



HAL
open science

Oxydation de pyrolyse du dibenzofurane à très faibles concentrations : application à la réduction des émissions de dioxines

Audrey Tritz

► **To cite this version:**

Audrey Tritz. Oxydation de pyrolyse du dibenzofurane à très faibles concentrations : application à la réduction des émissions de dioxines. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0014 . tel-01750673

HAL Id: tel-01750673

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750673>

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>

UNIVERSITE DE LORRAINE
ENSIC-NANCY

THESE

Présentée à l'Université de Lorraine

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés – UMR 7274 CNRS – UL

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Audrey TRITZ

Oxydation et pyrolyse du dibenzofurane à très faibles concentrations
Application à la réduction des émissions de dioxines

Soutenue publiquement le 24 février 2014

Composition du jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Nicolas GASCOIN Abdelkhaleq CHAKIR	Professeur (PRISME - Bourges) Maître de conférences – HDR (GSMA - Reims)
<i>Examineurs :</i>	Gwénaëlle TROUVE Fabrice PATISSON Isabelle ZIEGLER-DEVIN Paul-Marie MARQUAIRE	Professeur (GRE - Mulhouse) Professeur (IJL - Nancy) Maître de conférences (LERMaB - Vandoeuvre-lès-Nancy) Directeur de Recherche (LRGP - Nancy)
<i>Invité :</i>	Gabriel KRIER	Ingénieur de Recherche (LCP-A2MC - Metz)

UNIVERSITE DE LORRAINE
ENSIC-NANCY

THESE

Présentée à l'Université de Lorraine

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés – UMR 7274 CNRS – UL

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Audrey TRITZ

Oxydation et pyrolyse du dibenzofurane à très faibles concentrations
Application à la réduction des émissions de dioxines

Soutenue publiquement le 24 février 2014

Composition du jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Nicolas GASCOIN Abdelkhaleq CHAKIR	Professeur (PRISME - Bourges) Maître de conférences – HDR (GSMA - Reims)
<i>Examineurs :</i>	Gwénaëlle TROUVE Fabrice PATISSON Isabelle ZIEGLER-DEVIN Paul-Marie MARQUAIRE	Professeur (GRE - Mulhouse) Professeur (IJL - Nancy) Maître de conférences (LERMaB - Vandoeuvre-lès-Nancy) Directeur de Recherche (LRGP - Nancy)
<i>Invité :</i>	Gabriel KRIER	Ingénieur de Recherche (LCP-A2MC - Metz)

AVANT PROPOS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS) à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, sous la direction de Monsieur Paul-Marie MARQUAIRE, Directeur de Recherche au CNRS et de Madame Isabelle ZIEGLER-DEVIN, Maître de conférences à l'ENSIC. Je tiens à les remercier tous deux pour le soutien qu'ils m'ont apporté tant d'un point de vue scientifique qu'humain. Je les remercie également pour la patience dont ils ont fait preuve, pour leurs précieux conseils, leur disponibilité et leur encadrement de qualité qui ont joué pour moi un rôle prépondérant pour mener à bien cette thèse. Ces quelques lignes ne sauraient résumer la reconnaissance que je leur dois.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté cette tâche supplémentaire malgré les contraintes que cela impose. Que Messieurs et Madame,

Nicolas GASCOIN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Bourges
Abdelkhaleq CHAKIR, Maître de conférences-HDR à l'Université de Reims
Gwénaëlle TROUVE, Professeur à l'Université de Haute Alsace
Fabrice PATISSON, Professeur à l'Ecole des Mines de Nancy
Gabriel KRIER, Ingénieur de Recherche à l'Université de Lorraine (LCP-A2MC)
soient persuadés de l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury de thèse.

Je tiens à remercier la Région Lorraine qui a financé les travaux réalisés au cours de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Messieurs Laurent FALK et Gabriel WILD, directeurs du LRGP, pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire. Je remercie également les deux organismes de tutelle du laboratoire, le CNRS et l'ENSIC-Université de Lorraine pour l'aide financière, technique et administrative apportée.

Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel du LRGP pour leur aide précieuse, leur conseil et leur disponibilité. Un grand merci également aux enseignants et aux chercheurs du laboratoire pour leur convivialité ainsi qu'aux thésards, ex-thésards et post-doc pour leur sympathie. Encore plein de mercis aux filles, Aline, Aurélie, Véronique et Nathalie pour leur bonne humeur et pour avoir partagé du début à la fin les meilleurs comme les pires moments de cette thèse.

Enfin ces dernières lignes seront pour mes proches, amis et surtout famille, que je remercie pour m'avoir soutenue dans les pires comme les bons moments et pour avoir toujours cru en moi.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	p. 1
1. GENERALITES SUR LES DIOXINES	p. 3
1.1. Généralités	p. 3
1.2. L'incinération des déchets ménagers	p. 13
1.3. Abattement des « dioxines »	p. 18
1.4. La problématique	p. 20
<i>Références bibliographiques du chapitre 1</i>	<i>p. 21</i>
2. CHIMIE DES DIOXINES	p. 23
2.1. Formation des « dioxines »	p. 23
2.2. Destruction des « dioxines »	p. 28
2.3. Chimie des aromatiques	p. 30
<i>Références bibliographiques du chapitre 2</i>	<i>p. 35</i>
3. METHODES EXPERIMENTALES	p. 39
3.1. Description générale du montage	p. 40
3.2. La génération de la phase gazeuse	p. 42
3.3. Le système réactionnel	p. 45
3.4. Les méthodes analytiques	p. 48
3.5. Le mode opératoire	p. 56
<i>Références bibliographiques du chapitre 3</i>	<i>p. 57</i>
4. RESULTATS EXPERIMENTAUX	p. 59
4.1. Produits de décomposition du DBF	p. 61
4.2. Influence de la température	p. 63
4.3. Influence du temps de passage	p. 71
4.4. Influence de la teneur en oxygène	p. 75
4.5. Autres espèces non quantifiées	p. 77
<i>Références bibliographiques du chapitre 4</i>	<i>p. 78</i>
5. MECANISME REACTIONNEL	p. 79
5.1. Réactions impliquées dans le mécanisme	p. 79
5.2. Ecriture du mécanisme	p. 84
5.3. Données thermodynamiques et cinétiques	p. 85
5.4. Développement du mécanisme d'oxydation	p. 87
5.5. Compléments du mécanisme réactionnel	p. 107
5.6. Mécanisme d'oxydation et de pyrolyse du DBF	p. 114
<i>Références bibliographiques du chapitre 5</i>	<i>p. 115</i>

6. MODELISATION	p. 117
6.1. Simulation avec Chemkin II	p. 117
6.2. Validation du mécanisme	p. 118
6.3. Simulation avec d'autres paramètres opératoires	p. 123
6.4. Modélisation de la décomposition thermique du dibenzofurane	p. 127
<i>Références bibliographiques du chapitre 6</i>	<i>p. 129</i>
7. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	p. 131
ANNEXES	p. 135
1. Compléments sur le montage expérimental	p. 135
2. Résultats expérimentaux complémentaires	p. 141
3. Nomenclature des produits	p. 143
4. Mécanisme	p. 151

Introduction

Introduction

Les incinérateurs d'ordures ménagères se sont développés à partir des années 1960. La combustion permet de réduire le volume et la masse de déchets solides tout en produisant de la chaleur. En Europe, chaque personne produit en moyenne un kilo d'ordures ménagères par jour. Indépendamment de toute opération de recyclage, environ 70 % de nos déchets sont combustibles. L'incinération des ordures s'avère un moyen d'en éliminer une bonne partie puisque 90 % du volume initial part en fumée. En France, la mise en décharge directe de déchets valorisables est interdite depuis juillet 2002.

Les « dioxines » sont des polluants émis en traces dans l'environnement. On sait que les « dioxines » se retrouvent dans tous les milieux air, sol, eau, sédiments, et que ce sont des substances qui résultent essentiellement de procédés industriels. Actuellement dans les Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères (UIOM), les dioxines sont captées en sortie d'incinérateur sur des adsorbants. Leur captage permet d'obtenir des teneurs respectant la limite réglementaire dans les fumées, mais il a l'inconvénient de seulement transférer ces polluants vers un adsorbant qui doit ensuite être stocké en décharge. La réduction des émissions de « dioxines » à la source serait donc une approche plus attractive et « durable ».

Une amélioration de la post-combustion paraît être une première possibilité pour réduire la quantité des dioxines produites dans une UIOM. De plus, elle présente l'avantage de réduire les quantités des autres produits imbrûlés indésirables (COV) surtout qu'ils peuvent être à l'origine d'une formation secondaire de « dioxines » lors du traitement des fumées.

Ainsi, ce travail est consacré à l'étude de la pyrolyse et de l'oxydation d'une molécule modèle des « dioxines » mais à très faibles concentrations, car ces conditions particulières peuvent influencer sur la réaction, en modifiant l'importance relative des différentes voies réactionnelles du mécanisme de décomposition des dioxines.

Ce travail comporte une étude expérimentale en réacteur idéal de l'oxydation de cette molécule modèle, entre 500 et 950°C et autour d'une seconde de temps de passage. L'étude de la pyrolyse est également réalisée en complément. A partir de ces résultats, un modèle détaillé de ces réactions est développé (*mécanisme radicalaire constitué de processus élémentaires décrivant la réaction telle qu'elle se déroule au niveau moléculaire*). Ce modèle permettra alors de prédire l'évolution des concentrations de « dioxines » en fonction des conditions opératoires et ainsi de chercher à optimiser le fonctionnement de la zone de post-combustion (température, ajout d'air secondaire, ajout de méthane, ...) d'un incinérateur d'ordures ménagères afin de réduire ses émissions de « dioxines ».

Introduction

Le présent mémoire s'articule autour de 7 chapitres :

- Le chapitre 1 présente les généralités sur les « dioxines », l'incinération des déchets ménagers mais aussi l'abattement des « dioxines ».
- Le chapitre 2 contient une étude bibliographique sur la formation et la destruction des « dioxines ». Il est complété par quelques informations sur les réactions d'oxydation des molécules aromatiques.
- Le chapitre 3 décrit le montage expérimental ainsi que les différents outils analytiques utilisés.
- Le chapitre 4 présente les résultats obtenus avec ce même montage et pour des conditions opératoires variables.
- Le chapitre 5 détaille le mécanisme d'oxydation et de pyrolyse mis en jeu ainsi que les réactions complémentaires ayant servis à la construction et l'amélioration du mécanisme.
- Le chapitre 6 présente la confrontation entre les résultats obtenus par modélisation et ceux obtenus expérimentalement.
- Le chapitre 7 expose nos conclusions sur l'ensemble des résultats obtenus et propose des perspectives pour ce travail.

Chapitre 1

Généralités sur les Dioxines

1. Généralités

En ce début de 21^{ème} siècle, les problèmes environnementaux sont, plus que jamais, présents dans notre société. En effet, l'industrie moderne est souvent caractérisée par une forte consommation des ressources naturelles et par la production importante des déchets. Leur gestion est d'ailleurs un problème majeur de notre société de consommation. Leur enfouissement est considéré comme la moins bonne des solutions, du fait qu'elle est coûteuse en espace, qu'elle présente des risques de contamination des sols, de l'air et des eaux, mais aussi car elle n'exploite pas le potentiel énergétique des déchets. La minimisation de la production, le recyclage et la réutilisation des déchets semblent être les solutions les plus écologiques, mais également les plus difficiles à mettre en place. L'incinération des déchets avec récupération d'énergie présente l'avantage de réduire fortement le volume des déchets mais également de produire de l'énergie thermique ou électrique (cogénération). Cependant, des problèmes environnementaux persistent à cause de la présence de résidus ultimes (mâchefers et cendres volantes collectées) et de l'émission des polluants gazeux générés par ce type de procédé.

a. Définition des POP

Les « polluants organiques persistants » (POP) sont des molécules émises dans l'atmosphère, définies par les quatre propriétés suivantes alors que les autres polluants atmosphériques sont définis par leur nature chimique :

- Toxicité : plusieurs impacts dangereux ont été prouvés sur la santé humaine et l'environnement ;
- Persistance dans l'environnement : résistantes aux destructions biologiques naturelles ;
- Bioaccumulation : accumulation dans les tissus vivants, leur quantité s'accroît le long de la chaîne alimentaire ;
- Transport sur de longues distances : elles peuvent se retrouver loin de leur lieu d'émission.

En raison de leurs différents impacts, deux textes internationaux visent ces polluants ; le protocole d'Aarhus signé en juin 1998 et la convention de Stockholm signée en mai 2001. Ils ont permis de dresser une liste de POP comprenant les « dioxines » (PCDD/Fs), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB) et l'hexachlorobenzène (HCB). Ces polluants se répartissent en trois catégories :

- ceux produits non intentionnellement par des activités humaines,
- ceux provenant de la fabrication et de l'utilisation de produits chimiques,
- ceux provenant de l'utilisation de pesticides.

Actuellement, ces polluants proviennent principalement de la production non-intentionnelle (en particulier par combustion) et de la production de produits chimiques.

b. Sources d'émissions de POP

Les POP proviennent essentiellement de combustions incomplètes. Certains procédés industriels comportant une étape de combustion (incinération de déchets, métallurgie, ...) peuvent donc être des émetteurs. Malgré tout, les sources éparses sont estimées comme devenant des sources majeures: incinération de « fonds de jardin », combustion résidentielle, feux de décharge, feux de forêts, incendies de bâtiments, etc... Leur estimation est difficile car les polluants sont émis en petites quantités et parfois de manière diffuse. En 2007, selon le Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), en 2007, les émissions de POP provenant d'origine humaine en France ont été évaluées ainsi :

- Dioxines (PCDD/Fs): 117 grammes TEQ (Toxic Equivalent Quantity) par an,
- HAP : 21.9 tonnes par an,
- PCB : 68.7 kilogrammes par an,
- HCB : 13 kilogrammes par an.

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéressera aux « dioxines » et plus particulièrement à leur abattement par pyrolyse, oxydation partielle et totale.

c. Historique de l'exposition aux « Dioxines »

Les « dioxines » sont essentiellement connues à cause de leur forte toxicité. De ce fait de nombreux pays surveillent leur éventuelle présence dans la chaîne alimentaire. C'est ainsi qu'on a détecté rapidement des contaminations et évité des conséquences sanitaires à grande échelle.

Lors de la guerre du Vietnam, un défoliant, « l'agent orange », qui était contaminé par de la TCDD a été largement utilisé par l'armée américaine pour défolier les forêts. Actuellement, des études se poursuivent afin d'établir un lien entre les « dioxines » et certaines formes de cancers et de diabète.

De grandes quantités de « dioxines » ont été libérées lors d'un grave accident dans une usine chimique à Seveso (Italie), en 1976. Un nuage toxique dû à l'explosion d'un réacteur en raison d'une surchauffe, a conduit à la formation de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine, ou TCDD. On estime qu'environ 2 kg de TCDD ont été dispersés dans l'atmosphère et ont contaminé une zone de quinze kilomètres carrés occupée par une population de 37 000 habitants. Des études approfondies sur la population touchée se poursuivent pour déterminer les effets à long terme de cet accident sur la santé de l'homme.

En 1999, des concentrations élevées en « dioxines » ont été trouvées dans des volailles et des œufs en Belgique. Par la suite, des produits alimentaires (volailles, œufs, porcs) contaminés par des « dioxines » ont été détectés dans plusieurs pays. Cette contamination provenait d'aliments pour animaux contaminés par de l'huile industrielle usagée et utilisée illégalement.

Des cas d'intoxication humaine ont été également signalés. Le plus marquant fut celui de Viktor Iouchtchenko, président de l'Ukraine défiguré par une chloracné suite à un empoisonnement aux « dioxines » en 2004.

La même année, aux Pays-Bas, une augmentation des concentrations en « dioxines » dans le lait a été détectée. Son origine a été trouvée dans une argile utilisée pour produire des aliments pour animaux. Deux années plus tard, des concentrations élevées ont été détectées dans des aliments pour animaux, dont l'origine était de la graisse contaminée utilisée pour les produire.

En juillet 2007, la Commission européenne a émis une alerte sanitaire, après avoir découvert de fortes teneurs en dioxines dans un additif, la gomme de guar, utilisée en petite quantité comme épaississant pour la viande, les produits laitiers, les desserts ou la charcuterie. La gomme de guar, qui était importée d'Inde, était contaminée suite à l'utilisation d'un pesticide (le pentachlorophénol (PCP)) qui n'est plus utilisé et qui contenait des « dioxines ».

Fin 2008, l'Irlande a rappelé des quantités importantes de viande de porc et de produits dérivés, lorsque des quantités de dioxines jusqu'à 200 fois plus élevées que la limite autorisée ont été détectées dans des échantillons prélevés. L'alimentation des animaux était la cause de cette contamination.

d. Définition des « dioxines » et toxicité

Le terme générique de « dioxines » regroupe deux familles de molécules : les polychlorodibenzo-para-dioxines (PCDDs – figure 1-1) et les polychlorodibenzofuranes (PCDFs – figure 1-2). Les molécules de dioxines et furanes sont formées de deux cycles aromatiques pontés par un ou deux atomes d'oxygène et substitués par des atomes de chlore dont le nombre peut varier de 1 à 8.

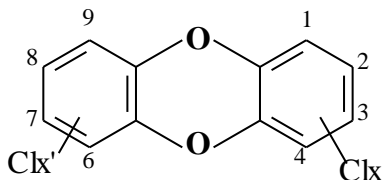


Figure 1-1 : PolyChloroDibenzoDioxines

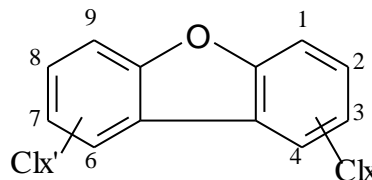


Figure 1-2 : PolyChloroDibenzoFuranes

Il existe donc, en fonction des positions et du nombre d'atomes de chlore, différents congénères soit 75 dioxines et 135 furanes dont la toxicité est très variable suivant la structure moléculaire. Leur répartition est détaillée dans la table 1-1.

Nombre d'atomes de chlore	Nombre d'isomères de PCDDs	Nombre d'isomères de PCDFs
1	2	4
2	10	16
3	14	28
4	22	38
5	14	28
6	10	16
7	2	4
8	1	1
Somme des isomères	75	135

Table 1-1 : Répartition des congénères des PCDD/Fs en fonction du nombre d'atomes de chlore.

Parmi les 210 congénères de PCDD/Fs, seuls 17 sont toxiques, lorsque ces espèces sont chlorées en position 2,3,7,8. Leur degré de toxicité est attribué par comparaison à la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine (TCDD) (figure 1-3), congénère considéré comme étant le plus toxique.

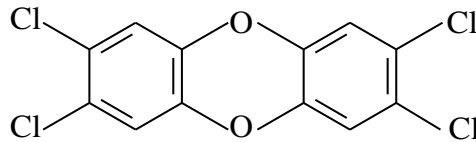


Figure 1-3 : 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine

Chacun de ces 17 congénères présente une toxicité différente. C'est la raison pour laquelle la concentration en PCDD/Fs n'est pas exprimée comme une simple somme des concentrations des 210 congénères mais comme une somme des concentrations des 17 congénères toxiques pondérées par un "facteur d'équivalence de toxicité" (TEF).

La charge toxique équivalente d'un échantillon est exprimée en masse « équivalent toxique » et, plus couramment, en « gramme TEQ » (Toxic Equivalent Quantity, parfois noté I-TEQ). Cette charge toxique est calculée en additionnant les masses de chaque congénère toxique pondérées par le facteur TEF (Toxic Equivalent Factor, parfois noté I-TEF) correspondant. La concentration en PCDD/Fs se calcule donc de la façon suivante :

$$C \text{ (en ng TEQ/Nm}^3\text{)} = \sum_1^{17} C_i \text{ (en ng/Nm}^3\text{)} \times TEF_i$$

Une valeur limite d'émission des PCDD/Fs, dans les UIOM, est imposée à 0,1 ng TEQ/m³ dans les fumées, par un arrêté en vigueur depuis décembre 2005. Cet arrêté reprend les valeurs fixées par les deux arrêtés de la Commission Européenne du 20/09/2002 portant sur l'incinération des déchets dangereux et non dangereux (transcription de la directive 2000/76/CE).

La table 1-2 donne les facteurs d'équivalence de toxicité (TEF) proposés par l'OMS (WHO-ICPS 2005) pour ces 17 congénères.

PCDDs	TEF	PCDFs	TEF
2,3,7,8-TétraCDD	1	2,3,7,8-TétraCDF	0.1
1,2,3,7,8-PentaCDD	1	1,2,3,7,8-PentaCDF	0.05
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	0.1	2,3,4,7,8-PentaCDF	0.5
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-HexaCDF	0.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0.1	1,2,3,7,8,9-HexaCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.01	1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0.1
OctaCDD	0.0003	2,3,4,6,7,8-HexaCDF	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.01
		OctaCDF	0.0003

Table 1-2 : Facteurs d'équivalence de toxicité des 17 congénères de PCDD/Fs considérés comme toxiques (WHO-ICPS, 2005).

La toxicité de ces divers composés est due au fait qu'ils sont coplanaires quand les atomes de chlore se trouvent en position 2,3,7,8 ce qui leur donne une affinité pour certains récepteurs biologiques. Ils sont tous solides, avec des points d'ébullition et de fusion élevés, une très faible pression de vapeur conduisant à une pollution du sol. Le risque qu'ils présentent pour la santé publique, réside dans leur grande stabilité chimique qui en fait des composés persistants (durée de demi-vie de l'ordre de 10 ans) aussi bien dans l'environnement que dans les organismes. Leur très faible polarité leur confère une très faible solubilité dans l'eau (hydrophobie) et un fort caractère lipophile. Ils se concentrent alors tout au long des chaînes alimentaires au bout desquelles se trouve l'espèce humaine.

Les effets toxicologiques qui leur sont attribués, comprennent des effets cancérigènes, hormonaux (thyroïde et reproduction), immunitaires, neurologiques (développement psychomoteur), sur la fonction hépatique (dégénérescence, nécrose, cirrhose, cancer), dermatologiques (chloracné, photosensibilité) et des œdèmes. Une exposition à court terme peut être à l'origine de lésions cutanées, ainsi qu'une altération de la fonction hépatique. Des expositions prolongées entraînent une atteinte du système immunitaire, la perturbation du développement du système nerveux ainsi que des troubles du système endocrinien et de la fonction de reproduction. Le fœtus et le nouveau-né seraient particulièrement sensibles à ces effets.

e. Sources d'émissions des « dioxines »

Les « dioxines » sont principalement issues des processus industriels (figure 1-4) mais elles peuvent être produites lors de phénomènes naturels comme les éruptions volcaniques ou des incendies de forêts. L'émission de « dioxines » est principalement due aux incinérateurs de déchets ménagers, en raison de combustion incomplète, à l'industrie métallurgique et sidérurgique et à la pratique de l'écobuage (débroussaillage par le feu) des végétaux en raison des produits phytosanitaires rémanents. Ces trois sources sont responsables de plus de 50 % des émissions de « dioxines ». Les « dioxines » sont également des sous-produits indésirables que l'on trouvait lors du blanchiment au chlore des pâtes à papier ou de la production de pesticides. On retrouve les « dioxines » sur l'ensemble du globe et pratiquement dans tous les milieux. Les concentrations les plus importantes ont été découvertes dans le sol et les aliments comme les produits laitiers, la viande, les crustacés et le poisson. Malgré des émissions dans l'air, les concentrations y sont faibles, de même pour les plantes et l'eau. En 2011, les émissions de PCDD/Fs de la France métropolitaine ont été estimées à 92 g TEQ.

