorométhyle pour former le 1,1,2-trichloroéthane qui aux hautes températures se transforme par déshydrochloration en **Z-** et **E-1,2-dichloroéthylène** ou encore en **1,1-dichloroéthylène** (appelé aussi **chlorure de vinylidène**). Enfin, le radical dichlorométhyle CHCl_2^\bullet peut se recombiner avec lui-même formant le 1,1,2,2-tétrachloroéthane qui lui aussi à ces hautes températures peut se dégrader en **trichloroéthylène** C_2HCl_3 .

Dans les deux cas discutés précédemment, les noms des composés marqués en gras sont des produits effectivement identifiés et dosés (voir le paragraphe III.2. de ce chapitre).

Nous nous limiterons ici à ces quelques considérations chimiques, conscient de la complexité des processus décrits ci-dessus. Néanmoins, il résume assez bien la filiation des produits les uns aux autres.

I.3. Orientation de la réaction

Nous avons explicité ci-dessus le fait que la réaction en chaînes longues produisant des chlorométhanés peut évoluer, suivant les conditions opératoires, vers une réaction globalement par stades produisant alors des composés en C_2 .

Nous avons montré que les paramètres opératoires déterminant l'orientation de la réaction sont : la concentration de dichlore $[\text{Cl}_2]$, le rapport dichlore / chlorure de méthyle $[\text{Cl}_2]/[\text{CH}_3\text{Cl}]$, la pression totale P_t , le temps de passage τ et surtout la température T . Pour un temps de passage donné :

- Si la température est trop basse (≈ 600 °C), la réaction ne produit que des chlorométhanés (composés en C_1).

- Si la température est trop élevée (en pratique > 1000 °C), le chlorure de vinyle formé (composé en C_2) se décompose très rapidement en acétylène, qui à son tour conduit à la formation de lourds comme le vinylacétylène C_4H_4 et le benzène C_6H_6 (précurseurs de la formation à la formation de suies, stade ultime de la dégradation des produits). En revanche, la réaction produit très peu de dichlorométhane.

- Enfin, si la température est suffisante, la réaction produit du 1,2-dichloroéthane qui peut se décomposer très rapidement en chlorure de vinyle (lui-même pouvant se

décomposer en acétylène) mais encore du dichlorométhane, dont nous avons vu qu'il se trouve être à l'origine de toute une chimie bien gênante.

Nous présentons figure n° 1 un schéma simplifié résumant la filiation globale et théorique des produits et l'orientation de la réaction suivant les domaines de températures étudiés.

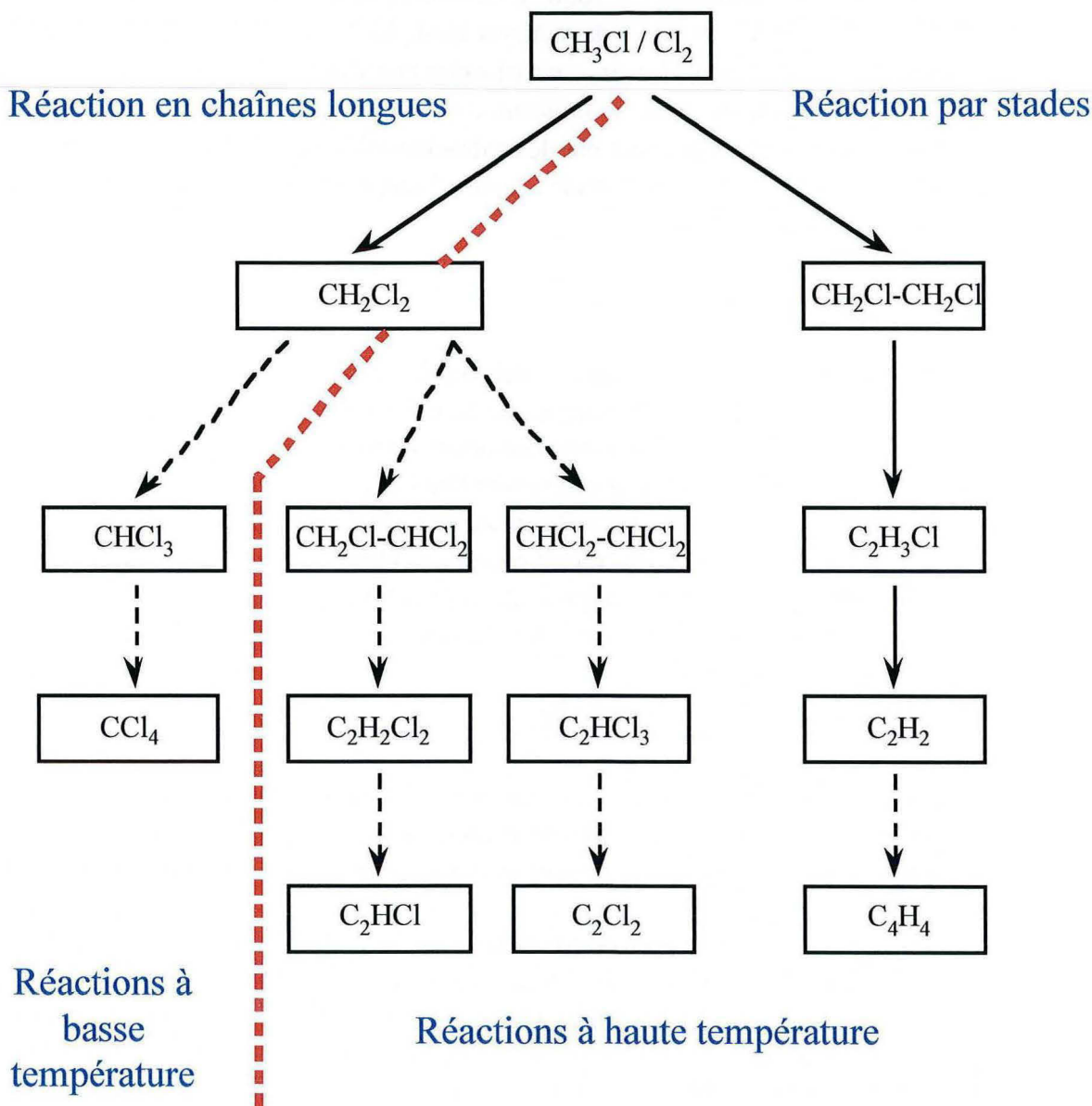


Figure n° 1 : principales voies réactionnelles relatives à la chloropyrolyse du chlorure de méthyle.

Les flèches en trait plein se réfèrent à l'étude théorique effectuée au cours du paragraphe I.1. (mécanisme primaire). En revanche, les flèches en trait pointillé découlent de considérations qualitatives (élaborées au cours du paragraphe I.2.) sur le devenir des produits primaires.

Remarque : dans le paragraphe I.1., nous avons explicité le mécanisme primaire de chloration du chlorure de méthyle à basse température. A cet effet, nous avons indiqué qu'un processus possible d'amorçage de la réaction se trouve être la rupture homolytique de la liaison C – Cl présente dans la molécule CH₃Cl. Ce processus est relativement négligeable à basse température en présence de dichlore mais devient quantitativement important à haute température (T > 1000 °C). Outre la formation d'atomes de chlore, cette rupture engendre la formation de radicaux méthyles CH₃·. Ceux-ci par métathèse avec des molécules de type RH vont se transformer en méthane. Ces radicaux méthyles peuvent aussi se recombinaison avec les radicaux chlorométhyles CH₂Cl· formant ainsi du monochloroéthane C₂H₅Cl pouvant par déshydrochloration se transformer en éthylène C₂H₄. Nous reviendrons en détail dans le chapitre 5 consacré à l'exploitation du modèle sur la formation de ces produits.

I.4. Conclusion

Au regard des considérations théoriques développées ci-dessus sur les mécanismes mis en jeu dans la chloropyrolyse du chlorure de méthyle, nous avons défini les domaines expérimentaux relatifs aux paramètres opératoires que nous avons choisi d'explorer, dans le dessein d'obtenir en premier lieu la meilleure conversion du chlorure de méthyle alliée à la meilleure sélectivité en chlorure de vinyle. En particulier, il semble intéressant de travailler à une température comprise entre 900 °C et 1000 °C, un taux de dichlore de l'ordre de 10 % et un temps de passage nettement inférieur à 40 ms (temps de passage caractéristique de la majorité des expériences menées par Al Kazzaz).

II. Méthodes expérimentales

Après l'analyse théorique des réactions chimiques se déroulant lors de la chloropyrolyse du chlorure de méthyle, nous allons nous attacher dans cette partie à décrire les méthodes expérimentales mises en œuvre pour l'étude pratique de cette réaction.

Il convient de préciser que cette étude a bénéficié de l'expérience acquise lors du premier travail réalisé sur ce sujet au laboratoire par Marwan Al Kazzaz ainsi que de l'expérience propre du laboratoire concernant l'étude de réactions impliquant le dichlore ou des produits chlorés comme co-réactifs.

II.1. Description du montage expérimental

La mise en œuvre d'une réaction à haute température (1000 °C) utilisant comme co-réactif le dichlore induit des problèmes de corrosion, de toxicité, des risques d'explosion et donc de sécurité. La totalité du montage expérimental (exceptées les commandes électroniques) est donc isolée dans une hotte à flux laminaire descendant équipée de deux détecteurs de dichlore « Chloralarm » fonctionnant en continu (sensibilité de l'ordre du ppm). L'ensemble des flux gazeux (à savoir l'air traversant la hotte et les effluents propres au montage expérimental) est aspiré par un orifice situé au

bas de la hotte et la totalité des gaz traverse alors une grande colonne de lavage avant d'être rejetée à l'extérieur (cf. annexe 1, dispositif de sécurité et de traitements des effluents gazeux). Néanmoins, la réaction produisant un fort débit de chlorure d'hydrogène, le montage comprend ses propres colonnes de lavage à la soude.

Un schéma de principe du montage expérimental est présenté figure n° 2.

Ce montage comprend l'alimentation en gaz du réacteur par 3 voies indépendantes dont les débits sont régulés par des régulateurs de débit massiques (R.D.M. 280 de la société Air Liquide). La bouteille contenant sous faible pression le chlorure de méthyle est disposée à l'extérieur de la hotte alors que celle de dichlore, pour des raisons évidentes de sécurité, se trouve au sein même de la hotte. Entre les bouteilles de dichlore et de chlorure de méthyle, et les régulateurs de débit massique, les lignes de transport des gaz sont en inox 316 L ainsi que les lignes amenant l'hélium de purge à ces mêmes voies. Ensuite, entre les vannes d'arrêt et le réacteur, la ligne de transport est en Téflon permettant une connexion simple et fiable sur le réacteur en quartz. Il en va de même pour les lignes reliant le réacteur aux flacons laveurs et aux chromatographes. Tous les raccords de connexion sont de la marque Swagelock en inox 316 L sauf les raccords entre les lignes et les éléments en Pyrex ou en Quartz qui sont en Téflon. Le montage comprend en outre le réacteur avec son système de chauffage, la trempe indirecte des gaz, le système de prise d'échantillon et 2 colonnes en Pyrex de lavage à la soude munies de leurs flacons de garde.

Les différents gaz réactifs sont pré-mélangés en amont du réacteur. Après la trempe, une prise d'échantillon sur la ligne conduisant aux flacons laveurs, permet de balayer les boucles d'échantillon des trois chromatographes montés en parallèles (chromatographes montés en ligne par rapport au réacteur).

Deux capteurs de pression, l'un placé en amont du réacteur, l'autre en aval, permet de détecter en temps réel une éventuelle obstruction du réacteur ou des conduites de gaz. En effet, nous avons constaté que deux problèmes majeurs étaient susceptibles de se poser : d'une part, suivant les conditions opératoires, le réacteur pouvait s'obstruer par suite de la formation d'un dépôt carboné sur ses parois internes ; d'autre part, régulièrement, les flacons laveurs à la soude se trouvaient être saturés par du chlorure de sodium, entraînant la formation de cristaux obstruant le tube plongeant dans le flacon (tube faisant buller les gaz dans la solution de soude). Une surveillance ponctuelle et régulière des afficheurs de pression a permis de prévenir ces problèmes.

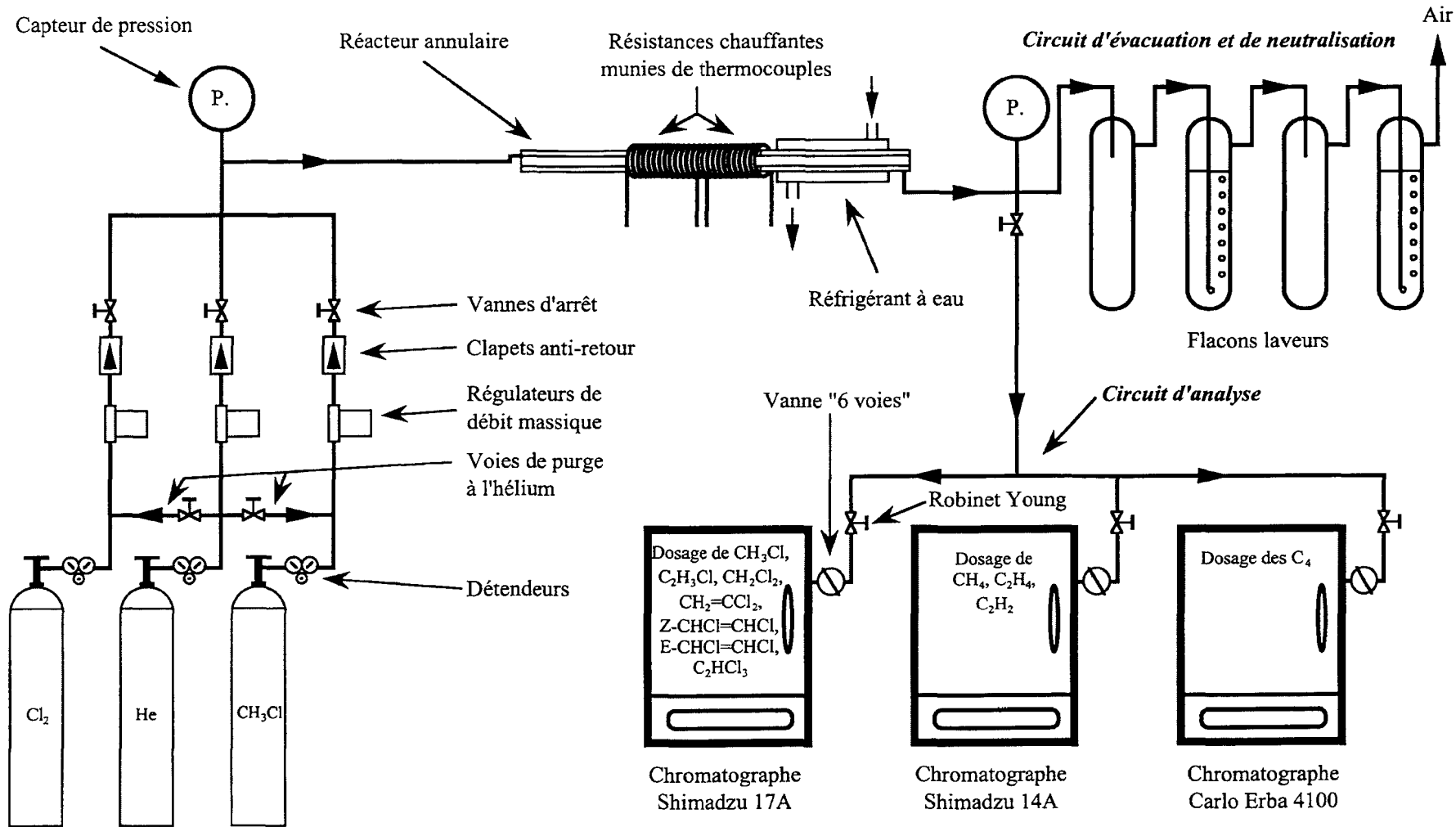


Figure n° 2 : schéma du montage expérimental.

II.2. Réacteurs

II.2.a. Type et géométrie des réacteurs

Pour nos recherches, nous avons utilisé le même type de réacteur en quartz qu'avait employé Al Kazzaz lors de son travail au laboratoire, à savoir un réacteur annulaire d'espace annulaire de 0,7 mm. En effet, pour l'étude de la réaction chlorure de méthyle / dichlore à haute température sous des conditions isothermes, il est nécessaire d'atteindre de faibles temps de passage, environ 50 millisecondes (ms), afin de limiter la décomposition thermique du chlorure de vinyle (produit principal recherché) en acétylène.

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes fixés comme objectif d'obtenir des temps de passage très proches de 10 ms. Cet objectif peut être réalisé en utilisant un réacteur de géométrie annulaire et d'espace annulaire de 0,5 mm (distance entre les deux tubes concentriques).

Les avantages de ce type de réacteur sont multiples par rapport à un réacteur tubulaire :

- une très faible distance annulaire engendrant un important rapport surface sur volume rend cette géométrie très performante pour les transferts de chaleur et de matière. Jean-Léon Houzelot et Jacques Villermaux (1977, 1984) ont étudié ce type de géométrie du point de vue de ces transferts et estiment que des valeurs de 10^6 K/s seraient atteintes, ce qui signifie que le courant gazeux pourrait être chauffé ou refroidi de 1000 °C en 1 milliseconde.

- la faible distance annulaire de ce réacteur limite les profils de vitesse, et le réacteur sera donc plus proche d'un réacteur piston, ce qui facilitera sa modélisation mathématique lors des simulations mécanistiques.

- une faible distance annulaire peut également avoir un effet « anti flamme » si cette distance est inférieure à la « distance de coincement » (De Soete, 1976). En effet, T. Dokter (1982, 1985, 1987) précise dans ses études que les risques d'explosion et d'auto-inflammation de ces mélanges ne sont pas nuls.

Pour la conception de nos réacteurs, la géométrie annulaire a donc été retenue. De plus, aux faibles temps de passage envisagés (10 ms), il est nécessaire que la trempe se fasse le plus tôt possible après le réacteur, et soit la plus efficace. C'est pourquoi le réacteur annulaire retenu présente une trempe elle aussi annulaire directement accolée au réacteur (figure n° 3).

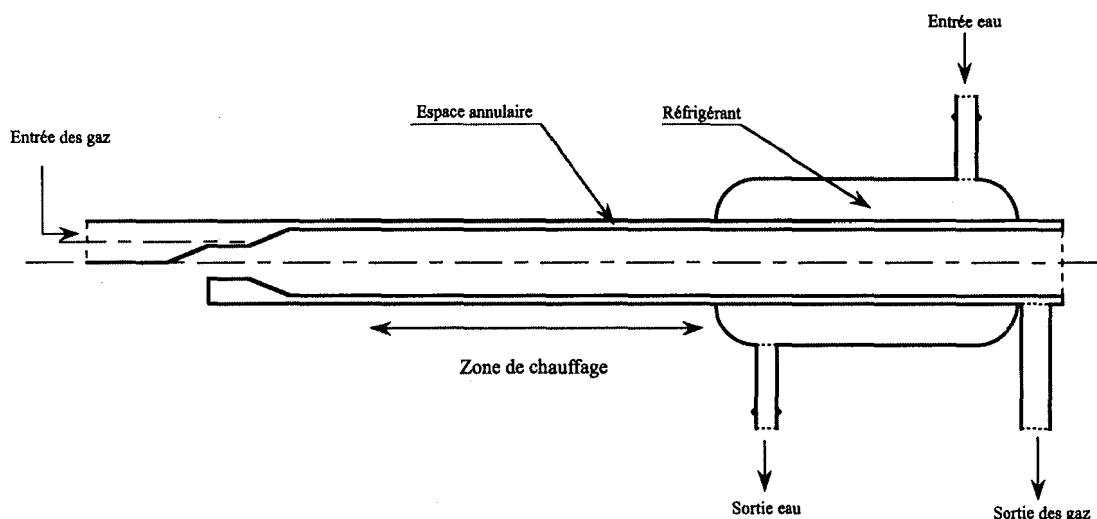


Figure n° 3 : schéma de principe des réacteurs annulaires.

Nous avons utilisé 5 réacteurs (réalisés en quartz pour supporter des températures supérieures à 500 °C) de type annulaire mais de géométries différentes. Leurs caractéristiques sont précisées dans le tableau n° 2.

Réacteur n°	Diamètre externe du tube intérieur (mm)	Diamètre interne du tube extérieur (mm)	Espace annulaire (mm)	Rapport S/V (cm ⁻¹)	Longueurs des résistances (cm)
1	9	10	0,5	40	2 x 6
2	19	20	0,5	40	3 x 3
3	29	30	0,5	40	4 x 3
4	8	10	1	20	2 x 6
5	20	22	1	20	4 x 3

Tableau n° 2 : caractéristiques géométriques des 5 réacteurs.

Les réacteurs numérotés 1 à 4 sont de même type et sont décrits par le schéma présenté figure n° 3 :

En comparant les résultats expérimentaux obtenus avec les réacteurs n° 1, n° 2 et n° 3, nous pourrions vérifier si leur géométrie (dimensions des tubes intérieurs et extérieurs) influe sur la conversion et la sélectivité des produits de la réaction à rapport surface / volume (S/V) constant (espace annulaire constant). Notons que, par principe, en présentant ce même rapport, les trois réacteurs devraient présenter les mêmes résultats.

En revanche, grâce à l'étude respective des réacteurs n° 1 et n° 4 présentant une même géométrie globale très proche mais un rapport S/V nettement différent (espace annulaire multiplié par 2), nous pourrions en déduire l'influence de ce rapport sur la réaction.

Le réacteur n° 5 diffère largement des 4 autres réacteurs par le fait qu'il présente une « arrivée étagée » de dichlore le long de la zone de chauffage, c'est-à-dire le long de la zone réactive. Cette arrivée étagée est obtenue en utilisant, pour le tube interne du réacteur annulaire, un tube de mulite poreux. Nous présentons figure n° 4 le schéma de ce réacteur.

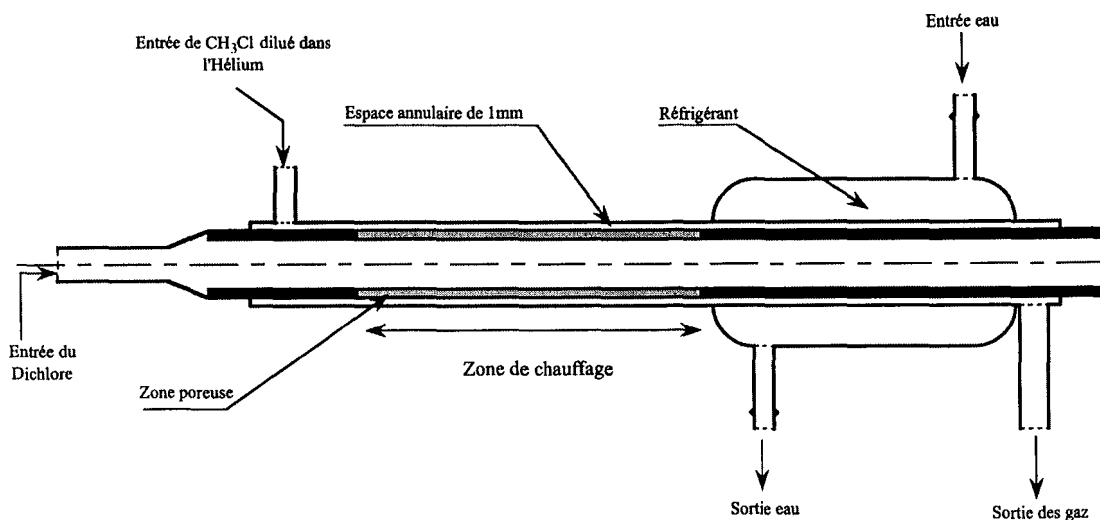


Figure n° 4 : schéma de principe du réacteur à arrivée étagée (n° 5).

Le chlorure de méthyle dilué dans l'hélium est envoyé dans la zone annulaire et le mélange avec le dichlore n'a lieu que dans la zone réactive à la différence des autres réacteurs où le chlorure de méthyle, le dichlore et l'hélium sont pré-mélangés avant le réacteur. Le dichlore, de son côté, est envoyé sous pression dans le tube interne du réacteur annulaire et diffuse à travers la paroi poreuse. Le réacteur est dimensionné de telle manière que la zone poreuse corresponde quasiment à la zone de chauffage. Il importe de préciser que ce réacteur est démontable et que le tube intérieur est désolidarisable du tube extérieur.

Nous avons imaginé ce dispositif afin de limiter localement la concentration de dichlore tout en conservant un taux de dichlore σ de 15 % correspondant à celui du point de fonctionnement. En effet, au cours de l'étude théorique préliminaire explicitée dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré qualitativement que le fait d'ajouter du dichlore lors de la pyrolyse du chlorure de méthyle à haute température augmentait sensiblement la conversion et génèrait une assez grande quantité de radicaux chlorométhyles $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$. Ce qui est intéressant dans l'ajout de dichlore au milieu réactionnel, c'est justement sa capacité à alimenter ce dernier en atomes de chlore. Mais une partie du dichlore introduit disparaît par métathèse avec les radicaux présents au sein de la réaction, en particulier les radicaux chlorométhyles $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$, transformant ces derniers en chlorure de méthylène, composé non souhaité. On peut alors espérer qu'une arrivée « étagée » de dichlore le long de notre réacteur favorisera la conversion du chlorure de méthyle tout en limitant la formation du dichlorométhane.

II.2.b. Régime hydrodynamique de fonctionnement des réacteurs

Pour déterminer le régime hydrodynamique dans lequel les réacteurs fonctionnent (régime laminaire ou régime turbulent), nous allons calculer le nombre de Reynolds noté « Re » dans une gamme de température comprise entre 650 °C et 1050 °C, sous la pression atmosphérique.

Nous supposons que le mélange réactionnel n'est composé que d'hélium et de chlorure de méthyle, le dichlore étant en quantités très faibles (autour de 1 % du mélange réactionnel en volume). Nous adoptons pour nos calculs la dilution réalisée dans la majorité des cas lors des expériences, à savoir que le chlorure de méthyle représente 10 % du mélange réactionnel, le reste étant de l'hélium.

Le nombre de Reynolds est défini par :

$$\text{Re} = \frac{\rho u_m D_H}{\eta}$$

où : - ρ est la masse volumique du mélange réactionnel défini à la température T et exprimée en kg/m^3 ,
- u_m est la vitesse moyenne d'écoulement du mélange réactionnel exprimée en m/s ,
- D_H représente le diamètre hydraulique d'écoulement de notre réacteur exprimé en m ,
- η est la viscosité dynamique du mélange réactionnel à la température T exprimés en Pa.s .

Nous détaillons en annexe 2 le calcul du nombre de Reynolds. Le lecteur y trouvera les méthodes employées pour calculer d'une part, la vitesse moyenne d'écoulement et le diamètre hydraulique et d'autre part, la masse volumique et la viscosité dynamique du mélange aux différentes températures retenues.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau n° 3. Le nombre de Reynolds a été calculé pour différentes valeurs de la température, comprises entre 650 °C et 1050 °C et pour les 5 réacteurs avec un temps de passage de 10 ms.

Température (en °C)	650	750	850	950	1050
Masse volumique (en kg/m ³)	0,114	0,103	0,094	0,086	0,080
Viscosité dynamique du mélange (en Pa.s)	4,26.10 ⁻⁵	4,62.10 ⁻⁵	4,96.10 ⁻⁵	5,30.10 ⁻⁵	5,64.10 ⁻⁵
Re du Réacteur n° 1 (L = 0,12 m ; D _H = 0,001 m, u _m = 12 m/s)	32	27	23	20	17
Re du Réacteur n° 2 (L = 0,09 m ; D _H = 0,001 m, u _m = 9 m/s)	24	20	17	15	13
Re du Réacteur n° 3 (L = 0,012 m ; D _H = 0,001 m, u _m = 12 m/s)	32	27	23	20	17
Re du Réacteur n° 4 (L = 0,12 m ; D _H = 0,002 m, u _m = 12 m/s)	64	54	46	39	34
Re du Réacteur n° 5 (L = 0,12 m ; D _H = 0,002 m, u _m = 12 m/s)	64	54	46	39	34

Tableau n° 3 : tableau récapitulatif et nombre de Reynolds Re.

Les nombres de Reynolds ainsi calculés nous indiquent que les réacteurs utilisés fonctionnent en *régime laminaire vrai* sur le domaine de température [650 °C ; 1050 °C]. Ce résultat n'est d'ailleurs pas étonnant car les régimes des écoulements gazeux se trouvent très fréquemment dans ce cas. A titre d'information, pour que le régime turbulent soit atteint, il faudrait que le même mélange à la même température sous pression atmosphérique circule dans une conduite circulaire d'au moins 10 cm de diamètre alors que le diamètre hydraulique des réacteurs est compris entre 1 mm et 2 mm.

Le fonctionnement de nos réacteurs annulaires en régime laminaire ne favorise pas les échanges de chaleur entre les parois du réacteur et le flux gazeux. Toutefois, comme nous l'avons déjà signalé, Houzelot et Villermaux (1984), ont étudié les échanges de chaleur dans ce type de géométrie traversée par un flux gazeux en régime laminaire et ont montré que la géométrie annulaire permettait d'atteindre une trempe de l'ordre de 10⁶ K/s et ce malgré le régime laminaire. C'est justement grâce à un rapport S/V élevé que ce type de réacteur présente un tel échange de chaleur. L'ordre de grandeur de cette trempe est semblable à celui obtenu par une trempe directe par addition d'un gaz inerte comme l'hélium au mélange gazeux issu du réacteur (Lapicque et al., 1985, Le Bec et al., 1990).

II.2.c Chauffage et trempe du réacteur

➤ Le chauffage des réacteurs est assuré par des résistances électriques de la marque Thermocoax (avec gaine en Inconel) qui sont directement enroulées en spirale autour du réacteur, et calorifugées avec de la laine de quartz afin d'homogénéiser la température et de limiter les échanges de chaleur avec le milieu extérieur. Ces résistances électriques sont de section circulaire de diamètre 2 mm.

Le réacteur comporte plusieurs zones de chauffage régulées séparément (une zone de chauffage correspond à une résistance électrique) : soit 2 résistances de 6 cm de longueur chacune ou 4 résistances de 3 cm chacune (zone de chauffage de 12 cm), soit 3 résistances de 3 cm de longueur chacune (zone de chauffage de 9 cm). Il importe de souligner que les débits gazeux nécessaires au sein du réacteur, afin d'atteindre des temps de passage de l'ordre de la dizaine de millisecondes, sont tels que nous avons été obligés de limiter la longueur de la zone de chauffage afin de ne pas dépasser la capacité des régulateurs de débit massique.

Un thermocouple de type K (chromel-alumel) de régulation est positionné entre la paroi du réacteur et les résistances électriques pour chaque zone de chauffage. Il est clair que, d'une part, la température au sein du réacteur n'est pas homogène et que, d'autre part, plus les zones de chauffage sont multipliées et de longueur petite, plus cette température tendra vers une certaine homogénéité. Cela dit, nous nous heurtons alors à un coût financier élevé et en pratique, on se limitera à deux, trois ou quatre zones de chauffage. Les résistances chauffantes sont indépendamment pilotées par leur propre régulateur de température (de marque Eurotherm). Les résistances étant de petites longueurs, leur inertie est faible et partant d'une température ambiante de 20 °C, elles atteignent sous tension une température de 1000 °C en moins de 10 mn.

➤ La température de la réaction est mesurée au centre du tube intérieur par un thermocouple dont l'extrémité colle à la paroi interne de ce dernier. Ce thermocouple peut être déplacé axialement afin de se renseigner sur l'inhomogénéité de la température et de déterminer le profil de cette dernière. Nous avons représenté figure n° 5 les profils de température obtenus avec les réacteurs n° 1 et n° 5 pour les conditions expérimentales suivantes : $T = 950 \text{ °C}$, $\sigma = 15 \%$, $\tau = 10 \text{ ms}$ et $\delta = 9$. Dans le cas du réacteur n° 5, pour avoir accès au centre du tube, nous avons dû déconnecter l'arrivée du dichlore. Aussi, le profil de température relatif à ce réacteur correspond à la simple pyrolyse du chlorure de méthyle en l'absence de dichlore.

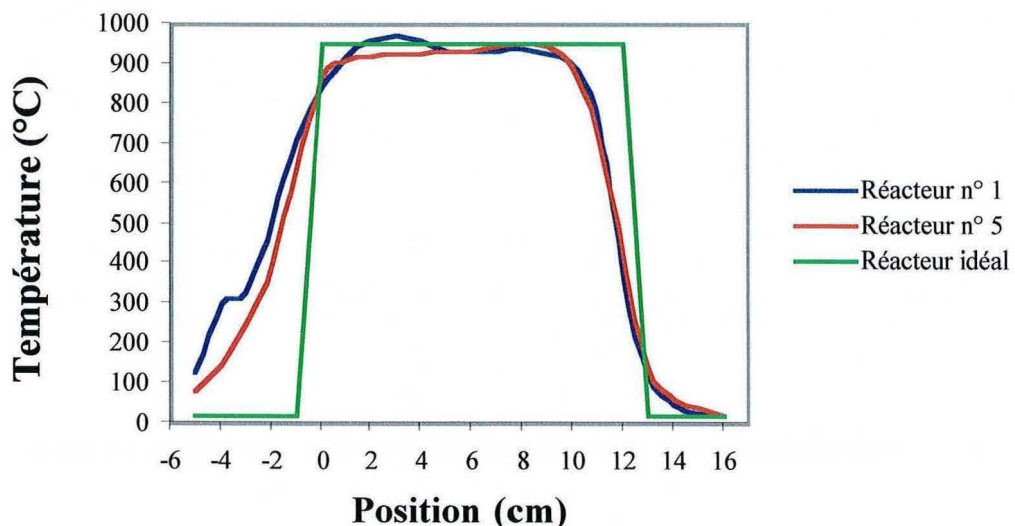


Figure n° 5 : profils de température obtenus avec les réacteurs n° 1 et n° 5.

Les profils de température présentés figure n° 5 sont établis en fonction de la position considérée le long du réacteur. Dans le cas des deux réacteurs retenus, la longueur de la zone de réaction (la zone de chauffe) est de 12 cm.

Ces profils confirment le fait que, si le taux de dichlore, le temps de passage et la dilution sont bien connus et maîtrisés, il n'en est pas de même pour la température. En effet, les profils présentés ci-dessus ne sont à rattacher en réalité qu'à la température de la paroi interne du tube intérieur. Au-delà, en considérant le rayonnement important produit par les résistances chauffantes et la très faible distance annulaire, on ne peut qu'estimer le profil de température du mélange réactionnel et non en avoir une définition exacte. Dans ce rapport, lorsque nous parlerons de température de la réaction, il s'agira de la température de consigne des régulateurs thermiques, tout en sachant que la température réelle de la réaction est proche de cette dernière.

➤ A la sortie de la partie chauffée du réacteur, on effectue une trempe du mélange réactionnel afin de stopper la réaction et de contrôler au mieux le temps de passage. Cette trempe indirecte est réalisée par un échangeur de chaleur situé sur le pourtour du tube externe de la zone annulaire, le fluide réfrigérant étant de l'eau froide (cf. figure n° 3). Les résistances électriques, constituant la zone de chauffage, sont donc accolées directement au réfrigérant à eau afin d'optimiser la trempe. La géométrie de notre réacteur (zone de chauffage + trempe) diffère sensiblement de celle du réacteur de l'étude d'Al Kazzaz. En effet, ce réacteur se caractérisait par une zone de réaction annulaire suivie d'une zone tubulaire (et non annulaire) de refroidissement, d'abord à l'air sur une longueur de 5 cm puis à l'eau par un réfrigérant externe. Nous sommes donc en droit de supposer que notre réacteur présente une trempe indirecte sensiblement améliorée par rapport au précédent dispositif.

Nous avons tenté d'améliorer encore la trempe en ajoutant un réfrigérant intérieur à eau faisant vis-à-vis au réfrigérant extérieur. La figure n° 6 ci-dessous présente le réacteur n° 2 sur lequel cet ajout a été réalisé.

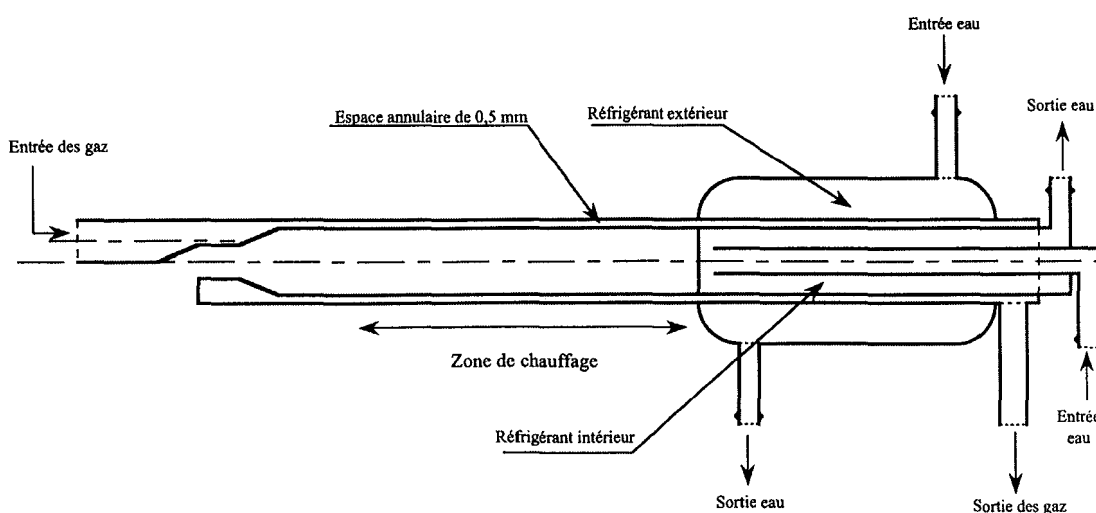


Figure n° 6 : schéma de principe du réacteur n° 2.

Ainsi, par ce système, les deux tubes constituant l'espace annulaire sont tous deux refroidis et l'on peut espérer augmenter l'efficacité de la trempe. Néanmoins, les expériences menées avec ce réacteur comportant l'une ou l'autre trempe ou les deux réunies n'ont montré aucun changement notable de la conversion, ni de la distribution des produits.

II.3. Analyses des produits

En sortie du réacteur (zone de chauffage + trempe indirecte), le flux gazeux est dirigé vers un couple de flacons laveurs contenant une solution concentrée de soude caustique afin de neutraliser le chlorure d'hydrogène formé et le dichlore éventuellement restant, les gaz non captés étant évacués vers l'aspiration renouvelant l'air de la hotte.

Une vanne (en inox) située en dérivation par rapport à la sortie du réacteur, elle-même suivie d'un système comportant 3 robinets en Pyrex (type Young) et placés en parallèles, permettent d'effectuer un prélèvement d'échantillons en continu (voir figure n° 2) et d'alimenter au choix l'un des trois chromatographes via le circuit d'analyse. Ces 3 chromatographes, disposés en ligne, sont munis respectivement de colonnes remplies. Le détail de ces méthodes analytiques se trouve en annexe 3.

Chaque chromatographe est muni d'une vanne « 6 voies » en inox permettant, d'une part, le balayage de la boucle d'échantillonnage, d'autre part, l'injection du contenu de cette boucle à l'entrée de la colonne chromatographique.

Ainsi, pour chaque point d'expérience, on effectue successivement le balayage de chaque boucle d'échantillonnage pendant quelques minutes, en commençant par le chromatographe dont l'analyse est la plus longue. Cela dit, la perte de charge dans les vannes « 6 voies » n'est pas négligeable. Pour effectuer un balayage correct des boucles d'échantillonnage, nous avons été obligé d'augmenter la perte de charge dans le circuit parallèle à celui alimentant les chromatographes, c'est-à-dire dans le circuit d'évacuation et de neutralisation des gaz. Pour ce faire, nous avons augmenté la hauteur des colonnes de solution de soude contenues dans les flacons laveurs. La perte de charge totale ainsi créée est suffisante pour assurer, lorsqu'on le désire, le balayage des boucles d'échantillonnage. Néanmoins, la pression en sortie de réacteur reste proche de la pression atmosphérique (800 Torr).

Une fois que les produits gazeux ont balayé pendant un temps d'une minute la boucle d'échantillonnage du chromatographe considéré, on arrête l'alimentation de celle-ci afin que la pression au sein de cette dernière s'équilibre à la pression atmosphérique puis on injecte le contenu de la boucle au moyen de la vanne « 6 voies ». L'analyse chromatographique peut alors commencer. L'annexe 3 présente aussi le fonctionnement d'une vanne « 6 voies » et précise la procédure d'injection de l'échantillon gazeux en amont de la colonne chromatographique.

II.4. Mode opératoire

Avant chaque campagne de manipulation, il faut s'assurer que la voie de dichlore entre la bouteille et le régulateur de débit massique (réalisé en inox 316L) est « sèche » pour éviter les problèmes de corrosion. En effet, la teneur en eau résiduelle doit rester inférieure à 50 ppm.

Pour ce faire, après chaque campagne, la ligne est purgée par de l'hélium type C, mais cela ne suffit pas. Il faut ensuite effectuer un vide en dynamique pendant au moins une demi-heure, pour éliminer toute trace de dichlore. En effet, le dichlore est un produit qui s'adsorbe facilement aux parois des tubes en inox composant la ligne. Après le pompage, la ligne de dichlore est remplie d'hélium sous une pression de 4 bars.

Lorsqu'une nouvelle campagne est projetée, la ligne est à nouveau purgée puis mise sous vide pour éliminer toute trace d'eau avant de réintroduire le dichlore en son sein.

Entre deux manipulations d'une même campagne, la ligne de dichlore est laissée sous pression de l'halogène et préservée de tout contact avec l'atmosphère.

La durée d'une expérience est typiquement de deux heures. Elle débute par la mise sous tension des résistances chauffantes afin d'atteindre leur température de consigne (10 mn – 15 mn). Parallèlement, le débit d'eau alimentant le réfrigérant est ajusté de manière à obtenir une trempe efficace.

A chaque expérience, le réacteur est d'abord « by-passé » afin de mesurer par chromatographie la concentration de chlorure de méthyle. Une fois cette vérification faite, on envoie dans le réacteur le débit d'hélium pur auquel on adjoint rapidement le chlorure de méthyle et le dichlore. Une fois le régime hydrodynamique et le profil de température à nouveau établis (en général, en 15 mn), on effectue la prise d'échantillons comme indiqué au paragraphe II.3..

Entre deux points expérimentaux, le réacteur est maintenu à température et balayé par un faible courant d'hélium.

A titre d'exemple, nous proposons ci-dessous les valeurs des débits des différents gaz donnés à la température ambiante moyenne de 20 °C et sous pression atmosphérique pour le réacteur n° 1 (section d'écoulement de 15 mm², volume de 1,8 cm³) fonctionnant à 950 °C, présentant un temps de passage τ égal à 10 ms et un taux de dichlore σ défini par le rapport $[\text{Cl}_2]^\circ/[\text{CH}_3\text{Cl}]^\circ$ égal à 15 % :

$$Q_{v,\text{He}} = 2319 \text{ cm}^3 / \text{mn}$$

$$Q_{v,\text{CH}_3\text{Cl}} = 262 \text{ cm}^3 / \text{mn}$$

$$Q_{v,\text{Cl}_2} = 39,3 \text{ cm}^3 / \text{mn}$$

Soit à une température ambiante de 20 °C, en entrée de réacteur, un débit total :

$$Q_{v,\text{total}} = 2620 \text{ cm}^3 / \text{mn}$$

Pour information, à la température de 950 °C, le débit gazeux est alors :

$$Q_{v,\text{total}} \approx 8500 \text{ cm}^3 / \text{mn}$$

Une fois les prises d'échantillons effectuées, on peut arrêter les flux gazeux et attendre la fin des analyses chromatographiques (environ une heure) avant de relancer un nouveau point expérimental.

Régulièrement, à une température de 1000 °C, le réacteur est balayé par un courant de dioxygène pur afin de débarrasser (par oxydation) les parois de ses dépôts de suies. L'opération dure environ 30 mn.

Remarque : à première vue, les manipulations expérimentales ne paraissent pas très complexes une fois le montage expérimental maîtrisé. Toutefois, la présence d'un réactif comme le dichlore entraîne sans cesse des problèmes techniques de corrosion se produisant à tout instant et touchant toutes les parties métalliques du montage, malgré toutes les précautions prises. Les vannes d'arrêt à soufflet même neuves présentent rapidement un fonctionnement très difficile, les anti-retours se bloquent et les régulateurs de débit massique, parties sensibles, doivent régulièrement être nettoyés, ré-étalonnés voire changés avec les coûts fonctionnels que ces remplacements impliquent. Même les voies apportant au milieu réactionnel l'hélium et le chlorure de méthyle (produit très faiblement corrosif) sont attaquées par la corrosion malgré les anti-retours sensés les protéger (le dichlore est un produit qui diffuse facilement partout). Parallèlement, la réaction produit de grosses quantités de chlorure d'hydrogène qui rend l'atmosphère de la hotte corrosive malgré la présence d'une ventilation extérieure assurant le renouvellement de l'air. Les parties métalliques de la manipulation sont donc corrodées de l'intérieur comme de l'extérieur, provoquant régulièrement des interruptions intempestives des expériences et perturbant le bon déroulement des campagnes de manipulation.

II.5. Réactifs utilisés

Tous les réactifs utilisés sont fournis par la société Air Liquide. Leurs caractéristiques sont les suivantes :

CH ₃ Cl	Type N 30, pureté > 99,9 % teneur en diméthyléther < 20 ppm ; teneur en C ₂ H ₅ Cl < 20 ppm
Cl ₂	Type N 40 de qualité « électronique », pureté > 99,99 % teneur en eau < 3 ppm
He	Type C, pureté > 99,999 % teneur en eau < 3 ppm
O ₂	Type C, pureté > 99,5 % teneur en eau < 5 ppm.

III. Premiers résultats

Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord définir quelques grandeurs caractérisant la réaction (conversion, rendement, sélectivité, etc...) utiles à l'exploitation des résultats expérimentaux. Nous nous attacherons ensuite à l'identification des produits issus de la réaction puis à la recherche d'un point de fonctionnement intéressant (nous serons guidés pour cela par l'étude théorique préliminaire du paragraphe I). Enfin, nous vérifierons les bilans matières et la reproductibilité des résultats expérimentaux afin de pouvoir effectuer ensuite une étude paramétrique (chapitre 3) de la chloropyrolyse du chlorure de méthyle.

III.1. Définitions des grandeurs mathématiques utilisées

A partir de la concentration des réactifs mesurée à l'entrée du réacteur et des concentrations des réactifs et des produits mesurées en sortie de réacteur, nous pouvons normalement calculer la conversion des réactifs et le rendement et la sélectivité des produits formés. Néanmoins, le dichlore et le chlorure d'hydrogène n'ont pu être dosés car les tentatives de séparer et d'analyser ces derniers par chromatographie gazeuse se sont révélées infructueuses. Aussi, la conversion, les rendements et les sélectivités ne se rapporteront qu'aux composés hydrocarbonés et chlorohydrocarbonés.

Définissons les grandeurs suivantes :

F	Flux molaire total $\left(F = \sum_i F_i \right)$
F_i	Flux molaire du composé i
C_i	Concentration molaire du composé i
P_i	Pression partielle du composé i
P	Pression totale (proche de l'atmosphère)
n_i	Nombre d'atome de carbone contenu dans la molécule i
$Q_{v,i}$	Débit volumique du composé i pur délivré par son R.D.M. (*)
Q_v	Débit volumique total

Tableau n° 4 : grandeurs utiles.

(*) : R.D.M., Régulateur de Débit Massique.

Remarque : nous parlons dans ce travail de la « concentration » des produits mais en réalité, les étalonnages de nos chromatographes ont été effectués grâce à l'utilisation des pressions partielles P_i . Considérant le mélange gazeux des produits comme un gaz parfait, la relation liant la pression partielle P_i d'un constituant à sa concentration C_i est la suivante :

$$P_i = C_i \times RT$$

Au demeurant, nous utiliserons dans la suite de ce travail la notion de pression partielle généralement exprimée en Torr et nous parlerons abusivement de « concentration ».

Chaque grandeur définie ci-dessus sera affectée par un exposant indiquant ainsi la zone à laquelle elle se rattache. Chaque zone du montage expérimental peut être repérée à l'aide de la figure n° 7 dans laquelle nous présentons le schéma simplifié à l'extrême du montage expérimental. En tout point de chaque zone, les grandeurs intensives et extensives qui la caractérisent restent constantes et sont repérées par un symbole. La division du montage expérimental en zones reste bien sûr très schématique.

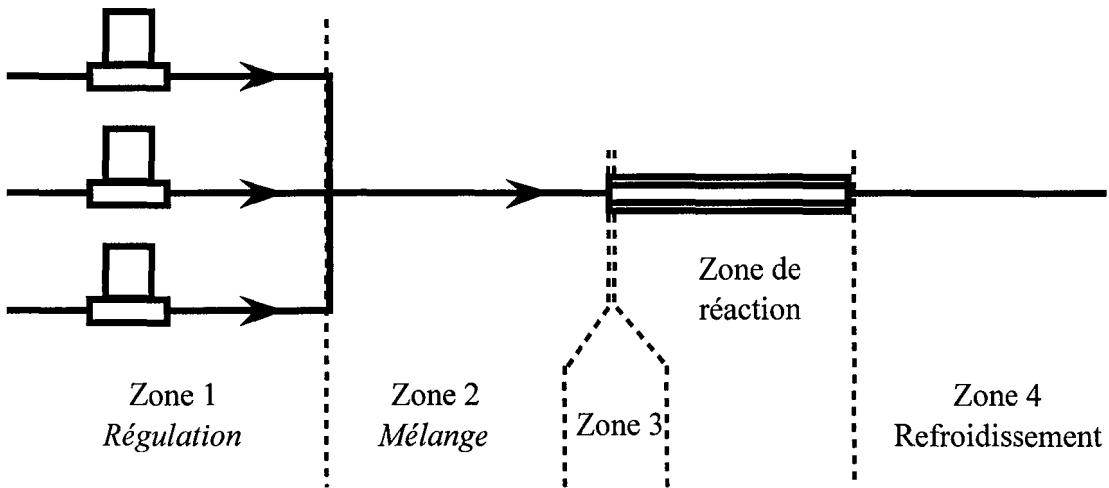


Figure n° 7 : attributions des zones sur le montage expérimental.

Le tableau n° 5 ci-dessous explicite chaque zone du point de vue des conditions de mélange et de température. Il présente en plus les symboles affectés à chaque zone.

Zone	Symbole	Caractéristiques
1	ooo	Zone située en amont du mélange. On considère chaque gaz i comme pur ($x_i = 1, P_i = P$). $T^{ooo} = T_{\text{ambiante}}$
2	oo	Zone située en aval du mélange. $T^{oo} = T_{\text{ambiante}}$
3	o	Zone située en entrée du réacteur. La réaction n'a pas encore commencé. $T^o = T_{\text{réacteur}}$
4	-	Zone située en aval du réacteur. La trempe a eu lieu. $T = T_{\text{ambiante}}$

Tableau n° 5 : attribution des symboles à chaque zone.

Les relations entre les grandeurs des différentes zones sont alors :

$$P_i^{\circ\circ} = P_i^{\circ} \quad \text{et} \quad x_i^{\circ\circ} = x_i^{\circ}$$

$$T^{\circ\circ\circ} = T^{\circ\circ} = T$$

$$\sum_{i=1}^{i=3} Q_{v,i}^{\circ\circ\circ} = Q_v^{\circ\circ}$$

$$\text{et} \quad Q_v^{\circ\circ} / T^{\circ\circ} = Q_v^{\circ} / T^{\circ}$$

Comme le milieu réactionnel est fortement dilué par un gaz inerte, l'hélium, nous supposons que le débit volumique en aval du réacteur Q_v est égal au débit volumique en amont de ce dernier $Q_v^{\circ\circ}$, aux corrections éventuelles de température et de pression près. Dans ce cas, la relation précédente peut être élargie et devient :

$$Q_v^{\circ\circ} / T^{\circ\circ} = Q_v^{\circ} / T^{\circ} = Q_v / T \quad (1)$$

Nous pouvons donc maintenant expliciter les grandeurs mathématiques utiles.

➤ La **conversion du chlorure de méthyle** est définie de la manière suivante :

$$\text{Conversion} = \left(\frac{F_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ} - F_{\text{CH}_3\text{Cl}}}{F_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ}} \right) \times 100$$

or nous disposons des relations suivantes :

$$F_i^{\circ} = C_i^{\circ} \times Q^{\circ} \quad \text{et} \quad F_i = C_i \times Q$$

ainsi que :

$$C_i^{\circ} = P_i^{\circ} / RT^{\circ} \quad \text{et} \quad C_i = P_i / RT$$

Compte tenu de la relation (1) entre les débits, on obtient la relation classique :

$$\text{Conversion} = \left(\frac{P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ} - P_{\text{CH}_3\text{Cl}}}{P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ}} \right) \times 100$$

Le dosage chromatographique du chlorure de méthyle est relativement précis. Cependant, pour les conversions inférieures à 10 %, nous calculerons cette conversion à partir des produits formés. En effet, aux faibles conversions, il ne se forme que les produits effectivement dosés (le bilan carbone est alors très proche de 100 %). On a alors :

$$\text{Conversion} = \frac{\sum_i n_i F_i}{n_{\text{CH}_3\text{Cl}} F_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ}}$$

Soit :

$$\text{Conversion} = \frac{\sum_i n_i P_i}{P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ}}$$

➤ Le **rendement en produit i** est défini par le rapport suivant :

$$\text{Rendement (i)} = \frac{n_i P_i}{P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ}} \times 100$$

➤ La **sélectivité en produit i** est définie de la manière suivante :

$$\text{Sélectivité (i)} = \left(\frac{n_i P_i}{P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ} - P_{\text{CH}_3\text{Cl}}} \right) \times 100$$

On constate que l'on obtient la relation :

$$\text{Rendement (i)} = \text{Sélectivité (i)} \times \text{Conversion}$$

Si l'ensemble des produits carbonés est dosé, la relation suivante devient valide :

$$\sum_i n_i P_i = P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ} - P_{\text{CH}_3\text{Cl}}$$

Remarque : Le lecteur notera que le rendement et la sélectivité définis ci-dessus ne se rapportent qu'aux produits carbonés. Le dichlore et le chlorure d'hydrogène ne sont donc pas pris en compte dans ces calculs.

➤ Le **taux de dichlore** σ se définit comme étant le rapport entre les quantités de dichlore et de chlorure de méthyle présentes dans le milieu réactionnel avant réaction :

$$\sigma = \frac{F_{\text{Cl}_2}^\circ}{F_{\text{CH}_3\text{Cl}}^\circ}$$

soit :

$$\sigma = \frac{P_{\text{Cl}_2}^\circ}{P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^\circ} = \frac{x_{\text{Cl}_2}^\circ}{x_{\text{CH}_3\text{Cl}}^\circ}$$

Etant donné que :

$$x_i^\circ = x_i^{\circ\circ} = \frac{Q_{v,i}^{\circ\circ}}{Q_v^{\circ\circ}}$$

on obtient :

$$\sigma = \frac{Q_{v,\text{Cl}_2}^{\circ\circ}}{Q_{v,\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ\circ}}$$

➤ Le **temps de passage** τ est défini par la relation suivante :

$$\tau = \frac{V}{Q_v^\circ}$$

avec V qui représente le volume réactionnel correspondant à la zone chauffée du réacteur (zone où se produit la réaction). Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que le temps de passage est calculé dans les conditions physiques (pression et température) du réacteur mais avant réaction, c'est-à-dire que les conditions se rapportent à la zone 3 du schéma de la figure n° 7.

➤ Enfin, le **taux de dilution** δ se définit par :

$$\delta = \frac{F^\circ - F_{\text{CH}_3\text{Cl}}^\circ}{F_{\text{CH}_3\text{Cl}}^\circ}$$

On considère ici les flux molaires avant passage dans le réacteur. On a alors :

$$\delta = \frac{P - P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^\circ}{P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^\circ} = \frac{P - P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ\circ}}{P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ\circ}}$$

Etant donné que :

$$x_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ\circ} = \frac{P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ\circ}}{P} = \frac{Q_{v,\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ\circ}}{Q_v^{\circ\circ}}$$

on obtient :

$$\delta = \frac{Q_v^{\circ\circ} - Q_{v,CH_3Cl}^{\circ\circ}}{Q_{v,CH_3Cl}^{\circ\circ}}$$

Remarque : la définition du taux de dilution δ est propre à l'auteur. Ce taux présente la propriété de s'annuler quand le chlorure de méthyle est le seul constituant chimique à l'entrée du réacteur et de prendre une valeur numérique égale à 1 quand le débit volumique du chlorure de méthyle représente la moitié du débit total en entrée de réacteur. En dehors de l'étude de l'influence de la dilution sur la conversion et sur les sélectivités, le débit volumique du chlorure de méthyle sera égal à 1/10 du débit volumique total en entrée de réacteur. Dans ce cas, le taux de dilution δ sera égal à 9.

III.2. Identification des produits

Nous avons souhaité déterminer l'ensemble des produits formés par la réaction, en particulier certains composés que l'étude d'Al Kazzaz a mis en évidence et que ce dernier n'a pu identifier de manière sûre.

Au cours de ce travail, le laboratoire s'est doté d'un nouvel appareil *HP G1800A GCD System* de la société **Hewlett-Packard** associant un chromatographe pour colonnes capillaires avec un spectromètre de masse. Nous l'avons équipé d'une colonne capillaire HP-Plot/ Al_2O_3 « S » désactivée d'une longueur de 50 m et d'un diamètre intérieur de 0,32 mm. La programmation de température est la suivante : la colonne est maintenue à 90 °C pendant 20 mn puis elle subit une augmentation de température de 5 °C/mn jusqu'à ce que la température du four atteigne 180 °C. On maintient alors cette température pendant environ une demi-heure.

Nous avons donc utilisé ce nouvel appareil pour identifier (et non doser) les différents produits issus de la réaction lors de l'étude paramétrique du réacteur n° 1. Nous avons injecté dans le chromatographe un volume gazeux de 400 μ l prélevé en sortie de réacteur à l'aide d'une seringue à gaz. Les conditions opératoires du réacteur sont les suivantes : une température T de 950 °C, un taux de dichlore σ de 15 %, un temps de passage τ de 10 ms et une dilution δ de 9. Ces conditions opératoires ont été définies d'après nos premiers résultats expérimentaux et d'après l'étude d'Al Kazzaz (voir le paragraphe III.4. de ce chapitre).

Le logiciel d'exploitation, qui pilote le chromatographe et le spectromètre de masse, permet en outre d'identifier la majorité des composés détectés car il dispose en sa mémoire de plus de 74000 spectres de masse de référence.

Un exemple de chromatogramme type avec identification est proposé figure n° 8 et l'ensemble des produits identifiés est rassemblé dans le tableau n° 6. Dans ce tableau, nous avons mentionné les produits dosés et les produits non dosés et classés leur ensemble en trois catégories : les produits majeurs, les produits mineurs et les traces.

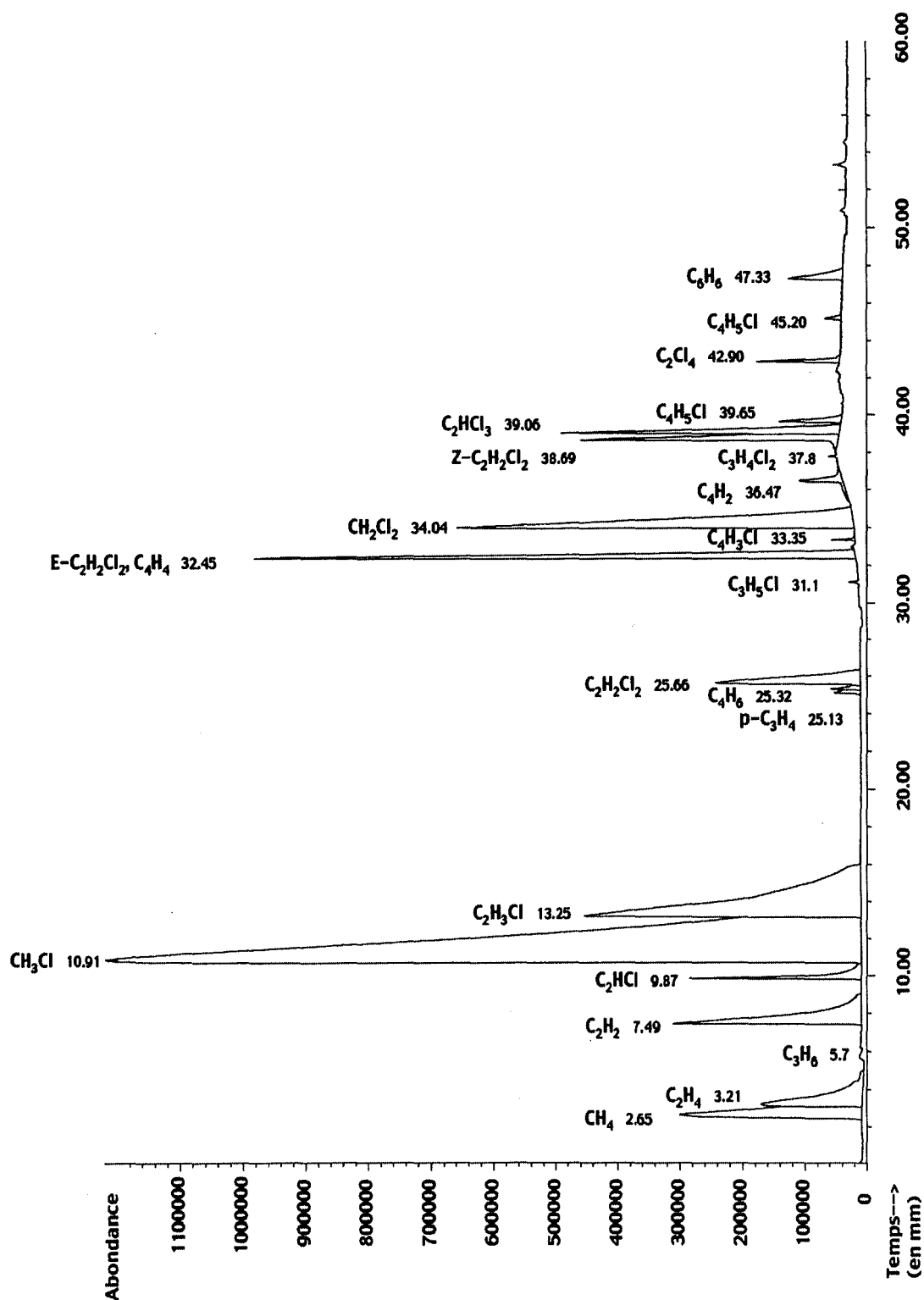


Figure n° 8 : identification des différents produits à l'aide du couplage chromatographie – spectrométrie de masse.

Nom	Formule Brute	Formule semi-développée	Classe du produit	Produit dosé
Méthane	CH ₄	-	Majeur	×
Ethylène	C ₂ H ₄	CH ₂ =CH ₂	Majeur	×
Propène	C ₃ H ₆	CH ₂ =CH-CH ₃	Trace	
Acétylène	C ₂ H ₂	CH≡CH	Majeur	×
Chlorure d'acétylène	C ₂ HCl	CH≡CCl	Majeur	
<i>Chlorure de méthyle</i>	<i>CH₃Cl</i>	-	<i>Réactif</i>	×
Chlorure de vinyle	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ =CHCl	Majeur	×
Propyne	p-C ₃ H ₄	CH≡C-CH ₃	Mineur	
Buta-1,3-diène	C ₄ H ₆	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	Mineur	×
1,1-dichloroéthylène (chlorure de vinylidène)	C ₂ H ₂ Cl ₂	CH ₂ =CCl ₂	Majeur	×
Chloropropène	C ₃ H ₃ Cl	-	Trace	
Trans 1,2-dichloroéthylène	E-C ₂ H ₂ Cl ₂	E-CHCl=CHCl	Majeur	×
But-1-ène-3-yne (vinylacétylène)	C ₄ H ₄	CH ₂ =CH-C≡CH	Majeur	×
(4 ou 2)-chlorobut-1-ène-3-yne	C ₄ H ₃ Cl	CH ₂ =CH-C≡CCl CH ₂ =CCl-C≡CH	Trace	
Dichlorométhane (chlorure de méthylène)	CH ₂ Cl ₂	-	Majeur	×
Buta-1,3-diyne (diacétylène ou butadiyne)	C ₄ H ₂	CH≡C-C≡CH	Mineur	×
dichloropropène	C ₃ H ₄ Cl ₂	-	Trace	
Cis 1,2-dichloroéthylène	Z-C ₂ H ₂ Cl ₂	Z-CHCl=CHCl	Majeur	×
Trichloroéthylène	C ₂ HCl ₃	CHCl=CCl ₂	Majeur	×
2-chlorobuta-1,3-diène	C ₄ H ₅ Cl	CH ₂ =CCl-CH=CH ₂	Mineur	

Tétrachloroéthylène	C_2Cl_4	$CCl_2=CCl_2$	Mineur	
1-chloro-2-méthylèncyclopropane	C_4H_5Cl	-	Trace	
Benzène	C_6H_6	-	Mineur	

Tableau n° 6 : ensemble des produits identifiés.

La classification en produits majeurs, mineurs ou traces reste somme toute très relative et propre à l'auteur. Elle découle de l'observation du chromatogramme présenté figure n° 8 où la hauteur respective des pics nous donne une première estimation de l'ordre de grandeur des concentrations et nous permet d'établir cette hiérarchie.

Un seul produit majeur n'a pu être dosé, il s'agit du chlorure d'acétylène de formule C_2HCl . En effet, nous ne disposons pas d'échantillon de ce produit pur et de ce fait, ni son identification sur nos chromatographes quantitatifs, ni son éventuelle quantification n'ont pu être possibles. Il semble que ce produit soit instable.

Le même problème s'est renouvelé lors de l'analyse du but-1,3-diène C_4H_6 , du vinylacétylène C_4H_4 et du diacétylène C_4H_2 . En effet, nous n'avons pas pu disposer des deux derniers produits purs car ils sont eux aussi instables. Néanmoins, des échantillons de butadiène existent et en supposant que les réponses de ces 3 produits lors de l'analyse quantitative par F.I.D. sont similaires, nous nous sommes servis de l'étalonnage du premier pour étalonner les deux autres, d'autant que sur la colonne que nous avons utilisée pour doser ces produits, ils présentent des temps de rétention très proches (voir annexe 3).

Dans le tableau présenté ci-dessus, nous n'avons pas précisé la formule développée du chloropropène, ni celle du dichloropropène. En effet, le logiciel d'exploitation du spectromètre de masse ne peut expliciter avec certitude la formule développée de ces composés tant les spectres de masse des différents isomères sont proches les uns des autres quelle que soit la position du ou des atomes de chlore sur le squelette carboné du propène.

Ce logiciel permet néanmoins de rechercher la présence de produits dont le pic chromatographique serait éventuellement caché par celui d'un autre composé. Ce système, fonctionnant sur le principe d'extraction de chromatogrammes d'ions pré-sélectionnés, nous a permis de détecter la présence sous forme de traces de propadiène (ou allène noté $\alpha-C_3H_4$) dont le pic chromatographique est très largement caché par celui de l'acétylène. De même, le pic chromatographique ayant pour temps de rétention 32,45 mn est en fait la réunion de deux pics, celui représentant le trans 1,2-dichloroéthylène et celui représentant le vinylacétylène, qui semblent être présents en quantités similaires. En annexe 4, le lecteur trouvera une description détaillée des démarches de recherche et d'identification du propadiène et de la séparation entre le vinylacétylène et le trans 1,2-dichloroéthylène lors de l'étude du chromatogramme de la figure n° 8.

De la même manière, à l'aide de la procédure décrite en annexe 4 et rappelée succinctement ci-dessus, nous avons aussi recherché la présence de chloroforme CHCl_3 et de tétrachlorure de carbone CCl_4 dans nos échantillons mais sans succès. Il semble que la réaction ne forme pas ou alors très peu de chloroforme et de tétrachlorure de carbone.

III.3. Analyses des traces

Le prélèvement d'un échantillon gazeux d'un volume de 400 μl effectué en sortie de réacteur à la seringue à gaz nous a permis d'analyser qualitativement les différents produits issus de la réaction de chloropyrolyse du chlorure de méthyle (voir le précédent paragraphe). Néanmoins, dans ce volume gazeux, les traces sont si peu représentées que leur identification n'est parfois pas possible. Il est donc nécessaire d'augmenter leur concentration.

Pour ce faire, nous avons réalisé une accumulation des produits en sortie de réacteur pendant une heure. L'expérience a été menée avec le réacteur n° 1 sous les conditions opératoires du point de fonctionnement standard (défini au paragraphe III.4. de ce chapitre), à savoir une température de 950 °C, un taux de dichlore de 15 %, un temps de passage de 10 ms et une dilution de 9. En sortie de réacteur, nous avons disposé un piège refroidi par du diazote liquide à la température de -196 °C. Le piège est ensuite laissé à l'air libre afin de permettre à son contenu d'atteindre la température ambiante. Au cours de la remonté de température, un certain nombre de produits s'évapore comme le chlorure d'hydrogène, le méthane, l'éthylène, l'acétylène, le chlorure de méthyle, le chlorure de vinyle et une partie du chlorure de méthylène. Ce dernier joue néanmoins le rôle d'un excellent solvant et il n'est donc pas nécessaire d'ajouter de l'acétone ou du benzène.

L'échantillon liquide étant resté plusieurs heures à la température ambiante, nous avons injecté 1 μl de ce dernier (sans split) dans le chromatographe couplé à un spectromètre de masse, cette manipulation et l'appareil ayant été décrits dans le précédent paragraphe. Nous avons équipé le chromatographe d'une colonne capillaire HP-Plot Q d'une longueur de 30 m et d'un diamètre intérieur de 0,32 mm. La programmation de la température est la suivante : la colonne est maintenue à 40 °C pendant 10 mn puis elle subit une augmentation de température de 2 °C/mn jusqu'à ce que la température du four atteigne 250 °C. La durée de l'analyse est de 5 heures.

Nous présentons figure n° 9 le chromatogramme issu de l'analyse précédente. Celui-ci a été limité à un temps de 160 mn. En effet, au-delà, aucun composé n'a été détecté. A titre d'information, nous avons fait correspondre sur ce chromatogramme les noms des composés dosés expérimentalement aux pics chromatographiques se rapportant à ces derniers. Le méthane, l'éthylène et l'acétylène n'ont pas été détectés en raison sans doute de leur évaporation de l'échantillon piégé lors de la remonté de température subie par ce dernier. Les trois composés dichlorés éthyléniques (de formule brute $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$) n'ont pas, quant à eux, été clairement séparés et identifiés un à un.

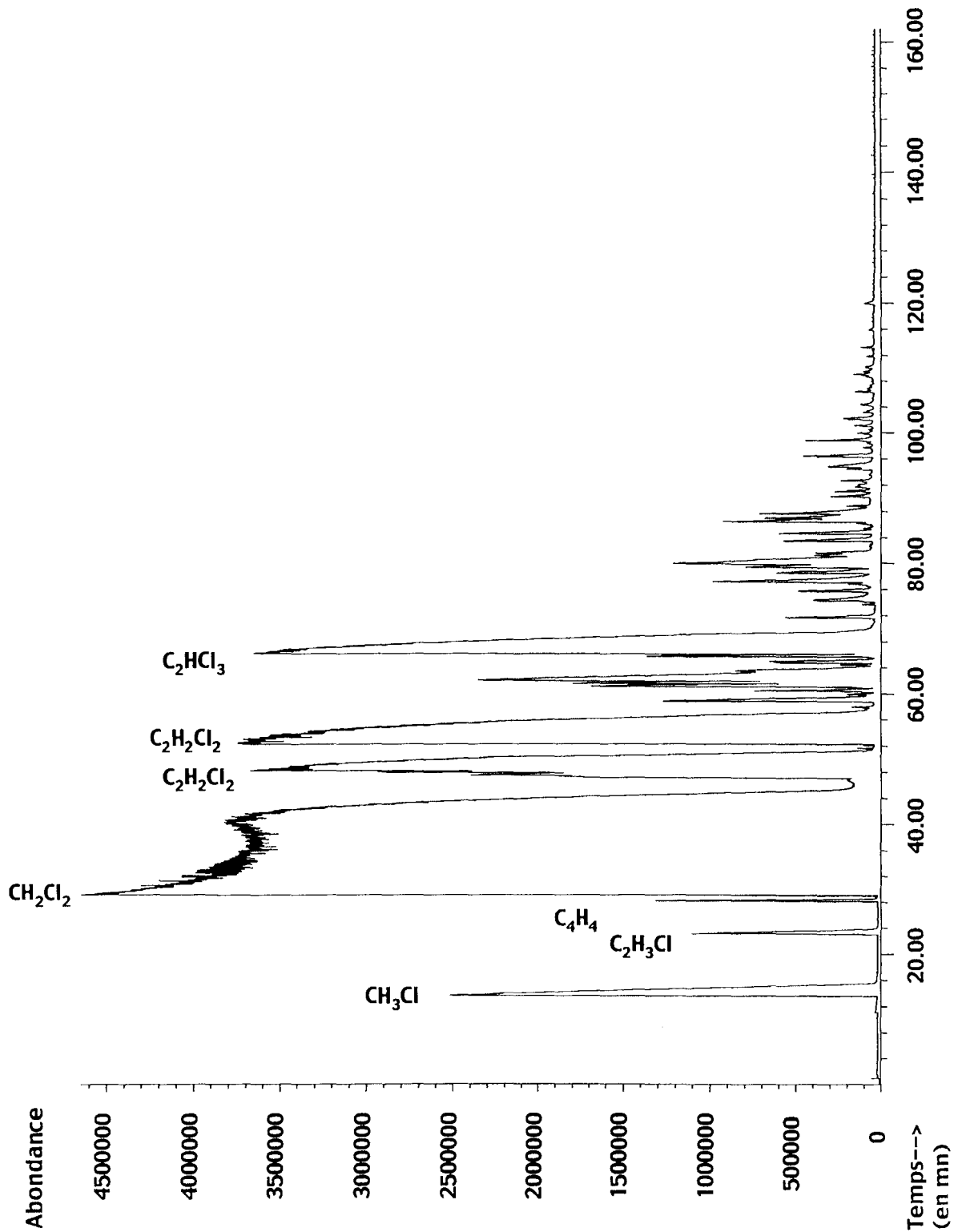


Figure n° 9 : chromatogramme global résultant de l'analyse des composés piégés en sortie de réacteur.

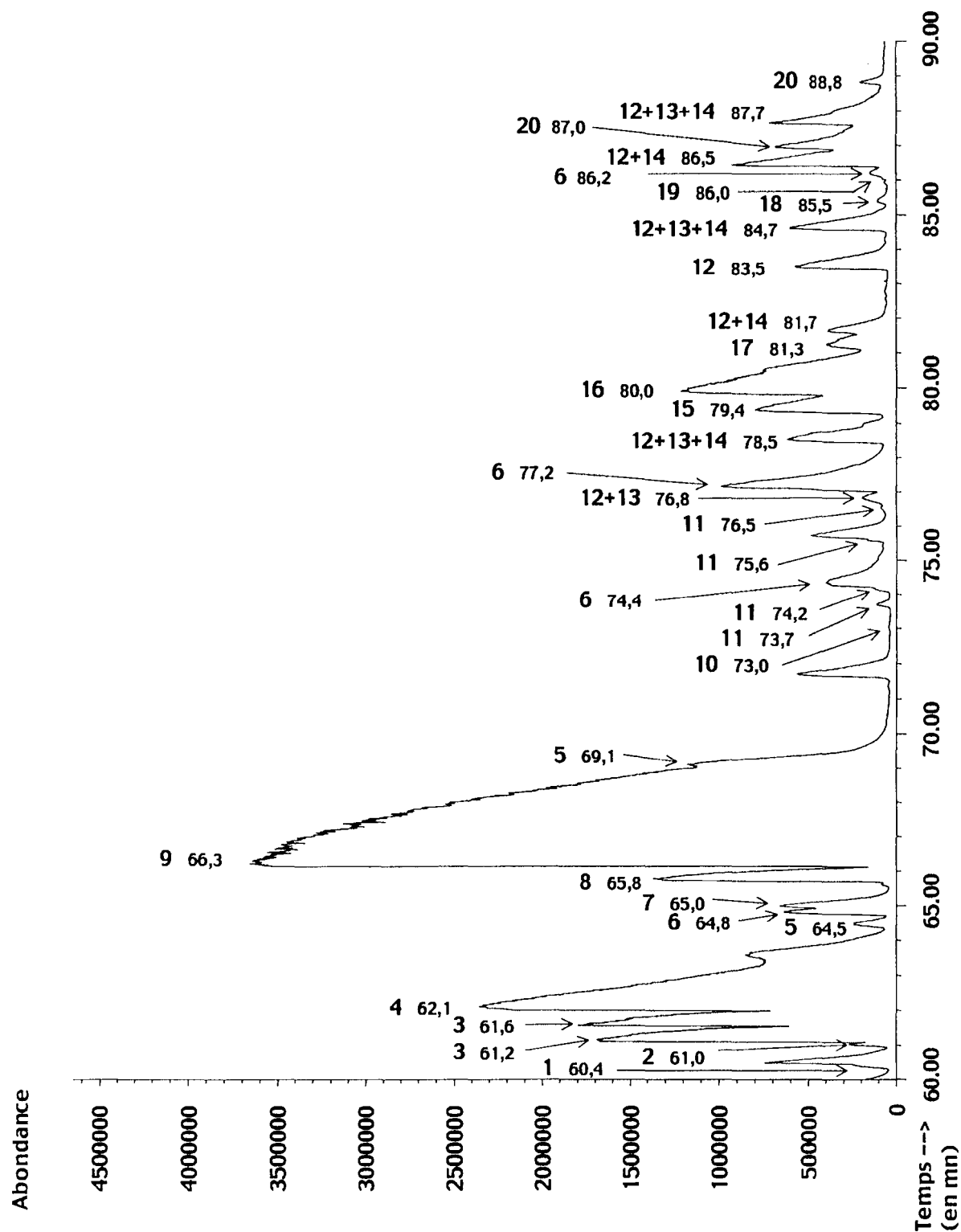


Figure n° 10 : chromatogramme partiel résultant de l'analyse des traces piégées en sortie de réacteur (temps de rétention compris entre 60 mn et 90 mn).

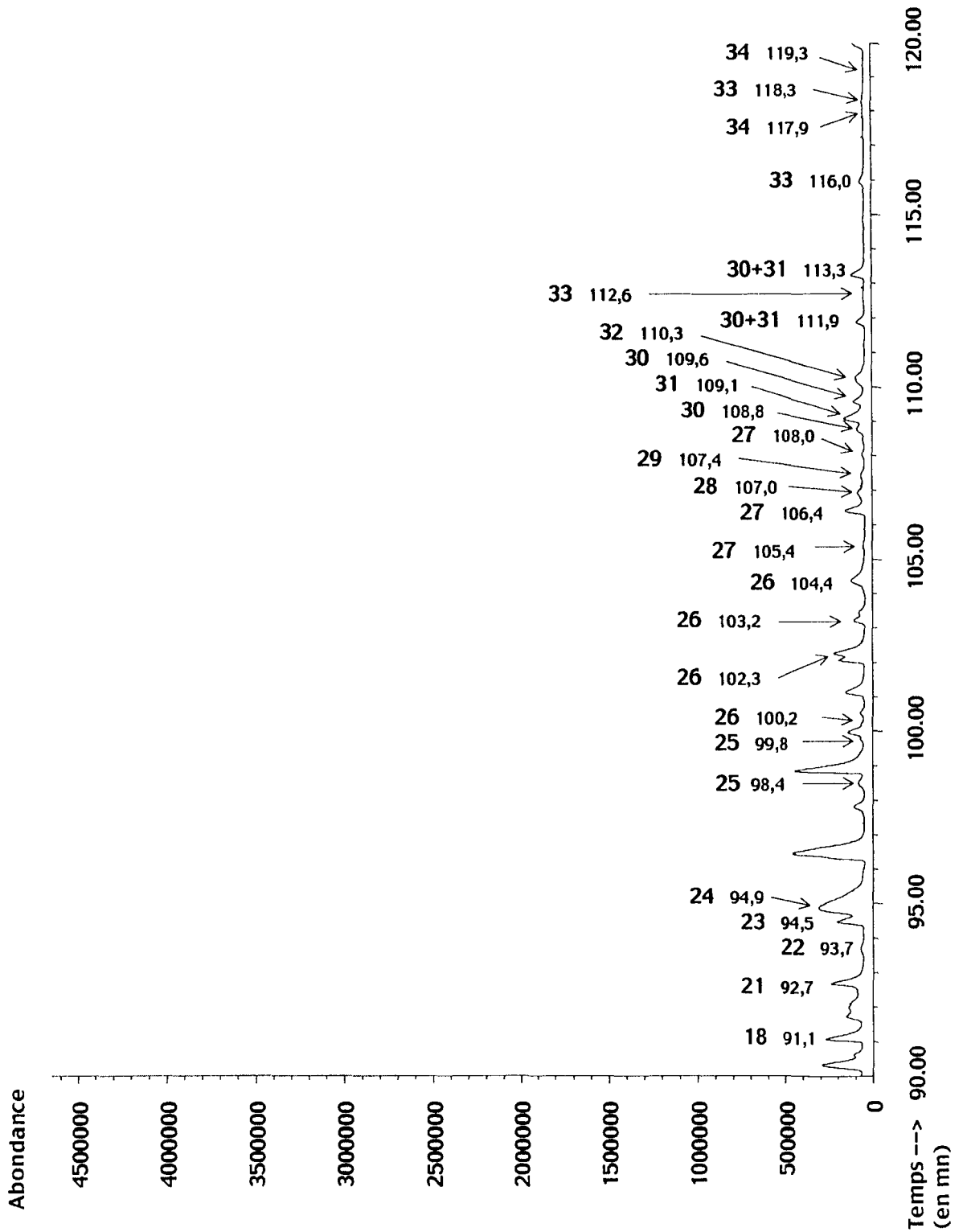


Figure n° 11 : chromatogramme partiel résultant de l'analyse des traces piégées en sortie de réacteur (temps de rétention compris entre 90 mn et 120 mn).

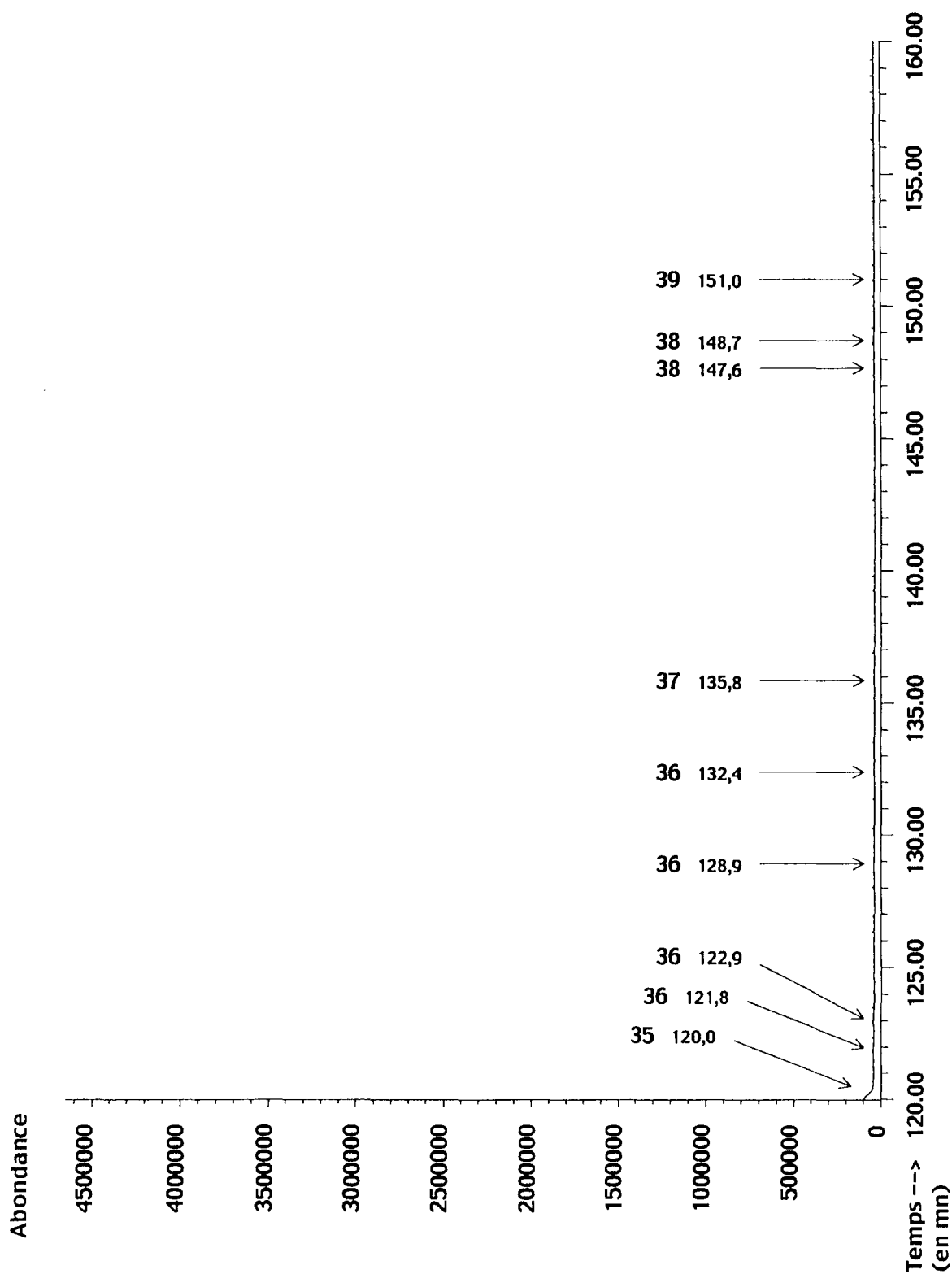


Figure n° 12 : chromatogramme partiel résultant de l'analyse des traces piégées en sortie de réacteur (temps de rétention compris entre 120 mn et 160 mn).

Comme nous ne nous intéressons dans ce paragraphe qu'à l'identification des traces, l'analyse qualitative du chromatogramme n'a été effectuée qu'à partir du temps de rétention de 60 mn. Le chromatogramme présenté figure n° 9 étant très riche en pics, nous l'avons dilaté suivant l'échelle des temps en le divisant en trois autres chromatogrammes recouvrant les domaines de temps de rétention suivants : [60 mn ; 90 mn], [90 mn ; 120 mn] et [120 mn ; 160 mn]. Ces trois chromatogrammes sont présentés figures n° 10, n° 11 et n° 12. Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que l'échelle de l'axe des ordonnées est la même pour les 4 figures. Ceci permet d'obtenir une première estimation de la hiérarchie des concentrations des différents composés formés.

Sur les figures n° 10, n° 11 et n° 12, chaque pic chromatographique, dont le ou les composés chimiques correspondants ont été identifiés, est repéré par un numéro et non par la formule brute comme sur la figure n° 9 (ou comme sur la figure n° 8 présentée dans le paragraphe III.2. de ce chapitre).

Le tableau n° 7 rassemble les différents numéros relatifs aux pics chromatographiques identifiés figures n° 10, n° 11 et n° 12, les associant à une formule brute ou semi-développée et à un ou plusieurs noms. En effet, pour un seul pic, le logiciel d'exploitation nous propose parfois plusieurs composés chimiques dont les spectres de masse respectifs se rapprochent de la répartition spectrale évaluée au sommet du pic.

A l'inverse, il est possible que certains pics soient rattachés au même numéro ou au même groupe de numéros. Dans notre cas, il s'agit toujours d'isomères qui présentent donc la même formule brute et des spectres de masse relativement voisins. Deux cas peuvent alors se présenter :

- d'une part, lorsque plusieurs pics présentent le même numéro, cela signifie que le logiciel propose la même molécule (par exemple le monochloronaphtalène (38)) mais qu'il ne peut identifier à coup sûr l'isomère correspondant (il s'agit ici d'isomérisation de position). Dans ce cas, les différents isomères sont caractérisés par des temps de rétention différents, ce qui explique la répétition de l'identification numérique.

- d'autre part, lorsque plusieurs pics présentent le même groupe de numéros, cela signifie que le logiciel propose pour chacun des pics le même groupe d'isomères (même formule brute). Ces derniers présentent des structures chimiques nettement différentes (isomères de constitution) mais encore des spectres de masse très voisins (par exemple, composés (12), (13) et (14)). Aussi, malgré l'aide du logiciel, nous ne pouvons les départager.

Malheureusement, il se peut parfois que le logiciel propose, avec une très forte probabilité, un unique composé pour deux pics distincts correctement résolus et que ce composé ne présente aucun isomère : c'est le cas par exemple du monochlorobenzène. Nous attribuons alors le chlorobenzène aux deux pics correspondants tout en étant conscient que, soit l'analyse a été perturbée, soit la bibliothèque du logiciel est incomplète, ce qui reste l'hypothèse la plus vraisemblable.

Enfin, à certains pics n'ont pu être attribués de composés chimiques. Soit le logiciel ne dispose pas en bibliothèque du spectre de masse correspondant au composé, soit deux composés ou plus sont caractérisés par le même temps de rétention et dans ce cas, la répartition spectrale correspondante au pic considéré est trop complexe pour une identification par le logiciel.

N°	Nom	Formule Brute	Formule semi-développé	Sous-produits identifiés par Senkan
1	Chloroforme	CHCl ₃	-	
2	3-chlorobut-1-ène	C ₄ H ₇ Cl	CH ₂ =CH-CHCl-CH ₃	
3	2-chlorobuta-1,3-diène	C ₄ H ₅ Cl	CH ₂ =CCl-CH=CH ₂	×
	ou 1-chloro, 2-méthylèncyclopropane		-	
4	1,2-dichloroéthane	C ₂ H ₄ Cl ₂	CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	
5	Hexa-1,5-diène-3-yne	C ₆ H ₆	CH ₂ =CH-C≡C-CH=CH ₂	×
	ou hexa-1,3-diène-5-yne		CH ₂ =CH-CH=CH-C≡CH	×
6	Dichloropropène	C ₃ H ₄ Cl ₂	-	
7	Dichlorobutane	C ₄ H ₈ Cl ₂	-	
8	Benzène	C ₆ H ₆	φ	×
9	Trichloroéthylène	C ₂ HCl ₃	CHCl=CCl ₂	
10	Dichloropropadiène	C ₃ H ₂ Cl ₂	-	
11	Chlorocyclopentène	C ₅ H ₇ Cl	-	
12	1,4-dichlorobuta-1,3-diène	C ₄ H ₄ Cl ₂	CHCl=CH-CH=CHCl	
	ou 3,4-dichlorocyclobut-1-ène		-	
13	1,1-dichlorobuta-1,2-diène	C ₄ H ₄ Cl ₂	CCl ₂ =C=CH-CH ₃	
14	1,4-dichlorobut-2-yne	C ₄ H ₄ Cl ₂	CH ₂ Cl-C≡C-CH ₂ Cl	
15	1,1,2-trichloroéthane	C ₂ H ₃ Cl ₃	CH ₂ Cl-CHCl ₂	
16	Tétrachloroéthylène	C ₂ Cl ₄	CCl ₂ =CCl ₂	
17	Toluène	C ₇ H ₈	φ-CH ₃	×
18	Dichlorobutène	C ₄ H ₆ Cl ₂	-	
19	Chlorure d'hydrogène	HCl	-	
20	Chlorure de benzène	C ₆ H ₅ Cl	φ-Cl	×
21	Phénylétyne (phénylacétylène)	C ₈ H ₆	φ-C ₂ H	×
22	1,2,3-trichloroprop-1-ène.	C ₃ H ₃ Cl ₃	CHCl=CCl-CH ₂ Cl	
23	Phényléthène (styrène)	C ₈ H ₈	φ-C ₂ H ₃	×

24	1,1,2,2-tétrachloroéthane	C ₂ H ₂ Cl ₄	CHCl ₂ -CHCl ₂	
25	1-chloro, 2 ou 3 ou 4-méthylbenzène	C ₇ H ₇ Cl	Cl-φ-CH ₃	
26	Dichlorobenzène	C ₆ H ₄ Cl ₂	Cl-φ-Cl	
27	1,1,3,4-tétrachlorobuta-1,3-diène	C ₄ H ₂ Cl ₄	CCl ₂ =CH-CCl=CHCl	
28	(chlorophényl)éthyne	C ₈ H ₅ Cl	Cl-φ-C ₂ H	
29	Indène	C ₉ H ₈	-	×
30	Chlorostyrène	C ₈ H ₇ Cl	Cl-φ-C ₂ H ₃	
31	(chloroéthényl)benzène	C ₈ H ₇ Cl	φ-C ₂ H ₂ Cl	×
32	Chloroxylène	C ₈ H ₉ Cl	(CH ₃) ₂ -φ-Cl	
33	Trichlorobenzène	C ₆ H ₃ Cl ₃	φ-(Cl) ₃	
34	(Chlorophényl)propène ou (Chloropropényl)benzène	C ₉ H ₉ Cl	C ₃ H ₅ -φ-Cl (C ₃ H ₄ Cl)- φ	
35	Naphtalène	C ₁₀ H ₈	-	×
36	Dichlorostyrène	C ₈ H ₆ Cl ₂	(Cl) ₂ -φ-C ₂ H ₃	
37	Méthylnaphtalène	C ₁₁ H ₁₀	-	×
38	Chloronaphtalène	C ₁₀ H ₇ Cl	-	×
39	Biphényle ou éthénylnaphtalène	C ₁₂ H ₁₀	φ-φ -	×

Tableau n° 7 : liste des composés identifiés sous forme de traces.

Remarques concernant le tableau n° 7 :

- le sigle φ représente le benzène où le groupement phényle.

- Les positions de certains substituants ne sont pas mentionnées lorsque le logiciel d'exploitation du spectromètre de masse ne peut départager correctement les isomères. Dans ce cas, nous ne proposons pas de formule semi-développée.

- Enfin, nous rappelons au lecteur qu'il trouvera au début de ce rapport une liste regroupant la majorité des principaux composés chimiques rencontrés au cours de ce travail, avec leur nom, leur formule brute et leur schéma moléculaire représentant leur formule développée (en particulier les composés aromatiques).

Lors de l'accumulation effectuée en sortie de notre réacteur, si des composés classiquement dénommés « lourds » sont piégés comme le benzène, le naphtalène etc..., un certain nombre de produits plus « légers » et plus volatils sont eux aussi condensés. Il s'agit en particulier d'intermédiaires réactionnels comme le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,2-trichloroéthane, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane, le

tétrachloroéthylène. La majorité des isomères du dichloropropène a été détectée mais non identifiée spécifiquement.

D'autres intermédiaires un peu plus « lourds » comme le 3-chlorobut-1-ène ou le dichlorobutane (précurseurs du buta-1,3-diène de formule C_4H_6), le chlorobuta-1,3-diène (précurseur du vinylacétylène de formule C_4H_4), le 1,4-dichlorobuta-1,3-diène (précurseur du butadiyne de formule C_4H_2) ont été identifiés.

Enfin, un grand nombre de composés aromatiques appelés « composés lourds » dans ce travail ont été détectés dans notre échantillon. Il s'agit entre autres du benzène, du toluène, du styrène, du phénylacétylène (phényléthyne), de l'indène, du naphthalène, du méthyl-naphthalène et du biphenyle ou éthénylnaphthalène. Ces produits sont formés en général lors de la pyrolyse d'hydrocarbures à suffisamment forte conversion. En présence de l'hétéroatome chlore au sein du milieu réactionnel, on est en droit de supposer que la réaction engendre la formation des dérivés chlorés de ces derniers. C'est en effet le cas. L'analyse de l'échantillon issu de l'accumulation des traces en sortie de réacteur révèle la présence de monochlorobenzène, de dichlorobenzène, de trichlorobenzène, de chlorotoluène, de chloroxylène, de chlorophénylacétylène, de chlorostyrène, de dichlorostyrène, de chloropropénylbenzène et de chloronaphthalène. L'ensemble des lourds, chlorés ou non, représente les intermédiaires réactionnels clés lors de la formation des suies et autres dépôts observés sur les parois du réacteur et du réfrigérant à eau.

Les composés identifiés lors de cette analyse en C_2 , C_3 et C_4 (tous chlorés) ont orienté la construction de notre mécanisme (voir chapitre 4). En effet, ils nous renseignent sur la nature et la structure des chemins réactionnels qui aboutissent à la formation de tel ou tel composé que nous avons dosé expérimentalement. Nous les avons donc incorporés, en tant qu'intermédiaires réactionnels, dans notre mécanisme ainsi que les voies de formation et de disparition qui s'y rattachent, afin de faire correspondre au mieux les résultats de simulation aux résultats expérimentaux.

Dans le tableau n° 7, nous avons mentionné à l'aide d'une croix les sous produits que Yildirim et Senkan (1995) ont identifiés lors de la pyrolyse et de l'oxy-pyrolyse du chlorure de méthyle (chapitre 1, § II.3.). On constate que les principaux précurseurs de suies se retrouvent dans les deux études. En revanche, n'utilisant pas de dichlore comme co-réactif, le procédé C.C.O.P. engendre une formation de produits chlorés beaucoup moins importante que la chloropyrolyse du chlorure de méthyle.

III.4. Choix d'un point de fonctionnement standard

A la suite des travaux de Marwan Al Kazzaz et après une première campagne exploratoire, nous avons défini nos propres conditions de travail, qui vont constituer notre point central de fonctionnement, à savoir :

- une température **T** de **950°C**,
- une pression **P** de **1 atm**,
- un taux de dichlore σ de **15 %**
- un temps de passage τ égal à **10 ms**,
- et un taux de dilution δ égal à **9**.

L'étude pratique de chaque réacteur se fera autour de ce point de fonctionnement en faisant varier l'un ou l'autre des paramètres opératoires, toutes choses égales par ailleurs.

Le tableau n° 8 ci-dessous rassemble les résultats obtenus avec le réacteur n° 1 et les conditions expérimentales du point de fonctionnement défini ci-dessus.

Conditions expérimentales : point de fonctionnement				
Température : 950 °C Pression atmosphérique : 745 Torr			Taux de chlore : 15 % Temps de passage : 10 ms Dilution : 9	
Entrée du réacteur	Composés	Pressions partielles	Débits (en cm ³ /mn)	
	He	-	2318,7	
	Cl ₂	non dosé	39,3	
	CH ₃ Cl	76,2	262	
Sortie du réacteur	CH ₃ Cl	53,7	Rendements	Sélectivités
	C ₂ H ₃ Cl	2,4	6,3	21,3
	CH ₂ Cl ₂	6,42	8,42	28,5
	CH ₄	1,11	1,46	4,93
	C ₂ H ₄	0,65	1,71	5,77
	C ₂ H ₂	1,81	4,75	16,1
	C ₄	0,17	0,89	3,02
	C ₂ H ₂ Cl ₂	0,17	0,45	1,51
	Z-C ₂ H ₂ Cl ₂	0,26	0,68	2,31
	E-C ₂ H ₂ Cl ₂	0,45	1,18	4
	C ₂ HCl ₃	0,11	0,29	0,98
Conversion : 29,5 %		Bilan carbone : 88,5 %		

Tableau n° 8 : résultats expérimentaux obtenus avec le réacteur n° 1, au point de fonctionnement standard.

III.5. Bilan carbone et reproductibilité des résultats expérimentaux

➤ L'ensemble des principaux produits carbonés a été dosé, que ce soit le réactif de départ CH₃Cl ou qu'il s'agisse de produits issus de la chloropyrolyse de celui-ci. Nous avons donc pu vérifier le bilan carbone. Quant à la conservation de l'élément chlore ou de l'élément hydrogène, nous n'avons dosé ni le chlorure d'hydrogène, ni le dichlore, ni l'éventuel dihydrogène formé au cours de la réaction. Par conséquent, nous ne pouvons pas réaliser de bilans chlore ou de bilans hydrogène.

Pour une conversion supérieure à 10 %, nous avons vu que le bilan carbone se calcule comme suit :

$$\text{Bilan carbone} = \frac{\sum_i n_i P_i}{P_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\circ} - P_{\text{CH}_3\text{Cl}}}$$

Aux nombres d'atomes de carbone près, le bilan carbone s'apparente au rapport entre ce qui s'est formé et ce qui a disparu.

Pour les faibles conversions (inférieures à 10 %), le problème est différent. En effet, à cause de l'incertitude sur la mesure de la teneur des échantillons en chlorure de méthyle, il n'est pas possible d'effectuer un bilan carbone. Fort heureusement, ce cas se présente très rarement comme nous le verrons dans la suite de ce travail. Les faibles conversions sont uniquement observées dans le cas d'études se déroulant à basse température comme 600 °C ou 700 °C ou lors de l'absence de dichlore comme co-réactif. Comme le bilan carbone permet essentiellement de vérifier que les principaux produits carbonés formés sont bien dosés, nous avons aussi analysé les échantillons correspondants par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (comme expliqué ci-dessus) afin de bien nous assurer dans ces cas de faible conversion, qu'aucun produit majeur n'est oublié.

En général, le bilan carbone se situe entre 85 % et 95 %. Pour les températures supérieures à 1050 °C, le bilan carbone peut ne boucler qu'en dessous de 80 %, en partie à cause de certains produits non-dosés comme le chlorure d'acétylène, le benzène, le tétrachloroéthylène, et le toluène, mais aussi, à cause de l'accumulation de carbone au sein du réacteur sous forme de suies.

➤ Avant d'étudier paramétriquement les différents réacteurs, nous nous sommes assuré que nos résultats expérimentaux étaient bien reproductibles. A ce titre, nous avons effectué 15 manipulations successives s'étalant sur 2 jours avec le réacteur n° 1 et utilisant les conditions expérimentales du point de fonctionnement défini ci-dessus. Les résultats sont consignés dans le tableau n° 9 regroupant les sélectivités calculées relatives aux différents produits, la conversion du chlorure de méthyle et le bilan carbone.

La reproductibilité des résultats expérimentaux reste une préoccupation permanente de tout manipulateur. Aussi, régulièrement, certaines expériences sont doublées, voire triplées afin de s'assurer de la cohérence et de la validité des informations qu'elles procurent. Enfin, à chaque manipulation, le réacteur est d'abord by-passé afin de contrôler la teneur du mélange initial en chlorure de méthyle. Ce test permet à la fois de vérifier l'exactitude des informations fournies par le chromatographe mais aussi de vérifier l'étalonnage des divers régulateurs de débit massique (R.D.M.). Au cours de cette thèse, nous avons pu constater que les chromatographes déviaient très peu de leur étalonnage premier. En revanche, le régulateur de débit massique du chlorure de méthyle nécessite souvent son remplacement. En effet, le chlorure de méthyle a tendance à dissoudre la majorité des joints en élastomère, ce qui peut entraîner une mauvaise régulation.

Essai n°	Sélectivités										Conversion (en %)	Bilan carbone (en %)
	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	C ₂ H ₂ Cl ₂	Z-C ₂ H ₂ Cl ₂	E-C ₂ H ₂ Cl ₂	C ₂ HCl ₃		
1	22,82	31,35	4,15	5,32	13,98	2,71	1,35	2,98	3,70	0,90	29,40	98,30
2	23,63	31,67	4,53	5,70	15,32	2,99	1,40	3,08	3,83	0,84	28,65	93
3	22,17	30,30	4,31	5,21	13,82	2,69	1,44	2,87	3,68	0,81	29,20	87,30
4	21,06	27,92	4,65	5,54	15,43	2,55	1,45	2,81	3,58	1,02	30,20	86
5	22,02	30,00	4,86	5,78	15,96	3,12	1,56	3,03	3,76	0,92	29,30	91
6	21,18	28,89	4,25	5,23	14,09	3,37	1,42	2,75	3,54	0,80	29,85	85,50
7	21,62	29,32	4,41	5,32	14,30	2,70	1,44	2,70	3,60	0,9	29,40	86,40
8	22,70	31,49	4,28	5,40	14,33	2,79	1,49	2,98	3,72	0,84	28,67	90
9	22,50	31	4,70	5,60	15,10	2,80	1,59	2,71	3,83	1,03	28,40	91
10	21,33	28,53	4,93	5,77	16,10	3,02	1,51	2,31	4	0,98	29,50	88,50
11	22,07	30,48	4,46	5,43	14,53	2,39	1,47	2,76	3,86	1,10	28,80	88,55
12	20,91	29,10	4,45	5,45	15	2,18	1,45	2,73	4,55	1,64	29,70	87,50
13	22,47	31,13	4,73	5,52	14,89	2,90	1,59	3	4	1,03	28,40	89
14	22,90	33,30	3,94	5,14	13,38	2,48	1,32	3,04	3,94	1,13	28,93	90,60
15	23,05	33,11	4,68	5,81	16,00	2,86	1,40	3,19	4,03	0,90	29,53	95,03
Moyenne	22,16	30,51	4,49	5,48	14,82	2,77	1,46	2,86	3,84	0,99	29,20	89,85
Ecart type	0,81	1,58	0,27	0,22	0,84	0,30	0,08	0,22	0,25	0,21	0,54	3,52

Tableau n° 9 : reproductibilité des sélectivités, conversion et bilan carbone.



Chapitre 3

Résultats Expérimentaux

Ce chapitre regroupe les résultats expérimentaux obtenus avec les 5 réacteurs annulaires étudiés. A l'aide des réacteurs numérotés **1 à 4**, nous avons testé l'influence de la température, du taux de dichlore, du temps de passage et de la dilution. Avec le réacteur n° **5** (arrivée étagée de dichlore), seule l'influence du taux de dichlore a été évaluée.

La première partie de ce chapitre traitera des résultats obtenus avec le réacteur n° **1**, la deuxième partie sera consacrée à la comparaison des 4 premiers réacteurs entre eux. Enfin, la troisième et dernière partie sera, d'une part, consacrée à l'évaluation de l'influence du méthane sur la réaction en tant que co-réactif et, d'autre part, à la présentation des résultats expérimentaux obtenus avec le réacteur à arrivée étagée de dichlore. La numérotation des réacteurs et leurs caractéristiques géométriques ont été définies dans le paragraphe II.2. du chapitre 2.

Les résultats expérimentaux sont exploités à l'aide de graphes représentant la conversion du chlorure de méthyle et les rendements des produits. En complément, nous présentons également les graphes relatifs aux sélectivités. Le lecteur trouvera en annexe 5, présenté sous forme de tableaux, l'ensemble des résultats expérimentaux complets (conversion, rendement et sélectivité) obtenus avec les réacteurs numérotés **1 à 4**.

La présentation des résultats expérimentaux est accompagnée d'analyses qualitatives dans le dessein d'expliquer les différentes tendances observées. Ces analyses sont basées sur l'étude théorique de la réaction effectuée dans le paragraphe I du chapitre 2 et complétées par les informations cinétiques recueillies au cours de la revue bibliographique décrite au chapitre 1. Ces analyses seront en outre confirmées ou infirmées, en tout cas précisées dans le chapitre 5 lors de l'exploitation du modèle dont la construction et la validation sont présentées dans le chapitre 4.

I. Etude paramétrique de la réaction

Un point de fonctionnement intéressant a été défini lors des premières manipulations effectuées à l'aide du réacteur n° **1**. Ce point de fonctionnement est caractérisé par une température de **950 °C**, un taux de dichlore de **15 %**, un temps de passage de **10 ms** et une dilution de **9**. Le réacteur annulaire n° **1** est caractérisé par un espace annulaire de 0,5 mm (diamètre externe du tube intérieur : 0,9 cm ; diamètre interne du tube externe : 1 cm), un rapport surface / volume de 40 cm^{-1} et une longueur chauffée de 12 cm. C'est avec ce réacteur qu'a été entreprise l'étude paramétrique de la réaction. Cette dernière a consisté en l'évaluation de l'influence des quatre paramètres opératoires (température, taux de dichlore, temps de passage et dilution) sur la réaction.

Les champs d'investigation des quatre paramètres étudiés sont les suivants :

- pour la température, nous avons choisi d'explorer un assez large domaine. Les valeurs de la température **T** retenues sont les suivantes : 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C, 1050 °C et 1100 °C.

- pour le taux de dichlore, nous avons également pu explorer un large domaine. Les valeurs retenues du taux de dichlore σ sont comprises entre 0 % et 50 %, échelonnées de 5 % en 5 %, soit 10 valeurs d'étude (le point à 45 % n'a pas été retenu).

- pour le temps de passage τ , nous n'avons pu explorer qu'un faible domaine compris entre 10 ms et 30 ms, échelonné de 5 ms en 5 ms. Expérimentalement, nous n'avons pu obtenir des temps de passage inférieurs à 10 ms car ceux-ci nécessitent des débits gazeux trop élevés. De même, au-delà d'un temps de passage de 30 ms, la réaction produit trop de suies dont le dépôt sur les parois peut entraîner l'obstruction du réacteur.

- enfin, pour l'étude de la dilution δ , celle-ci étant supposée avoir une faible influence sur la conversion et les pressions partielles des produits, nous nous sommes limités à l'étude d'un faible domaine allant de 5 à 9, échelonné de 1 en 1.

I.1. Influence de la température T

Lors de l'étude de l'influence de la température sur la conversion et les rendements des produits, le taux de dichlore, le temps de passage et la dilution sont fixés respectivement à 15 %, 10 ms et 9.

L'étude théorique préliminaire (voir chapitre 2, § I) prévoit que la température joue un rôle très important sur la conversion et sur la répartition des différents produits de la réaction.

La figure n° 1 représente l'évolution de la conversion du chlorure de méthyle en fonction de la température.