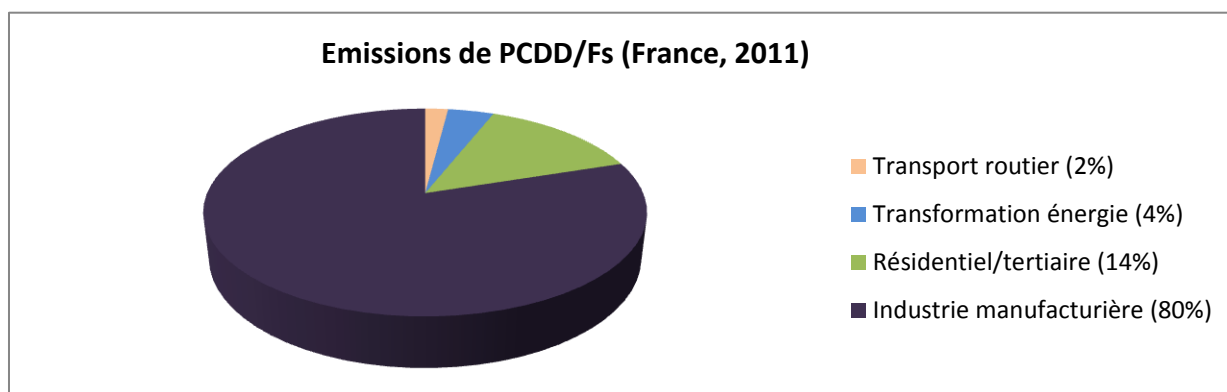


Figure 1-4 : Sources d'émission des « dioxines » en 2011 (CITEPA/format Secten, avril 2013)

Les « dioxines » n'ont jamais été produites intentionnellement, mais sont formées à l'état de trace dans de nombreux procédés thermiques. Pratiquement, tout procédé de combustion peut être soupçonné de former des « dioxines », à partir du moment où le combustible contient du carbone, de l'oxygène et du chlore.

Ainsi, toute combustion de substances organiques contenant du chlore ou en présence de composés chlorés, comme les feux de forêts et de « fond de jardin », les volcans ..., produit inévitablement de faibles quantités de PCDD/Fs.

Pour l'industrie chimique, ce sont les procédés de production des chlorophénols, des chlorobenzènes, des chlorodiphényles, des chlorobenzoquinones et des teintures qui sont sources principales de « dioxines ».

Les incinérateurs de déchets, qu'ils soient industriels, hospitaliers (UIOH) ou ménagers (UIOM) sont reconnus comme les sources potentielles majeures de dispersion atmosphérique des PCDD/Fs.

Chapitre 1 : Généralités sur les Dioxines

La table 1-3 permet de comparer les différentes sources d'émissions de PCDD/Fs dans la Communauté Européenne entre les années 1985 et 2005. Ce tableau est tiré de l'Inventaire Européen sur les Emissions Atmosphériques de Dioxines (Quass et al. 2004).

La source historiquement la plus importante était l'incinération d'ordures ménagères. Toutefois, à l'heure actuelle, les sources industrielles principales d'émissions de PCDD/Fs en Europe sont les procédés d'agglomération des industries métallurgiques.

Les émissions liées aux sources non industrielles (notamment les installations de chauffage résidentiel) pourraient rapidement dominer les émissions annuelles de PCDD/Fs en Europe.

Sources	Estimation maximale 1985 g I-TEQ	Estimation 2005	
		Minimale g I-TEQ	Maximale g I-TEQ
Centrales électriques (combustibles fossiles)	666	50	67
Chauffage résidentiel	Bois	989	969
	Charbon	900	337
Combustions dans l'industrie	238	39	78
Procédés d'agglomération du minerai	1650	387	470
Production de zinc	450	20	20
Production de cuivre	29	15	17
Production d'aluminium	65	21	60
Cimenterie	21	14	50
Récupération de métaux par brûlage des câbles	750	40	50
Four électrique des aciéries	120	141	172
Autres : fonderie de métaux non ferreux	50	38	72
Autres procédés d'agglomération et de traitement de matériaux spéciaux	200	1	1
Préservation du bois	390	118	310
Transport routier	262	41	60
Incinération des déchets ménagers et municipaux (combustion légale)	4000	178	232
Incinération des déchets ménagers et municipaux (combustion illégale)	200	116	187
Incinération des déchets industriels (déchets spéciaux)	300	16	45
Incinération des déchets hospitaliers	2000	51	161
Crémation ; incinération de corps	28	13	22
Total des sources	13690	1963	3752
Sources industrielles	10539	1011	1495
Sources non industrielles	3151	952	2257

Table 1-3 : Inventaire des sources d'émissions de PCDD/Fs en Europe entre 1985 et 2005.

Les données présentées dans la table 1-4 concernent les émissions dans l'air par secteur pour la France métropolitaine de 1990 à 2012 ; elles sont issues des données du Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique (CITEPA/format SECTEN, 2013). Les valeurs pour l'année 2012 sont une estimation préliminaire.

g I-TEQ	Transformation énergie	Industrie manufacturière	Résidentiel / tertiaire	Agriculture sylviculture	Transport routier	Autres transports	TOTAL
1990	835	866	35	0,2	9,2	0,3	1745
1994	865	979	33	0,2	7,7	0,3	1885
1995	732	912	33	0,2	6,9	0,3	1684
2000	268	217	25	0,2	4,3	0,3	514
2001	202	150	25	0,2	3,9	0,3	382
2002	180	149	22	0,2	3,5	0,4	354
2003	98	109	22	0,2	3,1	0,4	233
2004	180	108	22	0,2	2,8	0,4	313
2005	73	96	20	0,2	2,5	0,3	192
2006	6,0	92	18	0,2	2,3	0,3	119
2007	4,5	92	16	0,2	2,1	0,3	116
2008	4,2	79	16	0,2	1,9	0,3	102
2009	3,6	66	15	0,2	1,8	0,3	87
2010	3,4	76	16	0,2	1,8	0,3	98
2011	3,2	74	12	0,2	1,7	0,3	92
2012	3,5	73	13	0,2	1,6	0,3	91

Table1-4 : Evolution des émissions de PDCC/Fs en France métropolitaine de 1990 à 2012 par secteur en g I-TEQ/an (CITEPA/format SECTEN, 2013).

Les secteurs prépondérants en France sont l'industrie manufacturière et le résidentiel/tertiaire. La forte diminution des émissions de PCDD/Fs depuis 1990 s'explique par les progrès réalisés dans les domaines de l'incinération des ordures ménagères et de la sidérurgie (en particulier pour les procédés d'agglomération).

En 2011, le classement des secteurs les plus émetteurs en France métropolitaine est donné dans la table 1-5 ci-dessous.

Classement	Secteur	Part dans les émissions nationales de la France métropolitaine
1	Traitement des déchets	45 %
2	Métallurgie des métaux ferreux	28 %
3	Résidentiel	13 %
4	Autres industries manufacturières	2,2 %
5	Autres secteurs de la transformation d'énergie	1,4 %

Table 1-5 : Classement des secteurs les plus émetteurs en France (CITEPA/format SECTEN, 2013)

2. L'incinération des déchets ménagers

Au cours des années 1980, l'incinération des ordures ménagères était une des principales sources d'émission des PCDD/Fs dans les pays industrialisés. Cette partie présente donc des informations relatives à la formation des PCDD/Fs et aux caractéristiques techniques des usines d'incinération d'ordures ménagères (UIOM).

a. Schéma d'une UIOM

La plupart des UIOM actuelles sont conçues selon le même modèle mais comportent quelques variantes dans leurs systèmes de filtration et/ou de dépollution. La figure 1-5 présente les différentes parties d'une UIOM moderne équipée de plusieurs étages de dépollution des effluents gazeux (Abad et al. 2002).

La combustion des déchets a lieu dans deux zones successives, la première qui est le four de combustion puis la seconde dite zone de post-combustion dans laquelle est réalisée la combustion des gaz issus du four d'où l'intérêt d'optimiser cette zone.

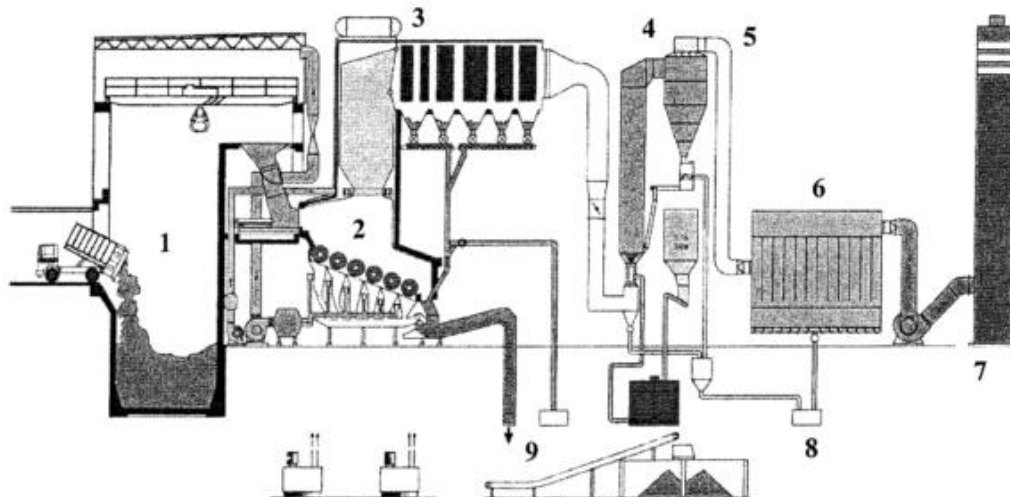


Figure 1-5 : Schéma d'une UIOM

Les différentes parties de l'UIOM présentée sont :

1. Réservoir à déchets,
2. Four à grilles,
3. Chaudière (récupération d'énergie),
4. Injection d'adsorbants (et cyclone),
5. Ajout de carbone activé,
6. Filtres à manches,
7. Cheminée,
8. Traitement des cendres volantes,
9. Traitement des mâchefers.

b. Traitement des vapeurs et des fumées

Il existe deux modes de traitements : physique et chimique. Des analyseurs permettent de mesurer en continu certains gaz (CO, HCl, SO₂, NO_x...).

• *Traitement physique :*

Trois systèmes de dépoussiérage des fumées sont utilisés : les cyclones, les filtres électrostatiques et les filtres à manches. La formation des PCDD/Fs pouvant s'opérer dans ces systèmes de filtration, il est donc important de connaître les gammes de température et de temps de séjour typiques dans ces installations.

Auparavant, les installations comportaient des filtres électrostatiques piégeant les particules sensibles (métaux lourds autres que le plomb et le mercure sublimés à basse température) à l'électricité statique. Actuellement des filtres à manches sont plus souvent utilisés.

Le principe de fonctionnement du filtre électrostatique repose sur les phénomènes physiques de précipitation électrostatique. La température de fonctionnement est généralement de l'ordre de 200 à 350°C (Biccochi 1998), (Huang & Buekens 2001), pour des temps de séjour maximum des cendres volantes de deux heures (Schoonenboom 1995). Les particules sont chargées électriquement par des décharges électriques (Le Goux et Le Douce 1995) et sont attirées vers des plaques chargées positivement.

Le filtre à manche est constitué de rangées de manches filtrantes en feutre ou en tissu suspendues dans un caisson. Le gaz pollué traverse les manches et les poussières sont retenues en formant une couche à la surface de la manche (Biccochi 1998). La collecte des poussières se fait périodiquement par soufflage d'air comprimé. La température peut varier de 125 à plus de 260°C (Biccochi 1998, (Huang & Buekens 2001) et le temps de séjour des cendres volantes peut atteindre 30 minutes (Stanmore 2004).

Dans le cas du cyclone, les températures peuvent atteindre 300°C (Le Goux et Le Douce 1995). Le gaz pollué est soumis à un mouvement de rotation et sous l'effet de la force centrifuge, les particules se dirigent vers les parois du cyclone où elles s'agglomèrent et sont transportées sous l'effet de leur masse dans une trémie (Biccochi 1998).

- *Traitement chimique :*

A la suite de la mise aux normes de 2005, la « voie sèche » est devenue la plus utilisée en France. Elle permet dorénavant de mieux piéger les polluants dans la fumée. Il convient pour cela d'injecter des réactifs dans la fumée (chaux spongiacale ou bicarbonate de sodium pour les acides, et charbon actifs pour les dioxines et furanes) en amont du filtre à manches. Le filtre à manche permet de récupérer les réactifs en proportion stœchiométrique et les sels de réaction. Cette technologie permet de ne pas utiliser d'eau, de ne pas produire d'effluents liquides, et de limiter le panache de vapeur d'eau en sortie de cheminée.

c. Formation des PCDD/Fs dans une UIOM.

Il existe trois sources possibles de PCDD/Fs émis par une UIOM :

- apport initial de PCDD/Fs par les déchets à traiter et subsistant durant l'incinération,
- formation en phase gazeuse homogène par synthèse à partir de précurseurs dans le four et la chaudière,
- formation hétérogène par synthèse à partir de précurseurs dans la chaudière et dans les systèmes de traitement des fumées.

L'apport initial est très limité, d'une part car les concentrations en PCDD/Fs susceptibles d'être introduites avec les déchets ménagers sont nulles sinon extrêmement faibles, et d'autre part la gamme de température élevée atteinte dans le foyer devrait permettre une élimination importante des composés organiques par combustion.

Les différentes voies de formation sont décrites en détails dans le chapitre suivant, cependant on peut noter qu'il est couramment admis que la voie de formation en phase gazeuse homogène serait minoritaire par comparaison aux voies de formation hétérogène.

d. Traitement et destination des résidus (*Mâchefers et REFIOM*)

- Le mâchefer est un déchet non dangereux obtenu à partir de l'incinération des ordures ménagères. Il se trouve sous la forme d'un matériau solide de couleur grise, qui est un mélange de matières minérales (silice, alumine, calcaire, chaux) d'imbrûlés (inférieurs à 3 %) de métaux ferreux et non ferreux. Les mâchefers représentent environ 25 % du tonnage de déchets brûlés en usine d'incinération.

Les mâchefers sont traités (élimination de traces de ferraille), stockés et, concassés si leur qualité le permet (quantité de métaux lourds respectant les normes actuelles) pour être réutilisés pour les travaux publics. Dans le cas contraire, ils sont mis en centre d'enfouissement technique.

Afin d'améliorer leurs caractéristiques, les mâchefers suivent un certain nombre d'opérations d'homogénéisation ou d'élaboration. Pour cela, ils sont criblés, puis stockés sur des plates-formes de valorisation dédiées. Cela permet alors d'améliorer les transformations physico-chimiques naturelles nécessaires à leur stabilisation (oxydation naturelle, carbonatation de la chaux par le dioxyde de carbone atmosphérique, minéralisation des composés chimiques).

Les différentes portions obtenues à partir des mâchefers peuvent retourner à l'état de matières premières secondaires :

- la fraction minérale (la grave de mâchefer) est utilisée en technique routière,
 - les métaux ferreux (10 % du produit brut) sont dirigés vers les aciéries et la sidérurgie,
 - les métaux non ferreux (2 % du produit brut, essentiellement de l'aluminium) suivent des filières de valorisation spécifiques.
- Les REFIOMs (résidu d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères) sont des déchets ultimes qui doivent être rendus inertes et stockés dans des centres d'enfouissement technique dits « de classe I ». Ils comprennent essentiellement :
 - les cendres volantes,
 - les résidus de neutralisation des fumées,
 - les gâteaux de filtration des eaux de lavage des fumées,
 - les cendres sous chaudière.

Les cendres volantes sont les particules fines issues de la combustion et qui peuvent être contaminées par des substances toxiques. Les plus grosses particules sont retenues par des filtres, au contraire des plus fines qui sont plus dangereuses car pouvant pénétrer dans les alvéoles pulmonaires. Les cendres volantes représentent 3 à 5 % du poids des déchets entrant dans l'incinérateur.

Ces résidus solides sont collectés après traitement chimique des fumées. Les REFIOMs sont stabilisés avant d'être stockés en centre de stockage des déchets (CSD) de classe 1. Ces différents procédés (stabilisation, vitrification des cendres volantes, enrobage par liants organiques) permettent de dépolluer à plus de 98% les fumées d'incinération de déchets ménagers.

En 2010, selon l'ADEME, 30 % des déchets municipaux français ont été incinérés. Ces chiffres classent la France au 7^{ème} rang européen pour l'incinération : 30 % partent encore en décharge, seulement 20 % sont recyclés et 15 % compostés.

e. La réglementation actuelle

La directive n°94/67/CE du 16 décembre 1994, rendue plus stricte depuis 2005, interdit d'incinérer des déchets sans valoriser l'énergie et limite les rejets atmosphériques des UIOM. C'est pourquoi les « incinérateurs » comprennent au minimum un four (lieu de la combustion du déchet), une chaudière (récupération d'énergie) et un traitement des fumées (captage des polluants avant rejet à l'atmosphère). Le Syndicat national du traitement et de la valorisation des déchets urbains et assimilés (SVDU) a annoncé une baisse de 97 % des émissions de dioxines entre 1995 et 2006.

Selon la directive 2000/76/CE du Parlement Européen concernant l'incinération des déchets, différentes valeurs limites sont fixées. Le protocole sur les substances polluantes organiques persistantes signé par la Communauté Européenne fixe la valeur limite obligatoire pour les **émissions de « dioxines » à 0.1 ng TEQ/m³ dans les fumées** pour les installations où l'on incinère plus de trois tonnes de déchets municipaux solides par heure. Cette norme est de 0.5 ng TEQ/m³ pour les installations où l'on incinère plus d'une tonne de déchets d'origine médicale par heure. Enfin, elle est de 0.2 ng TEQ/m³ pour celles où l'on incinère plus d'une tonne de déchets dangereux par heure.

3. Abattement des « dioxines »

Le traitement des fumées des usines d'incinération utilise des procédés de captage par adsorption ou des procédés de destruction catalytique des « dioxines ».

a. Captage et piégeage des émissions de « dioxines »

Les UIOM utilisent souvent un captage des « dioxines » par injection dans les fumées d'adsorbants sous forme pulvérulente (charbon actif, coke de lignite, minéraux à base d'argile, ...) ayant une grande surface spécifique (300 à 1500 m²/g). Ces adsorbants qui se chargent en « dioxines » et métaux lourds, sont ensuite récupérés dans des filtres à manches puis ils sont mis en décharge (c'est donc un transfert de polluant). Ce type de traitement permet généralement d'obtenir en sortie (cheminée) des teneurs en « dioxines » inférieures à 0.1 ng TEQ/Nm³.

b. Destruction catalytique

De nouvelles technologies ont fait leur apparition, permettant une destruction catalytique des « dioxines ». De tels procédés sont proposés en particulier par CRI (Shell) et REMEDIA (Gore). On notera que les catalyseurs de DeNOx peuvent être efficaces pour détruire les dioxines.

La « filtration catalytique REMEDIA » équipe plusieurs types d'unités ; des crématoriums, des incinérateurs industriels et des UIOM avec différentes configurations de traitement des fumées (Xu et al. 2003, De Montard 2004). Ces filtres de type « filtre à manche » sont formés d'une membrane GORE-TEX en polytétrafluoroéthylène associée à un feutre catalytique et fonctionnent à des températures de 220°C.

Le procédé Shell DeDiox (CRI Catalyst – groupe Shell) (Woldhuis et al. 2004) associe un catalyseur (titane vanadium) et un réacteur modulaire à très faible perte de charge. Développé à partir du procédé DeNox de Shell, ce système permet d'éliminer simultanément les NOx et les « dioxines ».

Bien que la voie catalytique offre déjà une solution d'abattement des « dioxines », la destruction thermique est une autre possibilité. Les « dioxines » produites peuvent être en effet détruites par une post-combustion efficace et/ou par recyclage des fumées si les conditions thermiques sont adéquates. La destruction thermique des « dioxines » sera détaillée dans le chapitre suivant.

4. La problématique

Actuellement c'est le captage des « dioxines » par des adsorbants qui est généralement utilisé pour les UIOM ; il permet d'obtenir des teneurs inférieures à la limite réglementaire dans les fumées, mais il a l'inconvénient de seulement transférer ces polluants vers un adsorbant qui doit ensuite être stocké en décharge. La réduction des émissions de « dioxines » à la source serait donc une approche plus attractive et « durable ».

Une amélioration de la post-combustion paraît être la première possibilité pour réduire la quantité de PCDD/Fs produits dans une UIOM. De plus, elle présente l'avantage de réduire les quantités des autres produits imbrûlés indésirables (COV) surtout qu'ils peuvent être à l'origine d'une formation secondaire de « dioxines » lors du traitement des fumées.

Ainsi, ce travail est consacré à l'étude de la pyrolyse et de l'oxydation à très faibles concentrations d'une molécule modèle des « dioxines ». Notre choix s'est porté sur le dibenzofurane (DBF), car c'est une molécule non chlorée et non toxique, de même structure que les PCDFs (et de structure voisine des PCDDs) et qui est moins réactive que les PCDFs. Ce travail comporte une étude expérimentale en réacteur idéal de l'oxydation de cette molécule modèle, entre 500 et 950°C et autour d'une seconde de temps de passage. L'étude de la pyrolyse sera également réalisée en complément. A partir de ces résultats, un modèle détaillé de ces réactions sera développé (*mécanisme radicalaire constitué de processus élémentaires décrivant la réaction telle qu'elle se déroule au niveau moléculaire*). Ce modèle permettra alors de prédire l'évolution des concentrations de dioxines (assimilées au DBF) en fonction des conditions opératoires et ainsi d'optimiser le fonctionnement de la zone de post-combustion (température, ajout d'air secondaire, ajout de méthane, ...) d'un incinérateur d'ordures ménagères afin de réduire ses émissions de dioxines.

Références Bibliographiques du Chapitre 1

Abad E., Adrados M.A., Caixach J. et Rivera J.. Dioxin abatement strategies and mass balance at a municipal waste management plant. *Environmental Science and Technology*, 36, 92-99 (2002).

Biccochi S.. Les polluants et les techniques d'épuration des fumées – cas des unités de traitement thermique des déchets. *Association RECORD – Ed Lavoisier TEC et DOC* (1998).

CITEPA / format SECTEN (2013).

<http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/polluant-organiques-persistants/dioxines-et-furanes>.

De Montard B.. Filtration catalytique REMEDIA: 5 ans d'applications industrielles. « Journée Technique Nationale Dioxines ». *ADEME* (2004).

Gullet B.K. et Seeker R.. Chlorinated dioxin and furan formation, control and monitoring. *Presented at ICCR Meeting Research, TrianglePark, September 17, 1997*.

Huang H. et Buekens A.. Chemical kinetic modeling of de novo synthesis of PCDD/F in municipal waste incinerators. *Chemosphere*, 44, 1505-1510 (2001).

Le Goux J.Y. et Le Douce C.. L'incinération des déchets ménagers. *Ed Economica* (1995).

Quass U., Fermann M. et Broker G.. The European dioxin air emission inventory project – Final result. *Chemosphere*, 60, 1319-1327 (2004).

Schoonenboom M.. Dioxins in waste incineration: A study of the formation and decomposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in a fly ash model system. *Thèse, Université d'Amsterdam* (1995).

Stanmore B.R.. The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and flame*, 136, 398-427 (2004).

WHO-ICPS (2005). International Programme on Chemical Safety (ICPS).

Woldhuis A., Unsworth J.F. et Maaskant O.. Le procédé Shell de destruction catalytique des dioxines (SDDS) des fumées des usines d'incinération d'ordures ménagères. « Journée Technique Nationale Dioxines ». *ADEME* (2004).

Xu Z., Wedman E., Bucher R., Petzoldt O., Sasamoto T. et Wilkin M.. Removal and destruction of PCDD/F from crematories by remedia catalytic filter system. *Organohalogen compounds*, 63, p.216-219 (2003).

Chapitre 2

Chimie des Dioxines

Dans ce chapitre, nous détaillerons les études menées sur la formation et la destruction des « dioxines », ainsi que celles sur la chimie des aromatiques.

1. Formation des « dioxines »

Depuis la découverte en 1977 par Olie et al. de l'émission des PCDD/Fs dans les gaz de combustion et les particules solides des incinérateurs d'ordures ménagères, un nombre important de travaux visant à comprendre les mécanismes de formation des « dioxines » dans les incinérateurs ainsi que l'influence de divers paramètres sur leur formation, a été réalisé. Les réactions, menant à la formation des PCDD/Fs dans les systèmes d'incinération, sont nombreuses et variées (Choudhry et al. 1982, Addink et Olie 1995, Gullett et Seeker 1997).

Ces émissions ne sont pas liées à la teneur initiale en PCDD/Fs des ordures à incinérer car les quantités émises sont très supérieures aux quantités initialement présentes. De plus ces composés ne résistent pas aux températures de combustion élevées atteintes dans le foyer.

Les PCDD/Fs se forment aussi au cours du refroidissement des gaz de post-combustion, à des températures comprises entre 900°C et 200°C (Mariani et al. 1990, Benfenati et al. 1991, (Fängmark et al. 1994).

Toutes les sources d'émissions de PCDD/Fs ont en commun la présence de chaleur, de carbone, d'oxygène et de chlore. A partir de ces conditions, ces molécules se forment selon trois voies (Tuppurainen et al. 1998, Olie, K. et al. 1998, McKay 2002, Stanmore 2004) :

- Voie homogène à partir de précurseurs gazeux,
- Voie hétérogène à partir de précurseurs gazeux réagissant à la surface de cendres volantes
- Voie hétérogène à partir du carbone imbrûlé (synthèse *de Novo*) contenu dans les cendres volantes et différents gaz inorganiques.

La figure 2-1 adaptée d'après Stanmore (2004), présente ces trois voies de formation de façon schématique.

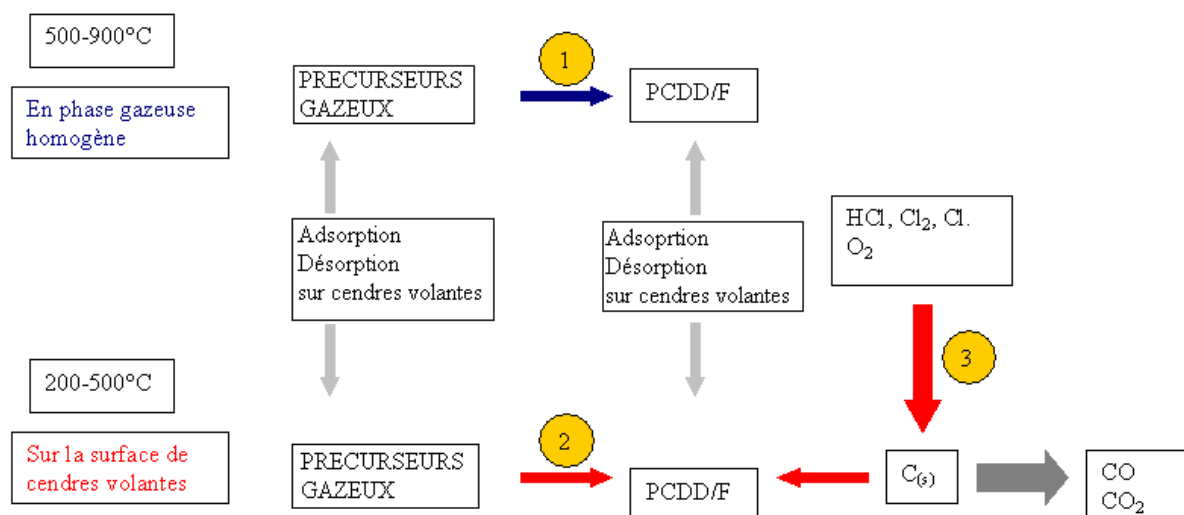


Figure 2-1 : Les trois voies de formation des PCDD/Fs (Visez 2005)

1 : Voie homogène par précurseurs (phase gazeuse)

2 : Voie hétérogène par précurseurs

3 : Synthèse *de Novo* (synthèse hétérogène à partir de carbone imbrûlé)

a. Voie homogène

Cypres et Bettens (1974) ont été les premiers à publier des travaux sur la formation du dibenzofurane par craquage thermique du phénol et des ortho et para-crésols à pression atmosphérique, entre 665°C et 865°C pour un temps de séjour de 2.5 secondes. L'utilisation de ces molécules a permis de comprendre le mécanisme primaire de formation du dibenzofurane, qui correspond à l'élimination d'une molécule de monoxyde de carbone. La formation de celui-ci se produit quasi exclusivement au départ du carbone porteur de la fonction hydroxyle des phénols et conduit à la formation de cyclopentadiène ou d'un dérivé en C_5H_6 . Simultanément à cette réaction, il se produit une condensation de deux molécules de phénol avec perte d'une molécule d'eau et d'hydrogène pour former le dibenzofurane. Le mécanisme de formation de ce produit est alors différent selon les températures de craquage.

Cependant les premiers travaux proposant des mécanismes détaillés de la formation des PCDD/Fs à partir des chlorophénols, ont été réalisés par Born et al. (1989). Au cours de cette étude réalisée à 490°C, il a été montré que seul le 2-chlorophénol forme des dibenzodioxines et que l'ajout de phénol comme co-réactif aux monochlorophénols produit en plus du dibenzofurane. Il ressort également de ces travaux que les radicaux phénoxy sont les intermédiaires essentiels à la formation des PCDD/Fs.

La synthèse en phase homogène (réaction en phase gazeuse) a lieu à haute température (700–900°C) (Born et al. 1993a) en présence de précurseurs : phénol, chlorobenzène, chlorophénol... Il est intéressant de noter que ces précurseurs tout comme les PCDD/Fs ne sont pas exclusivement localisés sur les cendres, mais que l'on en trouve également une

certaine quantité à l'état gazeux. Ces molécules peuvent aussi réagir dans cette phase, s'y former et s'y détruire.

D'autres travaux (Weber & Hagenmaier 1997) sur l'oxydation des chlorophénols conduites dans des ampoules scellées en verre ou en quartz, ont permis d'observer que lorsque les chlorophénols sont incinérés à 350°C, ceux-ci donnent, entre autres, des PCDDs mais pas de PCDFs. L'oxydation doit se faire au-delà de 350°C afin d'obtenir des PCDFs. De plus, les PCDDs ont tendance à se former davantage avec le degré de chloration du phénol.

Au cours de sa thèse, Briois (2002) (Briois et al. 2006, Fadli et al. 1999) a étudié l'oxydation thermique en phase gazeuse du 2-chlorophénol entre 500 et 900°C de 1 à 3s, en réacteur auto-agité par jets gazeux. Les principales espèces moléculaires ont été identifiées et quantifiées en fonction de la température et des temps de séjour (chlorobenzène, phénol, hydroquinone, dibenzofurane, benzofurane, dibenzodioxine...). Les profils de concentration des différentes espèces montrent que la décomposition thermique du 2-chlorophénol est totale, pour des températures supérieures à 815°C aux trois temps de séjour étudiés, et que de telles conditions opératoires permettent également d'assurer la destruction totale de tous les produits organiques.

Malgré tout, la formation des dioxines et des furanes par voie exclusivement homogène est souvent considérée d'importance mineure (Anon 1999). En effet, ces molécules seraient surtout formées à la surface des divers supports solides présents dans les incinérateurs et notamment sur les cendres volantes.

b. Voie hétérogène

La synthèse hétérogène par précurseurs est la formation des PCDD/Fs par réactions entre des composés organiques gazeux et la surface d'un solide (généralement des cendres volantes collectées par les filtres). Cette voie de formation a fait l'objet d'études intensives afin de dégager les paramètres influant sur la formation des PCDD/Fs.

Différents points ont été abordés:

- Nature du précurseur,
- Nature de la matrice solide,
- Influence de la température et du temps de réaction,
- Composition de la phase gazeuse,
- Propositions de mécanismes.

Le domaine de température est plus bas qu'en synthèse homogène. Selon Altwicker et al. (1992), il se situe entre 127 et 427°C. Il est intéressant de noter que ces 'fenêtres' de températures dépendent de la nature des précurseurs, car plus la structure chimique de ceux-ci s'éloigne de celle d'une « dioxine », plus les températures de formation sont élevées. Les temps de réaction sont relativement courts, de l'ordre de la minute et quelquefois de la seconde.

En 1992, Gullett et al. ont testé des catalyseurs à base de cuivre et de fer lors d'une étude sur la formation des PCDD/Fs à partir d'un mélange de chlorophénols. Ils ont ainsi examiné l'effet du degré d'oxydation du cuivre et du fer et en ont conclu dans le cas du cuivre, que celui de degré (II) est plus efficace que le cuivre de degré (I) ou (0), contrairement au fer dont le degré d'oxydation n'a pas d'influence. Cependant selon Dickson et al. (1992), CuCl_2 apparaît plus comme un catalyseur favorisant les réactions de décomposition des PCDD/Fs. Néanmoins, il est important de remarquer qu'en ce qui concerne les PCDD/Fs aucun catalyseur étudié en laboratoire ne fournit la même empreinte que les cendres volantes, mis à part CuO et Fe_2O_3 . Malgré tout, même dans ce cas, le rapport [PCDDs] / [PCDFs] est peu différent de 1 alors qu'avec les cendres volantes, les PCDFs dominent les PCDDs de plusieurs ordres de grandeur.

Les travaux de Fangmark et al. (1995) ont montré que les particules les plus fines (diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$) jouent un rôle capital quant à la nature du support. Cependant puisqu'il s'agit d'une réaction catalytique, la nature de la surface est également déterminante pour la formation des PCDD/Fs. Dans le cas des incinérateurs, on peut signaler les cendres volantes et les suies, tandis que dans la littérature les études ont porté sur : Al_2O_3 (Born et al. 1993b), la laine de roche (Schoonenboom et al. 1992), SiO_2NaOH , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, MgSiO_2 , MgAlSiO_2 , SiO_2 (Hell et al. 2000 et 2001) et le tenax,... Cependant même si ces supports interviennent, ils ne fonctionnent vraiment que s'il y a la présence simultanée d'un catalyseur et ils restent beaucoup moins efficaces que les cendres volantes.

Ces catalyseurs sont le plus souvent des composés de métaux de transition ou alcalins et alcalino-terreux, dont les plus souvent cités sont : CuCl_2 , le cuivre, le fer, l'étain, le manganèse etc.... Au cours de sa thèse, Visez (2005) (Visez et Sawerysyn 2007, 2008) a étudié les processus de dégradation thermique du 2-chlorophénol en présence de CuCl_x en fonction de la température ($250\text{--}400^\circ\text{C}$), du temps de séjour (1–120 min) et en présence de différents oxydes (Al_2O_3 , MgO et SiO_2). Il a ainsi été possible d'observer, selon l'oxyde, une inhibition plus ou moins prononcée de la formation des « dioxines ».

c. Synthèse de Novo

Les cendres volantes piégées dans les filtres des systèmes de dépollution des effluents gazeux ou déposées sur les parois des canalisations peuvent avoir des temps de séjour longs à des températures de l'ordre de quelques centaines de degré Celsius. Le dioxygène gazeux peut réagir avec le carbone imbrulé présent dans ces cendres volantes piégées et permettre la formation des PCDD/Fs.

La synthèse *de Novo* (Vogg & Stieglitz 1986) correspond à la formation de PCDD/Fs à partir d'une source de carbone « inorganique », de chlore et d'oxygène (Lustenhauer et al. 1980). Elle met en jeu des échanges de surface solide-solide et solide-gaz, tout en utilisant comme précurseurs des sources de carbone non extractibles par les procédés classiques, et présentes dans les cendres volantes. Les « dioxines » sont majoritairement produites lors du refroidissement des fumées dans les zones de postcombustion (Shaub & Tsang 1983). Everaert et Baeyens (2002) estiment que la température est le facteur décisif pour la formation des PCDD/Fs. Dans leur revue, Addink et Olie (1995) ont répertorié une gamme de

températures optimales pour la formation de PCDD/Fs comprises entre 300 et 350°C, avec un second optimum entre 450 et 470°C. Il est intéressant de noter que contrairement à la synthèse en phase hétérogène, le rapport [PCDDs] / [PCDFs] est inférieur à 1, et généralement compris entre 0.2 et 0.75 quelle que soit la nature du mélange support solide/carbone. Dans le cas des cendres collectées d'incinérateurs, ce rapport est plus souvent proche de 0.3.

La synthèse *de Novo* utilise le carbone résiduel non organique de la cendre comme précurseur de formation de molécules aromatiques chlorées. En effet de nombreuses études (Addink & Olie 1995) (Ryan & Altwicker 2000) ont montré que le charbon actif est un bon précurseur carboné dans la synthèse des dibenzodioxines et des dibenzofuranes chlorés. Cependant la nature de substrat carboné influe sur le rendement en PCDD/Fs. Par conséquent la structure et la morphologie du carbone en tant que précurseur permettent d'avancer des hypothèses sur la synthèse, alors que la nature du carbone ne le permet pas dans le cas des mécanismes de formation. Tout comme la présence de précurseur, la nature de la surface est importante dans le cas de la synthèse *de Novo*. En effet, la formation de polychlorophénols, polychlorobenzènes et PCDD/Fs est effective sur des supports à base d'alumine, de silice ou d'aluminosilicates en présence de carbone, et de sels métalliques comme KCl ou CuCl₂ (Schoonenboom et al. 1992). De plus, cette synthèse utilise des gaz comme HCl, Cl₂ et des sels inorganiques comme KCl, CuCl ou encore CuCl₂.

D'autre part, la formation des PCDD/Fs nécessite la participation d'un catalyseur sous forme d'ions métalliques. Ceci a particulièrement été démontré dans les études de Jay et Stieglitz (1991) et Schwarz et Stieglitz (1992) ou encore de Dickson et al. (1992). Ces derniers ont mis en évidence dans une étude, la formation simultanée des PCDD/Fs à partir à la fois de précurseurs organiques et de carbone. La comparaison de cette étude avec une expérience identique mais sans ajout de chlorure de cuivre (II), démontre la nécessité du cuivre dans la synthèse *de Novo* (Visez 2005). En absence de CuCl₂, aucune trace de PCDD/Fs n'est détectée. Il faut noter que les catalyseurs les plus actifs parmi les ions métalliques sont le cuivre au degré d'oxydation (II) et le fer au degré d'oxydation (III).

Afin de compléter les principaux acteurs dans la formation des PCDD/Fs, il est intéressant de noter que l'expérience d'Addink et al. (1993) met en évidence la nécessité de l'oxygène et l'influence de sa concentration dans le mécanisme de la synthèse *de Novo*.

Des travaux plus récents ont été menés sur l'oxydation de la dibenzodioxine (DBD) par Summoogum et al. (2012). Ils ont ainsi pu identifier les premières étapes de l'oxydation de la DBD au sein d'un réacteur en alumine impliquant ainsi la formation d'oxygène singulet, la production de radicaux OH, l'abstraction d'atomes d'hydrogènes par OH et l'addition d'oxygène sur le site radicalaire. Le rôle de l'oxygène singulet dans l'initiation de l'oxydation de la DBD est observé par calcul quantique. D'autre part, ils ont démontré que deux voies réactionnelles sont possibles conduisant ainsi à la formation du 2-méthylbenzofurane et du 3-hydro-2-méthylènebenzofurane, qui apparaissent comme étant les produits principaux de l'oxydation de la DBD.

Cependant l'approche la plus logique pour minimiser les émissions de dioxines est de réduire fortement leur production à la source. Dans le cas de l'incinération d'ordures ménagères, une homogénéisation des déchets et une température d'au moins 850°C, maintenue pendant 2 secondes au minimum, sont nécessaires. De plus, un refroidissement rapide des fumées devrait limiter la synthèse *de Novo*. Un mécanisme fondamental des réactions est donc indispensable pour toute extrapolation aux conditions rencontrées dans les UIOM (c'est-à-dire très faibles teneurs de dioxines ≤ 1 ppm).

2. Destruction des « dioxines »

a. Destruction catalytique

La destruction catalytique a déjà été abordée dans le chapitre précédent. Par conséquent nous aborderons seulement la destruction thermique dans ce qui suit.

b. Destruction thermique

Les « dioxines » et polychlorobiphényles (PCB) produits par un procédé peuvent être détruits par une post-combustion efficace et/ou recyclage des fumées si le domaine de température est suffisant.

Une première étude, de l'oxydation du dibenzofurane, a déjà été réalisée au DCPR (Wörner 1997) à relativement forte concentration du réactif (1000 ppm); ces conditions rendaient les analyses des produits intermédiaires plus accessibles et ont permis de proposer un premier mécanisme réactionnel. Plus récemment, les simulations réalisées à faible concentration (1 ppm) ont montré que la réaction d'oxydation est très ralentie quand la concentration de DBF est faible (Marquaire et al. 2008). Lors de l'étude de l'oxydation totale du dibenzofurane, il a été montré qu'il existe deux voies parallèles de destruction du DBF, qui sont obtenues par un mécanisme d'oxydation semblable à celui proposé pour l'oxydation du benzène (Benson 1996). La décomposition thermique du dibenzofurane par pyrolyse ou oxydation a été étudiée entre 700 et 950 °C. Les premiers résultats ont mis en évidence la formation de CO_x et d'hydrocarbures légers allant de C₁ à C₄, ainsi que de faibles quantités de suies. L'évolution des produits intermédiaires de la réaction d'oxydation du DBF en fonction des conditions opératoires. Dans des conditions de mélange riche, 25 produits hydrocarbonés ont été identifiés et dosés. CO et CO₂ sont les produits majeurs; les autres produits représentent seulement 0,1 à 10% de la concentration initiale de dibenzofurane (DBF). On observe la formation d'hydrocarbures, principalement CH₄, C₂H₂, et en plus faibles quantités de C₂H₄,

C₂H₆, C₃H₄, de composés aromatiques: benzène et ses substitués (Bz-X), de benzofurane et ses substitués (BF-X), d'indène, naphthalène et dibenzofuranol. Les résultats expérimentaux sur l'oxydation du dibenzofurane en phase gazeuse montrent que la teneur en oxygène est un paramètre crucial et que, dans les conditions de mélange parfait et pour des températures supérieures à 900°C, une richesse d'environ 0,8 (soit une teneur en oxygène de 2,1%) conduit à une combustion totale des imbrûlés. Ces résultats avaient démontré les potentialités de la post-combustion pour abattre les « dioxines ».

Concernant, l'écriture du mécanisme, il faut noter que lors de leurs travaux Altarawneh et al. (2006) n'ont pas donné la même information que Wörner (1997) concernant l'oxydation du radical dibenzofuranyl, même s'ils confirment que la réaction initiale d'oxydation du DBF permet de former le radical dibenzofuranyl peroxy. Selon leurs calculs quantiques, 4 voies de décomposition (figure 2-1) sont alors possible mais ne font pas intervenir la formation de la quinone comme dans les travaux de Wörner (1997) du fait qu'elle n'est pas validée par leur calcul quantique. L'étude de la stabilité du radical dibenzofuranyl peroxy a montré que la décomposition à la plus basse énergie implique un réarrangement (voie D). Les conclusions ainsi obtenues par Altarawneh et al. pourront ainsi nous servir dans l'écriture et la compréhension du mécanisme d'oxydation du DBF.

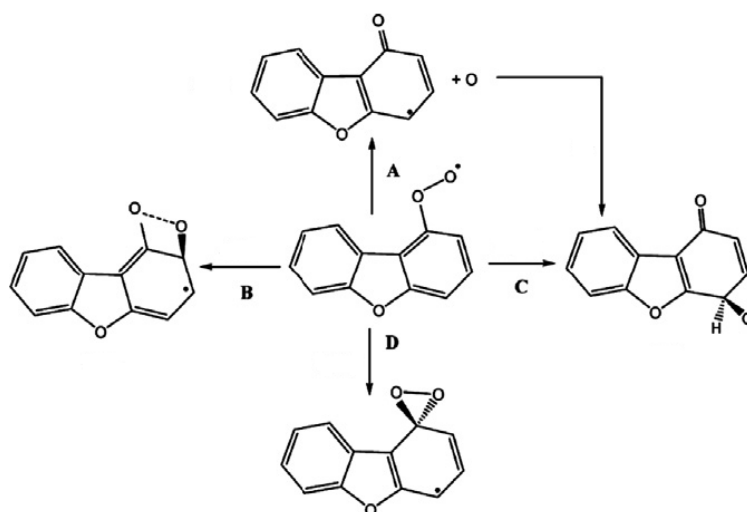


Figure 2-1 : Voies de réarrangement du radical 1-dibenzofuranylperoxy

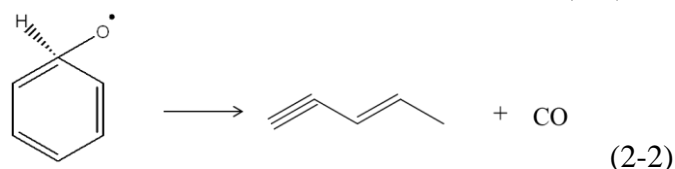
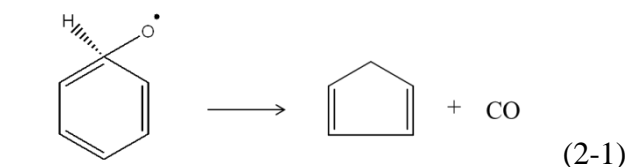
3. Chimie des aromatiques

Ayant passé en revue les connaissances sur la formation et la destruction des « dioxines », il est intéressant d'examiner en complément, l'oxydation des produits aromatiques, d'un point de vue réactionnel.