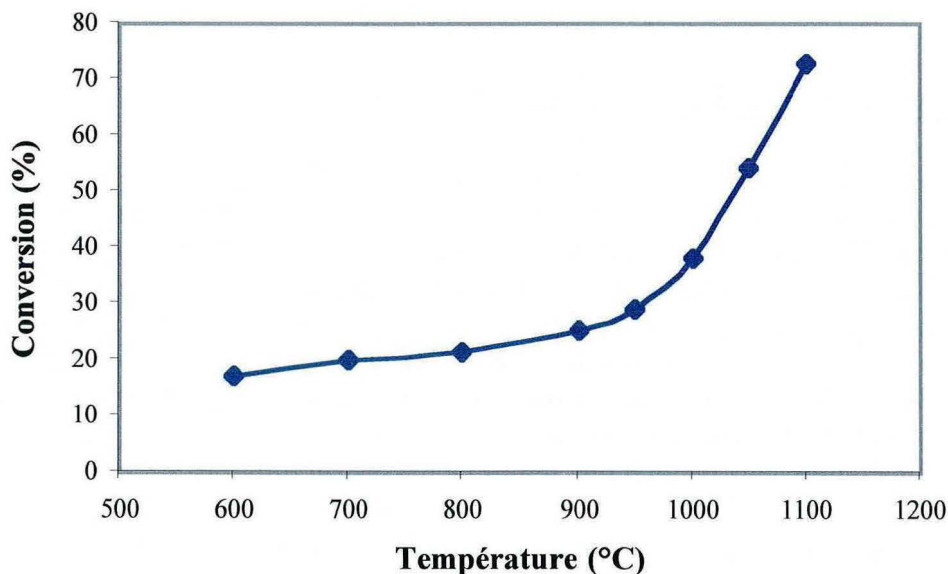


Figure n° 1 : influence de la température sur la conversion du chlorure de méthyle ($\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

On constate que la conversion augmente d'abord faiblement mais quasi-linéairement avec la température (de 600 °C à 900 °C, la conversion passe de 17,3 % à 25,2 %) puis, au-delà de 900 °C, la conversion devient très sensible à la température. De 950 °C à 1100 °C, la conversion passe de 29 % à 72,8 %, tout en gardant une allure proche de la

linéarité. Il semble qu'à basse température, la vitesse globale de consommation du chlorure de méthyle est caractérisée par une énergie d'activation faible (réaction de chloration en chaîne longue de ce dernier). En revanche, lorsque la température augmente sensiblement, la longueur de chaînes diminue et la réaction d'amorçage de la molécule de chlorure de méthyle entre en jeu. Le chlorure de méthyle subit alors la réaction de chloropyrolyse qui se caractérise apparemment par une énergie globale d'activation relativement élevée et se traduisant par une conversion augmentant très fortement avec la température. La juxtaposition des deux types de réaction explique sans doute cette allure caractéristique de la courbe de conversion en fonction de la température.

Remarque : entre 600 °C et 950 °C, le bilan carbone avoisine les 90 %. En revanche, au-dessus de 1000 °C, celui-ci baisse sensiblement pour atteindre 77 % à 1100 °C. Ceci est dû à la formation de produits non dosés comme le chlorure d'acétylène, le benzène ou encore à la formation de dépôts de carbone sur les parois du réacteur.

La figure n° 2 présente l'évolution des rendements et des sélectivités de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , des C_4 , de $CH_2=CCl_2$, $Z-CHCl=CHCl$, $E-CHCl=CHCl$ et de C_2HCl_3 en fonction de la température. Nous rappelons que le rendement d'une espèce A est directement proportionnelle à sa concentration en sortie de réacteur.

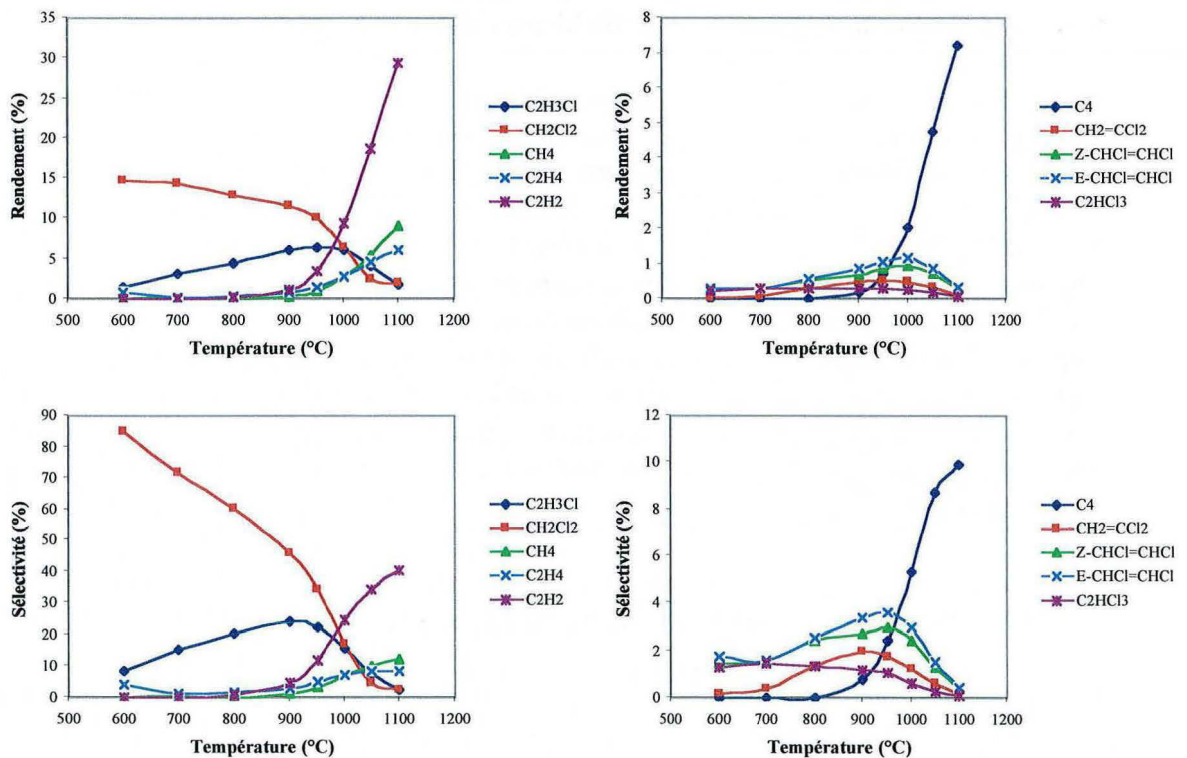


Figure n° 2 : influence de la température sur les rendements et les sélectivités des produits ($\sigma = 15 \%$, $\tau = 10 \text{ ms}$ et $\delta = 9$).

Ces graphes confirment l'important rôle joué par la température sur la distribution des produits. En rapport avec l'analyse théorique présentée dans le paragraphe I.2. du chapitre 2, la quantité de dichlorométhane produite par la réaction diminue très nettement avec la température, en partie certainement à cause de la réduction de la longueur de chaîne de la chloration du chlorure de méthyle mais aussi parce que le dichlorométhane est à son tour attaqué par les radicaux présents dans le milieu pour former principalement le radical CHCl_2^\bullet précurseur des C_2 éthyléniques di- et trichlorés.

A basse température, le dichlorométhane est quasiment le seul produit carboné, on est alors en présence de la réaction de chloration.

Conformément à nos prévisions, la concentration en sortie de réacteur du chlorure de vinyle augmente avec la température du fait que la longueur de chaîne diminue avec elle. Par ailleurs, toujours avec la température, le chlorure de vinyle peut se transformer, par déshydrochloration, en acétylène. Ceci explique sans doute le fait que la concentration du chlorure de vinyle passe par un maximum vers la température de 900 °C, atteignant alors une sélectivité de 24 %. Il importe de rappeler que Weissman et Benson (1984) ont montré que les réactions de déshydrochloration ne deviennent importantes qu'à haute température, du fait de leurs énergies d'activation relativement élevées.

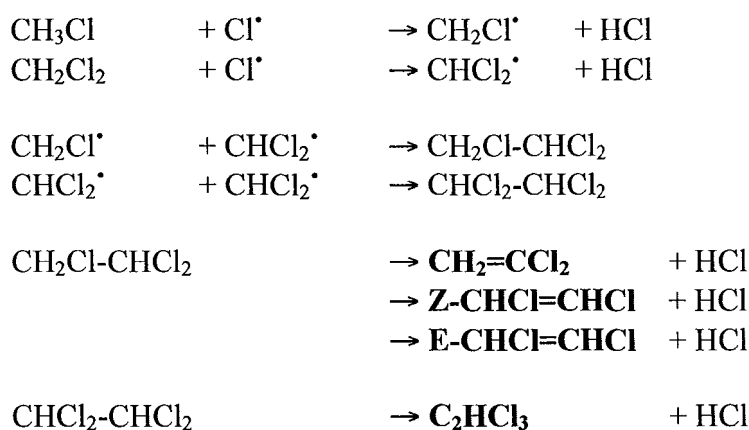
A 900 °C, il ne se forme encore que deux produits principaux représentant (à eux deux) en sélectivité plus de 70 %, à savoir le dichlorométhane et le chlorure de vinyle.

Le méthane, l'éthylène et l'acétylène subissent une forte augmentation de leur concentration à partir de 900 °C et ceci en rapport avec la forte augmentation de la conversion du chlorure de méthyle d'une part et d'autre part, du rôle de plus en plus prépondérant de la réaction d'amorçage relative à ce dernier engendrant la formation quantitative de radicaux CH_3^\bullet . Ces derniers sont évidemment responsables de la formation du méthane par réaction de métathèse avec tout composé disposant d'atomes d'hydrogène et de la formation de l'éthane lorsqu'ils se recombinent entre eux. Dans le chapitre 1, nous avons vu que les radicaux méthyles représentent aussi un maillon important de la formation de l'éthylène. En effet, on peut estimer que C_2H_4 est d'une part issu de C_2H_6 par les chemins réactionnels classiques et d'autre part issu de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$. Dans les deux cas, le radical CH_3^\bullet joue un rôle clé ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ est issu de la recombinaison des radicaux CH_3^\bullet et $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$).

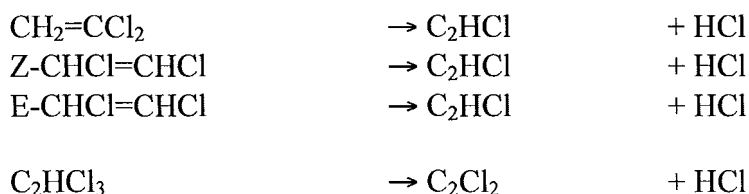
L'acétylène est quant à lui issu d'une part de l'éthylène et d'autre part, du chlorure de vinyle. A 1100 °C, la sélectivité de l'acétylène atteint plus de 40 %.

A l'observation de la figure n° 2, on constate que les courbes de rendements et de sélectivités de l'acétylène et des composés en C_4 présentent des allures très proches l'une de l'autre. Comment ne pas voir une filiation entre eux, même en méconnaissant le mécanisme intrinsèque de la réaction ? Les mécanismes décrits dans le chapitre 1 expliquent clairement le rôle joué par l'acétylène dans la formation des composés en C_4 (Benson, Senkan) et par la même son rôle indirect de précurseur de la formation de benzène et de suies. Notons enfin que les composés en C_4 sont totalement inexistantes en dessous d'une température de 900 °C.

Quant aux composés éthyléniques di- et trichlorés, la température ne semble pas avoir une influence majeure sur leurs concentrations. Néanmoins, les rendements de $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, de Z-CHCl=CHCl et de E-CHCl=CHCl passent par un maximum pour une température proche de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Dans le chapitre 5 consacré à l'exploitation du modèle, nous déterminerons les principales voies de formation et disparition de ces 4 produits. D'ores et déjà, nous savons que ces produits sont tertiaires. Dans le paragraphe II.4. du chapitre 1, nous avons appris qu'ils étaient principalement issus des recombinaisons des radicaux chlorométhyles $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et dichlorométhyles CHCl_2^\bullet entre eux. Nous rappelons ci-dessous les principales étapes de leur formation :



Nous pouvons supposer qu'avec la température, leur formation respective augmente. Cependant, de par leur structure chimique, ces composés peuvent subir des réactions de déshydrochlorations se transformant en chlorure d'acétylène (C_2HCl) ou en dichlorure d'acétylène (C_2Cl_2) selon les processus suivants:



Cette instabilité à haute température peut expliquer que leur concentration passe par un maximum voire plafonner (C_2HCl_3) lorsque qu'au cours de l'étude paramétrique, on fait varier la température.

Remarque : à basse température, vers $600\text{ }^\circ\text{C} - 700\text{ }^\circ\text{C}$, les analyses chromatographiques révèlent la formation non négligeable de chloroforme et de 1,2-dichloroéthane, composés se présentant sous forme de trace au-dessus de $900\text{ }^\circ\text{C}$. A plus haute température, ces composés deviennent relativement instables. Nous reviendrons en particulier dans le chapitre 6 sur la stabilité du chloroforme. A haute température (au-dessus de $1050\text{ }^\circ\text{C}$), un nouveau pic dominant apparaît sur les chromatogrammes et son identification a révélé que ce dernier représentait le benzène.

Nous pouvons conclure de cette étude paramétrique que la température joue effectivement un rôle prépondérant dans la distribution des produits. A basse température, c'est l'ensemble des produits chlorés qui dominent largement les produits carbonés non chlorés (qui sont alors quasi inexistantes). A haute température, c'est la

configuration inverse qui s'impose, avec une forte prédominance pour l'acétylène et le méthane suivi de peu de l'éthylène et des composés C₄. Comme nous l'avons rappelé précédemment, les produits chlorohydrocarbonés perdent facilement à haute température une ou plusieurs molécules de chlorure d'hydrogène, se transformant finalement en molécules non chlorées. La température choisie de 950 °C comme température du point de fonctionnement reste la meilleure température consensuelle. Elle se situe toute proche des conditions requises pour une production optimale de chlorure de vinyle. En-dessous, les quantités d'acétylène diminuent fortement mais la réaction engendre de trop larges quantités de dichlorométhane. Au-dessus, Le dichlorométhane diminue sensiblement mais les produits non chlorés commencent à prendre une place trop importante dans la distribution. Il est clair que le chlorure de vinyle se trouve dans une situation bien défavorable par rapport aux autres produits. On peut cependant rappeler qu'industriellement, l'acétylène, au contact de chlorure d'hydrogène et de catalyseurs spécifiques se retransforme très facilement en chlorure de vinyle.

Remarque : la formation des suies devient très importante au-delà d'une température de 1000 °C, non seulement dans la zone de trempe en sortie de réacteur mais aussi dans la zone de réaction elle-même conduisant parfois à la formation de bouchons. Aussi, dans ce dernier cas, procède-t-on au nettoyage du réacteur à l'aide de dioxygène dilué dans de l'hélium pendant un quart d'heure environ, sous une température de 1000 °C, afin d'éliminer la majeure partie des dépôts carbonés. Cette solution étant efficace, nous en avons déduit que le bouchon était situé principalement dans la zone réactive car s'il était situé dans la zone de trempe, nous ne pourrions pas le supprimer aussi facilement.

I.2. Influence du taux de dichlore σ

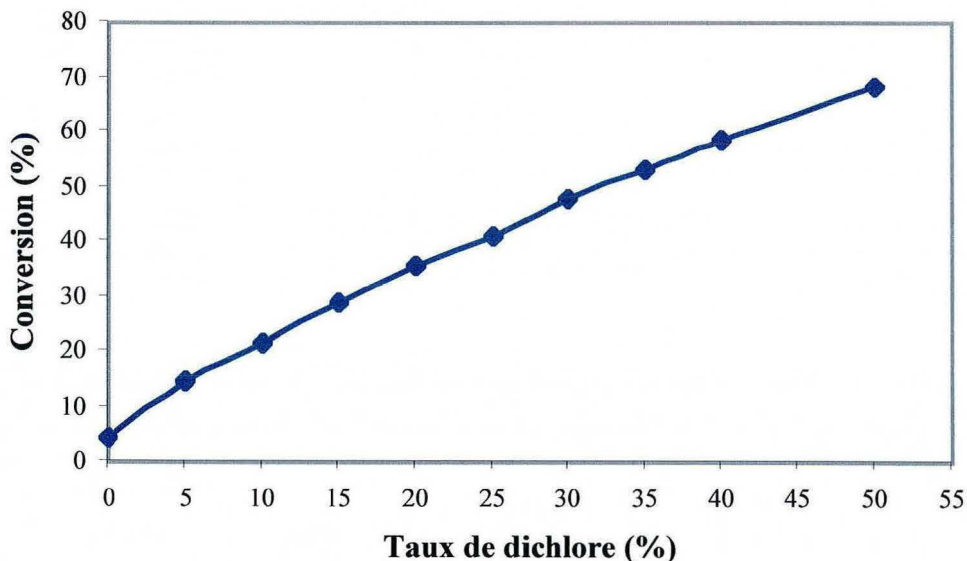
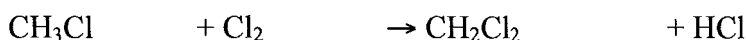


Figure n° 3 : influence du taux de dichlore sur la conversion du chlorure de méthyle ($T = 950$ °C, $\tau = 10$ ms et $\delta = 9$).

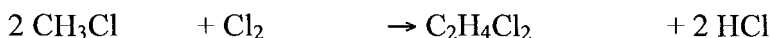
Lors de l'étude de l'influence du taux de dichlore sur la conversion et les rendements des produits, la température, le temps de passage et la dilution sont fixés respectivement à 950 °C, 10 ms et 9.

La figure n° 3 représente l'évolution de la conversion du chlorure de méthyle en fonction du taux de dichlore. On constate que cette évolution est proche de la linéarité. Il importe de noter que la conversion du chlorure de méthyle en l'absence de dichlore est de 4,4 %, qu'elle passe à 14,7 % pour un taux de dichlore de 5 % et qu'elle atteint 68,5 % pour un taux de dichlore de 50 %. Il apparaît que le dichlore joue le rôle d'un véritable inducteur dans la pyrolyse du chlorure de méthyle. L'ajout de 5 % de dichlore au mélange réactionnel entraîne une augmentation de la conversion en général comprise entre 6 % et 7 % sauf lors du passage d'un taux de dichlore de 0 % à 5 %, où la conversion augmente de plus de 10 %. La répétition systématique d'une augmentation de la conversion supérieure numériquement au nombre caractérisant l'ajout de dichlore nous conduit à penser que cette constatation est valide et qu'il ne s'agit pas d'une imprécision de manipulation. Cette différence peut en partie s'interpréter à l'aide des équations bilans présentées dans le paragraphe I du chapitre 2, à savoir :

- l'équation de chloration du chlorure de méthyle à basse température :



- une des équations caractéristiques de la chloropyrolyse du chlorure de méthyle à haute température :



Bien que ces deux équations ne traduisent pas fidèlement ce qui se passe réellement dans le réacteur, elles représentent toutes deux des cas limites. Il est intéressant de noter que la chloration du chlorure de méthyle entraîne une consommation de ce dernier **mole à mole** par rapport au dichlore introduit. En revanche, si on considère la réaction de chloropyrolyse, la disparition d'**une** mole de dichlore s'accompagne de la disparition de **deux** moles de chlorure de méthyle. A 950 °C, on est en droit de penser que la réaction globale se caractérise par une équation bilan située entre les deux équations bilans précitées. On observe en effet la formation de chlorure de méthylène ainsi que des produits issus de la condensation du chlorure de méthyle comme le chlorure de vinyle, l'éthylène et l'acétylène. Dans ce cas, pour une mole de dichlore consommée, il disparaît x moles de chlorure de méthyle, avec $x > 1$. Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre 6 sur les caractéristiques de la chloropyrolyse du chlorure de méthyle et en particulier sur la possibilité d'écriture d'une équation bilan rendant compte de cette réaction.

La figure n° 4 présente l'évolution des rendements et des sélectivités de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, CH_2Cl_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , des C_4 , de $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, Z-CHCl=CHCl , E-CHCl=CHCl et de C_2HCl_3 en fonction du taux de dichlore.

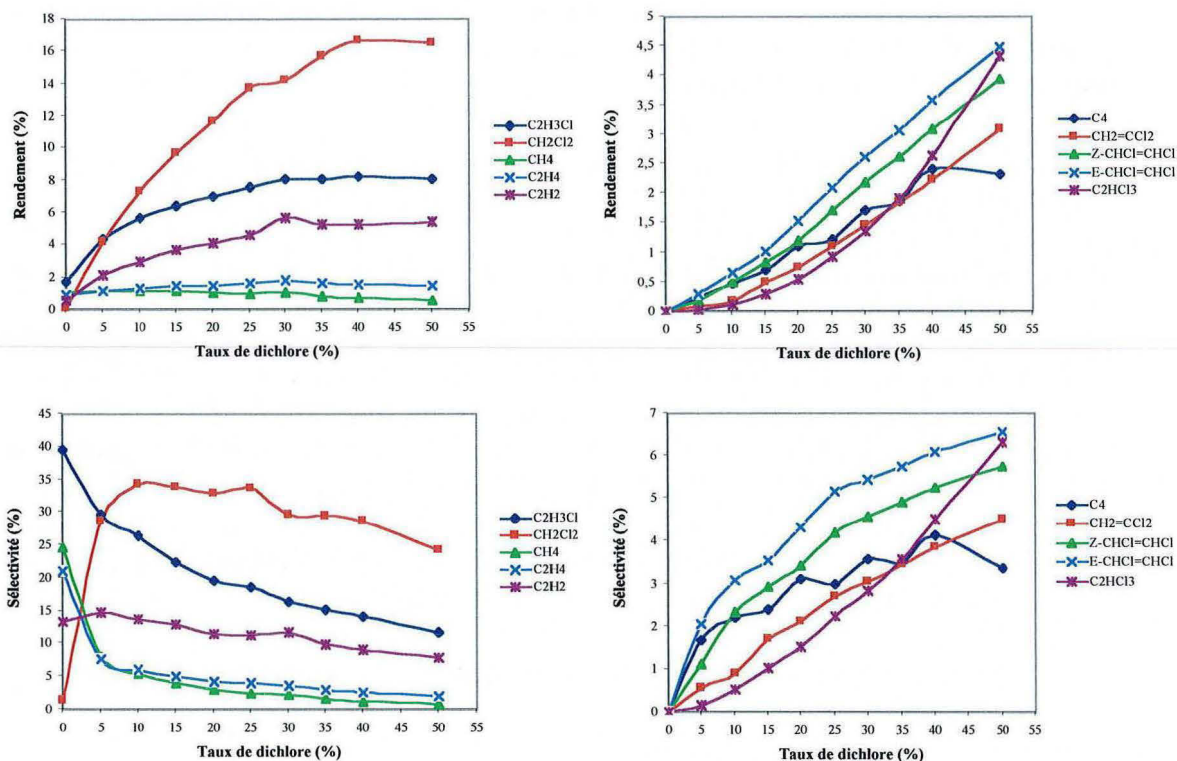


Figure n° 4 : influence du taux de dichlore sur les rendements et les sélectivités des produits ($T = 950\text{ °C}$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

Le rendement en dichlorométhane varie fortement avec le taux de dichlore, conformément à l'étude théorique préliminaire. Le dichlorométhane est quasiment absent du milieu réactionnel pour un taux de dichlore nul alors que le rendement du chlorure de vinyle pour le même taux de dichlore est de 1,75 %. En revanche, pour un taux de dichlore de 5 %, ces deux produits ont déjà le même rendement proche de 4,3 %. Pour des taux de dichlore supérieurs à 5 %, le rendement de dichlorométhane dépasse alors largement ceux des autres produits et en particulier celui du chlorure de vinyle. Néanmoins, quel que soit le taux de dichlore, le chlorure de vinyle reste le deuxième composé par ordre d'importance derrière le dichlorométhane.

L'acétylène représente le troisième composé par ordre d'importance et la courbe représentative de son rendement a une allure très proche de celles relatives aux rendements du chlorure de méthylène ou du chlorure de vinyle.

Les courbes représentatives des rendements du méthane et de l'éthylène ont des allures très voisines l'une de l'autre et sont de tendances stagnantes, voire légèrement décroissantes lorsque le taux de dichlore est élevé. Les considérations proposées ci-dessous peuvent expliquer le rôle limitant voire inhibiteur du dichlore vis-à-vis des formations nettes de méthane et d'éthylène.

Le méthane est issu des métathèses du radical CH_3^\bullet avec un partenaire hydrogéné comme le chlorure de méthyle ou le chlorure d'hydrogène. Le radical CH_3^\bullet provient pour sa part, essentiellement de l'amorçage de la molécule de chlorure de méthyle selon la réaction suivante :

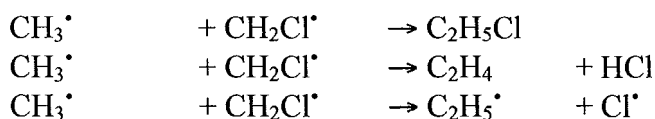


Cette réaction, principale source de radicaux méthyles n'est pas affectée par l'ajout de dichlore. En revanche, à fort taux de dichlore, la réaction de métathèse suivante :



engendre une consommation de ces mêmes radicaux. Aussi, cette dernière peut expliquer la diminution de la quantité de méthane observée en sortie de réacteur lorsque le taux de dichlore augmente sensiblement.

La production d'éthylène est en grande partie contrôlée par les réactions de recombinaison suivantes :



Par déshydrochloration, le monochloroéthane $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ se transforme en éthylène. De même, par réaction de β -scission, le radical éthyle $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ se transforme en éthylène. La relative stagnation de la formation nette de C_2H_4 , malgré l'augmentation du taux de dichlore, peut s'expliquer de la manière suivante : si cette augmentation favorise indirectement la régénérescence des radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ au fur et à mesure de leur consommation, il n'en est pas de même des radicaux CH_3^\bullet (comme nous l'avons vu ci-dessus). Ces derniers se trouvent jouer en quelques sortes le rôle de facteur limitant dans la formation de l'éthylène.

On constate néanmoins que pour le dichlorométhane, le chlorure de vinyle, l'acétylène (produits primaires, secondaires et tertiaires), malgré l'augmentation constante de la conversion, les courbes représentant leurs rendements en fonction du taux de dichlore présentent une allure asymptotique pour des taux de dichlore supérieurs à 35 %. On peut en déduire que, malgré une production de ces composés allant grandissant avec la conversion, ils subissent des réactions de plus en plus rapides de consommation, par exemple des métathèses avec les radicaux induits justement par le dichlore ajouté.

L'ajout de dichlore en quantités de plus en plus importante semble favoriser dans un premier temps les produits primaires et certains produits secondaires comme l'acétylène. En revanche, lorsque l'ajout de dichlore commence à être significatif, la formation des produits secondaires mais surtout tertiaires et quaternaires devient alors très nettement favorisée. C'est ce que l'on constate expérimentalement en observant les courbes représentant les rendements des 4 composés éthyléniques di- et trichlorés ainsi que celle représentant le rendement des composés C_4 . A première vue, on peut même observer que la courbure des courbes représentant les rendements de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, CH_2Cl_2 , CH_4 , C_2H_4 et C_2H_2 est dirigée en sens inverse de celle des courbes représentant les rendements de $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, C_2HCl_3 et des composés C_4 .

Ce dernier fait renforce l'idée d'une filiation entre ces différents produits. En effet, on peut déduire de cette étude que si l'augmentation dans un premier temps du taux de dichlore favorise la formation de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_4 , C_2H_4 et C_2H_2 , elle favorise en même temps la consommation de ces mêmes produits, les transformant directement ou indirectement en composés plus lourds (CH_2Cl_2 est à l'origine de $CH_2=CCl_2$, $Z-CHCl=CHCl$, $E-CHCl=CHCl$ et de C_2HCl_3 ; C_2H_3Cl , CH_4 , C_2H_4 et C_2H_2 sont à l'origine des composés C_4) et cette consommation semble prendre le pas sur leur formation lorsque le taux de dichlore augmente sensiblement.

Remarque : à taux de dichlore très élevé et malgré une température de $950\text{ }^\circ\text{C}$, les chromatogrammes révèlent la présence de chloroforme et de 1,2-dichloroéthane mais en quantités relativement faibles par rapport aux autres produits chlorés.

I.3. Influence du temps de passage τ

Lors de l'étude de l'influence du temps de passage sur la conversion et les rendements des produits, la température, le taux de dichlore et la dilution sont fixés respectivement à $950\text{ }^\circ\text{C}$, 15 % et 9.

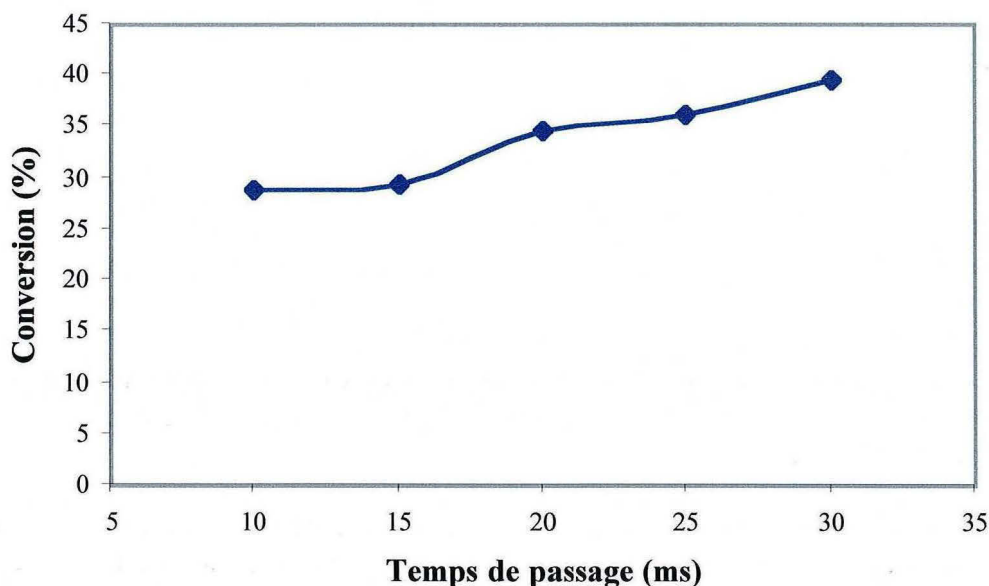


Figure n° 5 : influence du temps de passage sur la conversion du chlorure de méthyle ($T = 950\text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 15\text{ }%$ et $\delta = 9$).

La figure n° 5 représente l'évolution de la conversion du chlorure de méthyle en fonction du temps de passage. Comme on pouvait s'y attendre, la conversion augmente régulièrement avec ce dernier passant de 29 % pour un temps de passage de 10 ms à 40 % pour un temps de passage de 30 ms. La conversion augmentant relativement de manière linéaire avec le temps de passage, la réaction ne semble ni auto accélérée, ni auto inhibée par un des produits formés. En revanche, la courbe représentative de la conversion en fonction du temps de passage ne peut s'extrapoler linéairement à une conversion nulle pour un temps de passage nul. Ceci est dû à la conversion du chlorure de méthyle induite par le dichlore. L'exploitation du modèle cinétique effectué au chapitre 5 nous permettra d'évaluer le rôle accélérant du dichlore vis-à-vis de la

conversion du chlorure de méthyle et en particulier, de montrer que le dichlore est déjà entièrement consommé dans le premier tiers du réacteur pour un temps de passage de 10 ms.

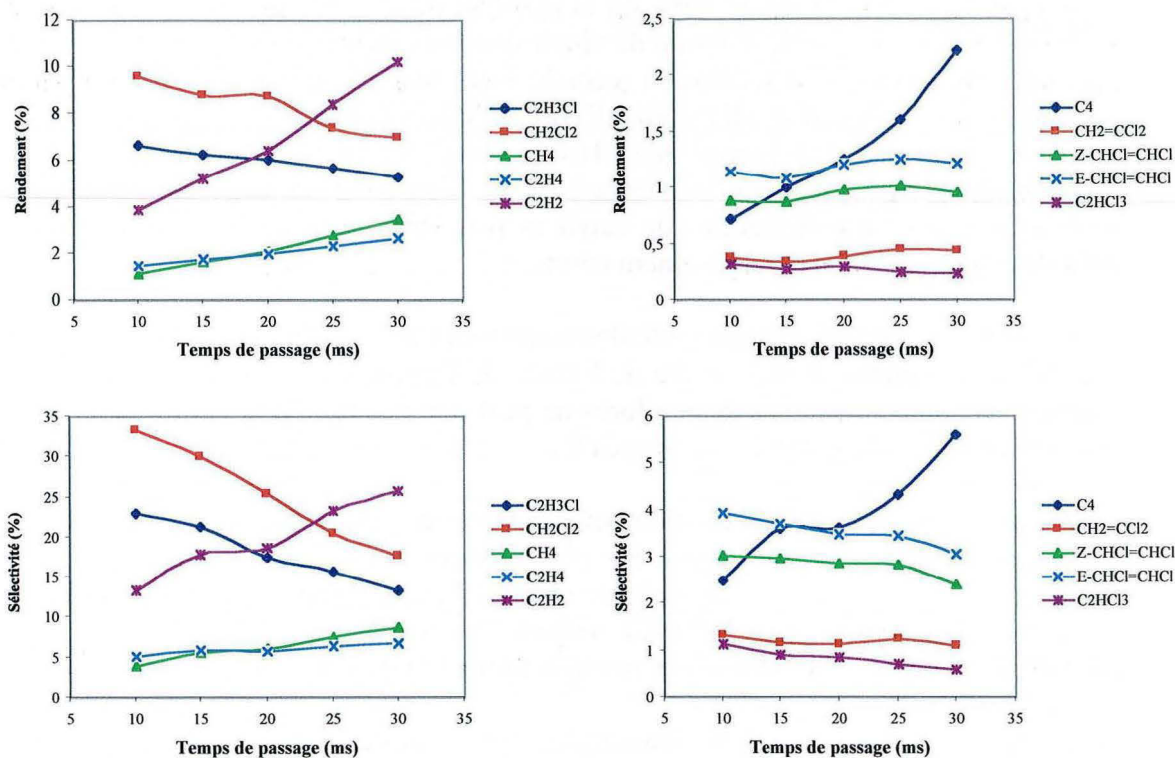


Figure n° 6 : influence du temps de passage sur les rendements et les sélectivités des produits ($T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$ et $\delta = 9$).

La figure n° 6 présente l'évolution des rendements et des sélectivités de C₂H₃Cl, CH₂Cl₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, des C₄, de CH₂=CCl₂, Z-CHCl=CHCl, E-CHCl=CHCl et de C₂HCl₃ en fonction du temps de passage.

On constate que la formation nette de CH₂Cl₂ diminue quand le temps de passage augmente. En effet, expérimentalement, il semble que le dichlore ait totalement disparu du milieu réactionnel pour un temps de passage de 10 ms. Nous montrerons dans le chapitre 5 que ce fait est vérifié par simulation. Aussi, comme la réaction de chloration des radicaux chlorométhyles CH₂Cl[•] reste la voie principale de formation du chlorure de méthylène, l'augmentation du temps de passage n'amène aucun renouvellement de ce dernier. Au contraire, avec le temps de passage, le chlorure de méthylène est consommé en particulier par le biais de métathèses avec tous les radicaux libres du milieu réactionnel. Il se transforme alors principalement en radical dichlorométhyle CHCl₂[•].

Tout comme la formation nette du chlorure de méthylène, la formation nette du chlorure de vinyle diminue nettement avec le temps de passage. Or la conversion augmente avec le temps de passage, alimentant le milieu réactionnel en radicaux CH₃[•] et CH₂Cl[•], radicaux issus du chlorure de méthyle. Aussi, le chlorure de vinyle étant issu directement de la recombinaison de deux radicaux chlorométhyles, on est en droit de penser que la formation du chlorure de vinyle est au moins la même pour un temps de passage de 10 ms que pour un temps de passage supérieur. Ce dernier fait implique qu'il

existe une ou plusieurs voies importantes de consommation du chlorure de vinyle qui sont sensibles au temps de passage. C'est en effet le cas de la déshydrochloration du chlorure de vinyle, transformant ce dernier en acétylène. Et justement, on constate que la formation nette d'acétylène augmente fortement avec le temps de passage.

Remarque : dans leur étude de 1984 sur la pyrolyse du chlorure de méthyle, Weissman et Benson n'avait détecté le chlorure de vinyle que sous forme de traces. Leurs temps de passage étaient voisins du dixième de seconde. Dans leur étude de 1995 sur la formation des lourds dans la réaction adiabatique CH_4/Cl_2 , Mitchell, Benson et Karra ont montré par simulation que $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (ainsi que CH_2Cl_2) n'était formé en quantités significatives que pour des temps de passage inférieurs à 20 ms. L'ensemble de ces résultats confirme les nôtres, à savoir que le chlorure de vinyle ne peut être formé de manière significative qu'à des temps de passage relativement courts.

L'augmentation de la formation nette des composés C_4 n'est pas sans rappeler celle de l'acétylène et comme dans le cadre de l'étude de l'influence de la température sur la réaction, la comparaison des deux allures ne peut que conduire à la confirmation de la filiation entre l'acétylène et les composés C_4 .

Tout comme l'acétylène, la formation nette du méthane et de l'éthylène augmente avec le temps de passage mais de manière plus nuancée. Le temps de passage favorise l'amorçage de la molécule de chlorure de méthyle, réaction engendrant la quasi-totalité des radicaux méthyles, précurseurs du méthane. Nous avons vu au paragraphe I.2. que ces mêmes radicaux pilotent aussi en partie la formation de l'éthylène.

Quant aux composés di- et trichloroéthyléniques, l'allure de leurs concentrations en fonction du temps de passage indique une relative stabilité. Or, nous avons vu ci-dessus que le chlorure de méthylène formé pour un temps de passage de 10 ms est largement reconsommé pour des temps de passage supérieurs et cela en se transformant par des réactions de métathèse en radical CHCl_2^* , radical précurseur des composés $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, Z-CHCl=CHCl , E-CHCl=CHCl , C_2HCl_3 . Or si l'allure de leurs formations nettes en fonction du temps de passage reste relativement stable malgré la présence dans le milieu réactionnel de voies de formation importante, c'est que ces composés subissent vraisemblablement à leur tour des réactions de consommation, et tout comme le chlorure de vinyle, on peut supposer qu'il s'agit de réactions de déshydrochloration conduisant ainsi ces produits à se transformer en chlorure d'acétylène C_2HCl et dichlorure d'acétylène C_2Cl_2 .

Remarque : comme dans le cadre de l'étude de l'influence de la température, les temps de passage élevés favorisent la formation de dépôts carbonés nuisibles au bon écoulement des fluides au sein du réacteur. Bien que ce phénomène soit plus nuancé dans ce cas, il n'en demeure pas moins qu'il est parfois nécessaire de détruire les dépôts carbonés à l'aide de dioxygène dilué dans de l'hélium.

On peut déduire de cette étude que les rendements des produits non chlorés augmentent avec le temps de passage alors que ceux des produits chlorés sont stables ou diminuent. Ces constatations confirment le fait que les produits hydrochlorocarbonés sont moins stables que les hydrocarbures dès que la température augmente sensiblement.

I.4. Influence de la dilution δ

Nous avons étudié l'influence de la dilution du milieu réactionnel par un inerte comme l'hélium. Dans les études paramétriques décrites ci-dessus, la fraction molaire du chlorure de méthyle fut toujours fixée à 1/10. Par exemple, si le taux de dichlore augmente pour une température et un temps de passage fixés, cette variation se reporte en sens inverse sur la fraction molaire d'hélium. En revanche, dans ce paragraphe, la fraction molaire du chlorure de méthyle varie de 0,1 ($\delta = 9$) à 0,167 ($\delta = 5$). A titre d'information, nous rappelons que si $\delta = 0$, le chlorure de méthyle est pur sans dichlore. Il ne fut pas possible expérimentalement d'étudier des dilutions plus faibles car les débits de chlorure de méthyle à atteindre ne pouvaient être fournis par notre matériel. Pour un procédé industriel, il sera, bien sûr, plus intéressant de fonctionner sans dilution par un inerte afin d'éliminer la séparation correspondante.

Lors de l'étude de l'influence de la dilution sur la conversion et les rendements des produits, la température, le taux de dichlore et le temps de passage sont fixés respectivement à 950 °C, 15 % et 10 ms.

La figure n° 7 représente l'évolution de la conversion du chlorure de méthyle en fonction de la dilution.

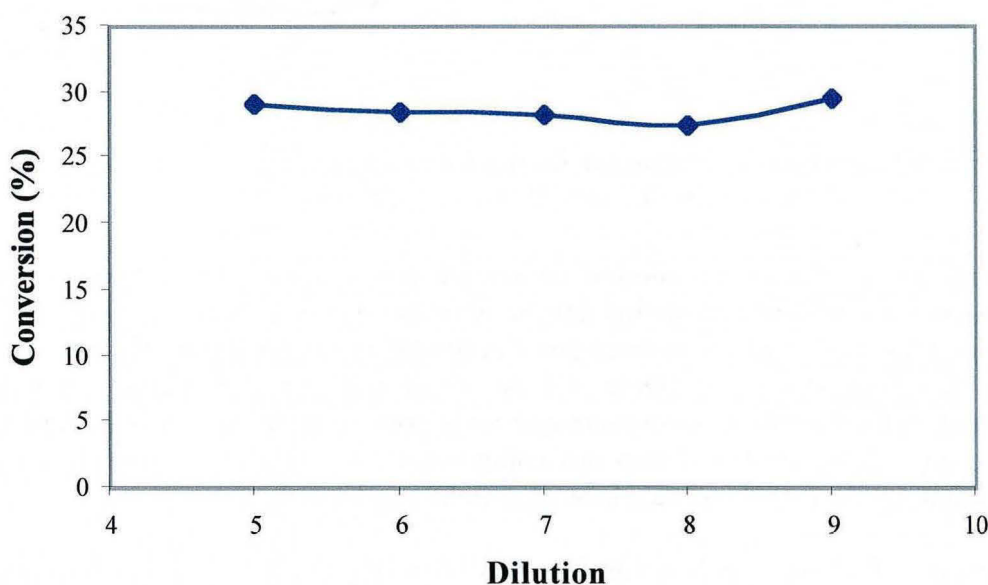


Figure n° 7 : influence de la dilution sur la conversion du chlorure de méthyle
($T = 950$ °C, $\sigma = 15$ % et $\tau = 10$ ms).

Nous constatons que la dilution n'a pas ou très peu d'effets sur la conversion du chlorure de méthyle, tout au moins dans le domaine des dilutions que nous avons étudié. Nous pouvons en conclure qu'apparemment, l'ordre global de la réaction par rapport au chlorure de méthyle est proche de 1.

La figure n° 8 présente l'évolution des rendements et des sélectivités de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , des C_4 , de $CH_2=CCl_2$, $Z-CHCl=CHCl$, $E-CHCl=CHCl$ et de C_2HCl_3 en fonction de la dilution.

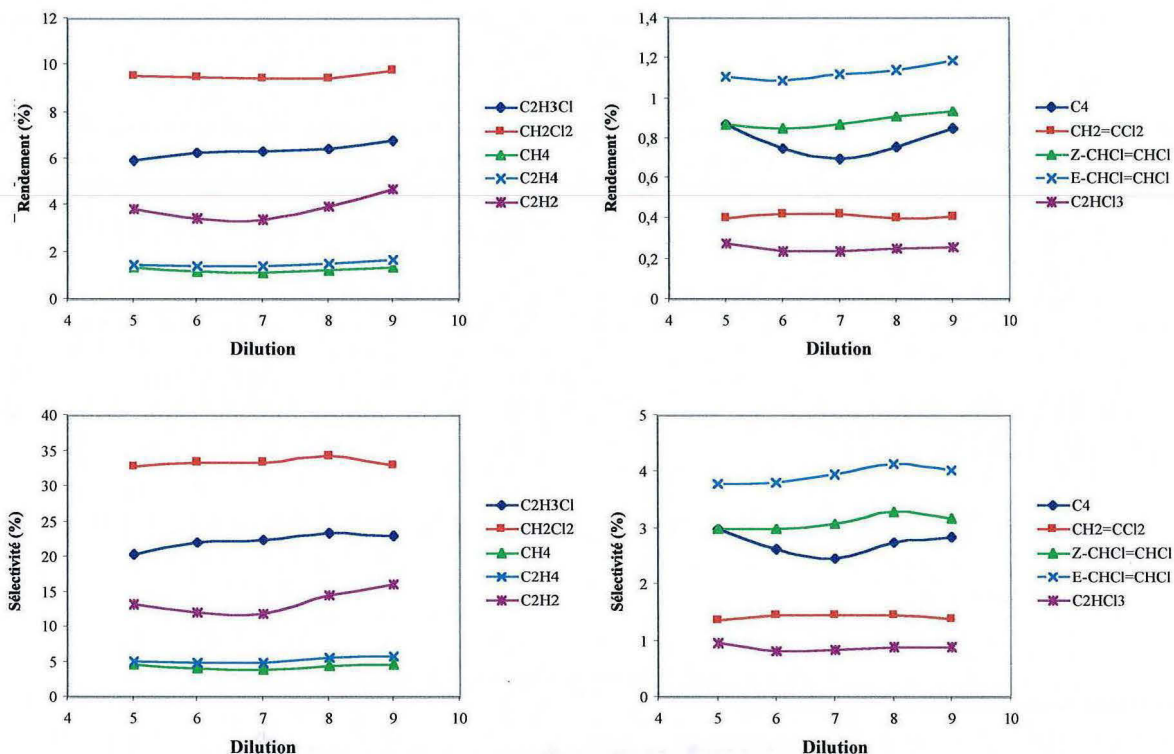


Figure n° 8 : influence de la dilution sur les rendements et les sélectivités des produits ($T = 950\text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 15\%$ et $\tau = 10\text{ ms}$).

Tout comme la conversion, la dilution ne semble pas avoir d'effet notable sur les rendements des produits tout au moins dans le domaine que nous avons exploré. Nous ne pouvons nous borner qu'à constater que l'acétylène et les composés C_4 suivent la même faible variation en V. Même s'il ne s'agit que d'un problème purement expérimental, il n'en demeure pas moins que nous nous trouvons une fois de plus en présence d'une preuve de la filiation des composés C_4 par rapport à l'acétylène (ce dernier n'étant pas dosé sur le même chromatographe que les C_4).

Nous ne poursuivrons pas plus loin l'analyse de l'influence de la dilution car celle-ci ne semble pas jouer, dans nos conditions, un rôle majeur et déterminant sur la conversion et les rendements.

II. Comparaison de 4 réacteurs annulaires

Afin d'estimer l'influence de la géométrie globale du réacteur sur la conversion du chlorure de méthyle et sur les rendements des produits de la réaction ainsi que d'évaluer l'influence du rapport S/V sur ces mêmes critères, nous avons conçu 4 réacteurs annulaires de même principe de fonctionnement mais de caractéristiques géométriques légèrement différentes d'un réacteur à l'autre. Le tableau n° 1 présenté ci-dessous rappelle ces caractéristiques.

Réacteur n°	Diamètre externe du tube intérieur (en mm)	Diamètre interne du tube extérieur (en mm)	Espace annulaire (en mm)	Rapport S/V (en cm ⁻¹)
1	9	10	0,5	40
2	19	20	0,5	40
3	29	30	0,5	40
4	8	10	1	20

Tableau n° 1 : caractéristiques géométriques des réacteurs numérotés 1 à 4.

Remarque : comme nous l'avons précisé dans le paragraphe II.2. du chapitre 2, nous avons tenté d'améliorer la trempe en sortie de réacteur. Pour ce faire, le réacteur n° 2 a été doté d'une trempe intérieure faisant vis-à-vis à la trempe extérieure déjà présente sur les autres réacteurs. Néanmoins, les expériences menées avec ce réacteur comportant l'une ou l'autre trempe ou les deux réunies n'ont indiqué aucun changement notable de la conversion ou de la distribution des produits, en particulier, dans le rapport chlorure de vinyle / acétylène. De plus, nous avons observé la formation de suies sur les parois du réfrigérant en quantité et en apparence similaires à celles obtenues avec les autres réacteurs. Aussi, nous n'avons pas poussé plus en avant cette étude.

II.1. Influence comparée des 4 réacteurs sur la conversion du chlorure de méthyle

La figure n° 9 représente l'évolution comparée de la conversion du chlorure de méthyle en fonction des 4 paramètres opératoires étudiés et ceci pour les réacteurs numérotés 1 à 4.

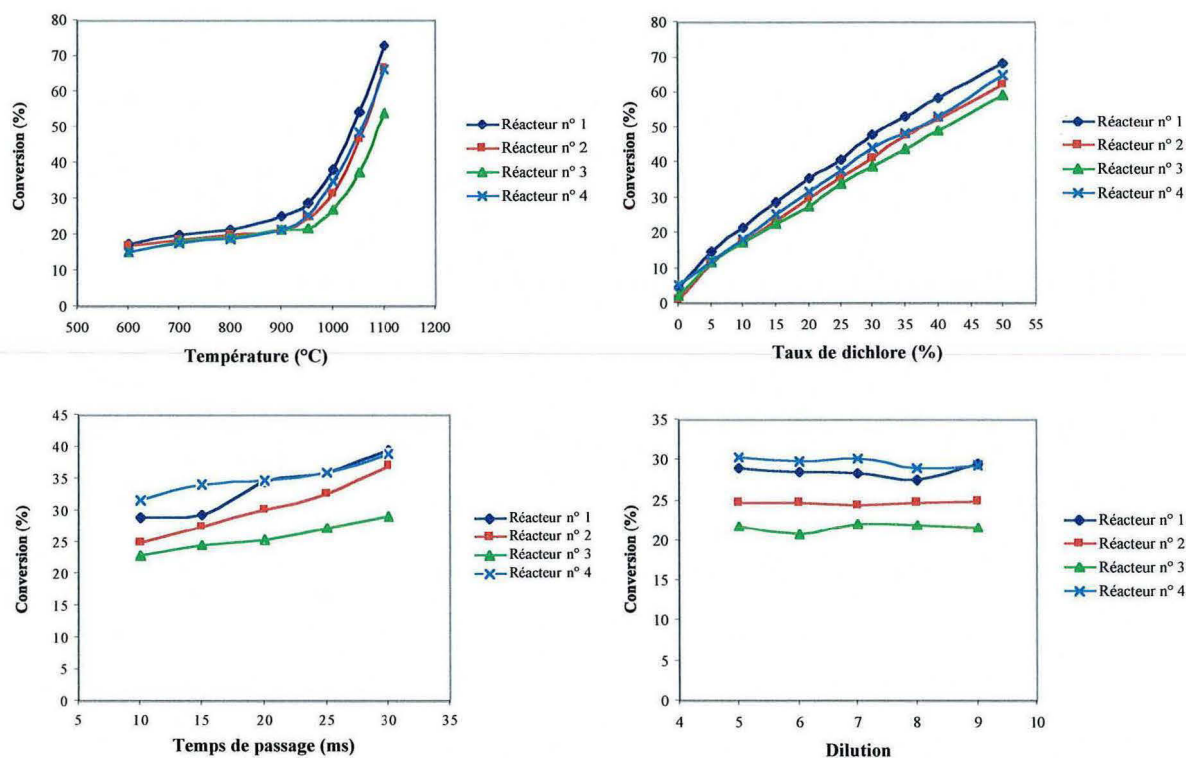


Figure n° 9 : influence des réacteurs sur la conversion du chlorure de méthyle.

Logiquement, on constate qu'il n'y a pas de différences fondamentales de comportement entre les résultats obtenus pour les 4 réacteurs. En effet, ces derniers sont tous construits sur un modèle commun, à savoir, le réacteur annulaire. Néanmoins, il semble que les réacteurs n° 1 et n° 4, qui présentent un rapport S/V l'un double de l'autre (et diamètres intérieurs du tube externe égaux), conduisent à une conversion du chlorure de méthyle relativement équivalente, aux erreurs expérimentales près. L'influence du rapport S/V ne semble pas fondamentale expérimentalement, tout au moins dans la gamme S/V étudiée. Nous verrons dans le paragraphe suivant consacré aux produits de la réaction que ce fait est confirmé. Le réacteur n° 2 géométriquement plus grand que les deux précédents réacteurs, semble engendrer en moyenne une conversion du chlorure de méthyle un peu plus basse. Quant au réacteur n° 3, il engendre la conversion du chlorure de méthyle la plus faible, en tous points expérimentaux. Les différences de comportement de ces réacteurs sont observables quel que soit le paramètre expérimental étudié (T , σ , τ , δ).

II.2. Influence comparée des 4 réacteurs sur les rendements des produits

Dans ce paragraphe, l'influence des réacteurs sur l'orientation de la réaction sera évaluée à l'aide des rendements des différents produits calculés pour chaque réacteur.

Les figures n° 10 à n° 14 représentent les évolutions des rendements, obtenus avec les réacteurs numérotés 1 à 4, de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , des C_4 , de $CH_2=CCl_2$, $Z-CHCl=CHCl$, $E-CHCl=CHCl$ et de C_2HCl_3 lorsque l'on fait varier séparément un des 4 paramètres opératoires (T , σ , τ , δ).

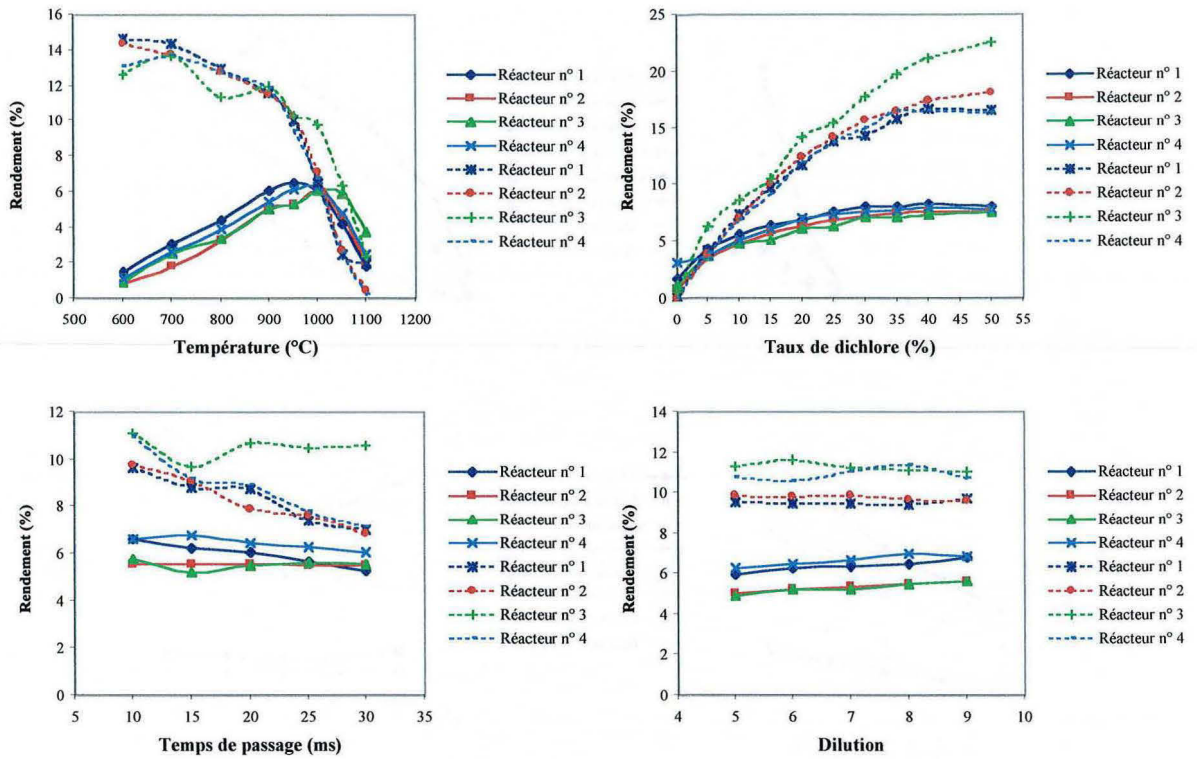


Figure n° 10 : influence des réacteurs sur les rendements de chlorure de vinyle (trait plein) et de chlorure de méthylène (trait pointillé).

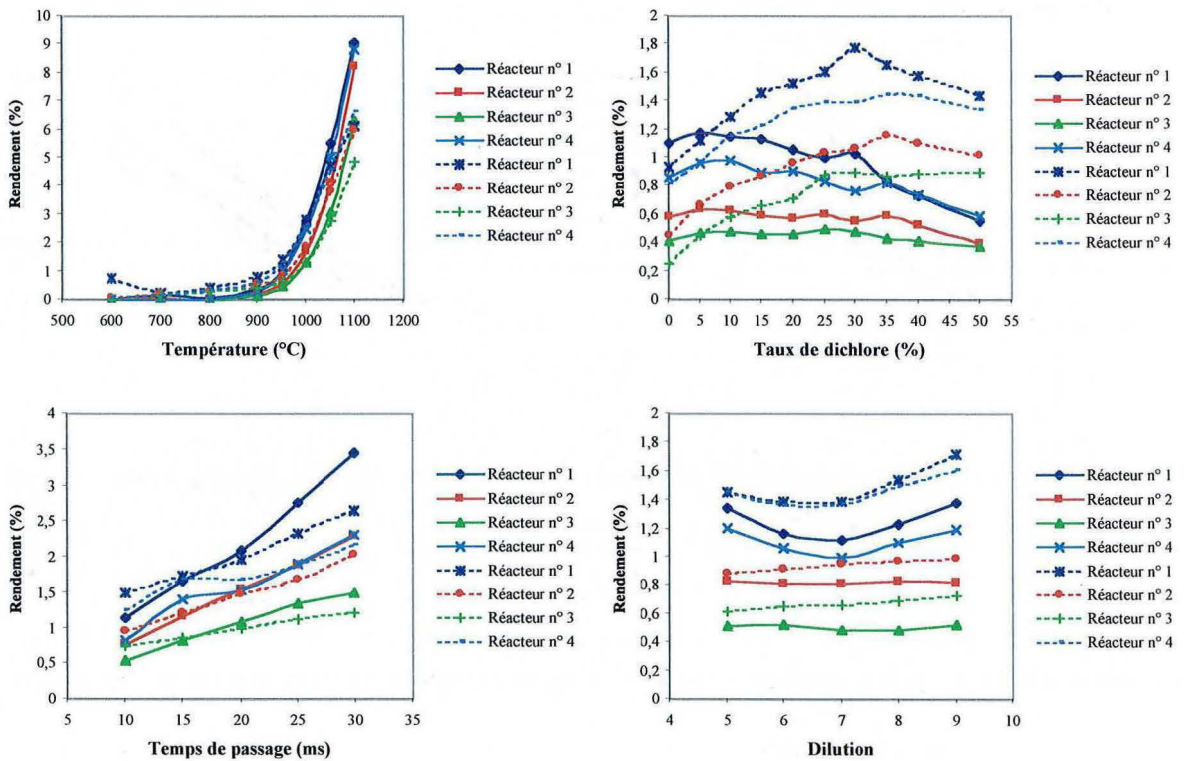


Figure n° 11 : influence des réacteurs sur les rendements de méthane (trait plein) et d'éthylène (trait pointillé).

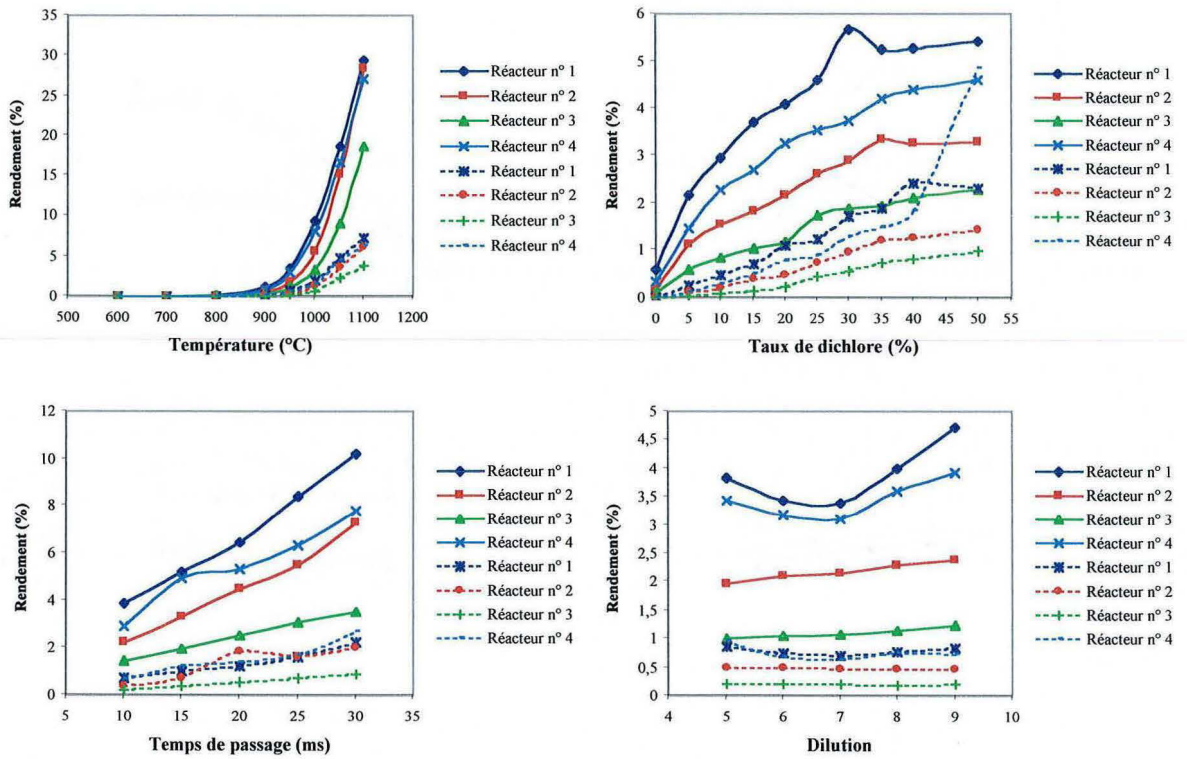


Figure n° 12 : influence des réacteurs sur les rendements d'acétylène (trait plein) et des composés C₄ (trait pointillé).

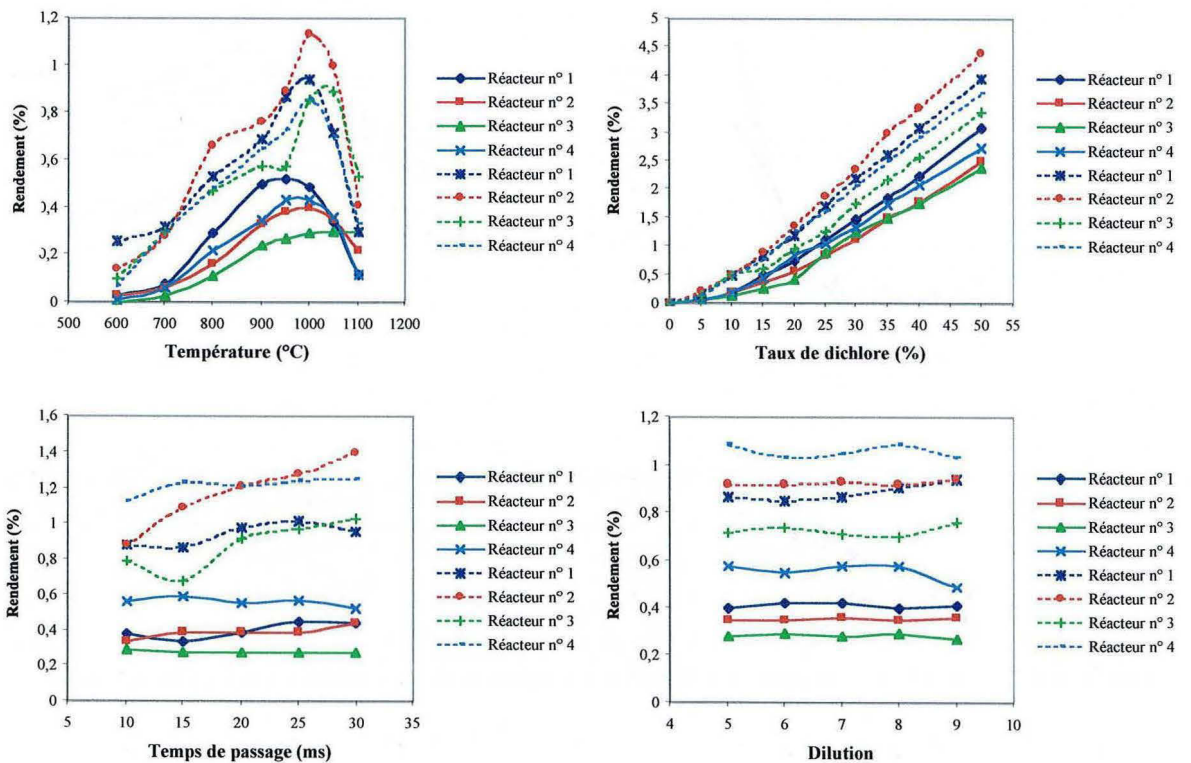


Figure n° 13 : influence des réacteurs sur les rendements du 1,1-dichloroéthylène (trait plein) et du Z-1,2-dichloroéthylène (trait pointillé).

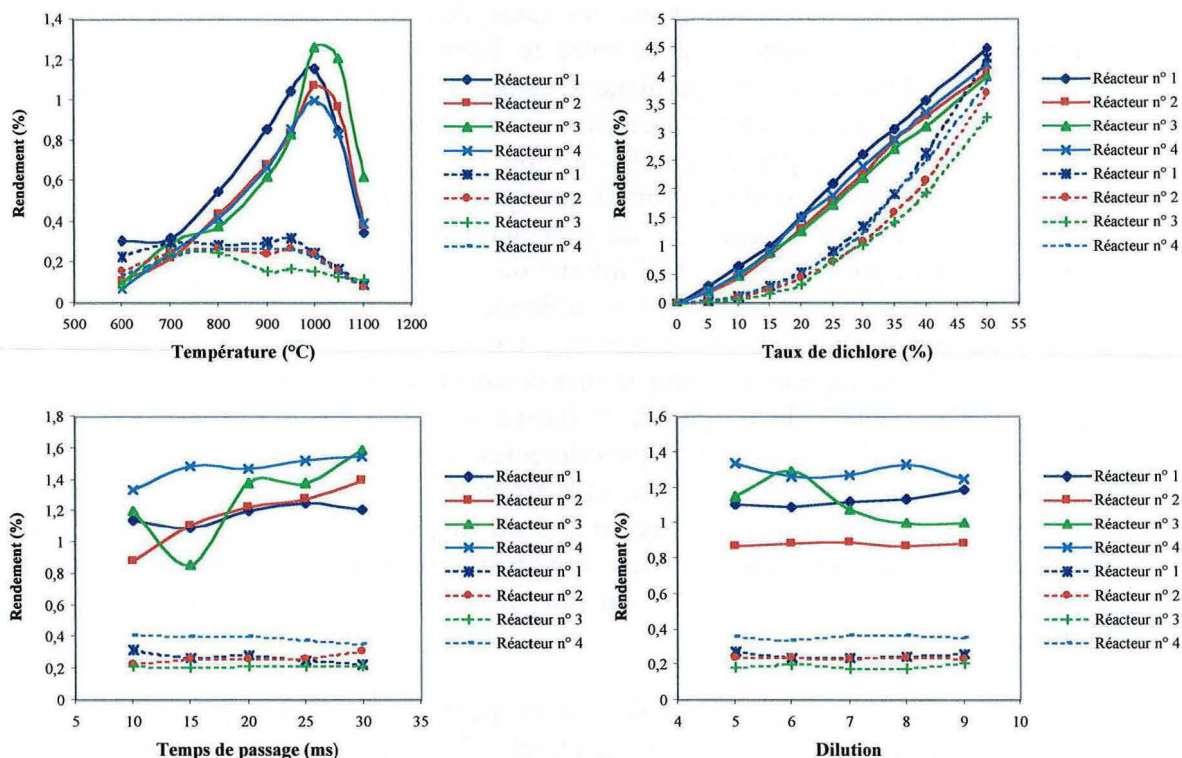


Figure n° 14 : influence des réacteurs sur les rendements du E-1,2-dichloroéthylène (trait plein) et du trichloroéthylène (trait pointillé).

On constate comme précédemment pour la conversion, qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre les différents réacteurs quant aux rendements des produits de la réaction. Néanmoins, en analysant les courbes de la figure n° 10 relatives à l'influence de la température sur les rendements de chlorure de vinyle, et ceci pour les 4 réacteurs, on constate que ces dernières présentent un léger décalage les unes par rapport aux autres. En effet, le maximum de rendement en chlorure de vinyle est obtenu pour le réacteur n° 1, vers 950 °C, pour les réacteurs n° 2 et n° 4 vers 990 °C et pour le réacteur n° 3, vers 1020 °C.

Les courbes représentant l'influence de la température sur le rendement du chlorure de méthylène sont très proches les unes des autres pour les réacteurs n° 1, n° 2 et n° 4. En revanche, le réacteur n° 3 semble engendrer une formation de CH_2Cl_2 nettement plus élevée pour des températures supérieures à 950 °C.

Dans le paragraphe précédent, nous avons souligné le fait que la conversion du chlorure de méthyle obtenue avec le réacteur n° 3 est toujours la plus faible par rapport à celles obtenues avec les autres réacteurs. En particulier, en analysant l'influence de la température sur la conversion du chlorure de méthyle pour les 4 réacteurs (figure n° 9), on constate qu'au-delà d'une température de 900 °C, la courbe relative à la conversion obtenue avec le réacteur n° 3 se détache de plus en plus des autres au point qu'à la température de 1100 °C, la conversion est de 54 % pour le réacteur n° 3 alors qu'elle est de 66 % pour les réacteurs n° 2 et n° 4 et de 73 % pour le réacteur n° 1. L'allure des 4 courbes restant très similaire, on est en droit de se demander s'il n'y a pas un problème de définition de la température de réaction. En effet, les températures utilisées pour la construction des graphes sont celles obtenues par la régulation de chaque résistance. Dans le cas du réacteur n° 3, la zone de réaction se compose de 4 résistances

électriques, régulées indépendamment les unes des autres par l'intermédiaire de 4 thermocouples situés respectivement entre le bobinage et la paroi externe du tube extérieur. Une fois le régime permanent établi, la température mesurée par ces 4 résistances est alors la température de consigne et donc celle retenue comme température du point expérimental. Il est clair que l'on ne dispose alors que d'une température estimée de réaction (voir le paragraphe II.2. du chapitre 2). Nous avons toujours vérifié l'ordre de grandeur de cette température à l'aide d'un thermocouple indépendant, en contact avec la paroi interne du tube interne, situé à égale distance de l'entrée et de la sortie du réacteur. En particulier, dans le cas du réacteur n° 3, nous avons constaté que la température mesurée par ce dernier est en général inférieure d'environ 30 °C par rapport à la température de consigne. Il semble que l'on retrouve ce décalage sur les courbes de la figure n° 9. Il est à noter que lors des expériences menées avec le réacteur n° 1, la température expérimentale mesurée sur la paroi interne du tube intérieur composant l'espace annulaire, était au moins la température de consigne, voire parfois un peu plus élevée (voir la figure n° 5 du chapitre 2). Ce qui revient à dire qu'à température de réaction identique, les conversions du chlorure de méthyle obtenues avec les 4 réacteurs seraient beaucoup plus proches les unes des autres que celles estimées actuellement.

Néanmoins, s'il existe un problème lié à la température, il importe de considérer avec attention les produits qui, dans le paragraphe I de ce chapitre, se sont révélées extrêmement sensibles à cette dernière. Il s'agit en particulier du méthane, de l'éthylène, de l'acétylène et des composés C₄. En effet, les rendements de ces produits sont ceux qui présentent avec la température les plus grandes variations.

L'allure des courbes relatives aux rendements de ces 4 composés présentées figures n° 11 et n° 12 confirment que ces derniers sont bien des témoins caractéristiques de l'influence de la température sur la réaction et ceci quel que soit le réacteur. Pour ces quatre produits, les courbes présentées figures n° 11 et n° 12 nous montrent sans ambiguïté des différences très nettes entre les réacteurs. En effet, les rendements les plus élevés sont toujours obtenus avec le réacteur n° 1 et les plus bas avec le réacteur n° 3. Les rendements obtenus avec le réacteur n° 2 restent intermédiaires entre ces deux derniers. Quant aux rendements obtenus avec le réacteur n° 4, ils suivent de très près ceux obtenus avec le réacteur n° 1.

Comme à partir de 900 °C ces produits deviennent notablement sensibles à la température à la dizaine de degrés près, on peut penser, en accord avec le décalage observé également sur la conversion du chlorure de méthyle et sur le rendement du chlorure de vinyle, que c'est bien un problème de température et non une particularité propre des réacteurs qui est responsable des écarts de comportement observés entre eux.

Cette constatation est transposable aux composés di- et trichloroéthyléniques. En effet, aux erreurs expérimentales près, on constate un phénomène identique de décalage vis-à-vis de la température pour le 1,1-dichloroéthylène, le Z-1,2-dichloroéthylène et le E-1,2-dichloroéthylène (figures n° 13 et n° 14). Ainsi, les rendements de ces trois composés obtenus avec le réacteur n° 3, présentent un maximum en fonction de la température, décalé d'une vingtaine de degrés par rapport aux maximums obtenus avec les trois autres réacteurs. Le phénomène est cependant moins net pour le trichloroéthylène du fait qu'il présente de très faibles variations de rendement avec la température et ceci quel que soit le réacteur considéré.

Qu'en est-il de l'influence des autres paramètres sur la réaction, à savoir le taux de dichlore, le temps de passage et la dilution ? Expérimentalement, ils sont bien mieux maîtrisés que la température et l'on ne voit pas en quoi ils pourraient être responsables des différences de comportement observées entre les 4 réacteurs.

Seule la température semble capable d'expliquer les décalages observés. Nous venons en effet de constater ce fait en considérant les courbes relatives aux rendements de produits présentant un maximum local comme le chlorure de vinyle (figure n° 10), le 1,1-dichloroéthylène et le Z-1,2-dichloroéthylène (figure n° 13) et le E-1,2-dichloroéthylène (figure n° 14). L'ordre de grandeur du maximum est en général similaire mais en décalage d'une vingtaine de degrés environ.

Conclusion de cette étude : cette dernière ne permet pas de prouver l'existence de comportements intrinsèques propres à chaque réacteur, influençant notablement l'orientation de la réaction. Les différences observées entre les réacteurs n° 1, n° 2 et n° 3 (même espace annulaire, même rapport S/V) ne semblent être dues principalement qu'à une mauvaise répartition de la chaleur engendrée par les résistances électriques, ne permettant pas d'obtenir à partir d'une même température de consigne pour ces trois réacteurs, la même température au sein du milieu réactionnel. Est-ce à dire que plus le réacteur est large, plus il est difficile de chauffer correctement la zone réactive malgré un espace annulaire constant fixé à 0,5 mm ? Toujours est-il qu'on ne peut pas conclure que l'un des réacteurs aurait eu un comportement anormal du fait que le réacteur n° 2 se positionne régulièrement entre le réacteur n° 1 et le réacteur n° 3.

Quant à la comparaison des réacteurs n° 1 et n° 4 (même diamètre interne du tube externe mais présentant un rapport S/V double l'un de l'autre), il semble que cette différence n'ait aucun impact significatif sur la réaction dans la gamme S/V étudiée. En effet, les résultats exposés sur les précédentes figures nous indiquent que le réacteur n° 4 est le réacteur qui se rapproche le plus du fonctionnement du réacteur n° 1. Nous verrons dans le chapitre 4 consacré à la simulation de notre réaction qu'il semble cependant que la surface de notre réacteur peut être amenée à jouer un rôle non négligeable dans le déroulement de la réaction.

III. Etudes complémentaires

III.1. Influence du méthane comme co-réactif

Nous avons réalisé avec le réacteur n° 3 l'étude de l'influence du méthane, comme co-réactif, sur la conversion du chlorure de méthyle et sur la distribution des produits. La considération suivante nous a incité à effectuer ces expériences : on sait que le chlorure de méthyle est formé à partir du méthane par chloration de ce dernier et que cette réaction n'est pas totale. Pour éviter l'étape de séparation entre le réactif (méthane) et le principal produit (chlorure de méthyle), il serait intéressant d'évaluer les possibilités de la chloropyrolyse d'un mélange chlorure de méthyle / méthane, ce mélange provenant directement de l'étape de chloration du méthane sans avoir subi d'étape de séparation.

Nous avons donc étudié l'ajout de méthane au mélange réactionnel. Les conditions opératoires sont celles du point de fonctionnement, à savoir : température T de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, taux de dichlore σ de 15% , temps de passage τ de 10 ms et dilution δ de 9 . La quantité de méthane ajouté a été compensée par le retrait d'une quantité équivalente d'hélium. Comme résultats expérimentaux, nous présentons l'influence de la présence de méthane sur la conversion du chlorure de méthyle et sur les pressions partielles des produits dosés sauf bien sûr celles relatives au méthane.

III.1.1. Influence du méthane sur la conversion de CH_3Cl

L'évolution de la conversion du chlorure de méthyle en fonction du taux de méthane est présentée figure n° 15. Nous précisons que ce taux est le rapport entre les concentrations initiales de méthane et de chlorure de méthyle exprimé en %.

On constate que la conversion du chlorure de méthyle baisse régulièrement lorsque le taux de méthane augmente. En effet, le méthane introduit initialement se transforme en radicaux méthyles par métathèse avec tout radical présent dans le milieu réactionnel. Ces derniers par métathèse avec le dichlore se transforment en chlorure de méthyle. Ainsi, non seulement, le méthane subit une chloration pour former du chlorure de méthyle mais il consomme en plus du dichlore qui est directement responsable de la consommation du réactif chlorure de méthyle. On comprend alors que la conversion globale de ce dernier diminue avec le taux de méthane : il est moins consommé et il est reformé.

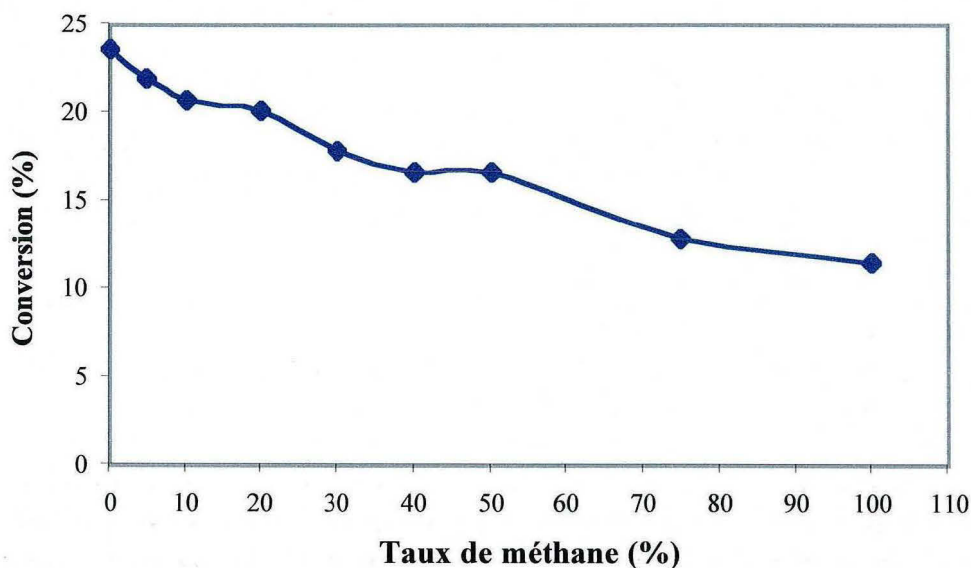


Figure n° 15 : influence du taux de méthane sur la conversion du chlorure de méthyle.

III.1.2. Influence du réactif méthane sur les pressions partielles des produits

Sur la figure n° 16 sont représentées les pressions partielles de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , C_2H_4 , C_2H_2 , des composés C_4 , de $CH_2=CCl_2$, $Z-CHCl=CHCl$, $E-CHCl=CHCl$ et de C_2HCl_3 .

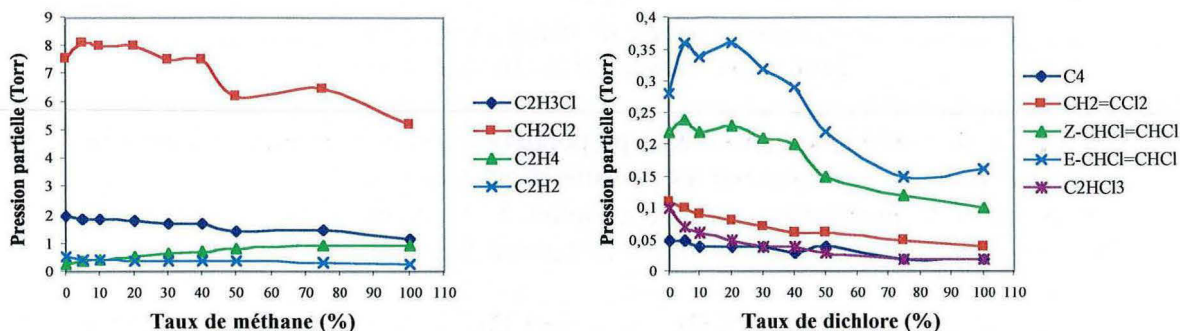


Figure n° 16 : influence du taux de méthane sur les pressions partielles des produits.

A l'examen des graphes de la figure n° 16, on constate que la présence de méthane semble affecter les pressions partielles des différents produits. Globalement, ces derniers peuvent alors se rassembler en 3 groupes suivant le comportement qu'ils adoptent lorsque le taux de méthane varie. D'abord, le chlorure de vinyle, l'acétylène, les composés C_4 , le chlorure de vinylidène et le trichloroéthylène voient leurs pressions partielles diminuer régulièrement avec l'augmentation du taux de méthane. Ensuite, le chlorure de méthylène et deux des produits issus de ce dernier, à savoir le *Z*-1,2-dichloroéthylène et le *E*-1,2-dichloroéthylène présentent une formation nette stagnante, voire qui augmente un peu lorsque le taux de méthane est inférieur à 30 %. Au-delà, leur comportement rejoint celui du premier groupe. En effet, leurs pressions partielles se mettent à diminuer nettement lorsque le taux de méthane initial dépasse les 30 %. Enfin, l'éthylène présente un comportement à part puisqu'il est le seul produit dosé expérimentalement qui voit sa concentration augmentée régulièrement avec le taux de méthane. Ce résultat est logique dans la mesure où nous avons précédemment expliqué qualitativement que la formation de l'éthylène passe directement ou indirectement par le radical CH_3^\bullet . Or ce dernier, lors de l'ajout de méthane au milieu réactionnel, voit son renouvellement nettement amélioré.

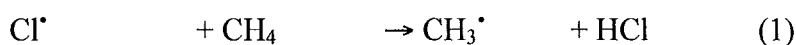
Nous pouvons supposer que l'ajout de méthane au milieu réactionnel, en quantités modérées, favoriserait la diminution de la formation de chlorure de méthylène, mais il semble que ce ne soit pas le cas. Nous présentons tableau n° 2 les sélectivités comparées du chlorure de vinyle et du chlorure de méthylène pour les taux de méthane suivants : 0 %, 50 % et 100 %.

Taux de méthane (%)	Sélectivité de C ₂ H ₃ Cl (%)	Sélectivité de CH ₂ Cl ₂ (%)
0	23,3	44,4
50	23	49,7
100	21,4	48,8

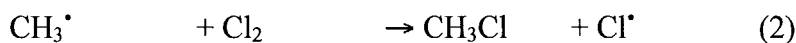
Tableau n° 2 : sélectivités du chlorure de vinyle et du chlorure de méthylène pour les taux de méthane de 0 %, 50 % et de 100 %.

Le chlorure de méthylène conserve sa prépondérance malgré l'ajout de méthane. Nous pouvons expliquer ce résultat par les considérations suivantes.

Comme nous le montrerons dans le chapitre 5, le méthane présent dans le milieu réactionnel disparaît essentiellement par métathèse avec l'atome de chlore :



Or nous comptons sur les radicaux méthyles pour transformer le dichlore gênant en atomes de chlore hautement préférés selon la réaction suivante :



Cette réaction est en effet en compétition directe avec la réaction de chloration des radicaux chlorométhyles responsables de la formation de chlorure de méthylène :



Malheureusement, le bilan net des réactions (1) et (2) se solde par une formation nulle d'atomes de chlore. Il ne s'agit ni plus, ni moins que de la chloration du méthane. Le fait d'ajouter ce dernier à notre système chimique n'engendre que la consommation de dichlore sans transformer ce dernier en atomes de chlore supplémentaires. Néanmoins, cette expérience a démontré l'étroite relation entre la chimie du méthane et celle de l'éthylène.

III.2. Réacteur à arrivée étagée de dichlore

La présence de dichlore en concentrations élevées favorisant en particulier la formation de chlorure de méthylène, il paraît intéressant d'introduire la même quantité de dichlore initial mais de manière dispersée le long du réacteur selon une arrivée étagée. On peut espérer a priori que cette modification aura une influence sur l'orientation de la réaction.

Comme explicité dans le paragraphe II.2. du chapitre 2, nous avons conçu un réacteur encore de géométrie annulaire mais qui présente une arrivée étagée de dichlore via le tube interne (réacteur n° 5). Nous avons à nouveau représenté figure n° 17 le schéma explicatif relatif à ce réacteur et tableau n° 3, nous rappelons ses caractéristiques géométriques.

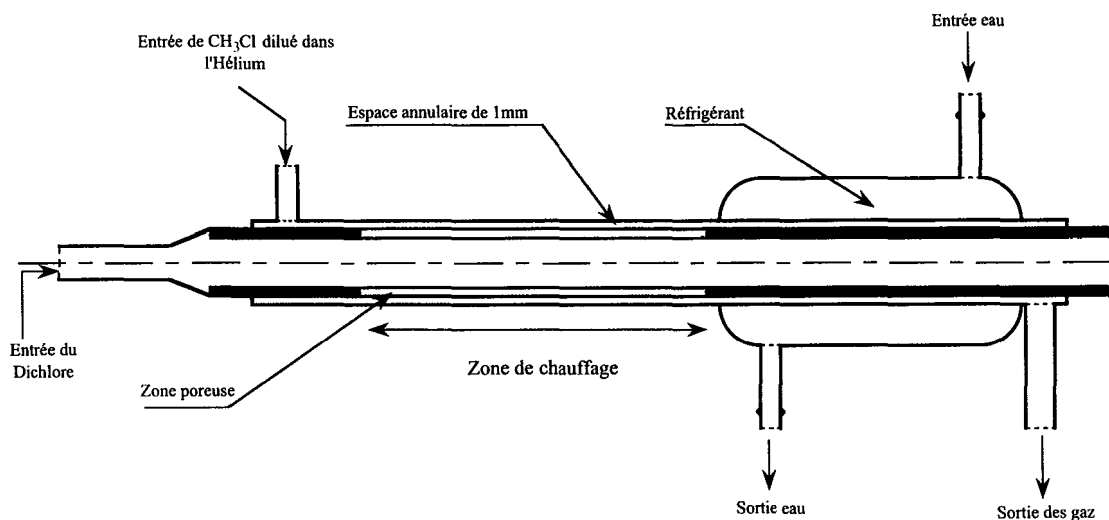


Figure n° 17 : schéma de principe du réacteur n° 5.

Lors de la mise en œuvre de ce réacteur, la zone poreuse du tube intérieur fut décalée en retrait d'environ un centimètre par rapport à la zone de chauffage. Ainsi, une fraction du dichlore est mélangée au flux d'hélium et de chlorure de méthyle juste avant que ces derniers ne pénètrent dans la zone réactionnelle.

Un capteur monté sur la ligne de dichlore en amont du réacteur permet de suivre l'évolution de la pression au fur et à mesure de l'enchaînement des expériences. La perte de charge introduite par le tube poreux entraîne une surpression proche en général de 400 Torr ($\sigma = 15\%$) sur l'alimentation en dichlore. La question s'est posée de savoir si la formation des suies, inhérente à cette température de réaction, n'entraînerait pas, en se déposant sur l'extérieur du tube poreux, l'obstruction complète des pores empêchant ainsi l'accès du dichlore au milieu réactionnel. Il semble que tel ne fut pas le cas, l'augmentation de pression subie par le dichlore en amont du réacteur restant très faible d'expérience en expérience.

Il n'en demeure pas moins que la formation de suies observées sur les parois du réfrigérant fut très rapide dès les premières expériences, à tel point qu'après une série d'une trentaine d'expériences, le réacteur fut complètement bouché. Après démontage, il s'avéra que le bouchon était uniquement situé dans la zone de trempe et non dans la zone de réaction.

Néanmoins, nous avons pu mener à terme une série d'expériences, et en particulier, étudier l'influence du taux de dichlore initial sur l'orientation de la réaction lors de sa mise en œuvre à l'aide du réacteur n° 5. Nous présentons ci-dessous les résultats obtenus avec ce réacteur en les comparant à ceux obtenus avec les réacteurs se rapprochant le plus « géométriquement parlant » de ce dernier, à savoir le réacteur n° 4 (même espace annulaire, 1 mm) et le réacteur n° 2 (diamètre très proche de celui du réacteur n° 5). Le tableau n° 3 rappelle les caractéristiques géométriques des réacteurs n° 2 et n° 4 et les compare au réacteur n° 5.

Réacteur n°	Diamètre extérieur du tube intérieur (en mm)	Diamètre intérieur du tube extérieur (en mm)	Espace annulaire	Rapport S/V (cm ⁻¹)	Longueurs des résistances (en cm)
2	19	20	0,5	40	3 x 3
4	8	10	1	20	2 x 6
5	20	22	1	20	4 x 3

Tableau n° 3 : caractéristiques géométriques des réacteurs n° 2, n° 4 et n° 5.

Remarque : en réalité, le tube intérieur est poreux sur toute sa longueur. Pour le rendre non poreux en dehors de la zone d'arrivée étagée du dichlore, il a été recouvert d'une couche d'émail. Malheureusement, cette couche est relativement épaisse ($0,5 \text{ mm} < e < 1 \text{ mm}$) et relativement irrégulière. Aussi, l'espace annulaire n'a pu être que d'un millimètre et non de 0,5 mm comme pour les réacteurs n° 1, n° 2 et n° 3.

III.2.1. Influence comparée du dichlore sur la conversion du chlorure de méthyle

Figure n° 18, nous avons représenté l'évolution de la conversion du chlorure de méthyle en fonction du taux de dichlore et ceci pour les réacteurs n° 2, n° 4 et n° 5.

Il semble que le réacteur n° 5 ne permette d'obtenir qu'une conversion du chlorure de méthyle plus faible que celle obtenue avec les réacteurs n° 4 et n° 2 lorsque le taux de dichlore varie.

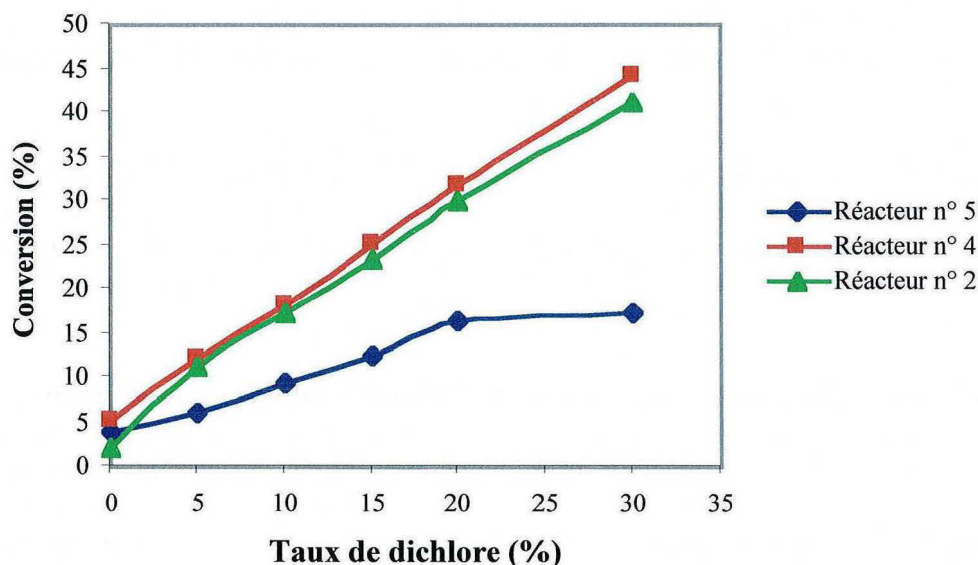


Figure n° 18 : influence comparée des réacteurs n° 5, n° 4 et n° 2 sur l'évolution de la conversion du chlorure de méthyle en fonction du taux de dichlore.

En l'absence de dichlore, les trois réacteurs conduisent à des conversions voisines (conversion de 3,9 % pour le réacteur n° 5, de 5,2 % pour le réacteur n° 4 et de 2 % pour le réacteur n° 2).

En revanche, l'arrivée étagée du dichlore le long de la zone de réaction engendre une conversion plus modérée avec le réacteur n° 5, alors que pour les deux autres réacteurs considérés, les allures des courbes de conversion restent très proches les unes des autres comme nous l'avions constaté au paragraphe II de ce chapitre.

III.2.2. Influence comparée du dichlore sur les rendements et les sélectivités des différents produits

Figures n° 19 (a-e) sont représentés les évolutions des rendements de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , des C_4 , de $CH_2=CCl_2$, $Z-CHCl=CHCl$, $E-CHCl=CHCl$ et de C_2HCl_3 en fonction du taux de dichlore et ceci pour les réacteurs n° 5, n° 4 et n° 2.

Figures n° 20 (a-e) sont représentés les évolutions des sélectivités de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , des C_4 , de $CH_2=CCl_2$, $Z-CHCl=CHCl$, $E-CHCl=CHCl$ et de C_2HCl_3 en fonction du taux de dichlore et ceci pour les réacteurs n° 5, n° 4 et n° 2.

Expérimentalement, on constate une très importante formation de suies sur les parois du réacteur en contact avec le réfrigérant. La formation est telle que l'on retrouve des dépôts de suies sur les parois internes du tuyau en Téflon collectant les gaz en sortie du réacteur sur une distance de plus d'un mètre. Après une trentaine d'expériences, comme mentionné précédemment, un bouchon de suies s'est formé dans la zone de refroidissement, obstruant totalement l'espace annulaire. Ce bouchon mit fin aux manipulations, d'une part, parce qu'il ne pouvait être éliminé par oxydation par le dioxygène (le réfrigérant ne peut être chauffé) et que d'autre part, le démontage du réacteur ne fut possible qu'en cassant ce dernier, le bouchon empêchant la désolidarisation des deux tubes.

Paradoxalement, les rendements relatifs à l'acétylène et aux composés C_4 , précurseurs des lourds et donc des suies, sont très faibles (figures n° 19). Est-ce à dire que ces derniers se sont presque entièrement transformés en suies ?

Les bilans carbonés sont eux aussi relativement bas puisque proches de 75 %. Ce dernier fait est à rapprocher des importants dépôts de suies constatés mais aussi d'une formation non négligeable de chloroforme et surtout de 1,2-dichloroéthane et de 1,1,2-trichloroéthane, la formation de ces trois composés étant uniquement constatée qualitativement lors des analyses chromatographiques.

Globalement, la formation de l'ensemble des produits est plus faible avec le réacteur n° 5 qu'avec les deux autres, du fait, bien sûr, de la faible conversion du chlorure de méthyle obtenue avec ce réacteur.

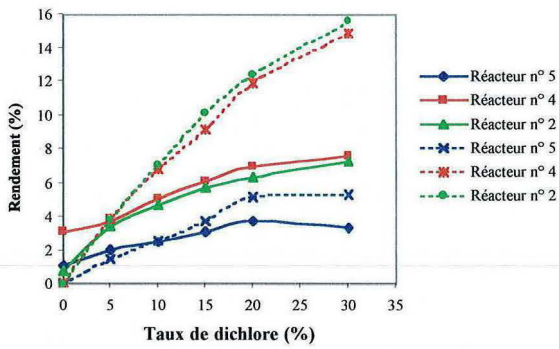


Figure n° 19-a : rendement de C_2H_3Cl (trait plein) et rendement de CH_2Cl_2 (trait pointillé).

Figure n° 19-b : rendement de CH_4 (trait plein) et rendement de C_2H_4 (trait pointillé).

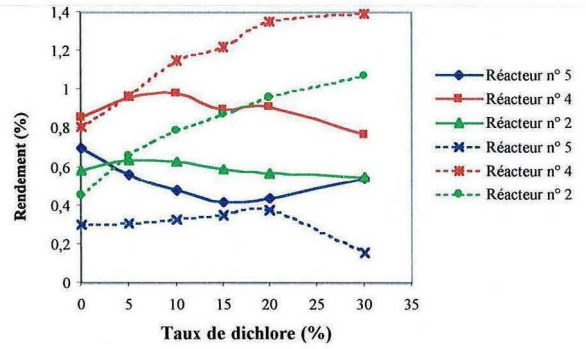
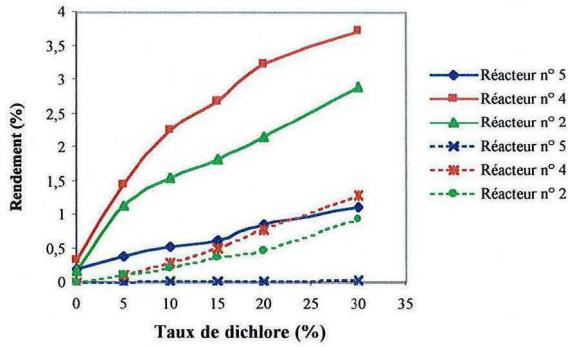


Figure n° 19-c : rendement de C_2H_2 (trait plein) et rendement des composés C_4 (trait pointillé).

Figure n° 19-d : rendement de $CH_2=CCl_2$ (trait plein) et rendement de $Z-CHCl=CHCl$ (trait pointillé).

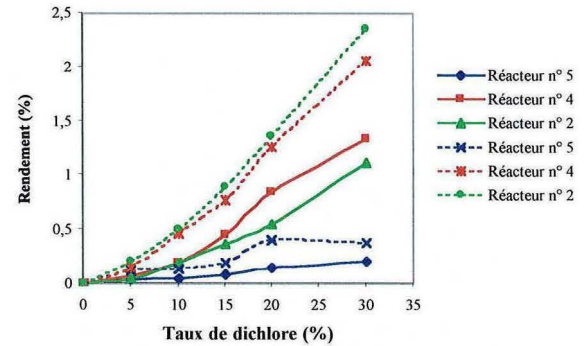
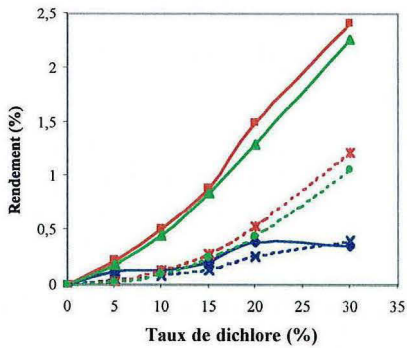


Figure n° 19-e : rendement de $E-CHCl=CHCl$ (trait plein) et rendement de C_2HCl_3 (trait pointillé).

Figures n° 19 (a-e) : influence des réacteurs n° 5, n° 4 et n° 2 sur les rendements des produits lorsque le taux de dichlore varie.

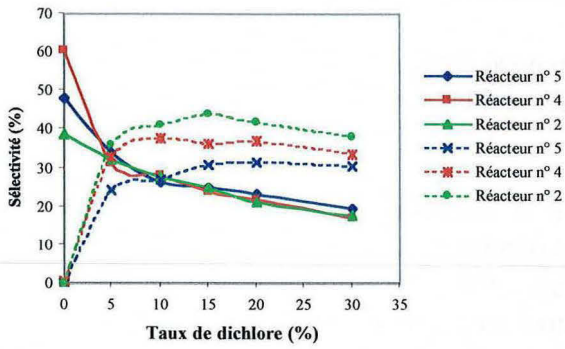


Figure n° 20-a : sélectivité de C₂H₃Cl (trait plein) et sélectivité de CH₂Cl₂ (trait pointillé).

Figure n° 20-b : sélectivité de CH₄ (trait plein) et sélectivité de C₂H₄ (trait pointillé).

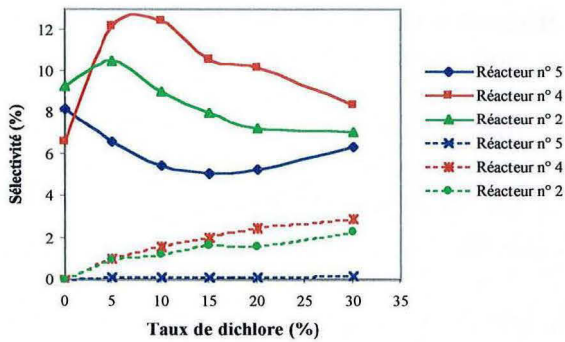


Figure n° 20-d : sélectivité de CH₂=CCl₂ (trait plein) et sélectivité de Z-CHCl=CHCl (trait pointillé).

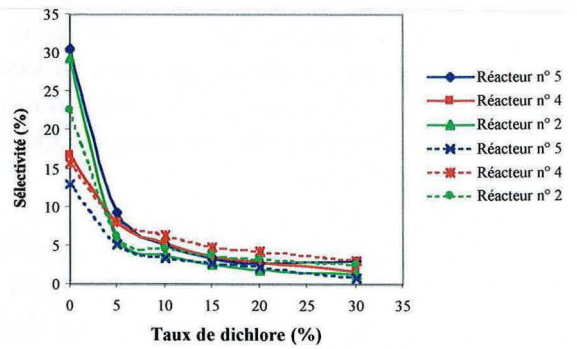
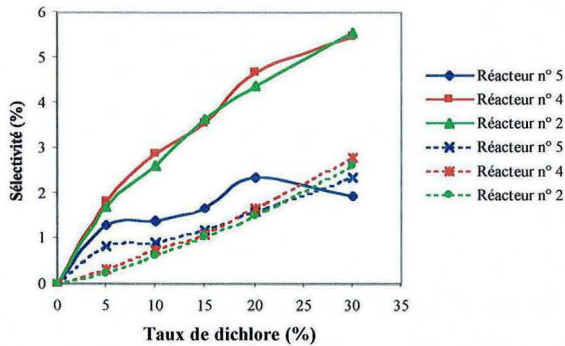


Figure n° 20-c : sélectivité de C₂H₂ (trait plein) et sélectivité des composés C₄ (trait pointillé).

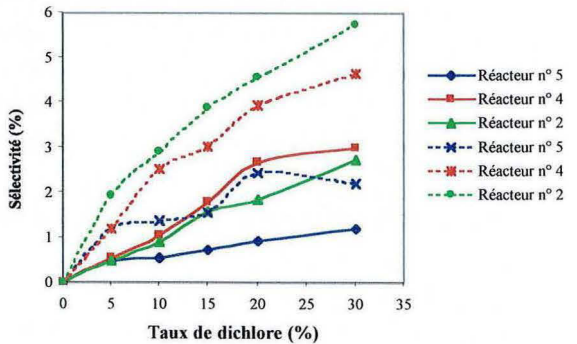


Figure n° 20-e : sélectivité de E-CHCl=CHCl (trait plein) et sélectivité de C₂HCl₃ (trait pointillé).

Figures n° 20 (a-e) : influence des réacteurs n° 5, n° 4 et n° 2 sur les sélectivités des produits lorsque le taux de dichlore varie.

Certains composés sont nettement moins formés que d'autre, en particulier les composés C₄ et le 1,2-dichloroéthylène (isomère cis et trans).

En revanche, les sélectivités d'un même composé obtenu avec les trois réacteurs restent assez proches les unes des autres, exceptées celles des isomères cis et trans du 1,2-dichloroéthylène.

On notera tout de même que le réacteur n° 5 engendre la sélectivité en chlorure de méthylène la plus faible par rapport à celles obtenues avec les deux autres réacteurs, ce qui reste l'objectif recherché de cette étude. On peut supposer que la plus faible concentration locale en dichlore, et ceci quel que soit le point considéré de la zone réactive, soit responsable de la diminution de la sélectivité en chlorure de méthylène. En revanche, la sélectivité en chlorure de vinyle reste quasiment la même quel que soit le réacteur considéré.

On peut expliquer les formations significatives de chloroforme, de 1,2-dichloroéthane et de 1,1,2-trichloroéthane par le fait qu'à la différence des 4 autres réacteurs, le réacteur n° 5 présente une concentration en dichlore non négligeable tout le long de la zone réactive. Ainsi, tout le long du réacteur, la formation du chloroforme est assurée. De même, tout le long du réacteur, le renouvellement quantitatif des atomes de chlore au sein du milieu réactionnel est garanti, ce qui favorise par métathèse de ces derniers avec CH₃Cl, la formation des radicaux CH₂Cl' et par métathèse des atomes de chlore avec CH₂Cl₂, la formation des radicaux CHCl₂', ces deux radicaux par recombinaison entre eux étant responsables de la formation du 1,2-dichloroéthane et de 1,1,2-trichloroéthane. Ces trois composés, malgré leur apparente instabilité à cette température, sont donc formés tout le long du réacteur et c'est sans doute pourquoi ils sont donc observés en sortie de ce dernier.

Nous n'avons pas pu pousser plus loin nos investigations du fait de la formation du bouchon mentionné ci-dessus.

Conclusion de cette étude : il semble que le réacteur n° 5 permette d'obtenir, par rapport aux autres réacteurs, une diminution de la sélectivité en chlorure de méthylène, ce qui est hautement désiré, tout en maintenant une sélectivité satisfaisante en chlorure de vinyle. Néanmoins, la conversion est plus faible, la formation des suies est par trop importante. Il serait nécessaire de poursuivre les manipulations avec ce type de réacteur afin de mieux cerner l'influence d'un certain nombre de paramètres, en particulier la nature chimique de la céramique composant le tube poreux et d'évaluer son éventuel rôle catalytique. Le décalage zone chauffée – zone poreuse est aussi un paramètre à étudier. Enfin, le même type de réacteur pourrait être conçu en utilisant un tube en silice muni de plusieurs trous en remplacement du tube poreux usiné en matériaux céramiques. Son utilisation permettrait de réduire entre autres l'espace annulaire.



Chapitre 4

Modélisation Cinétique de la Chloropyrolyse du Chlorure de Méthyle

La modélisation, à partir d'un modèle cinétique détaillé de la réaction, a pour but de reproduire mathématiquement les résultats expérimentaux sur une gamme de températures, de temps de passage et de taux de dichlore les plus larges possibles. Une fois que l'accord entre l'expérience et le modèle est jugé satisfaisant, nous pourrions exploiter ce mécanisme pour déterminer les réactions élémentaires prépondérantes, le devenir des réactifs et des produits et établir un schéma correct de filiation entre eux à l'aide d'analyses de sensibilité et de calculs des vitesses de chaque réaction.

Dans un premier temps, nous allons préciser les mécanismes fournis par la littérature qui ont servi de base à la construction de notre modèle mais également comme source de paramètres cinétiques. Ensuite, nous procéderons à la construction proprement dite de notre mécanisme en tentant d'expliquer les règles que nous avons suivies afin d'établir un mécanisme relativement cohérent et complet. Dans une troisième partie, nous préciserons les moyens utilisés pour estimer les paramètres cinétiques non disponibles dans la littérature. Dans une dernière partie, nous confronterons notre modèle aux résultats expérimentaux, en précisant les ajustements effectués sur certaines constantes cinétiques afin d'obtenir un accord le plus satisfaisant possible entre le modèle et les résultats expérimentaux.

I. Mécanismes proposés par la littérature

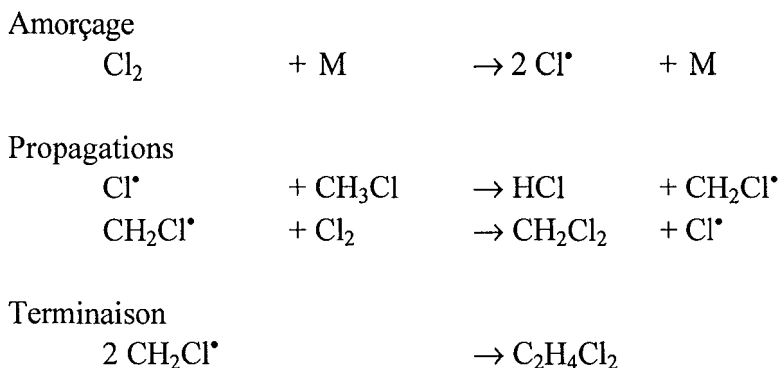
Alors que la littérature dispose d'un grand nombre de mécanismes basés sur les systèmes C/H/O, il est relativement difficile de trouver des paramètres cinétiques sur les systèmes C/H/Cl bien que les squelettes carbonés de nos principaux produits dans leur large majorité ne contiennent pas plus de 2 atomes de carbone et que l'on peut considérer notre système réactif comme relativement simple par rapport à d'autres (oxydation de « dioxines » chlorées par exemple...). Néanmoins, au début des années 90, l'équipe de J. W. Bozzelli a publié un grand nombre d'articles sur les destructions par pyrolyse oxydante ou par flamme de chlorométhanes comme CH_3Cl , CH_2Cl_2 ou encore CHCl_3 (avec ajout de dihydrogène ou de méthane). Les systèmes mis en jeu sont ici du type C/H/Cl/O donc plus complexe que notre système mais, en général, Bozzelli propose, en complément de l'exposé de ses résultats expérimentaux, des mécanismes d'où nous pouvons extraire avec précaution les paramètres cinétiques des réactions nous concernant.

Dans ce paragraphe, nous ne reviendrons pas en détail sur le contenu expérimental des articles dont nous avons déjà discuté dans le chapitre 1. Pour plus de détails sur ces articles, nous renvoyons le lecteur au dit chapitre. Nous ne traiterons ici que des travaux majeurs ayant influencé et orienté la construction de notre mécanisme. Il s'agit des travaux de Kurtz, de Benson, de Senkan, de Bozzelli et de leurs équipes.

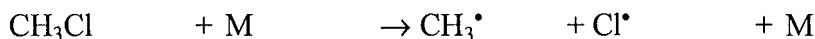
I.1. Mécanisme de Kurtz

Parallèlement à ses expériences, Kurtz a écrit un mécanisme comportant plus de 200 réactions élémentaires impliquant 48 espèces afin de modéliser la chloration du chlorure de méthyle à des températures proches de 500 °C. Son mécanisme est peu lisible du fait que chaque réaction élémentaire est écrite avec des numéros à la place des

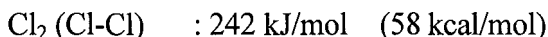
molécules ou radicaux, chaque numéro renvoyant bien sûr aux dites molécules ou radicaux. Le mécanisme primaire de cette réaction s'effectue en chaînes longues dont nous rappelons le principe ci-dessous :



Kurtz ne tient pas compte de l'amorçage suivant :



Ce qui s'explique par le fait que vers 500 °C et pour des temps de passage raisonnables, la molécule de chlorure de méthyle est relativement stable, à la grande différence de la molécule de dichlore. A titre indicatif, nous donnons l'énergie de la liaison la plus faible des deux molécules suivantes :



Comme nous l'avons déjà montré dans le chapitre 1, aux basses températures (500 °C par exemple), les chaînes sont très longues, ce qui implique que la réaction forme beaucoup de chlorure d'hydrogène et de dichlorométhane par rapport au 1,2-dichloroéthane, produit de terminaison. Dans le cas d'expériences présentant un rapport initial Cl₂/CH₃Cl élevé, Kurtz observe la formation de trichlorométhane (CHCl₃) et de tétrachlorure de carbone (CCl₄), ce qui implique la présence non négligeable des radicaux CHCl₂[•] et CCl₃[•].