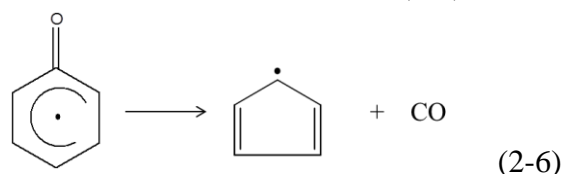
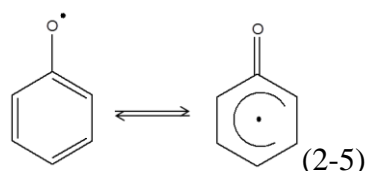
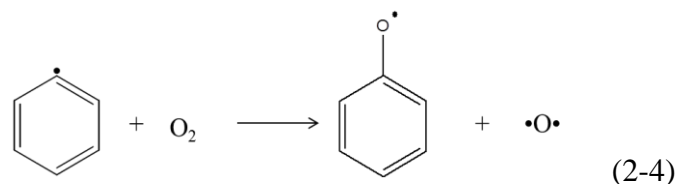
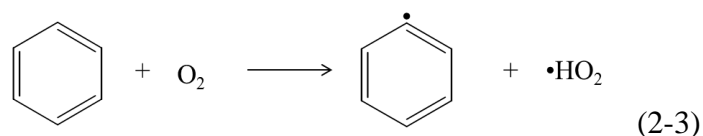
De très nombreux travaux concernent l'oxydation des composés aromatiques avec pour principale application la combustion des carburants. Nous nous limiterons ici à quelques études significatives. On s'intéressera plus particulièrement à l'oxydation du benzène puis à l'oxydation du toluène. Chacune des réactions possède des caractéristiques particulières et nous permettra par conséquent d'avoir une meilleure connaissance des processus pouvant intervenir lors de l'oxydation du dibenzofurane.

a. Oxydation du benzène

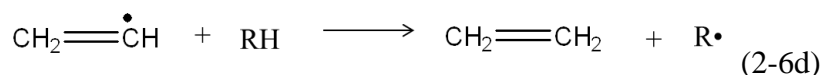
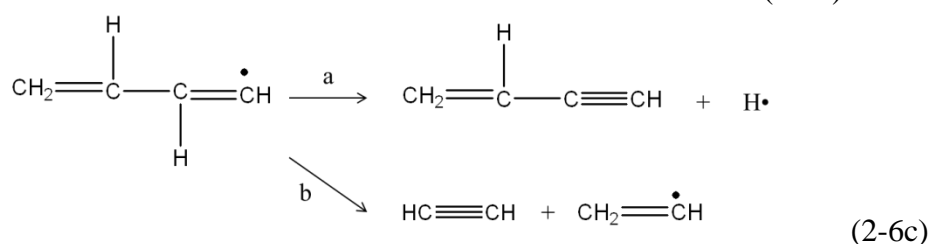
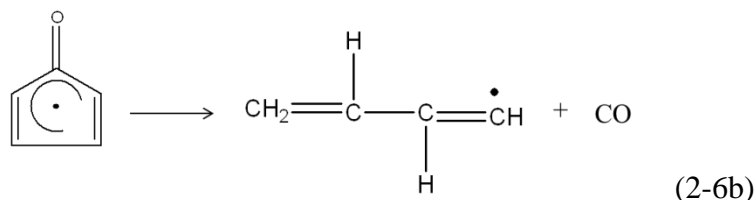
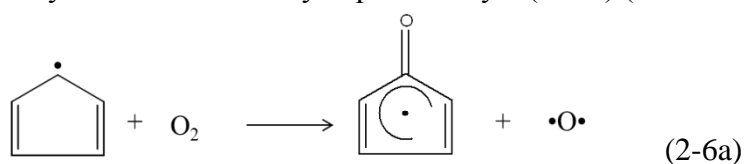
L'oxydation du benzène a été étudiée par Bittner et Howard (1981). Leurs travaux ont permis de montrer la formation de produits stables en quantités importantes (CO , H_2O , H_2 , C_2H_2 et CO_2) ainsi que la formation très rapide des composés suivants : $(\text{H})-(\bullet\text{Bz})-(\text{O}=\text{O}\bullet)$ suivi de $(\text{H})-(\text{Bz})-(\text{O}\bullet)$, cyclopentadiène, 3-pentén-1-yne, $\text{HO}_2\bullet$ et $\text{Bz}\bullet$. Bittner et Howard en ont déduit que l'oxydation du benzène est initiée par les réactions suivantes où l'attaque du biradical $\bullet\text{O}\bullet$ peut conduire directement à l'ouverture du cycle aromatique (réactions 2-1 et 2-2).



Au cours de leur étude menée sur l'oxydation du benzène hors flamme, Venkat et al. (1982) ont montré que les produits majeurs détectés étaient CO , CO_2 , phénol, $\text{Bz}-\text{OH}$, C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 et le cyclopentadiène (cPD). Cependant les produits primaires formés à de faibles temps de passage étaient $\text{Bz}-\text{OH}$, cPD et le vinylacétylène (C_4H_4). A partir de ces différentes observations, l'équipe de Venkat a proposé un mécanisme en tenant compte des espèces observées (réactions 2-3 à 2-6).

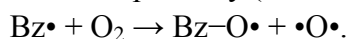


La formation des hydrocarbures légers tels que le vinylacétylène, l'acétylène et l'éthylène a été expliquée par l'oxydation du radical cyclopentadienyle ($\cdot\text{cPD}$) (réactions 2-6a à 2-6d).



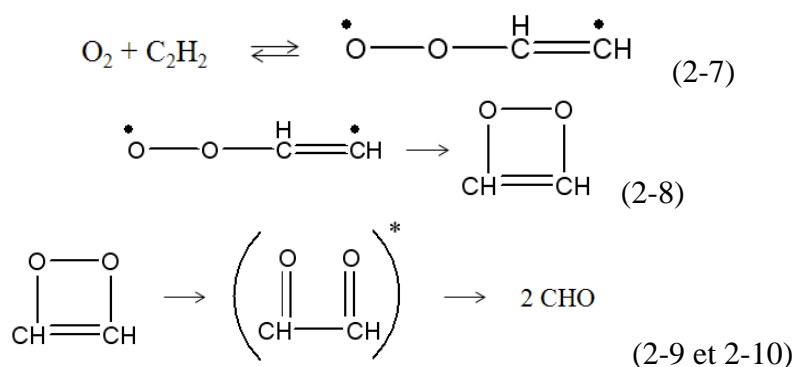
Une autre étude sur l'oxydation du benzène hors flamme a été réalisée par Bermudez et Pfefferle (1995). Lors de leurs expériences, ils ont pu observer en premier $\text{Bz}\cdot$ suivi par $\text{Bz}-\text{O}\cdot$ et $\text{cPD}\cdot$. Cependant les produits présents en plus grandes quantités étaient CO , CO_2 , $\text{Bz}-\text{OH}$, le vinylacétylène, le but-1-ène, le propyne et le cyclopentadiène (cPD). Leurs résultats ont ainsi pu corroborer ceux de Venkat et le schéma d'initiation proposé.

Tous ces résultats étaient bâtis sur le fait que la destruction du cycle aromatique passait obligatoirement par la formation du radical phénoxy (Bz-O•) via la réaction :

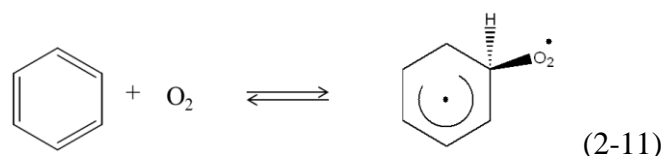


Néanmoins, il n'est pas possible d'exclure que la dégradation d'un cycle aromatique puisse se faire par l'intermédiaire d'un peroxyde.

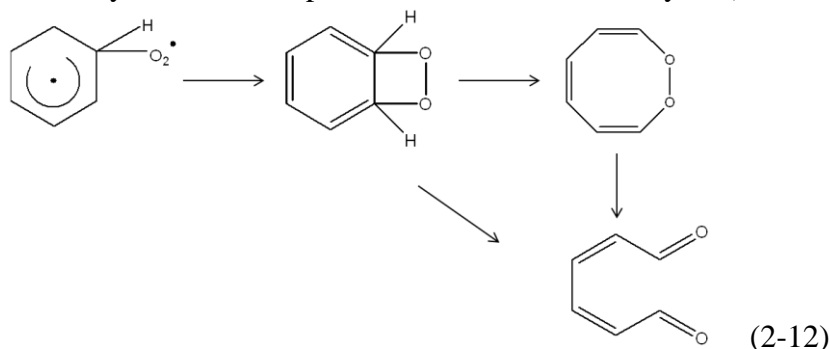
Cette proposition est basée sur le travail de (Benson 1996) concernant la cinétique des réactions d'initiation impliquées dans l'oxydation d'hydrocarbures insaturés. En effet, Benson a montré que la voie initiée par l'addition d'O₂ sur l'acétylène produit un biradical (réaction 2-7). Le biradical ainsi produit peut généralement se cycliser pour former un dioxétane (réaction 2-8) qui s'ouvre pour former un dialdéhyde (réactions 2-9 et 2-10).



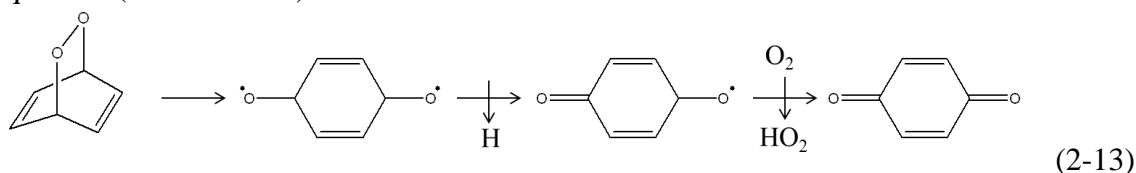
En ce qui concerne le benzène, Benson a montré que l'oxygène peut réagir sur le cycle de la même façon que la réaction avec l'acétylène et mener à la formation d'un biradical (réaction 2-11).



Ce biradical peut être cyclisé en ortho pour former un nouveau bicyclic (réactions 2-12).

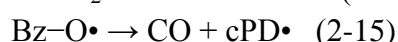
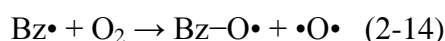


Benson a aussi proposé une alternative pour la cyclisation en position para pour former une quinone (réaction 2-13).

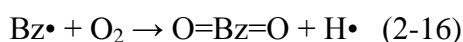


Il a évalué que l'addition en position para implique plus de tension que l'addition en position ortho à cause de la distance impliquée. Dans les deux cas, les produits de réaction obtenus ne sont pas des radicaux libres, mais des aldéhydes pouvant réagir rapidement avec O₂ afin de former des radicaux.

En 1994, Frank et al. ont étudié expérimentalement à l'aide d'un tube à onde de choc le processus réactionnel entre Bz• et O₂. Les analyses étaient réalisées par spectrométrie A/M-RAS (« molecular resonance absorption »). Leurs résultats expérimentaux expliquent parfaitement bien la formation de CO et •O• (réactions 2-14 et 2-15).



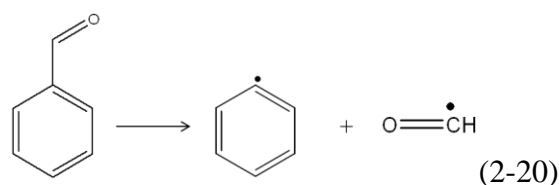
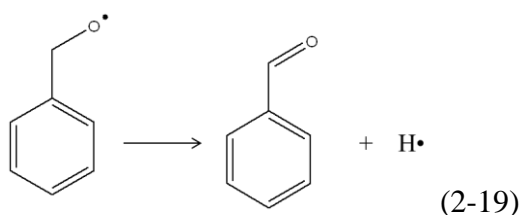
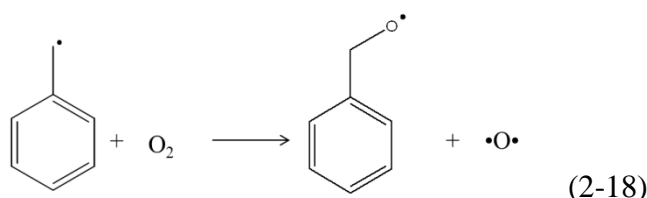
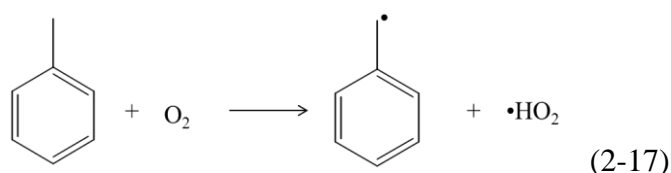
Cependant, ces deux réactions n'expliquent à aucun moment la formation de H•. Afin d'ajuster leur modèle, la réaction 2-16 a été ajoutée.



Da Costa et al. (2003) ont étudié l'oxydation du benzène par réacteur agité par jets à 650°C et en tube à onde de choc entre 950 et 1700°C. Ils ont ainsi pu proposer un mécanisme détaillé capable de reproduire leurs résultats expérimentaux. L'importance des réactions intervenant dans le mécanisme a été déterminée par des analyses de sensibilité et de flux. C'est ainsi qu'ils ont pu constater que les réactions sur les composés oxygénés cycliques en C₅ sont encore incertaines et nécessitent des études supplémentaires qui permettront ainsi de progresser vers une meilleure modélisation de l'oxydation des composés aromatiques. Malgré tout, le mécanisme proposé constitue une première base intéressante dans le développement de modèles pour l'oxydation d'autres composés aromatiques comme le toluène.

b. Oxydation du toluène

Venkat et al. (1982) ont étudié l'oxydation du toluène au sein d'un réacteur tubulaire. L'identification et la quantification des produits ont été réalisées par spectrométrie de masse et par chromatographie en phase gazeuse. Les principaux produits formés sont CO, CO₂, C₆H₆, C₂H₂, CH₄ et C₂H₄. En fonction de l'évolution des concentrations, d'autres produits importants ont pu être analysés : le benzaldéhyde, le phénol, le benzène et le cyclopentadiène. Il en a donc été déduit que l'oxydation du toluène est principalement localisée sur le groupement méthyle et se poursuit ensuite par l'oxydation du radical phényle. Le mécanisme suivant a pu être proposé (réactions 2-17 à 2-20).



Bien que la métathèse (réaction 2-17) puisse également se faire par une propagation de type : $\text{R}\cdot + \text{Bz-CH}_3 \rightarrow \text{RH} + \text{Bz-CH}_2\cdot$, l'oxydation du benzyle ne se fera pas forcément comme celle d'un cycle aromatique et il est alors possible d'envisager une propagation en présence du biradical $\cdot\text{O}\cdot$: $\text{Bz-CH}_2\cdot + \cdot\text{O}\cdot \rightarrow \text{Bz-CHO} + \text{H}\cdot$.

Bounaceur et al. (2005) ont présenté de nouveaux résultats expérimentaux sur l'oxydation du toluène dans un réacteur agité par jets entre 600-650°C et en tube à onde de choc entre 1030-1520°C. Ils ont proposé un mécanisme détaillé de l'oxydation du toluène en accord avec leurs résultats expérimentaux. Les voies réactionnelles ont été déterminées par analyse de flux. Ce mécanisme constitue une base utilisée pour les modèles d'oxydation de composés aromatiques tels que les xylènes et les méthylnaphtalènes ou pour des modèles plus larges afin d'étudier l'oxydation et l'auto inflammation de mélanges représentant des carburants. Cette base d'oxydation C₆-C₇ sera utilisée pour la modélisation de l'oxydation du dibenzofurane (cf. chapitre 5). En effet, la décomposition du dibenzofurane conduit par réactions successives à des produits plus petits jusqu'aux composés monoaromatiques.

Références Bibliographiques du Chapitre 2

Addink R. et Olie K.. Mechanisms of Formation and Destruction of Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans in Heterogeneous Systems. *Environ. Sci. Technol.*, 29(6), p.1425-1435 (1995).

Addink R., Paulus R. et Olie K.. Inhibition of PCDD/PCDF formation during de novo synthesis on fly ash using N-and S-compounds. *Organohalogen Compounds*, 11, p.355-358 (1993).

Altarawneh M., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M. et Mackie J.C.. Quantum Chemical Study of Low Temperature Oxidation Mechanism of Dibenzofuran. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(50), p.13560-13567 (2006).

Altwicker E.R., Konduri R.K.N.V., Lin C. et Milligan M.S.. Rapid formation of polychlorinated dioxins/furans in the post combustion region during heterogeneous combustion. *Chemosphere*, 25(12), p.1935-1944 (1992).

Anon. Environment Australia, Incineration and Dioxins: Review of Formation Processes, consultancy report prepared by Environmental and Safety Services for Environment Australia, Commonwealth Department of the Environment and Heritage, Canberra (1999).

Benfenati E., Mariani G., Fanelli R. et Farneti A.. Synthesis and destruction of PCDD and PCDF inside a municipal solid waste incinerator. *Chemosphere*, 23(6), p.715-722 (1991).

Benson S.W.. Oxygen initiated combustion: Thermochemistry and kinetics of unsaturated hydrocarbons. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(9), p.665-672 (1996).

Bermudez G. et Pfefferle L.. Laser ionization time-of-flight mass spectrometry combined with residual gas analysis for the investigation of moderate temperature benzene oxidation. *Combustion and Flame*, 100(1-2), p.41-51 (1995).

Bittner J.D. et Howard J.B.. Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame. *Symposium (International) on Combustion*, 18(1), p.1105-1116 (1981).

Born J.G.P., Louw R. et Mulder P.. Fly ash mediated (oxy)chlorination of phenol and its role in PCDD/F formation. *Chemosphere*, 26(12), p.2087-2095 (1993a).

Born J.G.P., Louw R. et Mulder P.. Formation of dibenzodioxins and dibenzofurans in homogenous gas-phase reactions of phenols. *Chemosphere*, 19(1-6), p.401-406 (1989).

Born J.G.P., Mulder P. et Louw R.. Fly ash mediated reactions of phenol and monochlorophenols: oxychlorination, deep oxidation, and condensation. *Environmental Science & Technology*, 27(9), p.1849-1863 (1993b).

Bounaceur R., Da Costa I., Fournet R., Billaud F. et Battin-Leclerc F.. Experimental and modeling study of the oxidation of toluene. *International Journal of Chemical Kinetics*, 37(1), p.25-49 (2005).

Briois C.. Etude expérimentale et modélisation des processus de dégradation thermique du 2-chlorophénol. Mécanismes de formation de « dioxines » en phase gazeuse. *Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille* (2002).

Briois C., Visez N., Baillet C. et Sawerysyn J.P.. Experimental study on the thermal oxidation of 2-chlorophenol in air over the temperature range 450–900 °C. *Chemosphere*, 62(11), p.1806-1816 (2006).

Choudhry G.G. et Hutzinger O.. Mechanistic aspects of the thermal formation of halogenated organic compounds including polychlorinated dibenzo-p-dioxins -- Part I: Theoretical background and thermochemical decompositions of monomeric aliphatics and aromatics. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 5(1), p.1 (1982).

Da Costa I., Fournet R., Billaud F. et Battin-Leclerc F.. Experimental and modeling study of the oxidation of benzene. *International Journal of Chemical Kinetics*, 35(10), p.503-524 (2003).

Cypres R. et Bettens B.. Mécanismes de fragmentation pyrolytique du phénol et des crésols. *Tetrahedron*, 30(10), p.1253-1260 (1974).

Dickson L.C., Lenoir D. et Hutzinger O.. Quantitative comparison of de novo and precursor formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins under simulated municipal solid waste incinerator postcombustion conditions. *Environmental Science & Technology*, 26(9), p.1822-1828 (1992).

Everaert K. et Baeyens J.. The formation and emission of dioxins in large scale thermal processes. *Chemosphere*, 46(3), p.439-448 (2002).

Fadli A., Briois C., Baillet C. et Sawerysyn J.P.. Experimental study on the thermal oxidation of chlorobenzene at 575–825°C. *Chemosphere*, 38(12), p.2835-2848 (1999).

Fängmark I., Strömberg B., Berge N. et Rappe C.. The Influence of Fly Ash Load and Particle Size On the Formation of Pcd, Pcdf, PCBz and Pcb in a Pilot Incinerator. *Waste Management & Research*, 13(3), p.259-272 (1995).

Fängmark I., Strömberg B., Berge N. et Rappe C.. Influence of Postcombustion Temperature Profiles on the Formation of PCDDs, PCDFs, PCBzs, and PCBs in a Pilot Incinerator. *Environ. Sci. Technol.*, 28(4), p.624-629 (1994).

Frank P., Herzler J., Just Th. et Wahl C.. High-temperature reactions of phenyl oxidation. *Symposium (International) on Combustion*, 25(1), p.833-840 (1994).

Gullett B.K., Bruce K.R., Beach L.O. et Drago A.M.. Mechanistic steps in the production of PCDD and PCDF during waste combustion. *Chemosphere*, 25(7–10), p.1387-1392 (1992).

Gullett B.K. et Seeker, R.. Chlorinated dioxin and furan formation, control and monitoring. *Presented at ICCR Meeting Research, TrianglePark* (1997).

Hell K., Altwicker E.R., Stieglitz L. et Addink R.. Comparison of 2,4,6-trichlorophenol conversion to PCDD/PCDF on a MSWI-fly ash and a model fly ash. *Chemosphere*, 40(9–11), p.995-1001 (2000).

Hell K., Stieglitz L., Altwicker E.R., Addink R. et Will R.. Reactions of 2,4,6-trichlorophenol on model fly ash: oxidation to CO and CO₂, condensation to PCDD/F and conversion into related compounds. *Chemosphere*, 42(5-7), p.697-702 (2001).

Jay K. et Stieglitz L.. On the mechanism of formation of polychlorinated aromatic compounds with copper(II) chloride. *Chemosphere*, 22(11), p.987-996 (1991).

Lustenhouwer J.W.A., Olie K. et Hutzinger O.. Chlorinated dibenzo-p-dioxins and related compounds in incinerator effluents. A review of measurements and mechanisms of formation. *Chemosphere*, 9(7-8), p.501-522 (1980).

Mariani G., Benfenati E. et Fanelli R.. Concentrations of PCDD and PCDF in different points of a modern refuse incinerator. *Chemosphere*, 21(4-5), p.507-517 (1990).

Marquaire P.M., Ziegler-Devin I., Bounaceur R. et Baronnet F.. Procedures of Optimisation of Postcombustion Reactions Leading to Abatement of Dioxin Emissions. *Organohalogen Compounds*, 70, p.1764-1767 (2008).

McKay G.. Dioxin characterisation, formation and minimisation during municipal solid waste (MSW) incineration: review. *Chemical Engineering Journal*, 86(3), p.343-368 (2002).

Olie K., Vermeulen P.L. et Hutzinger O.. Chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in The Netherlands. *Chemosphere*, 6(8), p.455-459 (1977).

Olie K., Addink R. et Schoonenboom M.. Metals as catalysts during the formation and decomposition of chlorinated dioxins and furans in incineration processes. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 48, p.101-105 (1998).

Ryan S.P. et Altwicker E.R.. The formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans from carbon model mixtures containing ferrous chloride. *Chemosphere*, 40(9-11), p.1009-1014 (2000).

Schoonenboom M.H., Smit P.N. et Olie K.. Alumina as a model support in the formation and dechlorination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. *Chemosphere*, 25(12), p.1897-1906 (1992).

Schwarz G. et Stieglitz L.. Formation of organohalogen compounds in fly ash by metal-catalyzed oxidation of residual carbon. *Chemosphere*, 25(3), p.277-282 (1992).

Shaub W.M. et Tsang W.. Dioxin formation in incinerators. *Environmental Science and Technology*, 17(12), p.721-730 (1983).

Stanmore B.R.. The formation of dioxins in combustion systems. *Combustion and Flame*, 136(3), p.398-427 (2004).

Summoogum S.L., Altarawneh M., Mackie J.C., Kennedy E.M. et Dlugogorski B.Z.. Oxidation of dibenzo-p-dioxin: Formation of initial products, 2-methylbenzofuran and 3-hydro-2-methylenebenzofuran. *Combustion and Flame*, 159(10), p.3056-3065 (2012).

Tuppurainen K., Halonen I., Ruokojärvi P., Tarhanen J. et Ruuskanen J.. Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: A review. *Chemosphere*, 36(7), p.1493-1511 (1998).

Venkat C., Brezinsky K. et Glassman I.. High temperature oxidation of aromatic hydrocarbons. *Symposium (International) on Combustion*, 19(1), p.143-152 (1982).

Visez N.. Etude des processus hétérogènes de formation et de destructions des « dioxines ». *Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille* (2005).

Visez N. et Sawerysyn J.P.. Thermal degradation of 2-chlorophenol promoted by CuCl₂ or CuCl: Formation and destruction of PCDD/Fs. *Chemosphere*, 67(9), p.S144-S149 (2007).

Visez N. et Sawerysyn J.P.. Chlorination and thermal degradation of 2-chlorodibenzodioxin and dibenzofuran by CuCl₂ or CuCl at 350 °C. *Chemosphere*, 73(1, Supplement), p.S90-S93 (2008).

Vogg H. et Stieglitz L.. Thermal behavior of PCDD/PCDF in fly ash from municipal incinerators. *Chemosphere*, 15(9-12), p.1373-1378 (1986).

Weber R. et Hagenmaier H.. On the mechanism of the formation of polychlorinated dibenzofurans from chlorophenols. *Organohalogen Compounds*, 31, p.480-485 (1997).

Wörner R.. Oxydation du dibenzofurane - application à l'abattement de dioxines. *Ph. D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy* (1997).

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales mises au point pour l'étude cinétique des réactions d'oxydation et de pyrolyse du dibenzofurane (DBF) en phase gazeuse dans un réacteur idéal parfaitement agité (RPA). L'objectif est d'étudier ces réactions dans des conditions se rapprochant de celle d'une zone de postcombustion d'une UIOM. Le montage doit donc permettre de travailler à :

- une très faible teneur en DBF (choix d'une teneur de l'ordre du ppm),
- une température de 500 à 950°C,
- un temps de réaction de l'ordre de la seconde,
- une teneur variable en oxygène.

L'expérience acquise au sein du LRGP, pour l'étude de réactions de pyrolyse ou d'oxydation d'hydrocarbures, concernait des réactifs gazeux ou liquides, dans les conditions normales de température et de pression, mais jamais un réactif solide, hormis la thèse de Wörner (1997). Les principales difficultés de ce travail sont:

- Le dibenzofurane est un solide à pression atmosphérique et température ambiante (température de fusion $\approx 82^\circ\text{C}$, température d'ébullition $\approx 285^\circ\text{C}$, tension de vapeur à $25^\circ\text{C} = 0.4 \text{ Pa}$), or on souhaite étudier sa réaction en phase gazeuse en réacteur ouvert en régime permanent à de très faibles teneurs; d'où les difficultés d'entraînement du réactif,
- L'identification et la quantification des produits de réactions qui sont en très faibles concentrations (sélectivités parfois inférieures au pour cent),
- La modélisation des réactions de décomposition thermique du DBF; nous disposons de très peu de données sur l'oxydation et la pyrolyse du dibenzofurane en phase gazeuse.

Dans cette partie, nous présenterons le montage, sans faire apparaître les phases de développement et de mise au point. Nous ferons une description globale du montage, puis nous détaillerons les différentes parties et les méthodes analytiques. Le montage est présenté dans une publication (Tritz et al. 2014).

1. Description générale du montage

Le domaine d'étude choisi (réactif de l'ordre du ppm), nous a contraint à réaliser un montage fonctionnant avec un réacteur continu en régime permanent, et avec des conditions opératoires (concentration, mélange, température, temps de réaction) bien définies pour pouvoir réaliser une étude cinétique. Nous avons donc choisi d'utiliser un réacteur ouvert de type parfaitement agité (RPA).

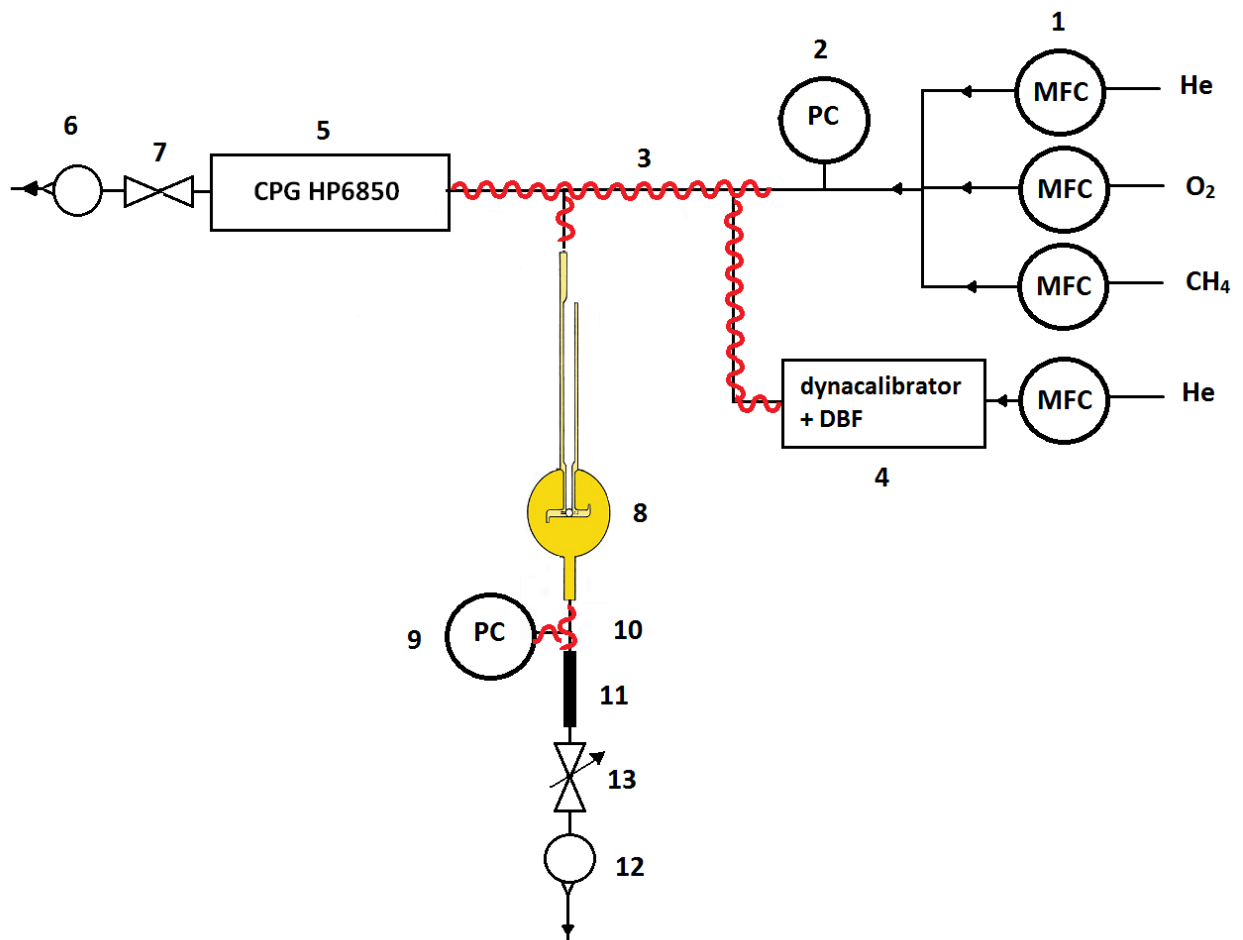
Le montage expérimental utilisé peut être divisé en trois parties différentes :

- une zone pré-réactionnelle : elle comprend l'alimentation du réacteur en réactifs et en inerte, avec la génération d'une phase gazeuse à partir du réactif solide,
- une zone réactionnelle : elle comprend le réacteur et son système de chauffage,
- une zone post-réactionnelle : elle comprend les moyens d'analyse des espèces présentes à la sortie du réacteur.

La figure 3-1 illustre le montage expérimental dans sa globalité. L'alimentation des quatre voies indépendantes de gaz est contrôlée par des régulateurs de débit massique (1) (RDM, Bronkhorst El-Flow) ; deux voies d'hélium (pureté 5.0, Messer) purifiées par un oxypiège (Agilent, modèle OT1-4), une voie d'oxygène (pureté 4.5, Messer) et une voie pour un hydrocarbure (ex : le méthane). Le réactif solide (DBF : pureté > 98% GC - TCI Europe - Belgium) est placé dans l'enceinte d'un petit four (dynacalibrator model 150 – VICI Metronics) (4) alimenté en hélium. Le flux gazeux sortant du dynacalibrator chargé en DBF gazeux est immédiatement dilué par un débit d'hélium et d'oxygène. De plus, un système de chauffage (3) des lignes de transfert permet d'éviter tout risque de condensation du DBF. Les différents gaz, dont le réactif, sont donc prémélangés avant de pénétrer, par une zone de préchauffage, dans le réacteur auto-agité par jets gazeux (8). A la sortie du réacteur, le flux gazeux est dirigé vers une cartouche d'adsorbant (11) afin de permettre l'accumulation des espèces.

Une vanne à pointeau (Swagelok SS-4MG) (13) permet de maintenir une pression constante au niveau du réacteur à une valeur choisie de 900 Torr (soit 1.18 bar).

Le réactif est analysé par un CPG-HP6850 (5) par prélèvement en ligne à l'entrée du réacteur quand la vanne (7) est ouverte avant et après l'accumulation des produits de réaction sur la cartouche de Tenax (11). Des rotamètres (6 et 12) permettent de visualiser les débits dans les deux branches du circuit. Deux capteurs de pression (2 et 9) (MKS baratron 1000 Torr) permettent un contrôle de la pression en entrée et sortie du réacteur.



- 1: Régulateurs de débits massiques
- 2, 9: Capteurs de pression
- 3, 10: Lignes chauffées
- 4: Dynacalibrator 150 avec DBF
- 5: Chromatographe en phase gazeuse HP6850
- 6, 12: Rotamètres
- 7: Vanne tout ou rien
- 8: Réacteur parfaitement agité en quartz
- 11: Cartouche d'adsorbant
- 13: Vanne à pointeau

Figure 3-1 : Montage expérimental

2. La génération de la phase gazeuse (Zone pré-réactionnelle)

Le DBF est un composé qui se présente sous forme solide dans les conditions standard de température et de pression, alors que nous souhaitons étudier son oxydation en phase gazeuse en régime permanent. La pression de vapeur du DBF est égale à 0.4 Pa à 25°C (Li et al. 2002). Nous avons donc utilisé un générateur de phase gazeuse (dynacalibrator – VICI Metronics) afin de créer un débit gazeux constant de DBF.

Le dynacalibrator (model 150, VICI Metronics) est un système fonctionnant à température constante conçu pour produire des concentrations précises en ppm ou ppb de composés liquides ou solides dans un flux gazeux à l'aide de tubes de diffusion ou de tubes de perméation. Il s'agit d'un four thermostaté (figure 3-2), dans lequel les tubes de diffusion, remplis de la substance à sublimer ou vaporiser, sont placés dans une chambre recouverte d'une couche de verre passivé (désactivé) et balayé par un gaz inerte (ici l'hélium). Un contrôleur numérique permet de maintenir la température de la chambre constante avec un écart de $\pm 0.01^\circ\text{C}$. La large gamme de température permet de générer une vaste gamme de concentration, qui peut également être plus ou moins diluée en faisant varier le débit d'hélium alimentant le dynacalibrator.

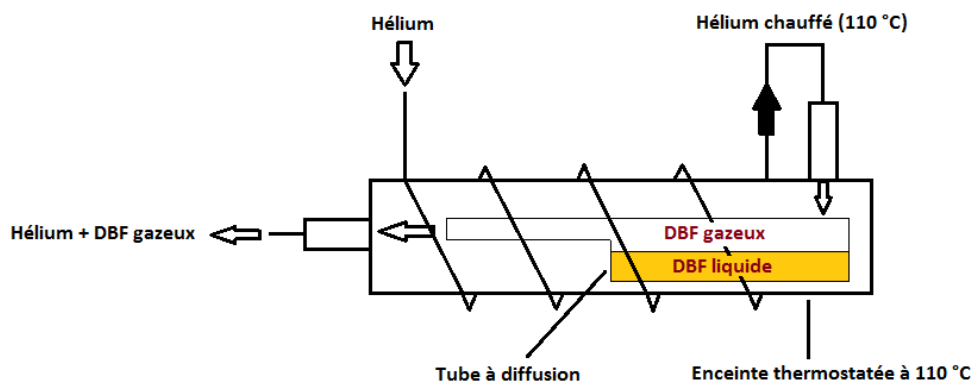


Figure 3-2 : VICI ® dynacalibrator : Model 150

Le flux gazeux de DBF est donc contrôlé par la géométrie du tube de diffusion, la température du four et dilué par un flux continu de gaz (hélium dans notre cas) qui est contrôlé par un régulateur de débit massique (RDM).

Pour notre étude, nous utilisons un tube pouvant contenir environ 1 à 2 g de réactif, ayant un capillaire d'une longueur de 7.62 cm et de diamètre égal à 5 mm. Le tube de diffusion (figure 3-3) contenant le réactif (DBF) solide, est posé horizontalement à l'intérieur du dynacalibrator chauffé à une température de 110°C, le débit d'hélium balayant ce dernier est de 100 cm³.min⁻¹.

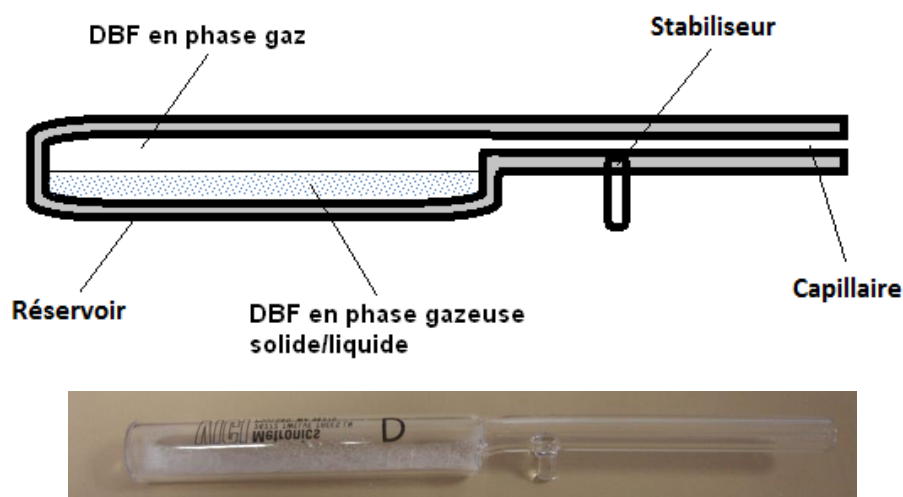


Figure 3-3 : Schéma et photo du tube de diffusion

La mise au point de l'utilisation du dynacalibrator a été réalisée au préalable avec l'octane avant d'effectuer ces mêmes réglages avec le DBF. L'octane est un liquide qui présente moins de risques de condensation au sein des lignes chauffées. Ceci nous a permis de mettre au point les conditions opératoires requises (test du tube de diffusion, température du dynacalibrator, débit de gaz diluant...) pour la génération d'une phase gazeuse continue. La mise au point du dynacalibrator effectuée, nous avons donc été capable de générer de façon reproductible une phase gazeuse de DBF à très faible teneur (de l'ordre de 1 à 10 ppm). Nous avons ensuite incorporé le dynacalibrator au montage expérimental, avec la précaution de chauffer toutes les lignes de transfert où passe la phase gazeuse contenant le DBF afin d'éviter une éventuelle condensation de celui-ci. Le mélange gazeux contenant le DBF (généré par le dynacalibrator) est alors mélangé avec les autres gaz (hélium et oxygène), afin d'alimenter le réacteur parfaitement agité (RPA) (8) au débit souhaité.

Le mélange gazeux généré peut être envoyé vers un chromatographe en phase gazeuse (CPG - Agilent HP 6850 (5)) muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) qui nous permet de quantifier la teneur initiale en DBF émise via le dynacalibrator et de vérifier que cette valeur est constante dans le temps (régime permanent). La ligne de transfert (3) entre la sortie du dynacalibrator et le CPG (5) est chauffée à 150°C afin d'éviter toute recondensation du réactif (DBF).

Le CPG (5) nous permet de mesurer la quantité de DBF émise en sortie de dynacalibrator. Il est équipé d'une colonne capillaire de type HP-5 (Agilent : 30 m, 0.53 mm, 2.65 μ m). Un exemple de chromatogramme est présenté à la figure 3-4. L'échantillonnage est obtenu par une boucle de 2 cm³ (chauffée à T = 170°C) alimentée par une vanne manuelle rotative six voies (VICI). La pression à l'entrée de celle-ci est maintenue constante à l'aide d'une vanne à pointe (13) (Swagelok) positionnée en sortie de réacteur. Les différents paramètres utilisés pour l'analyse sont les suivants :

200°C (15 min)
Tinjecteur = 200°C
Tdétecteur = 200°C
Débit d'hélium dans la colonne = 4.8 mL/min
Mode splitless

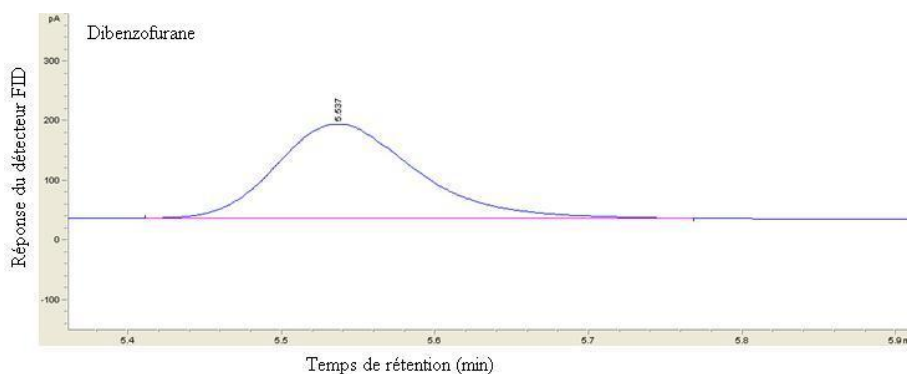


Figure 3-4 : Chromatogramme du Dibenzofurane

Dans nos conditions expérimentales, nous avons pu vérifier que l'on génère une phase gazeuse continue à teneur stable de DBF. La figure 3-5 représente la variation de la fraction molaire de DBF au cours du temps. Le régime stationnaire est atteint avant 20 minutes. Nous avons choisi par la suite de travailler avec un débit d'hélium balayant le dynacalibrator de 100 cm³/min. Ce débit généré en sortie de dynacalibrator est par la suite dilué par les gaz provenant des autres RDM (1).

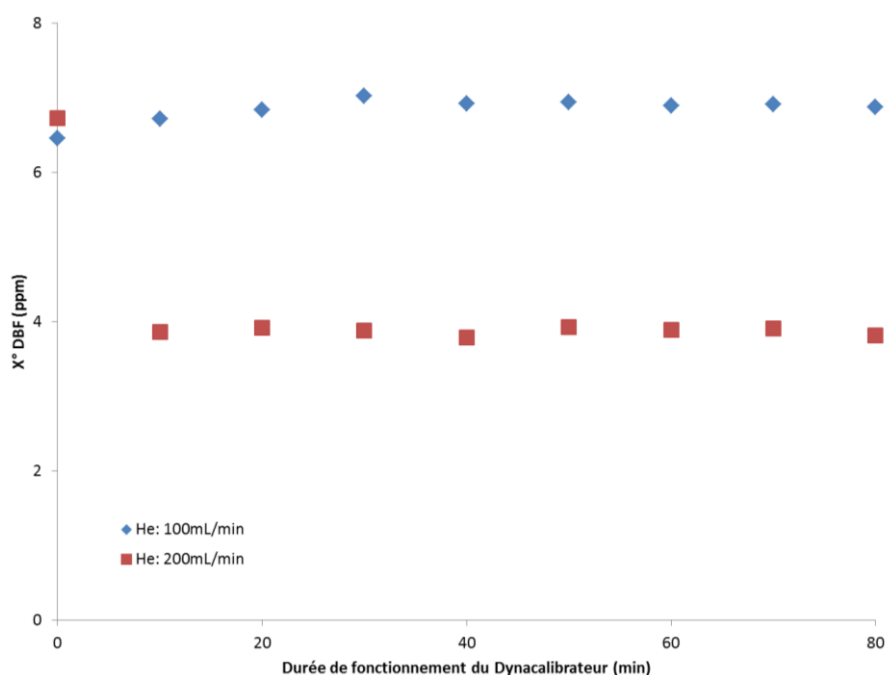


Figure 3-5 : Fraction molaire du DBF au cours du temps pour $T(\text{dynacalibrator}) = 110^{\circ}\text{C}$

3. Le système réactionnel

Le mélange gazeux contenant le DBF (généralisé par le dynacalibrator) est mélangé (et dilué) avec les autres gaz (oxygène et/ou hélium), pour alimenter le réacteur parfaitement agité (RPA) chauffé entre 500°C et 950°C . La totalité des gaz est envoyée au sein du réacteur à des débits connus et régulés par des régulateurs de débit massique, et la pression en entrée de réacteur est mesurée grâce à un capteur. Le débit des gaz en entrée du réacteur est calculé afin d'obtenir un temps de passage souhaité de l'ordre de la seconde (1 à 5s).