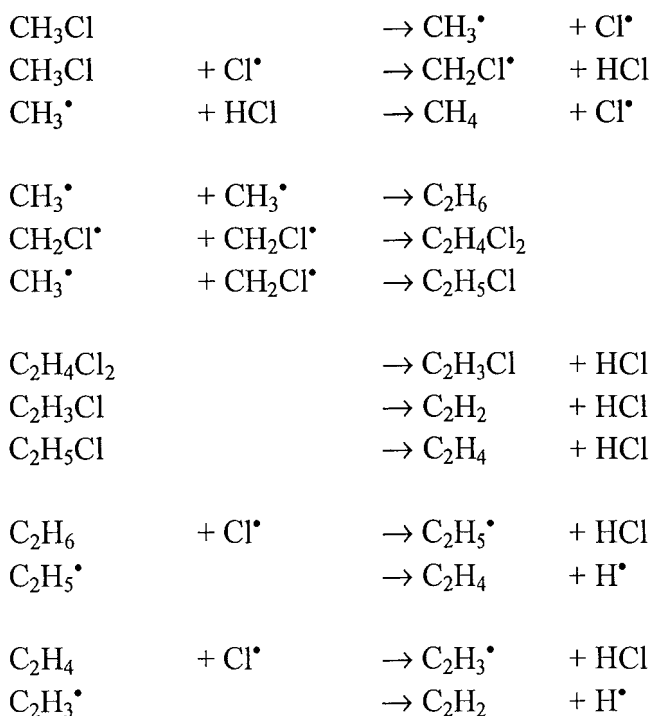
Ses expériences se déroulant à basse température, le mécanisme de Kurtz est relativement complet. Il prend en effet en compte la formation, par recombinaison de radicaux C₁, de tous les C₂ non-éthyléniques, chlorés ou non, de C₂H₆ à C₂Cl₆. Toutes ces molécules subissent des métathèses par l'atome de chlore seulement. Tous les radicaux C₂ ainsi formés (de C₂H₅[•] à C₂Cl₅[•], soit 12 radicaux) ainsi que les radicaux C₁ (CH₃[•] à CCl₃[•]) subissent une métathèse avec Cl₂. De plus, tous les radicaux C₂ comportant en β un atome de chlore subissent une β-scission engendrant ainsi la formation de tous les éthyléniques chlorés ou non, de C₂H₄ à C₂Cl₄. Ces composés subissent à leur tour une addition d'un atome de chlore. Les C₂ éthyléniques ne subissent pas de métathèse. Aucun radical carboné ne participe à une réaction de métathèse avec quelque molécule que ce soit sauf avec le dichlore. Tous les radicaux se

recombinent avec l'atome de chlore ainsi qu'entre eux, formant ainsi des C₂, C₃ et C₄. Aucune molécule ne subit de déshydrochloration. Il est à noter que nulle part, la formation de CH₄ n'est expliquée.

Nous avons principalement porté un intérêt qualitatif au mécanisme de Kurtz. Disposant de paramètres cinétiques plus récents pour certaines réactions communes à son mécanisme et au nôtre, nous n'avons pas repris les valeurs numériques qu'il propose sauf pour les réactions de recombinaisons des radicaux C₂ chlorés non éthyléniques qu'il est le seul à proposer. Sa démarche reste très instructive du fait qu'il a tenu compte de manière systématique de la formation et de la disparition de tous les radicaux C₂ non éthyléniques, ce que peu d'auteurs ont fait après lui.

I.2. Mécanismes de Benson

En 1984, Maia Weissman et Sydney W. Benson ont proposé un mécanisme comportant 42 processus élémentaires et 32 espèces réactives pour rendre compte de la deuxième étape de la flamme méthane/dichlore dont l'étude a fait l'objet 4 ans auparavant d'un brevet par Benson. Cette deuxième étape est constituée par la pyrolyse du chlorure de méthyle à une température proche de 1000 °C et à pression atmosphérique. A cette température et en l'absence de dichlore introduit initialement dans le mélange réactionnel, la réaction se déroule par stade dont les principales étapes sont les suivantes :

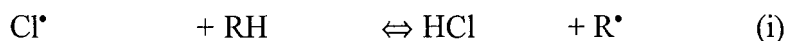


Remarque : bien qu'écrites avec une flèche dans le sens direct, ces réactions peuvent, le cas échéant, se produire dans le sens inverse.

Les réactions élémentaires exposées précédemment constitueront la base de notre mécanisme.

Dans le reste de son mécanisme, Benson développe surtout la formation des C₃ – C₆. Il explique en particulier la formation du benzène, précurseur bien connu des suies. En aucun cas, Benson ne considère la formation de CH₂Cl₂. Il ne tient donc pas compte de la chimie de ce composé, en particulier l'action jouée par le principal radical qui en découle, à savoir CHCl₂•.

A propos des réactions élémentaires du type :



Benson considère qu'elles sont dans un état de quasi-équilibre chimique et jouent donc un rôle fondamental dans la distribution des produits. Cet équilibre est valable par exemple si RH = CH₃Cl ou CH₄. Dans ce cas, il est possible d'obtenir une relation entre les concentrations respectives de CH₄, CH₃•, CH₃Cl et CH₂Cl• :

$$\frac{[\text{CH}_3^\bullet]}{[\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet]} = K \frac{[\text{CH}_4]}{[\text{CH}_3\text{Cl}]}$$

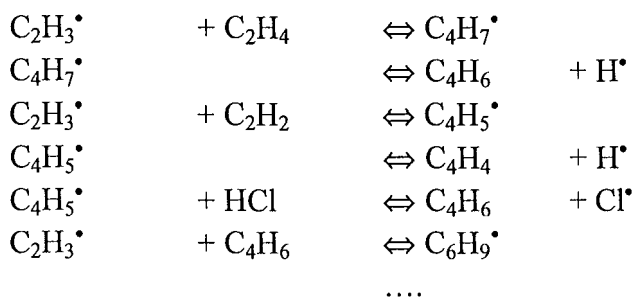
La proportion relative des radicaux CH₃• et CH₂Cl• dépend donc du rapport des concentrations de méthane et de chlorure de méthyle. Comme le procédé de Benson est basé sur une flamme CH₄/Cl₂ dans laquelle se déroule la pyrolyse du chlorure de méthyle, Benson a donc également étudié cette pyrolyse en présence de méthane.

Cependant, l'équation (i) ne s'applique pas à C₂H₅• et à C₂H₆ en raison du caractère μ de C₂H₅• à haute température, et donc sa facilité à disparaître selon la réaction de β-scission suivante :

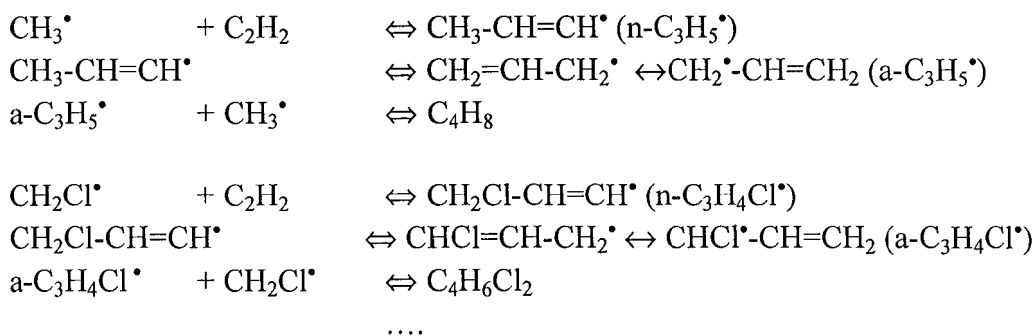


Dans cette première étude, Benson n'envisage la formation des lourds que par le biais des additions du radical C₂H₃• sur la double liaison de l'éthylène et sur la triple liaison de l'acétylène.

Nous résumons ci-dessous cette voie de formation des lourds que Benson appelle « polymérisation induite par des radicaux C₂ » :



En 1989, Weissman et Benson ont proposé un mécanisme de formation des suies complétant l'article paru 5 ans auparavant. En effet, Benson estime que la voie proposée ci-dessus fonctionne trop lentement à 1000 °C et qu'elle n'explique que 20 % de la consommation de l'acétylène. Il remarque que les concentrations respectives des radicaux CH₃[•] et CH₂Cl[•] sont très élevées. Il suggère que ces radicaux puissent s'additionner sur l'acétylène pour former des radicaux propényles et chloropropényles qui, par isomérisation, aboutissent à la formation de radicaux stabilisés par résonance, les radicaux allyles (a-C₃H₅[•]) et chloroallyles (a-C₃H₄Cl[•]). Ces derniers peuvent par recombinaison réagir avec CH₃[•] et CH₂Cl[•] pour former des hydrocarbures chlorés ou non en C₄, précurseurs du benzène et de molécules polycycliques. Nous résumons cette approche à l'aide du schéma cinétique formel présenté ci-dessous :



Benson a calculé les constantes cinétiques associées à ces différentes réactions et montré par simulation que cette voie rendait compte quantitativement et qualitativement de la disparition de l'acétylène et de la formation de cycles aromatiques.

Ce mécanisme se compose de 54 réactions élémentaires et comprend 39 espèces. Il n'est qu'un complément de celui proposé en 1984. Aussi ne reprend-il pas les étapes de formation des composés C₂. Partant des additions de C₂H₃[•], de CH₃[•] et de CH₂Cl[•] sur l'acétylène, il se poursuit jusqu'à la formation de composés relativement lourds comme le 6-chlorohexa-1,3-diène.

En 1995, Mitchell, Benson et Karra ont proposé un mécanisme rendant compte de la chloration adiabatique à haute température du méthane. Il a aussi été testé pour modéliser la pyrolyse du chlorure de méthyle à haute température en présence et en l'absence du méthane. Ce mécanisme comprend 165 réactions réversibles impliquant 126 espèces chimiques (dont 65 espèces hydrocarbonées et 61 espèces chlorées). Il représente une extension de ceux proposés en 1984 et 1989 avec, entre autres, une correction des erreurs typographiques et un ajustement ou un nouveau calcul de certaines constantes cinétiques. En particulier, comme Benson a voulu tester l'influence de la pression entre 1 atm et 5 atm sur la chloration du méthane, il propose dans son mécanisme les k_{∞} et k_0 d'un certain nombre de réactions comme la recombinaison de deux radicaux CH_3^{\bullet} , les β -scissions des radicaux $\text{C}_2\text{H}_5^{\bullet}$ et $\text{C}_2\text{H}_3^{\bullet}$ ou encore l'amorçage de CH_3Cl . En effet, si on fournit au simulateur les valeurs numériques des constantes k_{∞} et k_0 d'une réaction donnée, il peut calculer, à l'aide d'un modèle de Lindemann, la constante cinétique de cette réaction à la pression souhaitée.

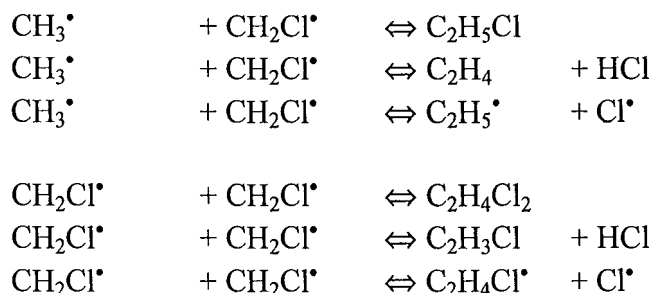
Ce mécanisme est surtout axé sur la formation des lourds. Aussi, la première étape du mécanisme, allant de la chloration du méthane à la formation de C_2H_2 est réduite à sa plus simple expression au travers de 29 réactions élémentaires réversibles (réactions que l'on retrouve en partie dans le mécanisme de 1984). Les réactifs étant le dichlore et le méthane, Benson tient compte dans son mécanisme de la formation du chlorure de méthyle, du chlorure de méthylène et du chloroforme. Néanmoins, Benson ne tient toujours pas compte de la chimie du principal radical qui découle de CH_2Cl_2 , à savoir le radical CHCl_2^{\bullet} , susceptible par recombinaison de former des C_2 ou de s'ajouter sur l'éthylène et l'acétylène. Le reste du mécanisme est consacré à la formation de produits lourds en C_6 , C_8 et C_{10} , chlorés ou non.

I.3. Mécanismes de Senkan

En 1988, Sankaram B. Karra et Selim M. Senkan ont proposé un mécanisme détaillé afin de modéliser la deuxième étape du procédé inventé par Senkan, le procédé C.C.O.P. (Chlorine-Catalysed Oxidative-Pyrolysis, 1987). Cette deuxième étape est constituée par la pyrolyse en présence de dioxygène du chlorure de méthyle à une température proche de 1000 °C et sous une pression de 515 Torr (pression de l'étude expérimentale et non du procédé décrit dans le brevet). Ce mécanisme est composé de 180 réactions élémentaires réversibles impliquant 37 espèces.

Il importe dès à présent de noter que ce mécanisme présente de nombreuses réactions incluant l'oxygène, élément non présent dans notre étude. Il n'en demeure pas moins qu'un certain nombre de réactions a pu être repris à notre compte pour étayer notre mécanisme. Dans cette étude, Senkan insiste sur le fait que la présence de dioxygène en faibles proportions réduit nettement la formation de suies. Aussi, a-t-il axé ses recherches sur la formation des composés C_2 . Son analyse cinétique, tout comme Benson, l'a conduit à conclure que ces composés sont issus de la recombinaison entre eux de radicaux libres monocarbonés comme CH_3^{\bullet} et $\text{CH}_2\text{Cl}^{\bullet}$.

Aussi, Karra et Senkan ont publié la même année une étude sur le calcul des constantes des processus bimoléculaires suivants :



Ces calculs ont été effectués en utilisant la méthode Q.R.R.K..

Senkan a construit son mécanisme d'une manière un peu plus systématique et plus complète que Benson. En effet, tous les composés C_2 formés subissent des métathèses par les radicaux libres les plus actifs, à savoir H^\bullet , Cl^\bullet , CH_3^\bullet , $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ (et aussi O^\bullet , OH^\bullet , ClO^\bullet). Ces composés C_2 sont : C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ et C_2H_2 . En revanche, les radicaux issus de ces métathèses ne jouent un rôle que dans peu de réactions : soit ils subissent une β -scission comme $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}^\bullet$ et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2^\bullet$, soit ils disparaissent par recombinaison avec H^\bullet , Cl^\bullet . En aucun cas, Senkan ne les fait réagir avec le produit de départ CH_3Cl qui est pourtant en concentration élevée. Les auteurs ne font pas non plus de différence entre les isomères $\text{CH}_2=\text{CCl}^\bullet$ et $\text{CHCl}=\text{CH}^\bullet$ (résumés à $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}^\bullet$), ainsi qu'entre les isomères $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2^\bullet$ et $\text{CH}_3-\text{CHCl}^\bullet$ (résumés à $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}^\bullet$). Néanmoins, lors de la construction de ce mécanisme, une démarche relativement systématique semble avoir été suivie.

En 2000, Senkan a publié un article de synthèse sur les réactions du système C/H/Cl/O dont les paramètres cinétiques sont disponibles dans la littérature. Cette relecture, loin d'être exhaustive, reste néanmoins une source précieuse d'informations quant aux valeurs numériques de certaines constantes cinétiques. On y retrouve, entre autres, la correction de certaines constantes calculées pour une pression de 515 Torr dans l'article de 1988 et ajustées par Senkan en 2000 à une pression de 760 Torr.

I.4. Mécanismes de Bozzelli

Entre 1990 et 2000, l'équipe de Bozzelli a publié un grand nombre d'articles concernant les chloroalcanes de petite taille. Mais il s'agit principalement d'études de l'oxydation de ces produits afin d'évaluer leur facilité à être détruit en incinération. Du point de vue de la modélisation, les mécanismes proposés dans les articles sélectionnés concernent presque toujours le système C/H/Cl/O. Bien entendu, nous nous sommes intéressés aux réactions élémentaires (présentes dans ces articles) ne contenant pas l'élément oxygène et compatibles avec notre mécanisme. Nous résumons dans le tableau n° 1 l'objet des articles retenus ainsi que les conditions expérimentales explorées.

Auteurs	Objet de l'article	Mise en œuvre de la réaction	Températures explorées	Pression	Co-réactifs et diluant	Temps de passage
W.P. Ho, Q.R. Yu et J.W. Bozzelli (1992)	Pyrolyse et oxydation de CH_3Cl . Modélisation	Réacteurs tubulaires	825 °C – 1000 °C	1 atm	H_2/O_2 dans Ar	0,2 s – 2 s
W. P. Ho, R.B. Barat et J.W. Bozzelli (1992)	Pyrolyse et oxydation de CH_2Cl_2 . Modélisation	Réacteurs tubulaires	580 °C – 820 °C	1 atm	H_2/O_2 dans Ar	0,1 s – 2 s
J. Tavakoli, H.M. Chiang et J.W. Bozzelli (1994)	Pyrolyse de CH_2Cl_2 en présence de méthane. Modélisation	Réacteurs tubulaires	750 °C – 1050 °C	1 atm	CH_4 dans Ar	0,1 s – 2 s
M.J. Thompson, D. Lucas, C.P. Koshland, R.F. Sawyer, Y.P. Wu et J.W. Bozzelli (1994)	Pyrolyse et oxydation du 1,1,1- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$. Modélisation	Injection du réactif dans une zone de post-combustion	460 °C – 926 °C (à l'injection)	1 atm	Flamme propane / air	0,3 s – 0,5 s
Y.S. Won et J.W. Bozzelli (1992)	Pyrolyse du chloroforme. Modélisation	Réacteurs tubulaires	535 °C – 800 °C	1 atm	Ar	0,3 s – 2 s
Y.P. Wu et Y.S. Won (2000)	Pyrolyse et hydrogènoxydation de chlorométhanes. Mesure de stabilité. Modélisation	Réacteurs tubulaires	525°C – 900 °C	1 atm	H_2 dans Ar	0,3 s – 2 s

Tableau n° 1 : rappel des études de l'équipe de Bozzelli.

Ces 6 articles présentent des résultats expérimentaux mais également un mécanisme détaillé. Nous constatons à la lecture du tableau que ces études sont très proches de la nôtre, à la présence de dioxygène près. Les conditions expérimentales, comme la température et la pression, sont en particulier sensiblement identiques aux nôtres. Ces points communs nous permettront de reprendre à notre compte des constantes cinétiques utiles qui ont été calculées par les auteurs à leur pression de travail, à savoir 1 atm.

Nous allons ci-dessous décrire brièvement chacun des 6 mécanismes proposés. Nous ne discuterons pas les processus élémentaires impliquant des espèces oxygénées. Il importe de souligner qu'un grand nombre de constantes cinétiques se rattachant à des recombinaisons de radicaux, à des initiations ou des β -scissions, ont été calculées avec le code de calcul « CHEMACT » développé par Dean, Bozzelli et Ritter (1991), qui permet, à partir des données thermodynamiques, des constantes physiques et des constantes à pression infinie (k_∞), de déterminer la constante cinétique d'une réaction à la pression désirée (en général, à la pression atmosphérique).

➤ Mécanisme présenté par W.P. Ho, Q.R. Yu et J.W. Bozzelli (1992) : celui-ci contient 138 réactions élémentaires réversibles impliquant une soixantaine d'espèces réactives. Les C_1 chlorés (ou non) considérés sont : CH_3Cl (réactif), CH_2Cl_2 , CH_4 . Ces espèces ainsi que H_2 subissent des métathèses avec les radicaux H^\bullet , Cl^\bullet , CH_3^\bullet et $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$. Cependant, la réaction entre H_2 et Cl^\bullet a été négligée. Les radicaux CH_3^\bullet , $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et CHCl_2^\bullet se recombinaient entre eux pour former les espèces C_2 suivantes : C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, C_2H_4 et C_2HCl_3 . La

recombinaison de deux radicaux CHCl_2^\bullet n'est pas considérée. La déshydrochloration de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ forme C_2H_2 . Les déshydrochlorations de $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ et C_2HCl_3 sont considérées comme négligeables. Seuls $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ et $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ subissent des réactions de métathèses, en l'occurrence avec H^\bullet . CH_4 , C_2H_4 et C_2H_2 réagissent par métathèse avec H^\bullet , Cl^\bullet et CH_3^\bullet .

➤ Mécanisme présenté par W.P. Ho, R.B. Barat et J.W. Bozzelli (1992) : celui-ci contient 167 réactions élémentaires réversibles impliquant une soixantaine d'espèces réactives. Il est très proche du mécanisme précédent mais un peu plus complet. Les C_1 chlorés (ou non) considérés sont : CH_2Cl_2 (réactif), CH_3Cl , CH_4 . Ces espèces ainsi que H_2 subissent des métathèses avec les radicaux H^\bullet , Cl^\bullet , CH_3^\bullet , $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$. Les radicaux CH_3^\bullet , $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et CHCl_2^\bullet se recombinent entre eux pour former les espèces C_2 suivantes : C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ et C_2HCl_3 . Seules les C_2 éthyléniques subissent des métathèses, en l'occurrence avec H^\bullet pour les chlorés, et pour les non-chlorés, avec H^\bullet , Cl^\bullet et CH_3^\bullet pour C_2H_4 et avec H^\bullet et Cl^\bullet pour C_2H_2 . H_2 est en effet le co-réactif de CH_2Cl_2 . Le seul C_2 non-éthylénique pris en considération pour des réactions ultérieures est C_2H_6 qui subit une métathèse avec Cl^\bullet . Les déshydrochlorations de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ et C_2HCl_3 sont considérées comme négligeables.

➤ Mécanisme présenté par J. Tavakoli, H.M. Chiang et J.W. Bozzelli (1994) : celui-ci se compose de 74 réactions élémentaires réversibles impliquant 39 espèces réactives. Comme précédemment, les auteurs ajoutent au mélange réactionnel un élément réducteur. Ici, il s'agit du méthane alors que dans les deux articles précités, il s'agissait du dihydrogène. Les produits C_1 sont : CH_2Cl_2 , CH_4 (réactifs) et CH_3Cl . Ils réagissent par métathèse avec les radicaux H^\bullet , Cl^\bullet . Ces métathèses sont écrites de manière systématique. Les radicaux C_1 étant ainsi formés sont : $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$, CH_3^\bullet et CHCl_2^\bullet . La recombinaison de ces derniers entre eux aboutit à la formation des composés C_2 suivants : $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ et $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$. La formation de $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ n'est pas envisagée. Les C_2 chlorés mentionnés précédemment subissent tous une déshydrochloration sauf $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ (oubli ?). Quelques C_2 subissent une métathèse, à savoir $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ et $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ par Cl^\bullet , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ par H^\bullet , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ par CH_3^\bullet .

➤ Mécanisme présenté par M.J. Thompson, D. Lucas, C.P. Koshland, R.F. Saywer, Y.P. Wu et J.W. Bozzelli (1994) : celui-ci se compose de 324 réactions élémentaires réversibles impliquant 94 espèces réactives. Le mécanisme est relativement complexe à retranscrire. $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ disparaît essentiellement par déshydrochloration en formant $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ mais aussi, selon des réactions d'amorçage, il se décompose en formant les radicaux Cl^\bullet , CH_3^\bullet et CCl_3^\bullet . En réagissant par métathèse avec $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$, les deux premiers induisent la formation de radicaux C_2 , à savoir $\text{CH}_3\text{-CCl}_2^\bullet$ et $\text{CCl}_3\text{-CH}_2^\bullet$ ainsi que du méthane. $\text{CH}_3\text{-CCl}_2^\bullet$, par métathèse avec le réactif de départ ou avec CH_4 , se transforme en $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$ puis par déshydrochloration, en $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$. Par métathèse avec H^\bullet , Cl^\bullet et CH_3^\bullet , $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ engendre la formation de deux radicaux C_2 chlorés et éthyléniques aux rôles importants que nous retrouverons dans notre mécanisme :

$\text{CH}_2=\text{CCl}^\bullet$ et $\text{CCl}_2=\text{CH}^\bullet$. Par déshydrochloration, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ se transforme en chlorure d'acétylène, C_2HCl . La recombinaison de deux radicaux CH_3^\bullet génère la formation de C_2H_6 , et à partir de lui, les radicaux $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ et $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$ et les molécules C_2H_4 et C_2H_2 (ce dernier est aussi obtenu par déshydrochloration de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$). Enfin, la métathèse entre CH_3^\bullet et $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$ induit la formation de CH_3Cl . Celui-ci réagit à son tour avec les radicaux H^\bullet , Cl^\bullet et CH_3^\bullet pour introduire le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ dans le mécanisme. La recombinaison de deux radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ entraîne la formation de $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ qui, par déshydrochloration, se transforme en $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.

Nous pouvons remarquer que, malgré la présence de réaction entre les radicaux CH_3^\bullet et les C_2 , les auteurs ont totalement négligé les réactions potentielles entre les C_2 et le radical CCl_3^\bullet .

Nous ne poursuivrons pas plus loin notre analyse. Il importe simplement de comprendre que la lecture d'un tel mécanisme, aussi complexe soit-il, est source d'informations et de suggestions quant à la construction du nôtre. Bien que peu nombreuses, les réactions de métathèse incluant les radicaux C_2 chlorées sont précieuses.

➤ Mécanisme présenté par Y.S. Won et J.W. Bozzelli (1992) : celui-ci se compose de 67 réactions élémentaires impliquant 31 espèces réactives. L'amorçage est constituée des deux réactions suivantes :



Les valeurs numériques des constantes de vitesse de ces deux amorçages sont très voisines sur le domaine de température exploré. Aussi, les auteurs tiennent compte du biradical $\text{CCl}_2^{\bullet\bullet}$ dans leur mécanisme. Dans le deuxième paragraphe de ce chapitre, nous expliquerons pourquoi nous n'avons pas incorporé dans le nôtre les biradicaux $\text{CH}_2^{\bullet\bullet}$, $\text{CHCl}^{\bullet\bullet}$ et $\text{CCl}_2^{\bullet\bullet}$.

Dans ce mécanisme, par métathèse et par initiation, CHCl_3 conduit à la formation des radicaux CCl_3^\bullet , CHCl_2^\bullet et Cl^\bullet . Par recombinaison entre eux, il se forme les produits suivants : CCl_4 , C_2Cl_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, C_2HCl_5 et C_2HCl_3 et de ces composés apparaissent les radicaux suivants : $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}^\bullet$, $\text{CHCl}_2\text{-CCl}_2^\bullet$, CHCl=CCl^\bullet , $\text{CCl}_2=\text{CH}^\bullet$, $\text{CHCl}_2\text{-CCl}_2^\bullet$ et $\text{C}_2\text{Cl}_3^\bullet$ qui subissent principalement des β -scissions. Ce mécanisme est intéressant pour nous dans le sens où il propose un grand nombre de paramètres cinétiques se rapportant à des β -scissions de radicaux C_2 chlorés (éthyléniques ou non) ainsi qu'à des initiations.

➤ Mécanisme présenté par Y.P. Wu et Y.S. Won (2000) : celui-ci se compose de 289 réactions élémentaires impliquant 58 espèces réactives. L'article dont il est issu reste le travail le plus proche du nôtre et le plus récent. Les chlorométhanés sont pyrolysés en l'absence de dioxygène mais en présence de dihydrogène (réducteur) qui ne rajoute donc pas de nouvel élément chimique dans le système C/H/Cl. Selon les auteurs, le mécanisme est suffisamment complet pour modéliser les hydrogénopyrolyses de chaque chlorométhane (la pyrolyse ou hydrogénopyrolyse du mélange des 4 chlorométhanés ne fut pas étudiée expérimentalement). Les 4 chlorométhanés CH_3Cl ,

CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 engendrent par dissociation et par métathèses (avec les radicaux libres les plus réactifs, à savoir H^\bullet , Cl^\bullet et CH_3^\bullet) les radicaux suivants : CH_3^\bullet , $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$, CHCl_2^\bullet et CCl_3^\bullet . Ces 4 radicaux se recombinaient entre eux pour former les C_2 suivants : C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{-CHCl}_2$, $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$, $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl-CHCl}_2$, $\text{CH}_2\text{Cl-CCl}_3$, $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$, C_2HCl_5 , C_2Cl_6 . Comme dans les mécanismes précédents, dès leur recombinaison, les radicaux peuvent engendrer en une seule étape la formation d'un C_2 éthylénique et de HCl (et exceptionnellement H_2). On obtient donc aussi par ces étapes de recombinaison les molécules suivantes : C_2H_4 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, CHCl=CHCl , C_2HCl_3 , C_2Cl_4 . Les étapes de déshydrochloration des C_2 saturés chlorés (sauf $\text{CH}_2\text{Cl-CCl}_3$) sont toutes considérées ainsi que celles des C_2 éthyléniques chlorés. On obtient par cette dernière voie la formation de C_2H_2 , C_2HCl et C_2Cl_2 . Très peu de métathèses sur les C_2 saturés chlorés sont envisagées par les radicaux H^\bullet et Cl^\bullet . En revanche, les métathèses des C_2 éthyléniques (chlorés ou non) avec H^\bullet et Cl^\bullet sont toutes considérées. De nombreuses additions de ces mêmes radicaux sur ces C_2 éthyléniques sont aussi envisagées. Nous noterons pour terminer que les auteurs semblent estimer que les radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$, CHCl_2^\bullet et CCl_3^\bullet doivent avoir une faible réactivité par rapport aux radicaux H^\bullet , Cl^\bullet et CH_3^\bullet puisque que, quasiment, ils ne participent à aucune réaction de métathèse sauf avec HCl . Leur réactivité propre est certes plus faible que celle de CH_3^\bullet mais ils sont certainement en concentration largement non négligeable étant donné qu'ils sont issus de l'un ou l'autre des réactifs.

Notons que Ho et Bozzelli ont publié un article en 1992 dans lequel ils complètent leurs différents modèles proposés la même année. Les réactions présentées sont soit ajoutées aux précédents mécanismes de Ho, Yu et Bozzelli (1992) et de Ho, Barat et Bozzelli (1992), soit elles amènent de nouvelles évaluations de certaines constantes cinétiques. Les déshydrochlorations de CHCl=CHCl et de $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ sont alors prises en compte. Le nouveau modèle est alors confronté avec les résultats expérimentaux obtenus par Karra, Roesler, ou Qun et en particulier ceux obtenus par Senkan et sa réaction d'oxy-pyrolyse du chlorure de méthyle. Dans tous les cas, les auteurs obtiennent de bons accords entre expérience et modélisation. Enfin, en 1995, Ho, Booty, Magee et Bozzelli ont encore ajouté quelques réactions élémentaires aux mécanismes de 1992 pour les affiner et en extraire un mécanisme utilisé dans le cadre d'une modélisation d'un incinérateur d'hydrocarbures chlorés à trois zones.

II. Construction du mécanisme

Dans ce paragraphe, nous commencerons par décrire « l'âme » de notre mécanisme, à savoir son contenu et le type des réactions retenues. Nous expliciterons ensuite les différentes règles cinétiques qui ont orienté sa construction. Enfin, nous développerons les grandes étapes du mécanisme proposé (primaire, secondaire, tertiaire etc...), en précisant notamment les spécificités propres à chacune de ces étapes.

II.1. Description du mécanisme

Notre mécanisme est présenté en annexe 6. Il se compose de 504 réactions élémentaires (la plupart écrites de manière irréversible) impliquant 99 espèces réactives (62 molécules et 37 radicaux) allant des composés C₁ aux composés C₄, chlorés ou non chlorés. Nous avons volontairement limité ce mécanisme aux composés C₄ afin d'une part de lui conserver une taille raisonnable et d'autre part, d'être en accord avec les produits dosés expérimentalement par le couplage chromatographie – spectrométrie de masse (voir le paragraphe III du chapitre 2).

Les types de réactions prises en compte sont :

- amorçages (mono- ou bimoléculaires)
- métathèses (transfert d'un atome d'hydrogène ou de chlore)
- décompositions (β -scissions)
- additions
- isomérisations
- terminaisons (bi- ou trimoléculaires)
- déshydrochlorations (élimination moléculaire de chlorure d'hydrogène en une seule étape)

II.2. Règles générales de construction

Récemment, des logiciels d'écriture automatique de mécanismes ont été développés. Au laboratoire, le logiciel Exgas (Warth-Conraud et al., 1998) automatise l'écriture de modèles d'oxydation et de combustion des hydrocarbures. De Witt et al. (2000) ont mis au point un logiciel de génération de mécanismes de pyrolyse d'hydrocarbure. Ce dernier détermine et semble ne retenir, lors de la génération, que les espèces jouant un rôle clé dans le mécanisme. De ce fait, le modèle obtenu conserve une taille raisonnable. Cependant, aucun de ces logiciels n'est adapté à la génération d'un mécanisme de pyrolyse de composés chlorés. Aussi, le nôtre a-t-il été construit « à la main » en suivant la structure classique : mécanismes primaire, secondaire, tertiaire etc..., le mécanisme primaire représentant la chloration à basse température du chlorure de méthyle. Notre mécanisme comprend 4 étapes : primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire ainsi qu'un complément sur la formation des composés C₄.

Les règles de base sont les suivantes : chaque produit moléculaire formé dans un mécanisme n (ou étape n) ne subira de nouvelles réactions qu'à partir du mécanisme n+1. Si le produit est formé à l'étape primaire, il sera dit produit primaire. Si le produit est formé à l'étape secondaire, il sera dit produit secondaire. Et ainsi de suite....

Donc, le produit formé à l'étape n ne subira des réactions qu'à partir de l'étape n+1 : ces réactions seront des initiations, des métathèses ou des additions. Les métathèses et les additions seront envisagées avec les radicaux formés aux étapes mécanistiques précédentes mais aussi avec les nouveaux radicaux formés à l'étape n+1. En effet, tout nouveau radical formé dans l'étape n+1 est dès lors tout de suite reconsidéré dans cette

étape à la différence d'un produit moléculaire formé aussi dans cette étape, qui, comme nous l'avons dit, ne réagira qu'à partir de l'étape suivante (ici n+2). De la même manière, tout nouveau radical formé dans l'étape n réagira avec tous les produits formés aux étapes précédentes seulement.

Cette construction systématique nous permet, normalement, de ne pas oublier de réactions qui pourraient jouer un rôle prépondérant dans notre système réactif. Cependant, nous restons conscient qu'un grand nombre de réactions envisagées ont une influence quasi négligeable sur la conversion du chlorure de méthyle et sur la distribution des produits (en particulier, les amorçages secondaires et tertiaires). Cette construction rigoureuse a pu être appliquée pour les étapes primaires et secondaires. Au-delà, pour conserver un mécanisme de taille raisonnable, nous avons limité le nombre de réactions en gardant celles qui nous paraissaient être les plus probables. Les mécanismes tertiaire et quaternaire demeurent donc largement incomplets.

Il importe de préciser les quelques règles suivantes :

➤ comme la construction du mécanisme est relativement systématique, les réactions considérées sont toutes écrites dans le sens directe, sachant qu'à un autre endroit du mécanisme, le lecteur trouvera la réaction écrite cette fois dans le sens inverse. Néanmoins, certaines réactions seront écrites avec une double flèche. Cela signifie que nous n'avons pas trouvé les constantes cinétiques des réactions inverses. Aussi, nous laissons le soin au logiciel de modélisation d'établir, à l'aide des relations thermo-cinétiques (rappelées ci-dessous) et des données thermodynamiques également incorporées dans le programme de simulation, les valeurs numériques de ces paramètres cinétiques.

➤ Les métathèses de Cl^\bullet sur un produit chlorohydrocarboné dans le but d'arracher un atome de chlore pour former Cl_2 sont tenues comme réactions négligeables par rapport à l'arrachage d'un atome d'hydrogène. Les métathèses de Cl^\bullet sur des produits exclusivement chlorés comme CCl_4 ou C_2Cl_4 devraient figurer dans le mécanisme quaternaire mais nous avons limité celui-ci à des déshydrochlorations.

➤ De même, les recombinaisons des radicaux carbonés ou chlorocarbonés avec les atomes H^\bullet et Cl^\bullet sont considérées comme négligeables tant les concentrations respectives de ces derniers sont faibles. Les recombinaisons de ces atomes entre eux sont bien sûr aussi négligées.

➤ Nous n'avons pas pris en considération la chimie des biradicaux $\text{CH}_2^{\bullet\bullet}$ et $\text{CHCl}^{\bullet\bullet}$, tous deux susceptibles d'être formés par les étapes d'amorçage suivantes :



En effet, du point de vue thermodynamique, leurs formations restent très défavorables (ils sont très instables) par rapport aux initiations suivantes plus classiques :



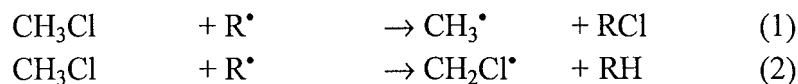
En revanche, la chimie du biradical $\text{CCl}_2^{\bullet\bullet}$ issu de l'initiation :



pourrait être prise en compte car, d'une part, ce biradical est plus stable que ses confrères et, d'autre part, cette étape est largement plus favorable du point de vue thermodynamique que la rupture d'une des liaisons C-Cl présentes dans CHCl_3 . Néanmoins, comme notre réaction génère le chloroforme sous forme de traces, nous n'avons pas tenu compte d'une éventuelle chimie issue de celui-ci et par conséquent, nous n'avons pas inclus dans notre mécanisme les réactions impliquant le biradical $\text{CCl}_2^{\bullet\bullet}$.

➤ Une place particulière a été réservée aux composés C_3 (et aux radicaux C_3^\bullet qui en résultent), d'une part, car ils correspondent à certains intermédiaires de la formation des C_4 selon Benson, d'autre part, car nous avons détecté des traces (en chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse) de propène, de propyne, de propadiène et de très nombreux composés chlorés et multichlorés du propène.

➤ Les métathèses possibles sur CH_3Cl sont les suivantes :



avec R^\bullet , radical carboné. Dans notre étude, seul les métathèses de type (2) sont considérées. En effet, aux travers des articles issus de la littérature, ces réactions sont reconnues comme étant beaucoup plus rapides que les métathèses de type (1). Une des explications possibles réside dans le fait que le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ est plus stable donc moins réactif que le radical CH_3^\bullet . La réaction (1) n'est à prendre en compte que lorsque CH_3Cl subit une attaque par le radical H^\bullet . En revanche, CH_2Cl_2 et CHCl_3 peuvent subir indifféremment les deux types de métathèses.

➤ Lorsqu'un radical n'est pas considéré comme ayant un rôle majeur dans notre mécanisme, nous limitons ses métathèses aux réactifs (CH_3Cl , présent en très grande concentration et Cl_2) ainsi qu'au produit le plus formé, HCl .

II.3. Mécanisme primaire

➤ Le mécanisme primaire correspond à une réaction en chaînes de chloration qui comprend les processus classiques d'amorçage (rupture d'une liaison d'une molécule), de transfert (transformation d'un radical en un radical porteur de chaîne), de propagation (réaction de métathèse par transfert d'atome d'hydrogène ou de chlore) et de terminaison (recombinaison de radicaux).

Rappelons que dans les conditions de chaînes longues ($T \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$), ce mécanisme conduit à la réaction stœchiométrique principale de chloration :



➤ L'étape d'amorçage contient non seulement la scission de la molécule de dichlore mais aussi la rupture de la liaison la plus faible du chlorure de méthyle, à savoir la liaison C-Cl :

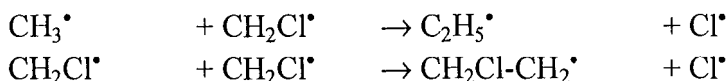


Cette rupture devient non négligeable au-dessus de $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

A la pression atmosphérique, cette réaction se situe dans le domaine de Fall-off. Nous disposons par Benson des constantes k_0 et k_∞ que nous avons incluses dans le mécanisme.

➤ Pour l'étape de terminaison, nous n'avons donc tenu compte que des radicaux carbonés et chlorocarbonés, à savoir CH_3^\bullet et $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$. Leurs recombinaisons entraînent la formation d'un certain nombre de C_2 . Nous avons considéré que le complexe activé issu de l'association de deux radicaux pouvait se désactiver en donnant naissance non pas à une mais à deux molécules. Ainsi, la recombinaison de deux radicaux CH_3^\bullet conduit à la formation de C_2H_6 mais aussi à la formation de C_2H_4 et H_2 en une seule étape, la recombinaison des radicaux CH_3^\bullet et $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ conduit à la formation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, C_2H_4 et HCl . Enfin, la recombinaison de deux radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ conduit à la formation de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ et HCl .

Nous avons ajouté à ces recombinaisons les réactions suivantes :



Ces réactions entraînent la formation de deux nouveaux radicaux, à savoir $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ et $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2^\bullet$, que nous ne ferons exceptionnellement réagir qu'à partir du mécanisme secondaire pour conserver toute sa clarté au mécanisme primaire.

En revanche, nous n'avons pas pris en compte les recombinaisons de deux radicaux CH_3^\bullet conduisant à la formation des radicaux $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ et H^\bullet par la réaction :



les constantes cinétiques indiquant que cette voie était négligeable devant les autres recombinaisons de CH_3^\bullet avec lui-même.

II.4. Mécanisme secondaire

➤ Nous présentons d'abord les réactions d'amorçage. Bien que certainement négligeables, nous avons tenu à les conserver. Pour les composés chlorocarbonés, seule la rupture de la liaison C-Cl (la plus faible) a été envisagée. Pour les composés non chlorés, nous n'avons considéré que la rupture de la liaison C-C chez C_2H_6 et la dismutation de C_2H_4 . La rupture d'une liaison C-H chez quelque composé que ce soit n'a bien sûr pas été envisagée du fait de la solidité de cette liaison. Il en va de même pour H_2 et HCl dont nous négligerons l'amorçage.

➤ La lecture du mécanisme se poursuit par les métathèses systématiques des composés moléculaires primaires avec tous les radicaux déjà formés à ce stade. Ces produits primaires sont : HCl , H_2 , CH_4 , CH_2Cl_2 , C_2H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$, C_2H_4 et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ auxquels il convient d'ajouter les réactifs CH_3Cl et Cl_2 . Les radicaux qui participent à ces métathèses sont alors : CH_3^\bullet , Cl^\bullet , $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ et $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2^\bullet$. Les réactions de métathèses déjà écrites dans le mécanisme primaire ne sont bien sûr pas reprises dans le secondaire, ainsi que les réactions élémentaires du type :



avec $\text{Y} = \text{Cl}$ ou H .

Les radicaux issus des premières métathèses sont les suivants : CHCl_2^\bullet , H^\bullet , $\text{CH}_2\text{Cl-CHCl}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{-CHCl}^\bullet$, $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$, CHCl=CH^\bullet et $\text{CH}_2=\text{CCl}^\bullet$. Ils subissent tous à leur tour des métathèses avec les produits primaires ainsi qu'avec les réactifs. Cependant, nous avons restreint les métathèses de CHCl=CH^\bullet et $\text{CH}_2=\text{CCl}^\bullet$ à CH_3Cl , Cl_2 et HCl qui sont les composés les plus concentrés dans notre système réactif. Cette restriction est due au manque de données cinétiques les concernant.

➤ Nous considérons ensuite les additions des radicaux H^\bullet , Cl^\bullet , CH_3^\bullet et $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ sur la double liaison des éthyléniques C_2H_4 et $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$. Les additions de Cl^\bullet sont incluses dans les réactions réversibles de β -scissions. L'addition de Cl^\bullet sur le carbone en α (carbone chloré) de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ n'est pas envisagée car très peu favorable par rapport à l'addition du même radical sur le carbone en β . Les additions des autres radicaux du milieu réactionnel ne sont pas considérés comme jouant un rôle important dans notre mécanisme. La réaction :



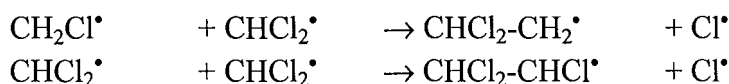
a été ajoutée à notre mécanisme car elle rend compte de la transformation directe d'un produit principal en un autre produit principal. Il s'agit d'une réaction d'addition suivie d'une réaction de β -scission, le tout en une seule étape. Elle a été notamment proposée par Bozzelli.

➤ Viennent alors les β -scissions qui sont envisagées sur tous les radicaux C_2 et C_3 du mécanisme secondaire. Les radicaux C_3 sont issus des additions présentées ci-dessus.

➤ Ces radicaux C_3 vont aussi subir des métathèses restreintes aux principales molécules du milieu réactionnel, à savoir CH_3Cl , Cl_2 et HCl .

➤ Le mécanisme secondaire se poursuit par les réactions de terminaison appelées aussi recombinaisons radicalaires. Les recombinaisons entre les radicaux CH_3^\bullet et $CHCl_2^\bullet$, CH_2Cl^\bullet et $CHCl_2^\bullet$ et $CHCl_2^\bullet$ avec lui-même ont toutes été incluses dans notre étude.

Deux réactions de pseudo recombinaison sont source de deux nouveaux radicaux C_2 :



Les radicaux $CHCl_2-CH_2^\bullet$ et $CHCl_2-CHCl^\bullet$ ne seront reconsidérés que dans le mécanisme tertiaire.

Les recombinaisons entre les radicaux C_1 et les radicaux C_2 suivants $C_2H_5^\bullet$, $C_2H_3^\bullet$, $CH_2Cl-CH_2^\bullet$, $CH_2Cl-CHCl^\bullet$, CH_3-CHCl^\bullet ont toutes été considérées.

Nous n'avons tenu compte dans la recombinaison des radicaux $C_2H_3^\bullet$ et $C_2H_5^\bullet$ entre eux, que de l'échange d'atome d'hydrogène mais non de la formation de C_4 . Cette dernière étape sera incluse dans la partie réservée à la chimie des C_4 , présentée après le mécanisme quaternaire.

En revanche, parmi les radicaux C_3 , seules les recombinaisons impliquant les radicaux $a-C_3H_5^\bullet$ et $a-C_3H_4Cl^\bullet$ (en concentration plus importantes car ils sont stabilisés par résonance) avec des radicaux C_1 ont été envisagées (formation de composés C_4). Ces réactions sont incluses dans le mécanisme tertiaire.

➤ Le mécanisme se termine par les réactions moléculaires de déshydrochloration ou de déchloration des produits chlorés C_2 formés dans le mécanisme primaire.

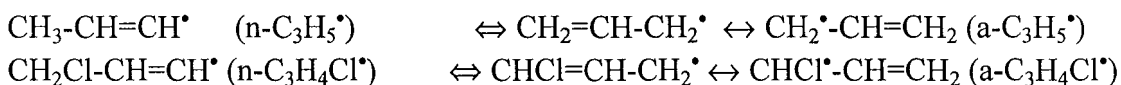
II.5. Mécanisme tertiaire

Le mécanisme tertiaire reste nettement moins complet que le secondaire. En particulier, nous ne tenons compte, vis-à-vis de la chimie des C₃ formés à l'étape précédente, que de leur déshydrochloration.

➤ Dans l'étape d'amorçage, nous n'avons pris en compte que les molécules C₁ et C₂ présentant la liaison faible C-Cl facile à rompre.

➤ Pour l'étape d'addition, nous n'avons considéré qu'une seule molécule receveuse, la molécule C₂H₂, qui se trouve être en grande quantité dans le milieu réactionnel. Les additions ont été limitées aux radicaux H•, Cl•, CH₃• et CH₂Cl•, ces deux derniers étant inclus dans la voie proposée par Benson pour la formation de C₄. En effet, l'addition des radicaux CH₃• et CH₂Cl• sur la triple liaison de l'acétylène conduit à la formation des radicaux CH₃-CH=CH• et CH₂Cl-CH=CH•.

➤ Comme nous l'avons rappelé dans le paragraphe I de ce chapitre consacré à la revue bibliographique, les radicaux CH₃-CH=CH• et CH₂Cl-CH=CH• (instables) subissent une isomérisation vers des radicaux stabilisés par résonance :



a-C₃H₅• est appelé radical allyle et a-C₃H₄Cl• est appelé radical chloroallyle.

➤ Les β-scissions portent sur les radicaux C₂ formés dans l'étape d'amorçage ou formés par métathèse, ainsi que sur les radicaux n-C₃H₅• et n-C₃H₄Cl•.

➤ Les produits secondaires C₁ et C₂ subissent tous des métathèses avec les radicaux H•, Cl•, CH₃•, CH₂Cl• et CHCl₂• sauf C₂H₂ dont la chimie est présentée dans le mécanisme « formation des C₄ ». Ne disposant pas de données suffisantes, les métathèses de CH₂Cl• et CHCl₂• sur les C₂ chlorés éthyléniques (CH₂=CCl₂, CHCl=CHCl et C₂HCl₃) n'ont pas été retenues. Nous n'avons tenu compte dans cette étape que d'un seul C₃, à savoir C₃H₆. En effet, les métathèses conduites sur le propène mènent surtout à la formation du radical allyle a-C₃H₅• dont le rôle dans la formation des C₄ a été rappelé ci-dessus.

➤ Les radicaux issus des précédentes métathèses réagissent à leur tour par des métathèses avec les espèces les plus concentrées, à savoir CH₃Cl, HCl et Cl₂. Ces radicaux sont : CCl₃•, CH₃-CCl₂•, CHCl₂-CH₂•, CHCl₂-CHCl•, CHCl₂-CCl₂•, CH₂Cl-CCl₂•, CHCl=CCl•, CCl₂=CH• et C₂Cl₃•. Certaines métathèses ne sont pas indiquées car la réaction inverse est mentionnée précédemment dans le mécanisme ; aussi, cette dernière est écrite avec une double flèche pour indiquer au logiciel de simulation son caractère réversible. Les métathèses des radicaux CH₃-CH=CH• et CH₂Cl-CH=CH• sont

envisagées car ils sont très réactifs. En revanche, les radicaux stabilisés par résonance α - $C_3H_5^\bullet$ et α - $C_3H_4Cl^\bullet$ disparaîtront par des réactions de recombinaison.

➤ Comme mentionné ci-dessus, les radicaux α - $C_3H_5^\bullet$ et α - $C_3H_4Cl^\bullet$ se recombinent avec CH_3^\bullet et CH_2Cl^\bullet pour former les C_4 , précurseurs de suies. Nous rappelons que notre milieu réactionnel est riche en radicaux CH_3^\bullet et CH_2Cl^\bullet . Les autres recombinaisons que nous considérons sont les réactions entre le radical CCl_3^\bullet et les radicaux CH_3^\bullet , CH_2Cl^\bullet , $CHCl_2^\bullet$ ainsi qu'avec lui-même.

➤ Les réactions moléculaires ne sont constituées que par des déshydrochlorations de molécules chlorées formées au mécanisme secondaire. En particulier, nous considérons les déshydrochlorations de tous les C_3 éthyléniques ou non.

➤ Nous terminons ce mécanisme par des réactions appelées « réactions d'addition suivies de β -scissions ». Elles sont intéressantes dans le sens où elles rendent compte de la transformation de C_2 éthyléniques ou acétyléniques en analogues, avec échange réciproque d'atomes très réactifs de chlore et d'hydrogène.

II.6. Mécanisme quaternaire et formation des composés C_4

➤ Le mécanisme quaternaire n'est constitué que de déshydrochloration de produits formés dans le mécanisme tertiaire. Ce dernier étant déjà très riche en réactions de déshydrochloration de composés C_3 chlorés, composés qui expérimentalement se présentent sous forme de traces, nous n'avons incorporé dans le mécanisme quaternaire que les réactions de déshydrochloration des composés $CH_2=CCl-CH_3$ et $CH_2=CCl-CH_2Cl$.

➤ Notre mécanisme se termine par une section concernant la formation de composés C_4 , comme C_4H_6 , C_4H_4 et C_4H_2 , C_4H_6 représentant le but-1,3-diène, C_4H_4 le but-1-ène-3-yne (vinylacétylène) et C_4H_2 le butadiyne (ou diacétylène).

Une première partie envisage la voie chlorée. Il s'agit comme nous l'avons vu dans le paragraphe I du chapitre 1, d'additions des radicaux CH_3^\bullet et CH_2Cl^\bullet sur la triple liaison de l'acétylène puis de recombinaisons de ces nouveaux radicaux avec les deux radicaux C_1 précités, suivie de déshydrochlorations successives. Cette voie conduit à la formation de C_4H_6 et C_4H_4 . On peut penser que l'addition de CH_2Cl^\bullet sur le chlorure d'acétylène C_2HCl suivie de la recombinaison du radical formé avec un autre radical CH_2Cl^\bullet conduiraient indirectement à la formation de C_4H_2 . Mais les paramètres cinétiques de ces processus ne sont pas disponibles dans la littérature.

Une seconde partie examine ce que l'on a appelé la voie non chlorée. Il s'agit tout simplement de la voie traditionnelle de formation des composés C_4 par addition de $C_2H_3^\bullet$ et C_2H^\bullet sur C_2H_2 et C_2H_4 . Cette voie fut discutée par Benson en 1984 mais ne rendait pas compte de la totalité de la consommation de C_2H_2 . Aussi, en 1989, il

proposa la voie décrite ci-dessus. L'addition de l'acétylène sur lui-même est aussi considérée. Le but de notre modèle n'étant pas de proposer un mécanisme exhaustif sur la formation de composés C₄, la voie non chlorée ne contient que les réactions classiques de synthèse de C₄H₆, C₄H₄ et C₄H₂. Pour ne pas surcharger cette dernière étape, les radicaux C₄H₃[•] et C₄H₅[•] n'apparaissent dans notre mécanisme que sous deux isomères :

Pour i-C₄H₃[•] : HC≡C-C[•]=CH₂ (stabilisé par résonance)

Pour n-C₄H₃[•] : HC≡C-CH=CH[•]

Pour i-C₄H₅[•] : H₂C=CH-C[•]=CH₂ (stabilisé par résonance)

Pour n-C₄H₅[•] : H₂C=CH-CH=CH[•]

III. Paramètres cinétiques

III.1. Origine des paramètres cinétiques

La grande majorité de nos paramètres cinétiques est issue des travaux explicités dans le paragraphe I de ce chapitre. Ainsi, les travaux de Kurtz, ceux de Benson, de Senkan et de l'équipe de Bozzelli restent pour nous une source précieuse concernant les valeurs numériques des constantes cinétiques. Nous avons également utilisé les données compilées par Tsang.

De manière plus ponctuelle, nous avons eu recours à la banque de données cinétiques proposée par le « National Institute of Standards and Technology » et réalisée par Mallard et al. (1998).

Nous sommes conscients que les paramètres cinétiques restent certainement l'écueil principal de toute modélisation, et notre modèle ne déroge pas à la règle. Il arrive par exemple que les paramètres cinétiques proposés par un auteur soient en totale contradiction avec ceux issus d'une autre publication. Ce cas de figure peut se rencontrer lorsque l'on cherche des données cinétiques sur certains amorçages ou autres réactions de β-scissions de radicaux C₂ et que l'on se réfère aux paramètres fournis par l'équipe de Bozzelli. En effet, cette équipe a mis au point un logiciel CHEMACT (Dean et al., 1991) d'estimation de constantes cinétiques de réactions d'amorçage, d'addition, de β-scission ou de terminaison, en tenant compte, dans leurs calculs, de l'influence de la pression. Basé sur la théorie Q.R.R.K., ce logiciel nous semble parfois surestimer cette influence et par conséquent, fournir des valeurs numériques de constantes cinétiques sous-estimées. Nous choisissons alors les paramètres cinétiques qui nous paraissent les plus raisonnables, en nous aidant des autres travaux disponibles dans la littérature.

III.2. Paramètres cinétiques non disponibles

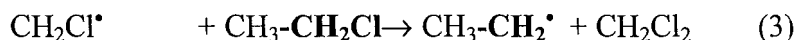
Si nous disposons en général des paramètres cinétiques concernant les principales réactions, il n'en est pas de même pour un grand nombre de réactions secondaires. Les systèmes C/H et C/H/O sont relativement bien pourvus en information cinétique jusqu'aux composés C₂ mais il n'en est pas de même pour le système C/H/Cl. En effet, les données cinétiques concernant la chimie des C₂ chlorés, comme celle des radicaux C₂ chlorés, sont quasi inexistantes. Aussi, nous avons eu recours, dans un grand

nombre de cas, à l'analogie cinétique et parfois aux relations entre paramètres cinétiques et thermodynamiques (lorsque nous disposons de ces données) afin d'estimer certains paramètres. Nous explicitons ci-dessous ces méthodes.

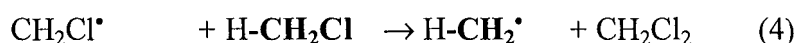
III.2.a. Analogies cinétiques

Pour estimer les paramètres cinétiques non disponibles dans la littérature, nous avons utilisé principalement le principe de l'analogie cinétique entre deux réactions de même type mettant en jeu des molécules aux structures similaires. Chaque analogie renvoie à une note explicative située en fin de mécanisme. Ces analogies concernent presque exclusivement les réactions de métathèse et quelques fois les réactions de déshydrochloration et de β -scission. En revanche, aucune analogie ne concerne les réactions d'amorçage et de terminaison. Nous détaillons ci-dessous leur principe.

Celui-ci est basé sur le rapprochement de structures chimiques similaires subissant le même type de réaction. Par exemple, dans le cas de la métathèse notée (3) entre $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, nous ne disposons pas dans la littérature des paramètres cinétiques concernant cette réaction :



Nous essayons alors de trouver une réaction similaire (dont les paramètres cinétiques sont connues) entre $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et un composé chloré de structure et d'environnement les plus proches à ceux de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, par exemple CH_3Cl et subissant la même réaction, à savoir une métathèse comprenant l'échange d'un atome de chlore. Cette échange correspond à la réaction (4) :

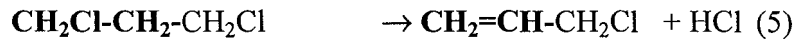


Par analogie, nous avons alors attribué à la réaction (3) les paramètres cinétiques de la réaction (4).

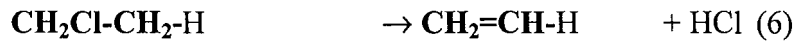
Dans l'exemple précédent, l'erreur est minime. Cependant, parfois, l'analogie reste relativement grossière. Ainsi, par manque de données, nous assimilons le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ au radical CH_3^\bullet et le radical CHCl_2^\bullet au radical CH_3^\bullet . Ces deux analogies sont osées du fait de l'absence de l'atome chlore sur le radical CH_3^\bullet . Il est clair que la réactivité des radicaux C_1 chlorés est moindre du fait de la stabilisation de l'électron célibataire présent sur l'atome de carbone par le ou les atomes de chlore.

Le principe d'analogie cinétique s'applique de la même manière pour les réactions de déshydrochloration et de β -scission. Les exemples suivants permettront au lecteur de bien situer l'application de ce principe à ces deux types de réaction.

Exemple d'analogie concernant une déshydrochloration : nous ne connaissons pas les paramètres cinétiques de la réaction suivante :

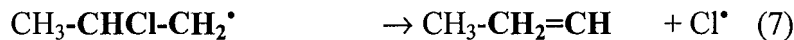


En revanche, nous connaissons ceux de la déshydrochloration de $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_3$:

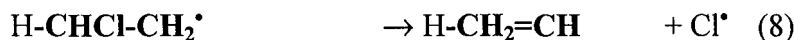


Ces deux molécules présentent une structure chimique suffisamment proche pour que l'on puisse attribuer à la réaction (5) les paramètres de la réaction (6). Nous supposons que l'influence du groupe $\text{CH}_2\text{Cl-}$ est la même que celle de l'atome d'hydrogène sur la déshydrochloration.

Exemple d'analogie concernant une β -scission : nous ne connaissons pas les paramètres cinétiques de la réaction suivante :



En revanche, nous connaissons ceux de la β -scission subie par $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2^\bullet$:

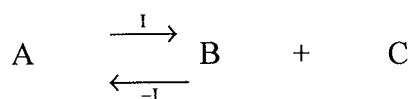


Comme précédemment, les deux radicaux présentant une structure chimique relativement proche et subissant le même type de réaction, nous avons attribué à la réaction (7) les paramètres de la réaction (8).

III.2.b. Relations entre paramètres cinétiques et données thermodynamiques

Dans certains cas, lorsque nous disposons des paramètres cinétiques des réactions inverses, nous pouvons en déduire les paramètres cinétiques des réactions directes en utilisant les données thermodynamiques disponibles. En effet, il existe des relations mathématiques entre les paramètres cinétiques de deux processus élémentaires inverses l'un de l'autre notés (I) et (-I) et les données thermodynamiques de la réaction considérée dans le sens (I)

Considérons la réaction suivante :



A l'équilibre, les vitesses des deux processus élémentaires inverses l'un de l'autre sont égales :

$$k_{\text{I}}[\text{A}_{\text{éq}}] = k_{-\text{I}}[\text{B}_{\text{éq}}][\text{C}_{\text{éq}}]$$

Soit :

$$\frac{[B_{\text{éq}}][C_{\text{éq}}]}{[A_{\text{éq}}]} = \frac{k_I}{k_{-I}}$$

avec $[X_{\text{éq}}]$: concentration de X à équilibre thermodynamique
 k_I et k_{-I} : constantes cinétiques des processus élémentaires (I) et (-I)

on suppose que les constantes cinétiques suivent la loi d'Arrhenius. Elles s'écrivent alors de la manière suivante :

$$k_I = A_I \exp\left(\frac{-E_I}{RT}\right) \text{ et } k_{-I} = A_{-I} \exp\left(\frac{-E_{-I}}{RT}\right)$$

avec A_I et A_{-I} : facteurs pré-exponentiels des processus (I) et (-I)
 E_I et E_{-I} : énergies d'activation des processus (I) et (-I)

En phase gazeuse, la constante d'équilibre K_I s'écrit :

$$K_I = \frac{\frac{p_B}{p_0} \frac{p_C}{p_0}}{\frac{p_A}{p_0}} = \frac{[B_{\text{éq}}][C_{\text{éq}}]}{[A_{\text{éq}}]} \times \left(\frac{RT}{p_0}\right)$$

avec p_x : pression partielle du composé x
 p_0 : pression de référence fixée à 1 bar

On a donc :

$$K_I = \frac{k_I}{k_{-I}} \times \left(\frac{RT}{p_0}\right)$$

Dans notre cas, la variation du nombre de moles Δn de la réaction dans le sens (I) est de une, mais dans le cas général, l'expression précédente s'écrit :

$$K_I = \frac{k_I}{k_{-I}} \times \left(\frac{RT}{p_0}\right)^{\Delta n}$$

A partir de cette expression et des relations thermodynamiques traditionnelles, il est possible de déduire les équations suivantes (par exemple, Scacchi et al., 1996) :

$$E_1 - E_{-1} = \Delta_r U_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T) - \Delta n RT$$

et

$$\ln \frac{A_1}{A_{-1}} = \frac{\Delta_r S_1^\circ(T)}{R} - \Delta n \left[1 + \ln \left(\frac{R_1 T c_0}{p_0} \right) \right]$$

avec $R_1 : 0,08314 \text{ bar.l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$R : 8,314 \text{ Pa.M}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$c_0 : 1 \text{ mol.l}^{-1}$

Ainsi, en utilisant ces deux relations mathématiques, il nous a été possible de calculer les paramètres cinétiques d'une quinzaine de réactions, toutes des métathèses ($\Delta n=0$).

III.2.c. Données thermodynamiques

L'estimation de paramètres cinétiques à l'aide des relations thermo-cinétiques vues dans le paragraphe précédent, nécessite entre autres la connaissance de $\Delta_r H_1^\circ(T)$ et de $\Delta_r S_1^\circ(T)$. Nous les calculerons à la température de notre point de fonctionnement, c'est-à-dire 950 °C (1223 K). C'est en effet à cette température que l'accord entre expérience et modélisation doit être le meilleur. Même si, lors de l'étude de l'influence de la température, celle-ci peut être éloignée de 950 °C, il faut savoir que les valeurs numériques de $\Delta_r H_1^\circ(T)$ et de $\Delta_r S_1^\circ(T)$ varient très peu avec la température.

Pour calculer $\Delta_r H_1^\circ(950^\circ\text{C})$ et $\Delta_r S_1^\circ(950^\circ\text{C})$, nous avons principalement utilisé le logiciel THERGAS développé au D.C.P.R. (Muller et al., 1995). Ce logiciel est basé sur les méthodes de contribution de groupes proposées par Benson (1976) ou Yoneda (1979). Il permet, entre autres, de calculer $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$ d'une réaction à toute température comprise entre 298 K et 5000 K.

Cependant, le logiciel THERGAS peut ne pas réussir à calculer ces données thermodynamiques (cas du radical $\text{CH}_2\text{Cl-CHCl}^\bullet$). Aussi, dans ce cas, nous avons calculé directement $\Delta_r H_1^\circ(950^\circ\text{C})$ et $\Delta_r S_1^\circ(950^\circ\text{C})$ à l'aide des relations thermodynamiques classiques.

Nous traitons en annexe 7 l'exemple du calcul des paramètres cinétiques de la réaction :



L'évaluation de $\Delta_r H_1^\circ(950^\circ\text{C})$ et $\Delta_r S_1^\circ(950^\circ\text{C})$ y est faite de deux manières, d'une part, par calcul direct à l'aide de relations thermodynamiques, d'autre part à l'aide du logiciel THERGAS.

IV. Premières simulations et validation du mécanisme

IV.1. Logiciel de simulation CHEMKIN II

► La simulation des réactions chimiques dans différents types de réacteurs est effectuée au moyen des programmes contenus dans la bibliothèque du logiciel CHEMKIN II (Kee et al., 1993). Ce logiciel a été élaboré aux U.S.A. par Sandia National Laboratories. Nous utilisons la deuxième version apparue en 1993 et écrite en FORTRAN 77.

La figure n° 1 illustre les liens entre les différents fichiers nécessaires pour mener à bien un calcul de simulation. Un interpréteur lit tout d'abord la description symbolique d'un mécanisme réactionnel et extrait les données thermodynamiques pour chaque espèce impliquée et les données cinétiques de chaque réaction. La sortie primaire de l'interpréteur est un fichier binaire appelé fichier de liens. Celui-ci contient toutes les informations requises concernant la description des éléments, des espèces et du mécanisme réactionnel. L'utilisateur dispose à ce niveau de différents sous-programmes pour traiter son problème, chaque modèle étant géré par des équations qui lui sont propres :

- réacteur fermé
- réacteur parfaitement agité
- réacteur piston
- flamme laminaire prémélangée
- tube à onde de choc

Le logiciel CHEMKIN II n'est en fait qu'un programme de résolution d'équations qui permet, à partir du mécanisme d'une réaction chimique donné par l'utilisateur, de résoudre les équations de conservation des espèces et de l'énergie pour différents types de réacteurs.

Dans le cadre de notre travail, nous n'avons utilisé que le programme concernant la modélisation du réacteur piston. En effet, la géométrie de notre réacteur, à savoir une géométrie annulaire, fait de lui un réacteur traversé par un écoulement proche du type piston.

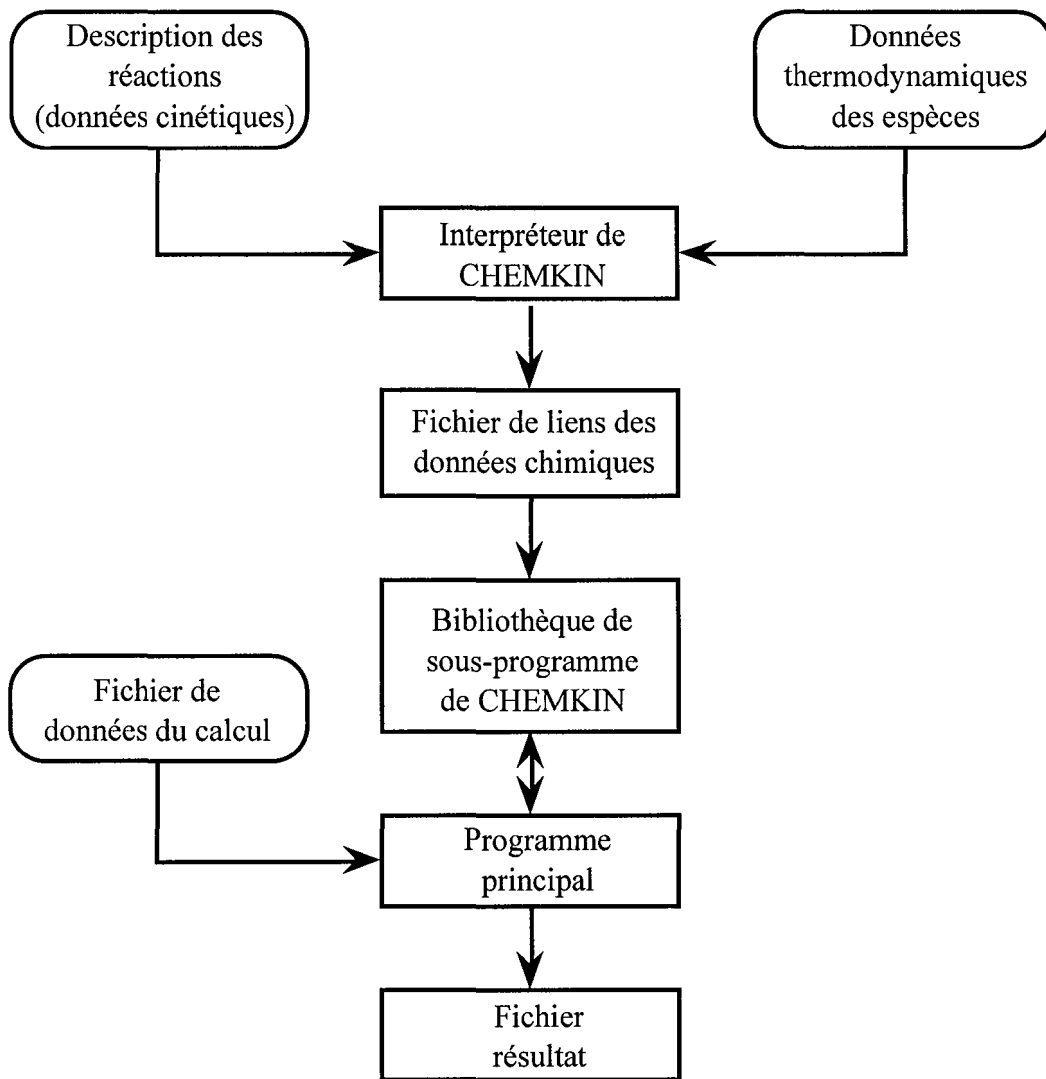


Figure n° 1 :représentation simplifiée des relations entre les programmes et les fichiers utilisés par le logiciel CHEMKIN II.

La modélisation d'un réacteur piston est assimilée à celle d'une cascade de réacteurs parfaitement agités, de temps de passage identiques, et dont la somme des temps de passage égale celui du réacteur piston. Les concentrations des différentes espèces participant au mécanisme et calculées en sortie d'un réacteur n sont réintroduites en entrée du réacteur $n + 1$ en tant que composition initiale du mélange gazeux pour ce réacteur. Le nombre de réacteurs utilisés est déterminé à partir des simulations, lorsqu'un maillage plus fin n'apporte plus de changement significatif aux résultats numériques. Dans notre cas, les premières simulations ont montré qu'une cascade de 20 réacteurs parfaitement agités suffisait à modéliser notre réacteur piston.

➤ Outre la modélisation des réacteurs, le logiciel CHEMKIN offre deux moyens d'analyse des résultats des simulations : les analyses de sensibilité et de vitesses.

- *Analyse de sensibilité* : celle-ci permet d'étudier l'influence de la modification d'un paramètre du modèle sur les résultats des simulations. CHEMKIN peut calculer les sensibilités des fractions molaires X_j des espèces j par rapport aux variations de la valeur de la constante de vitesse k_i de la réaction i . CHEMKIN peut également calculer

la sensibilité des fractions molaires X_j des espèces j par rapport à la variation de la température. Le coefficient de sensibilité $\alpha_{j,i}$ d'une espèce j par rapport à une réaction i est défini par :

$$\alpha_{j,i} = \frac{\partial \ln X_j}{\partial \ln k_i} = \frac{k_i}{X_j} \left(\frac{\partial X_j}{\partial k_i} \right)$$

Cette analyse permet de déceler les réactions qui ont un effet cinétique notable, quelle que soit leur importance en termes de flux. Le signe du coefficient est positif lorsqu'une augmentation de la constante de vitesse induit celle de la fraction molaire de l'espèce considérée, et négatif dans le cas contraire.

- *Analyse des flux* : le programme calcule également les flux de production et de consommation des différentes espèces. Les principales réactions qui forment et qui consomment chaque espèce chimique sont extraites du mécanisme. La vitesse nette de chaque processus est indiquée, ainsi que sa contribution relative parmi l'ensemble des réactions de production ou de consommation de l'espèce considérée. Cette analyse permet de construire les schémas réactionnels d'espèces chimiques choisies en déterminant leurs voies principales de formation ou de disparition. Elle est complémentaire de l'analyse de sensibilité, dans la mesure où un processus dit « facile » peut engendrer un flux important sans malgré tout jouer le rôle d'un facteur déterminant.

➤ Le logiciel CHEMKIN nécessite donc un fichier de données de calcul intégrant les conditions de la simulation : type de modélisation (isotherme ou adiabatique), profil de température, temps de passage, etc.... Dans notre cas, la modélisation de notre système réactionnel est effectuée en utilisant une cascade de 20 réacteurs parfaitement agités, en mode isotherme (en général, 1223 K). Nous indiquons aussi la composition en fraction molaire de notre système réactif ainsi qu'une estimation des résultats (en général, cette estimation reprend la composition de départ mais elle doit être néanmoins spécifiée). Accessoirement, nous pouvons lui demander d'effectuer une analyse de sensibilité et/ou une analyse des flux. L'autre partie des informations est fournie par un fichier contenant le mécanisme réactionnel, la liste de toutes les espèces présentes dans le mécanisme ainsi que les données thermodynamiques s'y rattachant. Ces données thermodynamiques (les capacités calorifiques, les enthalpies de formation et les entropies absolues) sont soit issues des tables de JANAF (1971), soit calculées par le logiciel THERGAS. Selon le formalisme de CHEMKIN, les données thermodynamiques sont stockées sous forme de 14 coefficients polynomiaux (Gordon et Mc Bride, 1971). Les sept premiers coefficients sont destinés à l'évaluation de ces données pour des températures comprises entre 1000 K et 5000 K, les sept suivants pour des températures comprises entre 300 K et 1000 K.

Ces données thermodynamiques sont nécessaires pour effectuer des simulations de la réaction dans des conditions adiabatiques, ce qui n'est pas notre cas. Elles sont également indispensables lors de simulations de la réaction dans des conditions isothermes si l'on souhaite que CHEMKIN calcule les paramètres cinétiques inverses de réactions élémentaires écrites dans le sens direct avec le signe « = ». Ce signe commande au logiciel de prendre en compte la réaction inverse et d'effectuer le calcul de ces paramètres (en général, non disponibles dans la littérature) en utilisant les

paramètres cinétiques de la réaction directe et les données thermodynamiques s'y rattachant.

Le réacteur piston étant simulé par une cascade de 20 réacteurs parfaitement agités, le fichier résultat présente les fractions molaires calculées de toutes les molécules et de tous les radicaux pris en compte dans notre mécanisme en sortie de chaque réacteur parfaitement agité. Cela nous permettra en outre d'observer l'évolution de la composition du milieu réactionnel le long de notre réacteur piston modèle, c'est-à-dire le long de la cascade des 20 Réacteurs Parfaitement Agités (R.P.A.).

IV.2. Validation de notre mécanisme

IV.2.a. Simulation de la réaction

Nous avons choisi de modéliser les résultats expérimentaux obtenus avec le réacteur n° 1. Ce réacteur est en effet celui avec lequel nous avons le plus travaillé. Le point de fonctionnement étudié correspond aux conditions expérimentales déjà définies dans les chapitres précédents, à savoir une température de 950 °C, un taux de dichlore de 15 %, un temps de passage de 10 ms et une dilution égale à 9. Avec le réacteur n° 1, autour de ce point de fonctionnement, nous avons exploré expérimentalement les domaines suivants : température [600 °C – 1100 °C], taux de dichlore [0 % – 50 %], temps de passage [10 ms – 30 ms] et dilution [5 – 9] (voir chapitre 3). Pour valider notre modèle, nous l'avons donc confronté non seulement à notre point de fonctionnement mais aussi aux différents domaines explorés.

Remarque : comme mentionnée dans le précédent paragraphe, notre réacteur piston a été modélisé à l'aide d'une cascade de réacteurs parfaitement agités présentant une même température. Or, lors de l'exposé des méthodes expérimentales, nous avons constaté que le profil de température n'est pas complètement isotherme. L'évaluation du profil exact n'est pas simple non plus comme nous l'avons expliqué dans le chapitre 2. Aussi, pour les simulations, la température sera considérée comme constante tout le long de la cascade des 20 réacteurs parfaitement agités, et égale à la température de consigne des régulateurs thermiques relatifs aux résistances électriques chauffant le réacteur. Nous restons parfaitement conscient du fait que ce profil de température reste abusivement idéalisé.

La première étape a consisté à observer ce que prédisait le modèle en termes de conversion et de pressions partielles pour les conditions expérimentales de notre point de fonctionnement sans aucun ajustement cinétique du mécanisme. Le mécanisme utilisé est alors celui présenté en annexe 6, utilisant les paramètres cinétiques de la littérature. Les tableaux n° 2 et n° 3 présentent ces premiers résultats et les confrontent à l'expérience.

	Expérience	Modèle sans aucun ajustement
Conversion de CH ₃ Cl	29 %	24,2 %

Tableau n° 2 : comparaison des conversions expérimentale et simulée ($T = 950$ °C, $\sigma = 15$ %, $\tau = 10$ ms et $\delta = 9$).

Produits dosés expérimentalement	Pressions partielles (Torr)	
	Expérience	Modèle sans aucun ajustement
C ₂ H ₃ Cl	2,53	1,83
CH ₂ Cl ₂	7,79	7,65
CH ₄	0,81	1,24
C ₂ H ₄	0,55	1,10
C ₂ H ₂	1,34	0,42
C ₄	0,14	0,0022
CH ₂ =CCl ₂	0,2	0,081
CHCl=CHCl	0,75	0,28
C ₂ HCl ₃	0,12	0,028

Tableau n° 3 : comparaison des pressions partielles expérimentales et simulées des produits de la réaction ($T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

On constate que la conversion est sous-évaluée. Néanmoins, les ordres de grandeur de tous les produits dosés sont corrects à l'exception de celui relatif aux composés en C₄ (C₄H₂, C₄H₄ et C₄H₆). Tous les produits que nous avons classés dans le paragraphe III du chapitre 2 comme majeurs, sont confirmés par la modélisation. Le modèle précise de plus que le chlorure d'acétylène devrait être un produit majeur (seul produit majeur que nous n'avons pas pu doser expérimentalement). Le modèle nous propose en outre trois autres produits moléculaires non négligeables, à savoir le chloroforme, le tétrachlorure de méthyle et le 1,2-dichloroéthane. Le tableau n° 4 présente ci-dessous les quantités simulées de ces trois produits en sortie de réacteur.

Composés	Pressions partielles calculées (Torr)
CHCl ₃	0,50
CCl ₄	0,06
CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	0,01

Tableau n° 4 : pressions partielles de trois composés non négligeables proposés par notre modèle.

Au point de fonctionnement, le modèle estime que le chloroforme est un produit non négligeable. Or, par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse, nous n'avons pas réussi à détecter sa présence en sortie du réacteur.

Ces premières constatations nous conduisent à conclure que le mécanisme proposé est tout à fait compatible avec nos résultats expérimentaux pour ce point de fonctionnement mais qu'il nécessite un certain nombre d'ajustements.

IV.2.b. Ajustements

A notre avis, au vu des incertitudes majeures subsistant sur le profil de température, les résultats de la simulation du point de fonctionnement expérimental présentés dans les tableaux n° 2 et n° 3 sont *très satisfaisants*. Néanmoins, si la comparaison expérience / simulation reste correcte lorsque l'on fait varier le taux de dichlore, le temps de passage ou la dilution, il n'en est pas de même lorsque la température entre en jeu. Afin de mieux rendre compte de l'influence de la température quand elle varie de 600 °C à 1100 °C et d'améliorer la distribution des produits lorsque l'on simule notre point de fonctionnement, nous avons effectué quelques ajustements de notre modèle, ajustements que nous précisons ci-dessous.

➤ Notre première préoccupation reste la conversion. L'analyse de sensibilité confirme le fait que la première réaction de notre mécanisme, à savoir l'amorçage de la molécule de dichlore, joue un rôle non négligeable dans la conversion du chlorure de méthyle, surtout à basse température. La réaction bimoléculaire suivante :



est une réaction homogène en phase gazeuse dont les caractéristiques sont parfaitement définies et compilées (Baulch et al., 1981). Cependant, Amorebieta et Colussi (1985) ont montré que la dissociation de la molécule de dichlore au contact d'un film de carbone se fait de manière beaucoup plus rapide que la dissociation homogène, en particulier à basse température. On peut supposer que l'amorçage hétérogène de quelque molécule que ce soit, et à juste titre celui subi par la molécule du dichlore, peut jouer un rôle non négligeable à cause de la configuration de notre réacteur du fait que ce dernier présente un rapport élevé surface / volume de 40 cm⁻¹ (surface de 71,6 cm², volume de 1,8 cm³). De plus, les parois de notre réacteur se recouvrent dès les premières manipulations d'un film de carbone de natures chimique et cristallographique mal définies. Amorebieta et Colussi ont alors proposé une constante d'amorçage unimoléculaire du dichlore ramenée à l'unité de surface. Malheureusement, cette constante est propre au film de carbone recouvrant la surface de leur réacteur et ne peut être que difficilement transposable à notre configuration. Néanmoins, l'étude d'Amorebieta et Colussi est intéressante dans le sens où elle confirme la réalité et la rapidité d'un amorçage hétérogène, en particulier à basse température.

La simulation de la réaction effectuée à **1100 °C sans ajustement** (taux de dichlore de 15 %, temps de passage de 10 ms et dilution de 9) donne une conversion de **82 %** pour une conversion expérimentale de **72,8 %** (résultat satisfaisant).

La simulation de la réaction effectuée à **600 °C sans ajustement** (taux de dichlore de 15 %, temps de passage de 10 ms et dilution de 9) donne une conversion de **0,1 %** alors que la conversion expérimentale est de **17,3 %**.

Ces résultats confirment les observations d'Amorebieta et Colussi, à savoir qu'il ne faut pas uniquement considérer l'amorçage en phase homogène de la molécule de dichlore lors de la construction du modèle, en particulier à basse température. Il faut augmenter fortement la conversion simulée à 600 °C tout en ne modifiant quasiment pas la conversion simulée à 1100 °C. Il est donc nécessaire d'ajouter à notre mécanisme un processus élémentaire traduisant l'amorçage hétérogène subi par la molécule de

dichlore dont la constante cinétique présente une faible énergie d'activation. Malheureusement, nous ne disposons pas dans la littérature de données suffisamment précises concernant l'amorçage hétérogène de la molécule de dichlore. Aussi, pour rendre compte de nos résultats expérimentaux et après divers essais, nous avons remplacé la réaction d'amorçage homogène bimoléculaire subie par la molécule de dichlore par une réaction élémentaire d'amorçage unimoléculaire traduisant l'amorçage hétérogène de la molécule de dichlore à la paroi et dont la constante de vitesse est fixée à 87 s^{-1} quelle que soit la température. Cette valeur de 87 s^{-1} permet d'augmenter la conversion de **0,1 %** à **16,3 %** à la température de 600 °C et est en même temps très proche de la valeur numérique de la constante homogène calculée à 1100 °C , au facteur $[M]$ près. Ainsi, l'insertion de cette constante dans le mécanisme ne modifiera pas trop la conversion simulée du chlorure de méthyle à 1100 °C .

La constante proposée par Amorebieta et Colussi était rapportée à l'unité de surface. Cette constante, rapporté à la surface de notre réacteur ($71,6 \text{ cm}^2$), a été tout de même introduite dans notre mécanisme mais ne permettait à la conversion que d'atteindre 5 %.

Aussi, nous avons décidé de garder notre constante d'amorçage unimoléculaire de 87 s^{-1} bien que ce formalisme ne reste dans ce cas qu'une simple expression mathématique ayant peu de rapport avec les expressions classiques d'Arrhenius et les significations physico-chimique dont elles découlent.

Bien que l'incorporation d'une constante hétérogène et unimoléculaire de la molécule de dichlore permette d'augmenter fortement la conversion à 600 °C , il n'en est pas de même pour la conversion à 950 °C . Aussi, nous avons multiplié par 10 le facteur pré-exponentiel de la constante k_{∞} de l'amorçage de la molécule de chlorure de méthyle. Cette modification permet d'augmenter un peu la conversion et peut se justifier en la considérant comme la prise en compte de la part d'hétérogénéité de cet amorçage.

Remarque : si l'amorçage de la molécule de chlorure de méthyle et surtout celui de la molécule de dichlore ont une composante hétérogène assez déterminante à basse température, il est certain que les produits formés peuvent à leur tour subir des amorçages hétérogènes. Néanmoins, ces amorçages ne semblent avoir une grande influence qu'à basse température, vers 600 °C et 700 °C . De plus, l'influence du taux de dichlore, du temps de passage et de la dilution n'ont été étudiés qu'à la température de 950 °C . Aussi, en regard de phénomènes hétérogènes moins marqués à 950 °C qu'à 600 °C , nous n'avons pas modifié les constantes cinétiques des amorçages des différents produits.

Les tableaux n° 5 et n° 6 présentent ci-dessous les résultats de simulation obtenus après modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et les compare aux résultats expérimentaux ainsi qu'aux premières simulations effectuées sans ajustement du modèle pour une température de 600 °C .

	Expérience	Modèle sans aucun ajustement	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs
Conversion de CH_3Cl	17,3 %	0,1 %	18,1 %

Tableau n° 5 : comparaison des conversions expérimentale et simulée ($T = 600 \text{ °C}$, $\sigma = 15 \%$, $\tau = 10 \text{ ms}$ et $\delta = 9$).

Produits dosés expérimentalement	Pressions partielles		
	Expérience	Modèle sans aucun ajustement	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs
C ₂ H ₃ Cl	0,57	0	1,17
CH ₂ Cl ₂	11,50	0,075	8,10
CH ₄	0	0	0,12
C ₂ H ₄	0,03	0	0,61
C ₂ H ₂	0	0	0,01
C ₄	0	0	0
CH ₂ =CCl ₂	0,01	0	0,05
CHCl=CHCl	0,22	0	0,18
C ₂ HCl ₃	0,09	0	0.01

Tableau n° 6 : comparaison des pressions partielles expérimentales et simulées des produits de la réaction ($T = 600\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

On constate sans ambiguïté que l'ajustement effectué permet au modèle de se rapprocher nettement des résultats expérimentaux. Les ordres de grandeur sont respectés. En particulier, le modèle prédit bien que l'éthylène est le produit hydrocarboné non chloré formé majoritairement par rapport au méthane ou à l'acétylène. Néanmoins, notre modèle envisage une trop forte production de méthane, d'éthylène et de chlorure de vinyle et sous-estime la formation du dichlorométhane. Il est à noter que toutes les modifications apportées à notre modèle dans le but d'augmenter la formation de dichlorométhane sont restées infructueuses. Aussi, l'ordre de grandeur restant excellent, nous n'avons pas poursuivi plus loin nos modifications en vue d'ajuster les quantités formées expérimentales et simulées de dichlorométhane.

Les tableaux n° 7 et n° 8 présentent ci-dessous les résultats de simulation obtenus après modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et les comparent aux résultats expérimentaux ainsi qu'aux premières simulations effectuées sans ajustement du modèle pour une température de 950 °C.

	Expérience	Modèle sans aucun ajustement	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs
Conversion de CH ₃ Cl	29 %	24,2 %	29 %

Tableau n° 7 : comparaison des conversions expérimentale et simulée ($T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

Produits dosés expérimentalement	Pressions partielles		
	Expérience	Modèle sans aucun ajustement	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs
C ₂ H ₃ Cl	2,53	1,83	2,49
CH ₂ Cl ₂	7,79	7,65	6,50
CH ₄	0,81	1,24	1,82
C ₂ H ₄	0,55	1,10	1,49
C ₂ H ₂	1,34	0,42	0,83
C ₄	0,14	0,0022	0,0061
CH ₂ =CCl ₂	0,2	0,081	0,11
CHCl=CHCl	0,75	0,28	0,38
C ₂ HCl ₃	0,12	0,026	0,039

Tableau n° 8 : comparaison des pressions partielles expérimentales et simulées des produits de la réaction ($T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 15 \%$, $\tau = 10 \text{ ms}$ et $\delta = 9$).

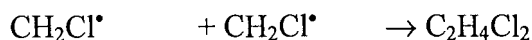
► En modifiant les amorçages des deux réactifs, nous avons pu améliorer la conversion à basse température, sans trop l'augmenter à haute température. Néanmoins, les résultats exposés dans le tableau n° 8 ci-dessus mettent en évidence quelques points litigieux. Le modèle prédit une trop grande formation de méthane, d'éthylène et sous estime grandement la formation de l'acétylène et des composés C₄ qui en découlent. Les analyses de sensibilité et de flux effectuées sur notre mécanisme semblent indiquer que la réaction suivante est responsable de l'excès de formation de l'éthylène :



Cette réaction engendre un flux important d'éthylène mais elle est peu sensible aux changements de ses paramètres cinétiques. Aussi, nous avons considéré la réaction responsable de la formation des radicaux CH₂Cl-CH₂• :



Les paramètres cinétiques des différentes recombinaisons possibles des radicaux CH₂Cl• avec eux-mêmes ont été calculés d'une part par Senkan et d'autre part par Bozzelli. Les résultats numériques sont assez proches mais dans le cadre de notre réaction, il semble que la pseudo-termination (9) soit trop importante par rapport aux recombinaisons suivantes :



Aussi, nous avons divisé le facteur pré-exponentiel de la réaction (9) par 10. L'incidence de cette modification sur la conversion du chlorure de méthyle et sur les pressions partielles des différents produits est présentée tableaux n° 9 et n° 10.

	Expérience	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et de la constante de la réaction (9)
Conversion de CH ₃ Cl	29 %	29 %	26,2 %

Tableau n° 9 : comparaison des conversions expérimentale et simulée ($T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

Produits dosés expérimentalement	Pressions partielles		
	Expérience	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et de la constante de la réaction (9)
C ₂ H ₃ Cl	2,53	2,49	2,60
CH ₂ Cl ₂	7,79	6,50	6,80
CH ₄	0,81	1,82	1,79
C ₂ H ₄	0,55	1,49	0,65
C ₂ H ₂	1,34	0,83	0,55
C ₄	0,14	0,0061	0,0045
CH ₂ =CCl ₂	0,2	0,11	0,11
CHCl=CHCl	0,75	0,38	0,36
C ₂ HCl ₃	0,12	0,039	0,035

Tableau n° 10 : comparaison des pressions partielles expérimentales et simulées des produits de la réaction ($T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

On constate que la division par 10 du facteur pré-exponentiel de la réaction (9) entraîne une nette diminution de la formation d'éthylène et favorise la formation de chlorure de vinyle. Malheureusement, cette modification entraîne aussi une baisse sensible de la conversion et de la formation d'acétylène.

➤ Néanmoins, à ce stade de notre étude, nous avons vérifié que le modèle simulait correctement l'expérience lorsque l'on fait varier le taux de dichlore, le temps de passage et la dilution. Il s'avère donc que le modèle soutient la comparaison mais qu'en absence de dichlore, il prévoit une formation anormale de dichlorométhane.

Les analyses de sensibilité et de flux effectuées sur notre mécanisme semblent indiquer que la réaction (10) est responsable en l'absence de dichlore de la totalité de la formation du dichlorométhane :



Nous avons calculé manuellement les paramètres cinétiques de cette réaction à l'aide des données thermodynamiques et des paramètres cinétiques de la réaction inverse. Nous avons estimé que la **division par 3 du facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse relative à la réaction (10)** représentait un bon compromis entre d'une part, l'atténuation de la formation de dichlorométhane pour un taux de dichlore de 0 % et d'autre part, la volonté de conserver une conversion raisonnable lorsque le taux de dichlore est de 15 %.

Les tableaux n° 11 et n° 12 présentent ci-dessous les résultats de simulation obtenus pour les conditions expérimentales suivantes : $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 0 \%$, $\tau = 10 \text{ ms}$ et $\delta = 9$ avec ou non modification de la constante de vitesse de la réaction (10) et leur comparaison avec les résultats expérimentaux correspondants.

	Expérience	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et de la constante de la réaction (9)	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9) et (10)
Conversion de CH_3Cl	4,43 %	8,9 %	7,5 %

Tableau n° 11 : comparaison des conversions expérimentale et simulée ($T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 0 \%$, $\tau = 10 \text{ ms}$ et $\delta = 9$).

Produits dosés expérimentalement	Pressions partielles		
	Expérience	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et de la constante de la réaction (9)	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9) et (10)
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	0,68	0,61	0,74
CH_2Cl_2	0,05	0,86	0,33
CH_4	0,85	1,38	1,10
C_2H_4	0,36	1,15	0,98
C_2H_2	0,23	0,12	0,12
C_4	0	0	0
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	0	0	0
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	0	0	0
C_2HCl_3	0	0	0

Tableau n° 12 : comparaison des pressions partielles expérimentales et simulées des produits de la réaction ($T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 0 \%$, $\tau = 10 \text{ ms}$ et $\delta = 9$).

L'ajustement de la constante de vitesse relative à la réaction (10) reste très satisfaisant. Non seulement, la conversion se rapproche de celle observée expérimentalement, mais de plus, la quantité prédite de dichlorométhane est sévèrement diminuée et les quantités des autres produits prévues par le modèle se rapprochent elles aussi de celles observées expérimentalement.

Les tableaux n° 13 et n° 14 présentent ci-dessous l'influence de la modification du facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse relative à la réaction (10) pour les conditions expérimentales suivantes : $T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$.

	Expérience	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et de la constante de la réaction (9)	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9) et (10)
Conversion de CH_3Cl	29 %	26,2 %	24,3 %

Tableau n° 13 : comparaison des conversions expérimentale et simulée ($T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

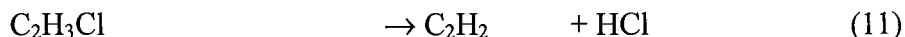
Produits dosés expérimentalement	Pressions partielles		
	Expérience	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et de la constante de la réaction (9)	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9) et (10)
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	2,53	2,60	2,72
CH_2Cl_2	7,79	6,80	6,20
CH_4	0,81	1,79	1,2
C_2H_4	0,55	0,65	0,49
C_2H_2	1,34	0,55	0,53
C_4	0,14	0,0045	0,0037
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	0,2	0,11	0,10
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	0,75	0,36	0,34
C_2HCl_3	0,12	0,035	0,034

Tableau n° 4 : comparaison des pressions partielles expérimentales et simulées des produits de la réaction ($T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

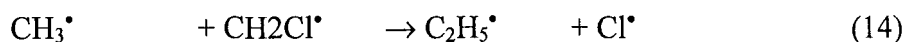
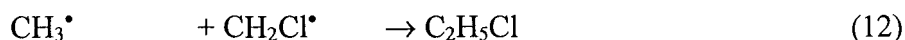
Si la modification des paramètres cinétiques relatifs à la réaction (10) entraîne bien sûr une baisse de la formation de dichlorométhane prédite par notre modèle, l'ordre de grandeur reste tout à fait acceptable. De plus, la réaction (10) engendrant la formation de radicaux méthyles, cet ajustement permet de diminuer très nettement la quantité de méthane formé. Le point négatif reste la baisse de la conversion de près de deux points.

Cette conséquence n'est pas surprenante dans le sens où nous verrons plus loin dans cette partie que le radical chlorométhyle $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ est non seulement, l'un des radicaux clés de notre mécanisme mais qu'il est de plus le plus abondant.

➤ La lecture des résultats précédents de simulations souligne le fait que l'acétylène et les composés éthyléniques di- et trichlorés sont un peu sous-estimés par le modèle. Pour augmenter la formation de l'acétylène, nous avons diminué de 3 kcal/mol l'énergie d'activation de la réaction (11) :



En divisant par 2 les facteurs pré-exponentiels des 4 réactions (12), (13), (14) et (15), nous avons pu favoriser la formation des composés éthyléniques di- et trichlorés :



Les tableaux n° 15 et n° 16 présentent ci-dessous les résultats de simulation obtenus pour les conditions expérimentales suivantes : $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 15 \%$, $\tau = 10 \text{ ms}$ et $\delta = 9$ avec ou non modification des constantes de vitesse des réactions (11), (12), (13), (14) et (15), et leur comparaison avec les résultats expérimentaux correspondants.

Ces modifications permettent d'augmenter un peu la formation des composés éthyléniques di- et trichlorés ainsi que l'acétylène. Par voie de conséquence, la formation des composés C_4 est aussi favorisée. En revanche, ayant diminué un peu l'influence des réactions de terminaisons consommatrices de radicaux méthyles (réactions (10), (11) et (12)), le modèle prédit à nouveau une trop grande formation de méthane.

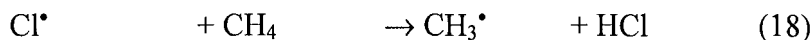
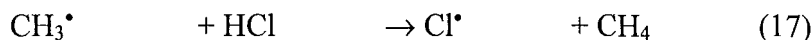
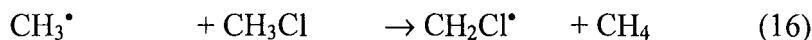
	Expérience	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9) et (10)	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9), (10), (11), (12), (13), (14) et (15)
Conversion de CH_3Cl	29 %	24,3 %	24,5 %

Tableau n° 15 : comparaison des conversions expérimentale et simulée ($T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $\sigma = 15 \%$, $\tau = 10 \text{ ms}$ et $\delta = 9$).

Produits dosés expérimentalement	Pressions partielles		
	Expérience	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9) et (10)	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9), (10), (11), (12), (13), (14) et (15)
C ₂ H ₃ Cl	2,53	2,72	2,14
CH ₂ Cl ₂	7,79	6,20	6,14
CH ₄	0,81	1,2	1,42
C ₂ H ₄	0,55	0,49	0,43
C ₂ H ₂	1,34	0,53	0,83
C ₄	0,14	0,0037	0,0060
CH ₂ =CCl ₂	0,2	0,10	0,13
CHCl=CHCl	0,75	0,34	0,45
C ₂ HCl ₃	0,12	0,034	0,047

Tableau n° 16 : comparaison des pressions partielles expérimentales et simulées des produits de la réaction ($T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

Nous avons tenté d'expliquer et d'atténuer la trop grande formation de méthane prédit par notre modèle. Pour cela, les analyses de sensibilités et de flux nous renseignent. Ainsi, avec les conditions expérimentales de notre point de fonctionnement, à savoir $T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$, des analyses de sensibilité et de flux effectuées au début de notre réacteur piston, au milieu du réacteur et en sortie du réacteur, montrent que dans tous les cas, trois réactions semblent dominer en termes de flux la formation et la disparition du méthane :



Quelle que soit la position dans le réacteur, nous avons vérifié qu'en termes de flux, les réactions (17) et (18) sont en quasi-équilibre comme le suggérait Weissman et Benson (1984). Aussi, la formation de méthane provient principalement de la métathèse (16) et celle-ci est entièrement pilotée par les radicaux méthyles. L'analyse de sensibilité permet de savoir quelles réactions jouent un rôle déterminant dans la formation du méthane ou dans sa consommation, et en particulier celles qui impliquent la formation ou la consommation du radical méthyle. Le long du réacteur, la réaction (16) devient de moins en moins sensible, bien qu'elle reste la principale source de consommation des radicaux méthyles. La réaction de métathèse du dichlore avec les radicaux méthyles joue cependant un rôle non négligeable dans la consommation de ces derniers, du moins tant que le dichlore n'est pas totalement consommé. En revanche, il apparaît clairement

que l'amorçage subie par la molécule de chlorure de méthyle et la réaction notée plus haut (10) représentent à elles deux les principales sources de radicaux méthyles au sein du milieu réactionnel. Malheureusement, on se heurte dans les deux cas à un dilemme : diminuer l'amorçage subi par la molécule de chlorure de méthyle entraîne une réduction de la formation des radicaux méthyles au sein du milieu réactionnel mais s'accompagne d'une baisse de la conversion ; diminuer l'influence de la réaction (10) permet non seulement de réduire la formation de dichlorométhane en l'absence de dichlore à 950 °C mais aussi de ne pas suralimenter le milieu réactionnel en radicaux méthyles. Cependant, nous avons vu plus haut que l'influence de cette réaction sur la conversion du chlorure de méthyle est telle qu'il est difficile d'y toucher. Quant aux réactions (16), (17) et (18), les paramètres cinétiques de leur constante de vitesse sont relativement bien définis dans la littérature et il serait délicat d'y toucher sans argumentation valable. Aussi, comme l'ordre de grandeur des quantités de méthane prédites par notre modèle est tout à fait correct, nous n'avons pas poursuivi plus loin la recherche d'un meilleur compromis.

➤ Nous avons souhaité ajuster notre modèle aux résultats expérimentaux quant à la formation des composés C₄. En étudiant les résultats de simulations, nous nous sommes aperçus que le modèle prédit une forte quantité de 1-chlorobut-1,3-diène (C₄H₅Cl), précurseur direct de C₄H₄ selon Benson mais que ce dernier est comparativement très peu formé par rapport à C₄H₅Cl. La filiation entre ces deux produits est la réaction de déshydrochloration (19) :



Dans un premier temps, nous avons fixés les paramètres cinétiques de cette réaction égaux à ceux de la réaction de déshydrochloration du chlorure de vinyle. La molécule présentant un phénomène de mésomérie, de plus perturbé par la présence de l'atome de chlore, on est en droit de penser que les paramètres cinétiques de cette réaction sont loin d'être numériquement les mêmes que ceux de la réaction de déshydrochloration du chlorure de vinyle. Pour ajuster notre modèle, **nous avons dû diminuer l'énergie d'activation de la réaction (19) de 10 kcal/mol.**

Les tableaux n° 17 et n° 18 présentent ci-dessous les résultats de simulation obtenus pour les conditions expérimentales suivantes : T = 950 °C, σ = 15 %, τ = 10 ms et δ = 9 avec ou non modification de la constante de vitesse de la réaction (19), et leur comparaison avec les résultats expérimentaux correspondants.

	Expérience	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9), (10), (11), (12), (13), (14) et (15)	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) et (19)
Conversion de CH ₃ Cl	29 %	24,5 %	24,5 %

Tableau n° 17 : comparaison des conversions expérimentale et simulée (T = 950 °C, σ = 15 %, τ = 10 ms et δ = 9).

Produits dosés expérimentalement	Pressions partielles		
	Expérience	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9), (10), (11), (12), (13), (14) et (15)	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) et (19)
C ₂ H ₃ Cl	2,53	2,14	2,13
CH ₂ Cl ₂	7,79	6,14	6,14
CH ₄	0,81	1,42	1,42
C ₂ H ₄	0,55	0,43	0,43
C ₂ H ₂	1,34	0,83	0,83
C ₄	0,14	0,0060	0,067
CH ₂ =CCl ₂	0,2	0,13	0,13
CHCl=CHCl	0,75	0,45	0,45
C ₂ HCl ₃	0,12	0,047	0,047

Tableau n° 18 : comparaison des pressions partielles expérimentales et simulées des produits de la réaction ($T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

On constate que la modification de l'énergie d'activation de la constante de vitesse se rapportant à la réaction (19) permet de multiplier la quantité prédite de composés C₄ en sortie de réacteur par un facteur 10 sans aucune conséquence néfaste sur la distribution quantitative des produits, ni sur la conversion.

Récapitulation : les modifications des paramètres cinétiques de certaines constantes de vitesse de notre modèle nous permettent certes d'ajuster les résultats de simulations aux résultats expérimentaux mais aussi de vérifier par nous-mêmes sa sensibilité à diverses modifications bien que les analyses de flux et de sensibilité nous apportent déjà quelques lumières sur le comportement intrinsèque de notre mécanisme.

Les tableaux n° 19 et n° 20 récapitulent les avantages et les inconvénients des ajustements de notre modèle vis-à-vis de la conversion du chlorure de méthyle et des pressions partielles. Ces tableaux comparent les résultats expérimentaux aux résultats de simulation obtenus : sans ajustement de paramètres cinétiques, avec ajustements des deux constantes d'amorçages et avec la totalité des ajustements.

	Expérience	Modèle sans aucun ajustement	Modèle avec modification des deux constantes d'amorçage	Modèle avec modification des constantes d'amorçage des deux réactifs et des constantes des réactions (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) et (19)
Conversion de CH ₃ Cl	29 %	24,2 %	29 %	24,5 %

Tableau n° 19 : comparaison des conversions expérimentale et simulée ($T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

Produits dosés expérimentalement	Pressions partielles			
	Expérience	Modèle sans aucun ajustement	Modèle avec modification des constantes d'amorçages des deux réactifs	Modèle avec modification des constantes d'amorçages des deux réactifs et des constantes des réactions (9), (10), (11), (12), (13), (14), (15) et (19)
C ₂ H ₃ Cl	2,53	1,83	2,49	2,13
CH ₂ Cl ₂	7,79	7,65	6,50	6,14
CH ₄	0,81	1,24	1,82	1,42
C ₂ H ₄	0,55	1,10	1,49	0,43
C ₂ H ₂	1,34	0,42	0,83	0,83
C ₄	0,14	0,0022	0,0061	0,067
CH ₂ =CCl ₂	0,2	0,081	0,11	0,13
CHCl=CHCl	0,75	0,28	0,38	0,45
C ₂ HCl ₃	0,12	0,026	0,039	0,047

Tableau n° 20 : comparaison des pressions partielles expérimentales et simulées des produits de la réaction ($T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

A la lecture de ces deux tableaux, il apparaît que les ajustements de notre modèle étaient nécessaires. Mais la question est de savoir quelles modifications finales doivent être conservées pour la présentation des résultats. En effet, l'ajustement de notre modèle ne comportant que la modification des paramètres cinétiques des constantes d'amorçage relatives aux deux réactifs est tout aussi satisfaisant. La conversion simulée est alors égale à la conversion expérimentale. L'ordre de grandeur des quantités des divers produits prédites par le modèle, est satisfaisant (en particulier pour le chlorure de vinyle). Néanmoins, le modèle propose une production de méthane et d'éthylène largement surévaluée, les composés éthyléniques di- et trichlorés ainsi que les composés C₄ étant au contraire sous-évalués. Nous avons aussi constaté que le modèle était insuffisamment ajusté à taux de dichlore nul. Aussi, sacrifiant un peu la conversion, nous avons tenté d'améliorer notre modèle par diverses modifications des paramètres cinétiques de certaines constantes de vitesse, tout en gardant à l'esprit qu'il était impossible de faire « coller » exactement notre modèle à l'ensemble de nos résultats expérimentaux.

C'est donc ce modèle ajusté que nous allons confronter dans le paragraphe suivant aux résultats expérimentaux, étendus cette fois aux divers domaines explorés de température, de taux de dichlore, de temps de passage et de dilution.

IV.2.c. Validation de notre modèle

Dans ce paragraphe, nous allons tester notre modèle qui a donc été modifié par les quelques ajustements explicités ci-dessus. Pour ce faire, seule l'expérience peut valider ou réfuter ce dernier. Nous allons donc comparer l'influence des divers paramètres opératoires sur les résultats expérimentaux et sur les simulations. Les figures

que nous proposons dans ce paragraphe présenteront l'influence des divers paramètres opératoires sur les conversions expérimentale et simulée du chlorure de méthyle, ainsi que sur les pressions partielles expérimentales et simulées des produits de la réaction en sortie de réacteur.

IV.2.c.1 Influence de la température T

La figure n° 2 présente l'influence de la température sur les conversions expérimentale et simulée du chlorure de méthyle pour les conditions opératoires suivantes : $\sigma = 15\%$, $\tau = 10$ ms et $\delta = 9$.

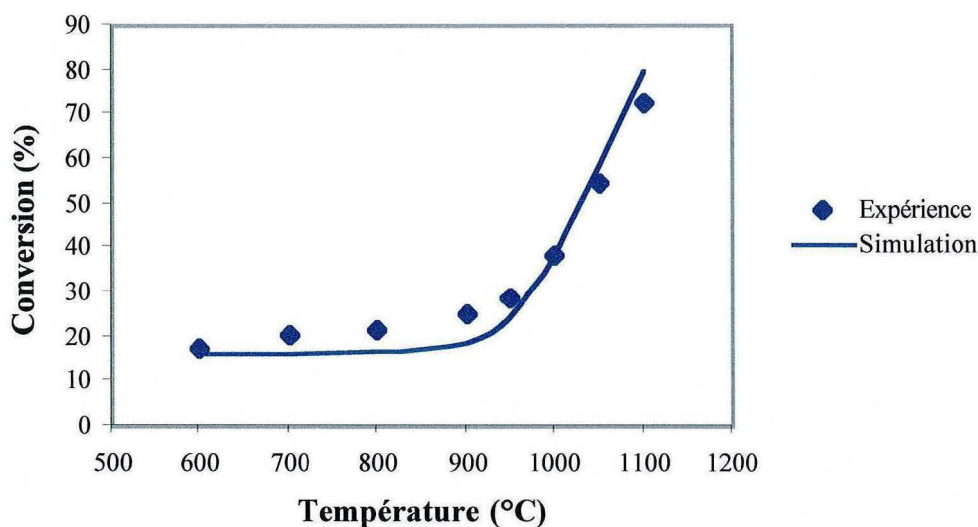


Figure n° 2 : influence de la température sur les conversions expérimentale et simulée du chlorure de méthyle ($\sigma = 15\%$, $\tau = 10$ ms et $\delta = 9$).

On constate que le modèle rend compte très correctement de l'influence de la température sur la conversion ; en particulier, il reproduit assez fidèlement l'allure en deux demi-droites que présente la courbe expérimentale de la conversion. Toutefois, la conversion prévue par le modèle semble trop peu augmenter lorsque la température est comprise entre 600°C et 900°C . En revanche, pour de hautes températures, elle est un peu surestimée.

La figure n° 3 présente l'influence de la température sur les pressions partielles expérimentales et simulées des produits en sortie de réacteur pour les conditions opératoires suivantes : $\sigma = 15\%$, $\tau = 10$ ms et $\delta = 9$. Notre modèle rend compte fidèlement de l'influence de la température sur la distribution des produits, au moins quant à l'allure des courbes simulées qui suivent les tendances des courbes expérimentales. En particulier, les courbes simulées relatives à des produits dont les courbes expérimentales présentent un maximum, présentent elles aussi ce maximum pour les mêmes températures : c'est en effet le cas du chlorure de vinyle, du 1,1-dichloroéthylène ou encore du 1,2-dichloroéthylène. Néanmoins, il apparaît que notre modèle sous-estime la formation de dichlorométhane à basse température ainsi que la formation de 1,2-dichloroéthylène sur tout le domaine de température exploré.