Le système réactionnel comprend le réacteur et son système de chauffage. Il est présenté figure 3-6, et nous en détaillerons chaque partie.

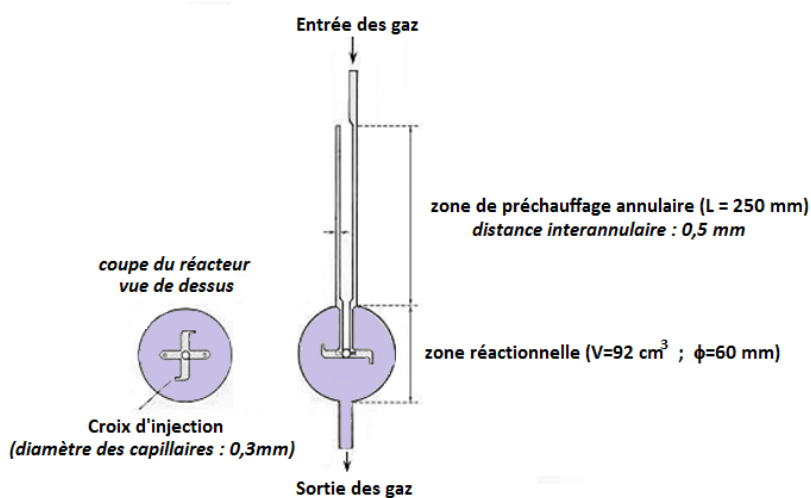


Figure 3-6 : Le système réactionnel : réacteur parfaitement agité

L'étude d'une réaction thermique à l'aide d'un réacteur continu fonctionnant en régime isotherme nécessite que la température de la réaction soit bien contrôlée et que le volume réactionnel soit bien délimité. Cela suggère par conséquent un préchauffage rapide des gaz en entrée du réacteur et une trempe rapide en sortie.

Le chauffage de l'ensemble réacteur/préchauffage est assuré par des bobinages d'éléments chauffants Thermocoax ($d = 2$ mm), qui sont directement enroulés à la paroi du réacteur et calorifugés avec de la laine de quartz (Azay et al. 1981). Ce système de chauffage permet de chauffer plusieurs zones à des températures différentes, jusqu'à environ 1000°C . Nous avons ainsi trois chauffages indépendants : deux pour le préchauffage et un pour le réacteur. Des thermocouples de type K (chromel-alumel, gaine externe : $d = 0.5$ mm) couplés à un système de régulation de température permettent de mesurer et réguler la température du préchauffage et du réacteur.

a. Le préchauffage du réacteur

Le préchauffage permet d'amener les réactifs dans le réacteur à la température de réaction en un faible temps ; ce qui limite le « démarrage » de la réaction dans le préchauffage.

Le préchauffage des réactifs à l'entrée du réacteur est obtenu par un échangeur annulaire constitué de deux tubes avec une faible distance interannulaire (0.5 mm), ce qui favorise le transfert de chaleur (Houzelot & Villermaux 1984). Le préchauffage se fait en deux étapes : une première zone (d'une longueur de 18 cm) est chauffée 200°C en dessous de la température du réacteur, dans la seconde zone (d'une longueur de 6 cm) les gaz sont préchauffés à la température du réacteur (entre 500 et 950°C).

b. Le réacteur parfaitement agité

Notre choix s'est fait sur ce type de réacteur car c'est un dispositif adapté à l'étude cinétique des réactions chimiques. Dans le domaine des réactions relativement rapides où il est nécessaire de recourir à un système ouvert, le réacteur ouvert agité propose l'avantage lorsque le temps de passage est court, d'atteindre facilement le mélange idéal. De plus, l'agitation permet l'uniformisation et le contrôle de la température du milieu, ce qui n'est pas toujours possible dans les autres géométries. Ce type de réacteur nous permet donc d'avoir un meilleur contrôle de nos conditions de réactions.

Le réacteur auto agité par jets présente une distribution des temps de séjour (DTS) équivalente à celle d'un réacteur parfaitement agité idéal. Il est caractérisé par un état homogène du mélange réactionnel dans tout le volume du réacteur, c'est à dire que la concentration de chaque constituant, la température et la pression ont la même valeur en tout point du réacteur.

Le réacteur agité a été proposé et mis au point par Matras et Villermaux (1973) puis par David et Matras (1975) qui en ont défini les règles de construction. Le réacteur parfaitement agité (ou continu auto-agité) par jets gazeux a été utilisé à de nombreuses reprises au laboratoire pour différentes études cinétiques de réactions en phase gazeuse (Marquaire & Côme 1978) (Chambon et al. 1987). Ce réacteur utilise l'énergie cinétique des gaz comme moyen de mélangeage. Après préchauffage en entrée du réacteur, les gaz pénètrent dans le réacteur sphérique, par quatre tuyères disposées aux extrémités d'un injecteur en forme de croix situé au centre du réacteur. Il émet quatre jets gazeux à mi-rayon dans quatre directions différentes.

Selon les auteurs, trois contraintes doivent être vérifiées pour que les quatre tuyères rendent véritablement la composition du mélange gazeux homogène dans tout le réacteur et pour qu'il ait un comportement idéal:

- il faut tout d'abord que chaque jet soit turbulent, ce qui implique une vitesse suffisante en sortie de tuyère,
- il faut que les quatre jets arrivent à entrainer tout le volume gazeux du réacteur, ce qui correspond à un taux de recyclage interne suffisamment élevé (> 30). Ceci impose une contrainte sur le diamètre interne des injecteurs et celui du réacteur,
- on ne peut pas dépasser la vitesse du son en sortie des tuyères, d'où une vitesse maximale des gaz.

Le réacteur parfaitement agité utilisé pour cette étude a été réalisé en quartz. De forme sphérique, son volume est de 92 cm^3 , pour un diamètre de 60 mm environ et des tuyères d'environ 0.3 mm de diamètre. Il sera utilisé pour des temps de passage variant de 1 à 5 secondes.

La pyrolyse est étudiée pour des températures comprises entre 700°C et 950°C , alors que l'oxydation est étudiée entre 500°C et 800°C , pour une pression de 900 Torr et des temps de passage de l'ordre de la seconde.

4. Les méthodes analytiques (Zone post-réactionnelle)

Lors de l'analyse des produits de réaction, deux problèmes interviennent. Le premier est que l'on ne peut pas analyser en même temps l'ensemble des produits quelles que soient leurs concentrations et leurs caractéristiques physico-chimiques. Le deuxième est de réaliser des prélèvements d'échantillons qui soient représentatifs. Les produits issus de l'oxydation du mélange réactionnel peuvent être regroupés en trois « familles » et analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG). On distingue ainsi :

- le monoxyde, le dioxyde de carbone et le dihydrogène (gaz permanents),
- les hydrocarbures légers (C₁-C₃),
- les molécules aromatiques et polyaromatiques, les POP et les COV (>C₄).

Malgré la sensibilité du détecteur (FID) de la CPG, il n'est pas possible de réaliser l'analyse en ligne en sortie de réacteur car les quantités des produits sont trop faibles (ordre du ppb). Afin de remédier à ce problème, nous utilisons des cartouches d'adsorbant que l'on place en sortie de réacteur et qui nous permettent d'accumuler les différentes espèces pendant un temps défini. Dans le cas des produits de la réaction dits « lourds » (> C₄), les cartouches utilisées sont remplies de Tenax, qui est un polymère poreux à base d'oxyde de 2,6-diphényl-p-phénylène et la durée d'accumulation est dans notre cas d'une heure.

a. Identification des espèces analysées

L'identification des produits d'oxydation et de pyrolyse du DBF est réalisée par un couplage chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC/MS). Les produits de la réaction sont accumulés dans un piège refroidi à l'azote liquide (figure 3-7) placé en sortie de réacteur à la place de la cartouche d'adsorbant (accumulation de 3 heures).

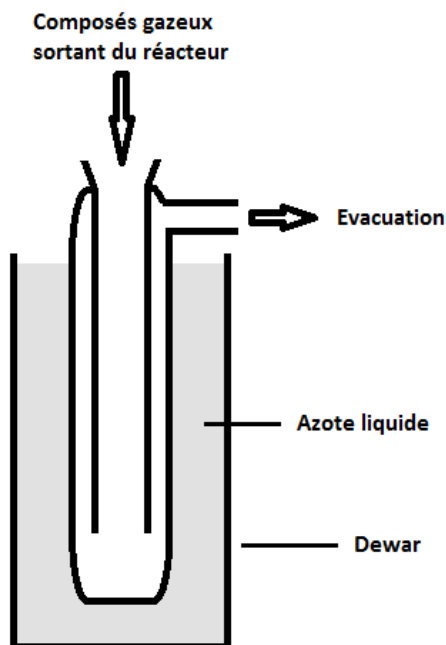


Figure 3-7 : Dispositif du piège refroidi à l'azote liquide

Les condensats sont ensuite dissous dans de l'acétone et la solution ainsi obtenue est analysée par un chromatographe en phase gazeuse (Agilent 7890A) couplé à un spectromètre de masse simple quadripôle (Agilent MSD 5975 EI). Afin de séparer les composés, on utilise une colonne capillaire de type DB5-MS (Agilent : 30 m, 0.25 mm, 0.5 μ m) dont la phase stationnaire est en polymère phénylarylène équivalente à une phase 5% phényl-méthylpolysiloxane. La quantité de solution injectée est de 1 μ L et la durée de l'analyse de 80 min. Le programme de température du four ainsi que les autres paramètres utilisés sont les suivants :

40°C (5 min) - 2°C/min - 120°C (5min) - 5°C/min - 200°C (5min) - 10°C/min - 250°C (4min)

Tinjecteur = 250°C

Tdétecteur = 250°C

Débit d'hélium dans la colonne = 3.18 mL/min

Mode splitless

En exemple, un spectre de masse obtenu en conditions de pyrolyse est présenté sur la figure 3-8 ($T=800^{\circ}\text{C}$, $\tau=3\text{s}$, $P=900\text{Torr}$, $x^{\circ}_{\text{DBF}}=2\text{ppm}$, $x^{\circ}_{\text{O}_2}=0\%$, $x^{\circ}_{\text{He}}=100\%$).

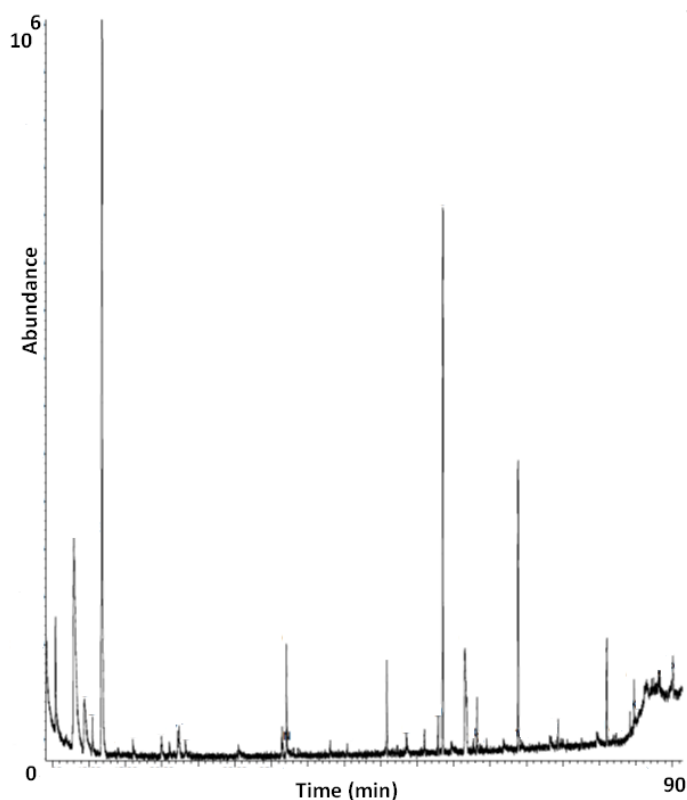


Figure 3-8 : Spectre de masse (total-ion current (TIC)) lors de la pyrolyse du DBF (GC/MS)

Plus de 50 espèces ont pu être observées, mais seulement quelques-unes ont pu être identifiées en utilisant la bibliothèque de spectre de masse NIST. Les autres produits ne sont pas référencés. La plupart d'entre eux ont pu toutefois être identifiés à partir de leurs fragments et ils ne pouvaient être confirmés par leur temps de rétention car ces composés ne sont pas disponibles. Les produits identifiés de la réaction sont présentés dans la table 4-2 du chapitre 4, il s'agit :

- des dérivés du dibenzofurane et du benzofurane,
- d'hydrocarbures aromatiques substitués et polyaromatiques tels que : le toluène, le styrène, l'indène...,
- d'aromatiques oxygénés tels que le phénol, le benzaldéhyde...

Summoogum et al. (2012) ont étudié l'oxydation de la dibenzodioxine ; ils ont rencontré les mêmes difficultés d'identification, c'est pourquoi ils ont fait des recherches en utilisant un spectromètre de masse de type triple quadripôle avec un mode de balayage par dissociation induite par collision (CID) afin d'identifier leurs espèces inconnues.

b. Quantification des espèces analysées

i. La séparation par chromatographie en phase gazeuse

La quantification des produits de réaction d'oxydation ou de pyrolyse du DBF, qui sont piégés sur les cartouches d'adsorbant (figure 3-9), est réalisée à l'aide d'un thermodésorbeur Markes Unity2 couplé à un chromatographe en phase gazeuse (Agilent 7890) muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Le thermodésorbeur (Markes – Unity 2) est conçu pour l'analyse des composés volatils et semi-volatils accumulés sur une cartouche adsorbante. Dans un premier temps, la cartouche retenant les composés subit une désorption primaire par chauffage du tube. Les composés sont alors capturés sur un piège de re-focalisation (refroidissement électrique par effet Peltier jusqu'à -30°C). Le piège subit alors une désorption secondaire par chauffage rapide. Ce système permet de réaliser des analyses répétables.



Figure 3-9 : Tube d'adsorption

Une fois les produits désorbés, leur séparation et quantification sont réalisées sur une colonne capillaire de type HP-5 (Agilent : 30 m, 0.32 mm, 0.2 μm) couplée à un détecteur de type FID.

Le programme de température ainsi que les autres paramètres suivants permettent une bonne séparation des différents composés.

40°C (2 min) - 2°C/min - 200°C (1min) - 15°C/min - 250°C (5min)

Tinjecteur = 200°C

Tdétecteur = 200°C

Débit d'hélium dans la colonne = 3.16 mL/min

Mode splitless

Un chromatogramme de l'oxydation ($T=725^{\circ}\text{C}$, $\tau=3\text{s}$, $P=900\text{ Torr}$, $x^{\circ}_{\text{DBF}}=2\text{ppm}$, $x^{\circ}_{\text{O}_2}=3\%$, $x^{\circ}_{\text{He}}=97\%$) du DBF (figure 3-10), nous montre la séparation des différents composés obtenus lors de l'analyse par GC/FID.

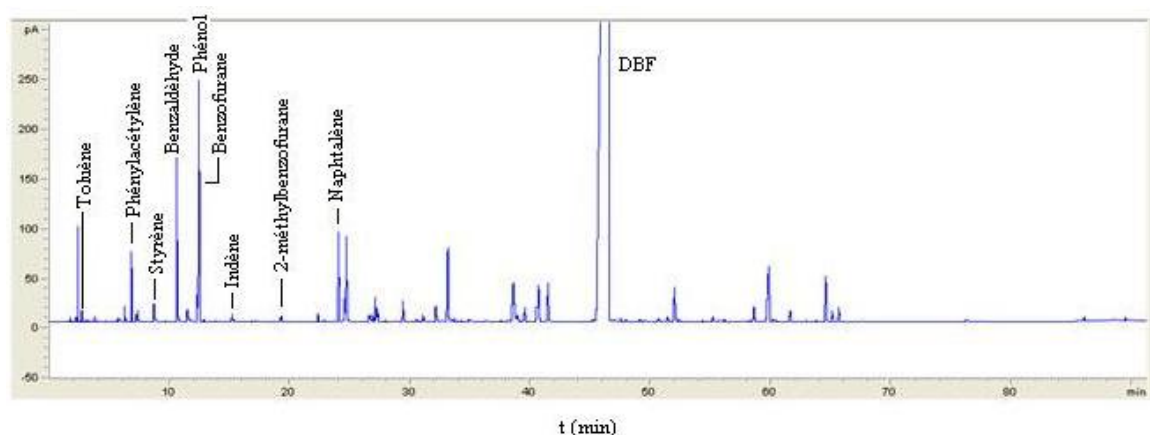


Figure 3-10 : Chromatogramme des principaux produits dosés lors de l'oxydation du DBF

ii. Etalonnage du CPG HP6850

Le CPG (5), qui permet de déterminer la concentration gazeuse de DBF émise par le dynacalibrator, est étalonné à partir de solutions contenant du DBF dissous dans de l'acétone.

Pour cela on réalise par dilution d'une solution mère de DBF, une gamme de solution filles dont la concentration varie entre $6.5 \cdot 10^{-3}$ et $6.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. La concentration de chaque solution est calculée en tenant compte de la pureté du DBF (98%)

On injecte ensuite 1 μ L de chaque solution dans le CPG (5) à l'aide d'un passeur d'échantillon automatique.

Il faut ensuite établir une corrélation entre l'étalonnage du DBF en phase liquide et l'analyse du DBF en phase gazeuse. Il faut ainsi calculer à quelle fraction molaire en phase gazeuse (x_{DBF}°) correspondrait la quantité de solution de DBF injectée dans les conditions de fonctionnement de la boucle d'échantillonnage du CPG.

$$x_{DBF}^{\circ} = C_{sol} * V_{inj} * 10^{-6} * \frac{T_{boucle} * R}{P_{boucle} * V_{boucle}}$$

Avec :

- C_{sol} est la concentration de la solution étalon (en mol.L^{-1})
- V_{inj} est le volume injecté par le passeur d'échantillon dans le CPG (en μL)
- P_{boucle} est la pression à l'intérieur de la boucle d'échantillonnage du CPG (en Pa)
- V_{boucle} est le volume de la boucle d'échantillonnage (en m^3)
- T_{boucle} est la température de la boucle d'échantillonnage (en K)
- R est la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

La courbe d'étalonnage obtenue est présentée sur la figure 3-11. La fraction molaire de DBF est donnée en fonction de l'aire du pic de DBF obtenu lors de l'analyse chromatographique. On peut ainsi déterminer directement pour toute analyse la fraction molaire de DBF qui entrera au sein du réacteur et de vérifier qu'elle est bien constante au cours des expériences (régime permanent).

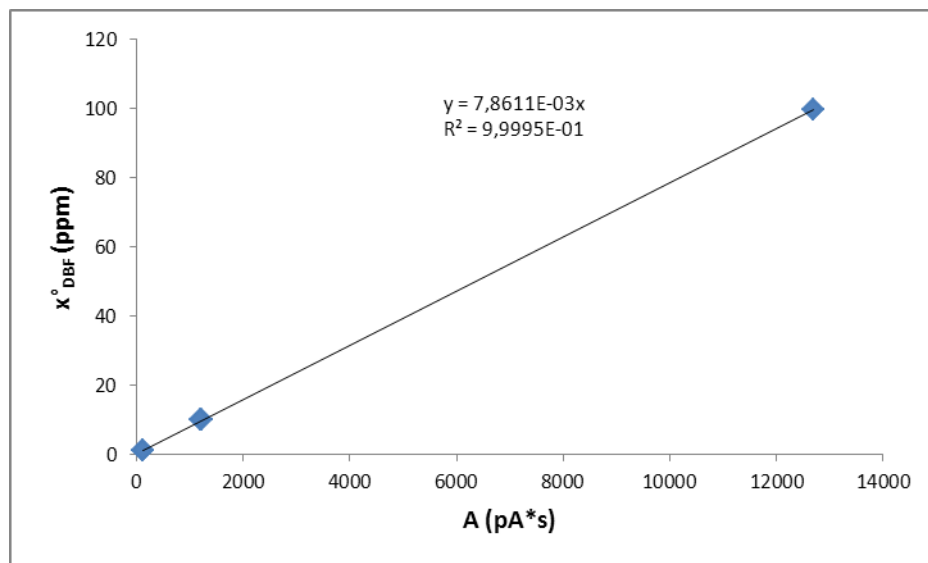


Figure 3-11 : Courbe d'étalonnage du DBF pour les faibles teneurs en ppm

iii. Etalonnage du couplage Unity2/Agilent 7890

Pour étalonner le couplage Unity2/Agilent 7890, il faut au préalable « charger » des cartouches adsorbantes avec une quantité connue d'étalons grâce au système « Calibration Solution Loading Rig » (CSLR) de Markes (figure 3-12). Ce dernier permet de répartir les composés étalons le long de la cartouche à l'aide d'un flux gazeux.