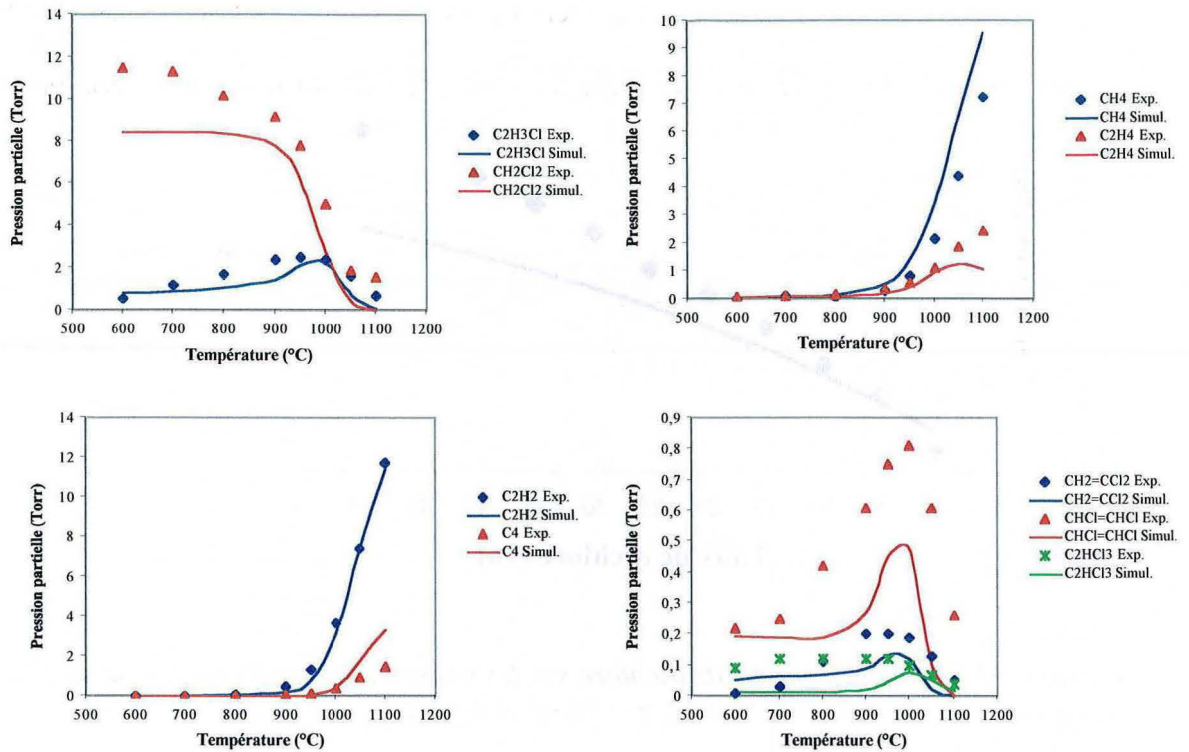


Figure n° 3 : influence de la température sur les pressions partielles expérimentales et simulées des produits ($\sigma = 15 \%$, $\tau = 10 \text{ ms}$ et $\delta = 9$).

IV.2.c.2 Influence du taux de dichlore

La figure n° 4 présente l'influence du taux de dichlore sur les conversions expérimentale et simulée du chlorure de méthyle pour les conditions opératoires suivantes : $T = 950 \text{ °C}$, $\tau = 10 \text{ ms}$ et $\delta = 9$.

On constate que les courbes expérimentale et simulée relatives à la conversion du chlorure de méthyle ont des allures très semblables. Néanmoins, pour un taux de dichlore nul, la conversion simulée est surestimée d'un facteur proche de 2 alors qu'à taux de dichlore élevé, la conversion simulée est un peu sous évaluée.

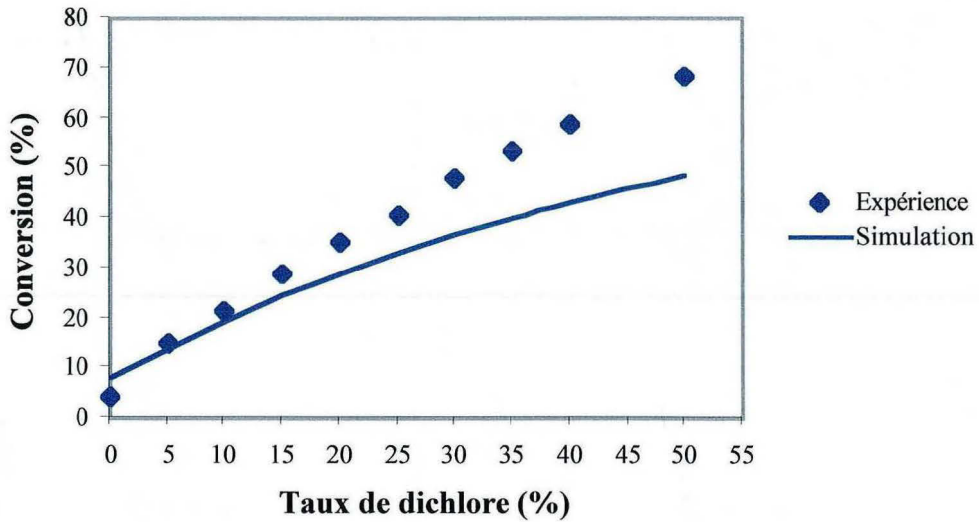


Figure n° 4 : influence du taux de dichlore sur les conversions expérimentale et simulée du chlorure de méthyle ($T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$)

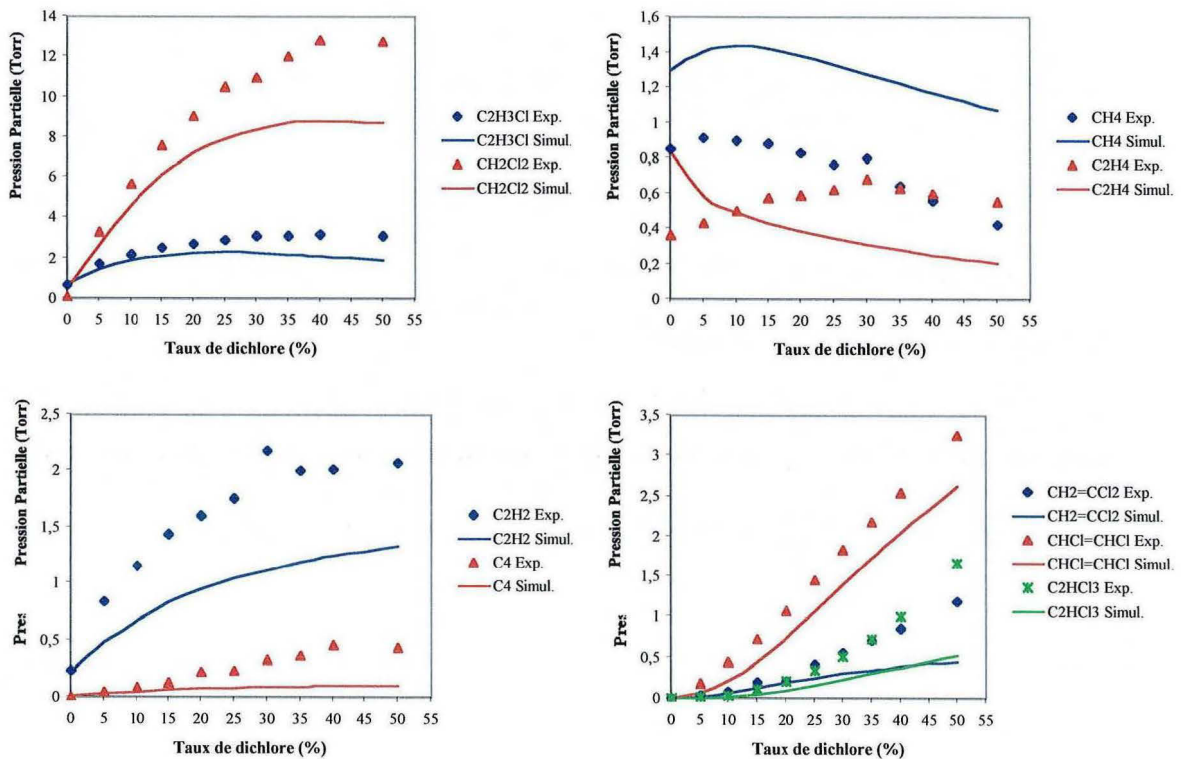
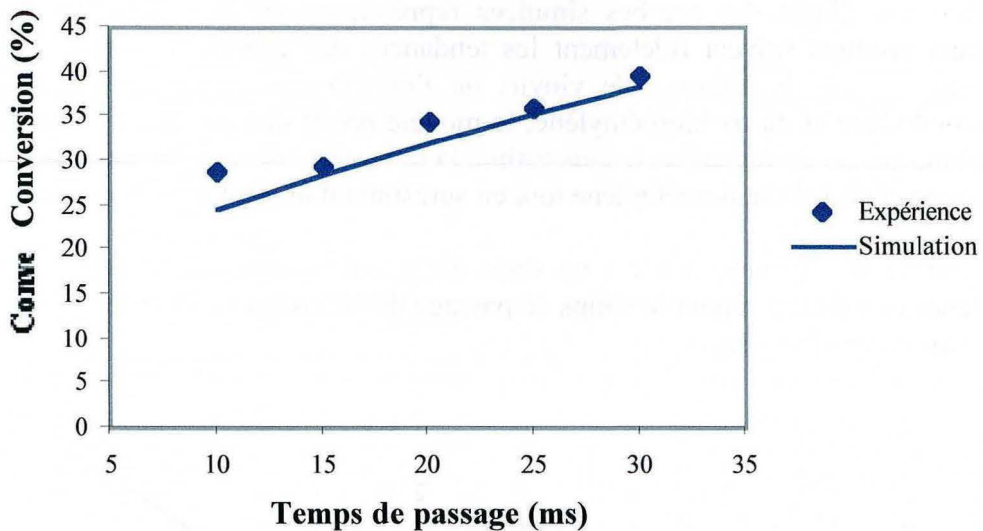


Figure n° 5 : influence du taux de dichlore sur les pressions partielles expérimentales et simulées des produits ($T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

La figure n° 5 présente l'influence du taux de dichlore sur les pressions partielles expérimentales et simulées des produits en sortie de réacteur pour les conditions

opératoires suivantes : $T = 950\text{ °C}$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$. L'allure des courbes simulées est très proche de celle expérimentale sauf dans le cas de l'éthylène. En effet, le modèle prévoit une baisse constante de la formation d'éthylène avec le taux de dichlore alors qu'expérimentalement, la formation d'éthylène augmente un peu avant de baisser.



Dans le cas des autres produits, outre le méthane, le manque de conversion du chlorure de méthyle à taux de dichlore élevé se répercute sur les quantités de produits simulées alors plus faibles que celles observées expérimentalement. Mais, il n'en demeure pas moins que les allures expérimentales sont fidèlement reproduites par notre modèle, y compris celle du méthane dont les courbes expérimentale et simulée présentent un maximum pour le même taux de dichlore malgré un écart qui semble constant et donc indépendant de ce taux.

Toujours concernant l'allure des courbes simulées, on notera enfin que celles relatives à la concentration du dichlorométhane, du chlorure de vinyle, de l'acétylène et des composés C_4 présentent la même courbure que les courbes expérimentales correspondantes, en particulier un ralentissement de l'augmentation de la formation nette de ces derniers malgré l'augmentation constante du taux de dichlore.

IV.2.c.3 Influence du temps de passage τ

La figure n° 6 présente l'influence du temps de passage sur les conversions expérimentale et simulée du chlorure de méthyle pour les conditions opératoires suivantes : $T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$ et $\delta = 9$.

Figure n° 6 : influence du temps de passage sur les conversions expérimentale et simulée du chlorure de méthyle ($T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$ et $\delta = 9$).

On constate que notre modèle simule correctement la conversion expérimentale du chlorure de méthyle en fonction du temps de passage.

La figure n° 7 présente l'influence du temps de passage sur les pressions partielles expérimentales et simulées des produits en sortie de réacteur pour les conditions opératoires suivantes : $T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$ et $\delta = 9$.

On constate qu'il existe un bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle. En effet, les allures des courbes simulées représentant les pressions partielles des différents produits suivent fidèlement les tendances des courbes expérimentales. De plus, dans le cas du chlorure de vinyle, de l'éthylène, des composés C_4 , du 1,1-dichloroéthylène et du trichloroéthylène, le modèle prédit des quantités formées tout à fait satisfaisantes. En revanche, il sous-estime la formation du chlorure de méthylène, de l'acétylène et de 1,2-dichloroéthylène tout en surestimant la formation de méthane.

A la lecture des courbes, on est en droit de penser que les écarts observés entre expérience et simulation pour le temps de passage de 10 ms sont conservés et transposés aux autres temps de passage.

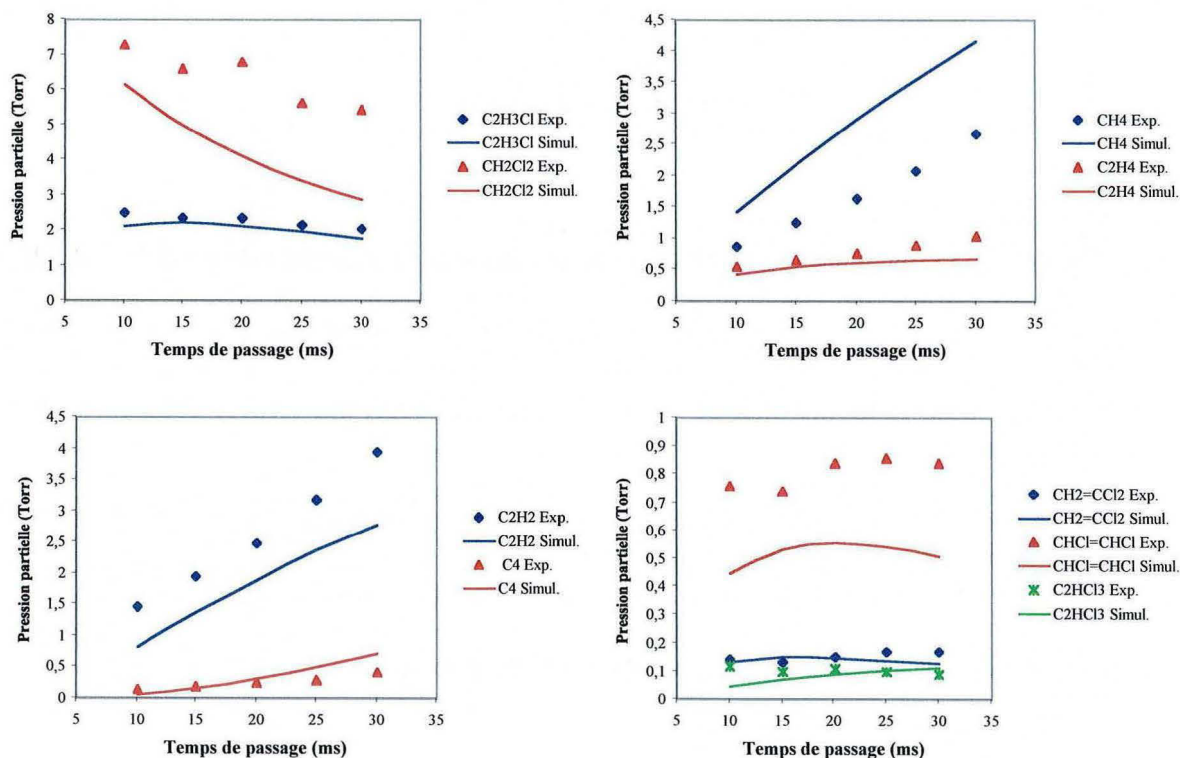


Figure n° 7 : influence du temps de passage sur les pressions partielles expérimentales et simulées des produits ($T = 950\text{ °C}$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$).

IV.2.c.4 Influence de la dilution δ

La figure n° 8 présente l'influence de la dilution sur les conversions expérimentale et simulée du chlorure de méthyle pour les conditions opératoires suivantes : $T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$ et $\tau = 10\text{ ms}$.

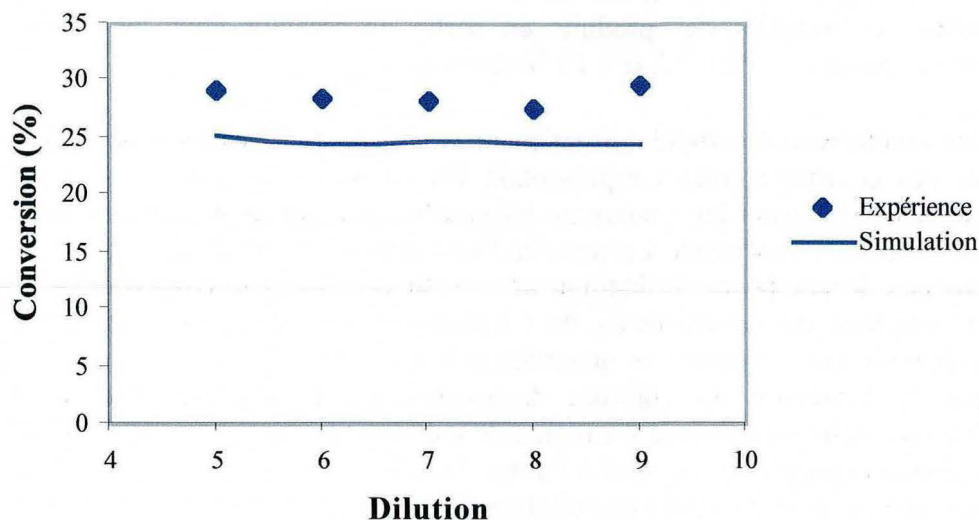


Figure n° 8 : influence de la dilution sur les conversions expérimentale et simulée du chlorure de méthyle ($T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 15\%$ et $\delta = 9$).

On constate que notre modèle simule correctement la conversion expérimentale du chlorure de méthyle en fonction de la dilution. Toutefois, le décalage observé entre modèle et expérience pour une dilution de 9 se retrouve sur les autres points de dilution.

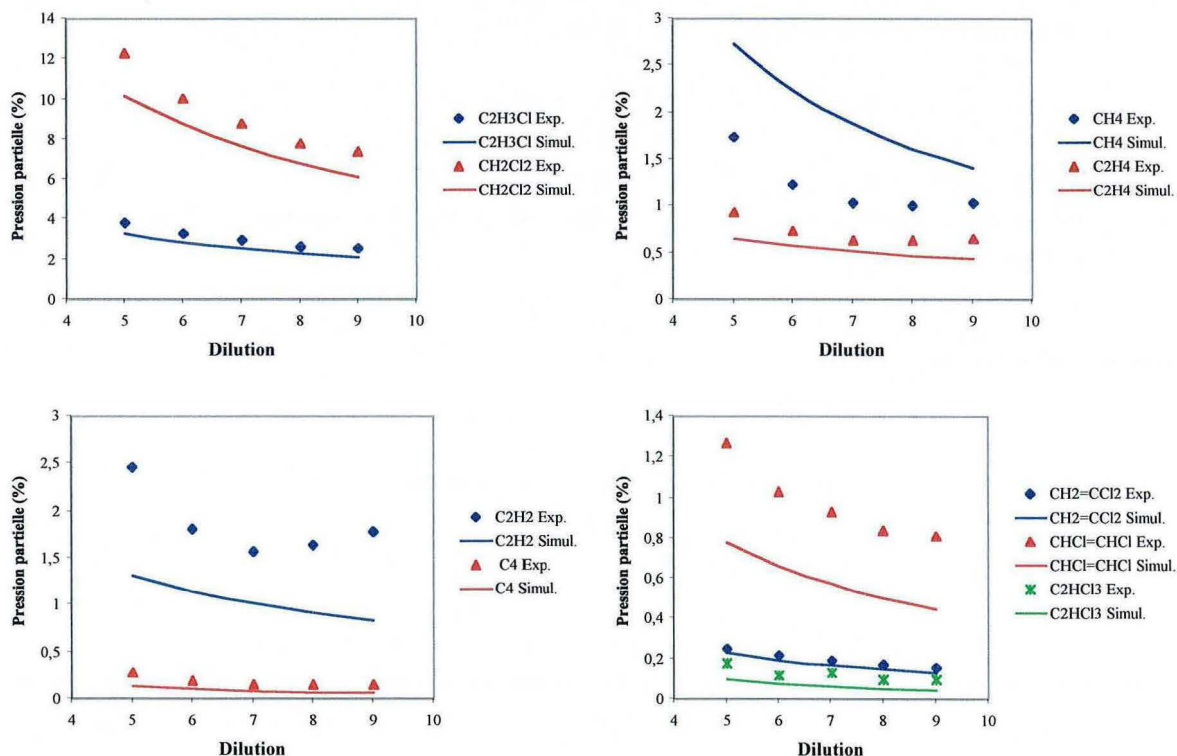


Figure n° 9 : influence de la dilution sur les pressions partielles expérimentales et simulées des produits ($T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\tau = 10$).

La figure n° 9 présente l'influence de la dilution sur les pressions partielles expérimentales et simulées des produits en sortie de réacteur pour les conditions opératoires suivantes : $T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$ et $\tau = 10$.

Le modèle semble rendre compte correctement des résultats expérimentaux. En effet, les allures des courbes simulées représentant les pressions partielles des différents produits suivent fidèlement les tendances des courbes expérimentales. Tout comme la comparaison modèle / expérience à propos de l'influence du temps de passage, les deux mêmes groupes de composés se distinguent : d'une part, dans le cas du chlorure de vinyle, de l'éthylène, des composés C_4 , du 1,1-dichloroéthylène et du trichloroéthylène, le modèle prévoit leur formation en quantités tout à fait satisfaisantes ; d'autre part, il sous-estime la formation du chlorure de méthylène, de l'acétylène et du 1,2-dichloroéthylène mais surestime la formation de méthane. Comme le temps de passage, la dilution paraît conserver d'un point à l'autre du domaine exploré les écarts observés entre expérience et simulation pour une dilution de 9.

Conclusion de cette étude : nous pouvons estimer que notre modèle est validé par l'expérience sur de larges domaines d'exploration des paramètres opératoires, d'autant plus que le mécanisme utilisé n'a été que peu modifié. On peut remarquer que les décalages observés entre l'expérience et la simulation pour les conditions opératoires de notre point de fonctionnement sont conservés lorsque l'on fait varier le temps de passage ou encore la dilution. En revanche, l'augmentation du taux de dichlore entraîne en général (sauf pour l'éthylène) un accroissement significatif de l'écart entre expérience et modèle. En considérant les figures n° 2 à n° 9, on constate que la température de par son influence sur la réaction, demeure finalement le paramètre opératoire le mieux simulé par notre modèle.

L'accord entre le modèle et l'expérience étant satisfaisant, nous allons utiliser, dans le chapitre 5, notre mécanisme réactionnel et les analyses de flux et de sensibilité qui s'y réfèrent afin d'expliquer les divers comportements de la réaction de chloropyrolyse du chlorure de méthyle que nous avons pu observer au cours des campagnes expérimentales.



Chapitre 5

Analyse Cinétique de la Chloropyrolyse du Chlorure de Méthyle

Notre mécanisme réactionnel ayant été validé par l'expérience dans le chapitre précédent, nous allons utiliser les simulations effectuées avec ce dernier afin de déterminer, d'une part, la concentration de toutes les espèces au point de fonctionnement et, d'autre part, l'évolution des concentrations des principaux radicaux et des principales molécules le long du réacteur. Ces études seront l'objet des deux premiers paragraphes. Dans une troisième et dernière partie, nous établirons en premier lieu les voies majeures de formation et de disparition des réactifs et des principaux produits puis nous terminerons par l'exposé des schémas réactionnels présentant les filiations prédominantes entre les réactifs, les radicaux et les produits.

I. Concentration des espèces au point de fonctionnement

Le logiciel de simulation calcule les concentrations de toutes les espèces réactives du milieu, à savoir les molécules et les radicaux libres. Nous pouvons dès lors évaluer les importances relatives, dans le milieu réactionnel, des différentes espèces et en particulier des principaux radicaux.

Le tableau n° 1 présente ci-dessous la concentration de toutes les espèces participant à notre modèle exprimée sous forme de pression partielle pour les conditions opératoires du point de fonctionnement standard, à savoir : $T = 950\text{ °C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$. En gras sont indiquées les espèces dont la concentration en sortie du réacteur modèle est supérieure à 0,01 Torr et en gras et italique les produits dosés expérimentalement (ces derniers ont tous une concentration en sortie de la cascade supérieure à 0,01 Torr sauf C_4H_6 et C_4H_2). Les pressions partielles initiales du chlorure de méthyle et du dichlore sont :

$$P_{CH_3Cl}^{\circ} = 75\text{ Torr et } P_{Cl_2}^{\circ} = 11,3\text{ Torr}$$

A partir du tableau n° 1, nous pouvons dégager les constatations suivantes :

- concernant les espèces moléculaires, le modèle confirme l'analyse chromatographique, à savoir que tous les produits majeurs de la réaction ont été dosés, à l'exception du chlorure d'acétylène. En revanche, le modèle surestime la formation de chloroforme et de tétrachlorure de carbone.

Le modèle nous permet d'avoir une estimation de la quantité formée de chlorure d'hydrogène, soit 22,1 Torr, ainsi qu'une estimation de la conversion du dichlore, soit 99,90 %. Comme à l'entrée du réacteur, la quantité de dichlore est de 11,3 Torr, cela veut dire que l'on apporte 22,6 Torr d'atomes de chlore au milieu réactionnel, à comparer aux 22,1 Torr de chlorure d'hydrogène formé. Ainsi, tout se passe comme si le dichlore apporté au milieu réactionnel se retrouvait globalement sous forme de chlorure d'hydrogène. Or nous savons que cela n'est pas possible puisque la formation d'une mole de chlorure de méthylène CH_2Cl_2 a nécessité une mole d'atome de chlore apportée par le dichlore selon l'équation suivante :



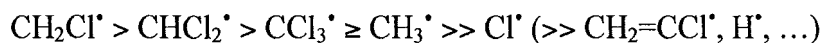
Aussi, le reste du chlorure d'hydrogène provient de la pyrolyse du chlorure de méthyle, en particulier de sa dimérisation.

Cl ₂	1,12E-02	Cl'	5,00E-04	H ₂	1,79E-01
H'	4,64E-05	HCl	2,21E+01	CH ₃ '	2,38E-03
CH ₂ Cl'	5,94E-02	CHCl ₂ '	1,37E-02	CCl ₃ '	3,72E-03
CH ₄	1,42E-00	CH ₃ Cl	5,66E+01	CH ₂ Cl ₂	6,14E-00
CHCl ₃	4,42E-01	CCl ₄	6,78E-02	C ₂ H ₆	3,89E-03
C ₂ H ₅ Cl	1,50E-03	CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	2,22E-02	CH ₃ -CHCl ₂	7,27E-04
CH ₂ Cl-CHCl ₂	9,98E-05	CH ₃ -CCl ₃	4,94E-05	CHCl ₂ -CHCl ₂	2,10E-05
CH ₂ Cl-CCl ₃	2,39E-05	C ₂ HCl ₅	3,75E-04	C ₂ Cl ₆	1,18E-05
C ₂ H ₅ '	7,10E-06	CH ₂ Cl-CH ₂ '	3,32E-08	CHCl ₂ -CH ₂ '	9,68E-09
CH ₃ -CHCl'	2,15E-05	CH ₂ Cl-CHCl'	1,72E-08	CHCl ₂ -CHCl'	4,16E-07
CH ₃ -CCl ₂ '	1,64E-07	CH ₂ Cl-CCl ₂ '	7,40E-10	CHCl ₂ -CCl ₂ '	5,72E-13
C ₂ H ₄	4,33E-01	C ₂ H ₃ Cl	2,13E-00	CH ₂ =CCl ₂	1,34E-01
CHCl=CHCl	4,49E-01	C ₂ HCl ₃	4,73E-02	C ₂ Cl ₄	1,03E-02
C ₂ H ₃ '	2,95E-06	CHCl=CH'	3,16E-09	CH ₂ =CCl'	8,78E-05
CHCl=CCl'	1,97E-06	CCl ₂ =CH'	4,34E-08	C ₂ Cl ₃ '	1,58E-06
C ₂ H ₂	8,33E-01	C ₂ HCl	4,10E-01	C ₂ Cl ₂	1,06E-04
C ₂ H'	1,67E-09	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ '	1,03E-09	CH ₃ -CH ₂ -CHCl'	7,38E-09
CH ₃ -CHCl-CH ₂ '	4,86E-10	CH ₂ Cl-CH ₂ -CH ₂ '	1,01E-08	CH ₂ Cl-CH ₂ -CHCl'	1,87E-08
CH ₂ Cl-CHCl-CH ₂ '	1,30E-08	C ₃ H ₈	2,13E-05	CH ₂ Cl-CH ₂ -CH ₃	1,22E-05
CHCl ₂ -CH ₂ -CH ₃	1,83E-06	CH ₃ -CHCl-CH ₃	5,96E-07	CH ₂ Cl-CHCl-CH ₃	9,38E-06
CH ₂ Cl-CH ₂ -CH ₂ Cl	3,06E-07	CHCl ₂ -CH ₂ -CH ₂ Cl	1,43E-08	CH ₂ Cl-CHCl-CH ₂ Cl	1,09E-08
CHCl ₂ -CHCl-CH ₂ Cl	1,70E-10	CHCl ₂ -CHCl-CH ₃	3,59E-07	CH ₃ -CH=CH'	4,55E-08
CH ₂ Cl-CH=CH'	1,05E-07	C ₃ H ₅ '	9,53E-05	C ₃ H ₄ Cl'	1,92E-06
C ₃ H ₆	7,95E-04	CHCl=CH-CH ₃	5,44E-04	CH ₂ =CH-CH ₂ Cl	4,43E-02
CH ₂ =CCl-CH ₃	9,23E-05	CHCl=CH-CH ₂ Cl	5,93E-05	CHCl=CCl-CH ₃	6,33E-06
CH ₂ =CH-CHCl ₂	3,16E-05	CH ₂ =CCl-CH ₂ Cl	1,10E-08	CHCl=CH-CHCl ₂	4,72E-09
CH ₂ =CCl-CHCl ₂	4,72E-09	CHCl=CCl-CH ₂ Cl	3,90E-09	CCl ₂ =CH-CH ₂ Cl	9,23E-08
CCl ₂ =CH-CH ₃	1,49E-04	a-C ₃ H ₄	1,73E-02	p-C ₃ H ₄	3,18E-04
CHCl=C=CH ₂	3,89E-05	CH≡C-CH ₂ Cl	4,29E-06	C ₄ H ₇ Cl-1*4	1,12E-04
C ₄ H ₆ Cl ₂ -1*3,4	2,39E-04	C ₄ H ₆ Cl ₂ -1*1,4	1,69E-03	CHCl=CH-CH=CH ₂	2,54E-02
C ₄ H ₈	5,81E-04	C ₄ H ₆	2,37E-03	C ₄ H ₄	5,95E-02
C ₄ H ₂	4,68E-03	C ₄ H ₇ '	4,84E-10	nC ₄ H ₅ '	1,43E-07
iC ₄ H ₅ '	9,00E-05	nC ₄ H ₃ '	1,21E-06	iC ₄ H ₃ '	2,02E-02
He	6,59E+02				

Tableau n° 1 : pressions partielles (Torr) de toutes les espèces participant au modèle (T = 950 °C, σ = 15 %, τ = 10 ms et δ = 9).

Au regard du tableau n° 1, on constate que certaines espèces parmi les composés C₃ ou C₄ se distinguent par leur concentration élevée. Il s'agit principalement du propadiène (a-C₃H₄), du chlorure d'allyle (C₃H₅Cl) et du chlorobutadiène (C₄H₅Cl). Si effectivement ces composés sont détectés expérimentalement, ils le sont en faible quantité (voir le chromatogramme de la figure n° 8 du chapitre 2). Or le modèle suggère que ces composés sont de l'ordre de grandeur du trichloroéthylène, ce qui est en contradiction avec les observations expérimentales. Cela indique qu'il manque des voies de consommation des composés C₃ ou C₄, ce qui n'est pas surprenant puisque pour garder une taille raisonnable au mécanisme, nous avons choisi de limiter les réactions impliquant ces derniers.

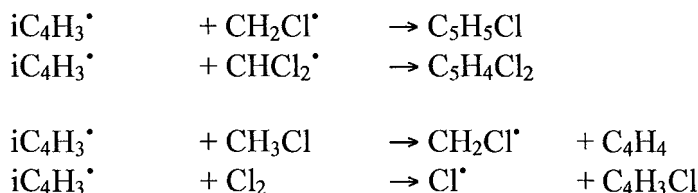
- concernant les radicaux libres du milieu réactionnel, le modèle se révèle alors très précieux puisque expérimentalement, nous n'avons pas d'estimation des concentrations de ces derniers au sein du réacteur. On peut désormais établir une comparaison relative entre les concentrations des principaux radicaux du milieu réactionnel :



Comme attendu, on constate que le radical chlorométhyle $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ est le radical le plus concentré du milieu réactionnel. D'une manière générale, le modèle prédit que tous les radicaux dérivés chlorés ou non du méthane sont en concentration supérieure à celles des atomes libres H^\bullet et Cl^\bullet . Cette remarque nous conforte dans notre décision de ne pas avoir tenu compte des réactions de terminaison impliquant des atomes libres.

Le modèle semble prévoir une formation importante du radical stabilisé par résonance $i\text{C}_4\text{H}_3^\bullet$. Cela n'est guère surprenant du fait que le mécanisme relatif aux composés C_4 est très incomplet, en particulier, aucune réaction de recombinaison impliquant les radicaux C_4 n'est incluse dans le modèle, ni aucune métathèse avec le chlorure de méthyle ou le dichlore.

Pour vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons ajouté à notre mécanisme les réactions de recombinaison et métathèse suivantes :



Les paramètres cinétiques de ces réactions ont été évalués par analogie cinétique comme explicité au chapitre 4.

L'ajout de ces 4 réactions permet de diviser la concentration du radical $i\text{C}_4\text{H}_3^\bullet$ par un facteur supérieur à 100, sans modifier la conversion, ni la concentration des produits dosés expérimentalement à l'exception de C_4H_4 dont la concentration augmente un peu. En prenant en compte ce complément de mécanisme, le radical $i\text{C}_4\text{H}_3^\bullet$ serait alors un radical mineur.

II. Profils des concentrations des radicaux et des molécules

II.1. Elaboration des profils

Au niveau cinétique, l'examen des profils de concentration peut faciliter la compréhension de la réaction. Le profil de la concentration d'une espèce « A » présente au sein du milieu réactionnel est réalisé en traçant sur un graphique l'évolution de sa concentration calculée par le modèle le long de la cascade de réacteurs parfaitement agités (R.P.A.) modélisant notre réacteur annulaire (supposé de type piston).

Sur ce graphe, l'axe des abscisses représente une échelle de temps. Le temps de passage global étant généralement fixé à 10 ms, le temps de passage associé à chaque réacteur de la cascade est alors de 0,5 ms. Sur chaque graphe, en abscisse, le temps de 10 ms correspond à la sortie du réacteur modèle (sauf mention contraire), donc au temps de passage de 10 ms caractérisant la réaction. Les temps compris entre 0 ms et 10 ms représentent aussi une position géométrique le long du réacteur piston modèle ou encore la position d'un R.P.A. de la cascade (voir figure n° 1). Dans la mesure où on simule un réacteur piston, il y a une correspondance directe entre la position sur l'axe du réacteur et le temps de passage. C'est pour cela que, bien que la légende de l'axe des abscisses soit exprimée en temps, nous parlerons souvent de manière abusive d'une évolution des concentrations « le long du réacteur piston modèle » au lieu d'une évolution en fonction de temps. Néanmoins, nous préférons garder sur les graphes l'échelle de temps qui a plus de sens cinétique et plus facilement transposable d'un problème à l'autre qu'une position géométrique au sein d'un réacteur modélisé.

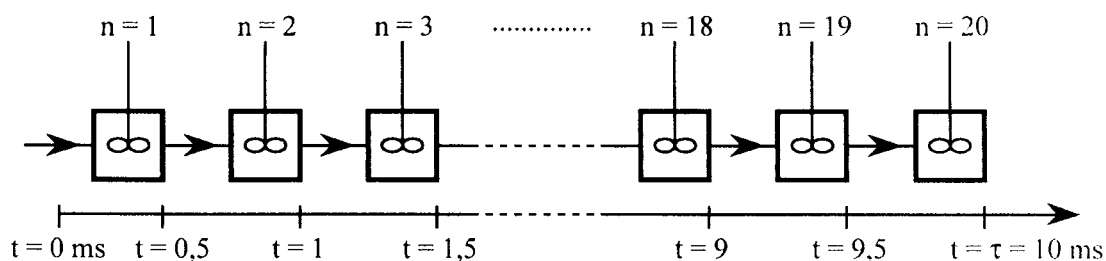


Figure n° 1 : schéma de la cascade des 20 Réacteurs Parfaitement Agités (R.P.A.).

Nous parlerons souvent aussi de vitesse de formation d'un produit le long de la cascade de R.P.A.. En fait, il s'agira de la pente de la courbe à un point donné. L'accélération sera définie comme étant la variation de cette pente au cours du temps.

Remarque : dans le cas de l'étude des profils des concentrations des radicaux (présentée ci-dessous), de même que dans l'étude de l'influence du temps de passage sur les profils des concentrations des espèces moléculaires (présentée paragraphe II.3.d.), le temps de passage a été fixé à 50 ms. Par souci de cohérence avec l'ensemble des autres études où le temps de passage est de 10 ms, le réacteur sera modélisé par une cascade de 100 R.P.A. afin de garder la relation 10 ms / 20 R.P.A..

II.2. Profils des concentrations de radicaux

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à l'évolution le long du réacteur piston modèle de la concentration des radicaux suivants : H^\bullet , Cl^\bullet , CH_2Cl^\bullet , $CHCl_2^\bullet$, CCl_3^\bullet et CH_3^\bullet . Nous avons retenu ces 6 radicaux d'une part, parce qu'ils sont presque tous en concentration relativement élevée dans le milieu réactionnel (voir le paragraphe précédent), d'autre part parce qu'ils jouent un rôle important dans le contrôle des processus cinétiques.

Les profils des concentrations ont été tracés dans le cas suivant : $T = 950^\circ C$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 50$ ms et $\delta = 9$. Les conditions opératoires sont donc celles du point de

fonctionnement, mis à part le temps de passage qui a été prolongé, afin de visualiser l'évolution de la concentration de chaque radical jusqu'à un temps de 50 ms.

Les profils des concentrations des radicaux H^\bullet , Cl^\bullet , CH_2Cl^\bullet , $CHCl_2^\bullet$, CCl_3^\bullet et CH_3^\bullet sont représentés figure n° 2. Nous y avons ajouté le profil de la concentration du dichlore. Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que les concentrations de certaines espèces ont été multipliées par 4, 10 ou 50 afin de rendre les graphes plus lisibles.

On constate que les 6 radicaux choisis peuvent par leur comportement et leur nature chimique être classés en deux catégories : d'une part, les radicaux chlorés Cl^\bullet , CH_2Cl^\bullet , $CHCl_2^\bullet$ et CCl_3^\bullet dont les courbes représentatives de la concentration en fonction du temps semblent être très sensibles à la disparition du dichlore du milieu réactionnel ; d'autre part, les radicaux H^\bullet et CH_3^\bullet dont les courbes respectives adoptent une allure plus habituelle, c'est-à-dire que les concentrations de ces derniers atteignent rapidement une allure stationnaire sans présenter de maximum. Pour ces deux radicaux, leurs concentrations semblent être moins sensibles à la forte variation de la concentration du dichlore au sein du milieu réactionnel enregistrée en début de réacteur.

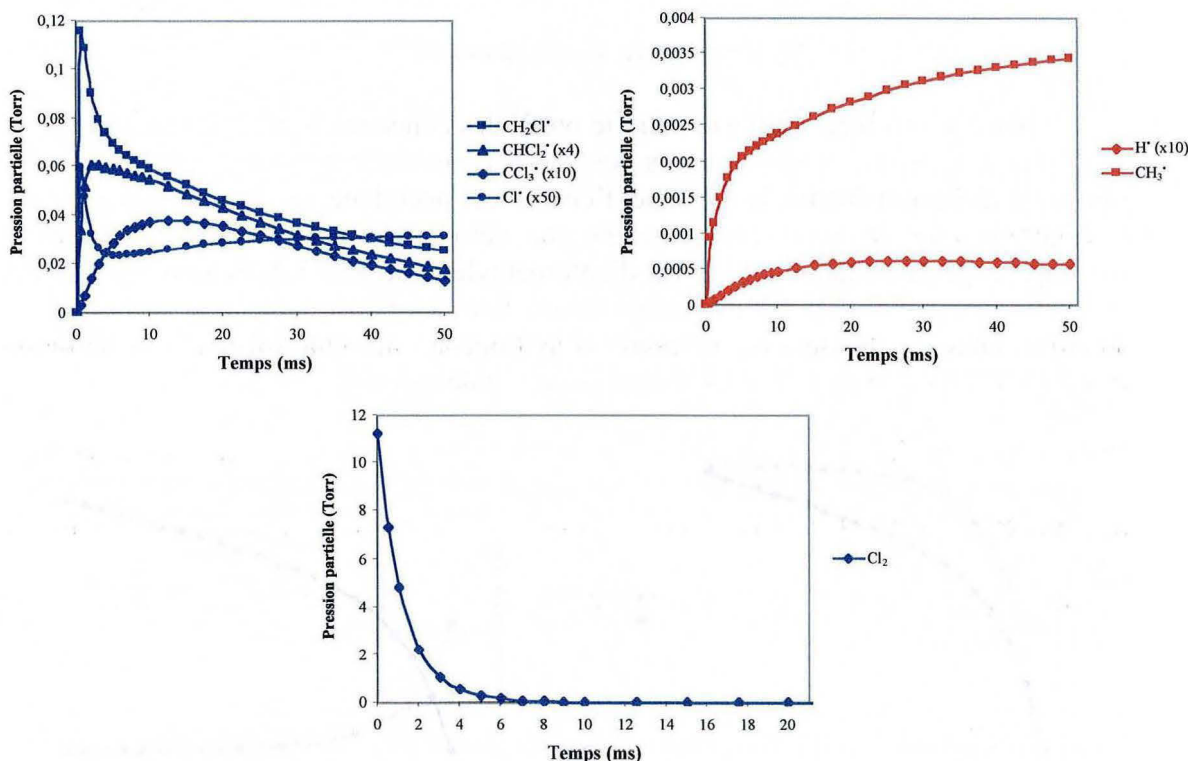


Figure n° 2 : évolution le long du réacteur piston modèle de la concentration des radicaux H^\bullet , Cl^\bullet , CH_2Cl^\bullet , $CHCl_2^\bullet$, CCl_3^\bullet et CH_3^\bullet et de celle du dichlore.

Les radicaux Cl^\bullet et CH_2Cl^\bullet apparaissent comme étant les radicaux les plus dépendants de la concentration du dichlore au sein du milieu réactionnel. Ceci s'explique par le fait que ces trois espèces sont liées entre elles par leur participation active dans le mécanisme primaire de chloration du chlorure de méthyle. Cl^\bullet est issu de la rupture homolytique de la molécule de dichlore, et CH_2Cl^\bullet est principalement formé par la réaction de métathèse de Cl^\bullet avec CH_3Cl . Ainsi les concentrations respectives de ces

deux radicaux présentent un maximum avec le temps, tout comme celles des radicaux CHCl_2^\bullet et CCl_3^\bullet mais de manière moins nette et plus tardive.

II.3. Profils des concentrations de molécules

Nous avons choisi de nous intéresser aux profils d'espèces moléculaires dans les cas de figure suivants :

- analyse des profils au point de fonctionnement : $T = 950^\circ\text{C}$, $\sigma = 15\%$, $\tau = 10$ ms et $\delta = 9$,
- influence de la température ($\sigma = 15\%$, $\tau = 10$ ms et $\delta = 9$),
- influence du taux de dichlore ($T = 950^\circ\text{C}$, $\tau = 10$ ms et $\delta = 9$),
- extrapolation du modèle pour un grand temps de passage ($T = 950^\circ\text{C}$, $\tau = 50$ ms, $\sigma = 15\%$ et $\delta = 9$).

Nous rappelons qu'il ne s'agit, dans ce paragraphe, que de l'analyse simple ou comparative des profils des concentrations des différentes espèces le long du réacteur piston modèle.

II.3.a. Profils au point de fonctionnement

Nous avons bien sûr tracé, outre le profil des concentrations des deux réactifs, le profil des concentrations des produits dosés expérimentalement, à savoir le chlorure de vinyle, le dichlorométhane, le méthane, l'éthylène, l'acétylène, les composés C_4 , le 1,1-dichloroéthylène, le 1,2-dichloroéthylène (ce dernier est noté au singulier mais il regroupe expérimentalement le Z-1,2-dichloroéthylène et le E-1,2-dichloroéthylène) et le trichloroéthylène. A partir des informations fournies par le tableau n° 1, nous nous sommes aussi intéressés au chlorure d'hydrogène, au chloroforme, au chlorure d'acétylène et à différents intermédiaires alcanes chlorés en C_2 .

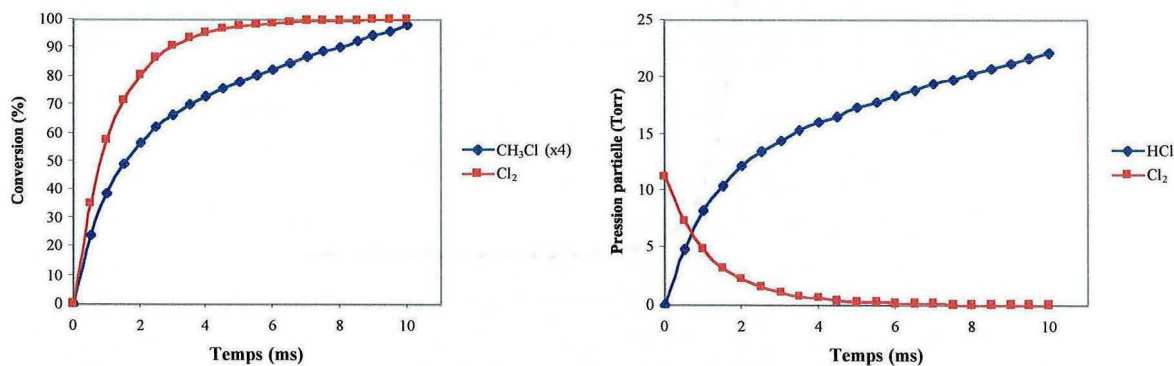


Figure n° 3 : évolution de la conversion de CH_3Cl et de Cl_2 et de la pression partielle de HCl le long du réacteur piston modèle.

L'évolution de la conversion des deux réactifs, le chlorure de méthyle et le dichlore, est représentée figure n° 3 en fonction du temps ainsi que l'évolution de la pression partielle du chlorure d'hydrogène. Sur cette figure, la conversion du chlorure de méthyle a été multipliée par 4.

Sur chaque figure, nous avons également représenté l'évolution de la pression partielle du dichlore le long du réacteur modèle. Comme on le constate à l'observation des différentes figures (figures n° 3, n° 4 et n° 5), le dichlore semble jouer un rôle important dans l'évolution des concentrations des différents produits. En effet, la conversion du dichlore s'effectue de manière très rapide au sein du réacteur modèle (figure n° 3). Pour un temps de 1 ms, elle atteint déjà plus de 57 %. Elle dépasse 90 % pour un temps de 3 ms et 97 % pour un temps de 5 ms. On peut donc admettre que la totalité du dichlore est consommée au milieu du réacteur piston. Jusqu'à ce point, la conversion du chlorure de méthyle augmente fortement puis, avec la diminution de la concentration du dichlore dans le milieu réactionnel, l'augmentation s'atténue. Dans la seconde partie du réacteur modèle, le dichlore devenant quasiment absent du milieu, la conversion du chlorure de méthyle devient linéaire avec le temps de passage.

On peut estimer que dans la première partie du réacteur se déroule une réaction de chloration du chlorure de méthyle à laquelle se superpose une réaction de pyrolyse. Dans la deuxième partie du réacteur, quand la totalité du dichlore introduit initialement a disparu, il est logique de penser que seule subsiste la réaction de pyrolyse du chlorure de méthyle.

Concernant HCl: on constate que l'allure de la courbe représentative de la concentration de chlorure d'hydrogène est proche de celle représentative de la conversion du chlorure de méthyle (figure n° 3). En effet, la concentration du chlorure d'hydrogène augmente beaucoup durant la phase de chloration du chlorure de méthyle puis varie de manière linéaire durant la pyrolyse de ce dernier en l'absence de dichlore.

Figure n° 4, sont représentés les profils des pressions partielles de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2HCl , des composés C_4 , de $CH_2=CCl_2$, $CHCl=CHCl$, C_2HCl_3 et de Cl_2 en fonction du temps.

Concernant les produits C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 et $CHCl_3$: nous savons que la formation de chlorure de méthylène est directement liée à la présence ou non de dichlore au sein du milieu réactionnel. En effet, ce dernier conditionne ou non l'existence d'une propagation primaire en chaînes. On constate figure n° 4 que la concentration du chlorure de méthylène le long de la cascade de R.P.A. passe par un maximum aux alentours du temps de 3,5 ms. Le dichlore commençant à faire défaut pour alimenter la réaction en chaîne, et le chlorure de méthylène étant impliqué dans diverses réactions le consommant (en particulier, sa transformation en radical $CHCl_2^*$), sa concentration diminue car il n'est quasiment plus formé en l'absence de dichlore. De même, la formation de chloroforme étant tributaire de la présence de ce dernier, on constate que la courbe représentant sa concentration le long de la cascade, subit une nette inflexion et qu'en sortie de réacteur, elle semble proche d'atteindre son maximum (il faut rappeler que le modèle surestime la formation de $CHCl_3$). Quant au chlorure de vinyle, il est lui aussi dépendant, en grande majorité, du dichlore. En effet, le dichlore alimente le milieu réactionnel en atome de chlore qui par métathèse avec le chlorure de méthyle, engendre la voie principale de formation du radical chlorométhyle CH_2Cl^* . Ce radical par recombinaison avec lui-même, engendre le 1,2-dichloroéthane, précurseur direct du chlorure de vinyle. On constate en effet que la formation de ce dernier semble amoindrie quand le dichlore se fait rare au sein du milieu réactionnel.

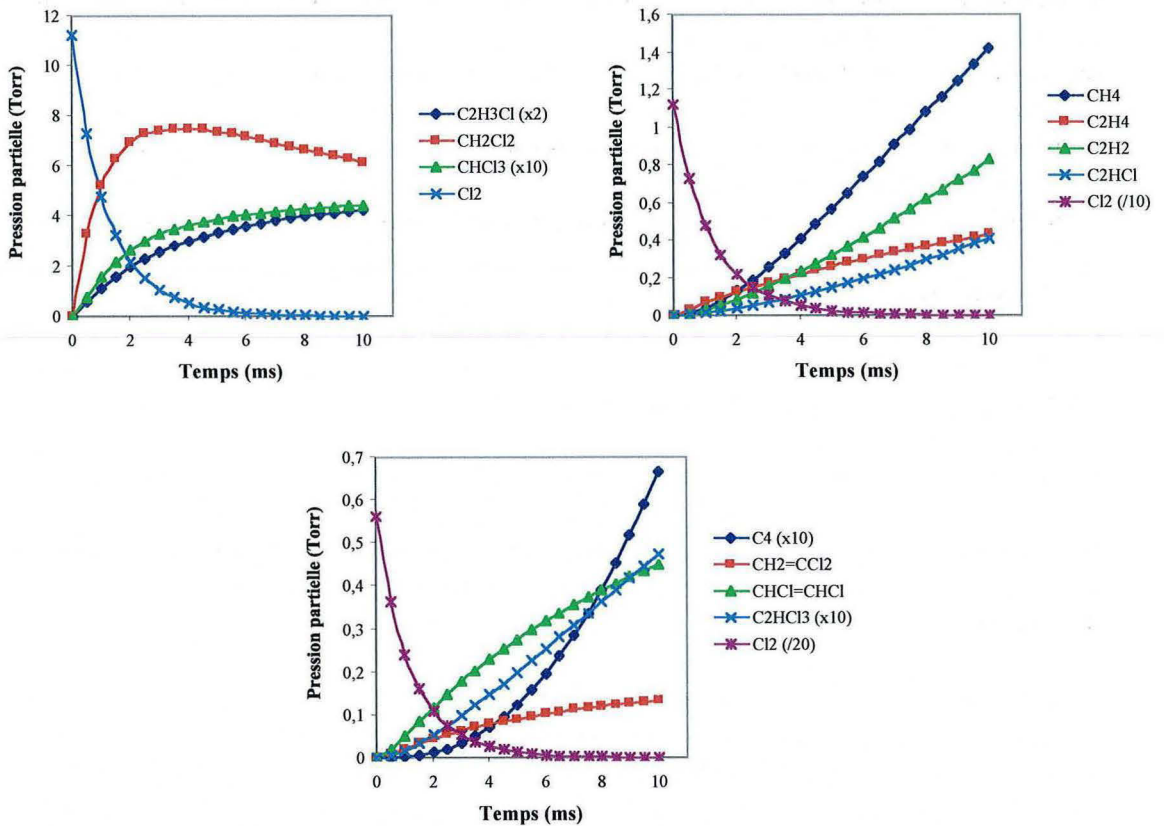


Figure n° 4 : évolution des pressions partielles de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2HCl , des composés C_4 , de $CH_2=CCl_2$, $CHCl=CHCl$, C_2HCl_3 et Cl_2 le long du réacteur piston modèle.

Remarque : la modification de l'allure des courbes étudiées peut, parfois, ne pas être due à l'absence assez brusque de dichlore mais au fait que certains produits peuvent subir de nouvelles réactions consécutives à l'augmentation du temps de passage, faisant intervenir de nouvelles espèces. Néanmoins, l'analyse des flux et la déduction des chemins réactionnels qui s'ensuit (paragraphe III de ce chapitre) nous permettront de rectifier éventuellement certaines erreurs de première analyse. De plus, il est clair que nous n'attribuons au dichlore que les modifications de comportements sensibles qui ont lieu quand sa concentration devient nettement insignifiante, en pratique entre un temps de 2,5 ms et 5 ms et que les liens entre les deux phénomènes (modifications et disparition du dichlore) sont assez clairs.

Concernant les produits CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2HCl : on constate principalement que la vitesse de formation globale du méthane est plus importante, à partir du moment où le dichlore a disparu de manière significative du milieu réactionnel. Au-delà d'un temps de 3,5 ms, le régime de pyrolyse pure étant installé, la concentration du méthane augmente linéairement avec le temps. Les vitesses de formation globale de l'acétylène et du chlorure d'acétylène semblent elles aussi augmenter dès lors que le réacteur entre dans le régime de pyrolyse pure. En revanche, la formation de l'éthylène semble être affectée par la disparition du dichlore (tout comme celle relative au chlorure de vinyle).

Concernant les produits C_4 , $CH_2=CCl_2$, $CHCl=CHCl$, et C_2HCl_3 : on constate d'abord que l'allure de la courbe représentative de la concentration des composés C_4 est proche de celle de l'acétylène mais présente une courbure plus marquée. Les courbes représentatives de l'évolution des concentrations de $CH_2=CCl_2$ et $CHCl=CHCl$ subissent une légère inflexion le long de la cascade du modèle, en partie certainement à cause de la disparition du dichlore. Quant à C_2HCl_3 , la courbe représentative de sa concentration présente aux faibles temps une allure d'accélération qui s'atténue rapidement lorsque le dichlore disparaît du milieu, pour prendre alors une allure linéaire avec le temps.

Enfin, figure n° 5, nous avons représenté l'évolution des pressions partielles le long du réacteur piston modèle des composés suivants : C_2H_5Cl , CH_2Cl-CH_2Cl , $CH_2Cl-CHCl_2$, CH_3-CHCl_2 , CH_3-CCl_3 , $CHCl_2-CHCl_2$, $CH_2Cl-CCl_3$ et C_2HCl_5 . Nous avons aussi représenté sur ces deux mêmes figures l'évolution de la pression partielle du dichlore. Le choix de ces composés n'est pas anodin. En effet, ils représentent les intermédiaires réactionnels clés de notre réaction, à savoir que ce sont des produits de « dimérisation » du méthane et de ses dérivés chlorés. Ils sont formés par recombinaison entre eux des radicaux C_1 chlorés ou non.

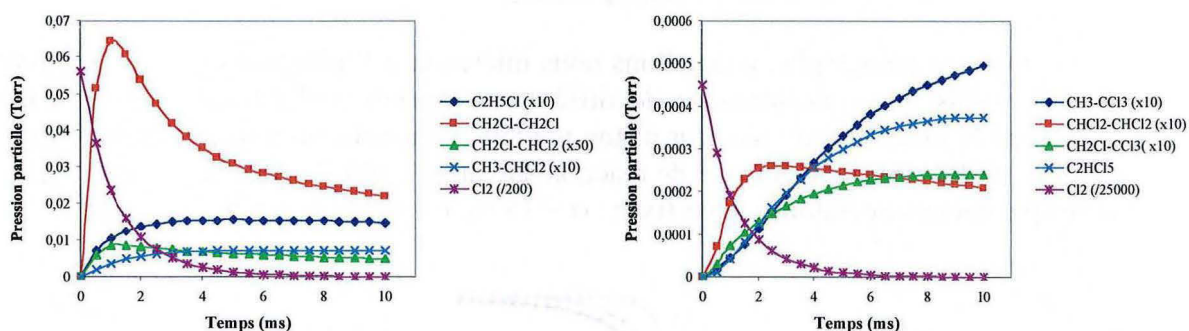


Figure n° 5 : évolution des pressions partielles de C_2H_5Cl , CH_2Cl-CH_2Cl , $CH_2Cl-CHCl_2$, CH_3-CHCl_2 , CH_3-CCl_3 , $CHCl_2-CHCl_2$, $CH_2Cl-CCl_3$, C_2HCl_5 et de Cl_2 le long du réacteur piston modèle.

Il serait hasardeux d'interpréter l'allure des courbes représentatives de l'évolution des pressions partielles de CH_3-CCl_3 , $CH_2Cl-CCl_3$ et C_2HCl_5 , dans la mesure où leur consommation dans notre mécanisme n'est que partiellement envisagée. En revanche, la chimie de C_2H_5Cl , CH_2Cl-CH_2Cl , $CH_2Cl-CHCl_2$, CH_3-CHCl_2 et $CHCl_2-CHCl_2$ est assez complète quant à leurs voies de formation et de consommation. Ces derniers représentent l'ensemble des produits de recombinaison des radicaux CH_3^* , CH_2Cl^* , $CHCl_2^*$ entre eux, mise à part C_2H_6 à la chimie quelque peu différente (pas de déshydrochloration). Nous constatons figure n° 5 que C_2H_5Cl , CH_2Cl-CH_2Cl , $CH_2Cl-CHCl_2$ et CH_3-CHCl_2 semblent tendre vers un état quasi stationnaire après être passés par un régime transitoire au cours duquel le dichlore est presque entièrement consommé. Pendant ce « régime transitoire », les concentrations relatives à CH_2Cl-CH_2Cl , $CH_2Cl-CHCl_2$ et $CHCl_2-CHCl_2$ passent par un maximum mais pas au même instant. Le maximum est atteint pour un temps de 1 ms pour CH_2Cl-CH_2Cl , pour un temps de 1,5 ms pour $CH_2Cl-CHCl_2$ et pour un temps de 2,5 ms pour $CHCl_2-CHCl_2$. CH_2Cl-CH_2Cl est formé par recombinaison entre eux des radicaux CH_2Cl^* , CH_2Cl-

CHCl_2 par recombinaison des radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et CHCl_2^\bullet , et $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$ par recombinaison des radicaux CHCl_2^\bullet entre eux.

Issu presque exclusivement des métathèses de CH_3Cl (réactif) avec les atomes de chlore (dont le renouvellement est contrôlé par le dichlore), le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ peut être classé comme radical primaire et on note que sa concentration passe par un maximum pour un temps de 0,5 ms (voir figure n° 2). En revanche, le radical CHCl_2^\bullet provient principalement des métathèses des atomes de chlore avec le produit primaire CH_2Cl_2 et peut alors être classé comme radical secondaire. On constate en effet que sa concentration passe par un maximum pour un temps de 3 ms, soit plus tardivement que le moment où la concentration du radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ atteint son maximum. Ces constatations peuvent expliquer que les concentrations relatives à $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl-CHCl}_2$ et $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$ présentent des maximums décalés dans le temps.

Nous en resterons là quant aux premières analyses des profils relatifs aux concentrations des produits le long du réacteur modèle. En effet, nous allons établir dans les paragraphes suivants les profils de nos principales espèces pour des conditions opératoires différentes. Ainsi, nous serons plus à même d'affiner nos analyses.

II.3.b. Influence de la température

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à l'influence de la température sur les profils des concentrations de différentes espèces moléculaires obtenues par simulation le long de notre réacteur piston modèle. Pour cela, nous allons comparer ces profils pour les trois températures de réaction suivantes : 600 °C, 950 °C et 1100 °C, les autres paramètres opératoires étant fixés : $\sigma = 15 \%$, $\tau = 10 \text{ ms}$ et $\delta = 9$.

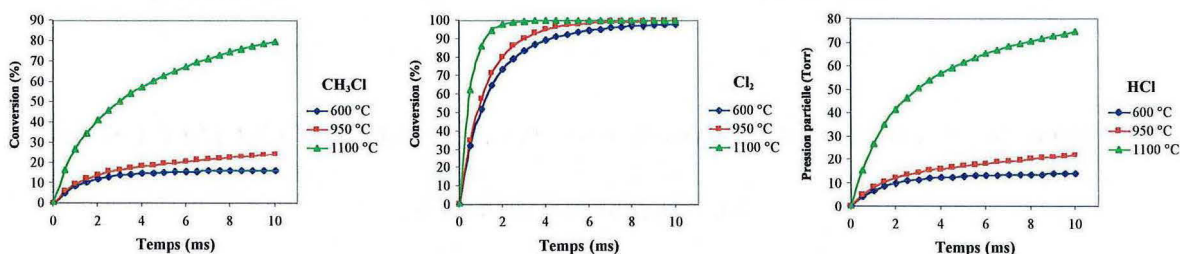


Figure n° 6 : comparaison de l'évolution le long du réacteur piston modèle de la conversion du chlorure de méthyle et du dichlore, et de la pression partielle de chlorure d'hydrogène pour les températures de 600 °C, 950 °C et 1100 °C.

Figure n° 6, nous avons représenté l'évolution comparée de la conversion des réactifs pour les trois températures réactionnelles précisées ci-dessus. Pour les deux réactifs, la température influence beaucoup les profils des pressions partielles le long de la cascade de R.P.A.. Pour le chlorure de méthyle, les trois courbes présentent une allure semblable, à savoir qu'elles sont la réunion d'une section d'augmentation rapide de la conversion suivie d'une section d'allure plus linéaire en fonction du temps et de vitesse de conversion plus modérée. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des températures de 600 °C et de 950 °C. Pour la température de 600 °C, on constate que la conversion du chlorure de méthyle s'effectue principalement dans la première partie du réacteur, là où se situe la réaction de chloration. Quand tout le dichlore a été consommé, la phase de pyrolyse ne modifie pratiquement pas la conversion. Pour la température de 950 °C,

comme précédemment, la phase de chloration engendre la majorité de la conversion du chlorure de méthyle. En revanche, la pyrolyse à cette température n'est plus négligeable mais on constate qu'elle ne contribue encore que modestement à la conversion de ce dernier. Pour la température de 1100 °C, la pyrolyse prend une telle place prépondérante dans la conversion du chlorure de méthyle que la distinction entre chloropyrolyse et pyrolyse est un peu plus difficile à faire d'autant que la conversion dans la phase de pyrolyse pure n'est plus vraiment linéaire avec le temps. Néanmoins, au-delà de la moitié du réacteur modèle, même à une température de 1100 °C, l'allure de la courbe représentative de la conversion du chlorure de méthyle adopte une progression plus modérée alors que cette progression est très forte lorsque la chloration et la pyrolyse ont lieu en même temps, c'est-à-dire dans la première partie du réacteur modèle. On peut supposer que la non-linéarité de la conversion dans le domaine de la pyrolyse pure est due à la forte conversion du chlorure de méthyle qui se traduit par une baisse significative de la concentration de ce dernier.

Concernant la conversion du dichlore, dans les trois cas étudiés, cette dernière est toujours quasiment totale en sortie de réacteur même pour la température de 600 °C (conversion supérieure à 98 %). On constate à juste titre que plus la température est élevée, plus la conversion se rapproche rapidement de la limite que représente 100 %. Par exemple, à la température de 1100 °C, elle atteint la valeur de 99,99 % dès le milieu du réacteur modèle.

La figure n° 6 présente aussi l'évolution de la pression partielle du chlorure d'hydrogène le long du réacteur piston modèle pour les températures de 600 °C, 950 °C et 1100 °C. On constate que les allures des trois courbes sont très proches de celles représentatives de la conversion du chlorure de méthyle. On retrouve ainsi qu'à basse température (600 °C), la formation de chlorure d'hydrogène a lieu presque exclusivement dans la première partie du réacteur (phase de chloration). A moyenne température (950 °C), l'apport de la pyrolyse du chlorure de méthyle à la formation de chlorure d'hydrogène n'est plus négligeable. Enfin, à haute température (1100 °C), la pyrolyse et la chloration sont de même contribution.

Nous nous sommes intéressés aux produits suivants : C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_4 , $CHCl_3$, C_2H_4 , C_2H_2 , C_2HCl , composés C_4 (figure n° 7) et $CH_2=CCl_2$, $CHCl=CHCl$, C_2HCl_3 , C_2H_5Cl , CH_2Cl-CH_2Cl , $CH_2Cl-CHCl_2$ (figure n° 8). Nous attirons à nouveau l'attention du lecteur sur le fait que l'amplitude de certaines des courbes a été multipliée ou divisée afin d'améliorer la clarté des graphes.

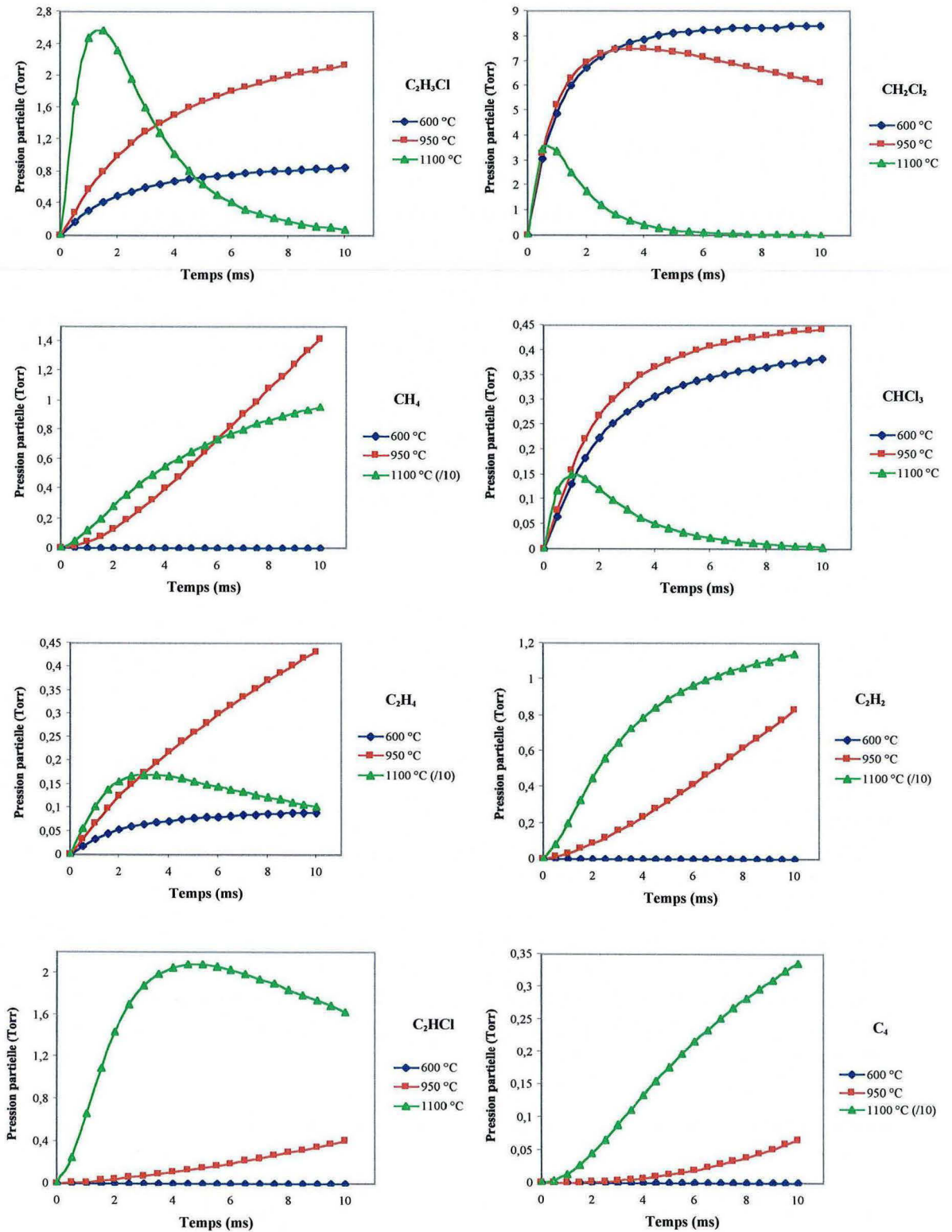


Figure n° 7 : profils le long du réacteur piston modèle des pressions partielles de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_4 , $CHCl_3$, C_2H_4 , C_2H_2 , C_2HCl et des composés C_4 pour les températures de 600 °C, 950 °C et 1100 °C.

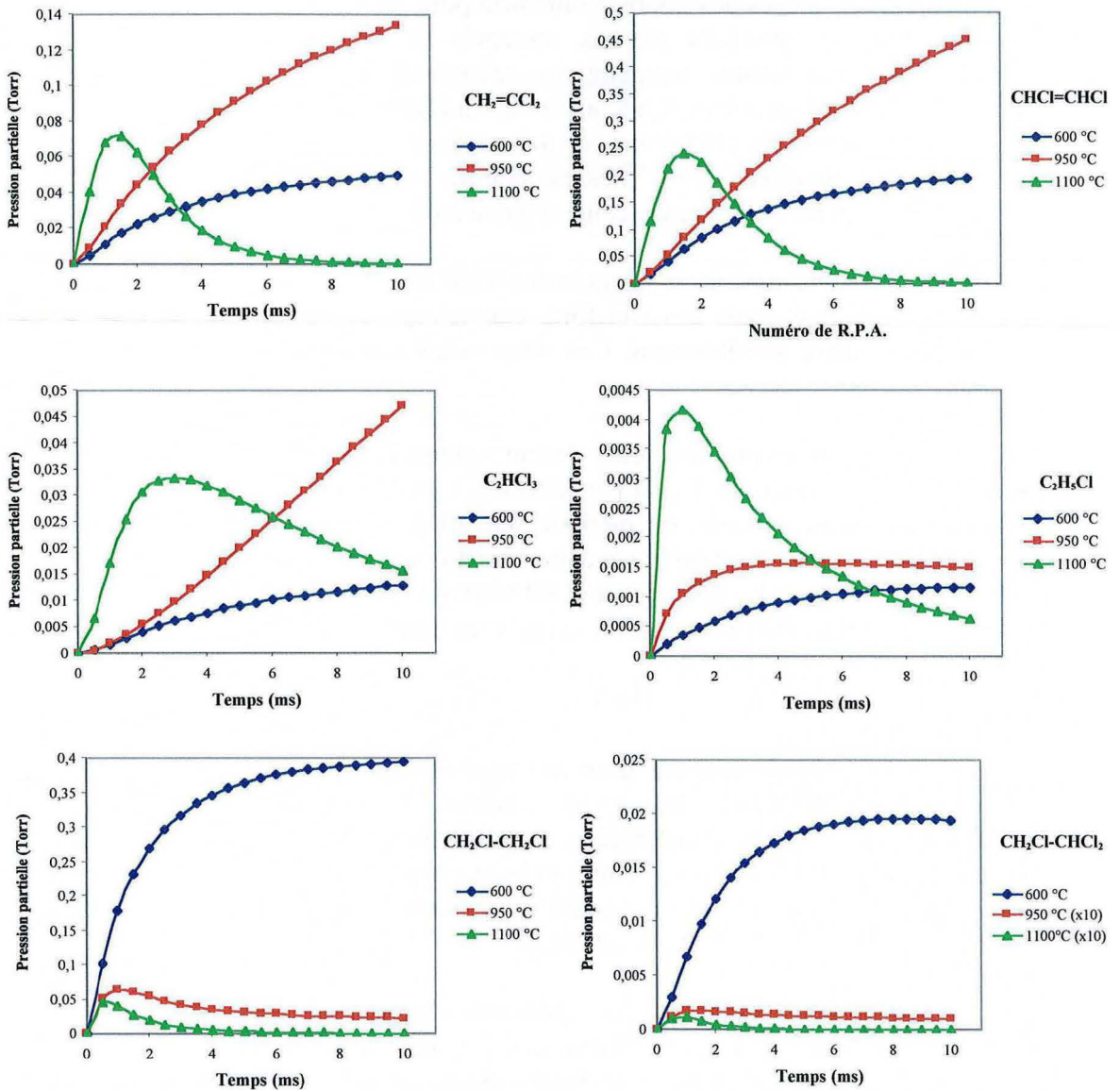


Figure n° 8 : profils le long du réacteur piston modèle des pressions partielles de $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, C_2HCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ et de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$ pour les températures de 600 °C, 950 °C et 1100 °C.

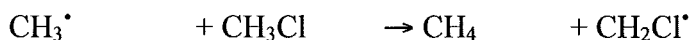
Certains produits ne sont pas formés à basse température (600 °C) : il s'agit du méthane, de l'acétylène, du chlorure d'acétylène, des composés C_4 .

Certains produits qui sont formés en très faibles quantités à haute température (1100 °C) en sortie de réacteur (modèle et expérience) en comparaison de leurs concentrations obtenues à plus faible température, présentent au sein du réacteur modèle une concentration qui passe par un maximum et dont la valeur numérique est loin d'être négligeable. Il s'agit en l'occurrence de $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ et $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$. Ainsi, alors qu'expérimentalement, on pouvait penser que ces produits étaient globalement peu formés dans notre réacteur, il apparaît en fait que ces produits sont formés en grande quantité dans la première partie du réacteur pour être par la suite consommés presque complètement dans la seconde partie.

En comparant les allures des courbes obtenues pour les trois températures, on constate que pour tous les produits retenus, exceptés le 1,2-dichloroéthane et le 1,1,2-trichloroéthane, les hautes températures favorisent en présence de dichlore une formation de ces derniers très rapide au début du réacteur modèle, cette formation étant liée à la température. En effet, pour ces mêmes produits, au début du réacteur modèle, leur vitesse de formation à 1100 °C est supérieure à celle obtenue pour une température de 950 °C, elle-même supérieure à celle obtenue à 600 °C.

A 1100 °C, deux phénomènes majeurs influent sur les allures : la disparition du dichlore du milieu réactionnel mais aussi la forte conversion du chlorure de méthyle dont la concentration baisse sensiblement. Ces deux effets conjugués se font plus ou moins ressentir :

- concernant les produits relativement stables, la formation nette du méthane, de l'acétylène et des composés C₄ est peu affectée. Ces derniers sont surtout sensibles à la forte conversion du chlorure de méthyle (en effet, à la température de 1100 °C, la conversion du chlorure de méthyle avoisine les 80 % pour un taux de dichlore de 15 %, un temps de passage de 10 ms et une dilution de 9). C'est en particulier le cas du méthane qui est principalement formé selon la réaction :



- en revanche, la concentration des produits moins stables, en l'occurrence les produits chlorés (chlorure de vinyle, chlorure de méthylène, chloroforme, 1,1-dichloroéthylène, 1,2-dichloroéthylène, trichloroéthylène, monochloroéthane, 1,2-dichloroéthane et 1,1,2-trichloroéthane) présente nettement un maximum situé dans le premier quart du réacteur piston modèle. Ces derniers sont avant tout sensibles à la disparition du dichlore du milieu réactionnel.

- quant à l'éthylène et au chlorure d'acétylène, leur comportement est intermédiaire. A 1100 °C, leur formation est très affectée et leur concentration respective présente un maximum « marqué » alors que pour une température de 950 °C, la formation de ces deux composés ne semble pas ou très peu sensible à la disparition du dichlore. On constate de plus que la concentration des produits chlorés C₂H₅Cl, CH₂=CCl₂, Z-CHCl=CHCl et E-CHCl=CHCl présente un maximum pour la température de 1100 °C qui intervient plus tôt (entre les temps de 1 ms et 2 ms) que le moment où la formation globale de l'éthylène et du chlorure d'acétylène subit l'inflexion déjà mentionnée (entre les temps de 2,5 ms et 5 ms). On sait qu'à toute température, la formation de ces derniers est en partie dépendante de précurseurs chlorés (C₂H₅Cl, principal précurseur de C₂H₄ et CH₂=CCl₂, Z-CHCl=CHCl et E-CHCl=CHCl, précurseurs de C₂HCl). Ceux-ci, après avoir présenté une concentration maximale, sont très rapidement consommés et la chute de leur concentration affecte en partie la formation globale de l'éthylène et du chlorure d'acétylène. En revanche, à 950 °C, les courbes représentatives de la concentration des produits chlorés le long du réacteur piston modèle ne présentent pas, voire pas du tout, de maximum bien déterminé. Aussi, cela peut expliquer le fait qu'à la température de 950 °C, les courbes représentatives de la concentration de l'éthylène et du chlorure d'acétylène ne semblent pas ou très peu affectées par la disparition du dichlore du milieu réactionnel, leurs précurseurs chlorés n'ayant pas encore, à cette température, atteint leur maximum de concentration avant la sortie du réacteur modèle.

Enfin, concernant les trois intermédiaires C_2 chlorés non éthyléniques retenus, à savoir C_2H_5Cl , CH_2Cl-CH_2Cl et $CH_2Cl-CHCl_2$, on peut remarquer que c'est à basse température ($600\text{ }^\circ C$) que le monochloroéthane est le plus faiblement formé alors qu'à la même température, les deux autres composés présentent leur concentration la plus importante. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à cette température, les radicaux CH_2Cl^\bullet et $CHCl_2^\bullet$, précurseurs directs de CH_2Cl-CH_2Cl et $CH_2Cl-CHCl_2$, sont très largement majoritaires devant les autres radicaux, en particulier CH_3^\bullet et que la formation de méthane est nulle. Or, la recombinaison des radicaux CH_3^\bullet et CH_2Cl^\bullet est responsable directement de la formation de C_2H_5Cl .

En revanche, pour la température de $1100\text{ }^\circ C$, le méthane se trouve être formé en grande quantité, aussi le milieu est relativement riche en radicaux CH_3^\bullet . Comme nous verrons par la suite que le radical CH_2Cl^\bullet reste le radical clef de notre mécanisme dans toutes les conditions opératoires explorées, ceci peut expliquer qu'à la température de $1100\text{ }^\circ C$, le monochloroéthane présente initialement une grande vitesse de formation.

On peut conclure de cette étude que plus la température est élevée, plus les produits relativement instables (produits chlorés) atteignent en général rapidement leur maximum de formation nette. Les produits non chlorés sont, quant à eux, surtout sensibles à la baisse significative de la concentration de CH_3Cl à haute température ($1100\text{ }^\circ C$) lorsque la conversion de ce dernier avoisine les 80 %.

II.3.c. influence du taux de dichlore

Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à l'influence du taux de dichlore sur les profils des concentrations de différentes espèces obtenues par simulation le long de notre réacteur piston modèle. Pour cela, nous allons comparer ces profils pour les trois taux de dichlore suivants : 0 %, 15 % et 30 %, les autres paramètres opératoires étant fixés : $T = 950\text{ }^\circ C$, $\tau = 10\text{ ms}$ et $\delta = 9$.

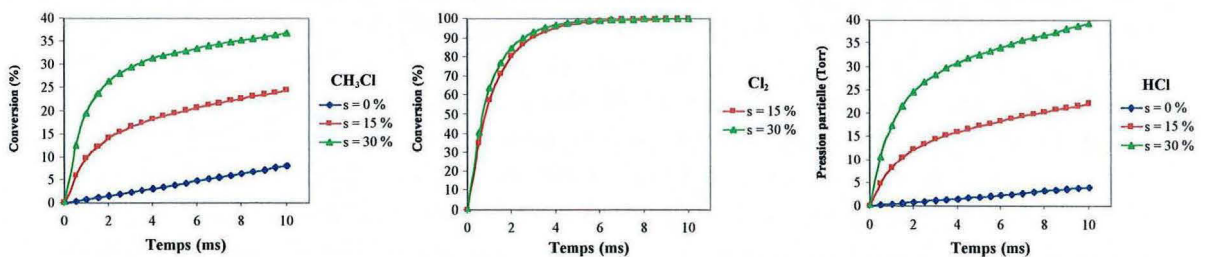


Figure n° 9 : comparaison de l'évolution le long du réacteur piston modèle de la conversion du chlorure de méthyle et du dichlore, et de la pression partielle de chlorure d'hydrogène pour les taux de dichlore de 0 %, 15 % et 30 %.

Figure n° 9, nous présentons d'une part, l'évolution des conversions du chlorure de méthyle et du dichlore, d'autre part, l'évolution de la pression partielle du chlorure d'hydrogène et ceci pour les trois taux de dichlore précités.

Concernant le chlorure de méthyle, on constate qu'en l'absence de dichlore, la conversion est linéaire le long du réacteur piston modèle. Il semble que les produits

formés lors de la pyrolyse pure du chlorure de méthyle n'ont pas ou ont peu d'effets sur sa conversion. En présence de dichlore, dans la première partie du réacteur se déroule la phase de chloration du chlorure de méthyle. A la température de 950 °C, c'est cette chloration qui engendre dans les deux cas ($\sigma = 15\%$ et $\sigma = 30\%$) la majorité de la conversion. Quand le dichlore disparaît du milieu réactionnel, c'est la réaction de pyrolyse seule qui se poursuit, engendrant alors une conversion linéaire dont le support semble être parallèle à la courbe représentative de la conversion du chlorure de méthyle obtenue en l'absence de dichlore. Aussi, on est amené à penser que dans les domaines opératoires explorés, la conversion du chlorure de méthyle par pyrolyse pure n'est pas influencée par les produits formés durant une éventuelle phase de chloration antérieure.

Quand on extrapole par une droite la partie linéaire de chaque courbe et que l'on relève la valeur numérique obtenue par croisement de cette dernière avec l'axe des ordonnées (temps nul), on obtient les conversions suivantes : soit 0 % à taux de dichlore nul, 14,5 % pour un taux de dichlore de 15 % et 28 % pour un taux de dichlore de 30 %. On pourrait en déduire que ces conversions représentent l'apport de la chloration à la conversion totale, la stœchiométrie de cette chloration se rapprochant de celle de la réaction suivante :



Nous montrerons dans le chapitre 6 que cette interprétation est erronée.

Sur cette même figure est représentée l'évolution de la formation du chlorure d'hydrogène pour les taux de dichlore σ suivants : 0 %, 15 % et 30 %. Comme nous l'avons précédemment remarqué, l'influence du dichlore introduit initialement se fait nettement sentir et c'est lors de la phase de chloration que l'on observe la majorité de la formation de ce produit. A la suite de la chloration se déroule la phase de pyrolyse du chlorure de méthyle en absence de dichlore et tout comme la conversion de ce dernier, la formation du chlorure d'hydrogène devient linéaire avec la progression le long du réacteur modèle. En revanche, les parties linéaires des courbes ne sont plus vraiment parallèles entre elles et on peut en déduire que les produits hydrochlorocarbonés formés pendant la phase de chloration jouent un rôle non négligeable dans la production de chlorure d'hydrogène au cours de la phase de pyrolyse. En effet, si apparemment le milieu réactionnel présent à la fin de la phase de chloration (le dichlore ayant été entièrement consommé) n'influe pas sur la conversion du chlorure de méthyle, les produits issus de la chloration peuvent subir un certain nombre de réactions (par exemple des déshydrochlorations) entraînant la formation de chlorure d'hydrogène.

Enfin, figure n° 9 est représentée l'évolution de la conversion du dichlore le long du réacteur piston modèle pour les taux de dichlore initiaux de 15 % et de 30 %. On constate que pour les deux taux de dichlore retenus, les allures des courbes sont très proches : dans les deux cas, la conversion du dichlore semble s'effectuer de la même manière.

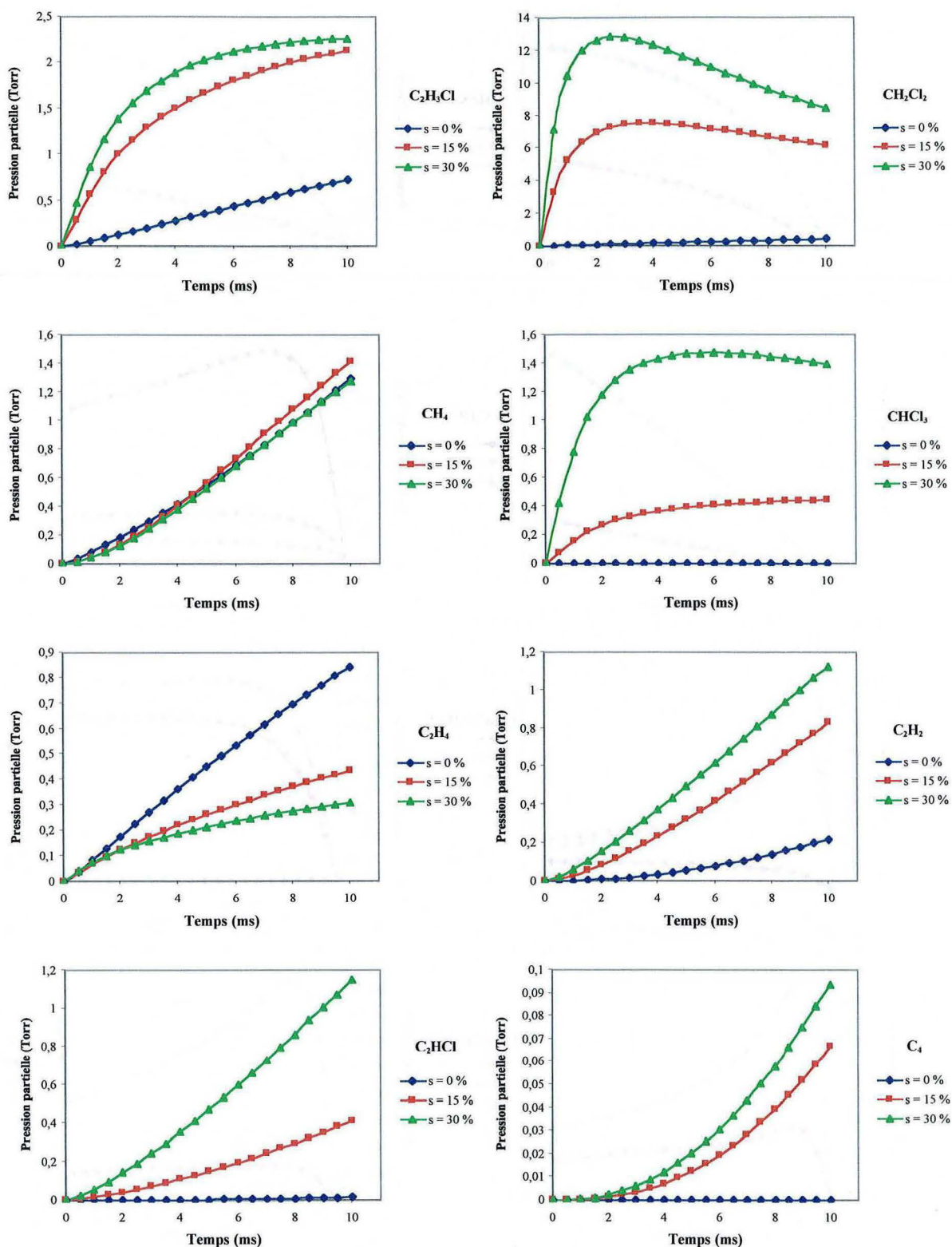


Figure n° 10 : profils le long du réacteur piston modèle des pressions partielles de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_4 , $CHCl_3$, C_2H_4 , C_2H_2 , C_2HCl et des composés C_4 pour les taux de dichlore de 0 %, 15 % et 30 %.

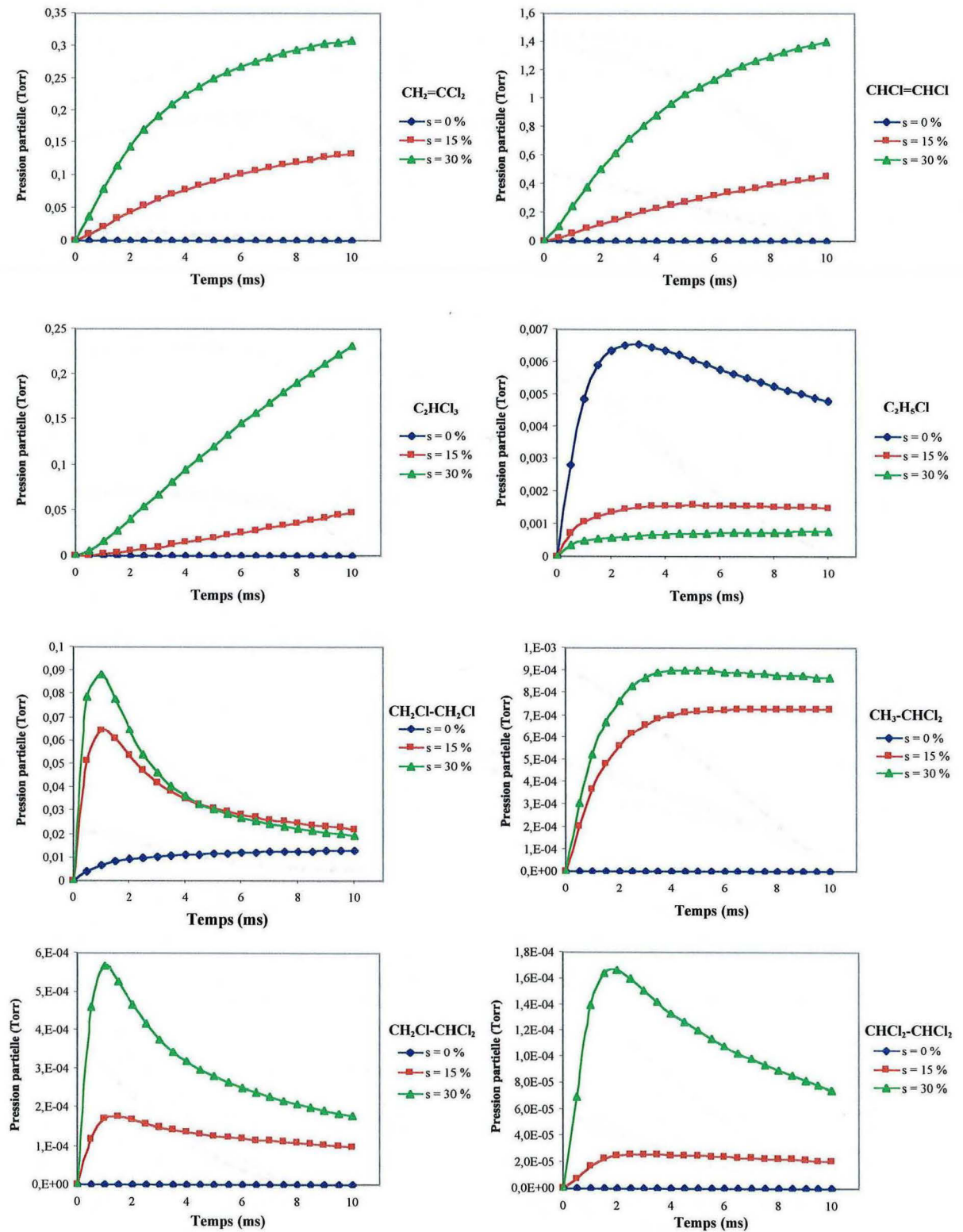


Figure n° 11 : profils le long du réacteur piston modèle des pressions partielles de $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, C_2HCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$ et de $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ pour les taux de dichlore de 0 %, 15 % et 30 %.

Dans le cadre de notre étude sur l'influence du taux de dichlore, nous nous sommes intéressé aux produits suivants : C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_4 , $CHCl_3$, C_2H_4 , C_2H_2 , C_2HCl , composés C_4 (figure n° 10) et $CH_2=CCl_2$, $CHCl=CHCl$, C_2HCl_3 , C_2H_5Cl , CH_2Cl-CH_2Cl , CH_3-CHCl_2 , $CH_2Cl-CHCl_2$ et $CHCl_2-CHCl_2$ (figure n° 11).

On constate que les produits retenus dans ce paragraphe sont caractérisés par leur vitesse de formation initiale largement favorisée par la présence de dichlore comme co-réactif, à l'exception du méthane, de l'éthylène et du monochloroéthane. Le point commun entre ces derniers est qu'ils sont issus de la chimie du radical CH_3^{\bullet} , dont la formation ne dépend pas du dichlore. En revanche, le dichlore est consommateur de radicaux méthyles par la réaction de métathèse :



Cette réaction peut expliquer le fait que le dichlore ne favorise pas la formation du méthane, de l'éthylène et du monochlorométhane. Paradoxalement, on remarque qu'un quatrième produit, à savoir le 1,1-dichloroéthane dont la formation est issue de la recombinaison des radicaux méthyles CH_3^{\bullet} et dichlorométhyles $CHCl_2^{\bullet}$, présente une vitesse de formation globale favorisée par le dichlore. Cette apparente contradiction avec ce qui a été dit précédemment, peut s'expliquer par le fait que le radical $CHCl_2^{\bullet}$ n'est présent de manière non négligeable dans le milieu réactionnel que si le dichlore a été introduit initialement dans ce milieu.

Si le fait de doubler la proportion de dichlore introduit initialement en la faisant passer de 15 % à 30 % ne change pas l'allure des courbes rattachées à ces deux taux, il en est tout autre lorsque la réaction s'effectue en l'absence totale de ce dernier. En effet, certains produits dont la formation quantitative est entièrement liée à la présence de dichlore, ne sont alors pratiquement pas formés. Il s'agit de CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, C_2HCl , les composés C_4 , $CH_2=CCl_2$, $CHCl=CHCl$, C_2HCl_3 , CH_3-CHCl_2 , $CH_2Cl-CHCl_2$ et $CHCl_2-CHCl_2$.

A l'observation des graphes, lorsque le dichlore a été entièrement consommé, on remarque que sa disparition du milieu réactionnel a une incidence plus nette sur l'allure des courbes quand il est au départ en quantités plus importantes. C'est le cas en particulier de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, $CH_2=CCl_2$, $CHCl=CHCl$, CH_2Cl-CH_2Cl , CH_3-CHCl_2 , $CH_2Cl-CHCl_2$ et $CHCl_2-CHCl_2$. Nous avons vu qu'en doublant le taux de dichlore initial, on augmentait de manière significative la vitesse de formation initiale de ces produits. En revanche, une fois que le dichlore disparaît du milieu réactionnel ou tout au moins que sa concentration a diminué au moins de moitié, la formation de ces produits subit une inflexion plus marquée se traduisant, soit par une disparition du milieu plus rapide (cas de CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CH_2Cl-CH_2Cl , CH_3-CHCl_2 , $CH_2Cl-CHCl_2$ et $CHCl_2-CHCl_2$), soit par un ralentissement de la formation globale plus net que celui obtenu pour un taux de dichlore de 15 % (C_2H_3Cl , $CH_2=CCl_2$ et $CHCl=CHCl$).

On remarquera également que les produits stables (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 et les composés C_4) ou assimilés comme tels (C_2HCl) présentent une évolution de leur concentration très régulière le long du réacteur modèle. Aucune des courbes associées à ces derniers ne présente une inflexion caractéristique lors de la disparition du dichlore du milieu réactionnel, que le taux de dichlore initial soit de 15 % ou de 30 %. Néanmoins, mis à part le cas du méthane, si le dichlore n'affecte quasiment pas l'allure des courbes

relatives à ces composés, on constate que ce dernier joue un rôle non négligeable dans leur formation. C'est particulièrement vrai pour le chlorure d'acétylène et pour les composés C₄ dont les formations sont nulles en l'absence de dichlore.

II.3.d. influence du temps de passage

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence du temps de passage sur les profils des concentrations de différentes espèces obtenues par simulation le long de notre réacteur modèle. Nous avons choisi dès lors d'étudier un grand temps de passage fixé à 50 ms, les autres paramètres opératoires étant les suivants : T = 950 °C, $\sigma = 15\%$ et $\delta = 9$. Ceci nous permet d'explorer principalement le domaine de pyrolyse pure du chlorure de méthyle puisque nous avons constaté précédemment que pour les conditions opératoires du point de fonctionnement (temps de passage de 10 ms), ce régime de pyrolyse pure était déjà établi.

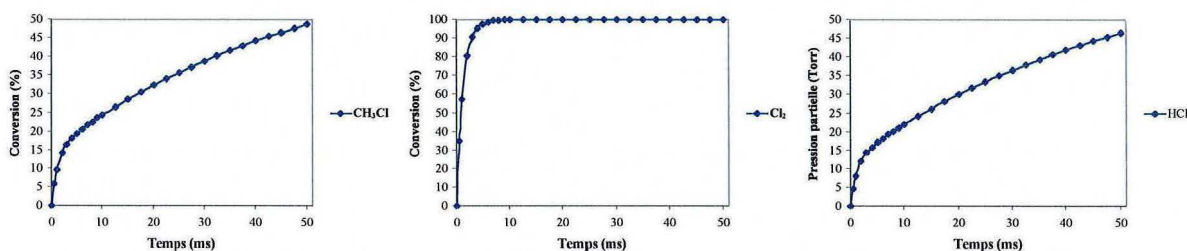


Figure n° 12 : évolution le long du réacteur piston modèle de la conversion du chlorure de méthyle et du dichlore, et de la pression partielle de chlorure d'hydrogène pour un temps de passage de 50 ms.

Figure n° 12, nous avons représenté d'une part, les évolutions des conversions du chlorure de méthyle et du dichlore, d'autre part, l'évolution de la pression partielle du chlorure d'hydrogène, et ceci le long du réacteur modèle, pour un temps de passage global de 50 ms.

La courbe relative à la conversion du dichlore n'apporte pas d'éléments nouveaux à notre analyse. En revanche, ce grand temps de passage nous permet de confirmer la similitude des allures des courbes relatives à la conversion du chlorure de méthyle et à la pression partielle du chlorure d'hydrogène, similitude observée dans le paragraphe II.3.a.. Cependant, l'apparente linéarité constatée dans ce précédent paragraphe lorsque le temps de passage était fixé à 10 ms n'est que partiellement retrouvée présentement. En effet, les allures des deux courbes subissent une très légère inflexion au-delà du temps de 25 ms, inflexion due certainement à la baisse quantitative de la concentration du chlorure de méthyle dans le milieu réactionnel, la conversion de ce dernier étant proche de 50 % lorsque le temps de passage est de 50 ms.

Pour un temps de passage de 50 ms, nous avons représenté l'évolution le long du réacteur modèle, des pressions partielles des produits suivants : C₂H₃Cl, CH₂Cl₂, CH₄, CHCl₃, C₂H₄, C₂H₂, C₂HCl, composés C₄ (figure n° 13) et CH₂=CCl₂, CHCl=CHCl, C₂HCl₃, C₂H₅Cl, CH₂Cl-CH₂Cl, CH₃-CHCl₂, CH₂Cl-CHCl₂ et CHCl₂-CHCl₂ (figure n° 14).

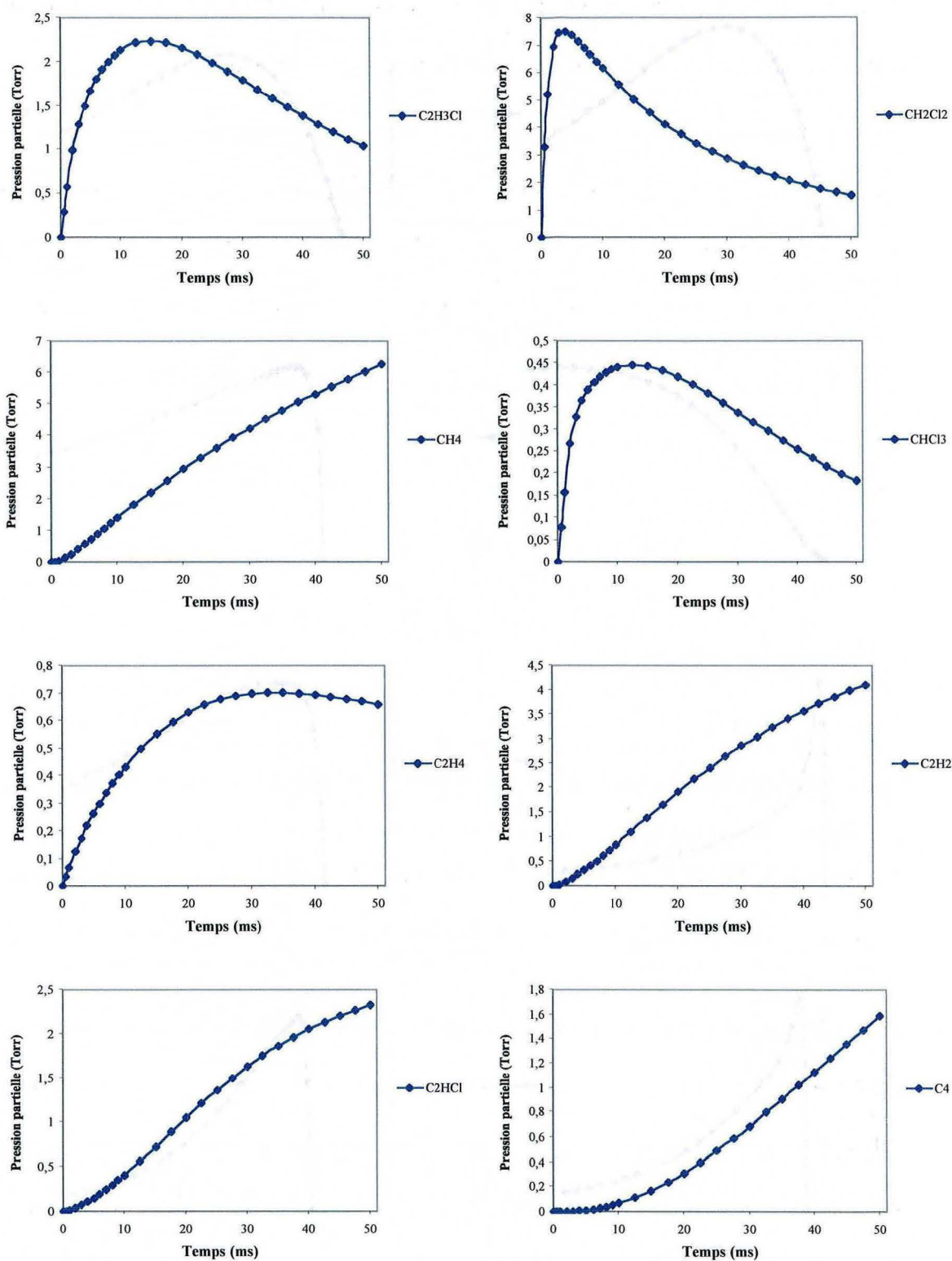


Figure n° 13 : profils le long du réacteur piston modèle des pressions partielles de C_2H_3Cl , CH_2Cl_2 , CH_4 , $CHCl_3$, C_2H_4 , C_2H_2 , C_2HCl et des composés C_4 pour le temps de passage de 50 ms.

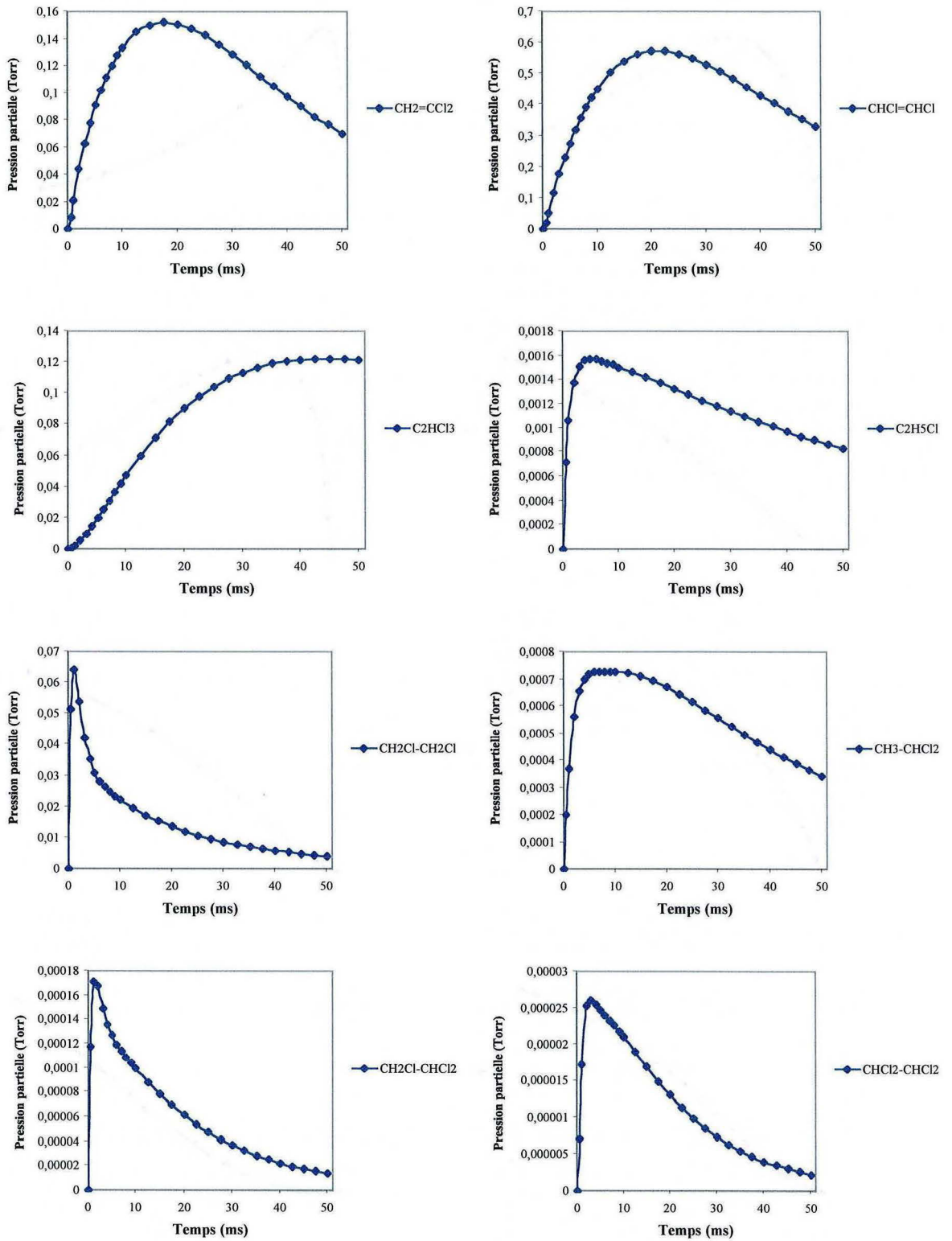


Figure n° 14 : profils le long du réacteur piston modèle des pressions partielles de $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$, C_2HCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$ et de $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$ pour le temps de passage de 50 ms.

Comme précédemment, la première partie de chacune des courbes correspondant à un temps de 10 ms est rigoureusement la même que celle discutée dans le paragraphe II.3.a. où le temps de passage était fixé à 10 ms. Dans la présente étude, le temps de passage globale a été prolongé de 40 ms.

Comme le temps de passage est élevé, ces figures nous permettent d'effectuer une distinction assez nette entre les produits « stables » et les produits « instables » pour un temps de passage de 50 ms. Selon le modèle, le méthane, l'acétylène et les composés C_4 sont à ranger dans la catégorie « stable », c'est-à-dire que leur concentration le long du réacteur modèle augmente nettement avec le temps et que l'inflexion observée sur les courbes représentative de leur concentration ne semble due qu'à la baisse sensible de la concentration du chlorure de méthyle et non à l'absence de dichlore.

En revanche, le chlorure de vinyle, le chlorure de méthylène, le chloroforme, le 1,1-dichloroéthylène, le 1,2-dichloroéthylène, le trichloroéthylène, le monochloroéthane, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1-dichloroéthane, le 1,1,2-trichloroéthane et le 1,1,2,2-tétrachloroéthane sont à ranger, toujours d'après le modèle, dans la catégorie des produits « instables ». En effet, leur concentration présente pour tous un maximum le long du réacteur modèle, maximum qui se situe dans le temps d'autant plus tôt s'ils sont formés dans la ou les premières étapes du mécanisme. Leur instabilité vient, d'une part, du fait qu'en l'absence de dichlore, leur formation est quasi inexistante (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$,...), et que, d'autre part, ils sont réactifs et que la majorité d'entre eux subissent des réactions de déshydrochloration (C_2 chlorés).

Enfin, entre ces deux catégories, le modèle prédit un comportement particulier pour l'éthylène et le chlorure d'acétylène. L'éthylène est un produit relativement stable, non chloré mais qui, à cette température, disparaît de manière non négligeable en se transformant en acétylène. A l'opposé, la courbe représentative de la concentration du chlorure d'acétylène est caractérisée par une allure très proche de celle de produits stables comme le méthane ou l'acétylène, alors que c'est un produit chloré. On peut expliquer cette constatation par le fait que, d'une part, au sein de notre mécanisme, la chimie de la consommation du chlorure d'acétylène n'est pas complète et que d'autre part, sa formation est principalement assurée par les réactions de déshydrochloration que subissent le 1,1-dichloroéthylène et le 1,2-dichloroéthylène, produits formés au départ en quantités non négligeables dans la première partie du réacteur modèle mais qui se dégradent par la suite très rapidement. Aussi, on peut supposer qu'avec un temps de passage un peu supérieur à 50 ms, la courbe relative à sa concentration présenterait elle aussi un maximum.

CH_2Cl_2 et $CHCl_3$ présentent respectivement un maximum de concentration dû uniquement à la disparition du dichlore du milieu réactionnel. Le maximum relatif au chloroforme est décalé dans le temps par rapport à celui du chlorure de méthylène puisque le premier est issu du second par la réaction de chloration.

De même, le principal précurseur de $CH_2=CCl_2$ et $CHCl=CHCl$, à savoir, $CH_2Cl-CHCl_2$, présente un maximum de concentration le long du réacteur modèle qui se situe dans le temps en avance par rapport aux maximums de concentration atteints par ses produits filiaux. Il en est de même pour CH_2Cl-CH_2Cl et CH_3-CHCl_2 vis-à-vis de C_2H_3Cl ainsi que pour $CHCl_2-CHCl_2$ vis-à-vis de C_2HCl_3 . Dans une certaine mesure, on retrouve ce schéma pour C_2H_5Cl et C_2H_4 .