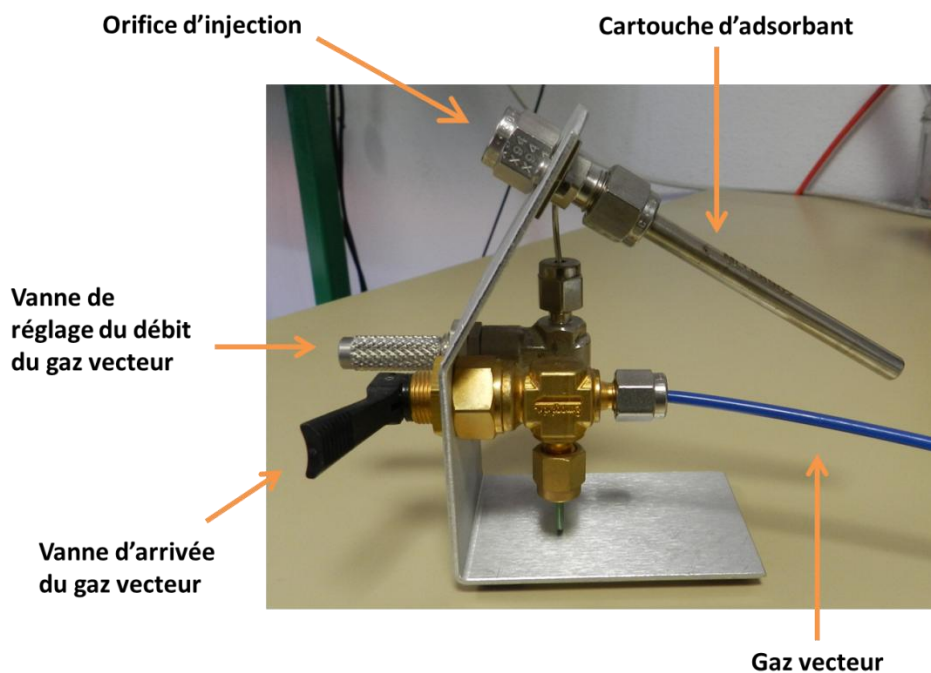


Figure 3-12 : Système « Calibration Solution Loading Rig »

On prépare donc des solutions étalons de concentrations variables, à partir des composés purs que l'on peut obtenir commercialement. Parmi la vingtaine de produits de réaction que nous avons identifiés par GC/MS, seuls 9 produits sont disponibles (Table 3-1).

Formule Brute	Composés	Formule Brute	Composé
C_7H_8	Toluène	C_8H_6O	Benzofurane
C_8H_6	Phénylacétylène	C_9H_5	Indène
$C_6H_5CH=CH_2$	Styrène	C_9H_8O	2-méthylbenzofurane
C_6H_5CHO	Benzaldéhyde	$C_{10}H_8$	Naphtalène
C_6H_5OH	Phénol	$C_{12}H_8O$	Dibenzofurane

Table 3-1 : Liste des espèces quantifiées

On injecte ensuite 1 μ L de chaque solution étalon à l'aide d'une seringue automatique (Evol 2011 – SGE Analytical Science) dans des cartouches de Tenax qui sont balayées par un débit d'hélium grâce au système CSLR.

Le contenu des cartouches est ensuite analysé par le couplage Unity2/Agilent7890, ce qui nous permet de tracer les courbes d'étalonnage des 9 composés, dont un exemple est présenté à la figure 3-13.

A l'aide des courbes d'étalonnage obtenues, on peut ainsi remonter à la quantité de chaque composé adsorbé sur les cartouches lors des différentes études paramétriques. Enfin, on peut déterminer la fraction molaire correspondante de chaque composé dans la phase gazeuse et dans les conditions du réacteur, grâce à la relation suivante :

$$x_{composé} = \frac{n_{composé}}{t} * \tau * \frac{R * T_{réacteur}}{P_{tot} * V_{réacteur}}$$

Où :

- $n_{composé}$ est le nombre de mole du composé analysé
- t : durée d'accumulation (en seconde)
- τ : temps de passage (en seconde)
- $P_{réacteur}$ est la pression à l'intérieur du réacteur (en Pa)
- $V_{réacteur}$ est le volume du réacteur (en m^3)
- $T_{réacteur}$ est la température du réacteur (en K)
- R est la constante des gaz parfaits ($8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}$)

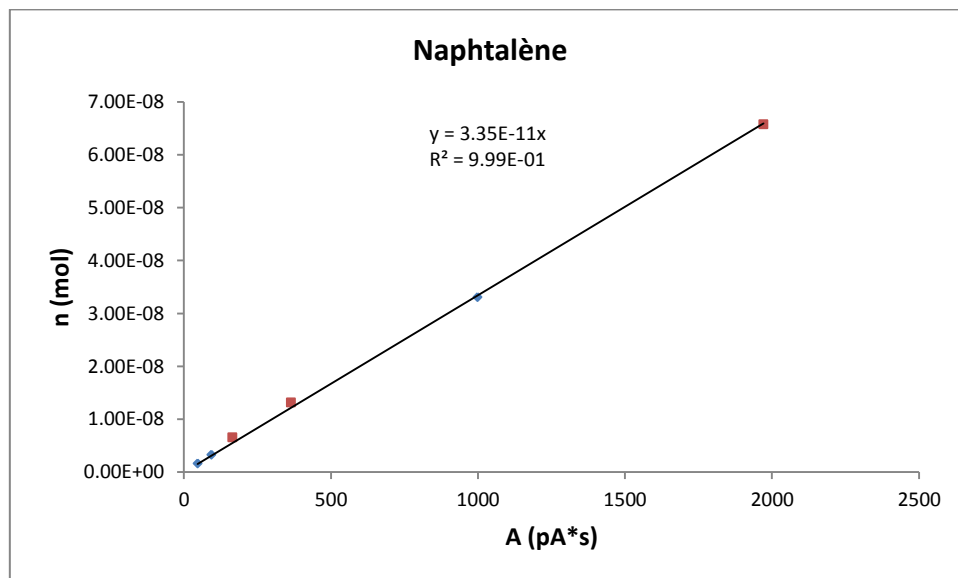


Figure 3-13 : Courbe d'étalonnage du Naphtalène

5. Le mode opératoire

Le montage détaillé dans les paragraphes précédents fonctionne en continu. Pour éviter tout problème (bouchage par cristallisation, risque d'explosion, ...) lors de la mise en route, nous suivons un protocole (figure 3-15) de mise en régime et d'arrêt en fin d'expérience.

t = -50min	<ul style="list-style-type: none">• Mise en température de la ligne chauffée (150°C), des préchauffages et du réacteur• Réglage du débit d'hélium dans le dynacalibrator (100 mL/min)
t = -45min	<ul style="list-style-type: none">• Insertion du tube de diffusion contenant le DBF dans le dynacalibrator• Réglage du débit d'hélium (diluant) (200 à 500 mL/min)
t = -25min	<ul style="list-style-type: none">• Réglage (si nécessaire) du débit d'oxygène (10 à 90 mL/min) et de la pression à 900 Torr grâce à la vanne de contrôle de la pression (13)
t = -15min	<ul style="list-style-type: none">• Lancer une analyse sur le GC HP6850 (5) afin de contrôler la quantité de DBF/DBD émise
t = 0min	<ul style="list-style-type: none">• Fermer la vanne tout ou rien (7)• Connecter la cartouche de Tenax à la sortie du réacteur (11)• Régler la pression à 900 Torr grâce à la vanne pointeau (13) qui permet d'ajuster la perte de charge
t = 60min	<ul style="list-style-type: none">• Remettre le montage à pression atmosphérique en ouvrant toutes les vannes (13 et 7)• Déconnecter la cartouche et la boucher pour éviter sa contamination par l'air ambiant
t = 65min	<ul style="list-style-type: none">• Régler la pression à 900 Torr
t = 75min	<ul style="list-style-type: none">• Lancer une analyse sur le GC HP6850 (5) afin de contrôler la quantité de DBF émise
t = 90min	<ul style="list-style-type: none">• Expérience suivante : recommencer à partir de t = -25 min
Arrêt de la manip.	<ul style="list-style-type: none">• Couper le débit d'oxygène (si nécessaire) et le débit d'hélium diluant• Retirer le tube de diffusion• Diminuer le débit d'hélium dans le dynacalibrator à 20 mL/min• Baisser les différentes températures

Figure 3-15 : Mode opératoire

Références Bibliographiques du Chapitre 3

Azay P., Marquaire P.M., Pommier P. et Scacchi G.. A versatile oven with very little thermal inertia. *J. Chem. Educ.*, 58(5), p.441 (1981).

Chambon M., Marquaire P.M. et Côme G.M.. The formation of hydrocarbons in the high temperature reaction of chlorine-methane mixtures. *CI molecule chemistry*, 2(1), p.47-59 (1987).

David R. et Matras D.. Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agités par jets gazeux. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 53(3), p.297-300 (1975).

Houzelot J.L. et Villermaux J.. A novel device for quenching: The cylindrical annular exchanger in laminar flow. *Chemical Engineering Science*, 39(9), p.1409-1413 (1984).

Li X.W., Shibata E., Kasai E. et Nakamura T.. Vapour pressure determination for dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, octachlorodibenzo-p-dioxin and octachlorodibenzofuran using a knudsen effusion method. *Materials Transactions*, 43(11), p.2903-2907 (2002).

Marquaire P.M. et Côme G.M.. Non quasi-stationary state pyrolysis. Induction period of neopentane pyrolysis. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 9(2), p.165-169 (1978).

Matras D. et Villermaux J.. Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides. *Chemical Engineering Science*, 28(1), p.129-137 (1973).

Summoogum S.L., Altarawneh M., Mackie J.C., Kennedy E.M. et Dlugogorski B.Z.. Oxidation of dibenzo-p-dioxin: Formation of initial products, 2-methylbenzofuran and 3-hydro-2-methylenebenzofuran. *Combustion and Flame*, 159(10), p.3056-3065 (2012).

Tritz A., Ziegler-Devin I., Perrin C., Marquaire P.M.. Experimental study of the oxidation and pyrolysis of dibenzofuran at very low concentration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, p.143-153 (2014).

Wörner R.. Oxydation du dibenzofurane - application à l'abattement de dioxines. *Ph. D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy* (1997).

Chapitre 4

Résultats expérimentaux

L'étude expérimentale menée a plusieurs objectifs :

- pour l'abatement des dioxines, on cherchera des conditions opératoires conduisant à l'oxydation totale du DBF, c'est-à-dire que les seuls produits de la réaction seront CO_2 et H_2O . Ces conditions seront les conditions nécessaires pour avoir une zone de post combustion efficace d'une UIOM. Nous avons peu travaillé dans ces conditions car elles n'apportent pas d'informations utiles pour la construction du mécanisme.
- pour l'étude cinétique permettant d'établir et valider le mécanisme détaillé d'oxydation du DBF, il faut étudier la réaction dans des conditions d'oxydation partielle afin de détecter et doser le maximum de produits intermédiaires de la réaction d'oxydation. Ces produits intermédiaires apportent des renseignements précieux pour la construction du mécanisme réactionnel puis sa validation. Il faut donc limiter la conversion en jouant en particulier sur la température et la teneur en oxygène.
- Par ailleurs la destruction thermique par pyrolyse (et donc sans oxygène) peut présenter un intérêt pour abattre les dioxines, mais aussi représenter les conditions en défaut d'oxygène dans certaines zones au-dessus du four à grille. Par ailleurs, le mécanisme de pyrolyse du DBF devrait être plus simple que le mécanisme d'oxydation mais avec de nombreux processus communs ; cela devrait donc conduire à des informations supplémentaires utiles pour le mécanisme d'oxydation.

L'oxydation et la pyrolyse du dibenzofurane (DBF) sont étudiées en milieu très dilué dans un réacteur auto-agité par jets fonctionnant à pression proche de l'atmosphère (900 Torr) et dans les conditions suivantes :

- une très faible teneur en DBF (2.6 ppm) dilué dans l'hélium,
- une température de 500 à 950°C,
- un temps de séjour : 3 à 5 secondes,
- une teneur variable en oxygène :
 - 0% dans le cas de la pyrolyse,
 - 3% dans le cas de l'oxydation pour l'étude en fonction de la température et du temps de passage,
 - 2, 3, 5 et 16% dans le cas de l'oxydation pour l'étude en fonction de la teneur en oxygène.

La table 4-1 ci-dessous précise les différents paramètres qui ont été étudiés en fonction de la pyrolyse ou de l'oxydation.

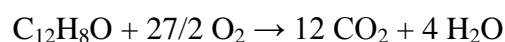
Pyrolyse	Tr (température du réacteur) : 700 à 950 °C Pr (pression du réacteur) : 900 Torr □ (temps de passage) : 3, 4 et 5 secondes
Oxydation	Tr (température du réacteur) : 500 à 800 °C Pr (pression du réacteur) : 900 Torr □ (temps de passage) : 3, 4 et 5 secondes %O ₂ (fraction molaire oxygène) : 2, 3, 5 et 16

Table 4-1 : Paramètres étudiés en pyrolyse ou oxydation

On utilise la richesse Φ (grandeur sans dimension) pour quantifier le rapport des quantités de « combustible » (le DBF) et de comburant (le dioxygène) exprimées dans les mêmes unités, rapporté au même quotient défini dans les proportions stœchiométriques. Elle est donnée par la relation :

$$\Phi = \frac{\text{quantité de combustible}}{\text{quantité de comburant}} * \frac{\text{quantité de comburant correspondant à la stœchiométrie}}{\text{quantité de combustible correspondant à la stœchiométrie}}$$

L'équation **stœchiométrique** principale d'**oxydation complète** du dibenzofurane est la suivante :



L'expression de la richesse pour un mélange dibenzofurane / air s'écrit donc :

$$\Phi_{\text{DBF}} = \frac{\text{quantité de DBF (mol)}}{\text{quantité de dioxygène (mol)}} * \frac{27}{1}$$


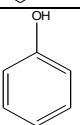
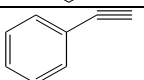
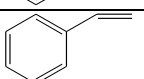
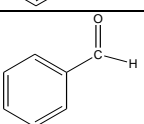
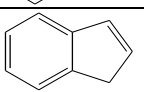
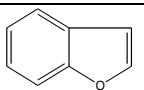
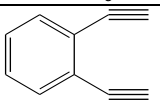
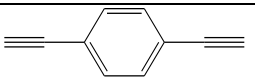
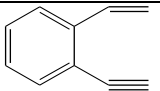
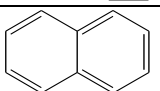
Une richesse de 1, soit un mélange stœchiométrique, indique que la quantité de dioxygène présente est suffisante pour obtenir l'oxydation totale selon l'équation stœchiométrique ci-dessus. Une richesse supérieure à 1 indique un excès de DBF par rapport au dioxygène (mélange riche) et une richesse inférieure à 1 indique un excès de dioxygène (mélange pauvre).

Une teneur de 3% (30000 ppm) en oxygène avec 2 ppm en DBF correspond par conséquent à une richesse $\ll 1$ soit un très large excès d'oxygène par rapport à la stœchiométrie (27 ppm O₂ pour 2 ppm DBF).

1. Produits de décomposition du DBF

La nature des différents produits d'oxydation et de pyrolyse du DBF et leurs évolutions en fonction des conditions opératoires apporte des informations pour l'écriture du mécanisme réactionnel. Pendant la décomposition, plusieurs espèces intermédiaires sont formées ; elles ont été identifiées par GC/MS puis quantifiées par TD-GC/FID.

La table 4-2 contient les produits identifiés contenant plus de 6 carbones tant dans les conditions de pyrolyse que d'oxydation. Ils peuvent être divisés en trois « catégories » : les dérivés du benzofurane, les composés aromatiques oxygénés (phénol, benzaldéhyde ...) et les hydrocarbures aromatiques.

Observé en : O : oxydation P : pyrolyse	MW	Formule moléculaire	t _r (min)	Formule semi-développée	Espèces identifiées
O/P	92	C ₇ H ₈	8.0		Toluène
O/P	94	C ₆ H ₆ O	21.0		Phénol
O/P	102	C ₈ H ₆	14.0		Phényléthyne
O/P	104	C ₈ H ₈	14.9		Styrène
O/P	106	C ₇ H ₆ O	19.9		Benzaldéhyde
O/P	116	C ₉ H ₈	26.0		Indène
O/P	118	C ₈ H ₆ O	22.4		Benzofurane
P	126	C ₁₀ H ₆	29.4		1,2-diéthynyl-benzène
P	126	C ₁₀ H ₆	35.6		1,4-diéthynyl-benzène
P	128	C ₁₀ H ₈	34.4		1-éthynyl,2-éthénylbenzène
O/P	128	C ₁₀ H ₈	36.5		Naphtalène

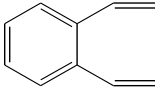
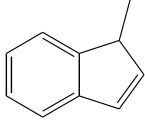
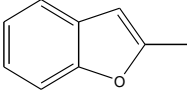
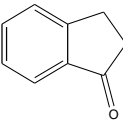
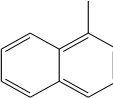
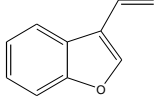
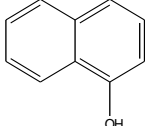
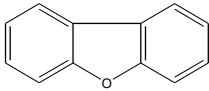
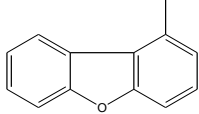
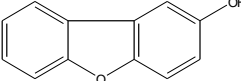
O/P	130	C ₉ H ₆ O	34.4		1,2-diéthényl-benzène
P	130	C ₁₀ H ₁₀	33.8		1-méthyl-1H-indène
P	132	C ₉ H ₈ O	30.8		2-méthylbenzofurane
O	132	C ₉ H ₈ O	43.1		2,3-dihydro-1H-indén-1-one
p	142	C ₁₁ H ₁₀	39.0		1-méthyl-naphthalène
O	144	C ₁₀ H ₈ O	39.5		Ethénylbenzofurane
O	146	C ₁₀ H ₈ O	45.4		Naphthalén-1-ol
O/P	168	C ₁₂ H ₈ O	58.5		Dibenzofurane
P	182	C ₁₃ H ₁₀ O	65.9		1-méthyl-dibenzofurane
O	184	C ₁₂ H ₈ O ₂	61.6		2-dibenzofuranol

Table 4-2 : Principaux produits formés pendant l'oxydation et/ou la pyrolyse du DBF

On notera que dans le cas de la dibenzodioxine, Summoogum et al. (2012) observent également les mêmes produits aromatiques que nous ce qui montre la proximité des mécanismes réactionnels des deux espèces.

Même si plus de 50 espèces sont observées par GC/MS lors de la décomposition thermique du DBF, seules une vingtaine ont été identifiées (cf table 4-2) et 10 d'entre elles seront quantifiées. Dans les conditions de l'étude, en plus du réactif *dibenzofurane*, les principaux **produits « lourds »** dosés sont :

- les dérivés du dibenzofurane et du benzofurane : *benzofurane*, *2-méthylbenzofurane*,
- les aromatiques oxygénés : *phénol*, *benzaldehyde*,
- les hydrocarbures aromatiques substitués et polyaromatiques: *toluène*, *styrène*, *phénylacétylène*, *indène*, *naphtalène*.

Nous noterons que du fait de la faible concentration du réactif (2.6 ppm), ces produits de réaction sont en très faibles concentrations, leurs fractions molaires étant de 10^{-11} à 10^{-8} .

La décomposition thermique du DBF conduit à des produits de plus en plus petits en nombre de carbone, par des réactions successives de décomposition et d'oxydation pour arriver aux produits aromatiques puis des petits hydrocarbures et enfin CO et CO₂.

On notera que le **benzène** ne figure pas dans les produits dosés, alors que c'est un produit important. En effet, le Tenax (adsorbant constituant la cartouche) ne permet pas de quantifier le benzène. Notons qu'en GC-MS, l'analyse obtenue en « total-ion current (TIC) » montre bien que du benzène est présent.

Concernant **les produits « légers »** ($< C_7$), notre montage expérimental devait permettre leur dosage en utilisant un autre type de cartouche pour l'accumulation des produits de réaction ainsi qu'une autre colonne de chromatographie. A ce jour, l'analyse des produits légers n'est pas résolue. De ce fait, aucun bilan matière ne peut être réalisé. Rappelons que nous travaillons dans un domaine « non conventionnel » avec un réactif très dilué (2 ppm) ce qui conduit à des difficultés expérimentales et analytiques particulières.

Cette étude est donc limitée à l'analyse de la conversion du DBF et à la quantification des produits lourds de réaction ($> C_6$) ce qui permettra de comprendre les premières étapes réactionnelles lors de la pyrolyse et l'oxydation du DBF. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication (Tritz et al. 2014).

2. Influence de la température

a. Conversion du DBF

L'influence de la température sur la conversion du dibenzofurane a été étudiée entre 500 à 950°C pour temps de passage de 3 secondes et une fraction molaire d'oxygène de 0% et 3% ; la fraction molaire de DBF étant de 2.6 ppm.

La conversion est estimée directement à partir du dosage du DBF et non des produits de la réaction, et donc cette estimation est peu précise en dessous de 5 % de conversion. Il est possible de l'exprimer en fonction des fractions molaires car le débit volumique varie très peu entre l'entrée et la sortie du réacteur (forte dilution par un inerte).

Chapitre 4 : Résultats expérimentaux

$$X_{DBF} = \frac{x_{DBF}^{\circ} - x_{DBF}}{x_{DBF}^{\circ}} * 100$$

x° : fraction molaire à l'entrée du réacteur

x : fraction molaire en sortie du réacteur

X : taux de conversion (%)

Il est ainsi possible de comparer les différents résultats (table 4-3) obtenus entre la pyrolyse et l'oxydation.

	Tr (°C)	500	600	650	700	725	750	775	800	850	875	900	950
Conversion (%)	Pyrolyse				0		2.1		11.8	23.5	58.6	73.0	94.7
	Oxydation (3% O₂)	0	0	0	43.4	68.6	88.3	96.6	99.3				

Table 4-3 : Conversion du DBF en pyrolyse et oxydation en fonction de la température

La courbe représentant l'évolution du DBF en fonction de la température est présentée figure 4-1.