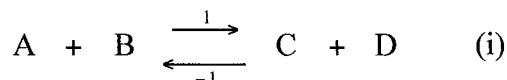
III. Chemins réactionnels

Dès les premières expériences, il s'est posé la question du devenir du dichlore et plus précisément, en restait-il en sortie de réacteur ? Les analyses chromatographiques se révélant décevantes, les résultats expérimentaux (et les équations bilans en découlant) nous ont permis de supposer que tout le dichlore à 950 °C (comme d'ailleurs à 600 °C) était consommé en sortie de réacteur. Le paragraphe II de ce chapitre a précisé son mode de consommation, à savoir qu'à partir du milieu du réacteur modèle, le dichlore devenait quasi inexistant au sein du milieu réactionnel. Il est légitime de penser que les chemins réactionnels reliant les différents composés vont être modifiés par sa disparition.

Aussi, pour l'ensemble des espèces incluses dans le mécanisme, nous nous sommes intéressés à deux configurations distinctes quant à la construction des chemins réactionnels : d'une part, à faible avancement de la réaction (temps de réaction d'une milliseconde) quand le dichlore est encore largement présent au sein du milieu réactionnel, d'autre part, quand tout le dichlore a été consommé (temps de réaction de 10 ms égal alors au temps de passage). Les conditions expérimentales sont celles du point de fonctionnement, à savoir une température de 950 °C, un taux de dichlore de 15 %, un temps de passage de 10 ms et une dilution de 9. A ces deux configurations correspondent deux schémas (figures n° 30 et n° 31) résumant les principaux chemins réactionnels de notre système chimique établis à partir des différents flux de formation et de consommation de chaque espèce, ces informations étant fournies par le logiciel CHEMKIN.

Néanmoins, si ces deux schémas sont essentiels pour la compréhension des chemins réactionnels régissant notre système chimique, il nous a paru intéressant de considérer d'abord séparément les principales voies de formation et de consommation des espèces dosées expérimentalement. Cette étude sera l'objet du paragraphe III.1. Dans le paragraphe III.2., nous analyserons plus en détail l'ensemble des chemins réactionnels présentés sur les schémas des figures n° 30 et n° 31.

Pour une espèce A, l'identification des chemins réactionnels liés à A est réalisée à partir des vitesses V_i des i réactions impliquant A. Par exemple, considérons la réaction i suivante :



La vitesse globale V_i de la réaction i est définie par la relation suivante :

$$V_i = V_1 - V_{-1} = k_1[A] \times [B] - k_{-1}[C] \times [D]$$

avec V_1 , vitesse de la réaction élémentaire directe (1) et V_{-1} , vitesse de la réaction élémentaire inverse (-1).

Si $V_i > 0$, la réaction i contribue à la consommation de A.

Si $V_i < 0$, la réaction i conduit à la formation de A.

V_i représente donc la vitesse globale de la réaction i réversible, contribuant à l'évolution de l'espèce donnée A. L'importance des différentes réactions i mettant en jeu l'espèce A est pondérée suivant la valeur algébrique de la vitesse de chaque réaction i .

III.1. Formation et disparition des espèces

Nous avons considéré les espèces pour lesquelles nous avons suivi la concentration expérimentalement (sauf les composés C_4 dont la chimie, au sein de notre mécanisme, reste largement incomplète), auxquelles nous avons ajouté le dichlore (co-réactif), le chlorure d'hydrogène (principal produit toutes classes confondues), le 1,2-dichloroéthane (principal intermédiaire chloré en C_2) et les radicaux chlores et chlorométhyles (principaux radicaux du milieu réactionnel). Pour chacune de ces espèces, nous avons représenté sous forme de graphe, l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de ces dernières le long du réacteur piston modèle. Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que la vitesse de certaines réactions a été multiplié ou divisé par un facteur 5 ou 10 afin d'améliorer la lisibilité des graphes correspondants.

III.1.a. Disparition et formation des réactifs

➤ **Disparition et formation de CH_3Cl** : la figure n° 15 présente l'évolution des vitesses des principales réactions de consommation et de reformation du chlorure de méthyle.

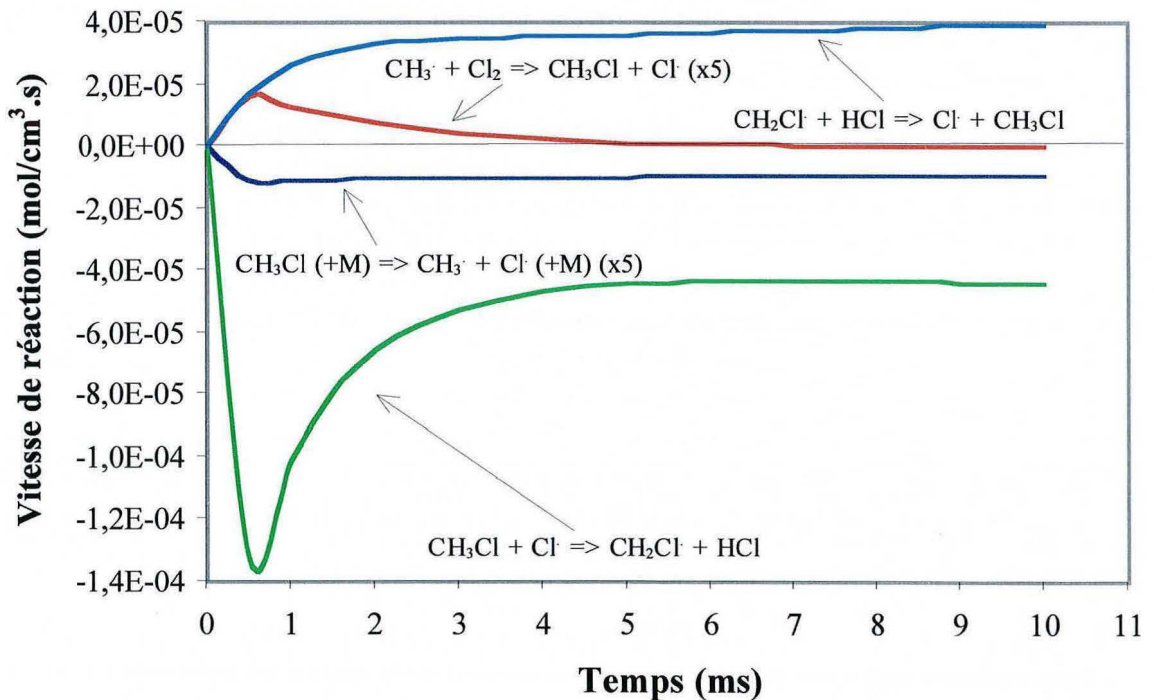
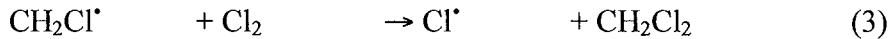


Figure n° 15 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de CH_3Cl le long du réacteur modèle.

On constate que la réaction qui engendre la plus grande consommation de CH_3Cl est la réaction de métathèse suivante (abstraction d'un atome d'hydrogène) :



Elle représente à elle seule plus de 90 % en moyenne du flux consommateur du chlorure de méthyle. Cette métathèse est d'ailleurs la réaction dont la vitesse est la plus importante ($1.10^{-4} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}$ pour un temps d'une milliseconde). Aussi, les deux réactions présentant un coefficient de sensibilité non négligeable vis-à-vis de la disparition de CH_3Cl sont les réactions engendrant un flux important d'atome de chlore, à savoir :



et

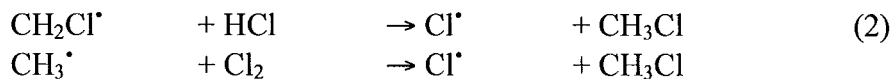


En fonction du temps, la vitesse de la réaction élémentaire (1) subit, malgré tout, une nette diminution, non seulement parce que le réactif CH_3Cl voit sa concentration perdre un tiers de sa valeur initiale (conditions expérimentales du point de fonctionnement) mais aussi parce que la concentration du dichlore chute rapidement, entraînant un amoindrissement de l'alimentation du milieu en atomes de chlore.

L'autre partie du flux consommateur du chlorure de méthyle est principalement constituée par la réaction d'amorçage que subit ce dernier.

Dans une moindre mesure, les métathèses du chlorure de méthyle avec les radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et CHCl_2^\bullet participent à sa disparition. Cependant, ces réactions demeurent largement minoritaires en termes de flux le long du réacteur modèle. Aussi, elles n'ont pas été représentées figure n° 15.

CH_3Cl est aussi reformé, dans notre système chimique, par les réactions suivantes :



la réaction (2) est, derrière la réaction de chloration du radical chlorométhyle, la troisième réaction la plus importante en termes de vitesse ($2,7.10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}$ pour un temps d'une milliseconde). Elle représente l'inverse de la réaction (1). La vitesse de la réaction (2) augmente modérément le long du réacteur modèle, en partie vraisemblablement en raison de l'augmentation sensible de la concentration de chlorure d'hydrogène dans le milieu réactionnel.

Le système $\text{Cl}^\bullet/\text{HCl}$ joue donc un rôle prépondérant dans la conversion de CH_3Cl . Le rapport de leur concentration est un facteur clef dans l'évolution de sa conversion le long du réacteur.

➤ **Disparition de Cl₂** : la figure n° 16 présente l'évolution des vitesses des principales réactions de consommation du dichlore.

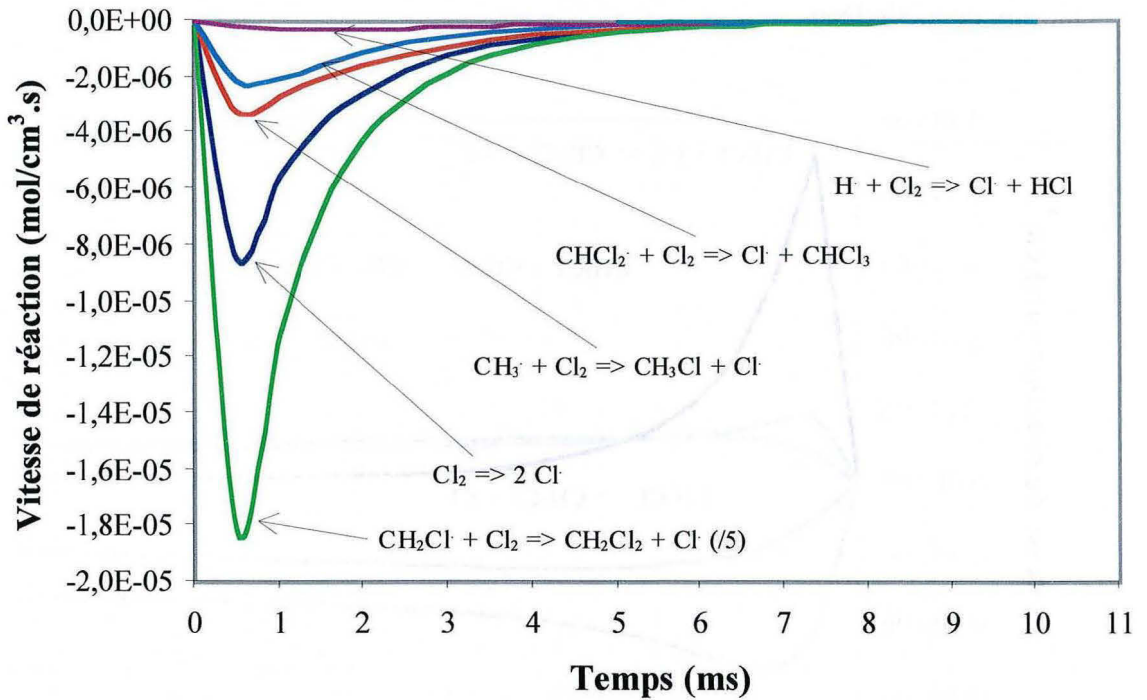
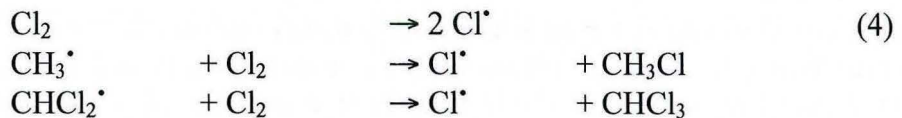


Figure n° 16 : évolution des vitesses des principales réactions de consommation de Cl₂ le long du réacteur modèle.

La réaction qui engendre de loin la consommation la plus importante de ce dernier est la suivante :



Elle représente plus de 83 % de la vitesse totale de disparition du dichlore ($5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}$) pour le temps d'une milliseconde. Le reste est représenté par les trois réactions récapitulées ci-dessous et classées par ordre d'importance (vitesses respectives $\approx 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}$) :



A 950 °C, c'est la réaction d'amorçage hétérogène (4) qui l'emporte largement sur la réaction d'amorçage homogène, comme nous l'avons constaté lors de l'ajustement de notre modèle à l'expérience.

Les réactions élémentaires (3) et (4) présentent d'ailleurs respectivement un coefficient de sensibilité très élevé, les classant comme étant des processus fortement déterminants de la conversion du dichlore.

III.1.b. Formation et disparition des composés C_1

➤ **Formation et disparition de CH_2Cl_2** : la figure n° 17 présente et précise l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation du chlorure de méthylène.

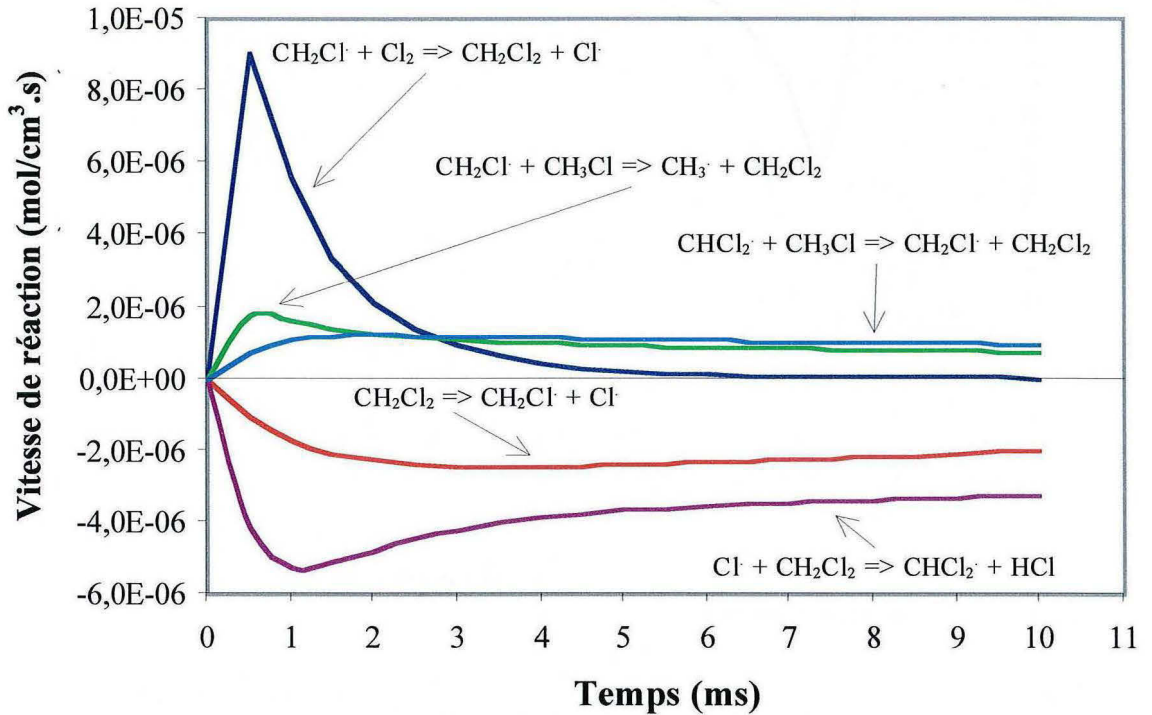


Figure n° 17 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de CH_2Cl_2 le long du réacteur modèle.

Dans le premier tiers du réacteur modèle, la formation de ce dernier est assurée (à plus de 97 % pour un temps de 0,5 ms) par la réaction de chloration des radicaux chlorométhyles :

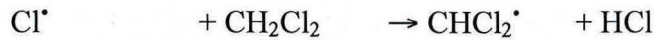


En revanche, avec la disparition du dichlore du milieu réactionnel, cette réaction perd sa raison d'être et sa vitesse tombe à zéro au-delà de la moitié du réacteur.

Les métathèses des radicaux chlorométhyles et dichlorométhyles avec le chlorure de méthyle prennent alors le relais de la formation du chlorure de méthylène (vitesses respectives quasi constantes dans le temps de l'ordre de 10^{-6} mol/cm³.s) :



Comme le chlorure de méthyle, le chlorure de méthylène disparaît principalement par métathèse avec le radical Cl^\bullet :



Dans une moindre mesure, le chlorure de méthylène est consommé par des réactions de même type avec les radicaux CH_3^\bullet et $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$. Ces transformations engendrent la formation de radicaux dichlorométhyles qui sont à l'origine des composés di- et trichloroéthyléniques. Etant caractérisées par une vitesse très faible, elles n'ont pas été retenues lors de l'élaboration du graphe de la figure n° 17.

Enfin, CH_2Cl_2 disparaît également par une réaction non négligeable d'amorçage.

➤ **Formation et disparition de CH_4** : la figure n° 18 présente et précise l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation du méthane.

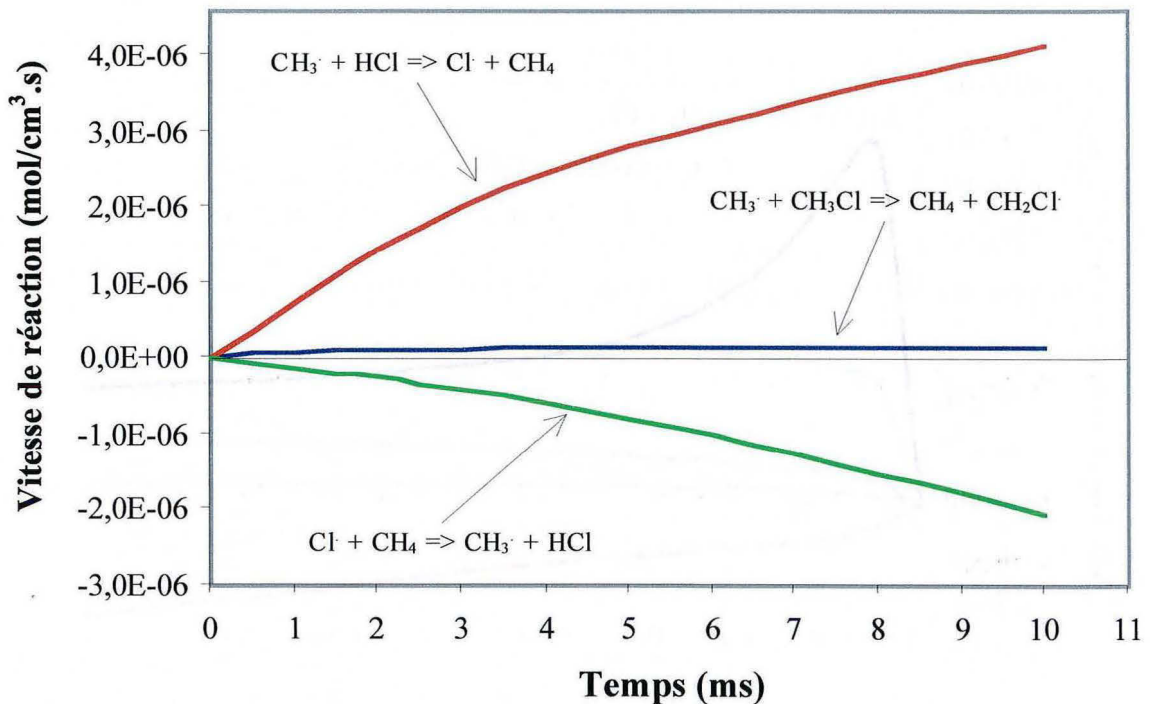
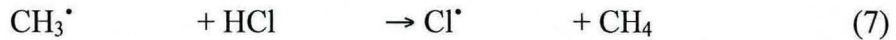


Figure n° 18 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de CH_4 le long du réacteur modèle.

On constate que seulement trois réactions dominent nettement la formation et la consommation du méthane. Initialement, ce dernier n'est formé que par la réaction (5) :



Ensuite, le méthane se trouve impliqué dans un système de deux réactions inverses appelé « Buffer Reactions » par S. Benson qui considère que, dans des conditions voisines des nôtres, ces réactions sont en quasi-équilibre :



Néanmoins, dans notre cas, on remarque qu'au cours du temps (c'est-à-dire le long du réacteur modèle), la vitesse de la réaction (7) est nettement supérieure à la vitesse de la réaction (6) (figure n° 18). L'équilibre est donc déplacé dans le sens de formation du méthane.

III.1.b. Formation et disparition des composés C₂

➤ **Formation et disparition de C₂H₄** : la figure n° 19 présente et précise l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de l'éthylène.

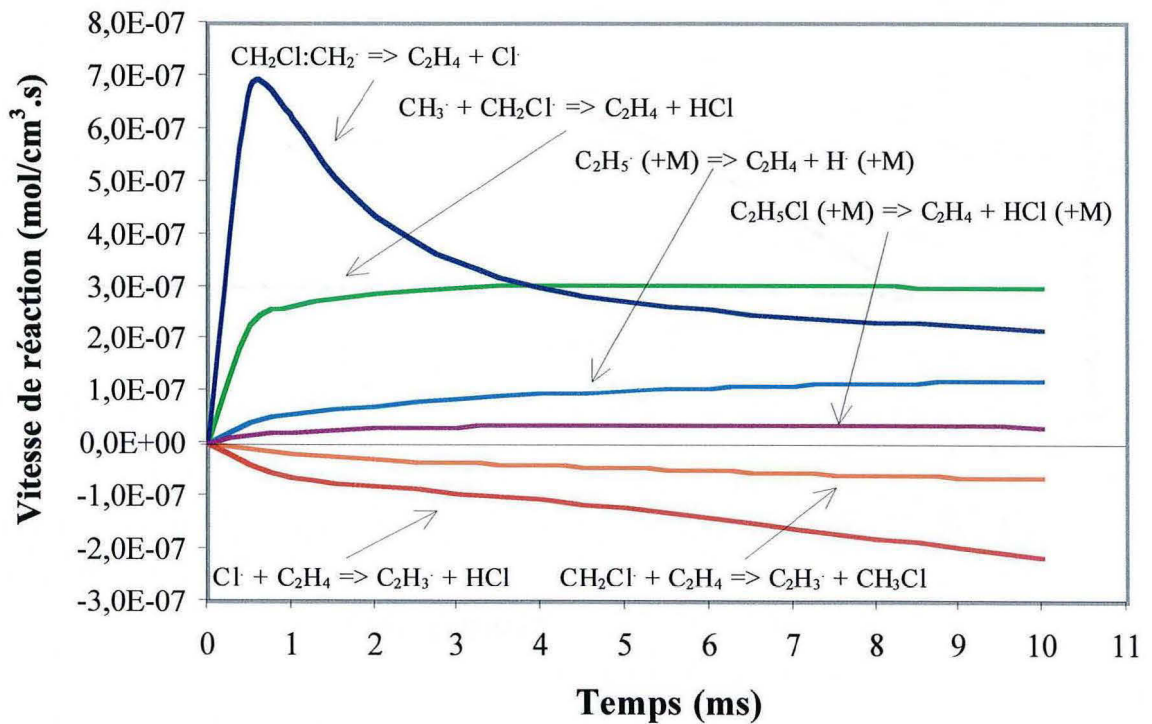


Figure n° 19 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de CH₄ le long du réacteur modèle.

Il semble que la formation de l'éthylène au travers des 4 réactions indiquées figure n° 19 (les 4 flux de formation les plus importants) peut être caractérisée par deux origines distinctes :

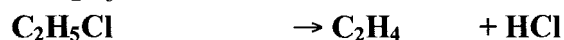
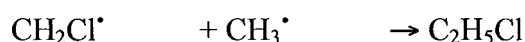
- d'une part, la recombinaison / amorçage en une seule étape de deux radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ selon la réaction :



Le radical $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2^\bullet$ conduisant par β -scission à la formation d'éthylène :



- d'autre part, la recombinaison des radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et CH_3^\bullet selon les réactions :



Les réactions écrites en gras sont celles impliquant directement C_2H_4 . Les flux de ces 4 réactions sont du même ordre de grandeur. Néanmoins, on constate figure n° 19 que la β -scission du radical $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2^\bullet$ est prédominante dans le premier tiers du réacteur pour perdre rapidement de son importance par la suite. Or, ce radical est issu de la recombinaison de deux radicaux chlorométhyles dont la concentration (figure n° 2) chute très rapidement le long du réacteur modèle après avoir présenté un maximum élevé, ce qui peut expliquer la diminution significative du flux de cette β -scission.

La consommation de l'éthylène se fait principalement par les réactions de métathèse avec Cl^\bullet et $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$. Ces réactions représentent la principale source du radical $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$, qui par β -scission se transforme en acétylène.

➤ **Formation et disparition C_2H_3Cl** : la figure n° 20 présente et précise l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation du chlorure de vinyle.

Le chlorure de vinyle est issu tout le long du réacteur de la recombinaison de deux radicaux CH_2Cl^* au travers des réactions suivantes :

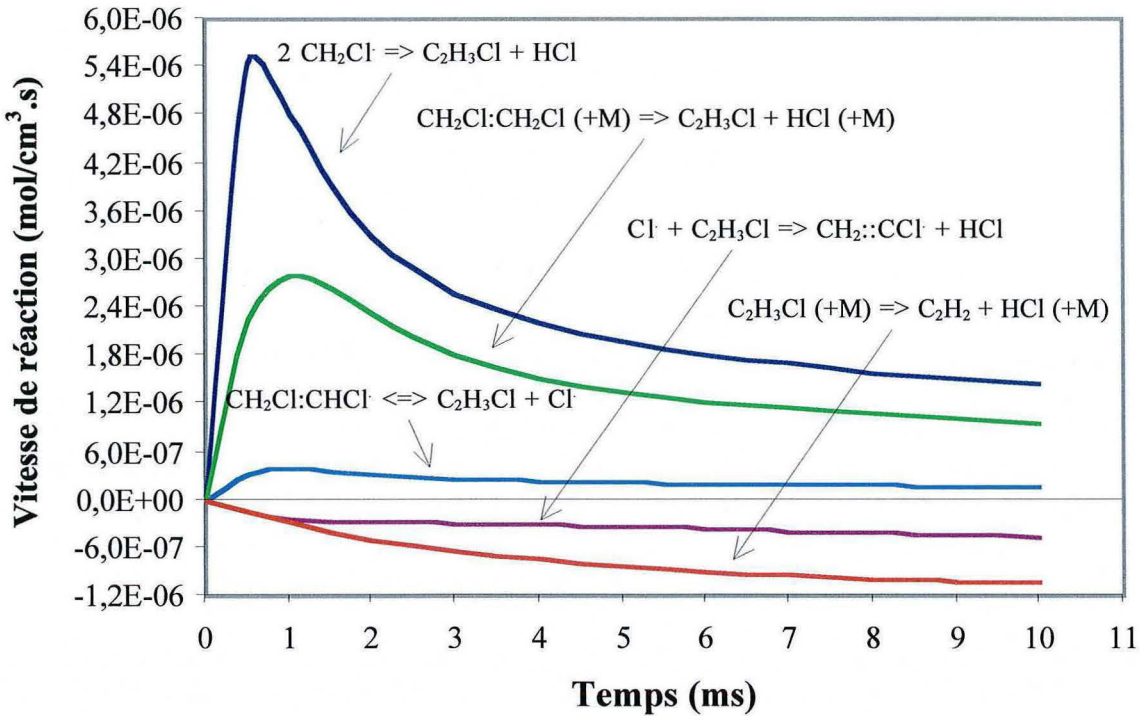
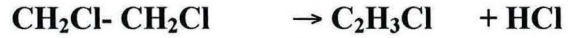
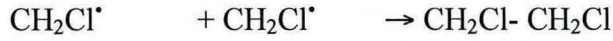


Figure n° 20 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de C_2H_3Cl le long du réacteur modèle.

Néanmoins, toutes deux subissent la baisse significative de la concentration du radical chlorométhyle (due à la disparition du dichlore du milieu réactionnel), ce qui se traduit sur les courbes relatives aux vitesses de ces deux réactions, par la présence de maximums marqués, situés dans le premier tiers du réacteur.

Le chlorure de vinyle semble disparaître par deux voies principales, d'une part, par métathèse avec un atome de chlore, d'autre part, et c'est de loin la principale voie de consommation, par déshydrochloration. Cette dernière représente aussi une des voies principales de formation de l'acétylène.

➤ **Formation et disparition de $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$** : la figure n° 21 présente et précise l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation du chlorure de vinylidène.

Tout comme l'éthylène et le chlorure de vinyle, la formation du chlorure de vinylidène est principalement issue directement ou indirectement de la recombinaison de radicaux C_1 (en l'occurrence, il s'agit des radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et CHCl_2^\bullet) suivant les réactions :

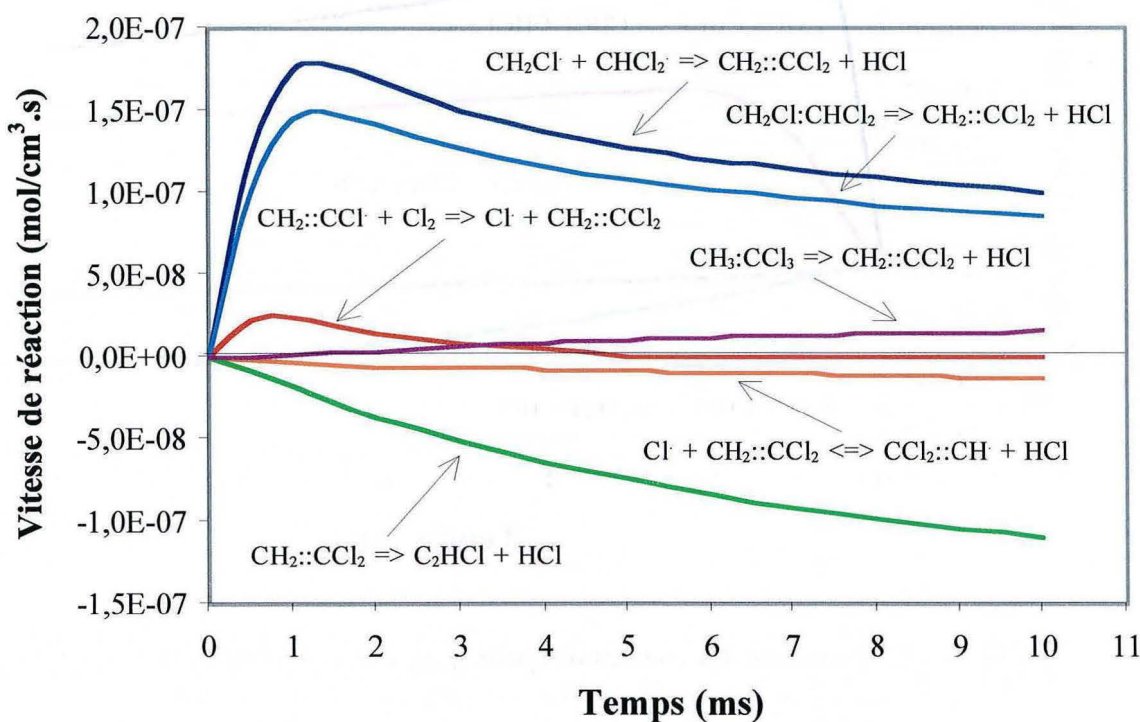
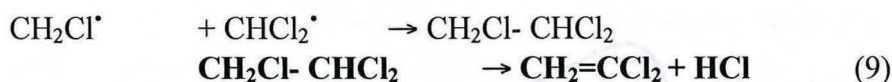


Figure n° 21 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ le long du réacteur modèle.

En revanche, comme la concentration du radical CHCl_2^\bullet présente un maximum plus tardif que celui relatif à la concentration du radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ (voir la figure n° 2), les deux courbes représentatives des vitesses des réactions (8) et (9) font certes apparaître un maximum comme les principales réactions de formation de l'éthylène ou encore du chlorure de vinyle, mais celui-ci est plus nuancé.

Les autres voies de formation demeurent négligeables par rapport à ces deux réactions qui représentent tout le long du réacteur plus de 90 % du flux global de production de $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$.

La consommation du chlorure de vinylidène est principalement assurée par sa transformation en chlorure d'acétylène (par réaction de déshydrochloration) puisque cette voie représente en tous points du réacteur plus de 75 % du flux de sa disparition.

➤ **Formation et disparition de CHCl=CHCl** : la figure n° 22 présente et précise l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation du 1,2-dichloroéthylène.

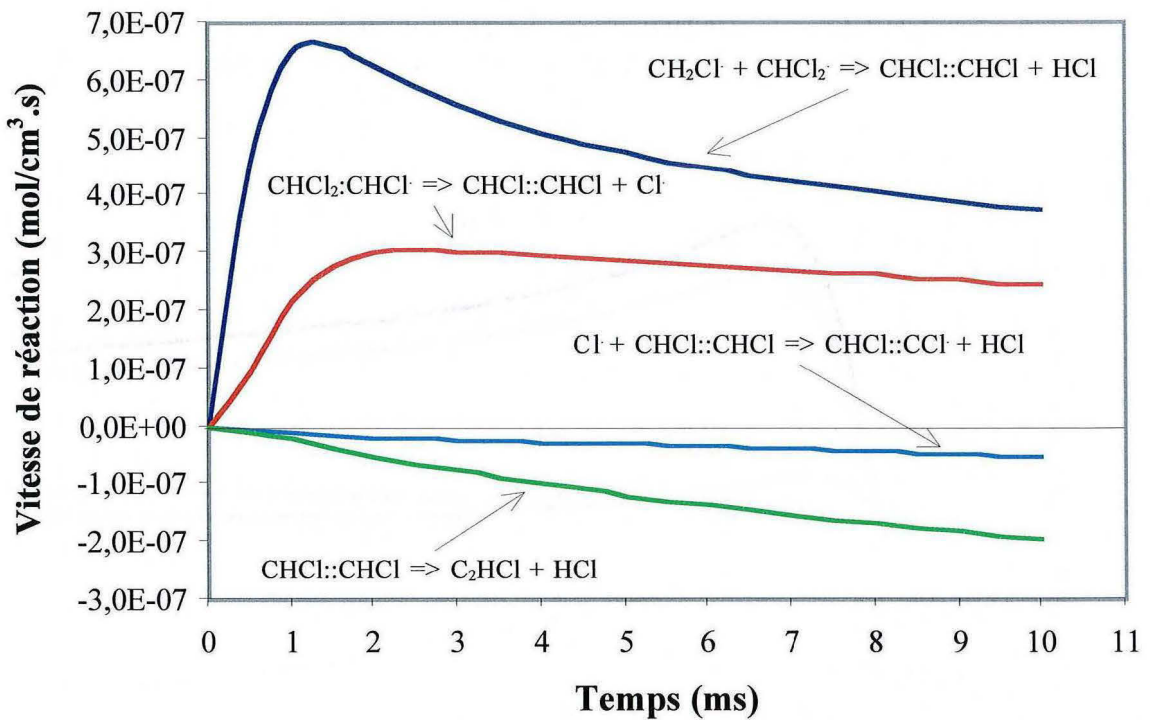


Figure n° 22 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de CHCl=CHCl le long du réacteur modèle.

La formation du 1,2-dichloroéthylène est issue directement ou indirectement, comme dans le cas de son isomère, le chlorure de vinylidène, de la recombinaison de radicaux C₁. En effet, le 1,2-dichloroéthylène est principalement formé par les réactions suivantes :



Comme nous l'avons déjà signalé, la concentration du radical CHCl₂[•] atteint un maximum plus tardivement que celui relatif à la concentration du radical CH₂Cl[•], ce qui explique que, d'une part, les vitesses des réactions (10) et (11) présentent un maximum, mais que, d'autre part, comme pour le chlorure de vinylidène, ces maximums soient plus nuancés que ceux relatifs aux vitesses des réactions de recombinaison des radicaux

$\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ entre eux. En tout point du réacteur modèle, ces deux réactions représentent à elles seules plus de 95 % du flux de formation de $\text{CHCl}=\text{CHCl}$.

Si le 1,2-dichloroéthylène est aussi consommé par métathèse avec un atome de chlore, il disparaît toutefois majoritairement par déshydrochloration en se transformant en chlorure d'acétylène, cette dernière réaction intervenant pour plus de 60 % dans la consommation de $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ tout le long du réacteur modèle.

➤ **Formation et disparition C_2HCl_3** : la figure n° 23 présente et précise l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation du trichloroéthylène.

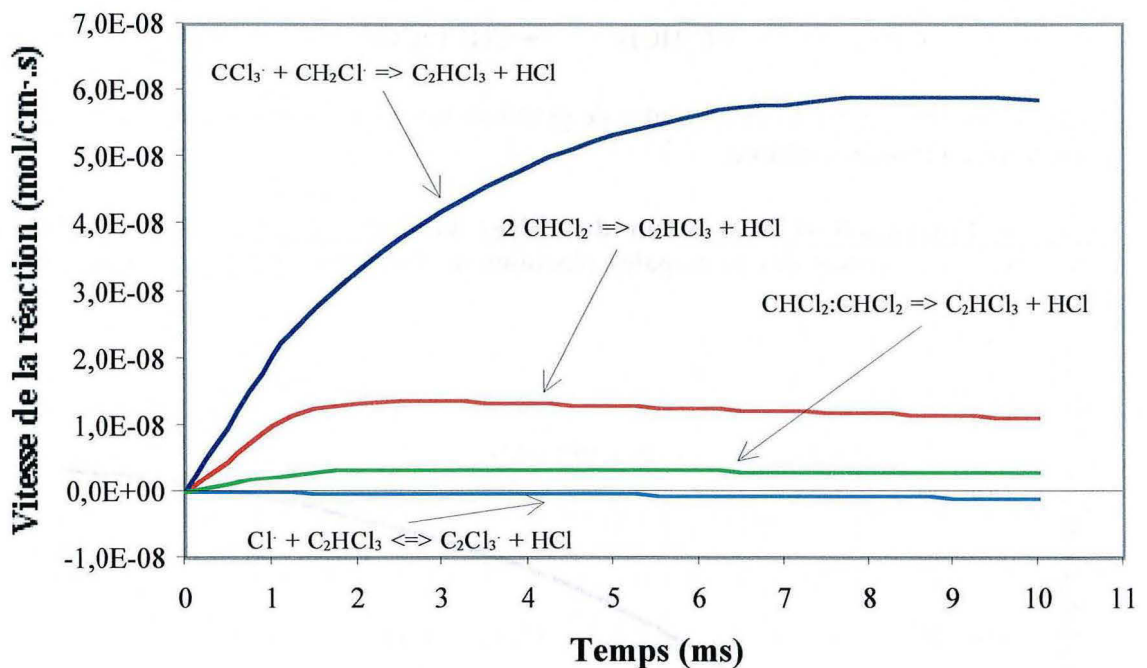
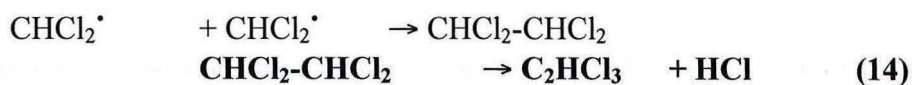


Figure n° 23 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de C_2HCl_3 le long du réacteur modèle.

De la même manière que précédemment, la formation du trichloroéthylène est due à la recombinaison de radicaux C_1 , à savoir $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$, CHCl_2^\bullet et CCl_3^\bullet , suivant les réactions proposées ci-dessous :

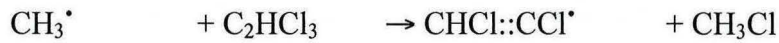


Les vitesses relatives à ces trois réactions de formation du trichloroéthylène font toutes apparaître un maximum le long du réacteur mais pour des temps largement différents. Cela dépend, comme nous l'avons déjà vu, du degré de chloration dont sont issus les

radicaux C_1 mis en jeu dans ces réactions. Ainsi, les vitesses des réactions (13) et (14) atteignent leur maximum pour un temps de 2,5 ms alors que celui relatif à la réaction (12) est atteint pour un temps de 8,5 ms.

Le trichloroéthylène semble être assez stable puisque la vitesse de la réaction impliquant sa consommation par métathèse avec l'atome de chlore est très faible ; quant à sa déshydrochloration en dichlorure d'acétylène, C_2Cl_2 , les valeurs de sa vitesse sont si basses que nous ne l'avons pas prise en compte lors de la réalisation du graphe de la figure n° 23.

Nous pouvons signaler cependant que la métathèse du trichloroéthylène avec le radical méthyle (réaction non représentée sur la figure n° 23) :



présente un flux qui est du même ordre de grandeur que celui relatif à la métathèse de ce dernier avec l'atome de chlore.

➤ **Formation et disparition de C_2H_2** : la figure n° 24 présente et précise l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de l'acétylène.

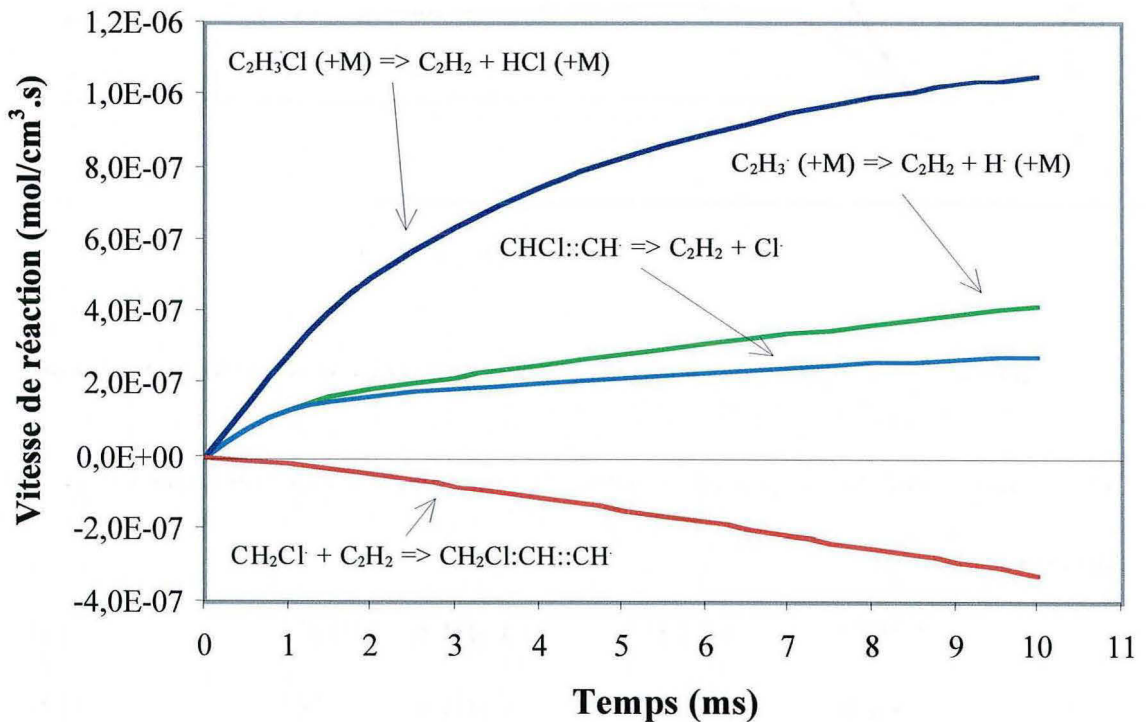
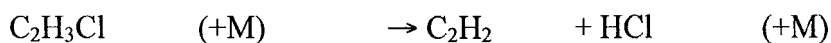


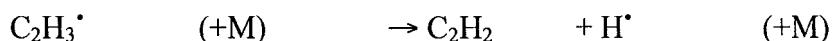
Figure n° 24 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de C_2H_2 le long du réacteur modèle.

L'étude de l'acétylène est importante car ce composé est considéré comme un lien essentiel entre la disparition des légers et la formation des lourds dans un système réactif. Trois réactions semblent dominer sa formation :

- la déshydrochloration du chlorure de vinyle :



- la β -scission du radical $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$:



- la β -scission du radical $\text{CHCl}=\text{CH}^\bullet$:



On constate que c'est la réaction de déshydrochloration du chlorure de vinyle qui est la principale voie de formation de l'acétylène puisqu'elle intervient toujours pour plus de 50 % dans la dite formation. Par ces trois réactions, l'acétylène est issu directement ou indirectement du chlorure de vinyle puisque le radical $\text{CHCl}=\text{CH}^\bullet$ provient lui aussi quasi exclusivement du chlorure de vinyle (voir les figures n° 30 et n° 31). Ce dernier apparaît donc vraiment comme le précurseur fondamental de l'acétylène distançant de loin l'éthylène, qui dans les systèmes classiques C/H sans chlore est habituellement le premier précurseur de C_2H_2 .

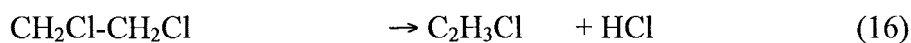
Nous n'avons représenté comme réaction de consommation de l'acétylène (figure n° 24) que l'addition du radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ sur ce dernier et pour cause !. En effet, cette réaction intervient pour plus de 90 % dans la disparition de l'acétylène en tous points du réacteur modèle. Elle est, selon Benson, la principale voie qui permet, dans notre système réactionnel, de transformer l'acétylène en composés plus lourds, eux-mêmes précurseurs de suies.

➤ **Formation et disparition de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$** : la figure n° 25 présente et précise l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation du 1,2-dichloroéthane.

Bien que nous n'ayons pas dosé expérimentalement le 1,2-dichloroéthane, il nous est apparu comme un intermédiaire clé dans la formation du chlorure de vinyle. La figure n° 25 confirme cette supposition. En effet, par notre mécanisme, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ n'est formé que par la réaction de recombinaison de radicaux chlorométhyles :



Ce dernier disparaît essentiellement en se transformant en chlorure de vinyle par déshydrochloration :



Cette réaction en tous points du réacteur modèle intervient pour plus de 90 % dans la disparition du 1,2-dichloroéthane.

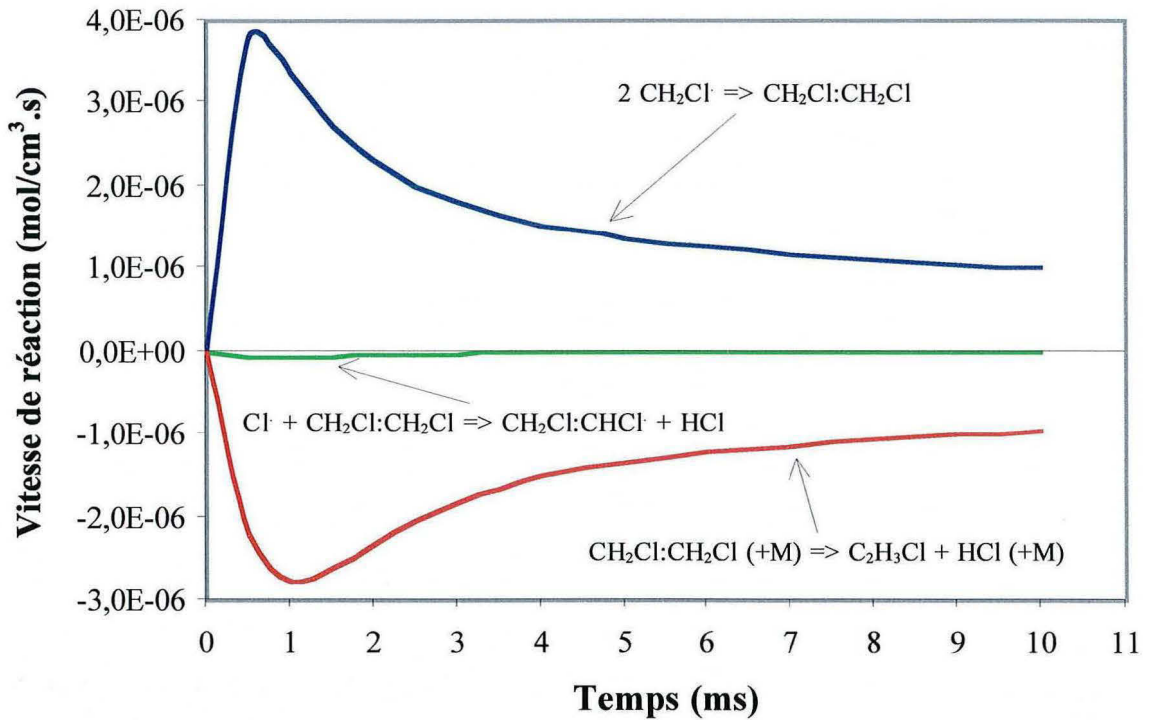


Figure n° 25 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ le long du réacteur modèle.

La vitesse de la réaction (15) est directement pilotée par la concentration des radicaux chlorométhyles dont le renouvellement est largement assuré lorsque le dichlore est présent de manière quantitative au sein du milieu réactionnel. Aussi, la forte consommation du dichlore a pour conséquence indirecte la baisse de la vitesse de la réaction (15) observée figure n° 25. Le renouvellement du 1,2-dichloroéthane devenant dès lors moins assuré, la vitesse de la réaction (16) subit à son tour une diminution significative.

En observant la figure n° 25, on constate un relatif équilibre entre la consommation et la formation de ce produit. Figure n° 26, nous avons représenté l'évolution du rapport formation / consommation du 1,2-dichloroéthane en fonction du temps, c'est-à-dire le long du réacteur piston modèle.

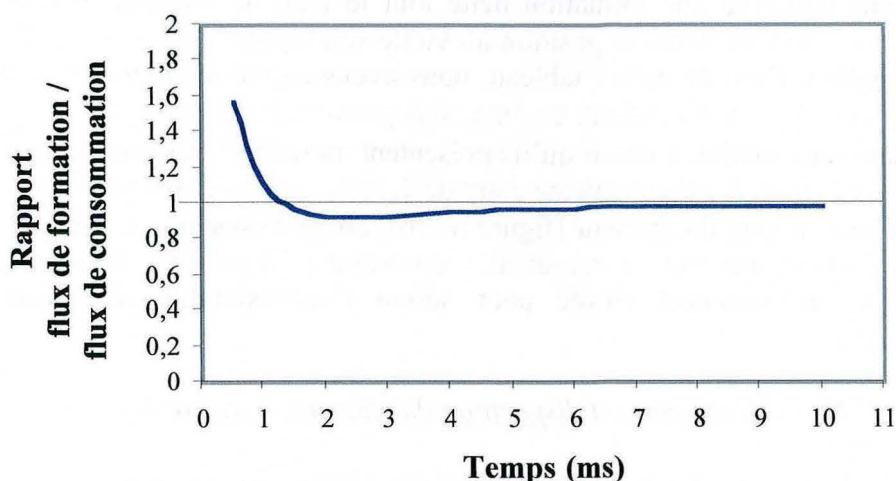


Figure n° 26 : évolution du rapport flux de formation / flux de consommation du 1,2-dichloroéthane le long du réacteur modèle.

On constate que ce rapport reste majoritairement proche de la valeur 1. A titre de comparaison, nous avons représenté tableau n° 2 le rapport formation / consommation de différents produits suivis expérimentalement pour un temps d'une milliseconde.

Composés	Rapport (à 1 ms) flux de formation / flux de consommation
HCl	4,2
CH ₂ Cl ₂	7,7
CH ₄	7,13
C ₂ H ₄	11,3
C ₂ H ₃ Cl	10,4
CH ₂ =CCl ₂	15,8
CHCl=CHCl	25
C ₂ HCl ₃	132
C ₂ H ₂	24,1
CH₂Cl-CH₂Cl	1,11
CH ₂ Cl [•]	1,02
Cl [•]	1

Tableau n° 2 : rapport flux de formation / flux de consommation calculés pour le 1,2-dichloroéthane, les produits dosés expérimentalement ainsi que pour les radicaux Cl[•] et CH₂Cl[•] au temps d'une milliseconde (conditions opératoires du point de fonctionnement).

Bien qu'ayant le statut de produit primaire tout comme le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane conserve une formation nette tout le long du réacteur très faible. Le tableau n° 2 le classe en dernière position au vu de son rapport flux de formation / flux de consommation. Dans ce même tableau, nous avons ajouté les rapports relatifs aux radicaux Cl^\bullet et $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ qui vérifient, comme nous pouvons le constater, l'approximation de l'état quasi-stationnaire, à savoir qu'ils présentent un rapport très proche ou égal à 1. Le rapport relatif au 1,2-dichloroéthane étant de 1,11 et ce dernier présentant un rapport proche de 1 tout le long du réacteur (figure n° 26), on peut conclure de cette étude que ce composé se comporte comme un radical, c'est-à-dire qu'il présente dans son domaine une réactivité suffisamment élevée pour suivre l'approximation de l'état quasi-stationnaire.

III.1.c. Formation et disparition du chlorure d'hydrogène

La figure n° 27 présente et précise l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation du chlorure d'hydrogène.

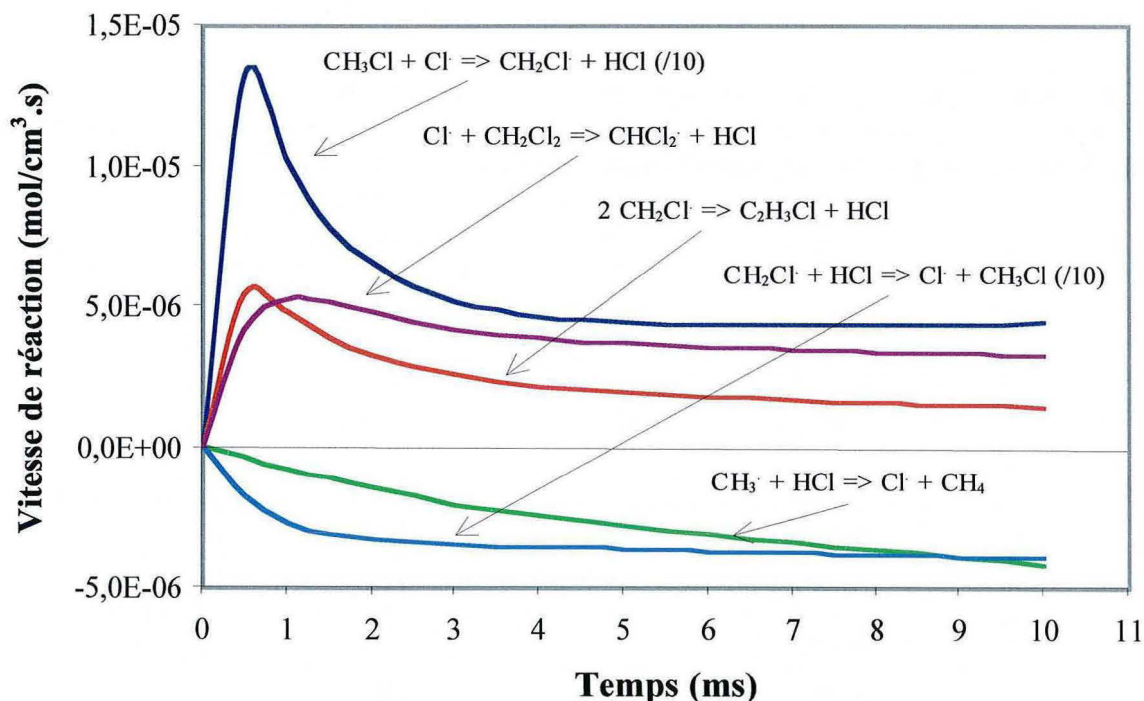
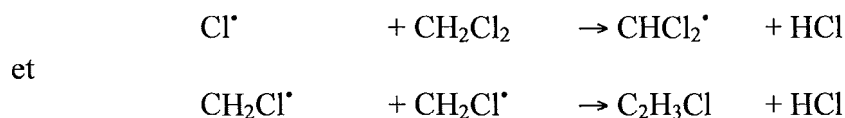


Figure n° 27 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation de HCl le long du réacteur modèle.

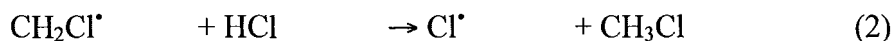
La formation du chlorure d'hydrogène est largement dominée par la métathèse (1) :



En effet, cette réaction (1) intervient tout le long du réacteur pour plus de 75 % dans sa production. Comme nous l'avons vu précédemment, elle est la principale source de consommation du réactif chlorure de méthyle. Le reste de la formation du chlorure d'hydrogène est assuré par deux réactions de même importances :



Le chlorure d'hydrogène est essentiellement consommé par la réaction (2) :



qui intervient le long du réacteur pour plus de 88 % dans sa disparition. La réaction de métathèse de HCl avec les radicaux méthyles représente l'autre origine de sa disparition.

En terme de concentration, le chlorure d'hydrogène est, toutes classes confondues, le premier produit issu de la réaction de chloropyrolyse du chlorure de méthyle.

III.1.d. Formation et disparition de radicaux

➤ **Formation et disparition de $\text{CH}_2\text{Cl}^{\bullet}$** : au travers de ce travail, le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^{\bullet}$ (comme le radical Cl^{\bullet}) est apparu comme l'un des pivots de la chloropyrolyse du chlorure de méthyle. Aussi, nous nous sommes intéressés aux diverses voies de formation et de consommation de ce dernier afin de mieux comprendre la réaction. La figure n° 28 présente et précise l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation du radical chlorométhyle.

Les principales réactions de formation et de consommation du radical $\text{CH}_2\text{Cl}^{\bullet}$ sont celles que nous avons déjà rencontrées dans les chemins réactionnels précédemment étudiés. Sa formation est donc presque entièrement assurée par la réaction (1) et ceci quel que soit le temps. En revanche, sa consommation ne dépend pas que d'une seule réaction. En effet, dans le premier tiers du réacteur, le radical chlorométhyle disparaît essentiellement par métathèse avec le dichlore qui est alors présent au sein du milieu réactionnel en quantités substantielles. Dans la deuxième partie du réacteur, le dichlore a fait place au chlorure d'hydrogène et c'est par métathèse avec ce dernier que $\text{CH}_2\text{Cl}^{\bullet}$ va être consommé pour l'essentiel.

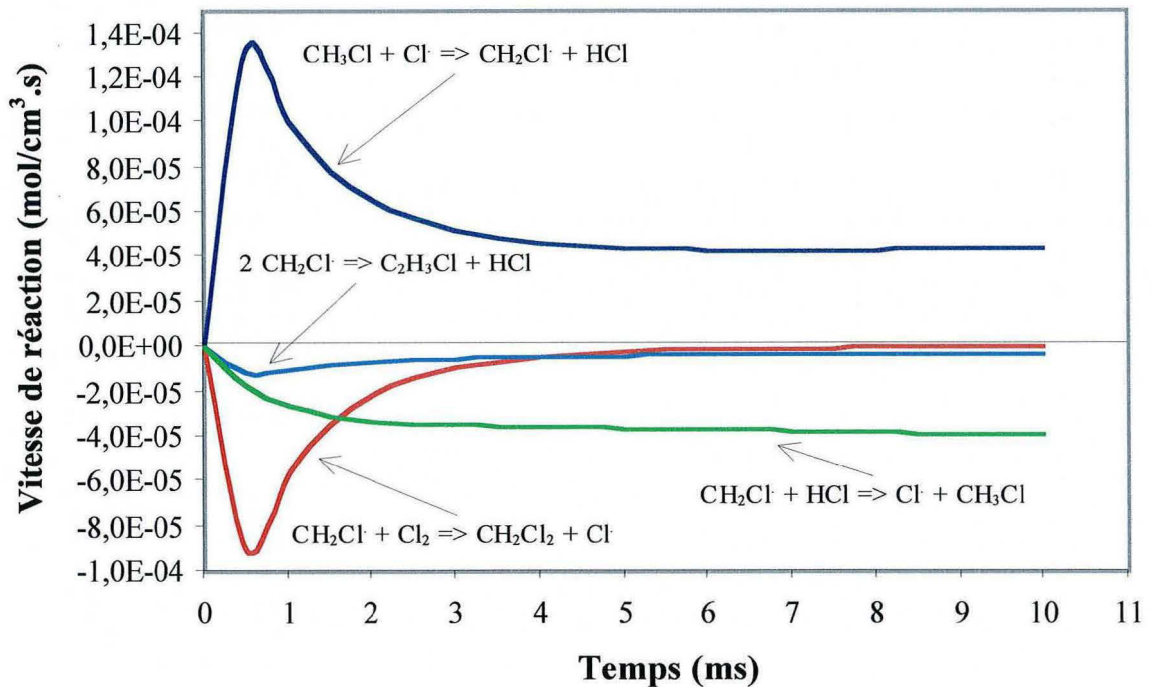


Figure n° 28 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation du radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ le long du réacteur modèle.

➤ **Formation et disparition de Cl^\bullet** : au même titre que le radical chlorométhyle, le radical Cl^\bullet joue un rôle central dans la chloropyrolyse du chlorure de méthyle. La figure n° 29 présente et précise l'évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation du radical Cl^\bullet .

Dans la première partie du réacteur, la formation du radical Cl^\bullet est principalement assurée par la métathèse (3) entre le dichlore et les radicaux chlorométhyles :



Mais cette réaction dépend bien sûr de la concentration du dichlore. Or, nous savons que ce dernier est totalement consommé dans le premier tiers du réacteur. De fait, l'importance de cette réaction diminue rapidement et c'est la réaction (2) qui assure dès lors la formation des radicaux Cl^\bullet .



La réaction d'amorçage hétérogène de la molécule de dichlore, prépondérante à 950 °C, ne participe que faiblement à la formation de ces radicaux. Néanmoins, c'est une réaction fondamentale de notre système chimique puisqu'à juste titre, elle joue le rôle d'amorçage de la réaction.

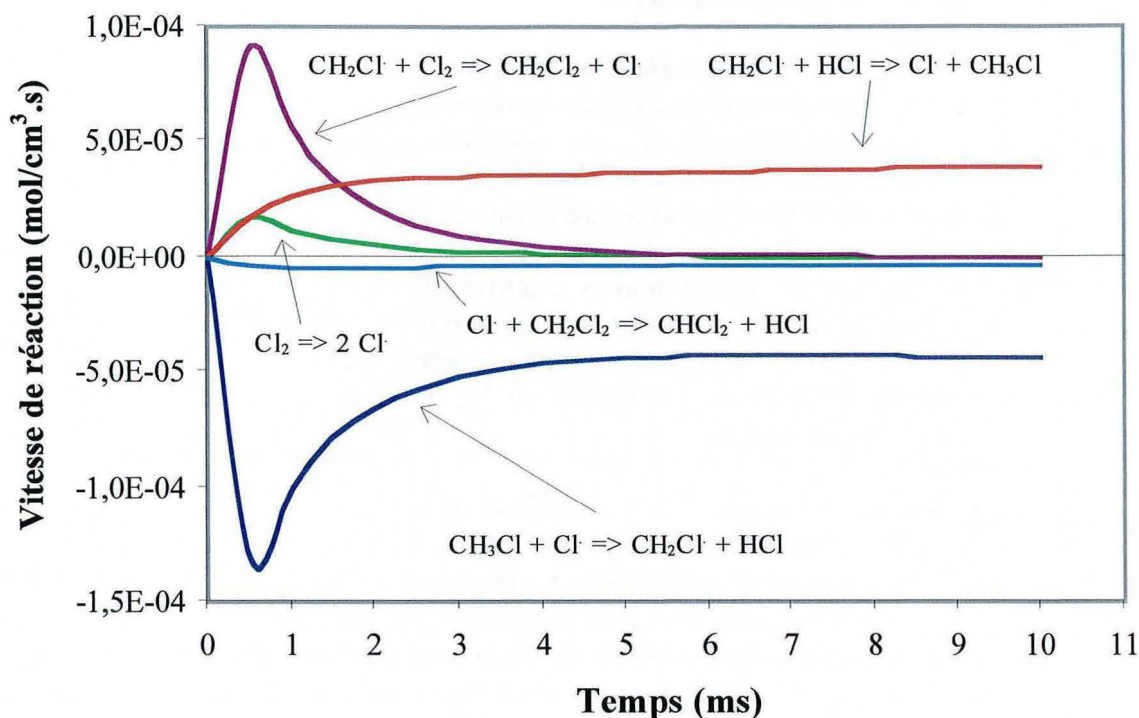


Figure n° 29 : évolution des vitesses des principales réactions de formation et de consommation du radical Cl^\bullet le long du réacteur modèle.

Les radicaux Cl^\bullet disparaissent essentiellement par métathèse avec le chlorure de méthyle selon la réaction (1) :



Cette réaction dépend surtout de la concentration d'atomes de chlore puisque jusqu'à 40 % de conversion, la concentration du chlorure de méthyle varie peu. Aussi, l'allure de la vitesse de cette réaction (1) suit l'allure de la courbe représentative de la concentration des atomes de chlore le long du réacteur piston modèle et vice-versa (voir la figure n° 2 de ce chapitre).

Nous n'avons pas représenté figure n° 29 la vitesse relative à la réaction d'amorçage de la molécule de chlorure de méthyle CH_3Cl . En effet, bien que cette réaction joue elle aussi un rôle important dans l'enchaînement des processus chimiques, sa vitesse est en tout point du réacteur relativement faible par rapport aux vitesses caractéristiques des autres réactions retenues lors de l'élaboration du graphe. Signalons que cette vitesse varie très peu, sa valeur avoisinant $2 \cdot 10^{-6}$ mol/cm³.s, tout comme d'ailleurs la vitesse relative à l'amorçage de la molécule de chlorure de méthylène CH_2Cl_2 (allure et ordre de grandeur).

III.2. Schémas réactionnels

Après avoir étudié séparément les principales voies de formation et de consommation des produits suivis expérimentalement, nous avons effectué une synthèse des chemins réactionnels reliant ces composés entre eux, aux intermédiaires réactionnels et aux différents radicaux. Comme nous l'avons précisé dans l'introduction de ce paragraphe III, il nous apparaît intéressant de construire deux schémas, l'un pour spécifier les chemins réactionnels à un temps d'une milliseconde (début de réacteur, le dichlore est encore en concentration significative), l'autre à un temps de 10 millisecondes (sortie de réacteur), afin de tenir compte de l'évolution du système réactif le long du réacteur piston modèle. Les versions simplifiées de ces deux schémas sont présentées figures n° 30 et n° 31, situées en fin de chapitre. Le lecteur trouvera en annexe 8 les schémas complets.

Sur chaque schéma, on peut suivre la chloration de tous les composés en parcourant la figure de gauche à droite alors que la pyrolyse de ces derniers peut être évaluée en parcourant la même figure de haut en bas. La largeur des flèches est proportionnelle à la vitesse de la réaction considérée et plus précisément, à la puissance de 10 de la valeur numérique de la vitesse. Ainsi, 6 tailles de flèches sont utilisées, la plus large pour une vitesse de l'ordre de 10^{-4} mol/cm³.s et la plus fine pour une vitesse de l'ordre de 10^{-9} mol/cm³.s.

Afin d'améliorer la clarté des schémas, nous avons suivi les quelques règles exposées ci-dessous :

- les réactions caractérisées par une vitesse inférieure à 1.10^{-7} mol/cm³.s n'ont pas été retenues lors de leur élaboration sauf exceptions (figure n° 30, formation des radicaux C₂H₃[•] et CHCl=CH[•]; figure n° 31, formation de C₂H₆ et C₂H₅[•]).

- nous n'avons pas tenu compte de la chimie des composés C₃ (molécules et radicaux) sauf quand ces derniers sont directement impliqués dans la formation de composés C₄. Dans le même esprit, nous n'avons pas retenu la chimie des radicaux CH₃-CCl₂[•], CH₂Cl-CCl₂[•], CHCl₂-CCl₂[•], C₂H[•], ni celle des molécules CH₃-CCl₃, CH₂Cl-CCl₃, C₂Cl₆, C₂Cl₂. Dans tous ces cas, la contribution des flux correspondants aux chemins réactionnels est négligeable et de plus, aucune de ces molécules, aucun de ces radicaux ne jouent de rôle majeure dans notre mécanisme.

- en légende de chaque flèche est mentionné le ou les partenaires de réaction de l'espèce présente à l'origine de la dite flèche. Dans la plupart des cas, il s'agit d'une métathèse : la légende est alors précédée d'un signe + (exemple : + Cl[•]) ou moins fréquemment, il peut s'agir d'un partenaire de recombinaison. « - HCl » signifie la perte d'une molécule de chlorure d'hydrogène lors d'une simple déshydrochloration mais cette perte peut s'effectuer au cours d'une recombinaison de deux radicaux, en une seule étape. Le signe « - » signifie en général la perte d'un radical lors d'une β-scission. Le lecteur rencontrera aussi « - Cl[•] » lors de la recombinaison de deux radicaux conduisant à deux nouveaux radicaux dont un atome de chlore. « A » signifie un amorçage et « I » correspond à une isomérisation. « + H[•] / - Cl[•] » se rencontre lors d'un couplage addition / β-scission en une seule étape : addition d'un atome d'hydrogène sur une liaison multiple suivie de l'expulsion d'un atome de chlore. Enfin, lorsque la légende est composée de plusieurs espèces partenaires de réactions, les deux ou trois espèces sont

présentées dans l'ordre décroissant d'importance de la vitesse de la réaction qui les caractérise. La largeur de la flèche est alors proportionnelle à la vitesse impliquant l'espèce écrite en premier, et non à la somme des vitesses, ce qui ne modifie pas l'allure générale des schémas.

➤ **Chemins réactionnels à 1 milliseconde** : on retrouve figure n° 30, que le *chlorure de méthyle* se transforme surtout en radicaux chlorométhyles $\text{CH}_2\text{Cl}^\cdot$ mais aussi en radicaux méthyles CH_3^\cdot . Les radicaux méthyles par métathèse avec un donneur d'atome d'hydrogène se transforment en *méthane*. Par métathèse avec le dichlore, les radicaux chlorométhyles se transforment en *dichlorométhane*. Ce dernier, par métathèse avec un accepteur d'atome d'hydrogène, donne naissance au radical dichlorométhyle CHCl_2^\cdot . Les radicaux dichlorométhyles engendrent, à leur tour, par métathèse avec le dichlore, la formation du chloroforme.

Ces réactions représentent la chimie des composés C_1 et explicitent les relations entre eux. La figure n° 30 met en avant l'importance des flux entre ces composés et les radicaux C_1 leur correspondant.

Par recombinaisons entre eux, les radicaux méthyles CH_3^\cdot , chlorométhyles $\text{CH}_2\text{Cl}^\cdot$ et dichlorométhyles CHCl_2^\cdot engendrent directement ou indirectement la formation de composés C_2 , à savoir la formation de l'*éthylène*, du *chlorure de vinyle*, du *chlorure de vinylidène*, du *1,2-dichloroéthylène* et du *trichloroéthylène*. Cependant, les chemins caractérisés par les plus gros flux, restent les filiations directes ou indirectes entre le radical chlorométhyle et le chlorure de vinyle. On notera que les radicaux C_2 paraffiniques chlorés jouent un rôle non négligeable dans la formation des composés éthyléniques.

Les composés éthyléniques chlorés ou non se transforment essentiellement en *acétylène* et en *chlorure d'acétylène* via des réactions de métathèse suivies de réactions de β -scission ou encore directement en subissant des réactions de déshydrochloration.

A partir de l'acétylène et suivant la construction du modèle, les composés C_4 sont formés par additions de radicaux méthyles et chlorométhyles sur ce dernier.

➤ **Chemins réactionnels à 10 millisecondes** : par rapport au cas précédent, le milieu réactionnel s'est considérablement appauvri en dichlore et par voie de conséquence, le renouvellement des atomes de chlore n'est plus assuré que par la réaction d'amorçage du chlorure de méthyle. On constate alors des évolutions notables de certains chemins réactionnels (figure n° 31).

Les vitesses des réactions de chloration des radicaux C_1 ont sensiblement chuté et les chloration des radicaux C_2 sont devenues totalement négligeables.

En revanche, en l'absence de dichlore, seule subsiste la réaction d'amorçage subie par la molécule de chlorure de méthyle, traduisant la pyrolyse de ce dernier. Cette réaction alimente le milieu réactionnel de manière continue en radicaux méthyles et chlores. De plus, le milieu s'est considérablement enrichi en chlorure d'hydrogène. Aussi, les vitesses des processus élémentaires (6) et (7) impliquant le méthane et les radicaux méthyles ont augmenté.

La chloration associée à la pyrolyse a engendré dans la première partie du réacteur des quantités non négligeables d'éthylène, de chlorure de vinyle, de chlorure de vinylidène et de 1,2-dichloroéthylène. La concentration de ces derniers ayant sensiblement augmenté, les réactions les consommant présentent à leur tour des vitesses importantes. Ainsi, l'éthylène et le chlorure de vinyle se transforment beaucoup plus rapidement en acétylène, de même, le chlorure de vinylidène et le 1,2-dichloroéthylène subissent

désormais de manière quantitative, des réactions de déshydrochloration, transformant ces derniers en chlorure d'acétylène.

Le milieu est toujours caractérisé par une concentration élevée de radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$, obtenus par métathèse des radicaux chlore sur le chlorure de méthyle. Ces radicaux peuvent alors s'ajouter sur l'acétylène pour former à moyen terme des composés C_4 . C'est pourquoi figure n° 31, on constate une très nette augmentation des flux reliant l'acétylène au vinylacétylène.

Pour les mêmes raisons, l'addition des radicaux méthyles sur l'acétylène dans le but de former des composés C_4 a pris de l'importance au temps de 10 ms par rapport à l'état du système chimique au début du réacteur.

IV. Analyses de sensibilité

L'étude cinétique précédente était essentiellement basée sur les analyses de vitesse relatives aux réactions élémentaires présentes dans le mécanisme. Cette étude des vitesses de formation et de disparition des principaux produits et des deux réactifs nous a permis d'élaborer deux schémas réactionnels, un pour un temps de 1 ms (proche de l'entrée du réacteur), et l'autre pour un temps de 10 ms (en sortie du réacteur), traduisant les relations de filiation entre réactifs et produits.

Les analyses de sensibilité ont pour but, quant à elles, de compléter l'analyse cinétique précédente, en déterminant par exemple les principales réactions élémentaires dont les paramètres cinétiques ont une influence majeure sur la fraction molaire d'un composé. Dans le paragraphe IV.1. du chapitre 4, nous avons défini les coefficients de sensibilité suivants :

$$\alpha_{j,i} = \frac{\partial \ln X_j}{\partial \ln k_i} = \frac{k_i}{X_j} \left(\frac{\partial X_j}{\partial k_i} \right)$$

Ils permettent d'évaluer l'influence de la modification de la constante de la réaction élémentaire i sur la fraction molaire du composé j . Nous rappelons que le signe du coefficient est positif lorsqu'une augmentation de la constante de vitesse induit celle de la fraction molaire de l'espèce considérée, et négatif dans le cas contraire. Il importe de noter, qu'à la différence des principales réactions de formation et de consommation d'une espèce donnée, les principales réactions ayant une influence majeure sur la fraction molaire d'un composé ne font pas forcément intervenir le dit composé dans leur équation.

Il n'est malheureusement pas possible d'obtenir directement une analyse de sensibilité relative à une cascade de Réacteurs Parfaitement Agités. Aussi, nous avons considéré un unique R.P.A. fonctionnant à des temps de passage échelonnés de 5 ms en 5 ms et compris entre 0,5 ms et 10 ms. Pour chaque temps de passage, nous avons effectué une analyse de sensibilité sur les deux principaux produits, à savoir le chlorure de vinyle C_2H_3Cl et le chlorure de méthylène CH_2Cl_2 .

Nous avons cependant vérifié préalablement que les résultats obtenus (profils et ordres de grandeur des concentrations) en simulant le réacteur par un unique R.P.A. ou par une cascade de 20 R.P.A., étaient suffisamment proches les uns des autres pour pouvoir considérer que les informations fournies par les analyses de sensibilité soient transposables.

IV.1. Comparaison des simulations réacteur agité – réacteur piston

Nous pouvons estimer que les processus déterminants relatifs à la chloropyrolyse du chlorure de méthyle ne dépendent pas de manière significative du type de réacteur modèle employé pour simuler la réaction. Néanmoins, il nous est apparu judicieux de comparer les profils et les ordres de grandeurs des conversions du chlorure de méthyle et du dichlore ainsi que des concentrations du chlorure de vinyle C_2H_3Cl et du chlorure de méthylène CH_2Cl_2 obtenues lorsque l'on simule la réaction à l'aide d'un R.P.A. ou d'une cascade de 20 R.P.A..

Figure n° 32, nous avons représenté les dites comparaisons lorsque le temps varie entre 0 ms et 10 ms. Dans le cas du R.P.A. unique, ce temps correspond au temps de passage de ce dernier. Dans le cas de la cascade de R.P.A., ce temps correspond comme précédemment à une position dans la cascade, le temps de chaque R.P.A. étant de 0,5 ms.

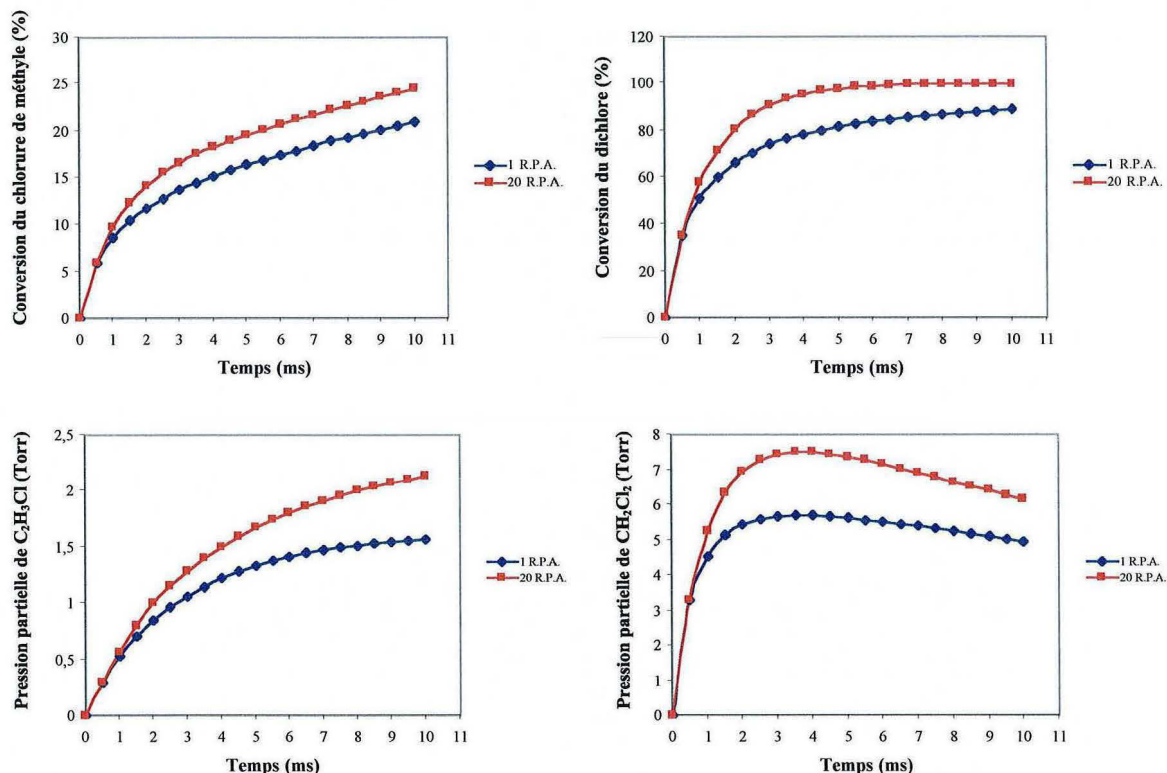


Figure n° 32 : comparaison des conversions du chlorure de méthyle et de dichlore, et des pressions partielles de chlorure de vinyle et de chlorure de méthylène obtenues à l'aide d'un R.P.A. ou d'une cascade de 20 R.P.A..

On constate figure n° 32 que les profils des conversions du chlorure de méthyle et du dichlore calculés à l'aide d'un R.P.A. ou d'une cascade de 20 R.P.A. sont proches les uns des autres. On constate qu'il en est de même pour les concentrations des chlorures de vinyle et de méthylène. En particulier, les profils relatifs à la concentration du chlorure de méthylène présentent tous deux un maximum pour le même temps. Dans tous les cas, les ordres de grandeur des conversions et des concentrations considérées et relatifs aux deux types de simulation sont voisins.

On peut déduire de cette étude que les résultats fournis par les analyses de sensibilité relatifs à la modélisation de la réaction à l'aide d'un unique R.P.A. pourront être transposés au modèle de la cascade de R.P.A.. Nous restons néanmoins conscients que notre réacteur expérimental est certainement mieux modélisé par une cascade de R.P.A. que par un réacteur parfaitement agité.

IV.2. Analyse de sensibilité relative à C₂H₃Cl

Figure n° 33, nous avons représenté l'évolution, selon le temps de passage du réacteur parfaitement agité, des coefficients de sensibilité relatifs aux principales réactions présentant une influence majeure sur la fraction molaire du chlorure de vinyle.

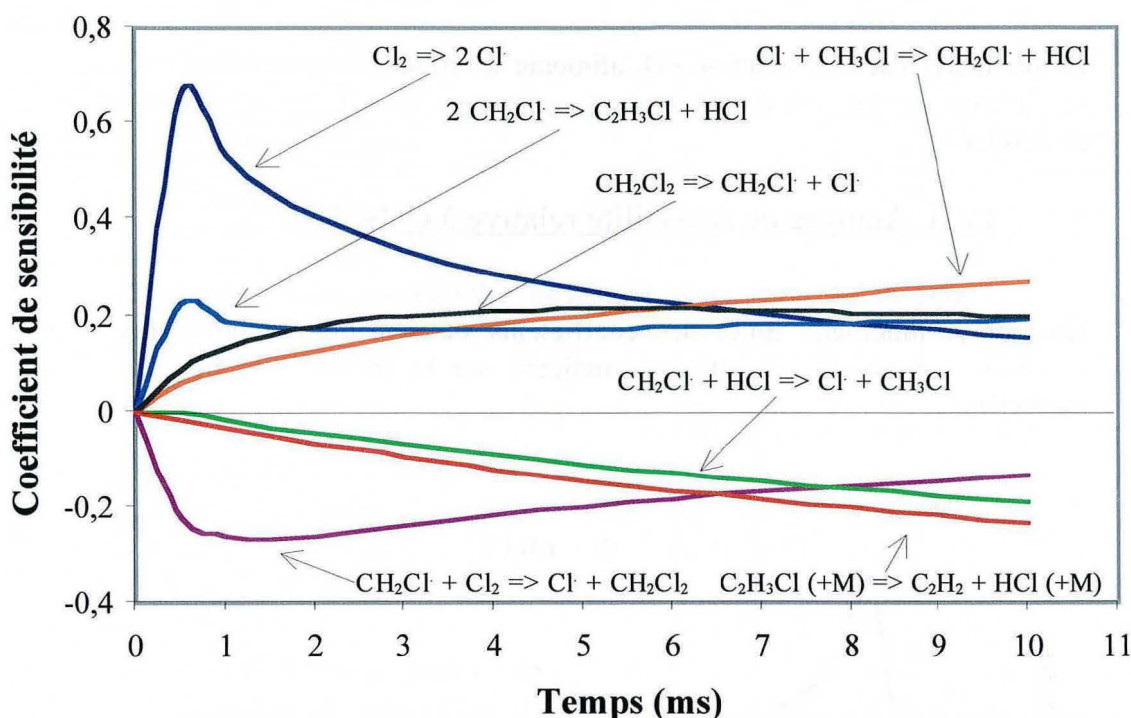
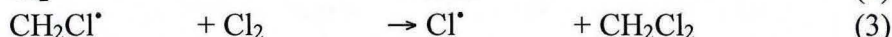
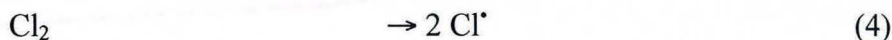


Figure n° 33 : évolution avec le temps de passage des coefficients de sensibilité relatifs aux réactions élémentaires influant la formation nette du chlorure de vinyle

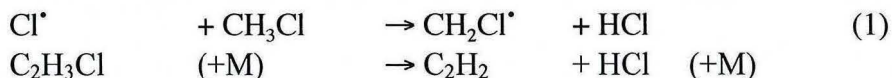
Les 2 réactions élémentaires jouant un rôle déterminant sur la formation nette du chlorure de vinyle sont les suivantes :



La réaction qui présente l'influence positive la plus forte sur la formation nette de C₂H₃Cl, et qui se trouve donc être un processus fortement déterminant, est la réaction d'amorçage hétérogène subi par la molécule de dichlore (4). Cette amorçage conditionne la réactivité du système dans son entier. Il apparaît donc clairement que son rôle est fondamentale dans la formation des différentes espèces comme dans celui de la conversion du principal réactif, le chlorure de méthyle.

Au contraire, la réaction qui présente l'influence la plus négative sur la formation nette de C₂H₃Cl est la réaction qui engendre à la fois la plus grande consommation des radicaux CH₂Cl[•] et du dichlore, à savoir la métathèse (3) entre ces deux derniers.

Néanmoins, la sensibilité du chlorure de vinyle à ces réactions dépend de manière significative de la concentration du dichlore et au delà d'un temps de passage de 6 ms, ce sont les réactions suivantes qui deviennent déterminantes vis-à-vis du chlorure de vinyle :



La première réaction, réaction (1), alimente le milieu réactionnel en radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^{\bullet}$ précurseurs du chlorure de vinyle, la seconde contribue directement à la disparition de ce dernier.

IV.3. Analyse de sensibilité relative à CH_2Cl_2

Figure n° 34, nous avons représenté l'évolution, selon le temps de passage du réacteur parfaitement agité, des coefficients de sensibilité relatifs aux principales réactions présentant une influence majeure sur la fraction molaire du chlorure de méthylène.

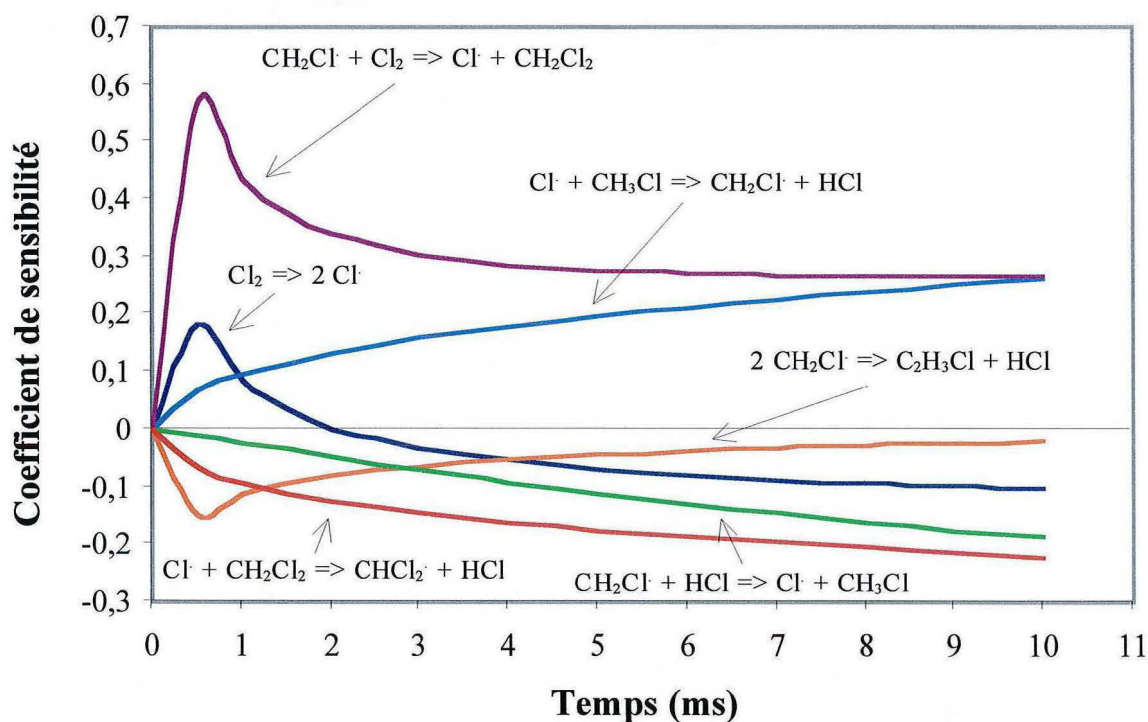
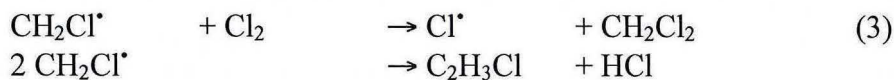
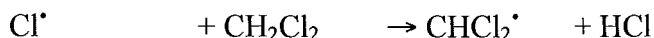


Figure n° 34 : évolution avec le temps de passage des coefficients de sensibilité relatifs aux réactions élémentaires influant la formation nette du chlorure de méthylène

Les 3 principales réactions élémentaires ayant une influence notable sur la formation nette du chlorure de méthylène sont les suivantes :



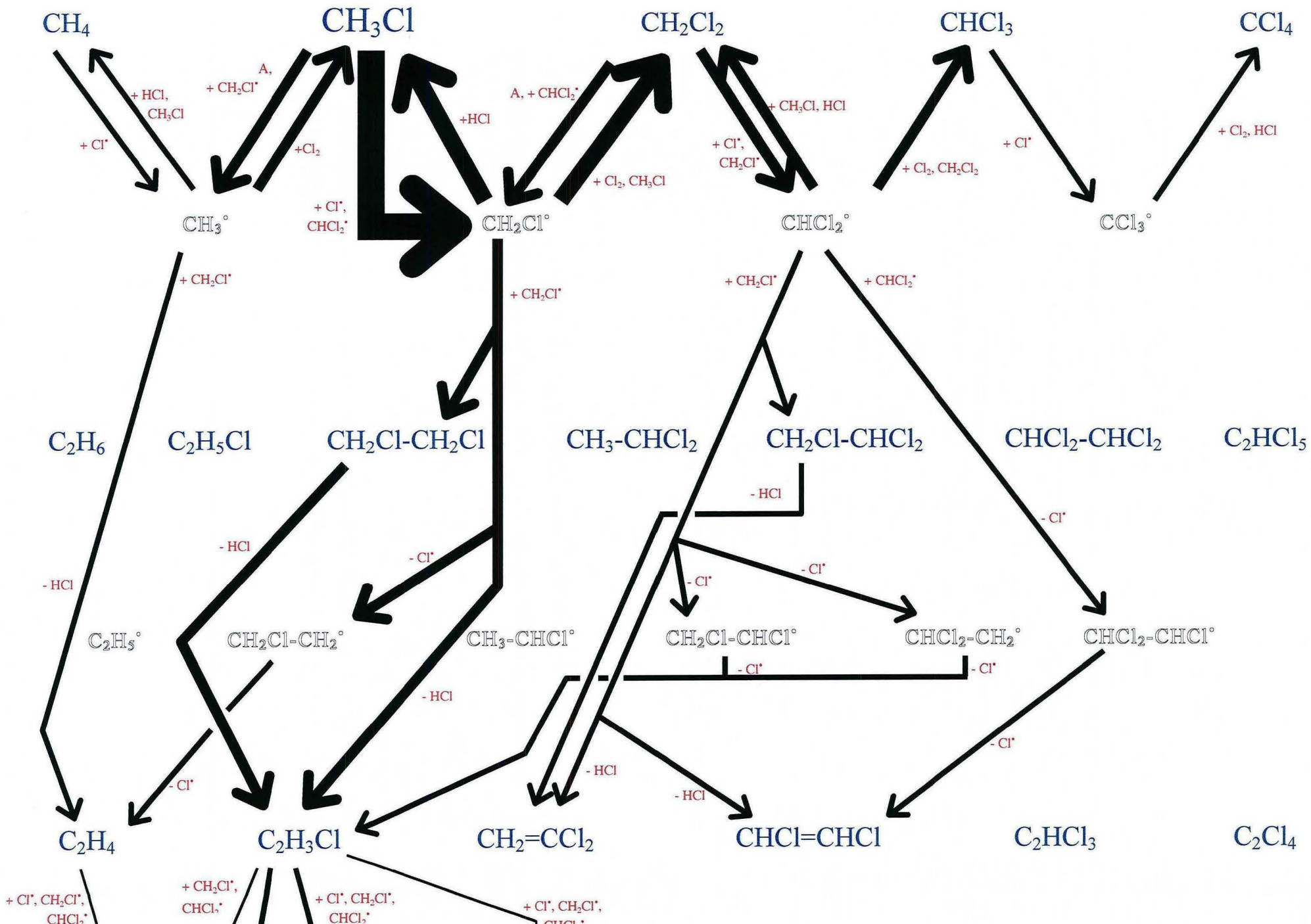


La réaction qui présente l'influence positive la plus forte sur la formation nette de CH_2Cl_2 , et qui se trouve donc être un processus fortement déterminant, est la réaction (3). Elle représente de plus la principale voie de formation quantitative du chlorure de méthylène.

A l'inverse, les deux principales réactions présentant l'influence négative la plus significative sur la formation nette du chlorure de méthylène se trouvent être, dans un premier temps, la réaction de terminaison impliquant les radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^{\bullet}$ transformant ces derniers en chlorure de vinyle (réaction concurrente de la réaction (3)), dans un second temps, pour un temps de passage supérieur ou égal à 1,5 ms, la réaction de métathèse entre les atomes de chlore et le chlorure de méthylène, cette dernière étant l'une des principales voie de consommation de CH_2Cl_2 . L'importance relative de l'une sur l'autre est fonction de la concentration du dichlore au sein du milieu réactionnel mais aussi de la concentration du chlorure de méthylène.

Il est intéressant de constater que l'amorçage hétérogène subi par la molécule de dichlore présente tout d'abord une influence positive sur la concentration de chlorure de méthylène mais au-delà d'un temps de passage de 2 ms, cette influence devient négative. Nous avons vu au cours de ce travail que le dichlore joue le rôle d'un véritable inducteur de la réaction et que pour la plupart des produits primaires et secondaires, son influence est largement positive pour les faibles temps de passage. C'est en effet lui qui rend le milieu très réactionnel. Dans le cas du chlorure de méthylène, la situation se complique du fait que le dichlore est aussi directement impliqué dans sa formation et que sa transformation en atomes de chlore est une réaction concurrente de la réaction (3), principale voie de formation de CH_2Cl_2 .





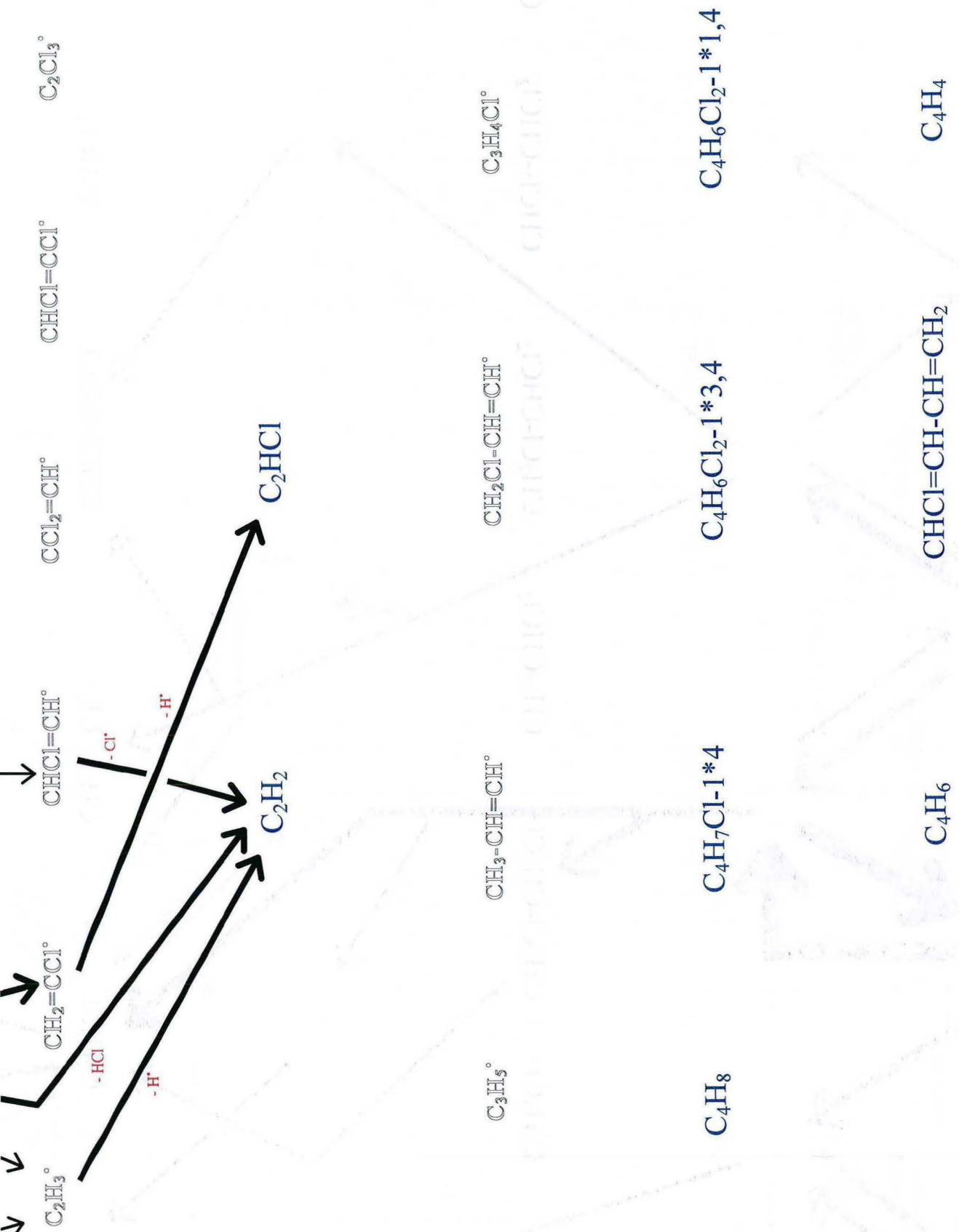
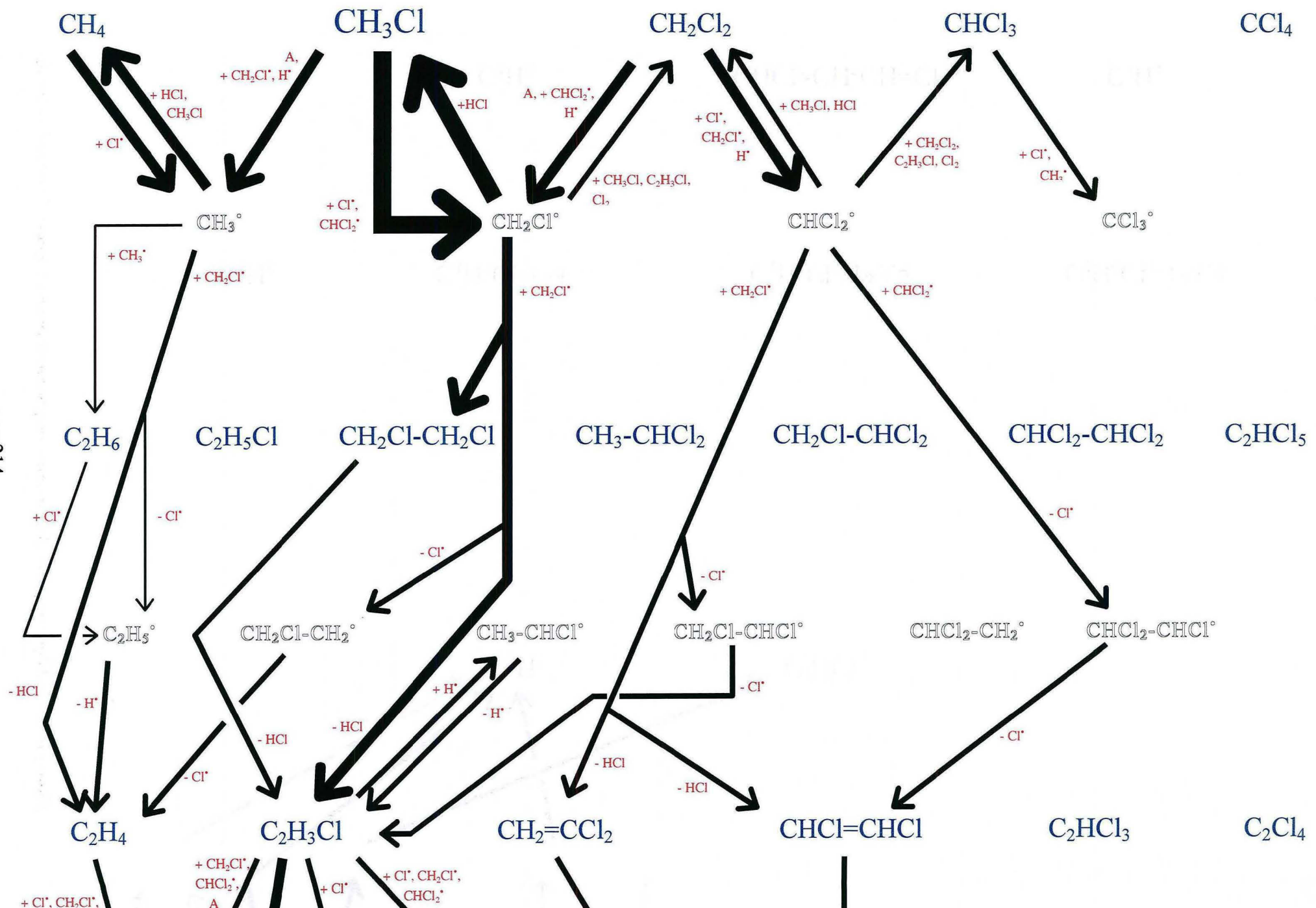


Figure n° 30 :schéma simplifié des chemins réactionnels pour un temps d'une milliseconde.



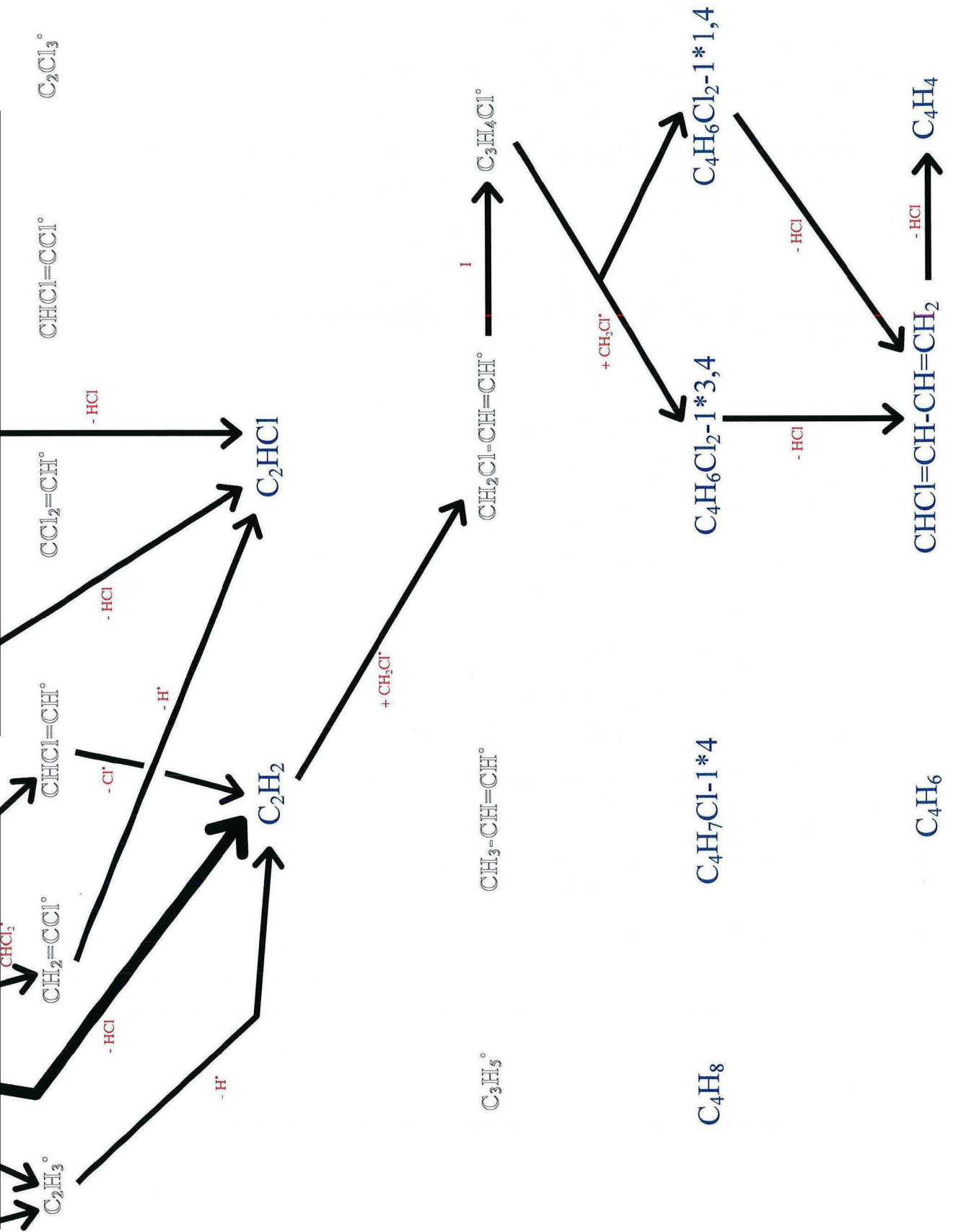


Figure n° 31 :schéma simplifié des chemins réactionnels pour un temps de 10 millisecondes.

Chapitre 6

Discussion

Ce chapitre est consacré à la synthèse des informations recueillies au cours de ce travail sur la chloropyrolyse du chlorure de méthyle. Il ne s'agit pas ici de répéter point par point tous les renseignements récoltés aux cours des expériences et de la modélisation de la réaction mais d'extraire de ces derniers une meilleure compréhension de la réaction. Dans une première partie, nous présenterons les principales caractéristiques de la chloropyrolyse. Nous tenterons ensuite de définir la ou les stœchiométries de la réaction suivant les conditions opératoires. Enfin, la formation du chloroforme et des lourds sera discutée.

I. Caractéristiques de la réaction de chloropyrolyse de CH_3Cl

La pyrolyse du chlorure de méthyle induite par le dichlore appelée encore « chloropyrolyse » a été envisagée et mise en œuvre dans le dessein de transformer un dérivé chloré du méthane en chlorohydrocarbures supérieurs valorisables comme le chlorure de vinyle mais aussi en hydrocarbures tels que l'éthylène ou l'acétylène. Le dérivé chloré en question, le chlorure de méthyle, est obtenu très facilement par monochloration du méthane suivant des techniques largement éprouvées.

En l'absence de dichlore, la pyrolyse du chlorure de méthyle dilué dans l'hélium permet d'obtenir du chlorure de vinyle, du méthane, de l'éthylène, de l'acétylène et du chlorure d'hydrogène. Il est nécessaire d'atteindre une température d'au moins 900 °C pour que la conversion ne soit pas négligeable mais à cette température, le chlorure de vinyle formé a tendance à disparaître par déshydrochloration sous forme d'acétylène. De plus, la formation de suies devient importante si le temps de passage n'est pas très petit, de l'ordre de la dizaine de milliseconde.

Avec une température de 950 °C, un taux de dichlore de 0 %, un temps de passage de 10 ms et une dilution de 9, la conversion obtenue avec le réacteur n° 1 est de 4,4 % et la sélectivité en chlorure de vinyle est de 40 %, celle en méthane est de 24,7 %, celle en éthylène est de 21 % et la sélectivité relative à l'acétylène est de 13,4 %. La réaction ne produit quasiment pas de chlorure de méthylène CH_2Cl_2 .

En présence de dichlore, la conversion du chlorure de méthyle augmente de manière significative. Pour un rapport dichlore / chlorure de méthyle égal à 15 %, cette dernière atteint la valeur d'environ 29 % à une température de 950 °C et un temps de passage de 10 ms. Outre le chlorure de vinyle, le méthane, l'éthylène, l'acétylène, le chlorure d'hydrogène, la réaction produit alors des composés C_4 , du chlorure de vinylidène, du 1,2-dichloroéthylène (isomères cis et trans), du trichloroéthylène, du chlorure d'acétylène mais surtout du chlorure de méthylène CH_2Cl_2 , qui devient dès lors le principal produit carboné formé. La réaction se résume alors à une compétition entre le chlorure de vinyle et le chlorure de méthylène. L'ajout de dichlore est positif vis-à-vis de la conversion. Il permet d'augmenter sensiblement le rendement relatif au chlorure de vinyle. Il n'ajoute pas de nouvel élément au système chimique C/H/Cl. Malheureusement, sa présence entraîne la formation d'un produit indésirable, le chlorure de méthylène. Non seulement ce dernier n'est pas intéressant économiquement parlant mais il est à l'origine d'autres produits indésirables comme les composés di- et trichloroéthyléniques.

Dans la recherche d'un compromis acceptable, les différentes expériences nous ont permis de définir un point de fonctionnement optimum caractérisé par une température T de 950 °C, un taux de dichlore σ de 15 %, un temps de passage σ de 10 ms et une dilution δ de 9. Avec le réacteur n° 1, la sélectivité du chlorure de vinyle est alors de 22,4 %, celle du chlorure de méthylène est de 34 %, celle du méthane est de 4 %, celle de l'éthylène est de 5,1 %, celle de l'acétylène est de 12,9 %, la sélectivité des composés C_4 est de 2,4 %, celle du chlorure de vinylidène est de 1,7 %, celle du Z-1,2-dichloroéthane est de 2,9 %, celle du E-1,2-dichloroéthane est de 3,6 % et celle du trichloroéthylène est de 1 %. D'un point de vue industriel, on notera que la somme des sélectivités relatives au chlorure de vinyle, à l'éthylène et à l'acétylène est de 40,4 %.

Les études expérimentales et l'exploitation du modèle cinétique nous ont montré que la chloropyrolyse du chlorure de méthyle présentait deux composantes distinctes :

- une composante constituée par la pyrolyse du chlorure de méthyle et qui se produit en tout point du réacteur.

- une composante constituée par la chloropyrolyse du chlorure de méthyle et qui ne se produit que dans le premier tiers, voire la première moitié du réacteur, là où le dichlore est en concentration significative.

Ces deux **composantes** se retrouvent au travers des produits formés par la réaction :

- le méthane, l'éthylène, l'acétylène, les composés C_4 , le chlorure de vinyle peuvent être considérés comme des produits de pyrolyse pure. La présence de dichlore peut augmenter leur concentration en sortie de réacteur mais ils n'en ont pas besoin pour être formés.

- le chlorure de méthylène, le chlorure de vinylidène, le Z-1,2-dichloroéthylène, le E-1,2-dichloroéthylène, le trichloroéthylène et le chlorure d'acétylène ne peuvent être formés que si le dichlore est présent dans le milieu réactionnel.

II. Stœchiométries

Bien que nous ayons développé un modèle cinétique détaillé, nous avons exploré une approche formelle plus simple en essayant de rassembler et d'associer les résultats expérimentaux (obtenus pour différentes conditions opératoires) sous formes d'équations bilans.

II.1. Equation bilan à basse température

A basse température (vers 500 °C), le mélange chlorure de méthyle / dichlore conduit à la formation de chlorure de méthylène par le biais de réactions en chaînes longues et qui correspondent à l'équation bilan suivante :



Cette équation implique qu'une mole de dichlore disparaît lorsqu'une mole de chlorure de méthyle est consommée et qu'il doit se former une mole de chlorure de méthylène.

Pour un taux de dichlore initial σ de 15 %, en supposant le dichlore entièrement consommé, la conversion de chlorure de méthyle doit donc être approximativement de 15 % et le rapport (CH_2Cl_2 formé / CH_3Cl initial) doit être proche de 15 %.

Avec le réacteur n° 1, à une température de 600 °C, la conversion est de 17,4 %. On constate de plus que si on prolonge linéairement la courbe de la conversion du chlorure de méthyle présentée figure n° 1 du chapitre 3, cette dernière coupe l'axe des ordonnées (situé à une température de 500 °C) au point de conversion de 15 %. On sait en effet qu'à cette température, la réaction de pyrolyse est inexistante alors qu'à 600 °, elle n'est plus négligeable. A 500 °C, seule a lieu la réaction de chloration (1).

Quant au rapport expérimental (CH_2Cl_2 formé / CH_3Cl initial), sa valeur est de 14,7 %.

On peut donc conclure de ces résultats que l'équation bilan (1) rend compte fidèlement pour une température de 600 °C, d'une part, de la manière dont disparaît le chlorure de méthyle et, d'autre part, de la nature et de la quantité des produits principaux formés.

II.2. Equations bilans à 950 °C, en l'absence de dichlore

➤ En l'absence de dichlore et pour une température de 950 °C, on est en présence de la pyrolyse du chlorure de méthyle. Dans ces conditions, pour un temps de passage de 10 ms, les produits formés sont les suivants : chlorure de vinyle, chlorure de méthylène, méthane, éthylène et acétylène. La pyrolyse du chlorure de méthyle est caractérisée par la réaction d'amorçage qu'il subit :

Amorçage :



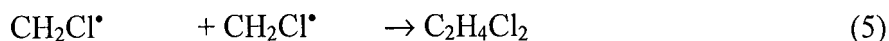
Ces deux radicaux peuvent réagir par métathèse avec le réactif suivant les réactions de transfert présentées ci-après :

Transfert :



Dans ce cas limite, le mécanisme primaire se termine alors par la réaction de recombinaison suivante :

Terminaison :



En additionnant membres à membres les réactions (2) à (5), on obtient l'équation bilan suivante :



Remarque : on sait qu'expérimentalement, le 1,2-dichloroéthane $C_2H_4Cl_2$ se décompose entièrement en chlorure de vinyle dont une partie se transforme en acétylène. D'après notre modèle, la majeure partie de l'acétylène formé provient du chlorure de vinyle. On peut donc supposer qu'à faible conversion, la somme des quantités formées de chlorure de vinyle et d'acétylène représente la quantité de 1,2-dichloroéthane formé par recombinaison des radicaux CH_2Cl^\bullet .

L'équation (6) nous indique que la pyrolyse du chlorure de méthyle en l'absence de dichlore et à faible conversion doit engendrer des quantités similaires de méthane et de 1,2-dichloroéthane. Expérimentalement, pour une température de 950 °C, un taux de dichlore de 0 %, un temps de passage de 10 ms et une dilution de 9, la quantité de méthane formé est de 0,85 Torr. Celle de chlorure de vinyle est de 0,68 Torr et celle d'acétylène est de 0,23 Torr, soit une quantité estimée de 1,2-dichloroéthane formé de 0,91 Torr, très proche du 0,85 Torr de méthane formé. Cette correspondance conforte la validité de l'équation (6).

➤ Il est possible aussi que le radical méthyle CH_3^\bullet disparaisse du milieu réactionnel en se recombinant avec le radical chlorométhyle CH_2Cl^\bullet . Dans cet autre cas limite, le mécanisme primaire s'écrit :

Amorçage :



Transfert :



Terminaison



En additionnant membres à membres les réactions (2), (3) et (7), on obtient l'équation bilan suivante :



Le monochloroéthane C_2H_5Cl , très instable à cette température, se transforme rapidement en éthylène.

La réaction de pyrolyse du chlorure de méthyle à faible conversion peut certainement se résumer à l'aide des équations bilans (6) et (8). En effet, celles-ci rendent compte de la formation de tous les produits identifiés et dosés expérimentalement. Le mécanisme primaire se compose alors d'un enchaînement de réactions s'effectuant par stades.

➤ Une autre réaction élémentaire est envisageable, se composant de la métathèse entre le radical CH_2Cl^\bullet et le réactif :



La réaction (9) est en compétition avec la réaction (9') :



La réaction (9), ajoutée au mécanisme primaire précédent, modifie largement sa nature puisqu'une réaction en chaînes peut alors se produire au sein du milieu réactionnel. Le mécanisme s'écrit donc :

Amorçage :



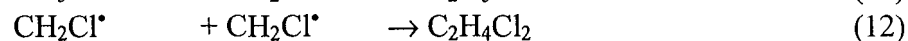
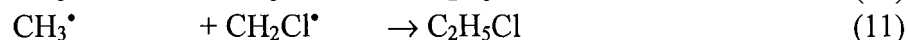
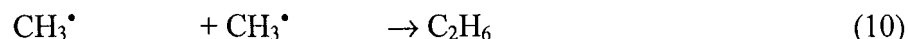
Transfert :



Propagation :



Terminaison :



En chaînes longues, ce mécanisme se traduit par la réaction bilan (13) correspondant à une pseudo dismutation de CH_3Cl :



ce qui impliquerait la formation en quantités similaires de méthane et de chlorure de méthylène, à l'exclusion des autres produits. Or, expérimentalement, nous savons que ce n'est pas le cas.

En chaînes courtes, ce mécanisme se traduirait encore par la formation en quantités similaires de méthane et de chlorure de méthylène.

On peut alors conclure que le processus élémentaire (9) est si lent qu'il n'intervient pas de manière quantitative dans ce mécanisme réduit, ce qui explique les très faibles quantités de chlorure de méthylène observé expérimentalement. On peut en déduire que l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la molécule de CH_3Cl par un radical carboné (par exemple, réaction (9')) est largement plus facile que l'abstraction d'un atome de chlore par le même radical (par exemple, réaction (9)).

II.3. Equations bilans à 950 °C, en présence de dichlore

Pour une température de 950 °C, la situation est nettement plus complexe. A la pyrolyse du chlorure de méthyle s'ajoute la chloration de ce dernier. Il semble que la présence de dichlore au sein du milieu réactionnel modifie radicalement la manière dont la conversion du chlorure de méthyle s'effectue.

En effet, avec le réacteur n° 1, pour une température de 950 °C, la pyrolyse du chlorure de méthyle en l'absence de dichlore conduit à la conversion de **4,4 %** de ce dernier. Elle passe à **14,7 %** à la même température lorsque le taux de dichlore est de 5 %, soit un gain en conversion de plus de 10 %.

Quel rôle joue le dichlore ? Expérimentalement, lorsque le taux de dichlore initial est de 5 %, sa pression partielle en amont du réacteur est proche de **3,8 Torr**. La pression partielle de chlorure de méthylène CH₂Cl₂ en sortie de réacteur est de 3,27 Torr. A ces 3,27 Torr, nous pouvons ajouter 0,03 Torr provenant du chlorure de vinylidène CH₂=CCl₂, 0,08 Torr provenant du Z-1,2dichloroéthylène, 0,10 Torr provenant du E-1,2dichloroéthylène et 2 x 0,01 Torr provenant du trichloroéthylène C₂HCl₃, soit un total de **3,5 Torr**. Nous avons montré en effet en détail dans le chapitre 5 que le chlorure de vinylidène, les isomères cis et trans du 1,2-dichloroéthylène et le trichloroéthylène sont directement issus du chlorure de méthylène (mole à mole pour les trois premiers, deux moles pour une mole dans le cas du trichloroéthylène).

Ces 3,5 Torr comparés aux 3,8 Torr du dichlore introduit initialement (et qui est entièrement consommé) semble indiquer en première hypothèse que l'équation classique de la chloration (1) peut s'appliquer dans ce cas. En effet, elle engendre une consommation mole à mole du chlorure de méthyle par rapport au dichlore :



Ce qui impliquerait quasiment que l'ajout de 5 % de dichlore au milieu réactionnel entraînerait une augmentation de la conversion de 5 % (le dichlore étant consommé entièrement). Or, ce n'est pas le cas puisque l'ajout de 5 % de dichlore entraîne une augmentation de plus de 10 % de la conversion du chlorure de méthyle.

Le tableau n° 3 présente le gain en conversion du chlorure de méthyle lorsqu'on incrémente de 5 % le taux de dichlore. On constate en particulier que le gain expérimental en conversion obtenue avec le réacteur n° 1 est toujours supérieur à l'incrément, tant que le taux de dichlore ne dépasse pas 35 %.

Taux de dichlore σ (%)	Conversion (%)	Gain de la conversion (%) à chaque incrément du taux de dichlore
0	4,4	-
5	14,7	10,3
10	21,4	6,7
15	29	7,6
20	35,4	6,4
25	41	5,6
30	48	7
35	53,4	5,4
40	58,4	5
50	68,5	10,1

Tableau n° 3 : gain de conversion obtenu par ajout de dichlore au mélange réactionnel.

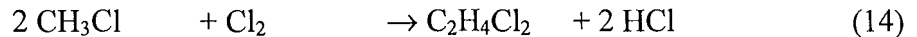
On constate en effet que l'ajout de x % de dichlore se traduit par une augmentation de y % de la conversion, avec $y > x$. L'ajout des premiers 5 % est le plus spectaculaire (gain en conversion de plus de 10 %). Cependant, même l'ajout ultérieur de dichlore par tranche de 5 % engendre une augmentation de la conversion en moyenne de plus de 6 %. Il est à noter que ce phénomène se retrouve dans les expériences menées avec les autres réacteurs.

La chloropyrolyse du chlorure de méthyle ne peut donc se résumer à la superposition de la pyrolyse et de la chloration du chlorure de méthyle.

Il n'est pas évident d'expliquer par des équations bilans l'effet inducteur du dichlore. Mais il apparaît nettement que, dans la première partie du réacteur où le dichlore est en concentration non négligeable, le chlorure de méthyle est inclus dans une équation bilan du type :

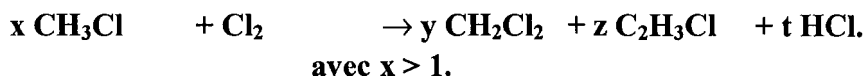


Avec $x > 1$. Nous avons vu dans le chapitre 3 qu'une des équations bilans possibles est la suivante :



Cette équation peut en effet expliquer le rôle inducteur joué par le dichlore. Néanmoins, comme le gain de conversion n'est pas constant lors d'ajouts répétés de 5 % dichlore, on peut supposer qu'un certain nombre d'autres réactions entre en jeu, dont le rapport de forces dépend de la concentration initiale de dichlore. Le facteur x semble dépendre du taux de dichlore σ .

Nous ne chercherons pas plus à essayer de traduire en termes d'équation(s) bilan(s) explicite(s) les résultats observés expérimentalement. On peut supposer que le chlorure de méthylène ne provient pas que de la simple chloration du chlorure de méthyle au travers de la réaction (1). A 950 °C, la réaction ne peut pas être rendue par une ou plusieurs équations bilans parfaitement déterminées. **Tout au plus, on peut supposer que la chloropyrolyse peut se traduire par une équation bilan à laquelle participe le chlorure de méthyle, le dichlore, le chlorure de méthylène et le chlorure de vinyle mais dont les coefficients stœchiométriques varient :**



Cette équation peut être considérée comme un couplage complexe entre les différentes réactions bilans mentionnées précédemment. On notera en particulier que les coefficients x , y , z et t varient avec la conversion et le taux de dichlore (cf. tableau n° 3).

La chloropyrolyse du chlorure de méthyle ne peut donc être représentée par une ou plusieurs équations stœchiométriques, le système réactionnel étant trop complexe. En revanche, la réaction est bien modélisée par le mécanisme détaillé proposé au chapitre 4. Ce mécanisme pourrait être simplifié, si nécessaire, en supprimant toutes les réactions totalement négligeables ou négligeables si on ne s'intéresse qu'aux produits principaux.

III. Formation de chloroforme

La chloropyrolyse du chlorure de méthyle produit, même à la température de 950 °C, des quantités non négligeables de chlorure de méthylène CH_2Cl_2 . Pourtant, à cette température, aucune trace de chloroforme CHCl_3 , produit issu de la chloration du chlorure de méthylène, n'a été détectée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Des traces de chloroforme ont cependant été détectées à basse température, vers 600 °C et à moyenne température, à 950 °C, mais seulement lorsque le taux de dichlore avoisine les 50 %. Il n'en demeure pas moins surprenant qu'avec les conditions expérimentales du point de fonctionnement standard, on ne détecte pas ce produit alors que sa formation est logiquement attendue et que le modèle prévoit aussi cette formation en quantités non négligeables. Il est à noter que notre modèle paraît relativement complet quant à la formation de chloroforme par chloration du radical dichlorométhyle CHCl_2^\bullet et à sa consommation par réaction d'amorçage classique et par métathèses avec les principaux radicaux du milieu réactionnel, à savoir H^\bullet , Cl^\bullet , CH_3^\bullet , $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et CHCl_2^\bullet .

La question se pose alors d'une éventuelle instabilité du chloroforme, se traduisant par une réactivité accrue et qui ne serait pas prise en compte correctement dans notre mécanisme.

Nous nous étions déjà intéressés au problème de la stabilité du chloroforme en mentionnant dans le paragraphe II du chapitre 1 les travaux de Y.P. Wu et Y.S. Won. P.H. Taylor et B. Dellinger ont aussi étudié la stabilité thermique des 4 chlorométhanés. Nous détaillons ci-dessous les résultats de ces deux études.

III.1. Etude de Wu et Won

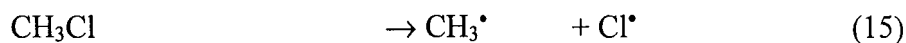
Yo-Ping Wu et Yang-Soo Won (2000) ont étudié la pyrolyse, en présence d'un large excès de dihydrogène, des 4 composés chlorés dérivés du méthane, à savoir CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 . Les expériences ont été menées sous la pression atmosphérique, avec une température comprise entre 525 °C et 900 °C, un temps de passage compris entre 0,3 s et 2 s et un rapport initial chlorométhane / dihydrogène égale à 1/24. Les auteurs ont évalué la stabilité thermique de chaque chlorométhane en présence d'un excès de dihydrogène. La stabilité thermique est définie ici comme la température nécessaire à atteindre pour détruire au moins 99 % du chlorométhane avec un temps de passage de 1 s. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau n° 4.

Dans ce même tableau est présentée l'énergie de dissociation de la liaison la plus faible de chaque chlorométhane. Il s'agit dans tous les cas de la liaison C-Cl.

Chlorométhane	Stabilité thermique (°C)	Energie de dissociation de la liaison C-Cl (kcal/mol)
CH_3Cl	875	83,6
CH_2Cl_2	780	80,8
CHCl_3	675	76,6
CCl_4	635	68,8

Tableau n° 4 : stabilité thermique et énergie de dissociation de la liaison C-Cl.

Même si, du point de vue de la stabilité, le chloroforme se positionne logiquement entre le chlorure de méthylène et le tétrachlorure de carbone, les auteurs insistent sur le fait que sa courbe de conversion en fonction de la température croise celle relative au tétrachlorure de carbone vers les basses températures. En particulier, vers 500 °C, le chloroforme est plus instable que le tétrachlorure de carbone. Les auteurs suggèrent que le chloroforme présente une instabilité supplémentaire par rapport aux autres chlorométhanes. Cette instabilité semble provenir des réactions d'amorçage que peut subir ce dernier. En effet, pour les 4 chlorométhanes, Wu et Won proposent deux types distincts de réaction d'amorçage : la rupture classique d'une liaison C – Cl ou la formation plus atypique d'un biradical par élimination de HCl ou de Cl_2 .



Pour rendre compte de leurs résultats expérimentaux, Wu et Won ont proposé un mécanisme se composant de 289 processus élémentaires impliquant 58 espèces réactives, mécanisme que nous avons commenté dans le paragraphe I du chapitre 4. En particulier, ce mécanisme comprend les réactions d'amorçage (16), (18), (20) et (22) conduisant à la formation de biradicaux. Il est à noter qu'aucune de ces 4 réactions n'est incluse dans notre mécanisme.

Les auteurs proposent les paramètres des constantes cinétiques relatives aux réactions (15) à (22). Le tableau n° 5 présente le calcul des constantes de ces 8 réactions à la température de 950 °C.

Réaction considérée	Valeur de la constante calculée à la température de 950 °C (s ⁻¹)
(15)	0,11
(16)	5.10 ⁻⁸
(17)	11,5
(18)	0,1
(19)	4,53
(20)	3250
(21)	128
(22)	6.10 ⁻⁵

Tableau n° 5 : calcul des constantes de vitesse relatives aux processus (15) à (22).

Ces constantes de vitesse ont été évaluées à l'aide du logiciel CHEMACT (Dean, 1991). Elles indiquent qu'uniquement dans le cas du chloroforme, l'amorçage (20) conduisant à la formation du biradical CCl₂•• domine largement l'amorçage classique (19). Il est à noter que d'après ces constantes cinétiques, le chloroforme est le seul des 4 chlorométhanés à présenter un amorçage non négligeable par déshydrochloration et formation d'un biradical. Benson et Spokes (1966) soulevaient déjà la question de la stabilité du biradical CCl₂•• par rapport aux biradicaux CH₂•• et CHCl••. Quant au tétrachlorure de carbone, son amorçage par la réaction (22) est défavorisé car il conduit à la formation de dichlore. L'instabilité de CCl₄ vient de ce que la réaction (21) alimente le milieu réactionnel en atomes de chlore, lesquels réagissent très facilement par métathèse avec le dihydrogène et entraîne la formation de chlorure d'hydrogène et d'atomes d'hydrogène qui réagissent facilement à leur tour avec la molécule de tétrachlorure de carbone.

III.2. Etude de Taylor et Dellinger

Philip H. Taylor et Barry Dellinger ont étudié la pyrolyse en présence de dioxygène ou non, des chlorométhanés et de leurs mélanges. Les expériences ont été menées sous la pression atmosphérique, en faisant varier la température de 300 °C à 1050 °C et le temps de passage de 0,5 s à 5 s. Deux types de mélange des 4 chlorométhanés ont été étudiés correspondant au rapport [Cl]/[H] égal à 5 ou à 1. Enfin, en présence de dioxygène, le rapport (ou encore la richesse) ϕ était de 0,05 (soit en très large excès de dioxygène), avec ϕ défini ci-dessous :

$$\phi = \frac{\left(\frac{[\text{Chlorométhane}]}{[\text{Air}]} \right)_{\text{exp.}}}{\left(\frac{[\text{Chlorométhane}]}{[\text{Air}]} \right)_{\text{stoech.}}}$$

Les auteurs ont ainsi évalué la stabilité thermique de chaque chlorométhane en présence de dioxygène ou non, ainsi que la stabilité thermique de chaque chlorométhane au sein de deux mélanges des 4 chlorométhane. Il importe de noter que leur stabilité thermique correspond à une conversion de **99 %** du chlorométhane considéré mais avec un temps de passage de **2 s**. Les résultats obtenus sont regroupés et présentés dans le tableau n° 6.

Chlorométhane	Stabilité thermique (°C)						
	$\phi = 0,05$ (+ O ₂)	$\phi = \infty$ (pyrolyse)	Rappel des résultats de Won et Wu (+ H ₂)	Mélange [Cl]/[H] = 5		Mélange [Cl]/[H] = 1	
				$f = 0,05$	$f = \infty$	$f = 0,05$	$f = \infty$
CH ₃ Cl	805	> 1000	875	830	985	900	1100
CH ₂ Cl ₂	755	835	780	820	815	760	840
CHCl ₃	595	645	675	625	660	645	680
CCl ₄	750	940	635	780	930	790	705

Tableau n° 6 : stabilité thermique des 4 chlorométhane obtenue par Taylor et Dellinger.

A la lecture du tableau n° 6, on constate que le chloroforme est dans tous les cas le chlorométhane le plus instable et que le chlorure de méthyle reste le chlorométhane le plus stable. Pur ou en mélange, le tétrachlorure de carbone présente une stabilité parfois supérieure à celle du dichlorométhane.

En présence de dioxygène, tous les chlorométhane présentent une instabilité accrue. Enfin, l'influence de la composition initiale du milieu réactionnel au travers des deux mélanges étudiés, est indéniable et ces derniers entraînent parfois des modifications notables (cas de CCl₄).

Il est délicat de comparer a priori les résultats obtenus par les deux équipes, du fait d'une part, de la différence de temps de passage et d'autre part, de la différence de composition du mélange chimique, c'est-à-dire, présence ou non de dioxygène ou de dihydrogène. Néanmoins, les résultats vont dans le même sens.

Dans l'étude de Won et Wu, il semble que la grande instabilité du tétrachlorure de carbone soit due à la présence de dihydrogène lors de sa pyrolyse. Ainsi, sa stabilité est voisine de celle du chloroforme. Il n'en demeure pas moins que l'instabilité de ce dernier est beaucoup plus marquée que celle de son précurseur direct, CH₂Cl₂, et que celle de son précurseur indirect, CH₃Cl.

III.3. Incidence sur notre modèle

L'instabilité notable du chloroforme ayant été montrée dans les études précédentes, nous avons décidé d'inclure dans notre mécanisme la réaction (20) afin de cerner l'influence de cette dernière sur les simulations.

Remarque : l'ajout de cette réaction à notre modèle impose normalement la prise en compte de toute une nouvelle chimie découlant de la présence de biradicaux au sein de notre système réactionnel. L'importance de ces biradicaux étant en général non négligeable dans les flammes et dans les réactions à hautes températures ($T > 2000$ K), nous avons décidé de ne pas inclure dans notre mécanisme de réactions faisant intervenir ce type de radicaux étant donné que le réacteur fonctionnait hors flamme à moyenne température ($T \approx 1200$ K).

L'ajout de la seule réaction (20) à notre mécanisme n'entraîne aucune modification de la conversion du chlorure de méthyle, ni de modification de la quantité de tous les produits dosés expérimentalement, excepté le trichloroéthylène dont la concentration en sortie de réacteur est divisée par 4. En revanche, la concentration du chloroforme est divisée par 60, comme celle du radical CCl_3^\bullet . La concentration du tétrachlorure de carbone est divisée par 10.

Ainsi, il apparaît que l'absence de chloroforme en sortie de réacteur peut être reproduite par notre modèle une fois que celui-ci prend en compte la spécificité de ce composé, à savoir sa relative facilité à subir un amorçage par deshydrochloration à 3 centres, dont Benson explicite le mécanisme dans la seconde édition de son ouvrage intitulé « Thermochemical Kinetics » (1976).

IV. Formation des lourds

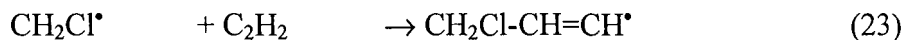
Malgré les faibles temps de passage rencontrés dans notre travail, pour les conditions opératoires de notre point de fonctionnement, la réaction engendre une formation non négligeable de composés C_4 et de suies. Weissman et Benson (1984, 1989) estiment que la formation de lourds, en particulier, la formation de composés aromatiques, utilise l'acétylène comme intermédiaire de synthèse. Benson propose deux voies possibles de consommation de l'acétylène :

- la voie C_1 , qui consiste en l'addition de radicaux dérivés du méthane sur la triple liaison de l'acétylène. Les radicaux retenus sont bien sûr ceux qui sont en plus grande concentration dans notre système réactionnel, à savoir les radicaux $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et CH_3^\bullet . Les réactions engendrent alors la formation de radicaux C_3 (stabilisés par résonance) qui par recombinaison avec des radicaux C_1 donnent naissance à des composés C_4 .

- la voie C_2 , qui consiste en l'addition du radical $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$ sur la double liaison de l'éthylène ou sur la triple liaison de l'acétylène. Les réactions engendrent alors la formation de radicaux C_4 qui par métathèse avec un donneur d'atome d'hydrogène donnent naissance à des composés C_4 .

Nous avons explicité les réactions ainsi mises en jeu dans les paragraphes I.2. et II.1. du chapitre 1 et dans le paragraphe I.2. du chapitre 4. Ces deux voies ont été incorporées dans notre mécanisme.

La voie C₁ est donc caractérisée par l'addition des radicaux CH₂Cl• et CH₃• sur l'acétylène, selon les réactions (23) et (24) :



Comme nous l'avons déjà expliqué, ces réactions sont rapidement suivies d'une isomérisation.

De son côté, la voie C₂ fait intervenir l'addition du radical vinyle C₂H₃• sur l'acétylène, selon la réaction (25) :



Selon Benson, les trois constantes de vitesse relatives aux processus (23), (24) et (25) sont du même ordre de grandeur, à savoir que pour une température de 950 °C sous la pression atmosphérique, les valeurs numériques des trois avoisinent 10¹⁰ cm³/mol.s

A l'aide de notre modèle, nous avons une estimation des concentrations des radicaux pour les conditions opératoires du point de fonctionnement (tableau n° 1 du chapitre 5). Ces concentrations sont (exprimées ici en pression partielle) :

$$P_{\text{CH}_2\text{Cl}\cdot} = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ Torr} \quad P_{\text{CH}_3\cdot} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Torr} \quad P_{\text{C}_2\text{H}_3\cdot} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$$

On constate donc que la concentration des radicaux C₁ est nettement plus élevée que celle des radicaux vinyloxy. Aussi, la voie C₂ est limitée dès sa première étape (25) du fait de la très faible concentration des radicaux C₂H₃•. On retrouve ce résultat au travers des figures n° 30 et n° 31 du chapitre 5 présentant les schémas réactionnels. La principale voie de formation des composés C₄ passe par l'addition des radicaux chlorométhyles sur l'acétylène.



Conclusion

La valorisation chimique du gaz naturel représente des enjeux économiques considérables au regard de l'importance des réserves mondiales recensées à l'heure actuelle dans le monde. Tout comme le pétrole, régulièrement, de nouveaux gisements de gaz naturel sont mis en évidence. Une des voies de valorisation chimique du méthane, principal constituant du gaz naturel, est de le transformer en produit(s) de base de la chimie moderne, comme l'éthylène, le chlorure de vinyle ou encore l'acétylène. Ces composés sont de plus facilement liquéfiables et donc facilement transportables à moindre coût à la différence du gaz naturel dont les gisements sont en général très éloignés des zones où il est consommé.

C'est dans ce dessein qu'il a été entrepris au laboratoire l'étude de la chloropyrolyse du chlorure de méthyle dont la première étape fut concrétisée par la thèse de Marwan Al Kazzaz. Notre travail fut de préciser et de compléter les connaissances des processus chimiques mis en œuvre dans cette réaction tout en optimisant les conditions opératoires et la géométrie du réacteur et de la trempe afin d'améliorer en particulier les rendements en chlorure de vinyle. L'analyse expérimentale complétée par la modélisation cinétique de la réaction ont été associées afin d'atteindre ces objectifs.

Une étude paramétrique de la réaction a été menée à l'aide de réacteurs annulaires en explorant de larges domaines de température, de taux de dichlore et de temps de passage. L'utilisation de réacteurs annulaires permet d'atteindre de très faibles temps de passage tout en favorisant les échanges thermiques. Le couplage spectrométrie de masse – chromatographie gazeuse a été utilisé afin d'identifier l'ensemble des produits de la réaction, qu'ils soient majeurs, mineurs ou à l'état de traces. La chromatographie gazeuse nous a permis ensuite de doser les principaux produits chlorohydrocarbonés et de vérifier que les bilans carbones bouclaient à plus de 90 % en moyenne. Un point de fonctionnement intéressant a été déterminé : il correspond à une température de 950 °C, un taux de dichlore de 15 %, un temps de passage de 10 ms et une dilution de 9. Dans ces conditions, les résultats obtenus avec le réacteur n° 1 sont caractérisés par une conversion de 29 % et une sélectivité en composés C₂ valorisables (C₂H₄ + C₂H₃Cl + C₂H₂) de 40 %. La réaction engendre aussi une formation importante de chlorure d'hydrogène. Ce dernier peut être recyclé en dichlore par le biais d'un procédé de type Deacon.

Un mécanisme détaillé de 504 réactions élémentaires incluant 99 espèces réactives a été mis au point afin de modéliser la chloropyrolyse du chlorure de méthyle. L'accord entre modèle et expérience étant jugé satisfaisant, nous avons exploité ce dernier afin de déterminer les principaux chemins réactionnels de la réaction. L'analyse des flux a montré que le chlorure de méthyle disparaît essentiellement par métathèse avec les atomes de chlore. Les composés C₂ sont issus de la recombinaison de radicaux C₁ entre eux.

Le dichlore ajouté en tant que co-réactif permet d'augmenter sensiblement la conversion du chlorure de méthyle sans ajouter de nouvel élément chimique : l'ajout de 5 % de dichlore au mélange réactionnel permet d'obtenir un gain de conversion en moyenne proche de 10 %. De plus, les rendements de la réaction en chlorure de vinyle et acétylène augmentent fortement. La présence de dichlore modifie donc nettement la chimie de la réaction de pyrolyse, qui devient dès lors une « chloropyrolyse ». Néanmoins, l'ajout de dichlore entraîne aussi la formation d'un composé indésirable, le chlorure de méthylène.

Les simulations ont montré en général que le dichlore, pré-mélangé au chlorure de méthyle, était entièrement consommé dès le premier tiers du réacteur. De ce fait, la réaction peut être définie comme la juxtaposition de la chloropyrolyse du chlorure de méthyle et de sa pyrolyse, la première étant chronologiquement suivie de la seconde.

A partir de nos résultats et des expériences menées, nous en avons déduit qu'il devait être intéressant d'étudier cette réaction à l'aide d'un réacteur présentant une arrivée étagée de dichlore le long de la zone réactionnelle. Durant ce travail, une étude exploratoire a été entreprise dans ce sens mais il s'est avéré que le système choisi pour l'arrivée étagée n'était pas satisfaisant. C'est à l'amélioration de ce procédé que devront s'attacher les prochaines études.

Le mécanisme développé au cours de ce travail est relativement complet quant aux différentes voies de formation et de consommation des hydrocarbures chlorés en C₁ ou en C₂. Il pourra dès lors être utilisé voire développé dans le cadre de simulations de réactions de chloration et/ou de pyrolyse d'hydrocarbures chlorés. Par ailleurs, il pourra constituer une base mécanistique de pyrolyse à inclure dans un mécanisme plus large simulant l'incinération et donc la destruction de déchets organochlorés.



Bibliographie

ABADZHEV S.S., DZIKH I.P., and SHEVCHUK V.U., *Kinetic Features of Joint Pyrolysis of Methyl Chloride and Methane*, *Kinetika i Kataliz*, **30**, n° 5, 1020-1025 (1989). (translated 1990, p 893-897)

AL KAZZAZ M., *Pyrolyse du Chlorure de Méthyle Induite par le Chlore - une Nouvelle Voie de Valorisation du Méthane*, Thèse de l'I.N.P.L. Nancy (1995).

AMOREBIETA V.T. and COLUSSI A.J., *Direct Study of the Catalytic Decomposition of Chlorine and Chloromethanes over Carbon Films*, *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, n° 8, 849-857 (1985).

ASAMI K., KUSAKABE K., ASHI N. and OHTSUKA Y., *Formation of Ethane and Ethylene by the Reaction of Methane and Carbon Dioxide over Unsupported Metal Oxides*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **107**, 279-283 (1997).

ASHMORE P.G., GARDNER J.W., OWEN A.J., SMITH B. and SUTTON, P.R., *Chlorine-Catalysed Pyrolysis of 1,2-Dichloroéthane. Part I: Experimental Results and Proposed Mechanism*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **78**, 657-676 (1982).

AXELROD M.G., GAFFNEY A.M., PITCHAI R. and SOFRANKO J.A., *Natural Gas; Fuel or Feedstock*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **81**, 93-101 (1994).

BARAT R.B. and BOZZELLI J.W., *Kinetic and Product Distribution Analysis of the Reaction of Atomic Hydrogen with Vinyl Chloride*, *J. Phys. Chem.*, **96**, n° 6, 2494-2501 (1992).

BARBE P., *Etude Expérimentale de la Réaction de Couplage Oxydant du Méthane à l'Aide d'un Réacteur Continu à Surface Catalytique Variable*, Thèse de l'I.N.P.L. Nancy (1993).

BAULCH D.L., COBOS C.J., COX R.A., ESSER C., FRANCK P., JUST Th., KERR J.A., PILLING M.J., TROE J., WALKER R.W. et WARNATZ J., *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling*, *J. Phys. Chem.*, **21**, n° 3, 411-429 (1992).

BAULCH D.L., DUXBURY J., GRANT S.J. and MONTAGNE D.C., *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, Volume 4, Homogeneous Gas Phase Reactions of Halogen- and Cyanide- Containing Species*, *J. Phys. Chem.*, **10**, Suppl. 1 (1981).

BENSON S.W., *Thermochemical Kinetics*, Wiley Ed., New-york (1976).

BENSON S.W. and SPOKES G.N., *Application of Very Low Pressure Pyrolysis to Combustion kinetics*, 11th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, 95-103 (1966).

BENSON S.W. and VERDES P., *Conversion of Methane*, U.S. Patent 4, 199, 533 (1980).

BENSON S.W. and WEISSMAN M., *Mechanism of the Pyrolysis of C₂HCl₅*, *Molecular and Radical Steps*, *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, n° 12, 1287-1304 (1982).

CHAMBON M., MARQUAIRE P.M. and CÔME G.M., *The Formation of Hydrocarbons in the High Temperature Reaction of Chlorine-Methane Mixtures*, *C₁ Mol. Chem.*, **2**, n° 1, 47-59 (1987).

CHAMBON M., MARQUAIRE P.M. et CÔME G.M., *Mécanisme de Réaction de Mélanges Méthane-Chlore à Haute Température et Faible Taux de Chlore*, *Can. J. Chem.*, **65**, n° 7, 1491-1495 (1987).

CHANG W.D. and SENKAN S.M., *Detailed Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich C₂HCl₂/O₂/Ar Flames*, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, n° 4, 442-450 (1989).

CHILTZ G., GOLDFINGER P., HUYBRECHTS G., MARTENS G. and VERBEKE G., *Atomic Chlorination of Simple Hydrocarbon Derivatives in the Gas Phase*, *Chem. Rev.*, **63**, n° 4, 355-372 (1963).

CLYNE M.A.A. and WALKER R.F., *Absolute Rate Constants for Elementary Reactions in the Chlorination of CH₄, CD₄, CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CDCl₃ and CBrCl₃*, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1*, **69**, n° 9, 1547-1567 (1973).

COLKET M.B., *The Pyrolysis of Acetylene and Vinylacetylene in a Single-Pulse Shock Tube*, 21th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, 851-864 (1986).

CORONAS, J., MENENDEZ M. and SANTAMARIA J., *Methane Oxidative Coupling using Ceramic Membrane Reactors. Effect of an increased Permeation Flux*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **107**, 325-331 (1997).

DAHL I.M., MYHRVOLD E.M., OLSBYE U., ROHR F., ROKSTAD O.A. and SWANG O., *On the Gas-Phase Chlorination of Ethane*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, n° 10, 2226-2235 (2001)

DEAN A.M., *Predictions of Pressure and Temperature Effects upon Radical Addition and Recombination Reactions*, *J. Phys. Chem.*, **89**, n° 21, 4600-4608 (1985).

DEAN A.M., BOZZELLI J.W. and RITTER E.R., *CHEMACT : a Computer Code to Estimate Rate Constants for Chemically-Activated Reactions*, *Combust. Sci. and Tech.*, **80**, n° 1 à n° 3, 63-85 (1991).

DENTE M.E. and RANZI E.M., *Mathematical Modelling of Hydrocarbon Pyrolysis Reactions*, in *Pyrolysis : Theory and Industrial Practice* ; Edited by Albright L.F., Crynes B.L. and Corcoran W.H., 133-175 (1983).

DE SOETE G., *Aspects fondamentaux de la Combustion en Phase Gazeuse*, éditions Technip (1976).

DE WITT M.J., DOOLING D.J. and BROADBELT L.J., *Computer Generation of Reaction Mechanisms using Quantitative Rate Information : Application to Long-Chain Hydrocarbon Pyrolysis*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, n° 7, 2228-2237 (2000).

DOKTER T., *Flammability Limits of the System CH₃Cl - CH₂Cl₂ - HCl - Cl₂*, *J. of Hazardous Materials*, **6**, n° 3, 289-297 (1982).

DOKTER T., *Fire and Explosion Hazards of Chlorine-Containing Systems*, *J. of Hazardous Materials*, **10**, n° 1, 73-87 (1985).

DOKTER T., *Explosion Hazards of Methyl Chloride and Chlorine Containing Systems*, Thèse de l'Université de TWENTE, (1987).

DRY M.E., *The SASOL Route to Chemical and Fuels*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **36**, 447-456 (1988).

DUFAUX M., NACCACHE C.M., BEN TAARIT Y. and SAINT JUST J., *Stable Zeolite Catalysts for the Selective Oxyhydrochlorination of Methane*, Symposium on natural gas upgrading II, presented before the division of petroleum chemistry, Inc., Amer. Chem. Soc, San Francisco meeting, April 5-10 (1992).

DUNCAN W.T. and TRUONG T.N., Thermal and Vibrational-State selected rates of the CH₄ + Cl* = CH₃* + HCl Reaction, *J. Chem. Phys.*, **103**, n° 22, 9642-9652 (1995).

DURAN R.P., AMOREBIATA V.T. and COLUSSI A.J., *Is the Homogeneous Thermal Dimerization of Acetylene a Free-Radical Chain Reaction? Kinetic and Thermochemical Analysis*, *J. Phys. Chem.*, **92**, n° 3, 636-640 (1988).

EVANS P.J., ICHIMURA T. and TSCHUIKOW-ROUX E., *A Comparison of two Single-Pulse Shock-tube techniques : the Thermal Decomposition of Ethyl Chloride and n-Propyl Chloride*, *Int. J. Chem. Kinet.*, **10**, n° 8, 855-869 (1978).

FADLI A., *Etude Cinétique des processus d'oxydation thermique du 1,3-C₄Cl₆, CH₂Cl₂, C₆H₅Cl : Expériences et Modélisation*, Thèse de l'université de Lille I (1998).

FIERRO J.L.G., *Catalysis in C₁ Chemistry: Future and Prospect*, *Catal. Lett.*, **22**, n° 1 et n° 2, 67-91 (1993).

FIRESTONE R.F. and DICKEY L.C., *Radiolysis of Chloroform Vapor. Effects of Phase on the Arrhenius Parameters of the Hydrogen Atom Abstraction Reaction of Dichloromethyl Radicals with Chloroform*, J. Phys. Chem., **74**, n° 25, 4310-4313 (1970).

FISCHER E.M., KOSHLAND C.P., HALL M.J., SAWYER R.F. and LUCAS D., *Experimental and Numerical Study of the Thermal Destruction of C₂H₅Cl*, 23th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, 895-901 (1990).

FOX J.M., *The Different Catalytic Routes for Methane Valorisation : an Assessment of Processes for Liquid Fuels*, Catal. Rev. -Sci. Eng., **35**, n° 2, 169-212 (1993).

FRENKLACH M., CLARY D.W., GARDINER W.C. Jr. and STEIN S.E., *Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene*, 20th Symposium on Combustion / The Combustion Institute, 887-901 (1984).

FRENKLACH M., CLARY D.W., YVAN T., GARDINER W.C. Jr. and STEIN S.E., *Mechanism of Soot Formation on Acetylene-Oxygen Mixtures*, Combust. Sci. and Tech., **50**, n° 1 à n° 3, 79-115 (1986).

FRENKLACH M., HSU J.P., MILLER D.L. and MATULA R.A., *Shock-Tube Pyrolysis of Chlorinated Hydrocarbons : Formation of Soot*, Combustion and Flame, **64**, n° 2, 141-155 (1986).

FRENKLACH M. and WARNATZ J., *Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame*, Combust. Sci. and Tech., **51**, n° 4 à n° 6, 265-283 (1987).

FROMENT G.F., *Coke Formation in the Thermal Cracking of Hydrocarbons*, Rev. Chem. Eng., **6**, n° 4, 293-328 (1990).

FUJIWARA Y., TANIGUCHI Y., TAKAKI K., KURIOKA M., JINTOKU T. and KITAMURA T., *Palladium-Catalyzed Acetic Acid Synthesis from Methane and Carbon Dioxide*, Studies in Surface Science and Catalysis, **107**, 275-278 (1997).

GOLDFINGER P., HUYBRECHTS G. and MARTENS G., *Elementary Rate Constants in Atomic Chlorination Reactions. Part 2 : Experiments in Competitive systems*, Trans. Faraday Soc., **57**, 2210-2219 (1961).

GOLDFINGER P., LETORT M. et NICLAUSE M., *Volume Commémoratif Victor Henri : Contribution à l'Etude de la structure Moléculaire*, Desoer, 283 (1948).

GOLDFINGER P. and MARTENS G., *Elementary Rate Constants in Atomic Chlorination Reactions. Part 3 : Bond Dissociation Energies and Entropies of the Activated State*, Trans. Faraday Soc., **57**, 2220-2225 (1961).

- GOODALL A.M. and HOWLETT K.E., *The Pyrolysis of Chloroalkenes. Part 1 : Allyl Chloride*, J. Chem. Soc., 2596-2599 (1954).
- GORDON S. and Mc BRIDE B.J., *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet Detonations*, NASA SP-273 (1971).
- GORIN E., *Conversion of Normally Gaseous Hydrocarbons*, U.S. Patent 2, 320, 274 (1943).
- GRANADA A., KARRA S.B. and SENKAN S.M., *Conversion of CH₄ into C₂H₂ and C₂H₄ by the Chlorine-Catalyzed Oxidative-Pyrolysis Process. 1 : Oxidative Pyrolysis of CH₃Cl*, Ind. Eng. Chem. Res., **26**, n° 9, 1901-1905 (1987).
- GUERET C., *Valorisation du Méthane en Hydrocarbures Supérieurs : Etude Paramétrique et Modèle Cinétique*, Thèse de l'I.N.P.L. Nancy (1993).
- GUERITEY N., *Valorisation Chimique du Méthane par Oxydation Catalytique Sélective*, Thèse de l'I.N.P.L. Nancy (1996).
- HENRY P. et FREUND E., *Chemical Conversion of Natural Gas*, Proceedings of the Thirteenth World Petroleum Congress., 425-433 (1991).
- HIDAKA Y., NAKAMURA T., MIYAUCHI A., SHIRAISHI T. and KAWANO H., *Thermal Decomposition of Propyne and Allene in Shock Waves*, Int. J. Chem. Kinet., **21**, n° 8, 643-666 (1989).
- HIDAKA Y., HIGASHIHARA T., NINOMIYA N., MASAOKA H., NAKAMURA T. and KAWANO H., *Shock Tube and Modelling Study of 1,3-Butadiene Pyrolysis*, Int. J. Chem. Kinet., **28**, n° 2, 137-151 (1996).
- HO W., BARAT R.B. and BOZZELLI J.W., *Thermal Reactions of CH₂Cl₂ in H₂/O₂ Mixtures : Implications for Chlorine Inhibition of CO Conversion to CO₂*, Combustion and Flame, **88**, n° 3 et n° 4, 265-295 (1992).
- HO W., BOOTY M.R., MAGEE R.S. and BOZZELLI J.W., *Analysis and Optimisation of Chlorocarbon Incineration through Use of a Detailed Reaction Mechanism*, Ind. Eng. Chem. Res., **34**, n° 12, 4185-4192, (1995).
- HO W. and BOZZELLI J.W., *Validation of a Mechanism for Use in Modeling CH₂Cl₂ and/or CH₃Cl Combustion and Pyrolysis*, 24th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, 743-748 (1992).
- HO W., YU Q. and BOZZELLI J.W., *Kinetic Study on Pyrolysis and Oxidation of CH₃Cl in Ar/H₂/O₂ Mixtures*, Combust. Sci. and Tech., **85**, n° 1 à n° 6, 23-63 (1992).

HOUZELOT J.L. et VILLERMAUX J., *Mass Transfer in Annular Cylindrical Reactors in Laminar Flow*, Chem. Eng. Sci., **32**, n° 12, 1465-1470 (1977).

HOUZELOT J.L. et VILLERMAUX J., *A Novel Device for Quenching: the Cylindrical Annular Exchanger in Laminar Flow*, Chem. Eng. Sci., **39**, n° 9, 1409-1413 (1984).

HUH J.Y., LEE K.Y. and PURI I.K., *The Structure of Nonpremixed Methyl Chloride and Methyl Chloride / Methane Air Flames near Extinction*, Combustion and flame, **96**, n° 4, 381-392 (1994).

HUNG S.L. and PFEFFERLE L.D., *A Flow Tube Kinetics Study of Methyl Chloride Oxidation*, Combust. Sci. and Tech., **87**, n° 1 à n° 6, 91-107 (1992).

HUNTER T.B., WANG H., LITZINGER T.A. and FRENKLACH M., *The Oxidation of Methane at Elevated Pressures : Experiments and Modeling*, Combustion and Flame, **97**, n° 2, 201-224 (1994).

INCAVO J.A., *A Detailed Quantitative Study of 1,2-Dichloroethane Cracking to Vinyl Chloride by a Gas Chromatographic Pyrolysis Device*, Ind. Eng. Chem. Res., **35**, n° 3, 931-937 (1996).

JAGER B., *Developments in Fischer-Tropsch Technology*, Studies in Surface Science and Catalysis, **107**, 219-224 (1997).

JANAF Thermochemical Tables. U.S. National Bureau of Standards publications NRSDS-NBS, 37 ans supplements, D.R. Stull and H. Prophet Eds (1971).

JIANG Z., TAYLOR P.H. and DELLINGER B., *Laser Photolysis / Laser-Induced Fluorescence Studies of the Reaction of OH^{*} with 1,1-dichloroethane over an Extended Temperature Range*, J. Phys. Chem., **96**, n° 22, 8964-8966 (1992).

KARRA S.B. and SENKAN S.M., *A Detailed Chemical Kinetic Mechanism for the Oxidative Pyrolysis of CH₃Cl*, Ind. Eng. Chem. Res., **27**, n° 7, 1163-1168 (1988).

KARRA S.B. and SENKAN S.M., *Analysis of the Chemically Activated CH₂Cl/CH₂Cl and CH₃/CH₂Cl Recombination Reactions at Elevated Temperatures Using the Bimolecular Quantum Rice-Ramsperger-Kassel (QRRK) Method*, Ind. Eng. Chem. Res., **27**, n° 3, 447-451 (1988).

KARRA S.B., *Process for the Pyrolytic Oxidation of Methane to Higher Molecular Weight Hydrocarbons and Synthesis Gaz*, U.S. Patent, 4 973 786 (1990).

KEE R.J., RUPLEY F.M. and MILLER J.A., *CHEMKIN II. A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*, Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B (1993).

KERN R.D., SINGH H.J. and WU C.H., *Thermal Decomposition of 1,2 Butadiene*, Int. J. Chem. Kinet., **20**, n° 9, 731-747 (1988).

KIEFER J.H., SIDHU S.S., KERN R.D., XIE K., CHEN H. and HARDING L.B., *The Homogeneous Pyrolysis of Acetylene II: The High Temperature Radical Chain Mechanism*, Combust. Sci. Tech., **82**, n° 1 à n° 6, 101-130 (1992).

KIEFER J.H. and VON DRASEK W.A., *The Mechanism of the Homogeneous Pyrolysis of Acetylene*, Int. J. Chem. Kinet., **22**, n° 7, 747-786 (1990).

KONDO O., SAITO K., MURAKAMI I., *The Thermal Unimolecular Decomposition of Methyl Chloride behind Shock Waves*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **53**, n° 8, 2133-2140 (1980).

KOPYTKO N., *Valorisation du Méthane par Plasmas Froid Micro-Ondes*, Thèse de l'I.N.P.L. Nancy (1993).

KOSHLAND C.P., FISCHER E.M. and LUCAS D., *Thermal Destruction of some Chlorinated C₁ and C₂ Hydrocarbons*, Combust. Sci. and Tech., **82**, n° 1 à n° 6, 49-65 (1992).

KOSHLAND C.P., LEE S. and LUCAS D., *Enhanced Destruction of Methyl Chloride in Postflame Combustion Gases*, Combustion and Flame, **92**, n° 1 et n° 2, 106-114 (1993).

KURTZ B.E., *Homogeneous Kinetics of CH₃Cl Chlorination*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **11**, n° 3, 332-338 (1972).

LAILDLER K.J., *Chemical Kinetics*, 3rd ed., Harper & Row, New York (1987).

LAPICQUE F., LEDE J. ET VILLERMAUX J., *Réacteurs de trempe dans les procédés chimiques à haute température. Application à la thermolyse de l'eau*, Can. J. Chem. Eng., **63**, n° 3, 470-480 (1985).

LE BEC R., MARQUAIRE P.M. et CÔME G.M., *The Gas Phase Oxychlorination of Methane. A Way to the Chemical Valorization of Natural Gas in « Hydrocarbons: Source of Energy »* (IMARISIO G., FRIAS M. et BEMTGEN J.M., Editeurs), Graham & Trotman, Londres, p. 494 (1989).

LE BEC R., *Conversion du Méthane par Réaction avec l'Oxygène et le Chlore dans une Flamme Diffusionnelle*, Thèse de l'I.N.P.L. Nancy (1990).

LE BEC R., MARQUAIRE P.M. et CÔME G.M., *The Formation of C₂₊ Hydrocarbons on CH₄/O₂ Diffusion Flame with Cl₂, CH₃Cl or HCl Additives*, Ind. Eng. Chem. Res., **29**, n° 4, 539-544 (1990).

LE BEC R., MARQUAIRE P.M. et CÔME G.M., *The Gas Phase Oxychlorination of Methane* in « Optimization of the production and utilisation of Hydrocarbons » edited by M. FRIAS, Graham & Trotman, Londres, p. 475-488 (1992).

LEE A.K.K. and AITANI A.M., *Methane Conversion Technology and Economics*, Fuel Sci and Tech Int., **9**, n° 2, 137-158 (1991).

LEE J., BOZZELLI J.W. and SAWERYSYN J.P., *Ab Initio Calculations and Thermochemical Analysis on Cl Atom Abstractions of Chlorine from Chlorocarbons and the Reverse Alkyl Abstractions : $Cl_2 + R^\bullet = Cl^\bullet + RCl$* , Int. J. Chem. Kinet., **32**, n° 9, 538-565 (2000).

LEE J.S. and OYAMA S.T., *Oxidative Coupling of Methane to Higher Hydrocarbons*, Catal. Rev. -Sci. Eng., **30**, n° 2, 249-280 (1988).

LEE K.Y. and PURI I.K., *A Reduced Kinetic Mechanism for Premixed CH_3Cl/CH_4 /Air flames*, Combustion and Flame, **92**, n° 4, 440-455 (1993).

LEE K.Y., YANG M.H. and PURI I.K., *Numerical Simulation of Stoichiometric Premixed Flames Burning CH_3Cl/CH_4 /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**, n° 4, 419-439 (1993).

LEUNG K.M. and LINSTEDT R.P., *Detailed Kinetic Modeling of C_1 - C_3 Alkane Diffusion Flames*, Combustion and Flame, **102**, n° 1 et n° 2, 129-160 (1995).

LU Y., DIXON A.G., MOSER W.R. and MA Y.H., *Analysis and Optimization of Cross-Flow Reactors for Oxidative Coupling of Methane*, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, n° 3, 559-567 (1997).

LUNSFORD J.H., ROSYNEK M.P. and WANG D., *The Conversion of Methane to Benzene over Mo/ZSM-5 Zeolites in the Absence of an Oxidant*, Studies in Surface Science and Catalysis, **107**, 257-261 (1997).

Mc CARTY J.G., Mc EWEN A.B. and QUILAN M.A., *Inherent Limitation in the Direct Catalytic Conversion of Natural Gas into Higher Hydrocarbons*, Communication présentée à l'International Gas Research Conference, Tokyo, 6-9 novembre (1989).

MACCOL A., *Heterolysis and the Pyrolysis of Alkyl Halides in the Gas Phase*, Chem. Rev., **69**, n° 1, 33-60 (1969).

MACKEN K.V. and SIDEBOTTOM H.W., *The Reactions of Methyl Radicals with Chloromethanes*, Int. J. Chem. Kinet., **11**, n° 5, 511-527 (1979).

MAIDEN C.J., *The New Zealand Gas-to-Gasoline Project*, Studies in Surface Science and Catalysis, **36**, 1-16 (1988).

MAITRA A.M., *Critical Performance Evolution of Catalysts and Mechanistic Implications for Oxidative Coupling of Methane*, Applied Catalysis. A, General, **104**, n° 1, 11-59 (1993).

MANION J.A and LOUW R., *Gas Phase Hydrogenolysis of Chloroethene: Rates, Products, and Computer Modelling*, J. Chem. Soc. Perkin Trans., **2**, 1547-1555 (1988).

MARQUAIRE P.M, AL KAZZAZ M. et MULLER Y., *Procédé d'Obtention d'Hydrocarbures Insaturés, en Particulier de Chlorure de Vinyle*, Brevet Français n° 2, 711 649 (1995).

MARQUAIRE P.M., AL KAZZAZ M., MULLER Y. et SAINT JUST J., *Methane to Vinyl Chloride, by Chloro-Pyrolysis of Methyl Chloride*, Studies in Surface Science and Catalysis, **107**, 269-274 (1997).

MATHESON I.A., SIDEBOTTON H.W. and TEDDER J.M., *The Reaction of Trichloromethyl Radicals with Hydrogen Chloride and a New Estimation of the Rate of Combination of Trichloromethyl Radicals*, Int. J. Chem. Kinet., **6**, n° 4, 493-506 (1974).

MENARD J-P., Article sur la Pile à Combustible paru dans « Gaz Découvertes », journal de la direction de la recherche de Gaz de France, **64**, 4-5 (décembre 1999).

MILLER J.A. and MELIUS C.F., *Kinetics and Thermodynamic Issues in the Formation of Aromatics Compounds in Flames of Aliphatic Fuels*, Combustion and Flame, **91**, n° 1, 21-39 (1992).

MIMOUN H., *Valorisation Chimique du Gaz Naturel. Activation du Méthane*, New Journal of Chemistry, **11**, n° 7, 513-525 (1987).

MINET R.G. and CHE S.C., *Production of Commodity Chemicals from Natural gas by Methane Chlorination*, U.S. Patent 4,804,797 (1989).

MITCHELL T.J., BENSON S.W., TSOTSIS T.T., MINET R.G., KARRA S., CHE S., *A Kinetic Model for the Homogeneous Formation of Unsaturated Hydrocarbons Through High Temperature Chlorination of Methane*, American Chemical Society, San Francisco Meeting, p 269-274, April 5-10, 1992.

MITCHELL T.J., BENSON S.W. and KARRA S.B., *Kinetic Model for Formation of Aromatics in the High Temperature Chlorination of Methane*, Combust. Sci. and Tech., **107**, n° 4 à n° 6, 223-260 (1995).

MOCHIDA I., TSUNAWAKI T., SOTOWA C., KORAI Y. and HIGUCHY K., *Coke Produced in the Commercial Pyrolysis of Ethylene Dichloride into Vinyl Chloride*, Ind. Eng. Chem. Res., **35**, n° 10, 3803-3807 (1996).

MORTENSEN M., MINET R.G., TSOTSIS T.T. and BENSON S.W., *The Development of a Dual Fluidized-Bed Reactor System for the Conversion of Hydrogene Chloride to Chlorine*, Chem. Eng. Sci., **54**, n° 13 et n° 14, 2131-2139 (1999).

MOTTERN H.O., HILLS F. and SIMS V.A., *Method of Producing Acetylene and Chlorinated Hydrocarbons*, U.S. patent 3, 513, 214 (1970).

MULLER C., MICHEL V., SCACCHI G. et CÔME G.M., *THERGAS : a Computer Program for the Evaluation of Thermochemical Data of Molecules and Free Radicals in the Gas Phase*, J. Chim. Phys., **92**, n° 5, 1154-1178 (1995).

MULLER J., *Influence de HCl et de HBr sur la Pyrolyse d'Alcanes (Ethane, Néopentane, Isobutane) vers 500°C*, Thèse de Université de Nancy I (1973).

NIST (National Institute of Standart and Technology) Chemical Kinetic Database. NSRD 17, version 2Q98, édité par MALLARD W.G., WESTLEY F., HERRON J.T., HAMPSON R.F. et FRIZZELL D.H. (1998).

NOCETI R.P. and TAYLOR C.E., *Advances in Methane Oxyhydrochlorination Catalysts*, Symposium on natural gas upgrading II, presented before the division of petroleum chemistry, Inc., Amer. Chem. Soc, San Francisco meeting, April 5-10 (1992).

PAN H.Y., MINET R.G., BENSON S.W. and TSOTSIS T.T., *Process for Converting Hydrogen Chloride to Chlorine*, Ind. Eng. Chem. Res., **33**, n° 12, 2996-3003 (1994).

RANZI E., DENTE M., ROVAGLIO M., FARAVELLI T. and KARRA S.B., *Pyrolysis and Chlorination of Small Hydrocarbons*, Chem. Eng. Comm., **117**, 17-39 (1992).

REID R.C., PRAUSNITZ J.M. and POLING B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, fourth edition, edited by McGraw-Hill Book Company (1987).

RENE BOS A.N., TROMP J.J. ET AKSE H.N., *Conversion of Methanol to Lower Olefins. Kinetic Modeling, Reactor Simulation and Selection*, Ind. Eng. Chem. Res., **34**, n° 11, 3808-3816 (1995).

RENESME G., SAINT-JUST J. et MULLER Y., *Fuels and Chemicals Directly from Natural Gas, How Expensive?*, Catal. Today (1992).

ROESLER J.F., YETTER R.A. and DRYER F.L., *Perturbation of Moist CO Oxydation by Trace Quantities of CH₃Cl*, Combust. Sci. and Tech., **101**, n° 1 à n° 6, 199-229 (1994).

ROJEY A., DURAND B., JAFFRET C., JULLIAN S. et VALAIS M., *Le Gaz Naturel, Production, Traitement, Transport*, éditions Technip (1994).

ROJNUCKARIN A., FLOUDAS C.A., RABITZ H and YETTER R.A., *Methane Conversion to Ethylene and Acetylene: Optima Control with Chlorine, Oxygen, and Heat Flux*, Ind. Eng. Chem. Res., **35**, n° 3, 683-696 (1996).

RUSSELL J.J., SEETULA J.A., SENKAN S.M. and GUTMAN D., *Kinetics and Thermochemistry of the Methyl Radical, Study of the CH_3+HCl Reaction*, Int. J. Chem. Kinet., **20**, n° 10, 759-773 (1988).

SAINT-JUST J., BASSET J.M., BOUSQUET J. et MARTIN G.A., *Le Gaz Naturel, Matière Première pour l'Avenir*, La Recherche, **222**, 730-738 (1990).

SALOUHI M., *La Pyrolyse du 1,2-Dichloroéthane*, Thèse de l'I.N.P.L. Nancy (1989).

SCHNEIDER M. and WOLFRUM J., *Mechanisms of By-Product Formation in the Dehydrochlorination of 1,2-Dichloroethane*, Ber. Bunsen-ges. Phys. Chem., **90**, n° 11, 1058-1062 (1986).

SEETULA J.A., GUTMAN D., LIGHTFOOT P.D., RAYES M.T. and SENKAN S.M., *Kinetics of the Reactions of Partially Halogenated Methyl Radicals (CH_2Cl , CH_2Br , CH_2I and $CHCl_2$) with Molecular Chlorine*, J. Phys. Chem., **95**, n° 26, 10688-10693 (1991).

SENKAN S.M., *Production of Higher Molecular Weight Hydrocarbons from Methane*, U.S. Patent 4, 714, 796 (1987).

SENKAN S.M., *Converting Methane by Chlorine-Catalysed Oxidative Pyrolysis*, Chem. Eng. Prog., **83**, n° 12, 58-61 (1987).

SENKAN S.M., *Conversion of Methane into High Molecular Weight Hydrocarbons by Chlorine Catalysed Oxidative Pyrolysis*, AIChE Spring National Meeting, New-Orleans (March 1988).

SENKAN S.M., ROBINSON J.M. and GUPTA A.K., *Sooting Limits of Chlorinated Hydrocarbon-Methane-Air Premixed Flames*, Combustion and Flame, **49**, n° 1 à n° 3, 305-314 (1983).

SENKAN S.M., *Survey of Rate Coefficients in the C-H-Cl-O System*, in Gas-Phase Combustion Chemistry, Gardiner W.C.Jr Ed., Springer Verlag, New York (2000).

SENKAN S.M., YILDIRIM R. and GUTMAN D., *Detailed Chemical Kinetic Modeling of the Pyrolysis and Oxidative Pyrolysis of C_2H_5Cl* , 24th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, 749-756 (1992).

SENKAN S.M., YILDIRIM R., PALKE D. and LEWIS G.E., *Conversion of Methane to Ethylene and Acetylene by the Chlorine-Catalyzed Oxidative Pyrolysis Process*, Chem. Ind., **46**, 121-140 (1988).

SOTOWA C., WATANABE Y., YATSUNAMI S., KORAI Y. and MOCHIDA I., *Catalytic Dehydrochlorination of 1,2-Dichloroethane into Vinyl Chloride over Polyacrylonitrile-Based Active Carbon Fiber*, Applied Catalysis. A, General, **180**, n° 1 et n° 2, 317-323 (1999).

Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier

Vol. **36** * *Methane Conversion* (1988), edited by BIBBY D.M., CHANG C.D., HOWE R.F. and YURCHAK S., Proceedings of the first Natural Gas Conversion Symposium, Auckland, April 27-30, 1987.

Vol. **61** * *Natural Gas Conversion I* (1990), edited by HOLMEN A., JENS K.J and KOLBOE S., Proceedings of the second Natural Gas Conversion Symposium, Oslo, August 12-17, 1990.

Vol. **81** * *Natural Gas Conversion II* (1994), edited by CURRY H. and HOWE R., Proceedings of the third Natural Gas Conversion Symposium, Sydney, July 4-9, 1993.

Vol. **107** * *Natural Gas Conversion IV* (1996), edited by Pontes M., Espinoza R.L., Nicolades C.P., Scholtz J.H. and Scurrall M.S., Proceedings of the 4th International Natural Gas Conversion Symposium, South Africa, November 19-23, 1995.

Vol. **119** * *Natural Gas Conversion V* (1998), edited by Parmaliana A., Sanfilippo D., Frusteri F., Vaccari A. and Arena F., Proceedings of the 5th International Natural Gas Conversion Symposium, Taormina, Italy, September 20-25, 1998.

Vol. **136** * *Natural Gas Conversion VI* (2001), edited by Iglesia E., Spivey J.J. and Fleisch T.H., Proceedings of the 6th International Natural Gas Conversion Symposium, Alaska, U.S.A., June 17-22, 2001.

SURDYK D., CRUNELLE B., DESGROUX P et PAUWELS J.F., *Kinetics of a Stoichiometric CH₄/CH₂Cl₂/O₂/N₂ Flamme*, Communication au 13th International Symposium on Gas Kinetics, Dublin, Abstract 164-166 (1994).

TANZAWA T. and GARDINER W.C. Jr., *Reaction Mechanism of the Homogeneous Thermal Decomposition of Acetylene*, J. Phys. Chem., **84**, n° 3, 236-239 (1980).

TAVAKOLI J., CHIANG H.M. and BOZZELLI J.W., *Thermal Reactions of Methylene Chloride in Methane / Argon Mixtures*, Combust. Sci. and Tech., **101**, n° 1 à n° 6, 135-152 (1994).

TAYLOR C.E., NOCETI R.P. and SCHEHL R.R., *Direct Conversion of Methane to Liquid Hydrocarbons through Chlorocarbon Intermediates*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **36**, 483-489 (1988).

TAYLOR P.H., DELLINGER B. and TIREY D.A., *Oxidative Pyrolysis of CH₂Cl₂, CHCl₃, and CCl₄: Incineration Implications*, *Int. J. Chem. Kinet.*, **23**, n° 12, 1051-1074 (1991).

TEDDER J.M., WALTON J.C. and WINTON K.D.R., *Free Radical Addition to Olefins. Part 9: Addition of Methyl Radicals to Fluoro-Ethylenes*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **68**, n° 1, 160-166 (1972).

THOMSON M.J., LUCAS D., KOSHLAND C.P., SAWYER R.F., WU Y. and BOZZELLI J.W., *An Experimental and Numerical Study of the High-Temperature Oxidation of 1,1,1-C₂H₃Cl₃*, *Combustion and Flame*, **98**, n° 1 et n° 2, 155-169 (1994).

TIMONEN R.S. and GUTMAN D., *Kinetics of the Reaction of Methyl, Ethyl, Isopropyl and Tert-butyl Radicals with Molecular Chlorine*, *J. Phys. Chem.*, **90**, n° 13, 2987-2991 (1986).

TRAN T. and SENKAN S.M., *Coke Formation in the Pyrolysis and Oxidative Pyrolysis of Methane and Methyl Chloride*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, n° 1, 32-40 (1994).

TSANG W., *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 2: Methanol*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **16**, n° 3, 471-508 (1987).

TSANG W., *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 5: Propene*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**, n° 2, 221-273 (1991).

TSANG W. and HAMPSON R.F., *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry., Part I: Methane and Related Compounds*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, n° 3, 1087-1279 (1986).

VAN WECHEN H.M.H. and SENDEN M.M.G., *Conversion of Natural Gas to Transportation Fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis Process (SDMS)*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **81**, 43-71 (1994).

VORA B.V., MARKER T.L., BARGER P.T., NILSEN H.R., KVISLE S; and FUGLERUD T., *Economic Route for Gas Conversion to Ethylene and Propylene*, *Studied in Surface Science and Catalysis*, **107**, 87-98 (1997).

VORA B.V., MARKER T.L., ARNOLD E.C., NILSEN H.R., KVISLE S; and FUGLERUD T., *Conversion of Natural Gas to Ethylene and Propylene: the most-Profitable Option*, *Studied in Surface Science and Catalysis*, **119**, 955-959 (1998).

WANG H. and FRENKLACH M., *A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames*, Combustion and Flame, **110**, n° 1 et n° 2, 173-221 (1997).

WARNATZ J., *Rate Coefficients in the C/H/O System*, « Combustion Chemistry », ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, N.Y., chapitre 5, 197-360 (1984).

WARTH-CONRAUD V., STEF N., GLAUDE P.A., BATTIN-LECLERC F., SCACCHI G. et COME G.M., *Computer-Aided Derivation of Gas-Phase Oxidation Mechanisms : Application to the Modelling of n-Butane Oxidation*, Combustion and Flame, **114**, n° 1 et n° 2, 81-102 (1998).

WEISSERMEL K. et ARPE H.J., *Chimie Organique Industrielle*, Ed. Masson (1981).

WEISSMAN M. and BENSON S.W., *Mechanism of Pyrolysis of C₂Cl₆*, Int. J. Chem. Kinet., **12**, n° 6, 403-415 (1980).

WEISSMAN M. and BENSON S.W., *Pyrolysis of Methyl Chloride, a Pathway in the Chlorine-Catalyzed Polymerisation of Methane*, Int. J. Chem. Kinet., **23**, n° 4, 307-333 (1984).

WEISSMAN M. and BENSON S.W., *Mechanism of Soot Initiation in Methane Systems*, Prog. Energy Combust. Sci., **15**, n° 4, 273-285 (1989).

WILSON W.E., O'DONOVAN J.T. and FRISTOM R.M., *Flame Inhibition by Halogen Compounds*, 12th Symposium on Combustion, 929-942 (1969).

WOLF E.E., *Methane Conversion by Oxidative Process*, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, New York (1992).

WON Y.S. and BOZZELLI J.W., *Chloroform Pyrolysis : Experiment and Detailed Reaction Model*, Combust. Sci. and Tech., **85**, n° 1 à n° 6, 345-373 (1992).

WU Y.P. and WON Y.S., *Pyrolysis of Chloromethanes*, Combustion and Flame, **122**, n° 3, 312-326 (2000).

XIEQI M., CICEK B. and SENKAN S.M., *Chemical Structures of Fuel-Rich and Fuel-Lean Flames of CCl₄/CH₄ Mixtures*, Combustion and Flame, **94**, n° 1 et n° 2, 131-145 (1993).

YANG G. and KENNEDY I. M., *The Effect of Strain on Laminar Diffusion Flames of Chlorinated Hydrocarbons*, Combustion and Flame, **92**, n° 1 et n° 2, 187-196 (1993).

YANG M. H. and PURI I. K., *Experimental Investigation of Stretched Premixed Flames Burning Mixtures of Methane and Methyl Chloride in Air and Comparaison with Numerical Simulations*, Combustion and Flame, **94**, n° 1 et n° 2, 25-34 (1993).

YILDIRIM R. and SENKAN S.M., *Pyrolysis and Oxidative Pyrolysis of CH₃Cl in Steam*, Ind. Eng. Chem. Res., **32**, n° 3, 438-444 (1993).

YILDIRIM R. and SENKAN S.M., *Formation of High Molecular Weight Byproducts During the Pyrolysis and Oxidative Pyrolysis of CH₃Cl*, Ind. Eng. Chem. Res., **34**, n° 5, 1842-1852, (1995).

YONEDA Y., *CHEMOGRAM, a Computer Program Package for Chemical Logic. Part I. The Application of Mathematical Programming in the Theoretical Chemistry. I. Saddle-Point-Search Method applied to a Triatomic Hydrogen Molecule*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, n° 9, 2472-2477 (1978).

YONEDA Y., *CHEMOGRAM, a Computer Program Package for Chemical Logic. Part II. A Computer Program Package for the Analysis, Creation and Estimation of Generalized Reactions - GRACE. I. Generation of Elementary Reaction Network in Radical Reactions - A/GRACE (I)*. Bull. Chem. Soc. Jpn., **52**, n° 1, 8-14 (1979).

YONEDA Y., *CHEMOGRAM, a Computer Program Package for Chemical Logic. Part III. An Estimation of the Thermodynamic Properties of Organic Compounds in the Ideal Gas State. I. Acyclic Compounds and Cyclic Compounds with a Ring of Cyclopentane, Cyclohexane, Benzene and Naphtalene*. Bull. Chem. Soc. Jpn., **52**, n° 5, 1297-1314 (1979).



Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur SAWERYSYN Jean-Pierre, Professeur, Université des Sciences et Technologies, Lille

**Monsieur VOVELLE Christian, Directeur de Recherche CNRS, Labo. de Combustion et de
Systèmes Réactifs, Orléans**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur LOMBARD Christophe

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

«Valorisation chimique du gaz naturel par chloropyrolyse du chlorure de méthyle».

en vue de l'obtention du titre de :

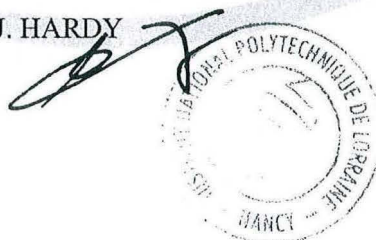
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **«GENIE DE PROCÉDES»**

Fait à Vandoeuvre le, 21 Novembre 2001

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



NANCY BRABOIS
2, AVENUE
FORET-DE-
BOITE POSTALE
F - 54 500
VANDOEUVRE

RESUME

Ce travail concerne la valorisation chimique du méthane, principal constituant du gaz naturel. Son but est d'obtenir, à partir de ce dernier, des composés C_2 comme le chlorure de vinyle, l'éthylène ou encore l'acétylène. Le méthane est d'abord transformé en un composé plus réactif, le chlorure de méthyle selon des procédés parfaitement définis et maîtrisés. Le chlorure de méthyle est ensuite pyrolysé en présence de dichlore (« chloropyrolyse ») sous la pression atmosphérique, à une température proche de 1000 °C, un temps de passage de l'ordre de la dizaine de millisecondes et un rapport initial $[Cl_2]/[CH_3Cl]$ inférieur à 0,2. Le réacteur utilisé est de géométrie annulaire et est suivi d'une trempe indirecte de même géométrie. Il présente un grand rapport surface / volume favorisant les échanges de chaleur. Dans ces conditions, il est possible d'obtenir une conversion proche de 30 % accompagnée d'une sélectivité en dérivés C_2 valorisables ($C_2H_3Cl + C_2H_4 + C_2H_2$) de l'ordre de 40 %. Le dichlore se révèle être un inducteur efficace de la réaction et il n'ajoute pas de nouvel élément chimique au système réactionnel C/H/Cl. En revanche, sa présence entraîne la formation d'un composé parasite, le chlorure de méthylène et des produits dérivés de ce dernier. A partir de l'analyse théorique de la réaction et de la revue détaillée de la littérature, un mécanisme comportant 504 processus élémentaires impliquant 99 espèces a été élaboré. Ce dernier a été confronté aux résultats expérimentaux sur de larges domaines opératoires et validé. Les simulations nous permettent d'établir les principales voies de formation et de disparition des réactifs et des produits suivis expérimentalement.

Mots clés : gaz naturel, chlorure de méthyle, dichlore, chlorure de vinyle, cinétique en phase gazeuse, pyrolyse, mécanisme radicalaire, modélisation.

Natural gas chemical upgrading by « chloropyrolysis » of methyl chloride

ABSTRACT

This work is about methane chemical upgrading, a major component in natural gas. Its aim is to obtain, from this latter, some C_2 hydrocarbons such as vinyl chloride, ethylene and acetylene. In a first step, methane is converted into a more reactive compound, methyl chloride, using any well known process of the art. Then, methyl chloride is pyrolysed with molecular chlorine (« chloropyrolysis ») under atmospheric pressure, at around 1000 °C, a residence time about ten milliseconds and an initial ratio $[Cl_2]/[CH_3Cl]$ below 0,2. The chosen reactor is an annular cylindrical reactor followed by an annular quenching zone. This reactor is distinguished by a high ratio surface / volume which allows an efficient heat exchange. In these conditions, it is possible to obtain a conversion near 30 % with a selectivity into upgradable hydrocarbons C_2 ($C_2H_3Cl + C_2H_4 + C_2H_2$) around 40 %. It seems that molecular chlorine plays the role of a real inductor in the reaction and it doesn't add any new chemical elements to the C/H/Cl reactional system. On the other hand, its presence in the reactor involves the formation of an undesirable compound, methylene chloride, as well as the formation of products from this latter. The theoretical analysis of the reaction and the detailed review of literature led to the construction of a kinetic model of 504 elementary steps involving 99 species. This one was compared with experimental results on some wide operational domains and so, it was validated. Simulations establish the main channels of formation and consumption of reagents and observed products.

Key words : natural gas, methyl chloride, chlorine, vinyl chloride, gas phase kinetic, pyrolysis, free-radical mechanism, modelisation.

136027 4265

017NPL593N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
E.N.S.I.C. – NANCY

(M) 2001 LOMBARD, C. 2

THESE

Présentée à l'I.N.P.L.

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Département de Chimie Physique des Réactions U.M.R. 7630 C.N.R.S. – I.N.P.L.

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'I.N.P.L.

Spécialité : Génie des Procédés

par

Christophe LOMBARD

Ingénieur E.N.S.I.C.



Sujet :

Valorisation chimique du gaz naturel par chloropyrolyse du chlorure de méthyle

Tome II : Annexes

Directeur de thèse : Paul-Marie Marquaire

Soutenue publiquement le jeudi 6 décembre 2001 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président :	M.	E. PLASARI
Rapporteurs :	MM.	J.-P. SAWERYSYN C. VOVELLE
Examineurs :	Mme	U. OLSBYE
	MM.	S. HUB P.-M. MARQUAIRE

Annexes

<i>Annexe 1</i> : Dispositifs de Sécurité et de Traitement des Effluents Gazeux	251
<i>Annexe 2</i> : Evaluation du Nombre de Reynolds	255
<i>Annexe 3</i> : Analyses Chromatographiques	259
<i>Annexe 4</i> : Identifications de Produits grâce au Couplage Chromatographie – Spectrométrie de Masse	269
<i>Annexe 5</i> : Ensemble des Résultats Expérimentaux	281
<i>Annexe 6</i> : Mécanisme de la Chloropyrolyse de CH_3Cl	311
<i>Annexe 7</i> : Exemple d'Estimations de Paramètres Cinétiques	337
<i>Annexe 8</i> : Schémas Réactionnels	343
<i>Annexe 9</i> : Photographies du Montage Expérimental	349



Annexe 1

Dispositifs de Sécurité et de Traitement des Effluents Gazeux

La conception et l'implantation du montage expérimental prennent en compte les problèmes de sécurité liés aux réactifs utilisés et aux produits formés. En effet, certains gaz mis en jeu dans la réaction sont toxiques :

- le dichlore, un des réactifs, est toxique pour une concentration dans l'air ambiant supérieure à 1 ppm.
- le chlorure d'hydrogène formé en grande quantité par la réaction est toxique pour une concentration supérieure à 5 ppm.

Il est donc impératif de protéger l'opérateur des gaz émis par la réaction, lesquels doivent être traités avant leur évacuation.

Le schéma général du dispositif de sécurité mis en place est présenté figure n° 1.

Le montage expérimental est enfermé dans une hotte à flux laminaire avec aspiration par le bas. La hotte, construite en P.V.C., peut être complètement fermée sur le devant par deux portes pour protéger l'opérateur d'éventuelles projections et d'empêcher la diffusion des gaz dans le laboratoire. Le dichlore étant un gaz plus lourd que l'air, il peut s'accumuler au fond de la hotte en cas de fuite majeure. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'effectuer l'aspiration de l'air contenu dans la hotte par le bas de celle-ci. Cette dernière est de plus munie d'ouvertures sur le dessus afin de laisser pénétrer l'air frais. L'ensemble de ces dispositions permet d'assurer une constante ventilation du montage expérimental.

En sortie de réacteur, après avoir subi les prélèvements d'échantillons en vue des analyses chromatographiques, l'ensemble des effluents gazeux passe au travers d'une batterie de flacons laveurs contenant une solution aqueuse concentrée de soude caustique afin d'être débarrassé du chlorure d'hydrogène formé et du dichlore résiduel. Ainsi nettoyés, les effluents gazeux sont déversés dans le conduit aspirant l'air contenu dans la hotte.

Cet air, aspiré par un ventilateur centrifuge (situé à l'extérieur du laboratoire), traverse alors une colonne de lavage à garnissage puis est évacué au-dehors.

La hotte est munie de deux détecteurs de dichlore qui fonctionnent en continu. A la suite d'un incident (dégagement incontrôlé de dichlore), lorsque l'un des détecteurs dépiste une concentration résiduelle de dichlore supérieure à 1 ppm, un dispositif électronique déclenche une ventilation plus poussée de la hotte ainsi qu'un lavage à contre courant des effluents gazeux à travers la colonne à garnissage par une solution de soude caustique circulant grâce à une pompe centrifuge. Le dispositif électronique permet aussi la coupure de l'alimentation électrique des régulateurs de débit massique. Ainsi privés d'électricité, les régulateurs se mettent automatiquement en position fermée, stoppant par là même tout débit gazeux. Enfin, un signal sonore strident signale l'incident et attire l'attention du manipulateur.

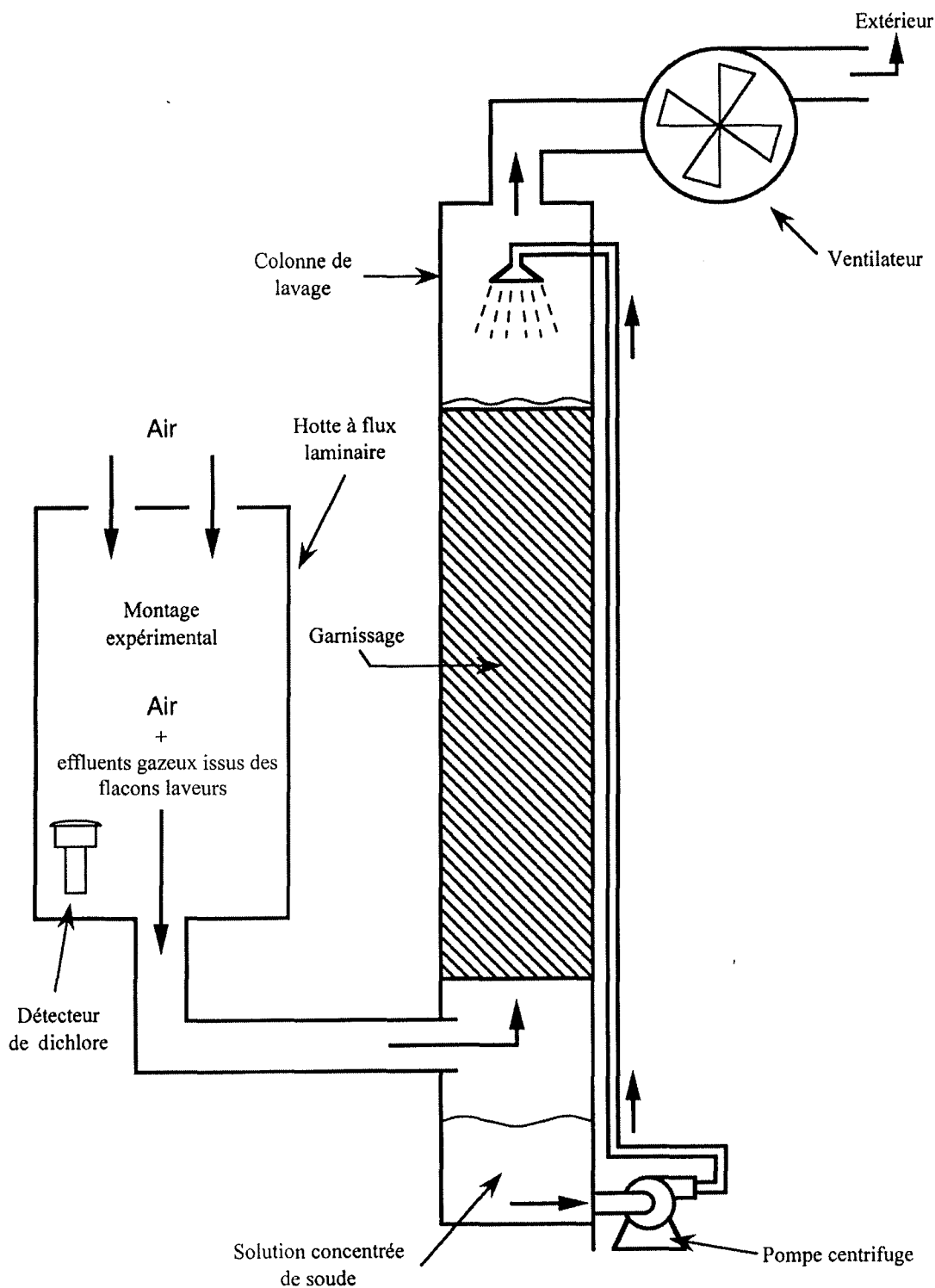


Figure n° 1 : schéma des dispositifs de sécurité et de traitements des effluents.

Signalons enfin qu'un détecteur est aussi placé en dehors de la hotte, derrière celle-ci et installé au niveau du sol, afin de dépister toute présence accidentelle de dichlore dans le laboratoire.

Les principales caractéristiques techniques des différents éléments précités sont les suivantes :

- Le **ventilateur** centrifuge de la marque Anisa peut débiter jusqu'à 1500 m³/h. Il a été choisi afin d'obtenir un renouvellement d'au moins 10 fois par minute de l'atmosphère de la hotte. Le volume de cette dernière est approximativement de 1 m³.

- La **pompe centrifuge** de la société Lowara sert à la circulation de la soude caustique à travers la colonne à garnissage lorsqu'il se produit une fuite de dichlore au sein de la hotte. Cette pompe auto-amorçante construite en acier inoxydable a été choisie afin d'obtenir un débit maximum de 50 l/mn inférieur au débit d'engorgement de la colonne.

- La **colonne de lavage** est munie d'un garnissage « Spiral-Pac » constitué d'éléments en plastique moulé présentant une surface de contact maximum associée à une faible perte de charge. Son empilement irrégulier limite les chemins préférentiels du liquide. La hauteur de la colonne est de 2,50 m, de diamètre 0,30 m. Le garnissage, quant à lui, occupe une hauteur propre de 1,50 m.

- Les **détecteurs de dichlore** « Chloralarm » de la société Draeger utilisent un système de détection électrochimique du dichlore, muni de deux seuils d'alarme réglables entre 1 et 5 ppm. Chaque capteur comporte une cellule contenant deux électrodes de platine plongées dans une solution électrolytique de bromure de calcium. Dès que le capteur est exposé au dichlore, il se produit, par réaction électrochimique, une augmentation de courant aux bornes des électrodes proportionnelle à la concentration gazeuse en dichlore.



Annexe 2

Evaluation du Nombre de Reynolds

Dans cette annexe, nous donnons le détail des calculs nécessaires à l'évaluation du nombre de Reynolds caractérisant l'écoulement des gaz dans le réacteur, pour différentes températures comprises entre 650 °C et 1050 °C (voir paragraphe II du chapitre 2).

Le nombre de Reynolds est défini par :

$$\text{Re} = \frac{\rho u_m D_H}{\eta}$$

où ρ est la masse volumique du mélange réactionnel à la température T exprimée en Kg/m³ ;

où u_m est la vitesse moyenne d'écoulement du mélange réactionnel exprimée en m/s ;

où D_H représente le diamètre hydraulique d'écoulement de notre réacteur exprimé en m ;

où η est la viscosité dynamique du mélange réactionnel à la température T exprimée en Pa.s .

Le dichlore introduit initialement ainsi que les différents produits issus de la réaction ne représentent qu'une petite fraction molaire du milieu réactionnel. Pour le calcul de la masse volumique et de la viscosité, ce dernier sera réduit au mélange d'hélium et de chlorure de méthyle. Nous supposons donc en particulier, que la présence de dichlore ou de produits de réaction ne modifie pas outre mesure la viscosité du mélange.

➤ Calcul de la masse volumique ρ :

On suppose que l'hélium et le chlorure de méthyle ainsi que leur mélange se comportent comme des gaz parfaits. Pour un mélange type, l'hélium représente 90 % du mélange gazeux et le chlorure de méthyle 10 %.

Soit M la masse molaire du mélange, M_{He} et $M_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ les masses molaires respectives de l'hélium et du chlorure de méthyle. M se déduit de M_{He} et de $M_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ par la relation suivante :

$$M = 0,9 \times M_{\text{He}} + 0,1 \times M_{\text{CH}_3\text{Cl}}$$

soit: $M = 0,00865 \text{ kg/mol}$.

Soit P la pression totale du mélange réactionnel exprimée en Pascal, soit T la température absolue exprimée en Kelvin. Le mélange étant supposé se comporter comme un gaz parfait, il suit la loi des gaz parfaits :

$$P = \frac{\rho RT}{M} \quad \text{Soit : } \boxed{\rho = \frac{PM}{RT}}$$

(P = 101325 Pa, R = 8,314 J/mol.K et M étant fixés).

Ici, la masse volumique ρ ne dépend donc que de la température T.

➤ Calcul de la vitesse moyenne d'écoulement u_m :

Soit Q le débit massique des gaz au sein du réacteur, soit $Q_v(T)$ le débit volumique à la température T et $Q_v(T^\circ)$ le débit volumique à la température T° (température ambiante de 20°C , soit 293 K). La relation mathématique entre les 3 grandeurs précédentes est la suivante :

$$Q = \rho(T)Q_v(T) = \rho(T^\circ)Q_v(T^\circ)$$

Soit L la longueur de la zone de chauffage (c'est-à-dire la longueur de la zone où se produit la réaction), soit Ω la section d'écoulement de la conduite et soit τ le temps de passage. Le débit volumique $Q_v(T)$ se définit par :

$$Q_v(T) = \frac{\Omega L}{\tau}$$

La vitesse moyenne d'écoulement u_m se définit par la relation :

$$u_m = \frac{Q_v(T)}{\Omega}$$

Soit:

$$u_m(T) = \frac{L}{\tau}$$

➤ Calcul du diamètre hydraulique D_H :

Le diamètre hydraulique D_H est défini par le rapport suivant :

$$D_H = \frac{4\Omega}{p}$$

où p est le périmètre entourant la section d'écoulement Ω .

Pour un écoulement dans une conduite cylindrique de diamètre D , on a :

$$\Omega = \frac{\pi D^2}{4} \text{ et } p = \pi D$$

On retrouve donc bien que pour une conduite cylindrique, $D_H = D$.

Dans le cas d'une conduite annulaire, nous définissons D comme le diamètre interne du tube externe et KD le diamètre externe du tube interne ($0 \leq K < 1$).

Les expressions mathématiques de p et Ω sont alors :

$$p = \pi D(1 + K) \text{ et } \Omega = \frac{\pi D^2(1 - K^2)}{4}$$

On en déduit le diamètre hydraulique d'une conduite annulaire :

$$D_H = D(1 - K)$$

➤ Calcul de la viscosité dynamique η :

Le calcul de la viscosité du mélange peut se faire par la méthode simplifiée de Wilke (Reid, Prausnitz and Poling, 1987) qui donne cependant de bons résultats. Cette méthode nécessite de connaître les viscosités de l'hélium et du chlorure de méthyle purs à la température et à la pression sous lesquelles se trouve le mélange.

Pour se faire, nous disposons de l'équation de régression de la viscosité de l'hélium en fonction de la température valable sur le domaine [20 K ; 2000 K]. En revanche, l'équation de régression dont nous disposons concernant la viscosité du chlorure de méthyle est fournie au départ pour le domaine de température [260 K ; 700 K]. Au delà, le chlorure de méthyle n'est plus stable thermiquement. Cependant, aux faibles temps de passage auxquels on a recourt, en général, moins de 30 % du chlorure de méthyle introduit est transformé. Dans ces conditions, pour calculer la viscosité du chlorure de méthyle dans l'intervalle de température [650 °C ; 1050 °C], nous utiliserons l'équation de régression précédemment disponible pour l'intervalle [260 K ; 700 K] que nous extrapolerons aux températures supérieures.

Pour le mélange binaire hélium (1) et chlorure de méthyle (2), la viscosité du mélange de ces deux réactifs se déduit de la formule de Wilke :

$$\eta = \frac{x_1 \eta_1}{x_1 + x_2 \phi_{12}} + \frac{x_2 \eta_2}{x_2 + x_1 \phi_{21}}$$

où x_1 et x_2 sont les fractions molaires respectives de l'hélium (1) et du chlorure de méthyle (2).

ϕ_{12} et ϕ_{21} sont définis par:

$$\phi_{12} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right)^{1/2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/4} \right]^2}{\left\{ 8 \left[1 + \left(\frac{M_1}{M_2} \right) \right] \right\}^{1/2}} \quad \text{et} \quad \phi_{21} = \phi_{12} \frac{\eta_2}{\eta_1} \frac{M_1}{M_2}$$

où M_1 et M_2 représentent les masses molaires respectives de l'hélium (1) et du chlorure de méthyle (2).

Après les calculs, nous résumons dans le tableau n° 1 ci-dessous l'évolution de la viscosité dynamique lorsque la température balaye le domaine [650 °C ; 1050 °C].

Température (en °C)	650	750	850	950	1050
Viscosité de l'hélium (en μ Poises)	437	470	502	533	564
Viscosité du chlorure de méthyle (en μ Poises)	316	348	377	407	437
Viscosité du Mélange (en μ Poises)	426	462	496	530	564

Tableau n° 1 : viscosité de l'hélium, du chlorure de méthyle et du mélange des précédents dans les proportions 90/10 pour une température comprise entre 650 °C et 1050 °C.



Annexe 3

Analyses Chromatographiques

Nous détaillons dans cette annexe d'une part, le principe de fonctionnement d'une vanne « 6 voies », d'autre part, les caractéristiques des trois chromatographes qui nous ont permis d'analyser et de doser les composés suivants : chlorure de méthyle, chlorure de vinyle, chlorure de méthylène, méthane, éthylène, acétylène, composés C₄, chlorure de vinylidène, Z-1,2-dichloroéthylène, E-1,2-dichloroéthylène et trichloroéthylène.

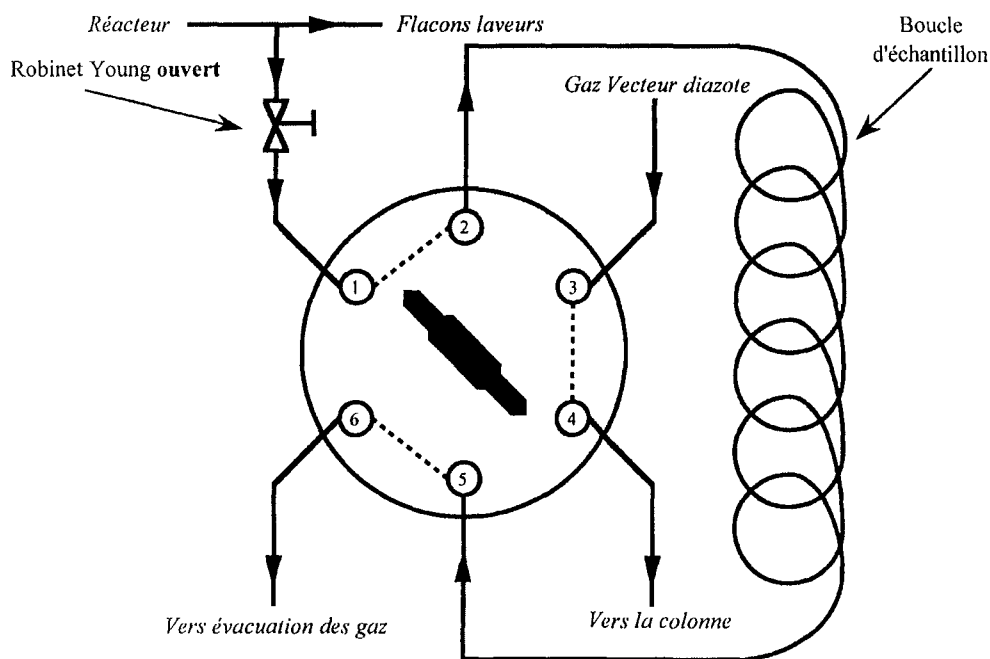
I. Principe de fonctionnement d'une vanne « 6 voies »

La vanne « 6 voies » équipe les trois chromatographes de notre montage expérimental. Elle permet d'envoyer le contenu gazeux de la boucle d'échantillonnage sous forme d'une impulsion de Dirac (par analogie avec les signaux électriques). En effet, lors d'analyses chromatographiques, l'échantillon gazeux doit être amené à l'entrée de la colonne sous le volume le plus faible possible afin d'optimiser la séparation des différents produits qu'il contient. Pour ce faire, le moyen le plus simple consiste à dévier le gaz vecteur balayant la colonne vers la boucle contenant l'échantillon et « pousser » ce dernier vers l'entrée de la colonne tout en le comprimant. Cette opération est justement réalisée à l'aide de la vanne « 6 voies ».

L'analyse chromatographique sur la colonne est précédée d'une double procédure :

- d'une part, balayage de la boucle d'échantillonnage via la vanne par une partie du flux gazeux issu du réacteur. Celle-ci est alors en position « 1 » ;

- d'autre part, injection du contenu de la boucle d'échantillonnage par rotation la plus rapide possible de la poignée de la vanne. La vanne est alors en position « 2 ».



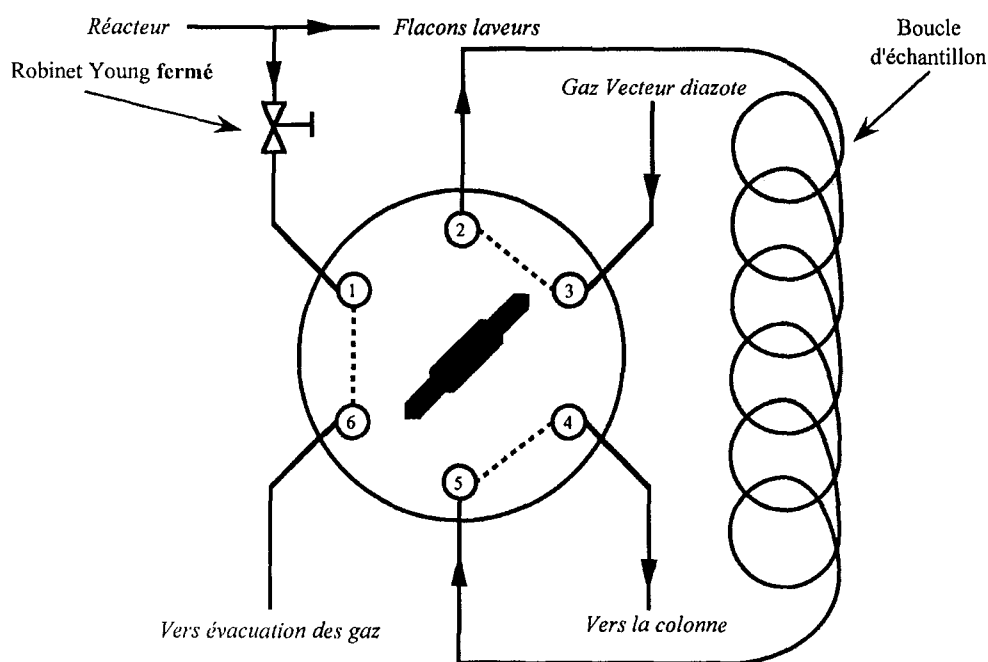
Vanne en position "1"

Figure n° 1 : schéma de la vanne « 6 voies » en position « 1 ».

La figure n° 1 représente la vanne en position « 1 ». Dans cette configuration, une partie du flux gazeux sortant du réacteur est déviée vers la vanne « 6 voies » afin de balayer la boucle d'échantillonnage. La vanne est munie de 6 ouvertures reliées deux à deux par le biais d'un disque en polymère (Téflon par exemple) muni de trois enfoncements en forme d'haricot. Ce disque est en prise directe avec la poignée de la vanne.

Dans la position « 1 », les ouvertures 1 et 2, 3 et 4, 5 et 6 sont reliées entre elles. Le flux gazeux issu du réacteur entre dans la vanne par l'orifice 1 et en ressort par le 2 vers la boucle d'échantillonnage. De cette dernière, le flux revient à la vanne par l'orifice 5 et est évacué par le 6 vers la hotte à flux laminaire (dans laquelle est disposé notre montage expérimental). De son côté, le gaz vecteur de la colonne (diazote pur) est pour l'instant court-circuité : il rentre dans la vanne par l'orifice 3 et en ressort par le 4 en direction de la colonne.

Chacune des trois vannes est précédée d'un robinet Young afin d'imposer au flux gazeux la vanne vers laquelle il doit être dirigé.



Vanne en position "2"

Figure n° 2 : schéma de la vanne « 6 voies » en position « 2 ».

La figure n° 2 représente la vanne en position « 2 ». Dans cette configuration, la vanne n'est plus balayée par une partie du flux gazeux issu du réacteur. En effet, le robinet Young a été fermé une minute avant d'actionner la poignée de cette dernière. Les orifices 1 et 6 ne jouent alors plus aucun rôle. En revanche, le débit du gaz vecteur est dévié afin de balayer la boucle d'échantillonnage via les orifices 3 et 2. Ensuite, le gaz vecteur additionné du contenu de la boucle est récupéré par l'orifice 5 et envoyé à l'entrée de la colonne par l'orifice 4. En général, cette configuration est conservée durant toute la durée de l'analyse chromatographique.

II. Caractéristiques des chromatographes

II.1. Appareillage

Pour identifier les différents composés formés au cours de la réaction, nous avons utilisé un chromatographe muni d'une colonne capillaire couplée en sortie à un spectromètre de masse. Le détail de cette installation utilisée très ponctuellement se trouve dans la troisième partie du chapitre 2. Cette présente annexe est consacrée à la quantification des principaux produits et à la description des méthodes chromatographiques utilisées.

➤ Analyse de CH₄, C₂H₄ et de C₂H₂ :

Appareil utilisé :	Shimadzu GC 14A
Température du four :	70 °C
Température du détecteur :	90 °C
Type de détection :	Détecteur à ionisation de flamme (surpression de H ₂ : 0,5 bar, de l'air : 0,3 bar)
Colonne utilisée :	Colonne en inox 316L remplie d' « Alumina activated F22 » de granulométrie 60/80 Mesh (longueur : 2 m, D _{ext} : 1/8 de pouce)
Gaz vecteur :	N ₂ (surpression de 1,8 bar)
Les différents pics sont très bien séparés (colonne très « lente »)	
Temps de rétention :	CH ₄ : entre 1,6 et 1,7 mn C ₂ H ₄ : entre 3,1 et 3,2 mn C ₂ H ₂ : entre 8,2 et 8,3 mn

Page suivante, la figure n° 3 présente un exemple de chromatogramme obtenu avec le chromatographe Shimadzu 14A.

Les conditions opératoires correspondantes sont les suivantes : le réacteur utilisé est le réacteur n° 4 sous la pression atmosphérique. La température est de 950 °C, le temps de passage est de 10 ms, le taux de dichlore est de 15 % et la dilution est égale à 9.

Les principaux pics sont identifiés. Les produits non dosés par cet appareil sont donnés à titre indicatif et sont repérés par leur nom inscrit en italique. Ces informations ainsi que les conditions opératoires précitées s'appliquent à l'ensemble de cette annexe.

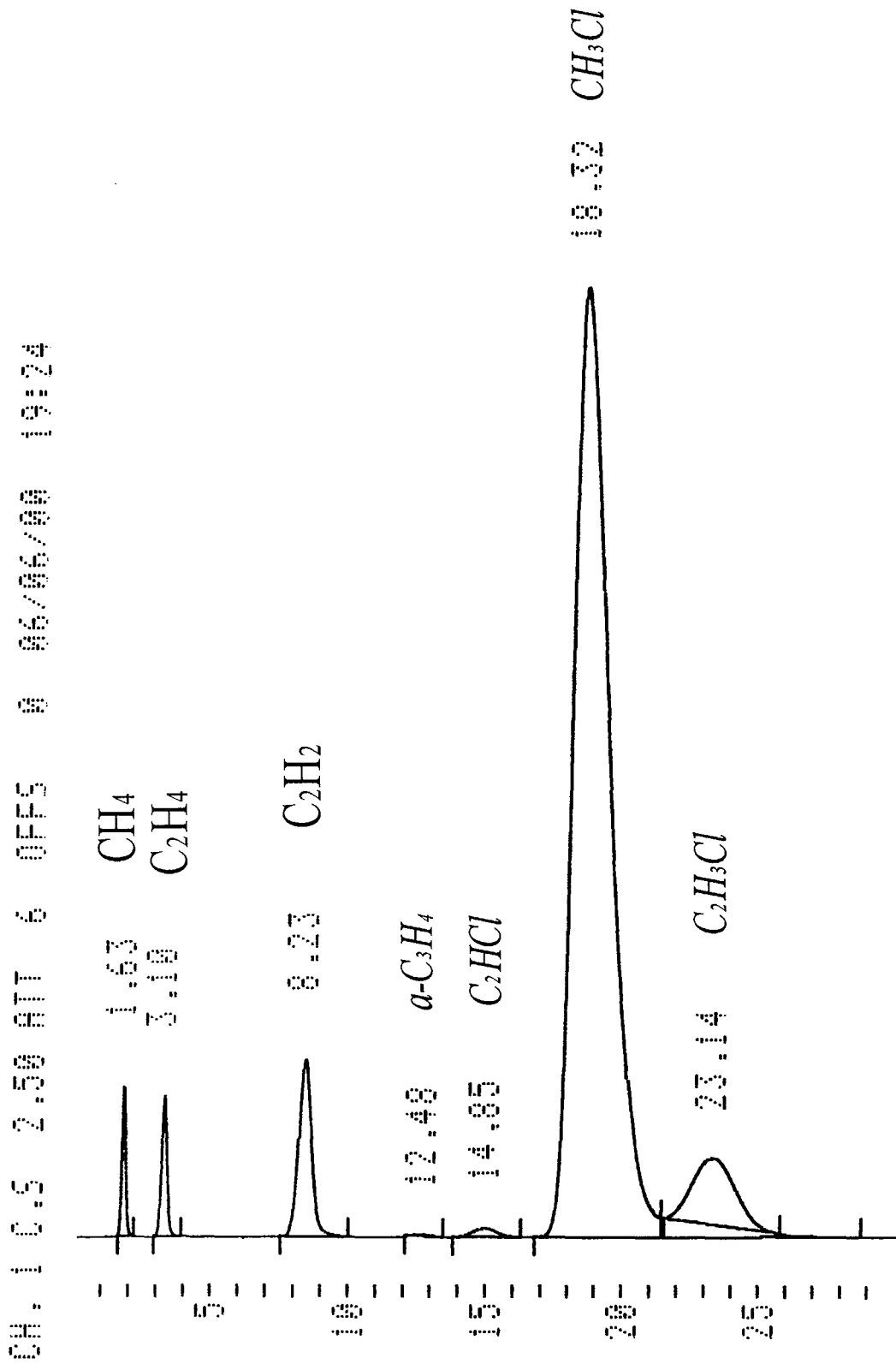


Figure n° 3 : chromatogramme obtenu avec le chromatographe Shimadzu 14A.

➤ Analyse des C₄ (C₄H₄ et C₄H₂) :

Appareil utilisé :	Carlo Erba 4100
Température du four :	110°C
Température du détecteur :	150°C
Type de détection :	Détecteur à ionisation de flamme (surpression de H ₂ :0,6 bar, de l'air :0,85 bar)
Colonne utilisée :	Colonne en inox 316L remplie de « Porapak Q » de granulométrie 80/100 Mesh (longueur : 2 m, D _{ext} :1/8 de pouce)
Gaz vecteur :	N ₂ (surpression de 1 bar)

Les deux pics considérés sont très bien séparés.

Temps de rétention :	C ₄ H ₄ : entre 10,6 et 10,8 mn
	C ₄ H ₂ : entre 12,5 et 12,7 mn

Dans le pic représentatif de C₄H₄ se trouve caché celui relatif à C₄H₆ mais l'analyse qualitative réalisée par le couplage chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse nous indique que la quantité formée de C₄H₆ est faible par rapport à celle de C₄H₄.

Figure n° 4 (page suivante), nous présentons un exemple de chromatogramme obtenu avec le chromatographe Carlo Erba 4100. Les fins traits obliques signalent que les tracés des pics concernés sont tronqués afin de disposer de la place suffisante pour préciser et écrire le nom des produits auxquels se rapportent chaque pic.

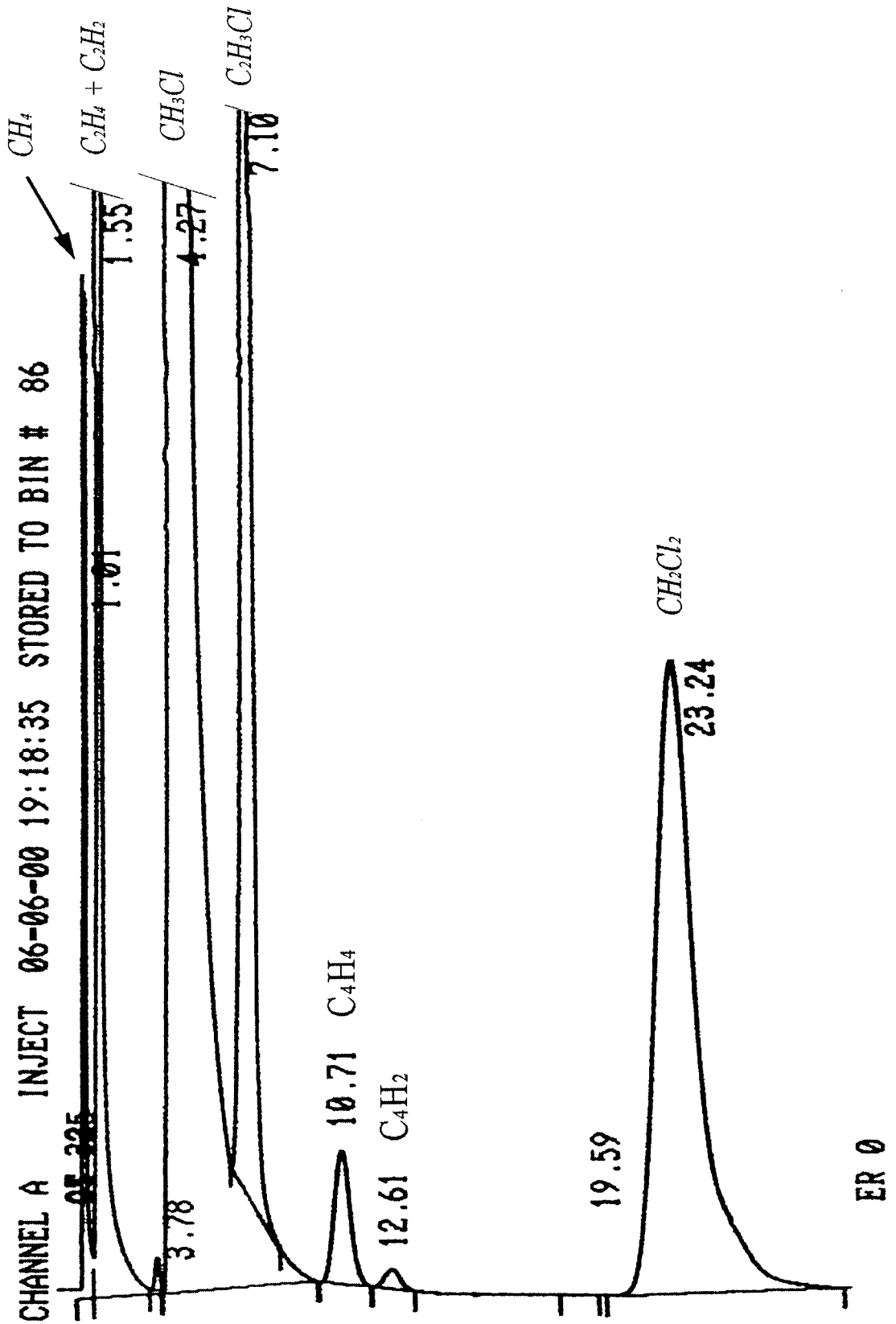


Figure n° 4 : chromatogramme obtenu avec le chromatographe Carlo Erba 4100.

➤ Analyse de CH₃Cl, C₂H₃Cl, CH₂Cl₂, C₂H₂Cl₂, Z-C₂H₂Cl₂, E-C₂H₂Cl₂ et de C₂HCl₃ :

Appareil utilisé : Shimadzu GC 17A

Température du four : Programmation de température
- 40 °C pendant 2mn
- rampe de température à 9 °C/mn pendant 3 mn
- palier de température à 67 °C pendant 2 mn
- rampe de température à 11 °C/mn pendant 8 mn
soit une durée d'analyses de 15 minutes.

Température du détecteur : 150 °C

Type de détection : Détecteur à ionisation de flamme
(surpression de H₂ :0,46 bar, de l'air :0,475 bar)

Colonne utilisée : Colonne en AT-Steel (alliant l'inertie de la silice à la résistance de l'inox 316L) remplie de « Carbograph 2 » de granulométrie 80/100 Mesh
(longueur : 2 m, D_{ext} :1/8 de pouce)

Gaz vecteur : N₂ (débit réglé électroniquement à 15 ml/mn)

Les pics sont convenablement séparés.

Temps de rétention : CH₃Cl : entre 1,2 et 1,3 mn
C₂H₃Cl : entre 2,6 et 2,7 mn
CH₂Cl₂ : entre 4,7 et 4,9 mn
C₂H₂Cl₂ : entre 6,8 et 6,9 mn
Z-C₂H₂Cl₂ : entre 8,4 et 8,5 mn
E-C₂H₂Cl₂ : entre 9,3 et 9,4 mn
C₂HCl₃ : entre 13,1 et 13,2 mn

Figure n° 5 (page suivante), nous présentons un exemple de chromatogramme obtenu avec le chromatographe Shimadzu 17A. Sur ce chromatogramme, nous avons signalé à titre indicatif le benzène, qui reste un produit très minoritaire sauf pour des températures dépassant les 1050 °C.

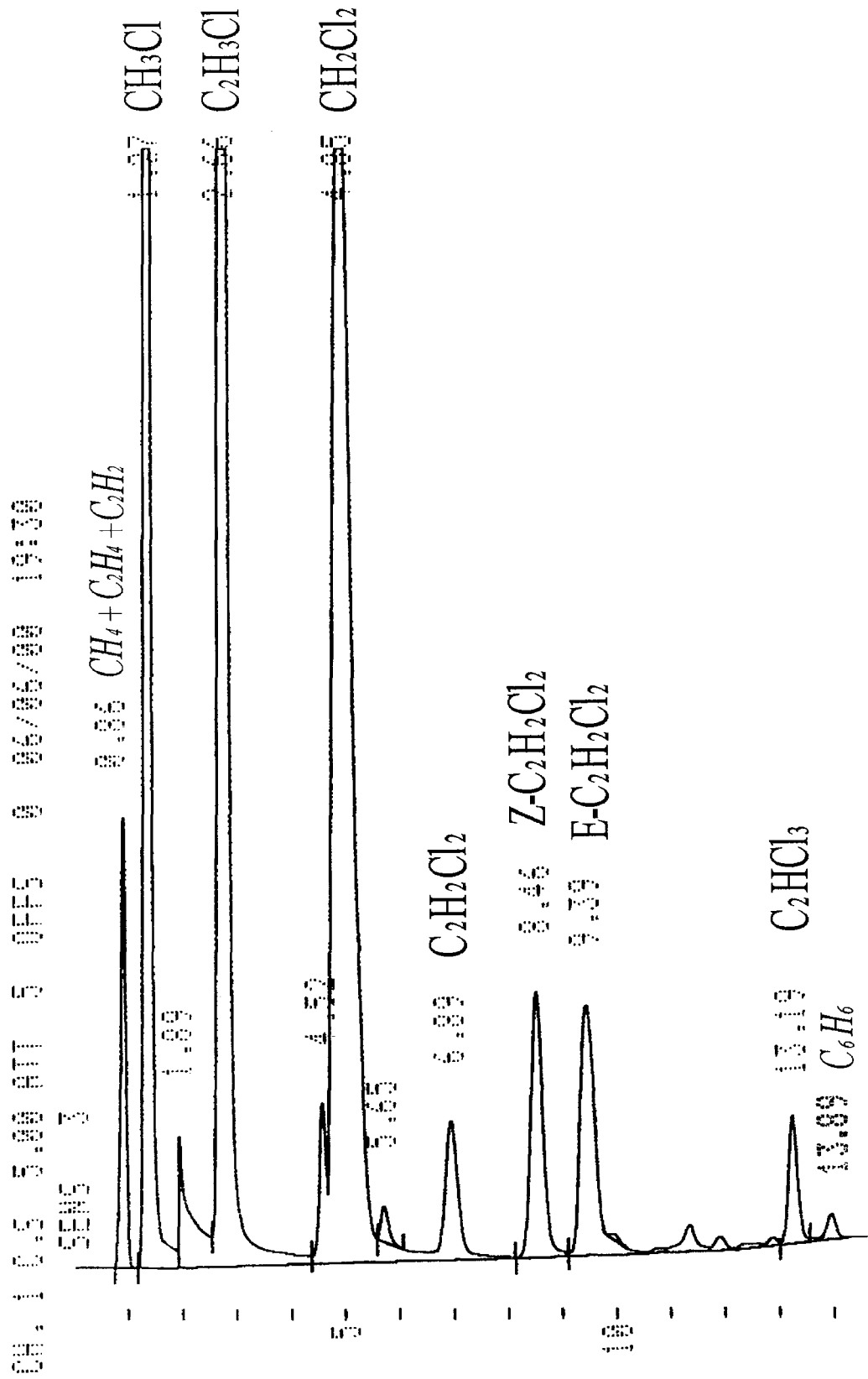


Figure n° 5 : chromatogramme obtenu avec le chromatographe Shimadzu 17A.

II.2. Etalonnage

Les gaz purs de référence sont stockés dans des ballons en pyrex reliés entre eux par un ensemble de tubes munis de robinets à graisse. L'ensemble constitue une station de vide à partir de laquelle on peut prélever des échantillons gazeux à des pressions déterminées, lesquelles sont mesurées par un capteur de pression électronique (0 - 1000 Torr type 600 Barocell de la Société Datametrics) ou, pour vérification, par une jauge Mac-Leod. La station de vide est reliée par un tube en Téflon à la vanne « 6 voies » de l'un des chromatographes. Pour l'étalonnage d'un gaz, on effectue le vide dans la boucle d'échantillonnage par le biais de ce tube et de la vanne, on y introduit une pression désirée du gaz pur considéré. Par rapport à la configuration de la vanne décrite sur la figure n° 1, on a bouché l'orifice 6 et l'orifice 1 est relié justement à la station de vide via le tube en Téflon mentionné ci-dessus. La vanne est donc en position « 1 ». Une fois que la pression souhaitée du composé pur a été établie, on injecte le contenu de la boucle d'échantillonnage en tête de colonne à l'aide de la vanne « 6 voies » (position « 2 »). On renouvelle l'opération pour différentes valeurs de pression injectée du gaz pur afin d'établir la courbe d'étalonnage $P_i = f(A_i)$ dans les domaines de concentrations de l'étude, avec :

P_i : pression partielle du corps i

A_i : aire du pic de chromatographie obtenu par l'intégrateur.

Dans le cadre de notre étude, nous avons obtenu dans tous les cas une droite d'équation $P_i = \beta_i \cdot A_i$ où β_i est aussi appelée constante d'étalonnage du corps i .

Trois intégrateurs électroniques (deux intégrateurs D2000 de la marque Merck-Hitachi et un intégrateur SP4400 de la marque Spectra-Physics), couplés aux chromatographes, permettent une exploitation rapide et sûre des chromatogrammes. Après une simple programmation de ces appareils, les résultats fournis sont :

- le chromatogramme,
- les temps de rétention et les surfaces des différents pics,
- les pressions partielles de chaque corps, dans le cas où la constante d'étalonnage β_i a été introduite dans le programme.



Annexe 4

*Identification de Produits
grâce au Couplage
Chromatographie gazeuse
Spectrométrie de Masse*

Nous avons pu constater dans le paragraphe III du chapitre 2, que le couplage chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse permet efficacement de déterminer le nom et la structure chimique de la très grande majorité des composés formés au cours de la chloropyrolyse du chlorure de méthyle.

Pour la compréhension de la suite de l'exposé, nous allons rappeler très brièvement le principe de fonctionnement du spectromètre de masse. A la différence des détecteurs classiques comme le détecteur à ionisation de flamme H_2 / Air ou F.I.D. (Flame Ionization Detector) ou encore le catharomètre ou T.C.D. (Thermal Conductivity Detector) qui fournissent simplement un signal électrique rendant compte ou non de la présence d'un produit en sortie de colonne chromatographique, le spectromètre de masse placé lui aussi en sortie de la colonne détruit en scindant et/ou en ionisant les molécules qui se présentent à lui. Les « morceaux » de molécules et les ions formés sont alors collectés tout en étant séparés suivant leur charge et suivant leur masse. Ainsi, chaque molécule arrivant au spectromètre se divise et s'ionise en fournissant toujours le même spectre de masse qui devient alors la signature de la molécule.

Lors d'une acquisition, le spectromètre de masse fournit un signal comparable aux signaux des autres détecteurs (voir chromatogramme de la figure n° 8 du chapitre 2) mais qui est en fait la somme des abondances de chaque masse atomique collectée au cours du temps comprise entre 10 uma et 450 uma (uma : unité de masse atomique, échelle généralement choisie). On ne peut descendre en dessous d'une masse atomique de 10 uma, ce qui indique que ni l'hélium, ni le dihydrogène ne peuvent être détectés. Le gaz vecteur utilisé dans ce type de chromatographie est donc de l'hélium.

Ainsi, une fois l'acquisition terminée, à l'aide du logiciel d'exploitation, on peut en tout point du chromatogramme connaître la répartition spectrale des masses atomiques et faire correspondre à chaque pic un ou des composés. En effet, ce logiciel dispose de plus de 74000 spectres de masse de référence en mémoire.

Nous allons aborder dans ce chapitre la résolution de deux cas rencontrés lors de l'identification des produits de la chloropyrolyse du chlorure de méthyle dont les conditions expérimentales sont celles qui sont précisées dans le paragraphe III du chapitre 2, à savoir : une température T de **950 °C**, un temps de passage τ de **10 ms**, un taux de dichlore σ de **15 %** et une dilution δ de **9**. Figure n° 1, nous représentons le chromatogramme obtenu à l'aide du spectromètre de masse (chromatogramme présenté en premier lieu figure n° 8 du chapitre 2). Les deux études menées sur ce chromatogramme, sont d'une part la recherche de la présence éventuelle d'un pic correspondant au propadiène, d'autre part l'identification des produits dont le pic chromatographique se situe aux alentours de 32,45 mn.

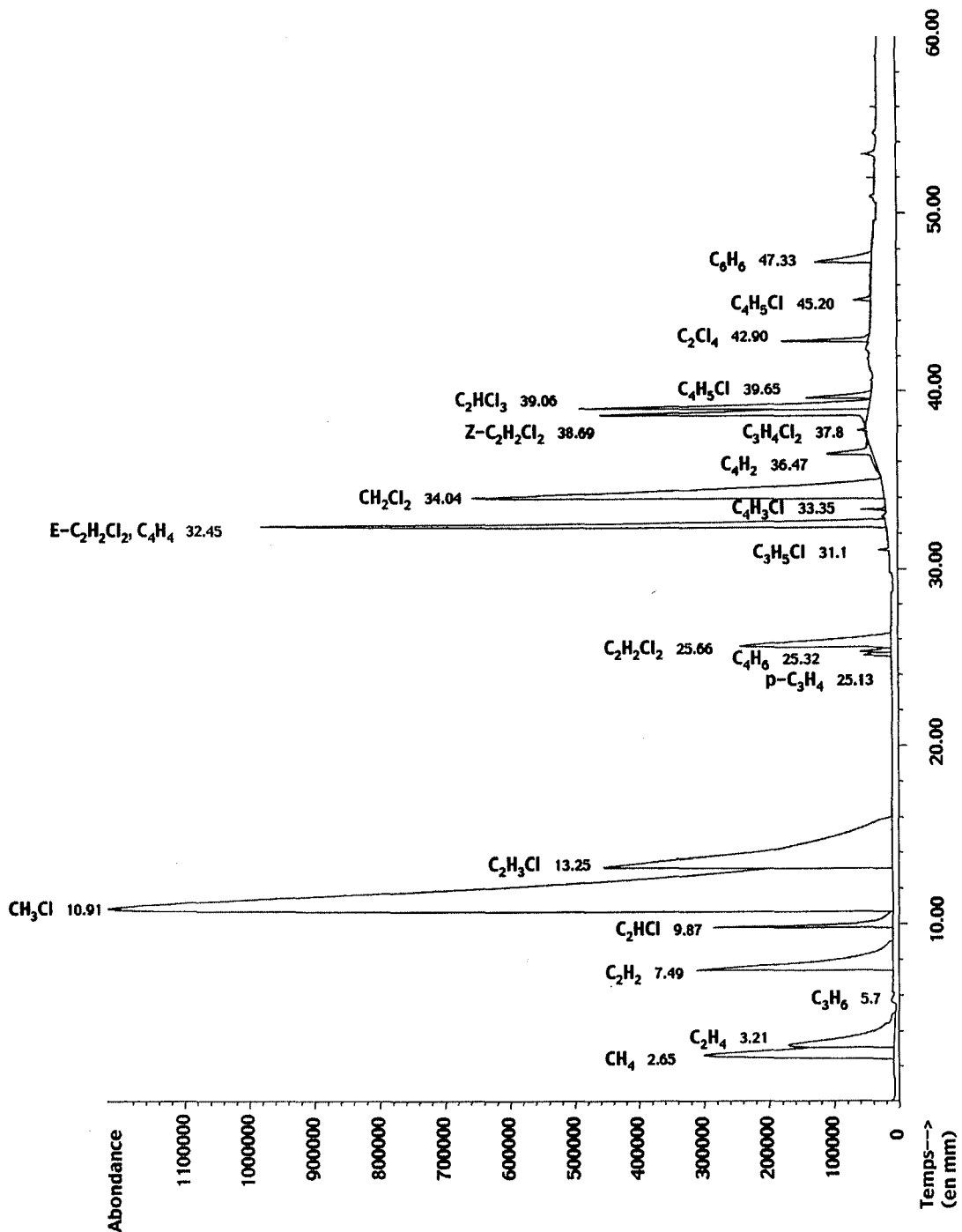


Figure n° 1 : identification des différents produits à l'aide du couplage chromatographie – spectrométrie de masse.

1. Recherche du propadiène

Le couplage chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse, nous a permis d'identifier ou de confirmer un grand nombre de produits comme l'indique le tableau n° 5 du chapitre 2. Cependant, dans le chromatogramme de la figure n° 1, nous n'avons tout d'abord pas trouvé trace de propadiène, malgré la présence de propène et celle de

propyne. Il en résulte que soit la réaction ne forme pas de propadiène (ou sous forme de traces), soit le pic relatif à ce composé est masqué par un autre pic. Dans le cadre de cette seconde hypothèse, nous avons tenté de rechercher la présence de propadiène. Pour ce faire, nous disposons dans la bibliothèque du logiciel du spectre de masse du propadiène (voir figure n° 2) : ainsi, nous savons que les masses caractéristiques de celui-ci sont : 40, 39, 38 et 37 (en uma).

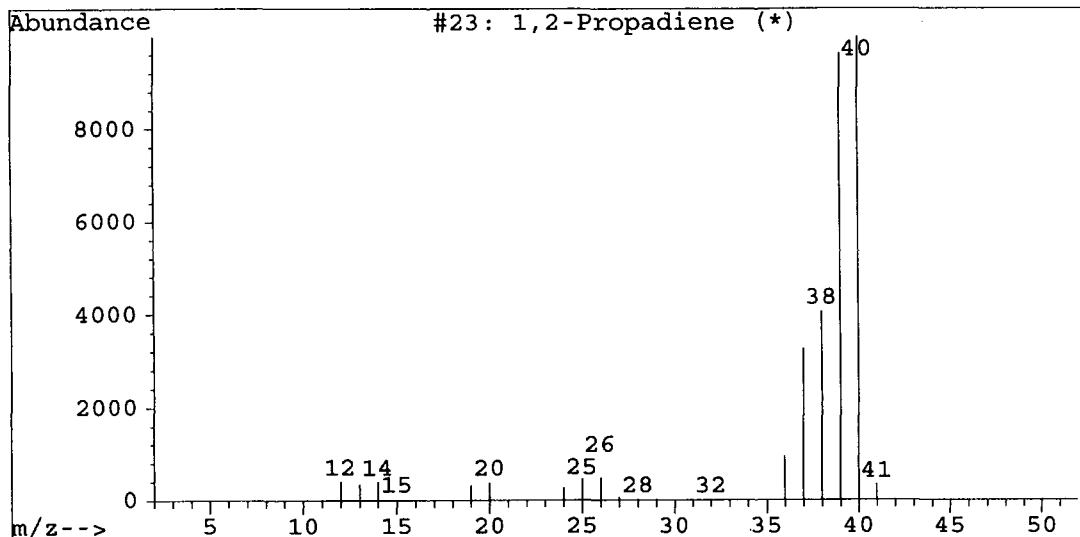


Figure n° 2 : spectre de masse du propadiène.

A l'aide du logiciel, nous allons chercher l'abondance respective de ces quatre masses au cours des 60 mn d'acquisition que constitue le chromatogramme présenté figure n°1. On appelle cette opération une extraction de chromatogrammes d'ions. Le logiciel nous permet d'extraire jusqu'à 6 masses d'ions à la fois. La figure n° 3 présente les chromatogrammes des quatre masses précitées pour des temps de rétention compris entre 5 mn et 10 mn.

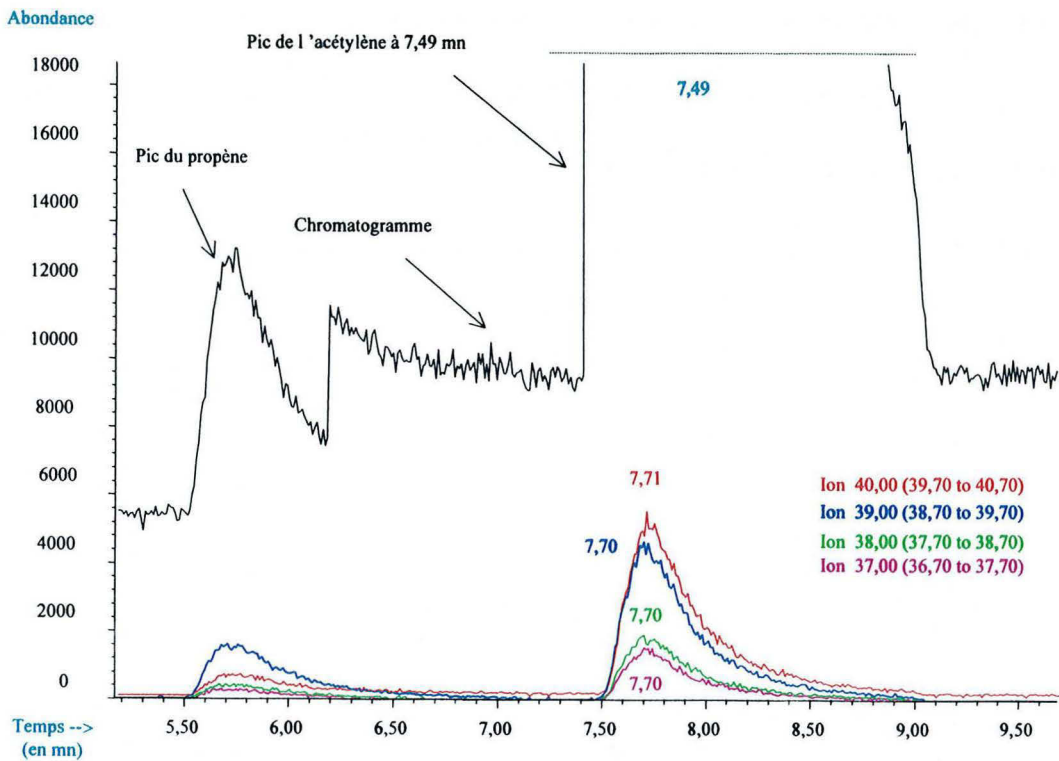


Figure n° 3 : chromatogrammes des masses 40, 39, 38 et 37 (en uma).

Les chromatogrammes des quatre masses présentent simultanément la forme de quatre pics pour les temps de rétention suivants : 5,7 mn (propène), 25,13 mn (propyne, non représenté) et 7,7 mn (?). Ce dernier temps de rétention indique la présence d'un produit. Malheureusement, son pic caractéristique (7,7 mn) est caché par celui de l'acétylène (voir figures n° 1 et n° 3). Néanmoins, le logiciel permet d'obtenir la répartition spectrale des masses au temps de rétention 7,7 mn. La figure n° 4 présente cette répartition.

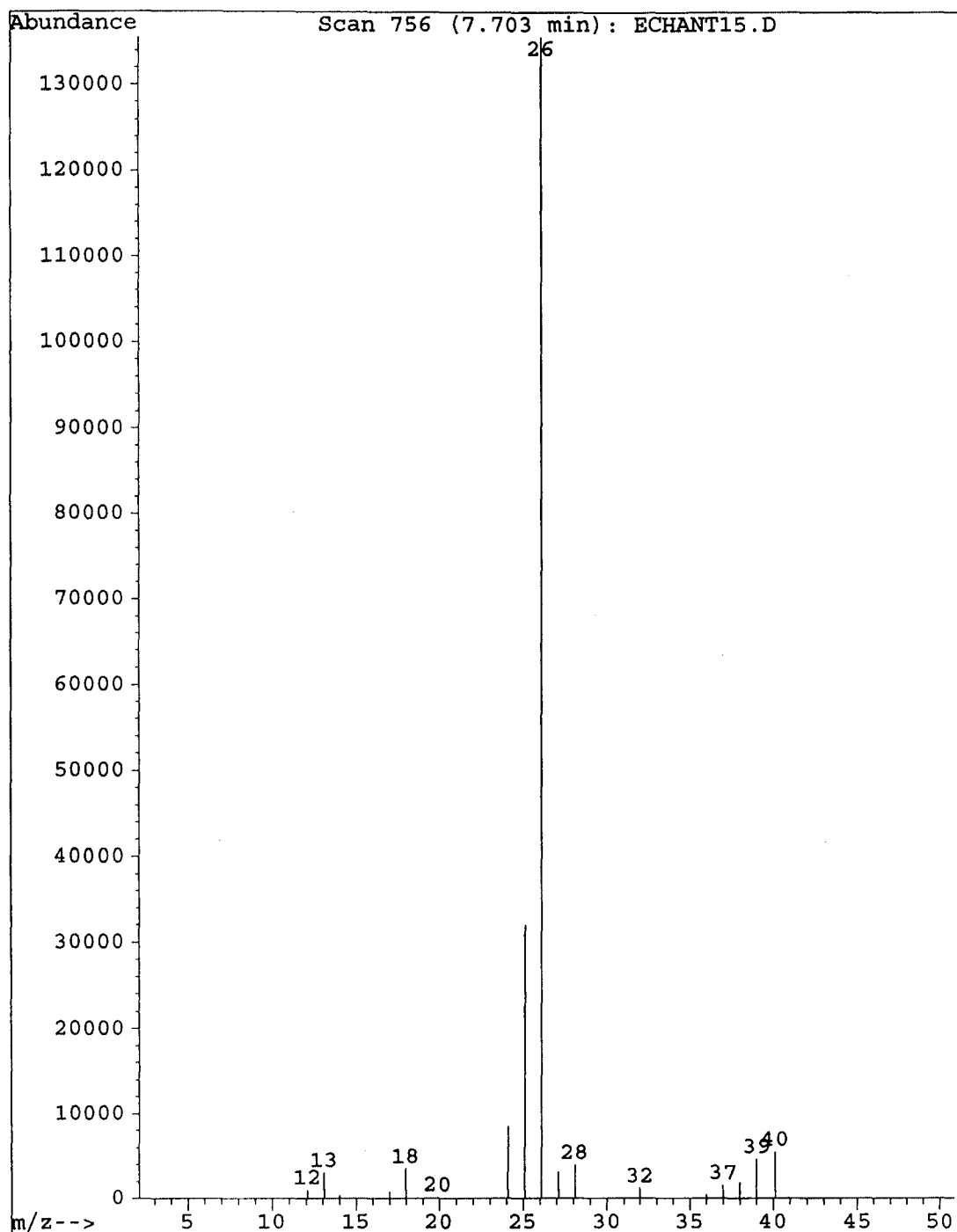


Figure n° 4 : répartition spectrale des masses au temps de rétention de 7,7 mn.

On constate que les masses 26 et 25 prédominent fortement sur les autres masses. Dans ce cas, le logiciel ne peut fournir que l'identification du produit principal, à savoir ici l'acétylène. Pour obtenir l'identification de notre composé, il suffit de soustraire à la répartition spectrale de la figure n° 4, une répartition spectrale analogue à celle-ci obtenue quelques secondes avant ou après cette dernière afin qu'elle ne coïncide pas avec l'émergence de notre produit inconnu. La figure n° 5 présente cette répartition spectrale obtenue pour un temps de rétention de 7,5 mn.

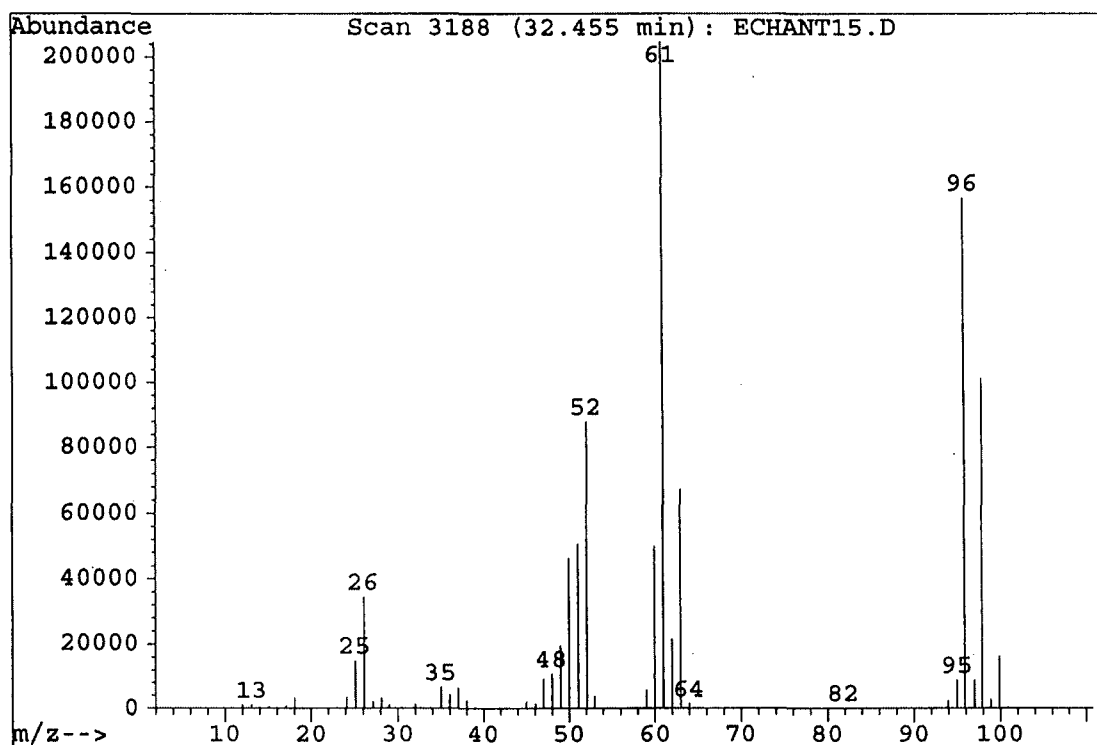


Figure n° 7 : répartition spectrale des masses au temps de rétention de 32,45 mn.

Aucun produit proposé par le logiciel ne présente de spectre de masse se rapprochant de cette répartition spectrale. Sur la figure n° 1, ce pic apparaît comme simple alors qu'en agrandissant le chromatogramme, on constate figure n° 8 que ce pic est de toute évidence composé de plusieurs pics de temps de rétention voisins.

Parmi les choix proposés par le logiciel pour l'identification du ou des produits, nous trouvons le trans-1,2-dichloroéthylène et le vinylacétyle. Les principales masses caractéristiques du trans-1,2-dichloroéthylène sont : 26, 61, 63, 96 et 98 (voir figure n° 10). Celles du vinylacétyle sont : 52, 51 et 50 (voir figure n° 12).

Figure n° 8, nous avons représenté l'abondance des ions de masse 52, 51, 50, 98, 61 et 96 au voisinage du temps de rétention de 32,45 mn. Nous avons aussi représenté sur cette même figure le pic chromatographique largement agrandi.

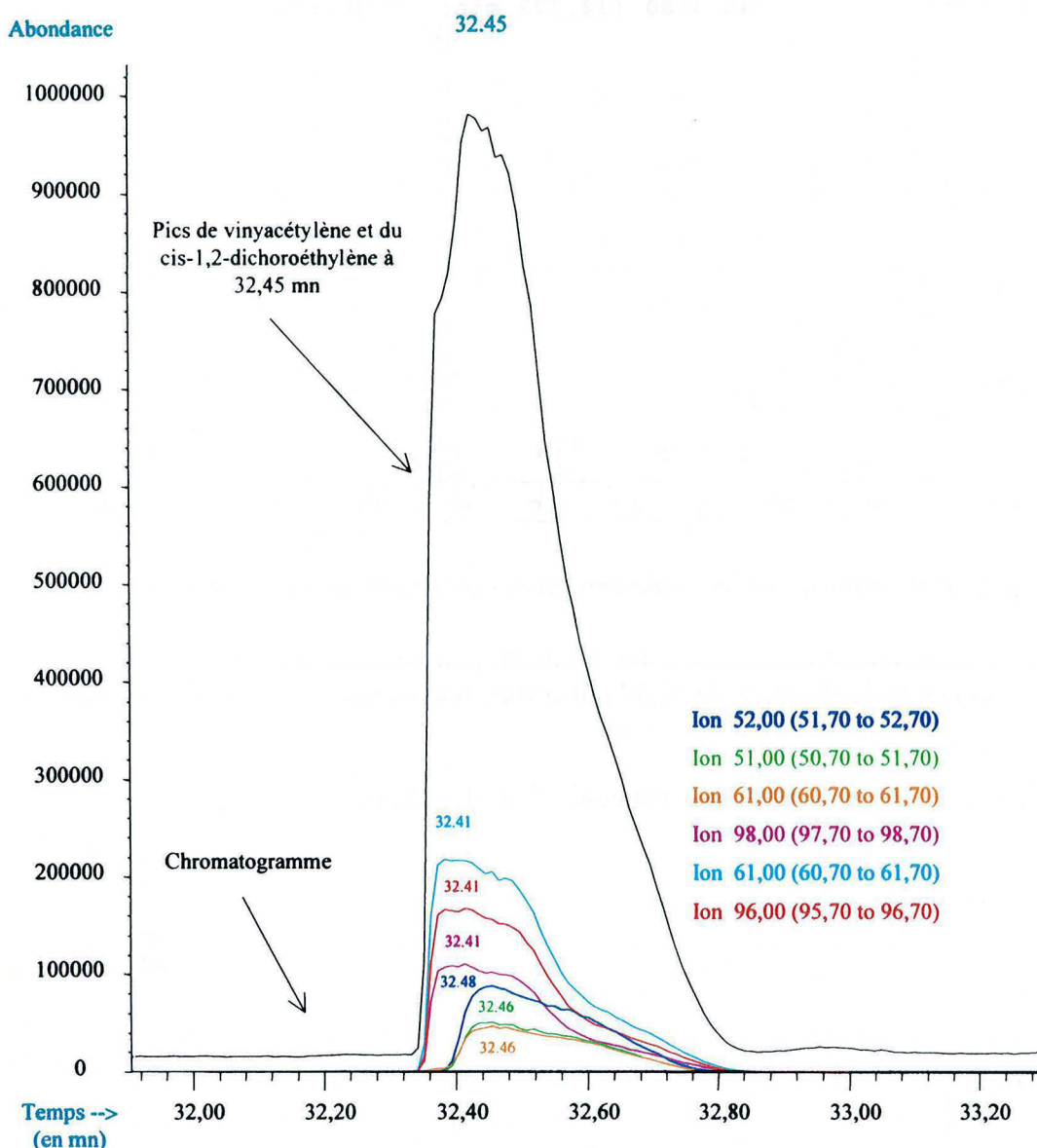


Figure n° 8 : chromatogramme des ions de masse 52, 51, 50, 98, 61 et 96.

La figure n° 8 confirme que le pic dont le temps de rétention est de 32,45 mn, est la réunion de deux pics chromatographiques. Pour identifier le premier produit à sortir, il suffit de récupérer la répartition spectrale des masses aux alentours du temps de rétention de 32,37 mn (d'après la figure n° 8). Cette répartition est représentée figure n° 9.

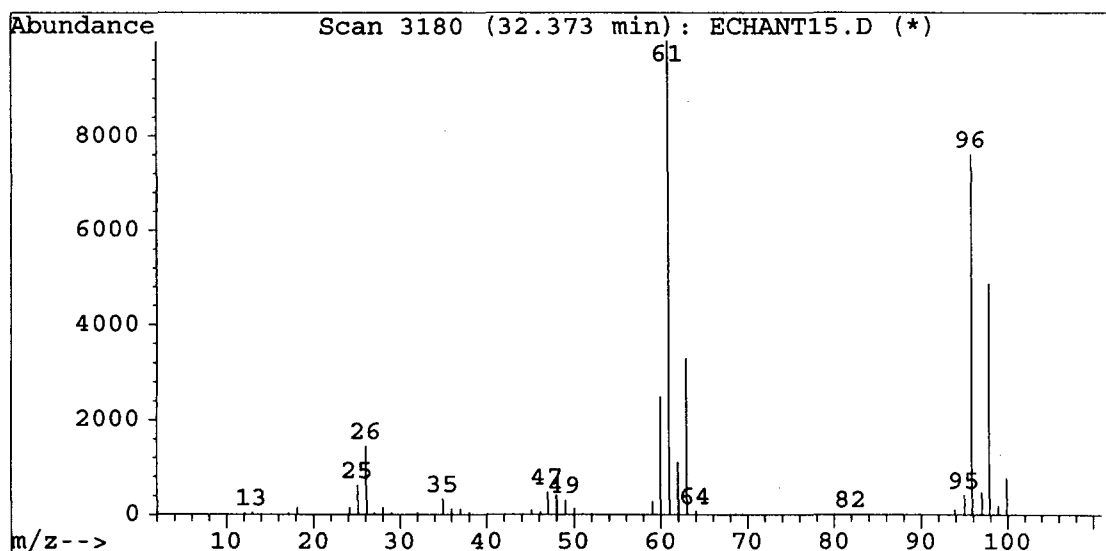


Figure n° 9 : répartition spectrale des masses au temps de rétention de 32,37 mn.

D'après le logiciel d'exploitation des chromatogrammes, la répartition spectrale des masses au temps de rétention de 32,37 mn correspond au spectre de masse du trans-1,2-dichloroéthylène représenté figure n° 10.

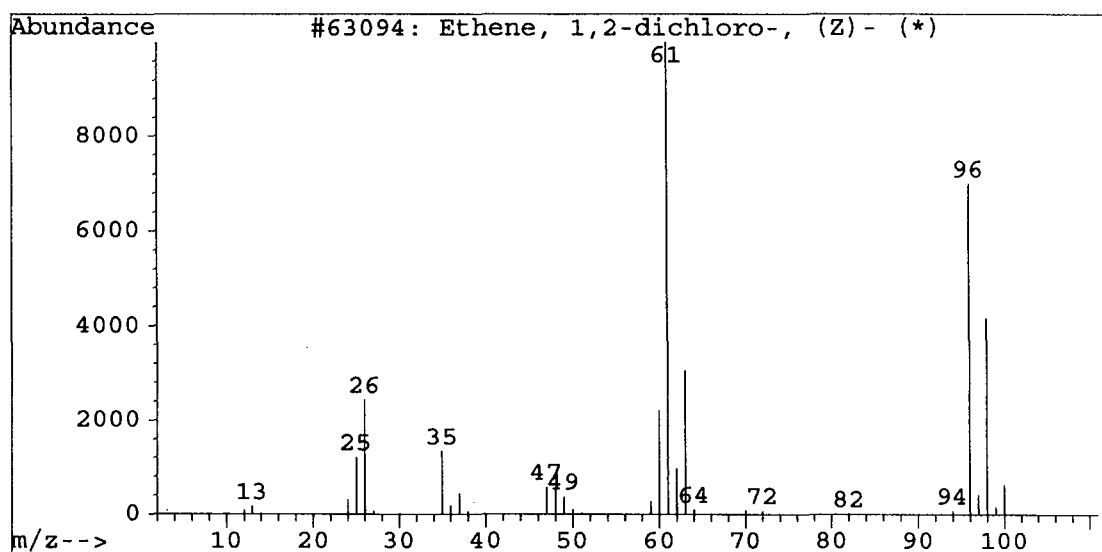


Figure n° 10 : spectre de masse du trans-1,2-dichloroéthylène.

En comparant les figures n° 9 et n° 10, on peut estimer que le premier produit qui émerge de la colonne chromatographique au temps proche de 32,41 mn est bien le trans-1,2-dichloroéthylène. Ce produit n'est pas incongru car la figure n° 1 confirme la synthèse par la réaction du cis-1,2-dichloroéthylène et du 1,1-dichloroéthylène, « cousins germains » du trans-1,2-dichloroéthylène.

Cependant, comme le confirme la figure n° 8, un second produit élu presque aussitôt de la colonne, au voisinage du temps de rétention de 32,46 mn. La colonne de chromatographie sépare donc très mal ces deux produits qui arrivent au détecteur quasiment ensemble.

Pour connaître le spectre de masse du second produit, il convient de soustraire le spectre de la figure n° 9 au spectre de la figure n° 7.

On obtient ainsi la répartition spectrale présentée figure n° 11.

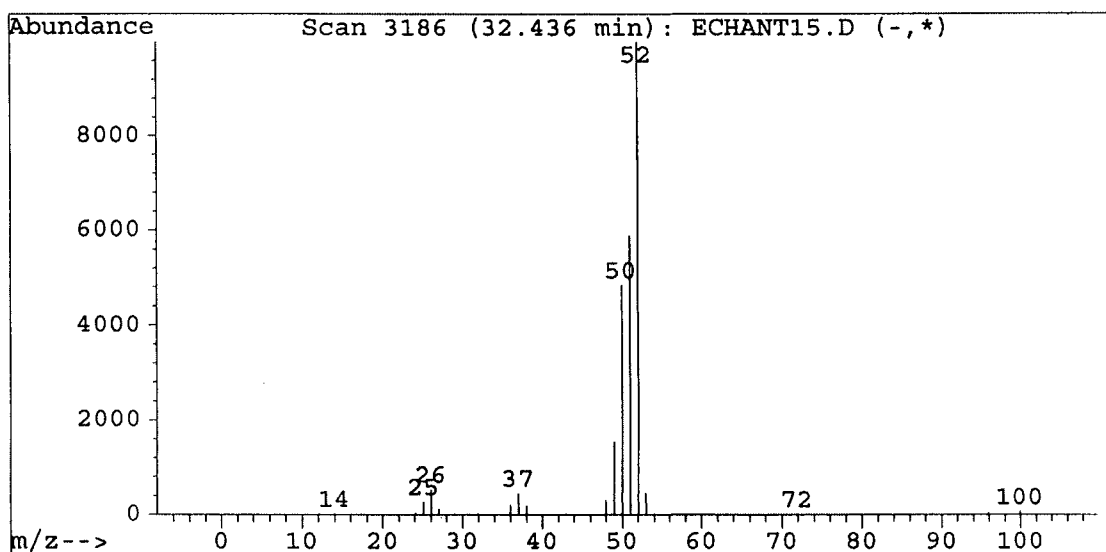


Figure n° 11 : répartition spectrale du second produit.

Le logiciel d'exploitation de l'appareil nous permet d'identifier ce produit comme étant le vinylacétylène dont le spectre de masse est présenté figure n° 12.

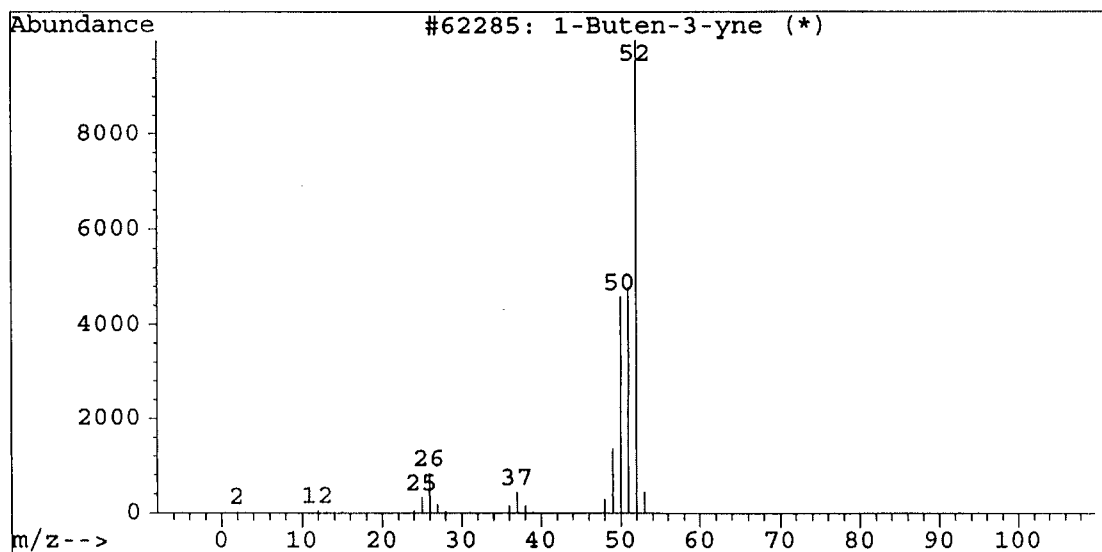


Figure n° 12 : spectre de masse du vinylacétylène.



Annexe 5

Ensemble des Résultats Expérimentaux

Cette annexe regroupe, sous forme de tableaux, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus avec les réacteurs n° 1 à n° 4. Les graphes correspondants sont présentés dans le chapitre 3. Pour chaque réacteur, le lecteur trouvera l'évolution en fonction de la température, du taux de dichlore, du temps de passage et de la dilution, de la conversion du chlorure de méthyle et les évolutions des pressions partielles, des rendements et des sélectivités des différents produits dosés expérimentalement.

I. Réacteur n° 1

I.1. Influence de la température T

I.1.a. Pressions partielles initiale et finale de CH₃Cl, conversion et bilan carbone

Température (°C)	Pression partielle initiale de CH ₃ Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH ₃ Cl (Torr)	Conversion de CH ₃ Cl (%)	Bilan carbone (%)
600	78,3	64,8	17,3	98,7
700	78,8	63,0	20,1	94,1
800	78,6	61,8	21,5	91,0
900	79,1	59,2	25,2	89,2
950	77,53	55,0	29	89,3
1000	77,7	47,9	38,3	84,4
1050	79,1	36,0	54,5	77,8
1100	79,9	21,8	72,8	77,4

I.1.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Température (°C)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
600	0,57	11,5	0	0,03	0	0	0,01	0,10	0,12	0,09
700	1,22	11,32	0,09	0,09	0,01	0	0,03	0,12	0,13	0,12
800	1,75	10,14	0,03	0,16	0,06	0	0,11	0,21	0,21	0,12
900	2,4	9,17	0,29	0,32	0,46	0,04	0,2	0,27	0,37	0,12
950	2,53	7,79	0,81	0,55	1,34	0,14	0,2	0,34	0,41	0,12
1000	2,36	5,03	2,14	1,09	3,64	0,4	0,19	0,36	0,45	0,1
1050	1,65	1,88	4,37	1,86	7,39	0,94	0,13	0,28	0,33	0,07
1100	0,71	1,56	7,25	2,45	11,7	1,44	0,05	0,12	0,14	0,04

1.1.c. Rendements des produits (%)

Température (°C)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
600	1,46	14,68	0	0,77	0	0	0,03	0,26	0,31	0,23
700	3,09	14,36	0,12	0,24	0,04	0	0,08	0,32	0,32	0,3
800	4,38	12,9	0,04	0,41	0,14	0	0,29	0,53	0,55	0,29
900	6,07	11,58	0,36	0,8	1,15	0,2	0,5	0,69	0,86	0,3
950	6,51	10,04	1,04	1,42	3,45	0,71	0,52	0,87	1,05	0,32
1000	6,07	6,48	2,76	2,8	9,38	2,04	0,49	0,94	1,16	0,25
1050	4,17	2,45	5,53	4,7	18,7	4,76	0,34	0,72	0,85	0,17
1100	1,78	1,96	9,08	6,13	29,3	7,21	0,12	0,3	0,35	0,09

1.1.d. Sélectivités des produits (%)

Température (°C)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
600	8,43	85,06	0	4,44	0	0	0,15	1,48	1,76	1,33
700	15,42	71,58	0,6	1,18	0,19	0	0,41	1,6	1,6	1,49
800	20,42	60,11	0,18	1,9	0,65	0	1,34	2,46	2,54	1,37
900	24,05	45,9	1,44	3,16	4,57	0,8	1,97	2,73	3,41	1,19
950	22,43	34,58	3,59	4,89	11,87	2,45	1,78	2,99	3,62	1,09
1000	15,83	16,9	7,19	7,31	24,46	5,33	1,27	2,44	3,01	0,65
1050	7,65	4,5	10,16	8,63	34,31	8,74	0,61	1,31	1,55	0,31
1100	2,45	2,69	12,48	8,42	40,29	9,91	0,16	0,41	0,48	0,13

I.2. Influence du taux de dichlore σ

I.2.a. Pressions partielles initiale et finale de CH_3Cl , conversion et bilan carbone

Taux de dichlore (%)	Pression partielle initiale de CH_3Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH_3Cl (Torr)	Conversion de CH_3Cl (%)	Bilan carbone (%)
0	77,6	74,4	4,4	100
5	77,4	66	14,7	94,4
10	78	61,3	21,4	95
15	77,8	55,6	28,6	90,1
20	78	50,36	35,4	85,9
25	76,6	45,4	40,8	87,2
30	76,9	40	48	83,6
35	76,6	35,8	53,4	80,3
40	76,6	31,9	58,4	79,6
50	77	24,3	68,5	73,2

I.2.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Taux de dichlore (%)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
0	0,68	0,05	0,85	0,36	0,23	0	0	0	0	0
5	1,69	3,27	0,91	0,43	0,84	0,05	0,03	0,06	0,12	0,01
10	2,21	5,7	0,9	0,5	1,15	0,09	0,08	0,19	0,26	0,04
15	2,49	7,57	0,88	0,57	1,44	0,13	0,19	0,33	0,39	0,12
20	2,71	9,08	0,83	0,59	1,6	0,22	0,29	0,47	0,6	0,21
25	2,91	10,52	0,76	0,62	1,76	0,23	0,42	0,66	0,8	0,35
30	3,09	10,95	0,8	0,68	2,18	0,33	0,56	0,84	1	0,52
35	3,1	12,05	0,64	0,63	2,01	0,36	0,71	1	1,18	0,73
40	3,16	12,8	0,56	0,6	2,02	0,46	0,86	1,18	1,37	1,01
50	3,1	12,75	0,42	0,55	2,08	0,44	1,19	1,52	1,73	1,66

1.2.c. Rendements des produits (%)

Taux de dichlore (%)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
0	1,75	0,06	1,1	0,93	0,59	0	0	0	0	0
5	4,38	4,22	1,18	1,12	2,17	0,25	0,08	0,17	0,3	0,02
10	5,66	7,31	1,15	1,29	2,95	0,47	0,19	0,5	0,66	0,11
15	6,4	9,72	1,13	1,46	3,69	0,69	0,49	0,84	1,01	0,3
20	6,95	11,64	1,06	1,52	4,1	1,1	0,75	1,2	1,53	0,54
25	7,6	13,73	1	1,61	4,59	1,22	1,11	1,71	2,1	0,92
30	8,05	14,25	1,03	1,78	5,66	1,72	1,47	2,19	2,62	1,36
35	8,08	15,73	0,83	1,65	5,25	1,87	1,84	2,62	3,07	1,91
40	8,24	16,7	0,73	1,58	5,27	2,42	2,24	3,08	3,57	2,63
50	8,05	16,56	0,55	1,44	5,4	2,31	3,08	3,94	4,49	4,32

1.2.d. Sélectivités des produits (%)

Taux de dichlore (%)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
0	39,53	1,45	24,71	20,93	13,37	0	0	0	0	0
5	29,76	28,73	8,01	7,62	14,73	1,67	0,55	1,13	2,05	0,17
10	26,5	34,24	5,4	6,03	13,82	2,21	0,91	2,34	3,07	0,53
15	22,4	34	3,97	5,12	12,93	2,4	1,72	2,93	3,55	1,04
20	19,61	32,88	3	4,3	11,59	3,12	2,13	3,42	4,31	1,53
25	18,63	33,67	2,44	3,94	11,26	3	2,72	4,2	5,15	2,25
30	16,27	29,69	2,15	3,71	11,8	3,59	3,06	4,56	5,45	2,84
35	15,15	29,48	1,56	3,09	9,84	3,5	3,46	4,9	5,75	3,59
40	14,11	28,59	1,24	2,7	9,02	4,14	3,85	5,27	6,11	4,51
50	11,76	24,17	0,81	2,1	7,89	3,37	4,5	5,75	6,55	6,31

I.3. Influence du temps de passage τ

I.3.a. Pressions partielles initiale et finale de CH_3Cl , conversion et bilan carbone

Temps de passage (ms)	Pression partielle initiale de CH_3Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH_3Cl (Torr)	Conversion de CH_3Cl (%)	Bilan carbone (%)
10	75,5	53,7	28,9	90,6
15	75	52,9	29,4	93,9
20	77,4	50,69	34,5	85,2
25	75,9	48,5	36,1	87,5
30	77,4	46,7	39,6	85

I.3.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Temps de passage (ms)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
10	2,5	7,27	0,86	0,56	1,46	0,14	0,14	0,33	0,43	0,12
15	2,34	6,61	1,25	0,65	1,96	0,2	0,13	0,33	0,41	0,1
20	2,34	6,78	1,63	0,76	2,49	0,25	0,15	0,38	0,46	0,11
25	2,15	5,63	2,09	0,89	3,18	0,3	0,17	0,39	0,47	0,1
30	2,04	5,43	2,67	1,03	3,95	0,43	0,17	0,37	0,47	0,09

I.3.c. Rendements des produits (%)

Temps de passage (ms)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
10	6,63	9,63	1,14	1,5	3,87	0,72	0,38	0,88	1,14	0,32
15	6,24	8,82	1,67	1,74	5,24	1	0,34	0,87	1,09	0,27
20	6,03	8,75	2,1	1,97	6,44	1,25	0,39	0,98	1,2	0,29
25	5,66	7,42	2,76	2,34	8,4	1,6	0,45	1,02	1,25	0,25
30	5,27	7,02	3,45	2,66	10,21	2,22	0,44	0,96	1,21	0,23

I.3.d. Sélectivités des produits (%)

Temps de passage (ms)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
10	22,9	33,3	3,94	5,17	13,38	2,48	1,32	3,04	3,94	1,13
15	21,28	30,02	5,69	5,94	17,84	3,6	1,17	2,96	3,71	0,91
20	17,48	25,36	6,09	5,71	18,67	3,62	1,14	2,85	3,48	0,84
25	15,68	20,53	7,64	6,47	23,24	4,34	1,24	2,82	3,45	0,7
30	13,3	17,7	8,71	6,75	25,76	5,6	1,11	2,41	3,06	0,59

I.4. Influence de la dilution δ *I.4.a. Pressions partielles initiale et finale de CH₃Cl, conversion et bilan carbone*

Dilution	Pression partielle initiale de CH ₃ Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH ₃ Cl (Torr)	Conversion de CH ₃ Cl (%)	Bilan carbone (%)
5	128,4	91	29,1	88,2
6	105,5	75,4	28,5	88,2
7	92,9	66,6	28,3	88,4
8	82,1	59,41	27,6	94,8
9	75,4	53,15	29,5	95

I.4.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Dilution	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
5	3,82	12,28	1,74	0,94	2,46	0,28	0,25	0,56	0,71	0,18
6	3,32	10,04	1,23	0,74	1,81	0,2	0,22	0,45	0,58	0,12
7	2,95	8,8	1,04	0,64	1,57	0,16	0,19	0,41	0,52	0,13
8	2,66	7,76	1,01	0,63	1,64	0,16	0,17	0,37	0,47	0,1
9	2,57	7,38	1,04	0,65	1,78	0,16	0,16	0,36	0,45	0,1

I.4.c. Rendements des produits (%)

Dilution	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄ .	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
5	5,96	9,58	1,35	1,46	3,84	0,87	0,4	0,87	1,11	0,28
6	6,29	9,51	1,17	1,39	3,44	0,75	0,42	0,85	1,09	0,24
7	6,33	9,47	1,12	1,39	3,38	0,7	0,42	0,87	1,12	0,24
8	6,48	9,45	1,23	1,54	3,99	0,76	0,4	0,91	1,14	0,25
9	6,81	9,78	1,38	1,72	4,72	0,85	0,41	0,94	1,19	0,26

I.4.d. Sélectivités des produits (%)

Dilution	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄ .	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
5	20,45	32,83	4,64	5,01	13,17	3	1,36	3	3,8	0,96
6	22,05	33,36	4,1	4,89	12,06	2,64	1,46	2,99	3,83	0,82
7	22,37	33,4	3,95	4,89	11,94	2,47	1,47	3,08	3,96	0,86
8	23,48	34,26	4,47	5,59	14,47	2,77	1,47	3,31	4,15	0,89
9	23,05	33,11	4,68	5,81	16	2,86	1,4	3,19	4,03	0,9

II. Réacteur n° 2

II.1. Influence de la température T

II.1.a. Pressions partielles initiale et finale de CH₃Cl, conversion et bilan carbone

Température (°C)	Pression partielle initiale de CH ₃ Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH ₃ Cl (Torr)	Conversion de CH ₃ Cl (%)	Bilan carbone (%)
600	72,8	60,3	17,2	91
700	72,5	59	18,6	89,1
800	73,2	58,6	20	90,5
900	73,8	58,2	21,1	95,3
950	74,5	56	24,8	86,5
1000	74,5	51,1	31,4	84
1050	73,9	39,3	46,8	80
1100	73	24,2	66,8	78,2

II.1.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Température (°C)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
600	0,29	10,47	0	0,02	0	0	0,01	0,05	0,04	0,06
700	0,66	9,97	0,03	0,06	0	0	0,02	0,1	0,08	0,09
800	1,21	9,38	0,01	0,11	0,02	0	0,06	0,24	0,16	0,1
900	1,88	8,5	0,16	0,2	0,24	0,02	0,12	0,28	0,25	0,09
950	1,98	7,63	0,45	0,32	0,67	0,06	0,14	0,33	0,3	0,1
1000	2,23	5,3	1,24	0,69	2,1	0,24	0,15	0,42	0,4	0,09
1050	1,71	2	3,04	1,41	5,64	0,67	0,13	0,37	0,36	0,06
1100	0,71	0,35	6	2,19	10,36	1,11	0,08	0,15	0,14	0,03

II.1.c. Rendements des produits (%)

Température (°C)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
600	0,8	14,38	0	0,05	0	0	0,03	0,14	0,11	0,16
700	1,82	13,75	0,04	0,17	0	0	0,06	0,28	0,22	0,25
800	3,31	12,81	0,01	0,3	0,05	0	0,16	0,66	0,44	0,27
900	5,09	11,51	0,22	0,54	0,65	0,11	0,33	0,76	0,68	0,24
950	5,31	10,24	0,6	0,86	1,8	0,32	0,38	0,89	0,84	0,27
1000	5,99	7,11	1,66	1,85	5,64	1,29	0,4	1,13	1,07	0,24
1050	4,63	2,71	4,11	3,82	15,26	3,63	0,35	1	0,97	0,16
1100	1,95	0,48	8,22	6	28,4	6,08	0,22	0,41	0,38	0,08

II.1.d. Sélectivités des produits (%)

Température (°C)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
600	4,63	83,6	0	0,32	0	0	0,16	0,8	0,64	0,96
700	9,79	73,91	0,22	0,89	0	0	0,3	1,48	1,19	1,33
800	16,61	64,38	0,07	1,51	0,27	0	0,82	3,29	2,2	1,37
900	24,1	54,49	1,03	2,56	3,08	0,51	1,54	3,58	3,2	1,15
950	21,4	41,24	2,43	3,46	7,24	1,3	1,51	3,57	3,24	1,1
1000	19,06	22,65	5,3	5,9	17,95	4,1	1,28	3,59	3,42	0,77
1050	9,88	5,78	8,79	8,15	32,6	7,75	0,75	2,14	2,08	0,35
1100	2,81	0,72	12,3	8,98	42,46	9,1	0,33	0,61	0,57	0,12

II.2. Influence du taux de dichlore σ

II.2.a. Pressions partielles initiale et finale de CH_3Cl , conversion et bilan carbone

Taux de dichlore (%)	Pression partielle initiale de CH_3Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH_3Cl (Torr)	Conversion de CH_3Cl (%)	Bilan carbone (%)
0	76,3	75,2	2	100
5	76,3	67,7	11,3	91,1
10	76,3	63,2	17,2	94
15	76,3	58,5	23,3	94
20	76,7	53,7	30	88,7
25	76,5	49,1	35,8	87,4
30	76,5	45	41,2	86,3
35	76,1	40	47,4	82,6
40	76,3	36,3	52,4	80
50	76,1	28,7	62,2	74,6

II.2.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Taux de dichlore (%)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
0	0,29	0	0,44	0,17	0,07	0	0	0	0	0
5	1,32	2,94	0,49	0,25	0,43	0,02	0,02	0,08	0,07	0,01
10	1,81	5,37	0,48	0,3	0,59	0,04	0,06	0,19	0,17	0,04
15	2,18	7,71	0,45	0,33	0,7	0,07	0,14	0,34	0,32	0,09
20	2,43	9,53	0,44	0,37	0,83	0,09	0,21	0,52	0,5	0,17
25	2,64	10,82	0,46	0,4	1	0,14	0,32	0,72	0,69	0,28
30	2,78	11,96	0,42	0,41	1,11	0,18	0,43	0,9	0,87	0,41
35	2,86	12,52	0,45	0,44	1,27	0,23	0,57	1,14	1,08	0,61
40	2,9	13,24	0,4	0,42	1,24	0,24	0,68	1,31	1,26	0,82
50	2,9	13,74	0,3	0,39	1,25	0,27	0,95	1,67	1,55	1,4

II.2.c. Rendements des produits (%)

Taux de dichlore (%)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
0	0,76	0	0,58	0,45	0,18	0	0	0	0	0
5	3,46	3,85	0,64	0,66	1,13	0,11	0,05	0,21	0,18	0,03
10	4,74	7,04	0,63	0,79	1,55	0,21	0,19	0,5	0,45	0,1
15	5,71	10,1	0,59	0,87	1,83	0,38	0,37	0,89	0,84	0,24
20	6,34	12,43	0,57	0,96	2,16	0,47	0,55	1,36	1,3	0,44
25	6,88	14,1	0,6	1,04	2,61	0,73	0,83	1,88	1,8	0,73
30	7,27	15,63	0,55	1,07	2,9	0,94	1,12	2,35	2,27	1,07
35	7,51	16,45	0,59	1,16	3,34	1,21	1,5	3	2,84	1,6
40	7,6	17,35	0,52	1,1	3,25	1,26	1,78	3,43	3,3	2,15
50	7,62	18,06	0,39	1,02	3,29	1,42	2,5	4,39	4,07	3,68

II.2.d. Sélectivités des produits (%)

Taux de dichlore (%)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
0	38,7	0	29,3	22,7	9,3	0	0	0	0	0
5	32,2	35,86	5,98	6,1	10,5	0,98	0,49	1,95	1,71	0,24
10	27,85	41,31	3,69	4,62	9,08	1,23	0,92	2,92	2,62	0,62
15	24,91	44,06	2,57	3,77	8	1,63	1,6	3,89	3,66	1,03
20	21,3	41,8	1,93	3,25	7,28	1,58	1,84	4,56	4,39	1,49
25	19,41	39,8	1,69	2,94	7,35	2,06	2,35	5,29	5,07	2,06
30	17,76	38,2	1,34	2,62	7,09	2,28	2,75	5,75	5,56	2,62
35	15,9	34,8	1,25	2,44	7,06	2,56	3,17	6,33	6	3,39
40	14,11	33,1	1,24	2,7	6,02	2,4	3,4	6,55	6,3	4,1
50	12,26	29,05	0,63	1,65	5,29	2,28	4	7,06	6,56	5,92

II.3. Influence du temps de passage τ

II.3.a. Pressions partielles initiale et finale de CH_3Cl , conversion et bilan carbone

Temps de passage (ms)	Pression partielle initiale de CH_3Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH_3Cl (Torr)	Conversion de CH_3Cl (%)	Bilan carbone (%)
10	77,1	57,8	25	88
15	77,2	55,9	27,6	86,7
20	76,3	53,3	30,2	85,8
25	76,8	51,6	32,8	82,5
30	76,9	48,5	37	80

II.3.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Temps de passage (ms)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
10	2,14	7,52	0,59	0,37	0,87	0,08	0,13	0,34	0,34	0,09
15	2,15	7	0,89	0,47	1,28	0,14	0,15	0,42	0,43	0,1
20	2,11	6,01	1,19	0,56	1,72	0,35	0,15	0,46	0,47	0,1
25	2,11	5,86	1,45	0,65	2,11	0,31	0,15	0,49	0,49	0,1
30	2,11	5,25	1,77	0,78	2,81	0,39	0,17	0,54	0,54	0,12

II.3.c. Rendements des produits (%)

Temps de passage (ms)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
10	5,55	9,75	0,77	0,96	2,26	0,42	0,34	0,88	0,88	0,23
15	5,57	9,07	1,15	1,22	3,31	0,73	0,39	1,09	1,11	0,26
20	5,53	7,88	1,56	1,47	4,51	1,83	0,39	1,21	1,23	0,26
25	5,49	7,63	1,89	1,69	5,49	1,61	0,39	1,28	1,28	0,26
30	5,49	6,83	2,3	2,03	7,31	2,03	0,44	1,4	1,4	0,31

II.3.d. Sélectivités des produits (%)

Temps de passage (ms)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
10	22,18	38,96	3,06	3,83	9,02	1,66	1,35	3,52	3,52	0,93
15	20,21	32,9	4,18	4,42	12,03	2,63	1,41	3,95	4,04	0,94
20	18,35	26,13	5,17	4,87	14,96	6,09	1,3	4	4,1	0,87
25	16,77	23,3	5,76	5,17	16,77	4,93	1,19	3,9	3,9	0,79
30	15,1	18,75	6,32	5,57	20,07	5,57	1,21	3,86	3,86	0,86

II.4. Influence de la dilution δ II.4.a. Pressions partielles initiale et finale de CH₃Cl, conversion et bilan carbone

Dilution	Pression partielle initiale de CH ₃ Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH ₃ Cl (Torr)	Conversion de CH ₃ Cl (%)	Bilan carbone (%)
5	125,9	94,8	24,7	86,7
6	108,6	81,6	24,8	87,5
7	94,6	71,5	24,4	90,3
8	84,8	63,9	24,7	89,8
9	77	57,7	25	89,2

II.4.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Dilution	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
5	3,18	12,4	1,05	0,56	1,24	0,15	0,22	0,58	0,55	0,15
6	2,84	10,64	0,88	0,5	1,14	0,13	0,19	0,5	0,48	0,13
7	2,55	9,34	0,77	0,45	1,01	0,11	0,17	0,44	0,42	0,11
8	2,33	8,24	0,7	0,41	0,97	0,1	0,15	0,39	0,37	0,1
9	2,16	7,41	0,63	0,38	0,92	0,09	0,14	0,36	0,34	0,09

II.4.c. Rendements des produits (%)

Dilution	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
5	5,05	9,85	0,83	0,89	1,97	0,48	0,35	0,92	0,87	0,24
6	5,23	9,8	0,81	0,92	2,1	0,48	0,35	0,92	0,88	0,24
7	5,39	9,87	0,81	0,95	2,14	0,47	0,36	0,93	0,89	0,23
8	5,5	9,71	0,83	0,97	2,29	0,47	0,35	0,92	0,87	0,24
9	5,61	9,63	0,82	0,99	2,39	0,47	0,36	0,94	0,88	0,23

II.4.d. Sélectivités des produits (%)

Dilution	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
5	20,4	39,81	3,37	3,6	7,96	1,93	1,41	3,72	3,53	0,96
6	21,05	39,43	3,26	3,71	8,45	1,93	1,41	3,71	3,56	0,96
7	22,08	40,43	3,33	3,9	8,74	1,9	1,47	3,81	3,64	0,95
8	22,27	39,39	3,35	3,92	9,27	1,91	1,43	3,73	3,54	0,96
9	22,43	38,47	3,27	3,95	9,55	1,87	1,45	3,74	3,53	0,93

III. Réacteur n° 3

III.1. Influence de la température T

III.1.a. Pressions partielles initiale et finale de CH₃Cl, conversion et bilan carbone

Température (°C)	Pression partielle initiale de CH ₃ Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH ₃ Cl (Torr)	Conversion de CH ₃ Cl (%)	Bilan carbone (%)
600	73,8	62,6	15,3	90,8
700	74,2	60,8	18,1	95,5
800	74	59,9	19,3	84,9
900	76,3	59,9	21,5	91,2
950	74,6	58,2	22	90,4
1000	75,1	54,7	27,1	92,4
1050	75,1	47	37,4	86,3
1100	75,2	34,5	54,2	76,2

III.1.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Température (°C)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
600	0,33	9,34	0	0,01	0	0	0	0,04	0,04	0,03
700	0,95	10,14	0	0,06	0	0	0,01	0,11	0,11	0,09
800	1,26	8,4	0,01	0,1	0,05	0	0,04	0,17	0,14	0,09
900	1,91	9,16	0,12	0,17	0,14	0,01	0,09	0,22	0,24	0,06
950	1,98	7,71	0,35	0,25	0,4	0,03	0,1	0,22	0,31	0,06
1000	2,29	7,39	0,97	0,5	1,25	0,12	0,11	0,32	0,47	0,06
1050	2,22	4,76	2,32	1,03	3,38	0,43	0,22	0,33	0,46	0,05
1100	1,4	1,78	4,75	1,83	7,01	0,72	0,11	0,2	0,23	0,05

III.1.c. Rendements des produits (%)

Température (°C)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
600	0,9	12,64	0	0,02	0	0	0	0,1	0,1	0,09
700	2,55	13,67	0	0,16	0	0	0,03	0,3	0,3	0,24
800	3,4	11,36	0,01	0,27	0,13	0	0,11	0,47	0,38	0,25
900	5,02	12	0,15	0,44	0,36	0,04	0,24	0,58	0,62	0,16
950	5,3	10,34	0,48	0,67	1,08	0,17	0,27	0,58	0,83	0,17
1000	6,09	9,83	1,29	1,33	3,34	0,62	0,29	0,86	1,26	0,16
1050	5,92	6,34	3,1	2,77	9,01	2,29	0,58	0,89	1,21	0,13
1100	3,71	2,36	6,31	4,87	18,62	3,81	0,3	0,53	0,62	0,12

III.1.d. Sélectivités des produits (%)

Température (°C)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
600	5,89	82,91	0	0,15	0	0	0	0,66	0,64	0,58
700	14,13	75,69	0	0,86	0	0	0,17	1,65	1,64	1,31
800	17,62	58,87	0,07	1,36	0,68	0	0,56	2,42	2	1,28
900	23,33	55,8	0,72	2,06	1,65	0,17	1,13	2,71	2,87	0,76
950	24,11	47,3	2,16	3,03	4,9	0,78	1,21	2,66	3,76	0,79
1000	22,44	36,25	4,75	4,92	12,3	2,29	1,06	3,16	4,65	0,59
1050	15,84	16,69	8,28	7,41	24,11	6,13	1,56	2,38	3,24	0,36
1100	6,86	4,36	11,65	8,99	34,39	7,03	0,55	0,98	1,14	0,22

III.2. Influence du taux de dichlore σ

III.2.a. Pressions partielles initiale et finale de CH_3Cl , conversion et bilan carbone

Taux de dichlore (%)	Pression partielle initiale de CH_3Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH_3Cl (Torr)	Conversion de CH_3Cl (%)	Bilan carbone (%)
0	74,7	73	2,3	115
5	74,4	65,8	11,6	100
10	73,5	60,75	17,4	95,9
15	72,8	56,4	22,5	88,1
20	72,6	52,5	27,7	93,1
25	72,9	48	34,1	87,6
30	72,6	44,3	39	86,5
35	72,6	40,7	44	88,1
40	72,1	36,8	49	86
50	72,2	29,4	59,2	80,5

III.2.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Taux de dichlore (%)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
0	0,45	0,48	0,31	0,09	0,05	0	0	0	0	0
5	1,39	4,67	0,35	0,17	0,22	0,01	0,02	0,05	0,08	0,01
10	1,77	6,33	0,35	0,21	0,31	0,02	0,05	0,18	0,18	0,03
15	1,87	7,65	0,34	0,24	0,37	0,03	0,09	0,22	0,32	0,06
20	2,22	10,24	0,33	0,26	0,43	0,04	0,15	0,34	0,46	0,12
25	2,29	11,25	0,37	0,32	0,63	0,08	0,32	0,46	0,63	0,27
30	2,58	12,93	0,33	0,33	0,69	0,1	0,45	0,64	0,8	0,37
35	2,61	14,37	0,31	0,32	0,7	0,13	0,54	0,79	0,98	0,52
40	2,66	15,28	0,3	0,32	0,75	0,14	0,63	0,93	1,12	0,7
50	2,75	16,26	0,27	0,33	0,82	0,17	0,86	1,21	1,44	1,19

III.2.c. Rendements des produits (%)

Taux de dichlore (%)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
0	1,21	0,64	0,41	0,25	0,12	0	0	0	0	0
5	3,75	6,27	0,47	0,45	0,6	0,04	0,07	0,14	0,22	0,02
10	4,82	8,61	0,48	0,58	0,85	0,09	0,14	0,48	0,5	0,08
15	5,13	10,5	0,46	0,66	1,03	0,15	0,25	0,6	0,88	0,17
20	6,1	14,11	0,46	0,71	1,18	0,23	0,42	0,95	1,26	0,33
25	6,27	15,44	0,5	0,88	1,74	0,44	0,88	1,27	1,72	0,74
30	7,1	17,81	0,48	0,9	1,89	0,57	1,24	1,76	2,2	1,03
35	7,18	19,8	0,43	0,87	1,94	0,72	1,49	2,18	2,7	1,43
40	7,39	21,19	0,41	0,89	2,09	0,8	1,75	2,57	3,11	1,95
50	7,61	22,52	0,37	0,9	2,27	0,97	2,39	3,36	4	3,28

III.2.d. Sélectivités des produits (%)

Taux de dichlore (%)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
0	53,04	28,14	18,17	11,13	5,35	0	0	0	0	0
5	32,37	54,21	4,05	3,92	5,16	0,36	0,57	1,24	1,87	0,17
10	27,81	49,62	2,77	3,34	4,91	0,52	0,81	2,77	2,86	0,44
15	22,77	46,65	2,05	2,92	4,56	0,68	1,12	2,65	3,9	0,75
20	22,06	50,99	1,66	2,58	4,27	0,82	1,53	3,43	4,55	1,21
25	18,38	45,26	1,47	2,58	5,1	1,28	2,56	3,74	5,04	2,17
30	18,18	45,62	1,17	2,31	4,84	1,47	3,17	4,52	5,64	2,63
35	16,34	45,05	0,99	1,98	4,41	1,63	3,39	4,96	6,14	3,25
40	15,08	43,25	0,84	1,83	4,26	1,63	3,56	5,24	6,35	3,98
50	12,85	38,02	0,63	1,52	3,89	1,64	4,03	5,67	6,75	5,55

III.3. Influence du temps de passage τ

III.3.a. Pressions partielles initiale et finale de CH_3Cl , conversion et bilan carbone

Temps de passage (ms)	Pression partielle initiale de CH_3Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH_3Cl (Torr)	Conversion de CH_3Cl (%)	Bilan carbone (%)
10	73,5	56,7	22,9	98,1
15	73,4	55,4	24,5	85,8
20	73,2	54,5	25,5	94,9
25	73,1	53,2	27,3	92,6
30	73,7	52,2	29,2	90,4

III.3.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Temps de passage (ms)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
10	2,13	8,17	0,41	0,28	0,52	0,05	0,11	0,29	0,44	0,08
15	1,91	7,11	0,6	0,32	0,73	0,07	0,1	0,25	0,31	0,08
20	2	7,85	0,79	0,36	0,93	0,1	0,1	0,33	0,5	0,08
25	2,04	7,68	0,98	0,41	1,14	0,14	0,1	0,36	0,51	0,08
30	2,04	7,8	1,11	0,45	1,31	0,16	0,1	0,38	0,59	0,08

III.3.c. Rendements des produits (%)

Temps de passage (ms)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
10	5,8	11,12	0,55	0,75	1,43	0,25	0,29	0,79	1,2	0,22
15	5,21	9,69	0,82	0,86	1,98	0,4	0,28	0,68	0,86	0,21
20	5,49	10,73	1,08	1	2,55	0,56	0,28	0,92	1,38	0,22
25	5,58	10,5	1,35	1,12	3,11	0,75	0,28	0,97	1,38	0,22
30	5,53	10,58	1,5	1,22	3,56	0,88	0,28	1,03	1,59	0,22

III.3.d. Sélectivités des produits (%)

Temps de passage (ms)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
10	25,42	48,66	2,43	3,29	6,25	1,09	1,26	3,46	5,25	0,95
15	21,3	39,59	3,36	3,53	8,08	1,63	1,13	2,79	3,5	0,84
20	21,54	42,08	4,25	3,89	10	2,21	1,08	3,59	5,42	0,87
25	20,46	38,48	4,94	4,1	11,42	2,74	1,04	3,56	5,07	0,81
30	18,94	36,23	5,15	4,18	12,19	3	0,97	3,53	5,45	0,74

III.4. Influence de la dilution δ III.4.a. Pressions partielles initiale et finale de CH₃Cl, conversion et bilan carbone

Dilution	Pression partielle initiale de CH ₃ Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH ₃ Cl (Torr)	Conversion de CH ₃ Cl (%)	Bilan carbone (%)
5	123,2	96,5	21,71	96,2
6	105,2	83,3	20,84	104
7	93,5	72,8	22,15	95,6
8	82,8	64,6	21,95	97,1
9	71,3	55,8	21,66	99,7

III.4.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Dilution	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
5	3,01	13,98	0,63	0,38	0,61	0,06	0,17	0,44	0,71	0,11
6	2,74	12,25	0,54	0,34	0,56	0,05	0,15	0,39	0,67	0,1
7	2,46	10,52	0,46	0,31	0,5	0,05	0,13	0,33	0,5	0,08
8	2,27	9,22	0,41	0,28	0,48	0,04	0,12	0,29	0,41	0,08
9	2	7,88	0,37	0,26	0,44	0,04	0,1	0,27	0,36	0,07

III.4.c. Rendements des produits (%)

Dilution	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
5	4,89	11,35	0,51	0,62	1	0,21	0,28	0,72	1,15	0,19
6	5,21	11,64	0,52	0,65	1,06	0,2	0,29	0,74	1,29	0,2
7	5,26	11,25	0,49	0,66	1,08	0,2	0,28	0,71	1,08	0,18
8	5,48	11,14	0,49	0,69	1,15	0,19	0,29	0,7	1	0,18
9	5,62	11,06	0,52	0,73	1,23	0,2	0,27	0,76	1	0,21

III.4.d. Sélectivités des produits (%)

Dilution	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
5	22,52	52,27	2,34	2,85	4,59	0,97	1,27	3,29	5,32	0,85
6	25,01	55,88	2,48	3,12	5,08	0,94	1,4	3,55	6,18	0,94
7	23,75	50,79	2,21	2,97	4,86	0,9	1,26	3,22	4,86	0,79
8	24,98	50,75	2,24	3,14	5,26	0,88	1,31	3,17	4,54	0,83
9	25,93	51,06	2,38	3,39	5,66	0,93	1,26	3,51	4,61	0,96

III.5. Influence du méthane

III.5.a. Pressions partielles initiale et finale et conversion de CH_3Cl

Rapport $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}$ (%)	Pression partielle initiale de CH_3Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH_3Cl (Torr)	Conversion de CH_3Cl (%)
0	74,7	57,1	23,4
5	74,8	58,4	22
10	74,7	59,2	20,7
20	76	60,7	20,2
30	74,9	61,6	17,9
40	74,6	62,2	16,6
50	75,7	63	16,7
75	74,8	65,3	12,8
100	75	66,4	11,5

III.5.b. Pressions partielles des produits

Rapport $\text{CH}_4/\text{CH}_3\text{Cl}$ (%)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
0	2	7,6	0,29	0,54	0,05	0,11	0,22	0,28	0,1
5	1,88	8,1	0,38	0,46	0,05	0,1	0,24	0,36	0,07
10	1,88	8	0,43	0,44	0,04	0,09	0,22	0,34	0,06
20	1,82	8	0,55	0,41	0,04	0,08	0,23	0,36	0,05
30	1,7	7,5	0,65	0,4	0,04	0,07	0,21	0,32	0,04
40	1,71	7,5	0,74	0,39	0,03	0,06	0,2	0,29	0,04
50	1,43	6,18	0,8	0,36	0,04	0,06	0,15	0,22	0,03
75	1,48	6,45	0,91	0,32	0,02	0,05	0,12	0,15	0,02
100	1,15	5,24	0,96	0,28	0,02	0,04	0,1	0,16	0,02

IV. Réacteur n° 4

IV.1. Influence de la température T

IV.1.a. Pressions partielles initiale et finale de CH₃Cl, conversion et bilan carbone

Température (°C)	Pression partielle initiale de CH ₃ Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH ₃ Cl (Torr)	Conversion de CH ₃ Cl (%)	Bilan carbone (%)
600	75	63,5	15,3	95,4
700	75	61,6	17,9	96,9
800	74,6	60,4	19,1	96,6
900	75,1	58,9	21,7	97,3
950	74,8	55,7	25,5	92,8
1000	75,2	48,9	35	86,5
1050	74,9	38,5	48,6	82,6
1100	74,6	25,2	66,2	79

IV.1.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Température (°C)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
600	0,43	9,81	0	0,01	0	0	0	0,03	0,03	0,05
700	0,98	10,27	0	0,06	0	0	0,02	0,11	0,1	0,09
800	1,44	9,5	0,02	0,12	0,03	0	0,08	0,18	0,16	0,1
900	2,05	8,95	0,21	0,23	0,28	0,02	0,13	0,24	0,25	0,1
950	2,29	7,03	0,78	0,5	1,08	0,11	0,16	0,27	0,32	0,1
1000	2,36	5,1	1,85	0,99	3,07	0,27	0,16	0,32	0,38	0,09
1050	1,8	1,9	3,76	1,72	6,24	0,82	0,13	0,26	0,31	0,06
1100	0,91	0,16	6,58	2,48	10,08	1,16	0,04	0,12	0,15	0,03

IV.1.c. Rendements des produits (%)

Température (°C)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
600	1,15	13,08	0	0,03	0	0	0,01	0,07	0,07	0,14
700	2,6	13,68	0	0,15	0	0	0,06	0,3	0,25	0,23
800	3,87	12,75	0,02	0,31	0,08	0	0,22	0,48	0,42	0,27
900	5,46	11,91	0,28	0,61	0,75	0,11	0,35	0,65	0,67	0,27
950	6,12	9,4	1,04	1,33	2,89	0,58	0,43	0,73	0,86	0,26
1000	6,28	6,76	2,46	2,64	8,16	1,45	0,43	0,86	1	0,23
1050	4,82	2,54	5,03	4,59	16,67	4,38	0,36	0,7	0,84	0,15
1100	2,44	0,21	8,82	6,65	27,03	6,23	0,12	0,33	0,39	0,09

IV.1.d. Sélectivités des produits (%)

Température (°C)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
600	7,55	85,79	0	0,2	0	0	0,05	0,45	0,45	0,9
700	14,58	76,65	0	0,88	0	0	0,34	1,65	1,42	1,28
800	20,28	66,84	0,11	1,63	0,43	0	1,17	2,5	2,18	1,42
900	25,22	55,01	1,3	2,8	3,48	0,52	1,64	2,98	3,08	1,25
950	24,01	36,9	4,09	5,2	11,35	2,27	1,7	2,86	3,37	1,02
1000	17,95	19,38	7,02	7,53	23,31	4,15	1,22	2,45	2,86	0,65
1050	9,92	5,23	10,36	9,46	34,34	9,03	0,74	1,44	1,73	0,31
1100	3,62	0,32	13,32	10,04	40,81	9,4	0,18	0,5	0,59	0,14

IV.2. Influence du taux de dichlore σ

IV.2.a. Pressions partielles initiale et finale de CH_3Cl , conversion et bilan carbone

Taux de dichlore (%)	Pression partielle initiale de CH_3Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH_3Cl (Torr)	Conversion de CH_3Cl (%)	Bilan carbone (%)
0	76,8	73,4	5,2	100
5	75,7	66,7	12	97,6
10	74,4	60,9	18,2	98,8
15	77,6	58	25,2	90,9
20	77,7	53	31,9	92
25	77,6	48,5	37,6	88
30	78,5	43,8	44,2	83,1
35	76,4	39,6	48,2	85,5
40	76,6	35,9	53,1	82,4
50	77,2	27,1	65	77,2

IV.2.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Taux de dichlore (%)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
0	1,19	0,03	0,66	0,31	0,13	0	0	0	0	0
5	1,42	2,99	0,73	0,37	0,55	0,02	0,03	0,06	0,08	0,01
10	1,9	5,09	0,73	0,43	0,84	0,05	0,07	0,17	0,2	0,05
15	2,37	7,1	0,7	0,47	1,04	0,1	0,18	0,3	0,35	0,11
20	2,71	9,24	0,7	0,53	1,26	0,15	0,33	0,49	0,58	0,21
25	2,85	10,61	0,65	0,54	1,37	0,17	0,4	0,62	0,73	0,33
30	2,99	11,7	0,6	0,55	1,46	0,25	0,52	0,81	0,95	0,48
35	2,93	12,57	0,62	0,55	1,61	0,28	0,67	0,96	1,1	0,74
40	3,03	12,64	0,57	0,55	1,69	0,35	0,8	1,12	1,29	0,96
50	3,03	12,64	0,45	0,52	1,77	0,94	1,05	1,43	1,62	1,51

IV.2.c. Rendements des produits (%)

Taux de dichlore (%)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
0	3,1	0,04	0,86	0,81	0,34	0	0	0	0	0
5	3,74	3,95	0,96	0,97	1,46	0,12	0,07	0,15	0,22	0,04
10	5,12	6,84	0,98	1,15	2,26	0,29	0,19	0,46	0,52	0,14
15	6,1	9,14	0,9	1,22	2,68	0,51	0,45	0,77	0,9	0,28
20	6,98	11,89	0,91	1,35	3,24	0,79	0,85	1,26	1,49	0,54
25	7,34	13,67	0,83	1,39	3,52	0,89	1,04	1,61	1,89	0,86
30	7,62	14,91	0,77	1,39	3,73	1,29	1,33	2,06	2,41	1,23
35	7,68	16,47	0,82	1,45	4,21	1,48	1,74	2,51	2,88	1,93
40	7,93	16,52	0,74	1,44	4,41	1,83	2,08	2,93	3,36	2,5
50	7,84	16,38	0,59	1,34	4,59	4,86	2,73	3,69	4,21	3,9

IV.2.d. Sélectivités des produits (%)

Taux de dichlore (%)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
0	60,4	0,76	16,75	15,74	6,6	0	0	0	0	0
5	31,27	32,97	8,05	8,13	12,2	1,04	0,56	1,22	1,81	0,33
10	28,16	37,61	5,4	6,33	12,43	1,6	1,06	2,53	2,88	0,74
15	24,15	36,22	3,58	4,83	10,6	2,02	1,79	3,03	3,56	1,1
20	21,91	37,22	2,84	4,25	10,18	2,47	2,67	3,94	4,69	1,69
25	19,56	36,42	2,22	3,69	9,38	2,37	2,78	4,29	5,03	2,3
30	17,23	33,71	1,74	3,15	8,42	2,91	3,01	4,66	5,46	2,79
35	15,95	34,2	1,7	3	8,74	3,08	3,62	5,21	5,98	4,01
40	14,95	31,12	1,4	2,72	8,3	3,44	3,93	5,51	6,34	4,71
50	12,07	25,21	0,9	2,07	7,07	7,48	4,21	5,69	6,47	6,01

IV.3. Influence du temps de passage τ

IV.3.a. Pressions partielles initiale et finale de CH_3Cl , conversion et bilan carbone

Temps de passage (ms)	Pression partielle initiale de CH_3Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH_3Cl (Torr)	Conversion de CH_3Cl (%)	Bilan carbone (%)
10	76,9	52,9	31,7	84,2
15	76	50,1	34,1	84,9
20	76,4	49,9	34,8	83,1
25	77,6	49,7	36	82,2
30	77,3	47,3	38,9	81,8

IV.3.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Temps de passage (ms)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
10	2,54	8,46	0,64	0,48	1,11	0,13	0,22	0,44	0,52	0,16
15	2,59	6,99	1,06	0,64	1,87	0,24	0,22	0,47	0,57	0,15
20	2,46	6,8	1,18	0,65	2,03	0,27	0,21	0,46	0,56	0,15
25	2,44	6,06	1,47	0,73	2,46	0,33	0,22	0,48	0,59	0,15
30	2,33	5,49	1,79	0,83	3,02	0,52	0,2	0,48	0,6	0,14

IV.3.c. Rendements des produits (%)

Temps de passage (ms)	$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	CH_2Cl_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2	C_4	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Z- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	E- $\text{CHCl}=\text{CHCl}$	C_2HCl_3
10	6,6	11	0,83	1,25	2,9	0,7	0,56	1,13	1,34	0,41
15	6,81	9,19	1,4	1,69	4,92	1,24	0,59	1,23	1,49	0,4
20	6,43	8,9	1,54	1,69	5,3	1,41	0,55	1,21	1,47	0,4
25	6,29	7,8	1,9	1,88	6,34	1,68	0,57	1,24	1,52	0,38
30	6,04	7,1	2,31	2,16	7,82	2,69	0,52	1,25	1,55	0,35

IV.3.d. Sélectivités des produits (%)

Temps de passage (ms)	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
10	20,8	34,66	2,63	3,95	9,14	2,19	1,76	3,57	4,22	1,31
15	19,98	26,95	4,1	4,95	14,43	3,65	1,72	3,6	4,38	1,18
20	18,5	25,58	4,44	4,86	15,24	4,04	1,57	3,48	4,22	1,15
25	17,46	21,67	5,27	5,22	17,59	4,66	1,59	3,45	4,21	1,05
30	15,53	18,27	5,95	5,55	20,1	6,93	1,34	3,21	3,99	0,9

IV.4. Influence de la dilution δ *IV.4.a. Pressions partielles initiale et finale de CH₃Cl, conversion et bilan carbone*

Dilution	Pression partielle initiale de CH ₃ Cl (Torr)	Pression partielle finale de CH ₃ Cl (Torr)	Conversion de CH ₃ Cl (%)	Bilan carbone (%)
5	122,5	85,2	30,4	90,5
6	106,2	74,5	29,8	88,8
7	93,8	65,4	30,3	89,7
8	81	57,4	29,1	98,7
9	74,7	52,7	29,4	95,8

IV.4.b. Pressions partielles des produits (Torr)

Dilution	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
5	3,86	13,22	1,49	0,89	2,1	0,3	0,36	0,67	0,82	0,22
6	3,43	11,27	1,14	0,72	1,68	0,18	0,29	0,54	0,67	0,18
7	3,12	10,38	0,94	0,64	1,46	0,15	0,27	0,49	0,6	0,17
8	2,85	9,24	0,89	0,61	1,46	0,15	0,23	0,44	0,54	0,15
9	2,55	8,01	0,89	0,6	1,47	0,14	0,18	0,39	0,47	0,13

IV.4.c. Rendements des produits (%)

Dilution	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
5	6,31	10,8	1,21	1,46	3,44	0,96	0,58	1,09	1,34	0,36
6	6,45	10,61	1,07	1,36	3,17	0,68	0,55	1,03	1,26	0,34
7	6,65	11,07	1	1,37	3,11	0,64	0,58	1,05	1,27	0,37
8	7,02	11,41	1,1	1,5	3,6	0,74	0,58	1,09	1,33	0,37
9	6,84	10,73	1,2	1,61	3,93	0,73	0,49	1,03	1,25	0,35

IV.4.d. Sélectivités des produits (%)

Dilution	C ₂ H ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₄	CH ₂ =CCl ₂	Z-CHCl=CHCl	E-CHCl=CHCl	C ₂ HCl ₃
5	20,72	35,48	3,99	4,78	11,29	3,17	1,92	3,57	4,4	1,18
6	21,62	35,57	3,59	4,56	10,61	2,27	1,83	3,44	4,22	1,13
7	22	36,6	3,3	4,53	10,28	2,12	1,92	3,47	4,21	1,21
8	24,12	39,17	3,71	5,16	12,35	2,53	1,98	3,73	4,57	1,29
9	23,27	36,5	4,06	5,47	13,57	2,49	1,68	3,51	4,27	1,19

Annexe 6

Mécanisme de la Chloropyrolyse du Chlorure de Méthyle

Le lecteur trouvera dans cette annexe le mécanisme détaillé élaboré selon les règles explicitées au chapitre 4 et utilisé pour modéliser la réaction de chloropyrolyse du chlorure de méthyle.

Nous précisons ci-dessous quelques points relatifs à la présentation « écrite » du mécanisme :

➤ Pour chaque réaction élémentaire, l'origine des paramètres cinétiques est précisée en fin de ligne. Lorsque le lecteur y trouve une lettre ou un groupe de lettres suivies d'un nombre, celles-ci renvoient à un auteur et à l'article correspondant. Dans ce cas, la donnée numérique est disponible dans la littérature et la bibliographie complète relative au mécanisme est disponible à la suite de ce dernier. Dans les autres cas, il s'agit soit d'une estimation faite par analogie et le numéro disponible en fin de ligne renvoie alors le lecteur à une note explicative située après la bibliographie, par exemple *est. (10)*, soit d'un calcul utilisant les relations thermo-cinétiques et dans ce cas, le lecteur trouvera en fin de ligne l'abréviation *cal.*

➤ Quand une réaction dépend de la pression (amorçage, β -scission, addition, terminaison) et que les constantes k_0 et k_∞ sont disponibles dans la littérature, nous les avons incorporées dans notre modèle afin de rendre compte de l'influence de la dite pression (la constante k_∞ est toujours notée en premier suivie de la constante k_0). En effet, le simulateur CHEMKIN peut alors évaluer la constante cinétique de cette réaction à la pression atmosphérique en utilisant un modèle de type Lindemann. Nous ajoutons alors le symbole (+M) à l'équation de la réaction signifiant ainsi au logiciel qu'il doit tenir compte de la pression. Des auteurs comme Senkan ont parfois évalué à la pression atmosphérique certaines constantes. Nous avons alors repris les valeurs qu'ils proposent. Si l'on ne dispose que de la valeur numérique de la constante k_∞ , nous ne prenons en compte que cette valeur, tout en restant conscient que la vitesse relative à cette réaction est susceptible d'être surévaluée dans son sens direct.

Dans le cas de l'amorçage subi par la molécule de dichlore, un partenaire de collision est toujours nécessaire quelle que soit la pression. Aussi, dans l'équation de cette réaction, le symbole +M est ajouté sans parenthèse.

➤ Les constantes de vitesse k sont présentées sous la forme mathématique modifiée de la relation empirique d'Arrhenius :

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

L'énergie d'activation E_a est exprimée en cal/mol.

Si $n = 0$:

- pour une réaction élémentaire monomoléculaire, le facteur pré-exponentiel A est exprimé en s^{-1} ;

- pour une réaction élémentaire bimoléculaire, le facteur pré-exponentiel A est exprimé en $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$;

- pour une réaction élémentaire trimoléculaire, le facteur pré-exponentiel A est exprimé en $cm^6 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$.

Si $n \neq 0$, les unités précédentes relatives à A doivent être multipliées par K^{-n} .

I. Mécanisme réactionnel

A n Ea Réf.

Mécanisme primaire

Amorçages :

Cl ₂	+ M	→ Cl [•]	+ Cl [•]	+ M	2.32E13	0.	46.90E3	<i>il</i>
CH ₃ Cl	(+M)	→ CH ₃ [•]	+ Cl [•]	(+M)	1.96E11	1.27	80.50E3	<i>a5</i>
					3.41E15	0.77	70.00E3	<i>a5</i>

Transferts :

CH ₃ [•]	+ CH ₃ Cl	→ CH ₄	+ CH ₂ Cl [•]	3.30E11	0.	9.40E3	<i>b8</i>
CH ₃ [•]	+ Cl ₂	→ CH ₃ Cl	+ Cl [•]	3.00E12	0.	0.24E3	<i>c6</i>

Propagations :

CH ₃ Cl	+ Cl [•]	→ CH ₂ Cl [•]	+ HCl	3.16E13	0.	3.10E3	<i>a1</i>
CH ₂ Cl [•]	+ Cl ₂	→ CH ₂ Cl ₂	+ Cl [•]	9.10E11	0.	0.98E3	<i>c2</i>

Terminaisons :

CH ₃ [•]	+ CH ₃ [•] (+M)	→ C ₂ H ₆	(+ M)	2.51E13	0.	0.	<i>a1</i>
				3.18E41	-7.03	2.76E3	<i>a5</i>
CH ₃ [•]	+ CH ₃ [•]	→ C ₂ H ₄	+ H ₂	1.00E16	0.	31.79E3	<i>c1</i>
CH ₃ [•]	+ CH ₂ Cl [•]	→ C ₂ H ₅ Cl		5.34E12	0.	0.	<i>c1*</i>
CH ₃ [•]	+ CH ₂ Cl [•]	→ C ₂ H ₄	+ HCl	2.40E13	0.	0.	<i>c1*</i>
CH ₃ [•]	+ CH ₂ Cl [•]	→ C ₂ H ₅ [•]	+ Cl [•]	7.00E12	0.	0.	<i>c1*</i>
CH ₂ Cl [•]	+ CH ₂ Cl [•]	→ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl		1.60E12	0.	0.	<i>c1*</i>
CH ₂ Cl [•]	+ CH ₂ Cl [•]	→ C ₂ H ₃ Cl	+ HCl	4.60E12	0.	0.	<i>c1*</i>
CH ₂ Cl [•]	+ CH ₂ Cl [•]	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [•]	+ Cl [•]	2.70E12	0.	0.	<i>c1*</i>

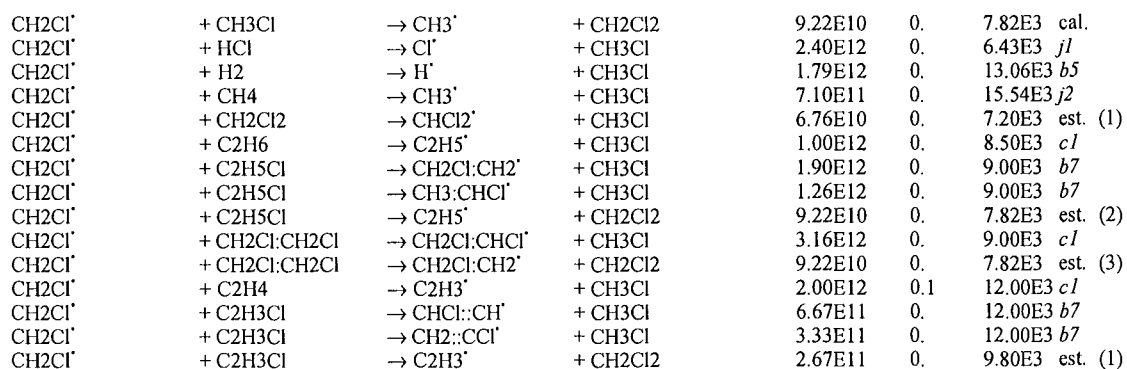
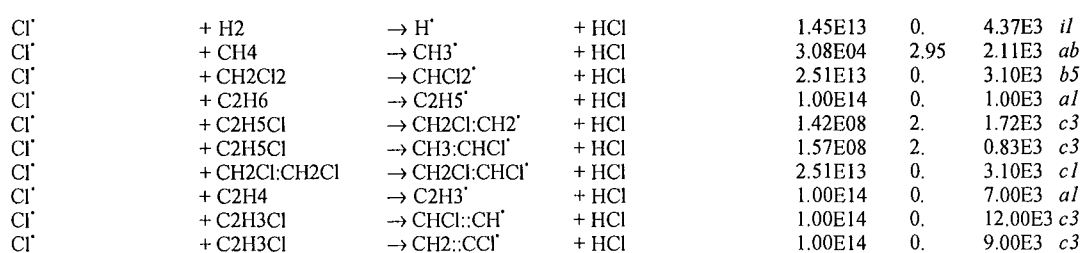
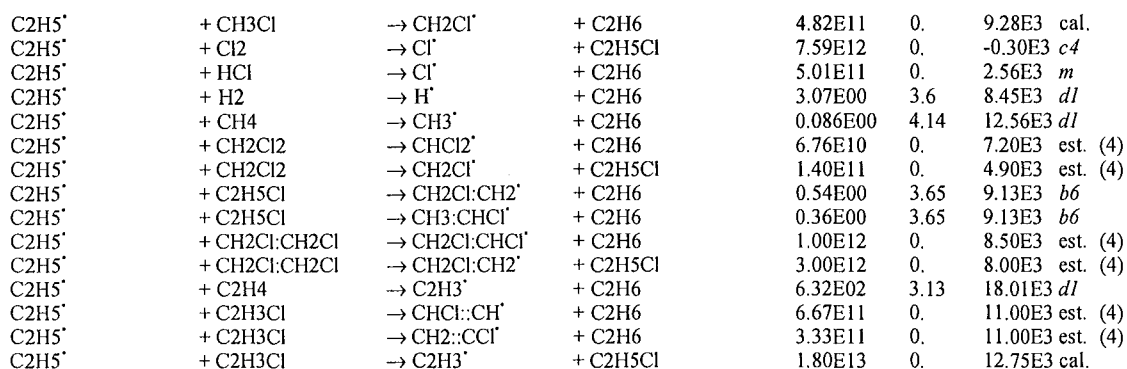
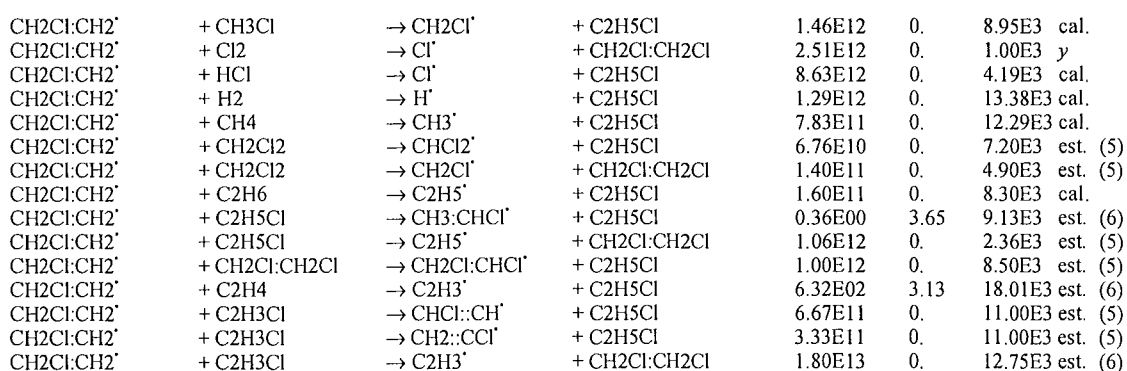
Mécanisme secondaire

Amorçages :

CH ₂ Cl ₂		→ CH ₂ Cl [•]	+ Cl [•]	3.98E15	0.	79.50E3	<i>a5</i>	
CH ₂ Cl:CH ₂ Cl		→ CH ₂ Cl:CH ₂ [•]	+ Cl [•]	9.00E15	0.	81.00E3	<i>o</i>	
CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	(+M)	→ CH ₂ Cl [•]	+ CH ₂ Cl [•]	(+M)	8.95E15	0.	83.84E3	<i>a5</i>
					1.14E26	-1.9	70.00E3	<i>a5</i>
C ₂ H ₃ Cl		→ C ₂ H ₃ [•]	+ Cl [•]	1.16E14	0.	83.10E3	<i>b8</i>	
C ₂ H ₅ Cl		→ C ₂ H ₅ [•]	+ Cl [•]	5.00E15	0.	83.00E3	<i>o</i>	
C ₂ H ₅ Cl	(+M)	→ CH ₃ [•]	+ CH ₂ Cl [•]	(+M)	1.79E16	0.	88.31E3	<i>a5</i>
					6.90E21	-0.7	70.00E3	<i>a5</i>
C ₂ H ₆	(+M)	→ CH ₃ [•]	+ CH ₃ [•]	(+M)	1.80E21	-1.24	90.80E3	<i>i2</i>
					6.63E48	-8.24	93.60E3	<i>i2</i>
C ₂ H ₄	+ C ₂ H ₄	→ C ₂ H ₃ [•]	+ C ₂ H ₅ [•]	4.81E14	0.	71.52E3	<i>d1</i>	

Métathèses de CH₃[•] :

CH ₃ [•]	+ HCl	→ Cl [•]	+ CH ₄	6.32E06	1.61	0.67E3	<i>ab</i>
CH ₃ [•]	+ H ₂	→ H [•]	+ CH ₄	2.89E02	3.12	8.71E3	<i>d1</i>
CH ₃ [•]	+ CH ₂ Cl ₂	→ CHCl ₂ [•]	+ CH ₄	6.76E10	0.	7.20E3	<i>b5</i>
CH ₃ [•]	+ CH ₂ Cl ₂	→ CH ₂ Cl [•]	+ CH ₃ Cl	1.40E11	0.	4.90E3	<i>b5</i>
CH ₃ [•]	+ C ₂ H ₆	→ C ₂ H ₅ [•]	+ CH ₄	0.55E00	4.	8.29E3	<i>d1</i>
CH ₃ [•]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [•]	+ CH ₄	6.00E11	0.	8.50E3	<i>b7</i>
CH ₃ [•]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ CH ₃ :CHCl [•]	+ CH ₄	4.00E11	0.	8.50E3	<i>b7</i>
CH ₃ [•]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ C ₂ H ₅ [•]	+ CH ₃ Cl	1.06E12	0.	2.36E3	<i>b3</i>
CH ₃ [•]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ Cl:CHCl [•]	+ CH ₄	1.00E12	0.	8.50E3	<i>c1</i>
CH ₃ [•]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [•]	+ CH ₃ Cl	3.00E12	0.	8.00E3	<i>o</i>
CH ₃ [•]	+ C ₂ H ₄	→ C ₂ H ₃ [•]	+ CH ₄	3.97E11	0.	7.99E3	<i>c1</i>
CH ₃ [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CHCl::CH [•]	+ CH ₄	6.67E11	0.	11.00E3	<i>b7</i>
CH ₃ [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CH ₂ ::CCl [•]	+ CH ₄	3.33E11	0.	11.00E3	<i>b7</i>

Métathèses de $\text{CH}_2\text{Cl}^{\cdot}$:Métathèses de Cl^{\cdot} :Métathèses de $\text{C}_2\text{H}_5^{\cdot}$:Métathèses de $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2^{\cdot}$:

Métathèses de radicaux issus des précédentes métathèses :Métathèses de CHCl₂^{*} :

CHCl ₂ [*]	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl [*]	+ CH ₂ Cl ₂	3.30E11	0.	9.40E3	est. (7)
CHCl ₂ [*]	+ Cl ₂	→ Cl [*]	+ CHCl ₃	5.18E11	0.	2.46E3	<i>c2</i>
CHCl ₂ [*]	+ HCl	→ Cl [*]	+ CH ₂ Cl ₂	1.60E12	0.	11.00E3	<i>c6</i>
CHCl ₂ [*]	+ H ₂	→ H [*]	+ CH ₂ Cl ₂	4.63E12	0.	15.30E3	<i>k</i>
CHCl ₂ [*]	+ CH ₄	→ CH ₃ [*]	+ CH ₂ Cl ₂	1.61E11	0.	13.17E3	cal.
CHCl ₂ [*]	+ CH ₂ Cl ₂	→ CH ₂ Cl [*]	+ CHCl ₃	1.40E11	0.	4.90E3	est. (7)
CHCl ₂ [*]	+ C ₂ H ₆	→ C ₂ H ₅ [*]	+ CH ₂ Cl ₂	1.00E12	0.	8.50E3	est. (8)
CHCl ₂ [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [*]	+ CH ₂ Cl ₂	1.90E12	0.	9.00E3	est. (8)
CHCl ₂ [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ CH ₃ :CHCl [*]	+ CH ₂ Cl ₂	1.26E12	0.	9.00E3	est. (8)
CHCl ₂ [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ C ₂ H ₅ [*]	+ CHCl ₃	9.22E10	0.	7.82E3	est. (9)
CHCl ₂ [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ CH ₂ Cl ₂	3.16E12	0.	9.00E3	est. (8)
CHCl ₂ [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [*]	+ CHCl ₃	9.22E10	0.	7.82E3	est. (10)
CHCl ₂ [*]	+ C ₂ H ₄	→ C ₂ H ₃ [*]	+ CH ₂ Cl ₂	2.00E12	0.	12.00E3	est. (8)
CHCl ₂ [*]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CHCl::CH [*]	+ CH ₂ Cl ₂	6.67E11	0.	12.00E3	est. (8)
CHCl ₂ [*]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CH ₂ ::CCl [*]	+ CH ₂ Cl ₂	3.33E11	0.	12.00E3	est. (8)
CHCl ₂ [*]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ C ₂ H ₃ [*]	+ CHCl ₃	2.67E11	0.	9.80E3	est. (7)

Métathèses de H^{*} :

H [*]	+ CH ₃ Cl	→ CH ₃ [*]	+ HCl	3.72E13	0.	9.30E3	<i>c1</i>
H [*]	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl [*]	+ H ₂	1.00E13	0.	9.00E3	<i>c1</i>
H [*]	+ Cl ₂	→ Cl [*]	+ HCl	8.60E13	0.	1.17E3	<i>il</i>
H [*]	+ HCl	→ Cl [*]	+ H ₂	5.01E12	0.	3.20E3	<i>al</i>
H [*]	+ CH ₄	→ CH ₃ [*]	+ H ₂	2.25E04	3.	8.75E3	<i>dl</i>
H [*]	+ CH ₂ Cl ₂	→ CH ₂ Cl [*]	+ HCl	7.00E13	0.	7.10E3	<i>k</i>
H [*]	+ CH ₂ Cl ₂	→ CHCl ₂ [*]	+ H ₂	5.91E13	0.	9.74E3	cal.
H [*]	+ C ₂ H ₆	→ C ₂ H ₅ [*]	+ H ₂	1.44E09	1.5	7.41E3	<i>i2</i>
H [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [*]	+ H ₂	3.00E13	0.	10.00E3	<i>b7</i>
H [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ C ₂ H ₅ [*]	+ HCl	6.31E13	0.	8.60E3	<i>c1</i>
H [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ CH ₃ :CHCl [*]	+ H ₂	2.00E13	0.	10.00E3	<i>b7</i>
H [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ H ₂	5.00E13	0.	10.00E3	<i>b7</i>
H [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [*]	+ HCl	6.31E13	0.	8.40E3	<i>b7</i>
H [*]	+ C ₂ H ₄	→ C ₂ H ₃ [*]	+ H ₂	5.42E14	0.	14.90E3	<i>i2</i>
H [*]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CHCl::CH [*]	+ H ₂	1.00E14	0.	14.50E3	<i>c3</i>
H [*]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CH ₂ ::CCl [*]	+ H ₂	1.00E14	0.	11.50E3	<i>c3</i>
H [*]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ C ₂ H ₃ [*]	+ HCl	1.20E12	0.	15.00E3	<i>b5</i>

Métathèses de CH₂Cl:CHCl^{*} :

CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	1.77E12	0.	12.76E3	cal.
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ Cl ₂	→ Cl [*]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	6.31E11	0.	1.00E3	<i>y</i>
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ HCl	→ Cl [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	5.34E11	0.	9.52E3	cal.
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ H ₂	→ H [*]	+ H ₂ Cl:CH ₂ Cl	1.79E12	0.	17.40E3	cal.
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ CH ₄	→ CH ₃ [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	1.03E12	0.	17.20E3	cal.
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ CH ₂ Cl ₂	→ CHCl ₂ [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	6.76E10	0.	7.20E3	est. (11)
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ CH ₂ Cl ₂	→ CH ₂ Cl [*]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	9.22E10	0.	7.82E3	est. (12)
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ C ₂ H ₆	→ C ₂ H ₅ [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	1.00E12	0.	8.50E3	est. (13)
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	1.90E12	0.	9.00E3	est. (13)
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ CH ₃ :CHCl [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	1.26E12	0.	9.00E3	est. (13)
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ C ₂ H ₅ [*]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	9.22E10	0.	7.82E3	est. (14)
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [*]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	9.22E10	0.	7.82E3	est. (15)
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ C ₂ H ₄	→ C ₂ H ₃ [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	2.00E12	0.	12.00E3	est. (13)
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CHCl::CH [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	6.67E11	0.	12.00E3	est. (13)
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CH ₂ ::CCl [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	3.33E11	0.	12.00E3	est. (13)
CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ C ₂ H ₃ [*]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	2.67E11	0.	9.80E3	est. (11)

Métathèses de CH₃:CHCl^{*} :

CH ₃ :CHCl [*]	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	1.39E12	0.	10.84E3	cal.
CH ₃ :CHCl [*]	+ Cl ₂	→ Cl [*]	+ CH ₃ :CHCl ₂	2.51E12	0.	1.00E3	<i>y</i>
CH ₃ :CHCl [*]	+ HCl	→ Cl [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	3.16E11	0.	8.00E3	<i>m</i>
CH ₃ :CHCl [*]	+ H ₂	→ H [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	1.26E12	0.	16.20E3	<i>m</i>
CH ₃ :CHCl [*]	+ CH ₄	→ CH ₃ [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	7.47E11	0.	14.18E3	cal.
CH ₃ :CHCl [*]	+ CH ₂ Cl ₂	→ CHCl ₂ [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	6.76E10	0.	7.20E3	est. (16)
CH ₃ :CHCl [*]	+ CH ₂ Cl ₂	→ CH ₂ Cl [*]	+ CH ₃ :CHCl ₂	9.22E10	0.	7.82E3	est. (17)
CH ₃ :CHCl [*]	+ C ₂ H ₆	→ C ₂ H ₅ [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	1.53E11	0.	10.19E3	cal.
CH ₃ :CHCl [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	1.90E12	0.	9.00E3	est. (18)
CH ₃ :CHCl [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ C ₂ H ₅ [*]	+ CH ₃ :CHCl ₂	9.22E10	0.	7.82E3	est. (19)
CH ₃ :CHCl [*]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ Cl:CHCl [*]	+ C ₂ H ₅ Cl	3.16E12	0.	9.00E3	est. (18)

CH ₃ :CHCl [•]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [•]	+ CH ₃ :CHCl ₂	9.22E10	0.	7.82E3	est. (20)
CH ₃ :CHCl [•]	+ C ₂ H ₄	→ C ₂ H ₃ [•]	+ C ₂ H ₅ Cl	2.00E12	0.	12.00E3	est. (18)
CH ₃ :CHCl [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CHCl [•] :CH [•]	+ C ₂ H ₅ Cl	6.67E11	0.	12.00E3	est. (18)
CH ₃ :CHCl [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CH ₂ :CCl [•]	+ C ₂ H ₅ Cl	3.33E11	0.	12.00E3	est. (18)
CH ₃ :CHCl [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ C ₂ H ₃ [•]	+ CH ₃ :CHCl ₂	2.67E11	0.	9.80E3	est. (16)

Métathèses de C₂H₃[•] :

C ₂ H ₃ [•]	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl [•]	+ C ₂ H ₄	8.85E11	0.	3.34E3	cal.
C ₂ H ₃ [•]	+ Cl ₂	→ Cl [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	5.24E12	0.	-0.50E3	b ₈
C ₂ H ₃ [•]	+ HCl	→ Cl [•]	+ C ₂ H ₄	1.26E12	0.	0.50E3	m
C ₂ H ₃ [•]	+ H ₂	→ H [•]	+ C ₂ H ₄	3.01E04	2.63	8.54E3	d ₁
C ₂ H ₃ [•]	+ CH ₄	→ CH ₃ [•]	+ C ₂ H ₄	1.44E00	4.02	5.47E3	d ₁
C ₂ H ₃ [•]	+ CH ₂ Cl ₂	→ CHCl ₂ [•]	+ C ₂ H ₄	8.85E11	0.	3.34E3	est. (21)
C ₂ H ₃ [•]	+ CH ₂ Cl ₂	→ CH ₂ Cl [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	1.00E13	0.	1.00E3	est. (22)
C ₂ H ₃ [•]	+ C ₂ H ₆	→ C ₂ H ₅ [•]	+ C ₂ H ₄	6.02E02	3.30	10.50E3	d ₁
C ₂ H ₃ [•]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [•]	+ C ₂ H ₄	6.02E02	3.30	10.50E3	est. (23)
C ₂ H ₃ [•]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ CH ₃ :CHCl [•]	+ C ₂ H ₄	8.85E11	0.	3.34E3	est. (24)
C ₂ H ₃ [•]	+ C ₂ H ₅ Cl	→ C ₂ H ₅ [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	1.00E13	0.	1.00E3	c ₃
C ₂ H ₃ [•]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ Cl:CHCl [•]	+ C ₂ H ₄	8.85E11	0.	3.34E3	est. (25)
C ₂ H ₃ [•]	+ CH ₂ Cl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	1.00E13	0.	1.00E3	est. (26)
C ₂ H ₃ [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CHCl [•] :CH [•]	+ C ₂ H ₄	1.35E00	3.5	10.86E3	est. (27)
C ₂ H ₃ [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CH ₂ :CCl [•]	+ C ₂ H ₄	0.84E00	3.5	9.67E3	est. (27)

Métathèses de CHCl[•]:CH[•] :

CHCl [•] :CH [•]	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	1.26E12	0.	2.88E3	cal.
CHCl [•] :CH [•]	+ Cl ₂	→ Cl [•]	+ CHCl [•] :CHCl	5.24E12	0.	-0.50E3	est. (28)
CHCl [•] :CH [•]	+ HCl	→ Cl [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	1.26E12	0.	0.50E3	est. (28)

Métathèses de CH₂:CCl[•] :

CH ₂ :CCl [•]	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	6.77E11	0.	5.32E3	cal.
CH ₂ :CCl [•]	+ Cl ₂	→ Cl [•]	+ CH ₂ :CCl ₂	2.51E12	0.	3.00E3	est. (29)
CH ₂ :CCl [•]	+ HCl	→ Cl [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	1.00E12	0.	4.00E3	w

Additions :

H [•]	+ C ₂ H ₄	→ C ₂ H ₅ [•]		1.00E13	0.	1.51E3	i ₃
H [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CH ₂ Cl:CH ₂ [•]		1.50E13	0.	5.80E3	b ₄
H [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	→ CH ₃ :CHCl [•]		2.00E13	0.	2.90E3	b ₄
CH ₃ [•]	+ C ₂ H ₄	= CH ₃ :CH ₂ :CH ₂ [•]		1.00E12	0.	2.00E3	a ₁
CH ₃ [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	= CH ₃ :CH ₂ :CHCl [•]		2.51E11	0.	9.80E3	e ₃
CH ₃ [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	= CH ₃ :CHCl:CH ₂ [•]		2.51E11	0.	9.80E3	est.
(30)							
CH ₂ Cl [•]	+ C ₂ H ₄	= CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₂ [•]		4.82E10	0.	6.96E3	est. (31)
CH ₂ Cl [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	= CH ₂ Cl:CH ₂ :CHCl [•]		2.51E11	0.	9.80E3	est. (32)
CH ₂ Cl [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	= CH ₂ Cl:CHCl:CH ₂ [•]		2.51E11	0.	9.80E3	est. (32)

Réactions de β-scission :

C ₂ H ₅ [•]	(+M)	→ C ₂ H ₄	+ H [•]	(+M)	3.55E13	0.	39.70E3	a ₅
					1.14E26	-2.61	37.00E3	a ₅
C ₂ H ₃ [•]	(+M)	→ C ₂ H ₂	+ H [•]	(+M)	1.58E14	0.	38.00E3	a ₅
					5.70E26	-2.61	36.00E3	a ₅
CH ₂ Cl:CHCl [•]		= C ₂ H ₃ Cl	+ Cl [•]		4.95E20	-2.35	20.00E3	c ₁
CH ₂ Cl:CH ₂ [•]		= C ₂ H ₄	+ Cl [•]		1.05E20	-2.36	22.00E3	c ₁
CH ₃ :CHCl [•]		→ C ₂ H ₃ Cl	+ H [•]		1.00E13	0.	41.00E3	c ₃
CH ₂ :CCl [•]		→ C ₂ HCl	+ H [•]		8.24E11	0.	35.50E3	b ₈
CHCl [•] :CH [•]		→ C ₂ H ₂	+ Cl [•]		1.00E14	0.	23.40E3	a ₅
CH ₃ :CH ₂ :CH ₂ [•]		= C ₃ H ₆	+ H [•]		6.31E13	0.	38.00E3	a ₁
CH ₃ :CH ₂ :CHCl [•]		= CHCl [•] :CH:CH ₃	+ H [•]		1.00E13	0.	41.00E3	est. (33)
CH ₃ :CHCl:CH ₂ [•]		= C ₃ H ₆	+ Cl [•]		1.05E20	-2.36	22.00E3	est. (34)
CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₂ [•]		= CH ₂ :CH:CH ₂ Cl	+ H [•]		3.55E13	0.	39.70E3	est. (35)
CH ₂ Cl:CH ₂ :CHCl [•]		= CHCl [•] :CH:CH ₂ Cl	+ H [•]		1.00E13	0.	41.00E3	est. (36)
CH ₂ Cl:CHCl:CH ₂ [•]		= CH ₂ :CH:CH ₂ Cl	+ Cl [•]		1.05E20	-2.36	22.00E3	est. (37)

Réaction d'addition suivie d'une β-scission :

H [•]	+ C ₂ H ₃ Cl	= Cl [•]	+ C ₂ H ₄	1.55E13	-0.02	5.84E3	b ₅
----------------	------------------------------------	-------------------	---------------------------------	---------	-------	--------	----------------

Métathèses de radicaux issus des précédentes additions :Métathèses de CH₃:CH₂:CH₂' :

CH ₃ :CH ₂ :CH ₂ '	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl'	+ C ₃ H ₈	4.82E11	0.	9.28E3	est. (38)
CH ₃ :CH ₂ :CH ₂ '	+ Cl ₂	→ Cl'	+ CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₃	7.59E12	0.	-0.30E3	est. (38)
CH ₃ :CH ₂ :CH ₂ '	+ HCl	→ Cl'	+ C ₃ H ₈	5.01E11	0.	2.56E3	est. (38)

Métathèses de CH₃:CH₂:CHCl' :

CH ₃ :CH ₂ :CHCl'	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl'	+ CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₃	1.39E12	0.	10.84E3	est. (33)
CH ₃ :CH ₂ :CHCl'	+ Cl ₂	→ Cl'	+ CHCl ₂ :CH ₂ :CH ₃	2.51E12	0.	1.00E3	est. (33)
CH ₃ :CH ₂ :CHCl'	+ HCl	→ Cl'	+ CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₃	3.16E11	0.	8.01E3	est. (33)

Métathèses de CH₃:CHCl:CH₂' :

CH ₃ :CHCl:CH ₂ '	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl'	+ CH ₃ :CHCl:CH ₃	1.46E12	0.	8.95E3	est. (34)
CH ₃ :CHCl:CH ₂ '	+ Cl ₂	→ Cl'	+ CH ₂ Cl:CHCl:CH ₃	2.51E12	0.	1.00E3	est. (34)
CH ₃ :CHCl:CH ₂ '	+ HCl	→ Cl'	+ CH ₃ :CHCl:CH ₃	8.63E12	0.	4.19E3	est. (34)

Métathèses de CH₂Cl:CH₂:CH₂' :

CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₂ '	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl'	+ CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₃	4.82E11	0.	9.28E3	est. (39)
CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₂ '	+ Cl ₂	→ Cl'	+ CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₂ Cl	7.59E12	0.	-0.30E3	est. (39)
CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₂ '	+ HCl	→ Cl'	+ CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₃	5.01E11	0.	2.56E3	est. (39)

Métathèses de CH₂Cl:CH₂:CHCl' :

CH ₂ Cl:CH ₂ :CHCl'	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl'	+ CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₂ Cl	1.39E12	0.	10.84E3	est. (36)
CH ₂ Cl:CH ₂ :CHCl'	+ Cl ₂	→ Cl'	+ CHCl ₂ :CH ₂ :CH ₂ Cl	2.51E12	0.	1.00E3	est. (36)
CH ₂ Cl:CH ₂ :CHCl'	+ HCl	→ Cl'	+ CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₂ Cl	3.16E11	0.	8.01E3	est. (36)

Métathèses de CH₂Cl:CHCl:CH₂' :

CH ₂ Cl:CHCl:CH ₂ '	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl'	+ CH ₂ Cl:CHCl:CH ₃	1.46E12	0.	8.95E3	est. (37)
CH ₂ Cl:CHCl:CH ₂ '	+ Cl ₂	→ Cl'	+ CH ₂ Cl:CHCl:CH ₂ Cl	2.51E12	0.	1.00E3	est. (37)
CH ₂ Cl:CHCl:CH ₂ '	+ HCl	→ Cl'	+ CH ₂ Cl:CHCl:CH ₃	8.63E12	0.	4.19E3	est. (37)

Terminaisons :

CH ₃ '	+ CHCl ₂ '	→ CH ₃ :CHCl ₂		3.00E12	0.	0.	b5*
CH ₃ '	+ CHCl ₂ '	→ C ₂ H ₃ Cl	+ HCl	5.60E12	0.	0.	b5*
CH ₃ '	+ CHCl ₂ '	→ CH ₃ :CHCl'	+ Cl'	2.20E12	0.	0.	b2*
CH ₂ Cl'	+ CHCl ₂ '	→ CH ₂ ::CCl ₂	+ HCl	7.00E11	0.	0.	b5*
CH ₂ Cl'	+ CHCl ₂ '	→ CHCl::CHCl	+ HCl	2.60E12	0.	0.	b5*
CH ₂ Cl'	+ CHCl ₂ '	→ CH ₂ Cl:CHCl ₂		6.20E11	0.	0.	b1*
CH ₂ Cl'	+ CHCl ₂ '	→ CH ₂ Cl:CHCl'	+ Cl'	8.40E11	0.	0.	b11*
CH ₂ Cl'	+ CHCl ₂ '	→ CHCl ₂ :CH ₂ '	+ Cl'	6.30E11	0.	0.	b11*
CHCl ₂ '	+ CHCl ₂ '	→ CHCl ₂ :CHCl ₂		1.00E11	0.	0.	b2*
CHCl ₂ '	+ CHCl ₂ '	→ C ₂ HCl ₃	+ HCl	3.30E11	0.	0.	b2*
CHCl ₂ '	+ CHCl ₂ '	→ CHCl ₂ :CHCl'	+ Cl'	1.75E13	0.	2.10E3	b11
CH ₃ '	+ C ₂ H ₅ '	→ C ₂ H ₄	+ CH ₄	7.94E11	0.	0.	g2
CH ₃ '	+ C ₂ H ₃ '	→ C ₂ H ₂	+ CH ₄	7.94E11	0.	0.	g2
CH ₃ '	+ C ₂ H ₅ '	→ C ₃ H ₈		4.90E14	-0.5	0.	d1
CH ₃ '	+ C ₂ H ₃ '	→ C ₃ H ₆		2.57E13	0.	0.	d1
CH ₃ '	+ CH ₂ Cl:CH ₂ '	→ CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₃		2.51E13	0.	0.	y
CH ₃ '	+ H ₂ Cl:CHCl'	→ CH ₂ Cl:CHCl:CH ₃		2.00E13	0.	0.	y
CH ₃ '	+ CH ₃ :CHCl'	→ CH ₃ :CHCl:CH ₃		2.51E13	0.	0.	y
CH ₂ Cl'	+ CH ₂ Cl:CH ₂ '	→ CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₂ Cl		7.94E12	0.	0.	y
CH ₂ Cl'	+ CH ₂ Cl:CHCl'	→ CH ₂ Cl:CHCl:CH ₂ Cl		5.00E12	0.	0.	y
CH ₂ Cl'	+ CH ₃ :CHCl'	→ CH ₂ Cl:CHCl:CH ₃		7.94E12	0.	0.	y
CH ₂ Cl'	+ C ₂ H ₅ '	→ CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₃		1.26E13	0.	0.	y
CH ₂ Cl'	+ C ₂ H ₃ '	→ CH ₂ ::CH:CH ₂ Cl		1.00E13	0.	0.	est.
CHCl ₂ '	+ CH ₂ Cl:CH ₂ '	→ CHCl ₂ :CH ₂ :CH ₂ Cl		6.31E12	0.	0.	y
CHCl ₂ '	+ CH ₂ Cl:CHCl'	→ CHCl ₂ :CHCl:CH ₂ Cl		3.98E12	0.	0.	y
CHCl ₂ '	+ CH ₃ :CHCl'	→ CHCl ₂ :CHCl:CH ₃		6.31E12	0.	0.	y
CHCl ₂ '	+ C ₂ H ₅ '	→ CHCl ₂ :CH ₂ :CH ₃		1.26E13	0.	0.	y

CHCl2 [*]	+ C2H3 [*]	→ CH2::CH:CHCl2		1.00E13	0.	0.	est.
C2H3 [*]	+ C2H3 [*]	→ C2H4	+ C2H2	9.64E11	0.	0.	dl
C2H3 [*]	+ C2H5 [*]	→ C2H2	+ C2H6	4.82E11	0.	0.	dl
C2H3 [*]	+ C2H5 [*]	→ C2H4	+ C2H4	4.82E11	0.	0.	dl
C2H5 [*]	+ C2H5 [*]	→ C2H4	+ C2H6	1.38E12	0.	0.	dl

Réactions moléculaires :

C2H5Cl	(+M)	→ C2H4	+ HCl	(+M)	1.44E13	0.	55.54E3 a5
					1.14E26	-1.91	54.49E3 a5
CH2Cl:CH2Cl		→ C2H4	+ Cl2		1.00E13	0.	72.00E3 b8
CH2Cl:CH2Cl	(+M)	→ C2H3Cl	+ HCl	(+M)	4.68E13	0.	56.82E3 a5
					1.69E28	-2.63	53.00E3 a5
C2H3Cl	(+M)	→ C2H2	+ HCl	(+M)	3.16E13	0.	69.43E3 a5
					1.14E26	-2.02	69.00E3 a5

Mécanisme tertiaire

Amorçages :

CHCl3		→ CHCl2 [*]	+ Cl [*]	2.51E27	-4.02	79.70E3 c5
CH3:CHCl2		→ CH3CHCl [*]	+ Cl [*]	3.17E42	-8.10	92.67E3 b2
CH2Cl:CHCl2		→ CH2Cl:CHCl [*]	+ Cl [*]	9.45E51	-11.62	82.80E3 b11
CH2Cl:CHCl2		→ CHCl2:CH2 [*]	+ Cl [*]	5.81E53	-12.05	88.10E3 b11
CHCl2:CHCl2		→ CHCl2:CHCl [*]	+ Cl [*]	2.20E15	0.	67.60E3 b10
CHCl:CHCl		→ CHCl:CH [*]	+ Cl [*]	1.16E14	0.	83.10E3 est. (40)
CH2::CCl2		→ CH2::CCl [*]	+ Cl [*]	1.39E14	0.	80.60E3 b10
C2HCl3		→ CHCl:CCl [*]	+ Cl [*]	3.20E14	0.	82.80E3 b10
C2HCl3		→ CCl2::CH [*]	+ Cl [*]	1.40E14	0.	82.60E3 b10

Additions :

H [*]	+ C2H2	→ C2H3 [*]		5.50E12	0.	2.41E3 i3
Cl [*]	+ C2H2	→ CHCl:CH [*]		5.19E21	-3.48	0. cl
CH3 [*]	+ C2H2	→ CH3:CH::CH [*]		2.00E12	0.	9.10E3 a2
CH2Cl [*]	+ C2H2	→ CH2Cl:CH::CH [*]		1.00E12	0.	8.00E3 a2

Isomérisation :

CH3:CH::CH [*]		→ C3H5 [*]		5.01E13	0.	37.00E3 a2
CH2Cl:CH::CH [*]		→ C3H4Cl [*]		5.01E13	0.	30.00E3 a2

Réactions de β-scission :

CH3:CH::CH [*]		→ P-C3H4	+ H [*]	3.98E12	0.	36.50E3 r
CH3:CH::CH [*]		→ C2H2	+ CH3 [*]	1.26E13	0.	33.40E3 r
CH2Cl:CH::CH [*]		→ C2H2	+ CH2Cl [*]	1.26E13	0.	33.40E3 est. (41)
CHCl2:CH2 [*]		→ C2H3Cl	+ Cl [*]	3.20E13	0.	26.03E3 l
CHCl2:CHCl [*]		→ CHCl:CHCl	+ Cl [*]	3.84E35	-7.7	23.31E3 x
CH3:CCl2 [*]		→ CH2::CCl2	+ H [*]	2.08E13	0.	40.90E3 b10
CH2Cl:CCl2 [*]		→ CH2::CCl2	+ Cl [*]	3.13E37	-8.13	27.05E3 b11
CHCl2:CCl2 [*]		→ C2HCl3	+ Cl [*]	2.51E13	0.	19.90E3 b10
CHCl:CCl [*]		→ C2HCl	+ Cl [*]	4.23E33	-7.10	29.95E3 b11
CCl2::CH [*]		→ C2HCl	+ Cl [*]	1.00E10	0.	14.40E3 b8

Métathèses de H^{*} :

H [*]	+ CHCl3	→ CHCl2 [*]	+ HCl	3.60E12	0.	6.20E3 b10
H [*]	+ CH3:CHCl2	→ CH3:CCl2 [*]	+ H2	1.25E13	0.	10.00E3 b7
H [*]	+ CH3:CHCl2	→ CH3:CHCl [*]	+ HCl	6.31E13	0.	8.40E3 b7
H [*]	+ CH3:CHCl2	→ CHCl2:CH2 [*]	+ H2	3.75E13	0.	10.00E3 b7
H [*]	+ CH2Cl:CHCl2	→ CH2Cl:CCl2 [*]	+ H2	1.25E13	0.	10.00E3 est. (42)

H [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CH ₂ Cl:CHCl [•]	+ HCl	6.31E13	0	8.40E3 est. (42)
H [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CHCl [•]	+ H ₂	5.00E13	0.	10.00E3 est. (43)
H [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CH ₂ [•]	+ HCl	6.31E13	0.	8.40E3 est. (43)
H [•]	+ CHCl ₂ :CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CCl ₂ [•]	+ H ₂	1.25E13	0	10.00E3 est. (44)
H [•]	+ CHCl ₂ :CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CHCl [•]	+ HCl	3.60E12	0	4.20E3 <i>b11</i>
H [•]	+ CH ₂ :CCl ₂	→ CH ₂ :CCl [•]	+ HCl	1.20E13	0.	5.50E3 <i>b8</i>
H [•]	+ CH ₂ :CCl ₂	→ CCl ₂ :CH [•]	+ H ₂	1.58E13	0.	6.00E3 <i>b8</i>
H [•]	+ CHCl:CHCl	→ CHCl:CH [•]	+ HCl	1.20E13	0.	6.00E3 <i>x</i>
H [•]	+ CHCl:CHCl	→ CHCl:CCl [•]	+ H ₂	1.00E14	0.	11.50E3 est. (45)
H [•]	+ C ₂ HCl ₃	→ CHCl:CCl [•]	+ HCl	1.20E13	0.	4.50E3 <i>x</i>
H [•]	+ C ₂ HCl ₃	→ CCl ₂ :CH [•]	+ HCl	1.00E13	0.	5.50E3 <i>x</i>
H [•]	+ C ₂ HCl	= C ₂ H [•]	+ HCl	1.00E13	0.	17.03E3 <i>b8</i>
H [•]	+ C ₃ H ₆	→ C ₃ H ₅ [•]	+ H ₂	1.73E05	2.5	2.49E3 <i>d2</i>

Métathèses de Cl[•] :

Cl [•]	+ CHCl ₃	→ CCl ₃ [•]	+ HCl	2.00E13	0.	2.74E3 <i>u</i>
Cl [•]	+ CH ₃ :CHCl ₂	→ CH ₃ :CCl ₂ [•]	+ HCl	2.80E07	2.	0.65E3 <i>c6</i>
Cl [•]	+ CH ₃ :CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CH ₂ [•]	+ HCl	2.20E07	2.	2.00E3 <i>c6</i>
Cl [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CH ₂ Cl:CCl ₂ [•]	+ HCl	8.00E07	2.	2.80E3 <i>c6</i>
Cl [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CHCl [•]	+ HCl	1.00E07	2.	2.51E3 <i>c6</i>
Cl [•]	+ CHCl ₂ :CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CCl ₂ [•]	+ HCl	2.70E07	2.	1.10E3 <i>c6</i>
Cl [•]	+ CH ₂ :CCl ₂	= CCl ₂ :CH [•]	+ HCl	2.00E13	0.	7.00E3 <i>x</i>
Cl [•]	+ CHCl:CHCl	= CHCl:CCl [•]	+ HCl	2.50E13	0.	7.00E3 <i>x</i>
Cl [•]	+ C ₂ HCl ₃	= C ₂ Cl ₃ [•]	+ HCl	1.70E13	0.	7.50E3 <i>b9</i>
Cl [•]	+ C ₃ H ₆	→ C ₃ H ₅ [•]	+ HCl	1.00E14	0.	1.00E3 <i>a2</i>

Métathèses de CH₃[•] :

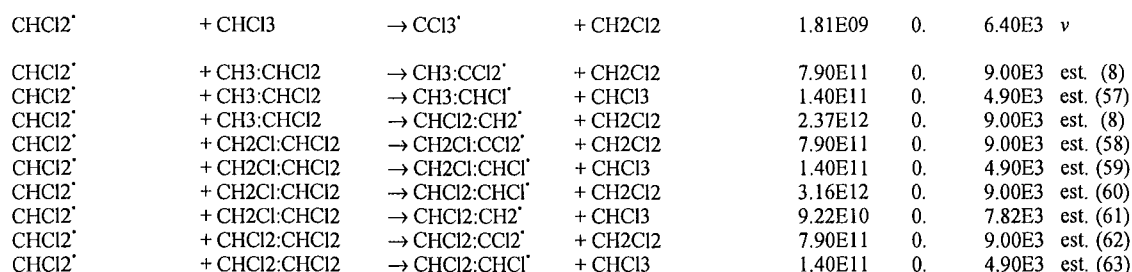
CH ₃ [•]	+ CHCl ₃	→ CHCl ₂ [•]	+ CH ₃ Cl	2.40E13	0.	13.00E3 <i>b11</i>
CH ₃ [•]	+ CHCl ₃	→ CCl ₃ [•]	+ CH ₄	3.16E11	0.	6.70E3 <i>e1</i>
CH ₃ [•]	+ CH ₃ :CHCl ₂	→ CH ₃ :CCl ₂ [•]	+ CH ₄	2.50E11	0.	8.50E3 <i>b7</i>
CH ₃ [•]	+ CH ₃ :CHCl ₂	→ CH ₃ :CHCl [•]	+ CH ₃ Cl	1.40E11	0.	4.90E3 est. (46)
CH ₃ [•]	+ CH ₃ :CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CH ₂ [•]	+ CH ₄	7.50E11	0.	8.50E3 <i>b7</i>
CH ₃ [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CH ₂ Cl:CCl ₂ [•]	+ CH ₄	2.50E11	0.	8.50E3 est. (42)
CH ₃ [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CH ₂ Cl:CHCl [•]	+ CH ₃ Cl	1.40E11	0.	4.90E3 est. (47)
CH ₃ [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CHCl [•]	+ CH ₄	1.00E12	0.	8.50E3 est. (43)
CH ₃ [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CH ₂ [•]	+ CH ₃ Cl	3.00E12	0.	8.00E3 est. (43)
CH ₃ [•]	+ CHCl ₂ :CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CCl ₂ [•]	+ CH ₄	2.50E11	0.	8.50E3 est. (44)
CH ₃ [•]	+ CHCl ₂ :CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CHCl [•]	+ CH ₃ Cl	1.40E11	0.	4.90E3 est. (48)
CH ₃ [•]	+ CH ₂ :CCl ₂	→ CH ₂ :CCl [•]	+ CH ₃ Cl	6.00E12	0.	10.30E3 <i>b8</i>
CH ₃ [•]	+ CH ₂ :CCl ₂	→ CCl ₂ :CH [•]	+ CH ₄	6.67E11	0.	11.00E3 est. (49)
CH ₃ [•]	+ CHCl:CHCl	→ CHCl:CH [•]	+ CH ₃ Cl	6.30E11	0.	23.00E3 <i>b11</i>
CH ₃ [•]	+ CHCl:CHCl	→ CHCl:CCl [•]	+ CH ₄	3.33E11	0.	11.00E3 est. (40)
CH ₃ [•]	+ C ₂ HCl ₃	→ CHCl:CCl [•]	+ CH ₃ Cl	6.00E12	0.	10.30E3 est. (50)
CH ₃ [•]	+ C ₂ HCl ₃	→ CCl ₂ :CH [•]	+ CH ₃ Cl	2.67E11	0.	9.80E3 est. (51)
CH ₃ [•]	+ C ₂ HCl ₃	→ C ₂ Cl ₃ [•]	+ CH ₄	3.33E11	0.	11.00E3 est. (51)
CH ₃ [•]	+ C ₃ H ₆	→ C ₃ H ₅ [•]	+ CH ₄	2.21E00	3.5	5.68E3 <i>d2</i>

Métathèses de CH₂Cl[•] :

CH ₂ Cl [•]	+ CHCl ₃	= CCl ₃ [•]	+ CH ₃ Cl	1.81E09	0.	6.40E3 est. (52)
CH ₂ Cl [•]	+ CH ₃ :CHCl ₂	→ CH ₃ :CCl ₂ [•]	+ CH ₃ Cl	7.90E11	0.	9.00E3 <i>b7</i>
CH ₂ Cl [•]	+ CH ₃ :CHCl ₂	→ CH ₃ :CHCl [•]	+ CH ₂ Cl ₂	1.40E11	0.	4.90E3 est. (53)
CH ₂ Cl [•]	+ CH ₃ :CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CH ₂ [•]	+ CH ₃ Cl	2.37E12	0.	9.00E3 <i>b7</i>
CH ₂ Cl [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CH ₂ Cl:CCl ₂ [•]	+ CH ₃ Cl	7.90E11	0.	9.00E3 est. (42)
CH ₂ Cl [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CH ₂ Cl:CHCl [•]	+ CH ₂ Cl ₂	1.40E11	0.	4.90E3 est. (54)
CH ₂ Cl [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CHCl [•]	+ CH ₃ Cl	3.16E12	0.	9.00E3 est. (43)
CH ₂ Cl [•]	+ CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CH ₂ [•]	+ CH ₂ Cl ₂	9.22E10	0.	7.82E3 est. (55)
CH ₂ Cl [•]	+ CHCl ₂ :CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CCl ₂ [•]	+ CH ₃ Cl	7.90E11	0.	9.00E3 est. (44)
CH ₂ Cl [•]	+ CHCl ₂ :CHCl ₂	→ CHCl ₂ :CHCl [•]	+ CH ₂ Cl ₂	1.40E11	0.	4.90E3 est. (56)

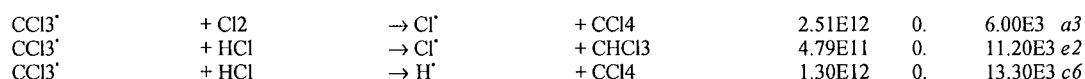


Métathèses de CHCl₂^{*} :

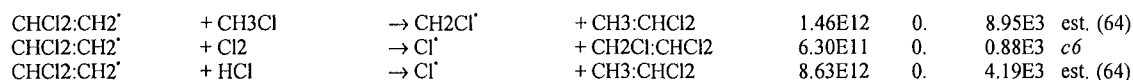


Métathèses de radicaux issus des précédentes métathèses (et amorçages) :

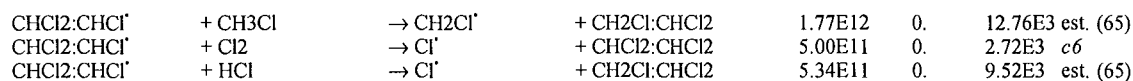
Métathèses de CCl₃^{*} :



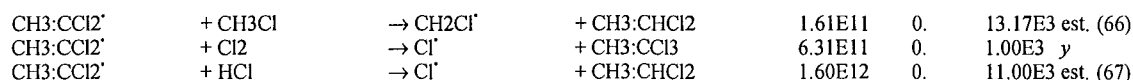
Métathèses de CHCl₂:CH₂^{*} :



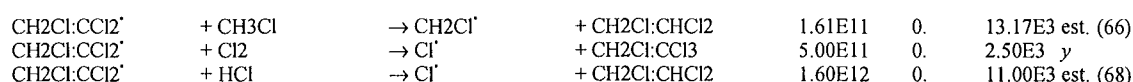
Métathèses de CHCl₂:CHCl^{*} :



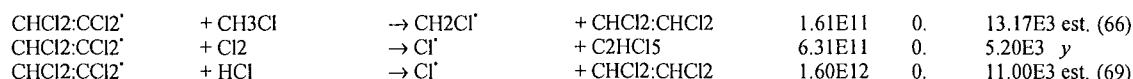
Métathèses de CH₃:CCl₂^{*} :



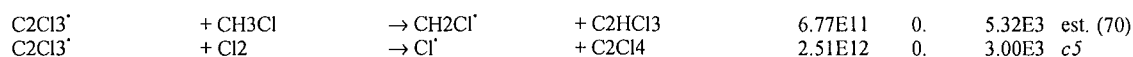
Métathèses de CH₂Cl-CCl₂^{*} :



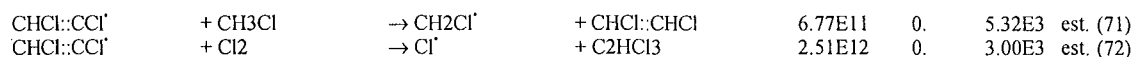
Métathèses de CHCl₂:CCl₂^{*} :



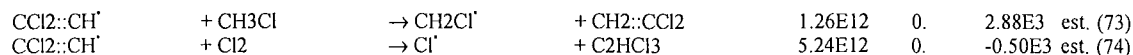
Métathèses de C₂Cl₃^{*} :



Métathèses de CHCl₂:CCl^{*} :



Métathèses de CCl₂:CH^{*} :



Métathèses de CH₃:CH::CH' :

CH ₃ :CH:CH'	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl'	+ C ₃ H ₆	8.85E11	0.	3.34E3	est. (75)
CH ₃ :CH::CH'	+ Cl ₂	→ Cl'	+ CHCl::CH:CH ₃	5.24E12	0.	-0.50E3	est. (75)
CH ₃ :CH::CH'	+ HCl	→ Cl'	+ C ₃ H ₆	2.00E12	0.	5.00E3	a2

Métathèses de CH₂Cl:CH::CH' :

CH ₂ Cl:CH::CH'	+ CH ₃ Cl	→ CH ₂ Cl'	+ CH ₂ ::CH:CH ₂ Cl	8.85E11	0.	3.34E3	est. (76)
CH ₂ Cl:CH::CH'	+ Cl ₂	→ Cl'	+ CHCl::CH:CH ₂ Cl	5.24E12	0.	-0.50E3	est. (76)
CH ₂ Cl:CH::CH'	+ HCl	→ Cl'	+ CH ₂ ::CH:CH ₂ Cl	2.00E12	0.	5.00E3	est. (77)

Terminaisons :

C ₃ H ₅ '	+ CH ₃ '	→ C ₄ H ₈		5.01E13	0.	0.	a2
C ₃ H ₅ '	+ CH ₂ Cl'	→ C ₄ H ₇ Cl ₁ -1*4		1.00E13	0.	0.	a2
C ₃ H ₄ Cl'	+ CH ₂ Cl'	→ C ₄ H ₆ Cl ₂ -1*3.4		1.00E13	0.	0.	a2
C ₃ H ₄ Cl'	+ CH ₂ Cl'	→ C ₄ H ₆ Cl ₂ -1*1.4		1.00E13	0.	0.	a2
CCl ₃ '	+ CH ₃ '	→ CH ₃ :CCl ₃		1.00E13	0.	0.	y
CCl ₃ '	+ CH ₃ '	→ CH ₂ ::CCl ₂	+ HCl	4.00E12	0.	0.	b11*
CCl ₃ '	+ CH ₂ Cl'	→ CH ₂ Cl:CCl ₃		8.00E10	0.	0.	b11*
CCl ₃ '	+ CH ₂ Cl'	→ C ₂ HCl ₃	+ HCl	1.50E12	0.	0.	b11*
CCl ₃ '	+ CHCl ₂ '	→ C ₂ HCl ₅		1.50E12	0.	0.	c5*
CCl ₃ '	+ CHCl ₂ '	→ C ₂ Cl ₄	+ HCl	4.60E11	0.	0.	c5*
CCl ₃ '	+ CCl ₃ '	→ C ₂ Cl ₆		7.20E11	0.	0.	c5*
CCl ₃ '	+ CCl ₃ '	→ C ₂ Cl ₄	+ Cl ₂	1.10E11	0.	0.	c5*

Réactions moléculaires :

CH ₂ ::CCl ₂	→ C ₂ HCl	+ HCl	1.45E14	0.	69.22E3	b1
CHCl::CHCl	→ C ₂ HCl	+ HCl	7.26E13	0.	69.10E3	b1
CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CH ₂ ::CCl ₂	+ HCl	3.80E13	0.	49.09E3	b3
CH ₂ Cl:CHCl ₂	→ CHCl::CHCl	+ HCl	1.36E30	-5.19	59.74E3	b11
CHCl ₂ :CHCl ₂	→ C ₂ HCl ₃	+ HCl	1.00E14	0.	56.00E3	b3
CH ₃ :CHCl ₂	→ C ₂ H ₃ Cl	+ HCl	2.80E13	0.	57.65E3	b2
C ₂ HCl ₃	→ C ₂ Cl ₂	+ HCl	3.55E13	0.	77.61E3	b3
CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₃	→ C ₃ H ₆	+ HCl	3.09E13	0.	54.40E3	p
CH ₂ Cl:CHCl:CH ₃	→ CH ₂ ::CH:CH ₂ Cl	+ HCl	3.00E13	0.	53.98E3	c6
CH ₂ Cl:CHCl:CH ₃	→ CHCl::CH:CH ₃	+ HCl	2.00E13	0.	53.19E3	c6
CH ₂ Cl:CHCl:CH ₃	→ CH ₂ ::CCl:CH ₃	+ HCl	6.30E12	0.	53.19E3	c6
CH ₃ :CHCl:CH ₃	→ C ₃ H ₆	+ HCl	3.60E13	0.	50.90E3	c6
CH ₂ Cl:CH ₂ :CH ₂ Cl	→ CH ₂ ::CH:CH ₂ Cl	+ HCl	1.44E13	0.	55.54E3	est. (78)
CH ₂ Cl:CHCl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ ::CCl:CH ₂ Cl	+ HCl	4.68E13	0.	56.82E3	est. (79)
CH ₂ Cl:CHCl:CH ₂ Cl	→ CHCl::CH:CH ₂ Cl	+ HCl	4.68E13	0.	56.82E3	est. (79)
CHCl ₂ :CH ₂ :CH ₃	→ CHCl::CH:CH ₃	+ HCl	3.20E13	0.	53.48E3	c6
CHCl ₂ :CH ₂ :CH ₂ Cl	→ CHCl::CH:CH ₂ Cl	+ HCl	2.80E13	0.	57.65E3	est. (80)
CHCl ₂ :CH ₂ :CH ₂ Cl	→ CH ₂ ::CH:CHCl ₂	+ HCl	1.44E13	0.	55.54E3	est. (81)
CHCl ₂ :CHCl:CH ₂ Cl	→ CHCl::CCl:CH ₂ Cl	+ HCl	1.36E30	-5.19	59.74E3	est. (82)
CHCl ₂ :CHCl:CH ₂ Cl	→ CCl ₂ ::CH:CH ₂ Cl	+ HCl	3.80E13	0.	49.09E3	est. (82)
CHCl ₂ :CHCl:CH ₂ Cl	→ CHCl::CH:CHCl ₂	+ HCl	4.68E13	0.	56.82E3	est. (83)
CHCl ₂ :CHCl:CH ₂ Cl	→ CH ₂ ::CCl:CHCl ₂	+ HCl	4.68E13	0.	56.82E3	est. (83)
CHCl ₂ :CHCl:CH ₃	→ CHCl::CCl:CH ₃	+ HCl	1.36E30	-5.19	59.74E3	est. (84)
CHCl ₂ :CHCl:CH ₃	→ CCl ₂ ::CH:CH ₃	+ HCl	3.80E13	0.	49.09E3	est. (84)
CHCl ₂ :CHCl:CH ₃	→ CH ₂ ::CH:CHCl ₂	+ HCl	1.44E13	0.	55.54E3	est. (85)
CHCl::CH:CH ₃	→ P-C ₃ H ₄	+ HCl	3.16E13	0.	69.43E3	est. (86)
CH ₂ ::CH:CH ₂ Cl	→ A-C ₃ H ₄	+ HCl	1.26E10	0.	46.00E3	s
CH ₂ ::CH:CHCl ₂	→ CHCl::C::CH ₂	+ HCl	1.26E10	0.	46.00E3	est. (87)
CHCl::CH:CH ₂ Cl	→ CH:::C:CH ₂ Cl	+ HCl	3.16E13	0.	69.43E3	est. (88)
CHCl::CH:CH ₂ Cl	→ CHCl::C::CH ₂	+ HCl	1.26E10	0.	46.00E3	est. (89)

Réactions d'addition suivies d'une β -scission :

H'	+ CH ₂ ::CCI ₂	= Cl'	+ C ₂ H ₃ Cl	7.21E12	0.	7.51E3	b5
H'	+ CHCl::CHCl	= Cl'	+ C ₂ H ₃ Cl	3.44E13	-0.03	5.89E3	k
H'	+ C ₂ HCl	= Cl'	+ C ₂ H ₂	2.00E13	0.	2.10E3	b8
H'	+ C ₂ HCl ₃	= Cl'	+ CHCl::CHCl	7.37E12	-0.01	9.22E3	b2
H'	+ C ₂ HCl ₃	= Cl'	+ CH ₂ ::CCI ₂	1.45E13	-0.01	5.83E3	b2
CH ₃ '	+ C ₂ H ₂	= H'	+ A-C ₃ H ₄	5.72E20	-2.36	31.50E3	g4
CH ₃ '	+ C ₂ H ₂	= H'	+ P-C ₃ H ₄	2.72E18	-1.97	20.20E3	g4

Mécanisme quaternaire

Réactions moléculaires :

CH ₃ :CCI ₃	→ CH ₂ ::CCI ₂	+ HCl	3.35E13	0.	51.20E3	b8
CH ₂ Cl:CCI ₃	→ C ₂ HCl ₃	+ HCl	1.00E14	0.	56.00E3	est. (90)
C ₂ HCl ₅	→ C ₂ Cl ₄	+ HCl	1.26E14	0.	59.70E3	a4
C ₂ Cl ₆	→ C ₂ Cl ₄	+ Cl ₂	5.01E13	0.	54.00E3	a3
CH ₂ ::Cl:CH ₃	→ A-C ₃ H ₄	+ HCl	1.26E10	0.	46.00E3	est. (91)
CH ₂ ::Cl:CH ₃	→ P-C ₃ H ₄	+ HCl	3.16E13	0.	69.43E3	est. (92)
CH ₂ ::Cl:CH ₂ Cl	→ CHCl::C::CH ₂	+ HCl	4.68E13	0.	56.82E3	est. (93)
CH ₂ ::Cl:CH ₂ Cl	→ CH:::C:CH ₂ Cl	+ HCl	3.16E13	0.	69.43E3	est. (94)

Formation des composés C₄ :

Voie chlorée :

C ₄ H ₆ Cl ₂ -1*3.4	→ CHCl::CH:CH::CH ₂	+ HCl	2.20E13	0.	48.50E3	a5
C ₄ H ₆ Cl ₂ -1*1.4	→ CHCl::CH:CH::CH ₂	+ HCl	4.47E13	0.	55.00E3	a5
CHCl::CH:CH::CH ₂	→ C ₄ H ₄	+ HCl	3.16E13	0.	69.43E3	est. (95)
C ₄ H ₇ Cl ₁ -1*4	→ C ₄ H ₆	+ HCl	4.47E13	0.	55.00E3	a5

Voie non chlorée :

Amorçages :

C ₂ H ₂	+ C ₂ H ₂	= nC ₄ H ₃ '	+ H'	1.00E12	0.	66.00E3	t
C ₂ H ₂	+ C ₂ H ₂	= iC ₄ H ₃ '	+ H'	2.00E12	0.	64.00E3	t

Dismutation :

A-C ₃ H ₄	+ A-C ₃ H ₄	= C ₂ H ₄	+ C ₄ H ₄	1.00E15	0.	48.00E3	f1
---------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------	---------------------------------	---------	----	---------	----

Métathèses :

H'	+ C ₂ H ₂	= C ₂ H'	+ H ₂	6.00E13	0.	23.66E3	i3
H'	+ C ₄ H ₄	→ nC ₄ H ₃ '	+ H ₂	8.00E13	0.	14.50E3	q
H'	+ C ₄ H ₄	→ iC ₄ H ₃ '	+ H ₂	3.10E14	0.	14.50E3	q
H'	+ C ₄ H ₆	= nC ₄ H ₅ '	+ H ₂	1.30E06	2.53	12.20E3	g4
H'	+ C ₄ H ₆	= iC ₄ H ₅ '	+ H ₂	6.60E05	2.53	9.20E3	g4
H'	+ C ₄ H ₈	= C ₄ H ₇ '	+ H ₂	3.20E14	0.	8.00E3	aa
Cl'	+ C ₂ H ₂	= C ₂ H'	+ HCl	1.58E14	0.	16.90E3	a1
Cl'	+ C ₄ H ₄	= nC ₄ H ₃ '	+ HCl	1.00E14	0.	1.00E3	a1
Cl'	+ C ₄ H ₄	= iC ₄ H ₃ '	+ HCl	1.00E14	0.	1.00E3	a1
CH ₃ '	+ C ₂ H ₂	= C ₂ H'	+ CH ₄	1.81E11	0.	17.30E3	d1
CH ₃ '	+ C ₄ H ₆	= nC ₄ H ₅ '	+ CH ₄	7.00E13	0.	18.50E3	h3
CH ₃ '	+ C ₄ H ₆	= iC ₄ H ₅ '	+ CH ₄	7.00E13	0.	15.50E3	est. (96)
CH ₃ '	+ C ₄ H ₈	= C ₄ H ₇ '	+ CH ₄	5.00E12	0.	11.90E3	aa
C ₂ H ₃ '	+ C ₄ H ₂	= C ₂ H'	+ C ₄ H ₄	1.00E13	0.	0.	g3
C ₂ H ₃ '	+ C ₄ H ₄	= C ₂ H'	+ C ₄ H ₆	1.00E13	0.	0.	g3
C ₂ H ₃ '	+ C ₄ H ₄	→ nC ₄ H ₃ '	+ C ₂ H ₄	5.00E11	0.	16.3E3	q
C ₂ H ₃ '	+ C ₄ H ₄	→ iC ₄ H ₃ '	+ C ₂ H ₄	5.00E11	0.	16.3E3	q
C ₂ H ₃ '	+ C ₄ H ₆	= nC ₄ H ₅ '	+ C ₂ H ₄	5.00E14	0.	22.8E3	f2
C ₂ H ₃ '	+ C ₄ H ₆	= iC ₄ H ₅ '	+ C ₂ H ₄	5.00E14	0.	19.8E3	est. (96)
C ₂ H ₃ '	+ C ₄ H ₈	= C ₄ H ₇ '	+ C ₂ H ₄	4.00E12	0.	7.8E3	aa
C ₂ H'	+ C ₂ H ₄	= C ₂ H ₃ '	+ C ₂ H ₂	2.00E13	0.	0.	g3

C2H [•]	+ C4H4	= nC4H3 [•]	+ C2H2	4.00E13	0.	0.	<i>gl</i>
C2H [•]	+ C4H4	→ iC4H3 [•]	+ C2H2	4.00E13	0.	0.	<i>q</i>
nC4H3 [•]	+ H2	→ H [•]	+ C4H4	2.80E12	0.	11.20E3	<i>q</i>
iC4H3 [•]	+ H2	→ H [•]	+ C4H4	4.20E12	0.	21.90E3	<i>q</i>
iC4H3 [•]	+ C2H2	→ C2H [•]	+ C4H4	3.00E13	0.	27.90E3	<i>q</i>
nC4H3 [•]	+ C2H4	→ C2H3 [•]	+ C4H4	3.50E11	0.	13.40E3	<i>q</i>
iC4H3 [•]	+ C2H4	→ C2H3 [•]	+ C4H4	1.30E11	0.	24.10E3	<i>q</i>
nC4H5 [•]	+ HCl	= Cl [•]	+ C4H6	7.94E12	0.	1.00E3	<i>al</i>
iC4H5 [•]	+ HCl	= Cl [•]	+ C4H6	7.94E12	0.	1.00E3	<i>al</i>

Isomérisations :

iC4H3 [•]		= nC4H3 [•]		1.50E13	0.	67.80E3	<i>t</i>
iC4H5 [•]		= nC4H5 [•]		1.50E13	0.	67.80E3	<i>t</i>
nC4H3 [•]	+ H [•]	= iC4H3 [•]	+ H [•]	2.50E20	-1.67	10.80E3	<i>gd</i>
nC4H5 [•]	+ H [•]	= iC4H5 [•]	+ H [•]	3.10E26	-3.35	17.40E3	<i>gd</i>

Additions :

H [•]	+ C4H2	→ nC4H3 [•]		1.10E42	-8.72	15.30E3	<i>gd</i>
H [•]	+ C4H2	→ iC4H3 [•]		1.10E30	-4.92	10.80E3	<i>gd</i>
H [•]	+ C4H4	→ nC4H5 [•]		1.30E51	-11.92	16.50E3	<i>gd</i>
H [•]	+ C4H4	→ iC4H5 [•]		4.90E51	-11.92	17.70E3	<i>gd</i>
C2H [•]	+ C2H2	= nC4H3 [•]		4.50E37	-7.68	7.10E3	<i>gd</i>
C2H [•]	+ C2H2	= iC4H3 [•]		2.60E44	-9.47	14.65E3	<i>gd</i>
C2H3 [•]	+ C2H2	→ nC4H5 [•]		9.30E38	-8.76	12.00E3	<i>gd</i>
C2H3 [•]	+ C2H2	= iC4H5 [•]		1.60E46	-10.98	18.60E3	<i>gd</i>
C2H3 [•]	+ C2H4	= C4H7 [•]		2.00E11	0.	2.00E3	<i>al</i>
C2H2	+ C2H2	→ C4H2	+ H2	1.50E13	0.	42.70E3	<i>hl</i>

Additions suivies d'une β-scission :

C2H3 [•]	+ C2H2	= H [•]	+ C4H4	1.58E13	0.	25.10E3	<i>gl</i>
C2H3 [•]	+ C2H4	= H [•]	+ C4H6	5.00E11	0.	7.30E3	<i>dl</i>
C2H [•]	+ C2H2	= H [•]	+ C4H2	4.00E13	0.	0.	<i>gl</i>
C2H [•]	+ C2H4	= H [•]	+ C4H4	6.00E11	0.	3.82E3	<i>g3</i>

Réactions de β-scissions :

nC4H3 [•]	(+ M)	→ H [•]	+ C4H2	(+ M)	1.00E14	0.	36.00E3	<i>z</i>
					1.00E14	0.	30.00E3	<i>z</i>
iC4H3 [•]	(+ M)	→ H [•]	+ C4H2	(+ M)	1.00E14	0.	55.00E3	<i>z</i>
					2.00E15	0.	48.00E3	<i>z</i>
nC4H5 [•]	(+M)	→ H [•]	+ C4H4	(+M)	1.00E14	0.	37.00E3	<i>z</i>
					1.00E14	0.	30.00E3	<i>z</i>
iC4H5 [•]	(+M)	→ H [•]	+ C4H4	(+M)	1.00E14	0.	50.00E3	<i>z</i>
					2.00E15	0.	42.00E3	<i>z</i>
nC4H5 [•]		→ C2H3 [•]	+ C2H2		1.00E14	0.	43.90E3	<i>f2</i>
C4H7 [•]		= H [•]	+ C4H6		3.16E13	0.	34.80E3	<i>al</i>

Terminaisons :

C2H [•]	+ C2H [•]	= C4H2		8.30E21	-3.	0.	<i>hl</i>
C2H [•]	+ C2H3 [•]	= C2H2	+ C2H2	2.00E13	0.	0.	<i>h2</i>
C2H [•]	+ C2H3 [•]	= nC4H3 [•]	+ H [•]	1.80E13	0.	0.	<i>dl</i>
C2H [•]	+ C2H3 [•]	= C4H4		1.00E14	0.	0.	<i>n</i>
C2H3 [•]	+ C2H3 [•]	= C4H6		9.80E14	-0.50.	0.	<i>f2</i>
C2H3 [•]	+ C2H3 [•]	= nC4H5 [•]	+ H [•]	2.00E11	0.	0.	<i>gd*</i>
C2H3 [•]	+ C2H3 [•]	= iC4H5 [•]	+ H [•]	1.00E12	0.	0.	<i>gd*</i>
C2H3 [•]	+ C2H5 [•]	= C4H8		1.50E13	0.	0.	<i>dl</i>

* : ces constantes de terminaison étaient présentées par leurs auteurs sous l'expression mathématique d'Arrhenius modifiée. Variant très peu avec la température, nous leur avons redonné une expression plus classique ne comportant que le terme pré-exponentiel calculé en utilisant la valeur moyenne de la constante sur le domaine de température [600 °C, 1100 °C].

II. Références bibliographiques

- a1 : Weissman M. and Benson S.W., *Pyrolysis of Methyl Chloride, a Pathway in the Chlorine-Catalyzed Polymerisation of Methane*, Int. J. Chem. Kinet., **16**, n° 4, 307-333 (1984).
- a2 : Weissman M. and Benson S.W., *Mechanism of Soot Initiation in Methane Systems*, Prog. Energy Combust. Sci., **15**, n° 4, 273-285 (1989).
- a3 : Weissman M. and Benson S.W., *Mechanism of Pyrolysis of C₂Cl₆*, Int. J. Chem. Kinet., **12**, n° 6, 403-415 (1980).
- a4 : Benson S.W. and Weissman M., *Mechanism of the Pyrolysis of C₂HCl₅, Molecular and Radical Steps*, Int. J. Chem. Kinet., **14**, n° 12, 1287-1304 (1982).
- a5 : Mitchell T.J., Benson S.W. and Karra S.B., *Kinetic Model for Formation of Aromatics in the High Temperature Chlorination of Methane*, Combust. Sci. and Tech., **107**, n° 4 à n° 6, 223-260 (1995).
- b1 : Ho W. and Bozzelli J.W., *Validation of a Mechanism for Use in Modeling CH₂Cl₂ and/or CH₃Cl Combustion and Pyrolysis*, 24th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, 743-748 (1992).
- b2 : Ho W., Barat R.B. and Bozzelli J.W., *Thermal Reactions of CH₂Cl₂ in H₂/O₂ Mixtures : Implications for Chlorine Inhibition of CO Conversion to CO₂*, Combustion and Flame, **88**, n° 3 et n° 4, 265-295 (1992).
- b3 : Tavakoli J., Chiang H.M. and Bozzelli J.W., *Thermal Reactions of Methylene Chloride in Methane/Argon Mixtures*, Combust. Sci. and Tech., **101**, n° 1 à n° 6, 135-152 (1994).
- b4 : Barat R.B. and Bozzelli J.W., *Kinetic and Product Distribution Analysis of the Reaction of Atomic Hydrogen with Vinyl Chloride*, J. Phys. Chem., **96**, n° 6, 2494-2501 (1992).
- b5 : Ho W., Yu Q. and Bozzelli J.W., *Kinetic Study on Pyrolysis and Oxidation of CH₃Cl in Ar/H₂/O₂ Mixtures*, Combust. Sci. and Tech., **85**, n° 1 à n° 6, 23-63 (1992).
- b6 : Koshland C.P., Fischer E.M. and Lucas D., *Thermal Destruction of some Chlorinated C₁ and C₂ Hydrocarbons*, Combust. Sci. and Tech., **82**, n° 1 à n° 6, 49-65 (1992).
- b7 : Fisher E.M., Koshland C.P., Hall M.J., Sawyer R.F. and Lucas D., *Experimental and Numerical Study of the Thermal Destruction of C₂H₅Cl*, 23th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, 895-901 (1990).

- b8 : Thomson M.J., Lucas D., Koshland C.P., Sawyer R.F., Wu Y. and Bozzelli J.W., *An Experimental and Numerical Study of the High-Temperature Oxidation of 1,1,1-C₂H₃Cl₃*, *Combustion and Flame*, **98**, n° 1 et n° 2, 155-169 (1994).
- b9 : Ho W., Booty M.R., Magee R.S. and Bozzelli J.W., *Analysis and Optimisation of Chlorocarbon Incineration through Use of a Detailed Reaction Mechanism*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, n° 12, 4185-4192 (1995).
- b10 : Won Y.S. and Bozzelli J.W., *Chloroform Pyrolysis : Experiment and Detailed Reaction Model*, *Combust. Sci. and Tech.*, **85**, n° 1 à n° 6, 345-373 (1992).
- b11 : Wu Y.P. and Won Y.S., *Pyrolysis of Chloromethanes*, *Combustion and Flame*, **122**, n° 3, 312-326 (2000).
- c1 : Karra S.B. and Senkan S.M., *A Detailed Chemical Kinetic Mechanism for the Oxidative Pyrolysis of CH₃Cl*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, n° 7, 1163-1168 (1988).
- c2 : Seetula J.A., Gutman D., Lightfoot P.D., Rayes M.T. and Senkan S.M., *Kinetics of the Reactions of Partially Halogenated Methyl Radicals (CH₂Cl[•], CH₂Br[•], CH₂I[•] and CHCl_{2[•]}*) with Molecular Chlorine, *J. Phys. Chem.*, **95**, n° 26, 10688-10693 (1991).
- c3 : Senkan S.M., Yildirim R. and Gutman D., *Detailed Chemical Kinetic Modeling of the Pyrolysis and Oxidative Pyrolysis of C₂H₃Cl*, 24th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, 749-756 (1992).
- c4 : Timonen R.S. and Gutman D., *Kinetics of the Reaction of Methyl, Ethyl, Isopropyl and Tert-butyl Radicals with Molecular Chlorine*, *J. Phys. Chem.*, **90**, n° 13, 2987-2991 (1986).
- c5 : Chang W.D. and Senkan S.M., *Detailed Chemical Kinetic Modeling of Fuel-Rich C₂HCl₃/O₂/Ar Flames*, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, n° 4, 442-450 (1989).
- c6 : Senkan S.M., *Survey of Rate Coefficients in the C-H-Cl-O System*, in *Gas-Phase Combustion Chemistry*, Gardiner W.C.Jr Ed, Springer Verlag: New York (2000).
- d1 : Tsang W. and Hampson R.F., *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I: Methane and Related Compounds*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15**, n° 3 (1986).
- d2 : Tsang W., *Chemical Kinetic DataBase for Combustion Chemistry. Part 5 : Propene*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **20**, n° 2, 221-273 (1991).

d3 : Tsang W., *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 2 : Methanol*, J. Phys. Chem. Ref. Data, **16**, n° 3, 471-508 (1987).

e1 : Macken K.V. and Sidebottom H.W., *The Reactions of Methyl Radicals with Chloromethanes*, Int. J. Chem. Kinet., **11**, n° 5, 511-527 (1979).

e2 : Matheson I.A., Sidebottom H.W. and Tedder J.M., *The Reaction of Trichloromethyl Radicals with Hydrogen Chloride and a New Estimation of the Rate of Combination of Trichloromethyl Radicals*, Int. J. Chem. Kinet., **6**, n° 4, 493-506 (1974).

e3 : Tedder J.M., Walton J.C. and Winton K.D.R., *Free Radical Addition to Olefins. Part 9 : Addition of Methyl Radicals to Fluoro-Ethylenes*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, **68**, n° 1, 160-166 (1972).

f1 : Hidaka Y., Nakamura T., Miyauchi A., Shiraishi T. and Kawano H., *Thermal Decomposition of Propyne and Allene in Shock Waves*, Int. J. Chem. Kinet., **21**, n° 8, 643-666 (1989).

f2 : Hidaka Y., Higashihara T., Ninomiya N., Masaoka H., Nakamura T. and Kawano H., *Shock Tube and Modelling Study of 1,3-Butadiene Pyrolysis*, Int. J. Chem. Kinet., **28**, n° 2, 137-151 (1996).

g1 : Tanzawa T. and Gardiner W.C. Jr., *Reaction Mechanism of the Homogeneous Thermal Decomposition of Acetylene*, J. Phys. Chem., **84**, n° 3, 236-239 (1980).

g2 : Hunter T.B., Wang H., Litzinger T.A. and Frenklach M., *The Oxidation of Methane at Elevated Pressures : Experiments and Modeling*, Combustion and Flame, **97**, n° 2, 201-224 (1994).

g3 : Frenklach M., Clary D.W., Gardiner W.C. Jr. and Stein S.E., *Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene*, 20th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, 887-901 (1984).

g4 : Wang H. and Frenklach M., *A Detailed Kinetic Modeling Study of Aromatics Formation in Laminar Premixed Acetylene and Ethylene Flames*, Combustion and Flame, **110**, n° 1 et n° 2, 173-221 (1997).

h1 : Kiefer J.H., Sidhu S.S., Kern R.D., Xie K., Chen H. and Harding L.B., *The Homogeneous Pyrolysis of Acetylene II : The High Temperature Radical Chain Mechanism*, Combust. Sci. Tech., **82**, n° 1 à n° 6, 101-130 (1992).

h2 : Kiefer J.H. and Von Drasek W.A., *The Mechanism of the Homogeneous Pyrolysis of Acetylene*, Int. J. Chem. Kinet., **22**, n° 7, 747-786 (1990).

h3 : Kern R.D., Singh H.J. and Wu C.H., *Thermal Decomposition of 1,2 Butadiene*, Int. J. Chem. Kinet., **20**, n° 9, 731-747 (1988).

i1 : Baulch D.L., Duxbury J., Grant S.J. and Montague D.C., *Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, volume 4, Homogeneous gas phase reactions of halogen- and cyanide- containing species*, J. Phys. Chem., **10**, Suppl. 1 (1981).

i2 : Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Franck P., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W. and Warnatz J., *Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling*, J. Phys. Chem. Data, **21**, n° 3, 411-429 (1992).

i3 : Warnatz J., *Rate Coefficients in the C/H/O System*, « Combustion Chemistry », ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, N.Y., 197-360 (1984).

j1 : Lee K.Y. and Puri I.K., *A Reduced Kinetic Mechanism for Premixed CH₃Cl / CH₄ / Air Flames*, Combustion and Flame, **92**, n° 4, 440-455 (1993).

j2 : Lee K.Y., Yang M.H. and Puri I.K., *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**, n° 4, 419-439 (1993).

k : Roesler J.F., Yetter R.A. and Dryer F.L., *Perturbation of Moist CO Oxydation by Trace Quantities of CH₃Cl*, Combust. Sci. and Tech., **101**, n° 1 à n° 6, 199-229 (1994).

l : Jiang Z., Taylor P.H. and Dellinger B., *Laser Photolysis/Laser-Induced Fluorescence Studies of the Reaction of OH[•] with 1,1-dichloroethane over an Extended Temperature Range*, J. Phys. Chem., **96**, n° 22, 8964-8966 (1992).

m : Manion J.A and Louw R., *Gas Phase Hydrogenolysis of Chloroethene: Rates, Products, and Computer Modelling*, J. Chem. Soc. Perkin Trans., **2**, 1547-1555 (1988).

n : Duran R.P., Amorebiata V.T. and Colussi A.J., *Is the Homogeneous Thermal Dimerization of Acetylene a Free-Radical Chain Reaction ? Kinetic and Thermochemical Analysis*, J. Phys. Chem., **92**, n° 3, 636-640 (1988).

o : Hung S.L. and Pfefferle L.D., *A Flow Tube Kinetics Study of Methyl Chloride Oxidation*, Combust. Sci. and Tech., **87**, n° 1 à n° 6, 91-107 (1992).

p : Evans P.J., Ichimura T. and Tschuikow-Roux E., *A Comparison of two Single-Pulse Shock-tube techniques : the Thermal Decomposition of Ethyl Chloride and n-Propyl Chloride*, Int. J. Chem. Kinet., **10**, n° 8, 855-869 (1978).

q : Colket M.B., *The Pyrolysis of Acetylene and Vinylacetylene in a Single-Pulse Shock Tube*, 21th Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute, 851-864 (1986).

r : Dean A.M., *Predictions of Pressure and Temperature Effects upon Radical Addition and Recombination Reactions*, J. Phys. Chem., **89**, n° 21, 4600-4608 (1985).

s : Goodall A.M. and Howlett K.E., *The Pyrolysis of Chloroalkenes. Part 1 : Allyl Chloride*, J. Chem. Soc., 2596-2599 (1954).

t : Leung K.M. and Linstedt R.P., *Detailed Kinetic Modeling of C₁-C₃ Alkane Diffusion Flames*, Combustion and Flame, 102, n° 1 et n° 2, 129-160 (1995).

u : Clyne M.A.A. and Walker R.F., *Absolute Rate Constants for Elementary Reactions in the Chlorination of CH₄, CD₄, CH₃Cl, CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₃ and CBrCl₃*, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1, **69**, n° 9, 1547-1567 (1973).

v : Firestone R.F. and Dickey L.C., *Radiolysis of Chloroform Vapor. Effects of Phase on the Arrhenius Parameters of the Hydrogen Atom Abstraction Reaction of Dichloromethyl Radicals with Chloroform*, J. Phys. Chem., **74**, n° 25, 4310-4313 (1970).

w : Schneider M. and Wolfrum J., *Mechanisms of By-Product Formation in the Dehydrochlorination of 1,2-Dichloroethane*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **90**, 1058-1062 (1986).

x : Fadli A., *Etude Cinétique des processus d'oxydation thermique du 1,3-C₄Cl₆, CH₂Cl₂, C₆H₅Cl : Expériences et Modélisation*, Thèse de l'université de Lille I (1998).

y : Kurtz B.E., *Homogeneous Kinetics of CH₃Cl Chlorination*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **11**, n° 3, 332-338 (1972).

z : Miller J.A. and Melius C.F., *Kinetics and Thermodynamic Issues in the Formation of Aromatics Compounds in Flames of Aliphatic Fuels*, Combustion and Flame, **91**, n° 1, 21-39 (1992).

aa : Dente M.E. and Ranzi E.M., *Mathematical Modelling of Hydrocarbon Pyrolysis Reactions*, in *Pyrolysis : Theory and Industrial Practice* ; Edited by Albright L.F., Crynes B.L. and Corcoran W.H., 133-175 (1983).

ab : Duncan W.T. and Truong T.N., *Thermal and Vibrational-State selected rates of the CH₄ + Cl* = CH₃* + HCl Reaction*, J. Chem. Phys., **103**, n° 22, 9642-9652 (1995).

III. Analogies cinétiques

(1) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ a été remplacé par le radical CH_3^\bullet .

(2) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule CH_3Cl .

(3) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2\text{Cl}$ a été remplacé par la molécule CH_3Cl .

(4) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ a été remplacé par le radical CH_3^\bullet .

(5) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2^\bullet$ a été remplacé par le radical CH_3^\bullet .

(6) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$.

(7) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical CHCl_2^\bullet a été remplacé par le radical CH_3^\bullet .

(8) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical CHCl_2^\bullet a été remplacé par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$.

(9) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical CHCl_2^\bullet a été remplacé par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et la molécule $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ par la molécule CH_3Cl .

(10) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical CHCl_2^\bullet a été remplacé par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2\text{Cl}$ par la molécule CH_3Cl .

(11) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacé par le radical CH_3^\bullet .

(12) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et la molécule CH_2Cl_2 par la molécule CH_3Cl .

(13) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$.

(14) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et la molécule $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ par la molécule CH_3Cl .

(15) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2\text{Cl}$ par la molécule CH_3Cl .

(16) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_3:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacée par le radical CH_3^\bullet .

(17) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_3:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et la molécule CH_2Cl_2 par la molécule CH_3Cl .

(18) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_3:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$.

(19) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_3:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et la molécule $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ par la molécule CH_3Cl .

(20) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_3:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ et la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2\text{Cl}$ par la molécule CH_3Cl .

(21) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule CH_2Cl_2 a été remplacée par la molécule CH_3Cl (abstraction d'un atome d'hydrogène).

(22) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule CH_2Cl_2 a été remplacée par la molécule $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (abstraction d'un atome de chlore).

(23) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule C_2H_6 (abstraction d'un atome d'hydrogène).

(24) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule CH_3Cl (abstraction d'un atome d'hydrogène).

(25) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule CH_3Cl (abstraction d'un atome d'hydrogène).

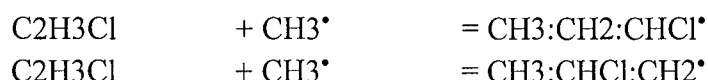
(26) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (abstraction d'un atome de chlore).

(27) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où la molécule $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ($\text{Cl}:\text{CH}::\text{CH}_2$) a été remplacée par la molécule C_3H_6 ($\text{CH}_3:\text{CH}::\text{CH}_2$) (constantes données par Tsang, référence *d2*).

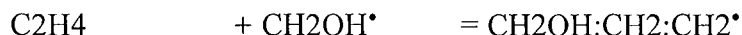
(28) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CHCl}::\text{CH}^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{CH}_2::\text{CH}^\bullet$ ($\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$).

(29) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_2::\text{CCl}^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{C}_2\text{Cl}_3^\bullet$.

(30) : on suppose que les paramètres cinétiques sont les mêmes pour les additions suivantes :

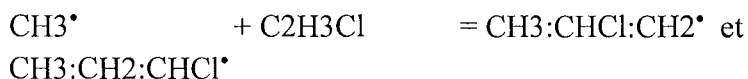


(31) : les paramètres cinétiques sont en première estimation ceux de la réaction :



le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ étant assimilé par analogie au radical $\text{CH}_2\text{OH}^\bullet$ (Tsang 1987, référence *d3*).

(32) : les paramètres cinétiques sont en première estimation ceux de l'addition :



le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ étant assimilé au radical CH_3^\bullet . De plus, on suppose que les deux radicaux C_3^\bullet sont formés en égale quantité.

(33) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_3:\text{CH}_2:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{CH}_3:\text{CHCl}^\bullet$.

(34) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_3:\text{CHCl}:\text{CH}_2^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2^\bullet$.

(35) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2:\text{CH}_2^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CH}_3:\text{CH}_2^\bullet$ (k_∞).

(36) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{CH}_3:\text{CHCl}^\bullet$.

(37) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}:\text{CH}_2^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2^\bullet$.

(38) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_3:\text{CH}_2:\text{CH}_2^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$.

(39) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2:\text{CH}_2^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$.

(40) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}::\text{CHCl}$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2::\text{CHCl}$ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$).

(41) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}::\text{CH}^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{CH}_3:\text{CH}::\text{CH}^\bullet$.

(42) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_3:\text{CHCl}_2$.

(43) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2\text{Cl}$.

(44) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}_2:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_3:\text{CHCl}_2$.

(45) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}::\text{CHCl}$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2::\text{CHCl}$ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$).

(46) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_3:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule CH_2Cl_2 .

(47) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule CH_2Cl_2 .

(48) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}_2:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule CH_2Cl_2 .

(49) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2::\text{CCl}_2$ a été remplacée par la molécule $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$.

(50) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule C_2HCl_3 ($\text{CHCl}::\text{CCl}_2$) a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2::\text{CCl}_2$.

(51) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où la molécule C_2HCl_3 ($\text{CCl}_2::\text{CHCl}$) a été remplacée par la molécule $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ($\text{CH}_2::\text{CHCl}$).

(52) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ a été remplacé par le radical CHCl_2^\bullet .

(53) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_3:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule CH_2Cl_2 et le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ par le radical CH_3^\bullet .

(54) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule CH_2Cl_2 et le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ par le radical CH_3^\bullet .

(55) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule CH_3Cl .

(56) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}_2:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule CH_2Cl_2 et le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$ par le radical CH_3^\bullet .

(57) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_3:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule CH_2Cl_2 et le radical CHCl_2^\bullet par le radical CH_3^\bullet .

(58) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_3:\text{CHCl}_2$ et le radical CHCl_2^\bullet par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$.

(59) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule CH_2Cl_2 et le radical CHCl_2^\bullet par le radical CH_3^\bullet .

(60) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2\text{Cl}$ et le radical CHCl_2^\bullet par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$.

(61) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule CH_3Cl et le radical CHCl_2^\bullet par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$.

(62) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}_2:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_3:\text{CHCl}_2$ et le radical CHCl_2^\bullet par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$.

(63) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}_2:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule CH_2Cl_2 et le radical CHCl_2^\bullet par le radical CH_3^\bullet .

(64) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CHCl}_2:\text{CH}_2^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2^\bullet$.

(65) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CHCl}_2:\text{CHCl}^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}^\bullet$.

(66) : ces réactions sont du type :



Afin d'estimer au mieux les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons assimilé les radicaux R-CCl_2^\bullet au radical CHCl_2^\bullet et la molécule CH_3Cl à la molécule CH_4 . Ainsi, par analogie, les paramètres cinétiques de ces réactions sont ceux de la réaction de métathèse suivante :



(67) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_3:\text{CCl}_2^\bullet$ a été remplacée par le radical CHCl_2^\bullet .

(68) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CCl}_2^\bullet$ a été remplacée par le radical CHCl_2^\bullet .

(69) : pour les paramètres cinétiques de la réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CHCl}_2\text{:CCl}_2^\bullet$ a été remplacée par le radical CHCl_2^\bullet .

(70) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CCl}_2\text{:CCl}^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{CH}_2\text{:CCl}^\bullet$.

(71) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CHCl}\text{:CCl}^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CH}_2\text{:CCl}^\bullet$.

(72) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CHCl}\text{:CCl}^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CCl}_2\text{:CCl}^\bullet$ ($\text{C}_2\text{Cl}_3^\bullet$).

(73) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CCl}_2\text{:CH}^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CHCl}\text{:CH}^\bullet$.

(74) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CCl}_2\text{:CH}^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CH}_2\text{:CH}^\bullet$ ($\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$).

(75) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_3\text{:CH}\text{:CH}^\bullet$ a été remplacé par le radical $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$.

(76) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}\text{:CH}\text{:CH}^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{C}_2\text{H}_3^\bullet$.

(77) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où le radical $\text{CH}_2\text{Cl}\text{:CH}\text{:CH}^\bullet$ a été remplacée par le radical $\text{CH}_3\text{:CH}\text{:CH}^\bullet$.

(78) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}\text{:CH}_2\text{:CH}_2\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_3\text{:CH}_2\text{Cl}$ (k_∞).

(79) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}\text{:CHCl}\text{:CH}_2\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}\text{:CH}_2\text{Cl}$ (k_∞).

(80) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}_2\text{:CH}_2\text{:CH}_2\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_3\text{:CHCl}_2$.

(81) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}_2:\text{CH}_2:\text{CH}_2\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (k_∞).

(82) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où la molécule $\text{CHCl}_2:\text{CHCl}:\text{CH}_2\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}_2$.

(83) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}_2:\text{CHCl}:\text{CH}_2\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2\text{Cl}$ (k_∞).

(84) : pour les paramètres cinétiques de ces réactions, nous avons pris ceux des réactions correspondantes où la molécule $\text{CHCl}_2:\text{CHCl}:\text{CH}_3$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CHCl}_2$.

(85) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}_2:\text{CHCl}:\text{CH}_3$ a été remplacée par la molécule $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ (k_∞).

(86) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}::\text{CH}:\text{CH}_3$ a été remplacée par la molécule $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (k_∞).

(87) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2::\text{CH}:\text{CHCl}_2$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2::\text{CH}:\text{CH}_2\text{Cl}$.

(88) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}::\text{CH}:\text{CH}_2\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (k_∞).

(89) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}::\text{CH}:\text{CH}_2\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2::\text{CH}:\text{CH}_2\text{Cl}$.

(90) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CCl}_3$ a été remplacée par la molécule $\text{CHCl}_2:\text{CHCl}_2$.

(91) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2::\text{CCl}:\text{CH}_3$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2::\text{CH}:\text{CH}_2\text{Cl}$.

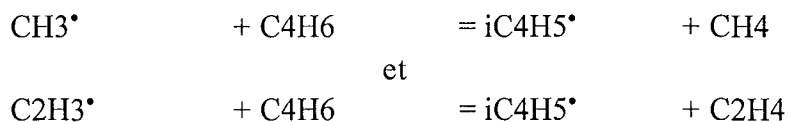
(92) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2::\text{CCl}:\text{CH}_3$ a été remplacée par la molécule $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (k_∞).

(93) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2::\text{CCl}:\text{CH}_2\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule $\text{CH}_2\text{Cl}:\text{CH}_2\text{Cl}$.

(94) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CH}_2::\text{CCl}:\text{CH}_2\text{Cl}$ a été remplacée par la molécule $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ (k_∞).

(95) : pour les paramètres cinétiques de cette réaction, nous avons pris ceux de la réaction correspondante où la molécule $\text{CHCl}::\text{CH}:\text{CH}::\text{CH}_2$ a été remplacée par la molécule $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ($\text{CHCl}::\text{CH}_2$).

(96) : pour les réactions suivantes :



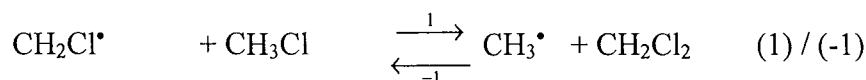
nous avons estimé que les énergies d'activation associées sont de 3 kcal/mol plus faibles que les énergies d'activation des métathèses similaires entraînant la formation de $\text{nC}_4\text{H}_5^\bullet$ au lieu de $\text{iC}_4\text{H}_5^\bullet$ et cela par analogie avec les réactions similaires de métathèse entre C_4H_6 et H^\bullet extraites du mécanisme de Wang et Frenklach (référence g4).



Annexe 7

Exemple d'Estimations de Paramètres Cinétiques

Dans cette annexe, nous allons estimer par calcul direct puis à l'aide du logiciel THERGAS les valeurs numériques de $\Delta_r H_1^\circ(1223 \text{ K})$ et $\Delta_r S_1^\circ(1223 \text{ K})$ correspondant à la réaction réversible de métathèse (1) :



A partir de $\Delta_r H_1^\circ(1223 \text{ K})$, $\Delta_r S_1^\circ(1223 \text{ K})$ et des paramètres cinétiques de la réaction inverse (-1), nous pourrions en déduire les paramètres cinétiques de la réaction (1).

Dans toute cette annexe, les températures seront exprimées en *Kelvin*, les enthalpies en *kcal/mol* et les entropies comme les capacités calorifiques molaires à pression constante en *cal/mol.K*.

1. Calcul direct

Les valeurs numériques de $\Delta_f H^\circ(300 \text{ K})$, de $S^\circ(300 \text{ K})$ et de $C_p^\circ(T)$ des 4 espèces impliquées dans la réaction (1) nous sont fournies par Mitchell, Benson et Karra (1995). Le tableau n° 1 précise ces données thermodynamiques.

Espèces	$\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$	CH_3Cl	CH_3^\bullet	CH_2Cl_2
$\Delta_f H^\circ(300 \text{ K})$	29,1	-19,6	35,1	-22,8
$S^\circ(300 \text{ K})$	57,7	56	46,4	64,7

Tableau n° 1 : données thermodynamiques relatives aux espèces impliquées dans la réaction (1).

Nous en déduisons les valeurs numériques suivantes :

$$\Delta_r H_1^\circ(300 \text{ K}) = 2,82 \text{ kcal/mol}$$

et

$$\Delta_r S_1^\circ(300 \text{ K}) = -2,6 \text{ cal/mol.K}$$

$\Delta_r H_1^\circ(1223 \text{ K})$ et $\Delta_r S_1^\circ(1223 \text{ K})$ se calculent par les formules présentées ci-dessous :

$$\Delta_r H_1^\circ(1223 \text{ K}) = \Delta_r H_1^\circ(300 \text{ K}) + \int_{300}^{1223} \Delta_r C_p^\circ(T) dT \quad (2)$$

$$\Delta_r S_1^\circ(1223 \text{ K}) = \Delta_r S_1^\circ(300 \text{ K}) + \int_{300}^{1223} \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T} dT \quad (3)$$

ΔC_p° varie peu avec la température. Aussi, lors du calcul des données thermodynamiques à 1223 K, l'intégrale sera divisée en intervalles de température sur lesquels ΔC_p° sera considéré comme constant. Les valeurs numériques des capacités calorifiques molaires à pression constante fournies par Mitchell et al. (1995) sont

tabulées pour les températures suivantes : 300 K, 400 K, 500 K, 600 K, 800 K, 1000 K et 1500 K. Aussi, nous disposerons de 7 intervalles de températures. Sur chaque intervalle, la valeur numérique moyenne de $\Delta_r C_p^\circ$ sera calculée à l'aide de ses valeurs numériques prises aux températures des bornes de l'intervalle. Le tableau n° 2 présente les valeurs des capacités calorifiques molaires à pression constante ainsi que les variations et variations moyennes de ces mêmes capacités calorifiques en rapport avec la réaction (1). La valeur de $C_p^\circ(1223 \text{ K})$ sera prise comme étant la moyenne arithmétique entre $C_p^\circ(1000 \text{ K})$ et $C_p^\circ(1500 \text{ K})$.

T (en K)	$C_p^\circ(T)$				$\Delta_r C_p^\circ(T)$	$\overline{\Delta_r C_p^\circ}$
	$\text{CH}_2\text{Cl}^\bullet$	CH_3Cl	CH_3^\bullet	CH_2Cl_2		
300	9,3	9,7	8,8	12,2	2	
						1,95
400	10,5	11,5	9,7	14,2	1,9	
						1,8
500	11,6	13,2	10,6	15,9	1,7	
						1,65
600	12,6	14,61	11,5	17,3	1,6	
						1,5
800	14,1	17,0	13,2	19,3	1,4	
						1,3
1000	15,2	18,9	14,5	20,8	1,2	
						1,075
1223 (*)	16,2	20,35	15,65	21,85	0,95	
						-
1500	17,2	21,8	16,8	22,9	0,7	

Tableau n° 2 : valeurs tabulées des capacités calorifiques molaires (* : à l'exception de celles relatives à la température 1223 K).

Les membres intégrales des équations (2) et (3) se calculent de la manière suivante :

$$\int_{300}^{1223} \Delta_r C_p^\circ(T) dT = 100 \times (1,95) + 100 \times (1,8) + 100 \times (1,65) + 200 \times (1,5) + 200 \times (1,3) + 223 \times (1,075)$$

$$\int_{300}^{1223} \Delta_r C_p^\circ(T) dT = 1,34 \text{ kcal/mol}$$

$$\int_{300}^{1223} \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T} dT = \ln\left(\frac{4}{3}\right) \times (1,95) + \ln\left(\frac{5}{4}\right) \times (1,8) + \ln\left(\frac{6}{5}\right) \times (1,65) + \ln\left(\frac{8}{6}\right) \times (1,5) + \ln\left(\frac{10}{8}\right) \times (1,3) + \ln(1,223) \times (1,075)$$

$$\int_{300}^{1223} \frac{\Delta_r C_p^\circ(T)}{T} dT = 2,2 \text{ cal/mol.K}$$

On obtient ainsi $\Delta_r H_1^\circ(1223 \text{ K})$ et $\Delta_r S_1^\circ(1223 \text{ K})$:

$\Delta_r H_1^\circ(1223 \text{ K}) = 4,16 \text{ kcal/mol}$ <p style="text-align: center;">et</p> $\Delta_r S_1^\circ(1223 \text{ K}) = -0,4 \text{ cal/mol.K}$
--

A l'aide des relations thermo-cinétiques, il nous est alors possible de calculer les paramètres cinétiques de la réaction directe (1) à partir des paramètres cinétiques de la réaction inverse (-1) :

$$E_1 - E_{-1} = \Delta_r U_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T) - \Delta n RT$$

et

$$\ln \frac{A_1}{A_{-1}} = \frac{\Delta_r S_1^\circ(T)}{R} - \Delta n \left[1 + \ln \left(\frac{R_1 T c_0}{p_0} \right) \right]$$

Dans le cas la réaction (1), $\Delta n = 0$. On obtient alors les expressions simplifiées suivantes :

$$E_1 - E_{-1} = \Delta_r U_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ(T)$$

$$\ln \frac{A_1}{A_{-1}} = \frac{\Delta_r S_1^\circ(T)}{R}$$

Les paramètres cinétiques de la réaction inverse sont : $A_{-1} = 1,40 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ et $E_{-1} = 4,90 \text{ kcal/mol}$. On en déduit les valeurs numériques de A_1 et de E_1 :

$A_1 = 1,14 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mol.s}$ <p style="text-align: center;">et</p> $E_1 = 9,06 \text{ kcal/mol}$
--

2. Utilisation du logiciel THERGAS

Le logiciel THERGAS permet entre autres de calculer les capacités calorifiques molaires, l'entropie et l'enthalpie de formation d'un certain nombre d'espèces chimiques à l'aide de la méthode de contribution de groupes développée en particulier par Benson (1976). Bien sûr, un certain nombre de données sont tabulées, en particulier celles disponibles à 300 K. Les tableaux n° 3 et n° 4 ci-dessous présentes les valeurs numériques tabulées ou calculées des enthalpies de formation des espèces intervenant dans la réaction (1), des entropies absolues de ces mêmes espèces ainsi que de leurs capacités calorifiques molaires, et cela aux températures de 300 K (tableau n° 3) et de 1223 K (tableau n° 4).

Espèces	CH ₂ Cl*	CH ₃ Cl	CH ₃ *	CH ₂ Cl ₂
$\Delta_f H^\circ(300\text{ K})$	29,2	-19,6	34,3	-22,8
$S^\circ(300\text{ K})$	57,53	56	46,4	64,6
$C_p^\circ(300\text{ K})$	9,49	9,67	8,77	12,16

Tableau n° 3 : valeurs numériques de $\Delta_f H^\circ$, S° et C_p° à 300 K fournies par THERGAS relatives aux espèces impliquées dans la réaction (1).

On déduit des valeurs présentées dans le tableau n° 3, l'évaluation numérique à une température de 300 K des grandeurs thermodynamiques suivantes :

$$\Delta_r H_1^\circ(300\text{ K}) = 1,90\text{ kcal/mol}$$

et

$$\Delta_r S_1^\circ(300\text{ K}) = -2,53\text{ cal/mol.K}$$

Espèces	CH ₂ Cl*	CH ₃ Cl	CH ₃ *	CH ₂ Cl ₂
$\Delta_f H^\circ(1223\text{ K})$	27,36	-22,65	32,12	-24,49
$S^\circ(1223\text{ K})$	75,94	76,92	63,06	88,98
$C_p^\circ(1223\text{ K})$	16,55	20,41	15,81	21,75

Tableau n° 4 : valeurs numériques de $\Delta_f H^\circ$, S° et C_p° à 1223 K estimées par THERGAS relatives aux espèces impliquées dans la réaction (1)

On déduit des valeurs présentées dans le tableau n° 3, l'évaluation numérique à une température de 1223 K des grandeurs thermodynamiques suivantes :

$$\Delta_r H_1^\circ(1223\text{ K}) = 2,92\text{ kcal/mol}$$

et

$$\Delta_r S_1^\circ(1223\text{ K}) = -0,83\text{ cal/mol.K}$$

De ces valeurs numériques estimées par THERGAS et à l'aide des relations thermo-cinétiques, on en déduit les paramètres cinétiques de la réaction (1) :

$$A_1 = 9,22 \cdot 10^{11}\text{ cm}^3/\text{mol.s}$$

et

$$E_1 = 7,82\text{ kcal/mol}$$

Ces valeurs sont très proches de celles calculées directement et présentées dans le paragraphe 1 de cette annexe. Les capacités calorifiques molaires sont en particulier bien estimées par le logiciel THERGAS.

Il importe de souligner que les modifications apportées par le terme intégral dans les expressions (2) et (3) ne sont pas négligeables par rapport aux valeurs numériques $\Delta_r H_1^\circ(300\text{ K})$ et $\Delta_r S_1^\circ(300\text{ K})$. Néanmoins, l'imprécision concernant les valeurs numériques des enthalpies de formation et des entropies absolues des espèces présentes dans l'équation (1), se reporte sur le calcul de $\Delta_r H_1^\circ(300\text{ K})$ et $\Delta_r S_1^\circ(300\text{ K})$ et cette imprécision est de l'ordre de grandeur de la modification apportée par les termes intégrales.

Aussi, il est clair que nous pourrions nous passer du calcul des termes intégrales (surtout si l'estimation de ceux-ci est directe). Mais pour éviter de passer à côté d'une réaction dont le comportement changerait brutalement avec la température, nous avons tenu compte dans toutes nos estimations de l'influence de cette dernière sur les grandeurs thermodynamiques.



Annexe 8

Chemins Réactionnels

Cette annexe, relative au paragraphe III du chapitre 5, propose deux schémas représentant les principaux chemins réactionnels caractéristiques de la réaction de chloropyrolyse du chlorure de méthyle pour les temps d'une milliseconde (figure n° 1) et de 10 millisecondes (figure n° 2). Les conditions opératoires sont celles du point de fonctionnement, à savoir une température de 950 °C, un taux de dichlore de 15 %, un temps de passage de 10 ms et une dilution de 9. Le lecteur trouvera les versions simplifiées de ces schémas respectivement figures n° 30 et n° 31 du chapitre 5.

La largeur des flèches est proportionnelle à la vitesse de la réaction considérée et plus précisément à la puissance de 10 de la valeur numérique de la vitesse. Le tableau n° 1 précise les correspondances entre largeur de flèche et vitesse. Les réactions caractérisées par une vitesse inférieure à 1.10^{-9} mol/cm³.s n'ont pas été retenues lors de l'élaboration de ces schémas.

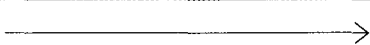

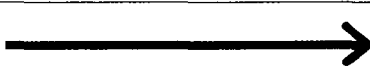

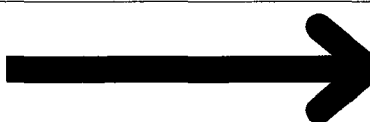
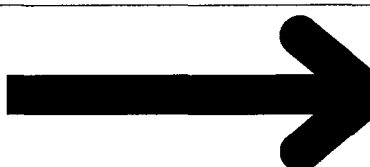
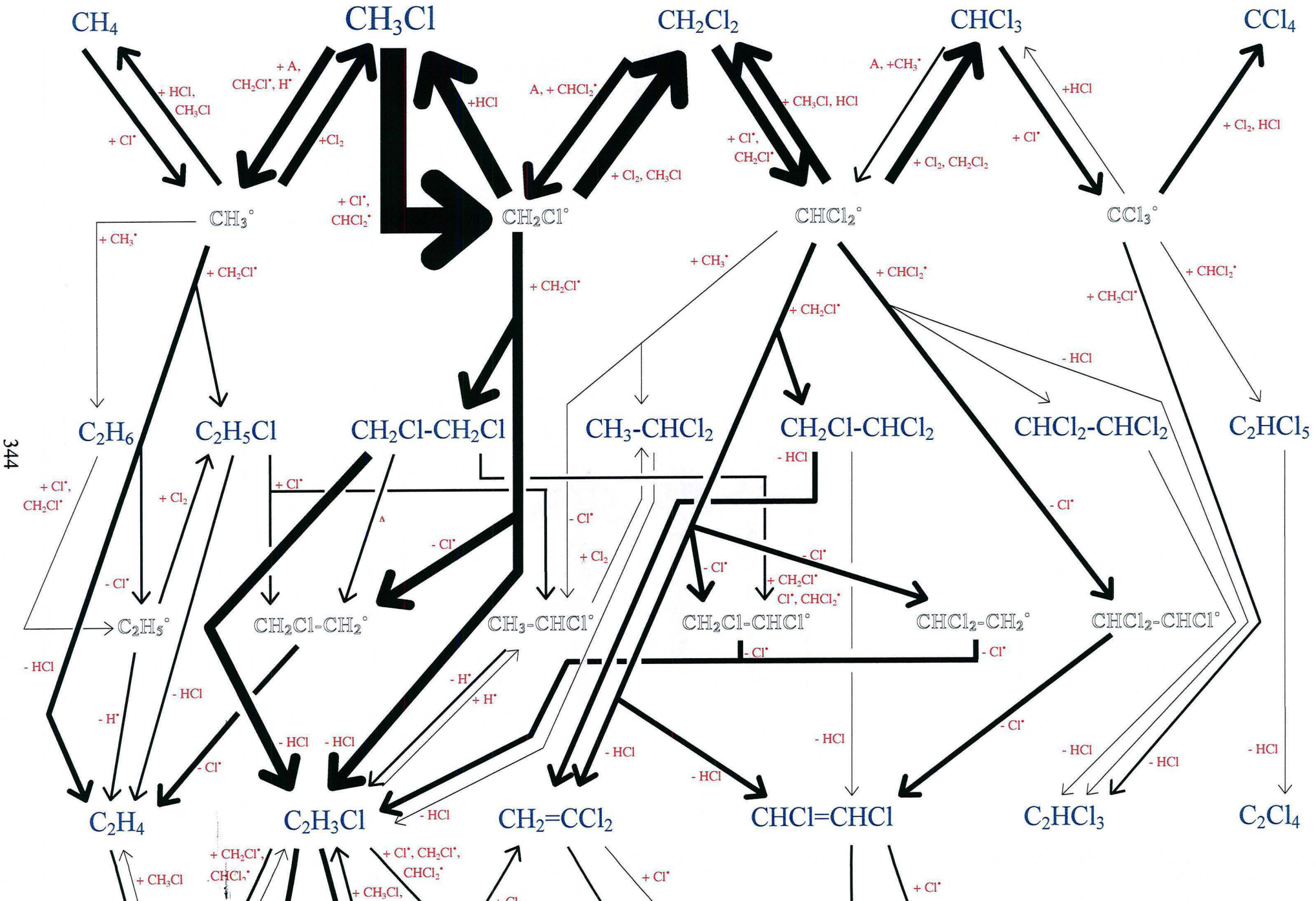
Flèche	Intervalle de vitesse (mol/cm ³ .s)
	$[1.10^{-9} ; 9,99.10^{-9}]$
	$[1.10^{-8} ; 9,99.10^{-8}]$
	$[1.10^{-7} ; 9,99.10^{-7}]$
	$[1.10^{-6} ; 9,99.10^{-6}]$
	$[1.10^{-5} ; 9,99.10^{-5}]$
	$[1.10^{-4} ; 9,99.10^{-4}]$

Tableau n° 1 : correspondance entre largeur de flèche et vitesse.





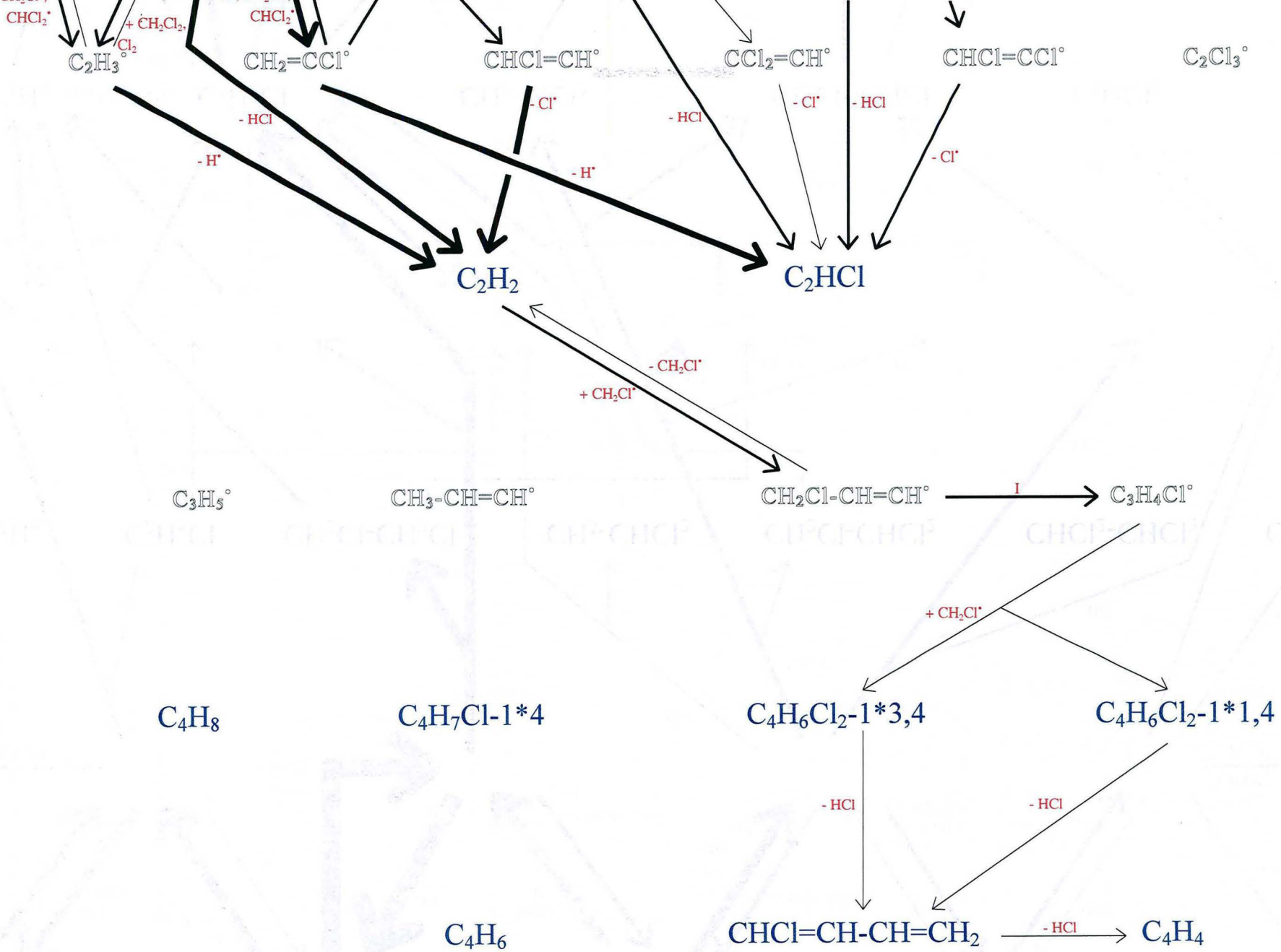
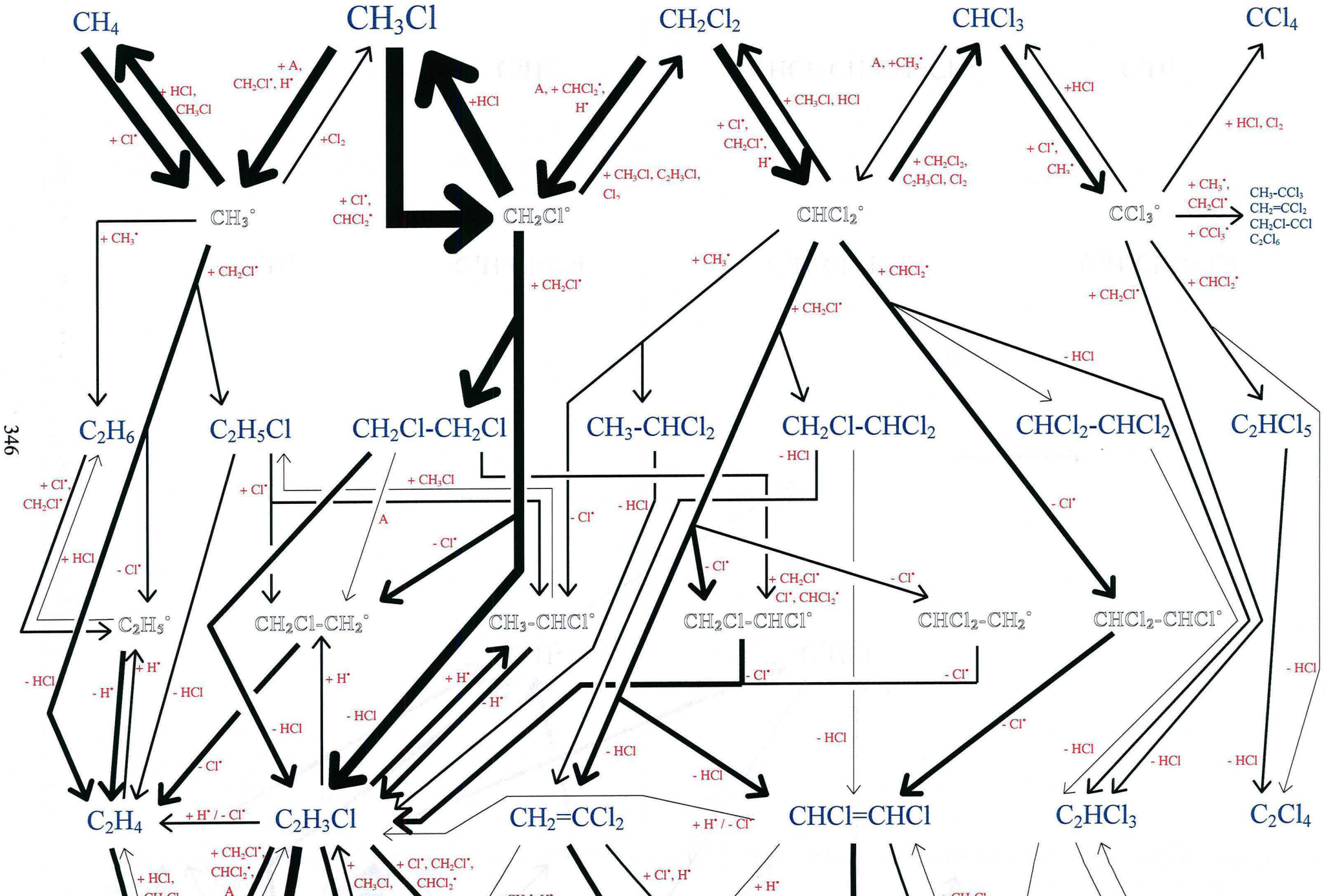


Figure n° 1 : chemins réactionnels pour un temps d'une milliseconde.



Annexe 9

Photographies du Montage Expérimental



Figure n° 1 : vue d'ensemble du montage expérimental.

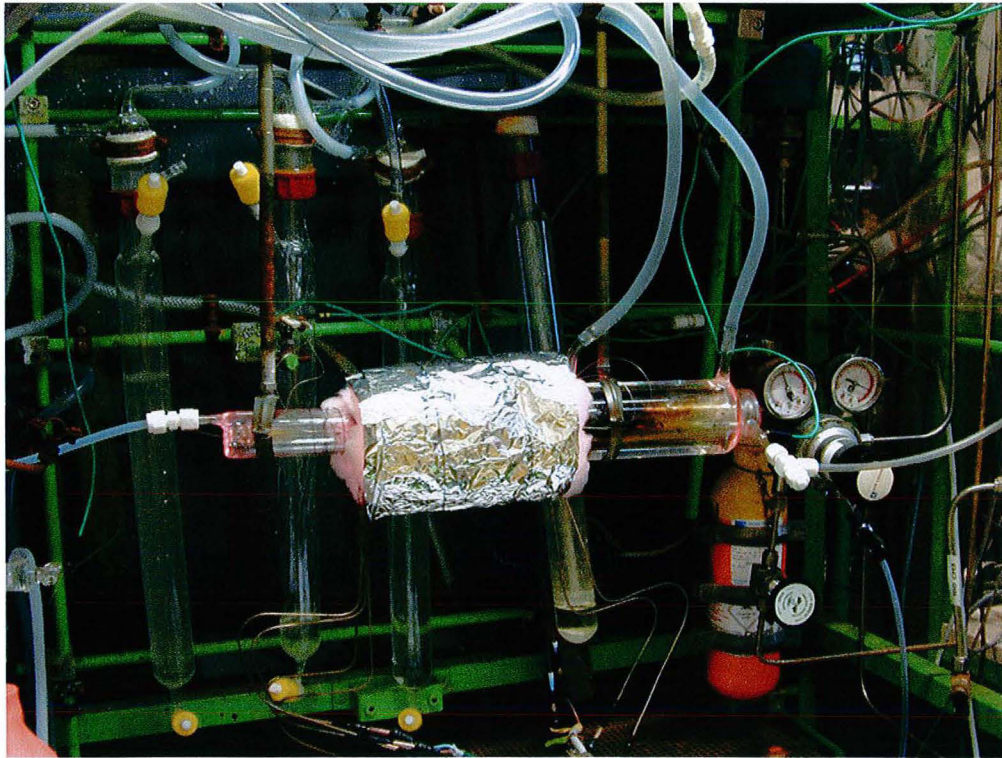


Figure n° 2 : photographie du réacteur n° 3.



Figure n° 3 : photographie des commandes et capteurs électroniques.

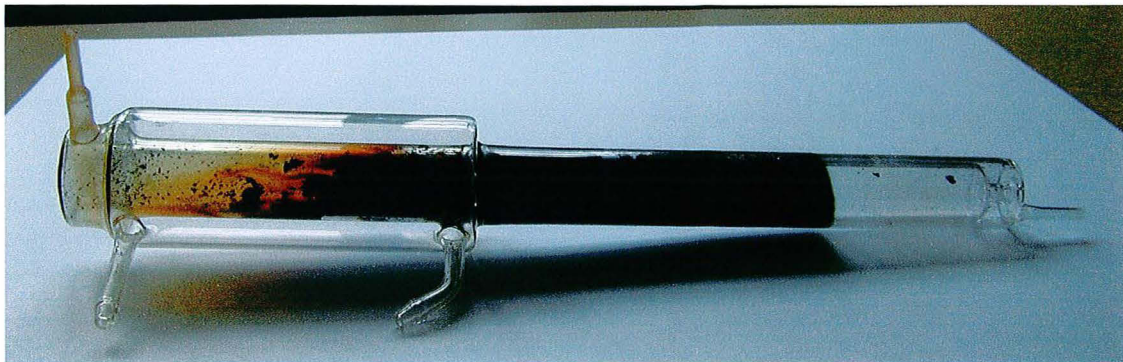


Figure n° 4 : photographie du réacteur n° 3 démonté.

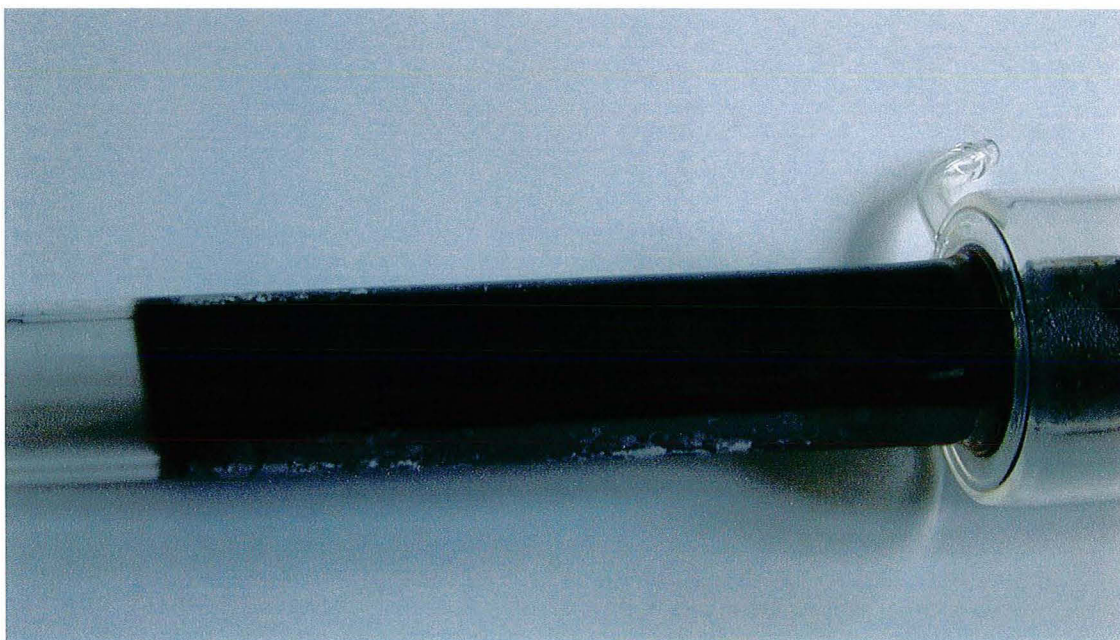


Figure n° 5 : détail du réacteur n° 3 (zone réactionnelle).



Figure n° 6 : détail du réacteur n° 3 (trempé).



Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur SAWERYSYN Jean-Pierre, Professeur, Université des Sciences et Technologies, Lille

**Monsieur VOVELLE Christian, Directeur de Recherche CNRS, Labo. de Combustion et de
Systèmes Réactifs, Orléans**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur LOMBARD Christophe

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

«Valorisation chimique du gaz naturel par chloropyrolyse du chlorure de méthyle».

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

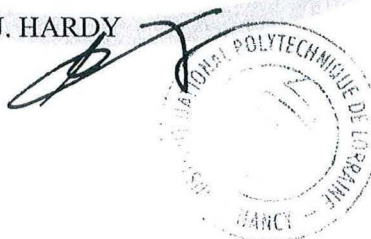
Spécialité : **«GENIE DE PROCEDES»**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Fait à Vandoeuvre le, 21 Novembre 2001

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

RESUME

Ce travail concerne la valorisation chimique du méthane, principal constituant du gaz naturel. Son but est d'obtenir, à partir de ce dernier, des composés C₂ comme le chlorure de vinyle, l'éthylène ou encore l'acétylène. Le méthane est d'abord transformé en un composé plus réactif, le chlorure de méthyle selon des procédés parfaitement définis et maîtrisés. Le chlorure de méthyle est ensuite pyrolysé en présence de dichlore (« chloropyrolyse ») sous la pression atmosphérique, à une température proche de 1000 °C, un temps de passage de l'ordre de la dizaine de millisecondes et un rapport initial [Cl₂]/[CH₃Cl] inférieur à 0,2. Le réacteur utilisé est de géométrie annulaire et est suivi d'une trempe indirecte de même géométrie. Il présente un grand rapport surface / volume favorisant les échanges de chaleur. Dans ces conditions, il est possible d'obtenir une conversion proche de 30 % accompagnée d'une sélectivité en dérivés C₂ valorisables (C₂H₃Cl + C₂H₄ + C₂H₂) de l'ordre de 40 %. Le dichlore se révèle être un inducteur efficace de la réaction et il n'ajoute pas de nouvel élément chimique au système réactionnel C/H/Cl. En revanche, sa présence entraîne la formation d'un composé parasite, le chlorure de méthylène et des produits dérivés de ce dernier. A partir de l'analyse théorique de la réaction et de la revue détaillée de la littérature, un mécanisme comportant 504 processus élémentaires impliquant 99 espèces a été élaboré. Ce dernier a été confronté aux résultats expérimentaux sur de larges domaines opératoires et validé. Les simulations nous permettent d'établir les principales voies de formation et de disparition des réactifs et des produits suivis expérimentalement.

Mots clés : gaz naturel, chlorure de méthyle, dichlore, chlorure de vinyle, cinétique en phase gazeuse, pyrolyse, mécanisme radicalaire, modélisation.

Natural gas chemical upgrading by « chloropyrolysis » of methyl chloride

ABSTRACT

This work is about methane chemical upgrading, a major component in natural gas. Its aim is to obtain, from this latter, some C₂ hydrocarbons such as vinyl chloride, ethylene and acetylene. In a first step, methane is converted into a more reactive compound, methyl chloride, using any well known process of the art. Then, methyl chloride is pyrolysed with molecular chlorine (« chloropyrolysis ») under atmospheric pressure, at around 1000 °C, a residence time about ten milliseconds and an initial ratio [Cl₂]/[CH₃Cl] below 0,2. The chosen reactor is an annular cylindrical reactor followed by an annular quenching zone. This reactor is distinguished by a high ratio surface / volume which allows an efficient heat exchange. In these conditions, it is possible to obtain a conversion near 30 % with a selectivity into upgradable hydrocarbons C₂ (C₂H₃Cl + C₂H₄ + C₂H₂) around 40 %. It seems that molecular chlorine plays the role of a real inductor in the reaction and it doesn't add any new chemical elements to the C/H/Cl reactional system. On the other hand, its presence in the reactor involves the formation of an undesirable compound, methylene chloride, as well as the formation of products from this latter. The theoretical analysis of the reaction and the detailed review of literature led to the construction of a kinetic model of 504 elementary steps involving 99 species. This one was compared with experimental results on some wide operational domains and so, it was validated. Simulations establish the main channels of formation and consumption of reagents and observed products.

Key words : natural gas, methyl chloride, chlorine, vinyl chloride, gas phase kinetic, pyrolysis, free-radical mechanism, modelisation.