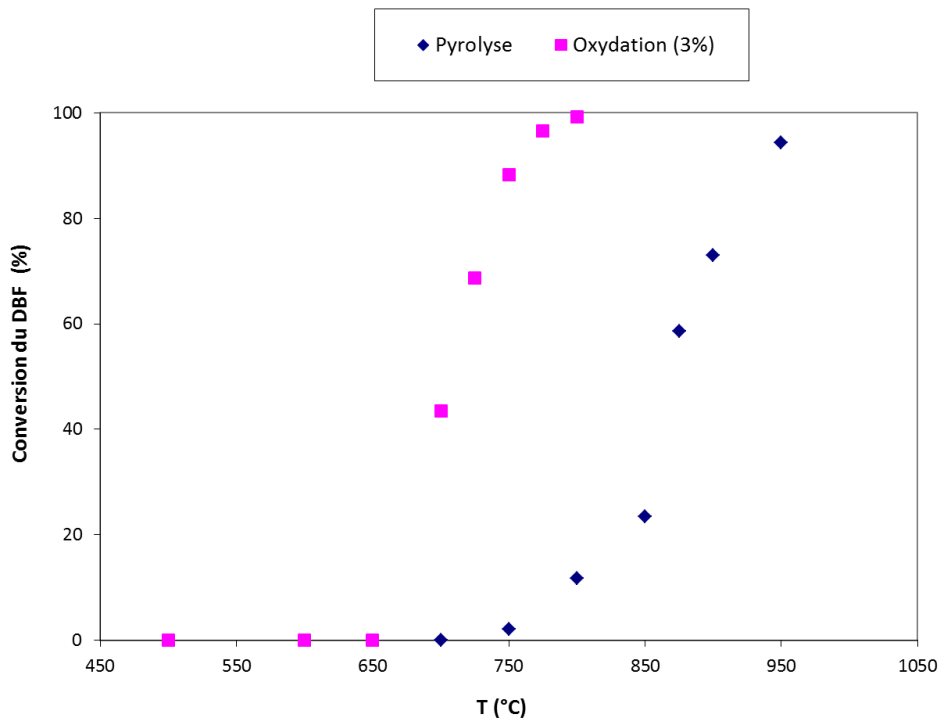


Figure 4-1 : Evolution de la conversion du DBF en fonction de la température

On peut déduire plusieurs informations importantes de cette figure. Une forte conversion (proche de 100%) est observée aux alentours de 750°C dans le cas de l'oxydation et 950°C dans celui de la pyrolyse. A faibles températures (500 – 650°C), la conversion du DBF est très faible, néanmoins de nombreux produits sont présents en faibles quantités, ce qui montre que l'oxydation du DBF est amorcée dès ces températures. Cette observation est en accord avec l'étude de Summoogum (2012) sur l'oxydation de la dibenzodioxine. Et finalement, si on compare le cas de la pyrolyse, la conversion du DBF commence à des températures plus élevées (~ 750°C) que dans le cas de l'oxydation ; un écart de 200-250°C est nécessaire pour obtenir les mêmes conversions. Ce dernier point peut s'expliquer par le fait que l'initiation de la réaction est plus facile dans le cas de l'oxydation du DBF, que dans le cas de la pyrolyse.

b. Produits de pyrolyse du DBF

L'étude est menée en condition de pyrolyse pour un temps de passage de 3 secondes, des températures variant de 700 à 950°C et une fraction molaire de DBF de 2.6 ppm.

On remarque que les produits formés peuvent être classés selon deux types de famille : les hydrocarbures (poly)aromatiques (figure 4-2a) et les composés oxygénés (figure 4-2b).

Chaque composé suit une évolution en forme de cloche. La quantité s'accroît, passe par un maximum situé entre 850 et 950°C sauf dans le cas du 2-méthylbenzofurane (750 et 850°C), puis diminue à mesure que la température du réacteur augmente.

On peut également constater que la pyrolyse favorise la formation des composés de la famille des hydrocarbures (poly)aromatiques par rapport aux composés oxygénés puisque leurs quantités sont plus importantes.

Les fractions molaires des produits lourds dosés vont de 10^{-9} à 10^{-8} pour les hydrocarbures (poly)aromatiques et de 10^{-10} à 10^{-9} pour les composés oxygénés.

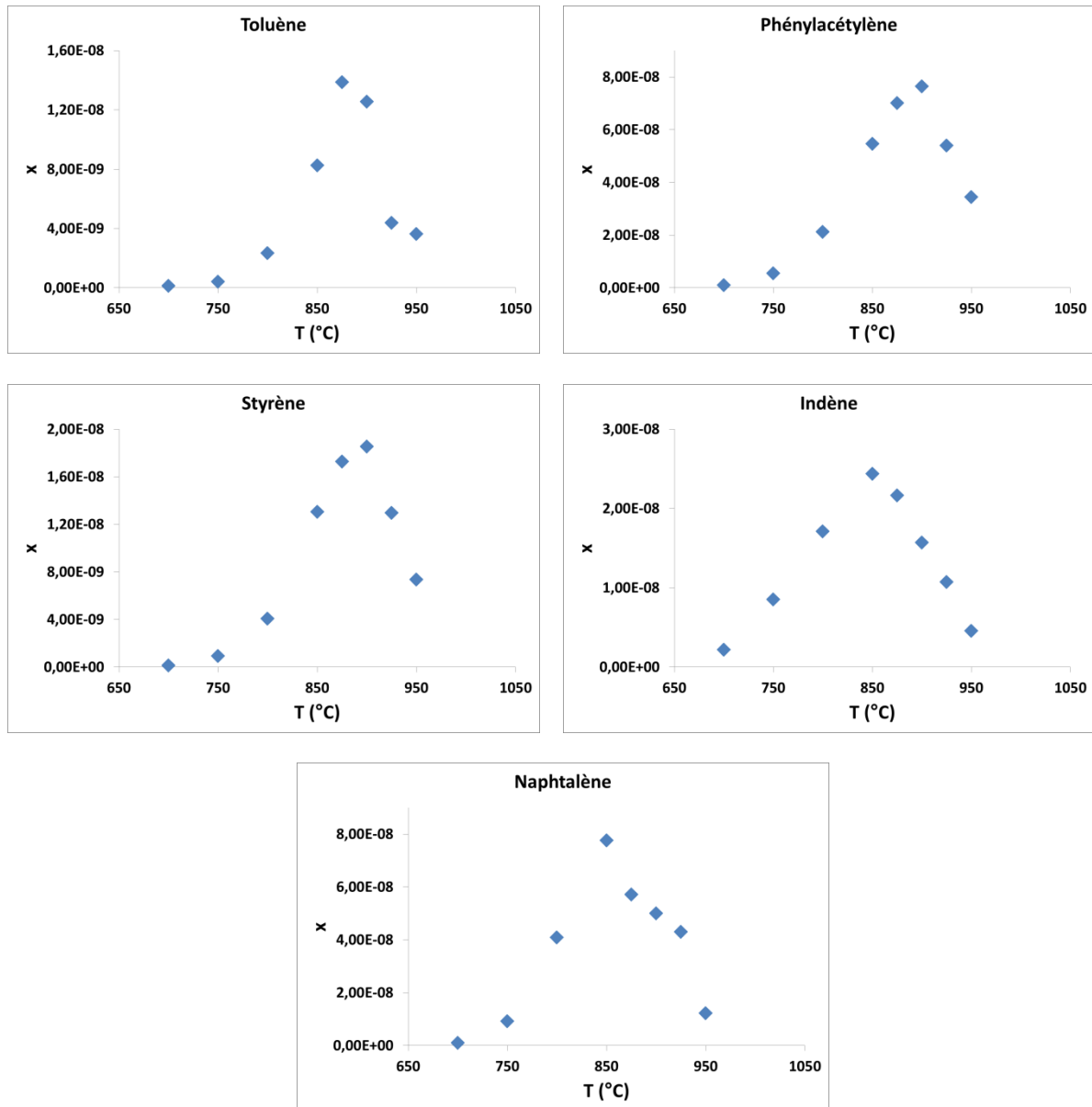


Figure 4-2a : Evolution des hydrocarbures (poly)aromatiques en condition de pyrolyse

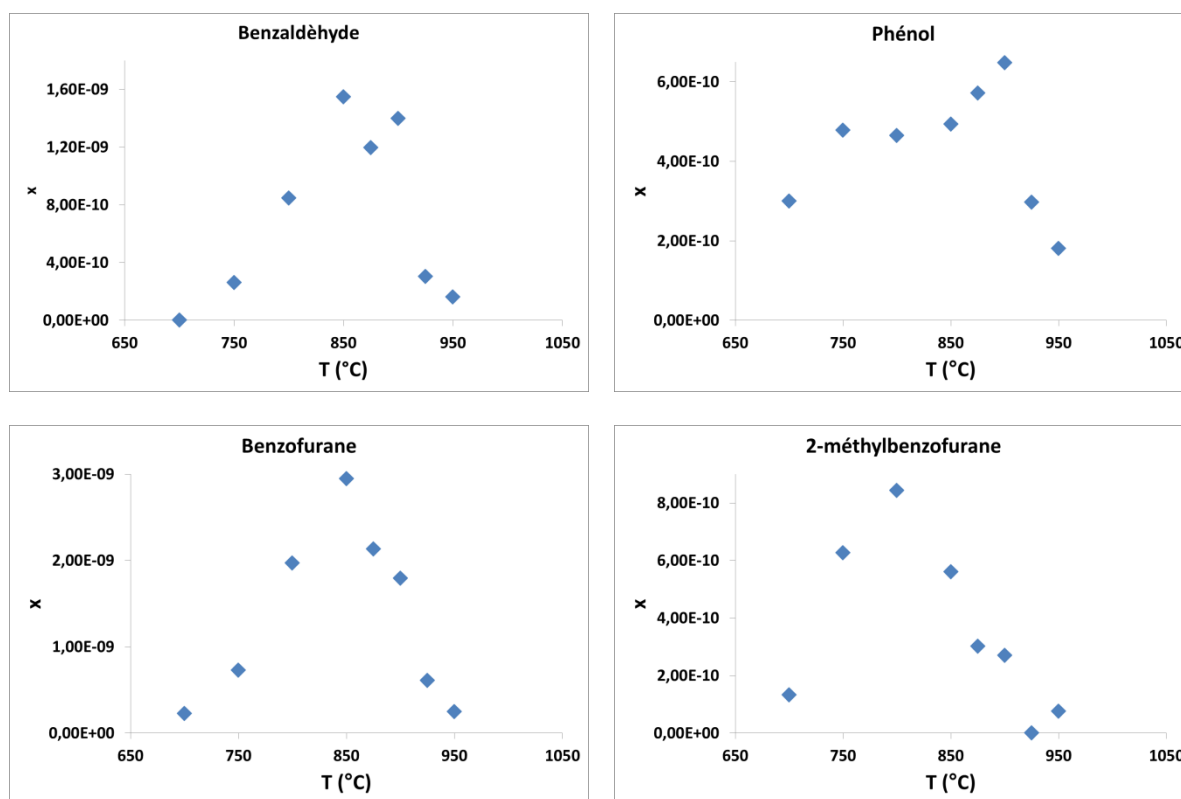


Figure 4-2b : Evolution des espèces oxygénées en condition de pyrolyse

c. Produits de l'oxydation du DBF

L'étude est menée en condition d'oxydation pour un temps de passage de 3 secondes, des températures variant de 500 à 800°C, une fraction molaire de DBF de 2.6 ppm et une fraction molaire d'oxygène de 3%.

De la même façon qu'en condition de pyrolyse, les produits formés peuvent être classés selon deux types de famille : les hydrocarbures (poly)aromatiques (figure 4-3a) et les composés oxygénés (figure 4-3b).

La quantité des composés s'accroît, passe par un maximum situé entre 650 et 750°C, puis diminue à mesure que la température du réacteur augmente.

On peut également constater que l'oxydation au contraire de la pyrolyse favorise la formation des composés oxygénés par rapport aux hydrocarbures (poly)aromatiques.

Les fractions molaires des produits lourds dosés vont de 10^{-10} à 10^{-8} pour les hydrocarbures (poly)aromatiques et les composés oxygénés.

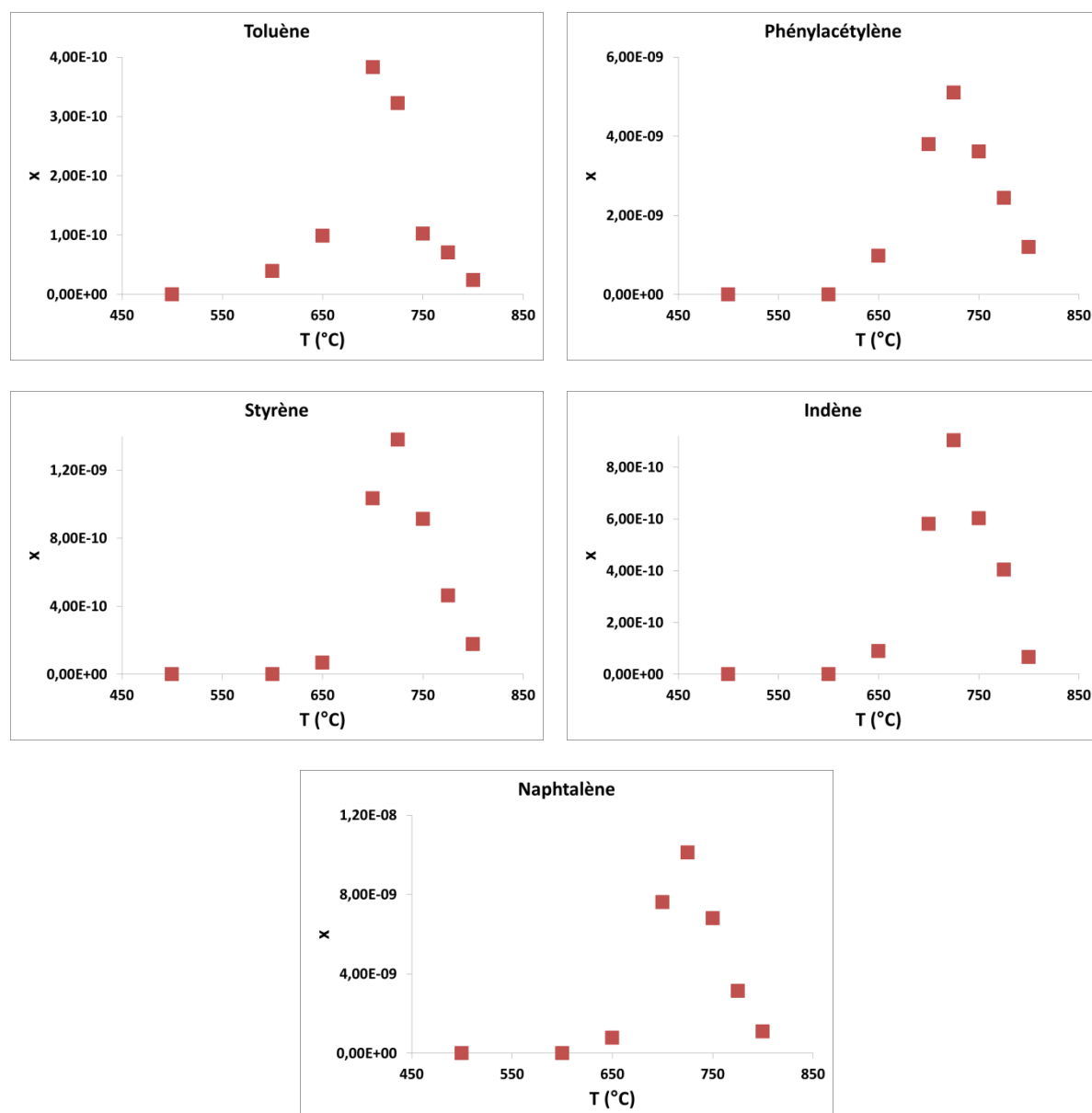


Figure 4-3a : Evolution des hydrocarbures (poly)aromatiques en condition d'oxydation (3%)

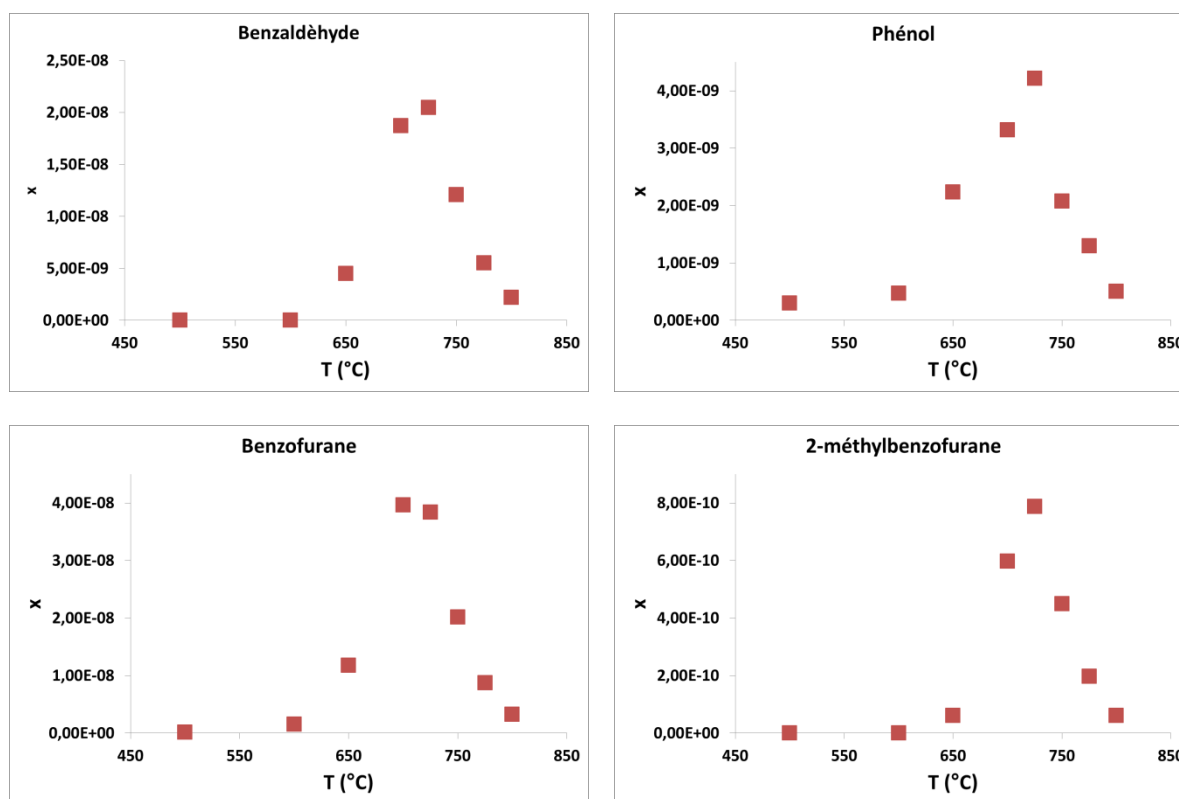


Figure 4-3b : Evolution des espèces oxygénées en condition d'oxydation (3%)

d. Comparaison entre la pyrolyse et l'oxydation

Dans le cas où l'on compare la variation de quantités des différents composés en fonction des conditions de pyrolyse et d'oxydation et de la température du réacteur, il est possible de faire trois observations.

Premièrement, dans les deux cas (pyrolyse et oxydation), l'évolution de la quantité des composés suit une courbe en cloche. La quantité s'accroît, passe par un maximum et diminue à mesure que la température du réacteur augmente. Cela confirme que ce sont des espèces intermédiaires de la réaction de décomposition du DBF, avec la formation puis leur destruction. L'aspect de la courbe en cloche s'explique par le fait qu'il y a compétition entre la voie de formation et la voie de destruction de ces composés, et donc l'évolution suit la voie majoritaire.

Deuxièmement, la localisation du maximum n'est pas la même en fonction des conditions (avec ou sans oxygène). En condition de pyrolyse, le maximum est localisé pour des températures plus hautes (environ 850°C) que dans le cas de l'oxydation (environ 750°C). Ceci est en accord avec le décalage de la conversion du DBF.

Pour finir, la pyrolyse favorise la formation d'hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques (naphtalène, indène, styrène et toluène) (figure 4-4a) tandis que l'oxydation favorise la formation d'espèce oxygénée (phénol, benzaldéhyde...) et les dérivés du benzofurane (figure 4-4b).

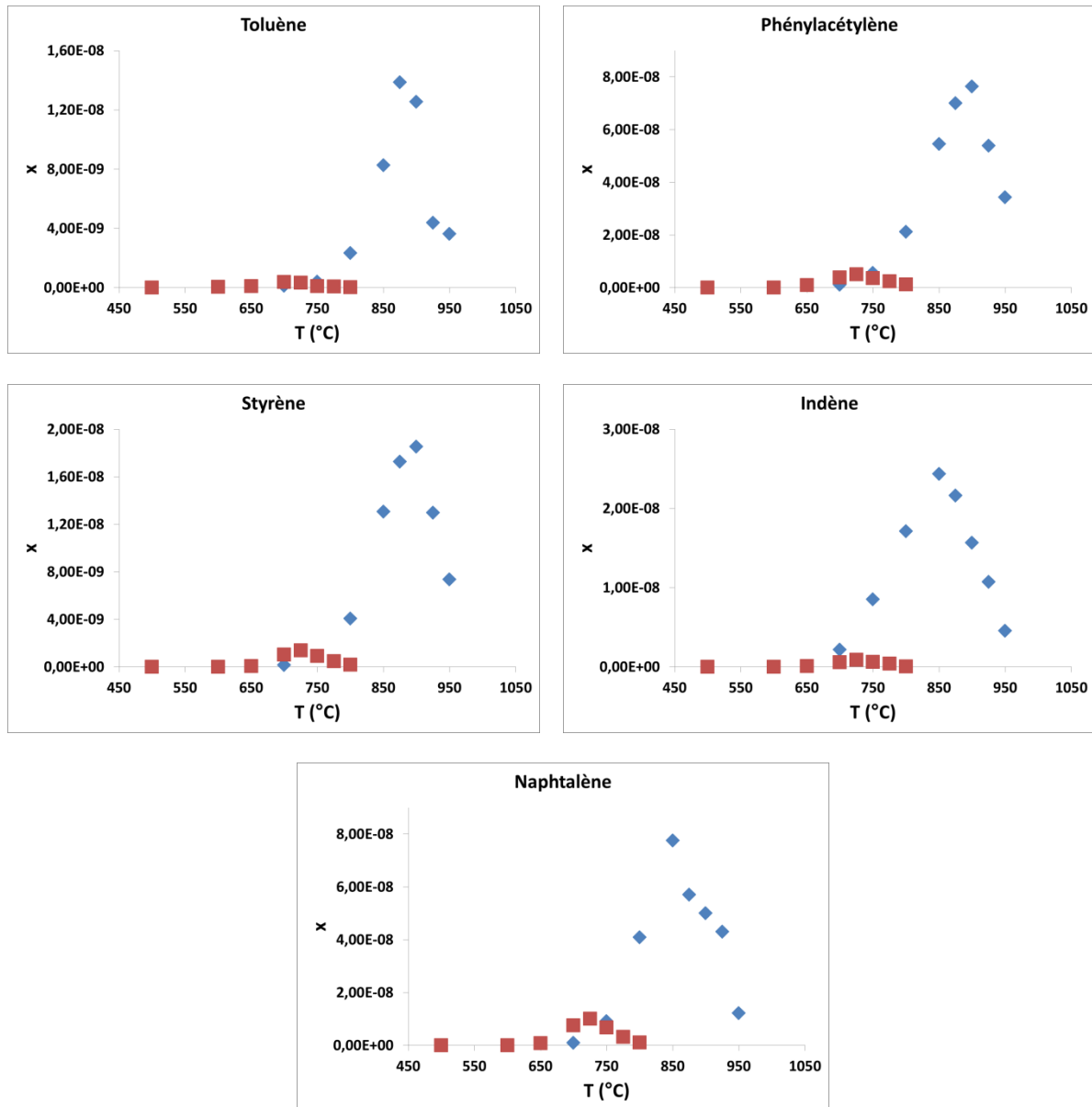


Figure 4-4a : Comparaison de l'évolution des hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques

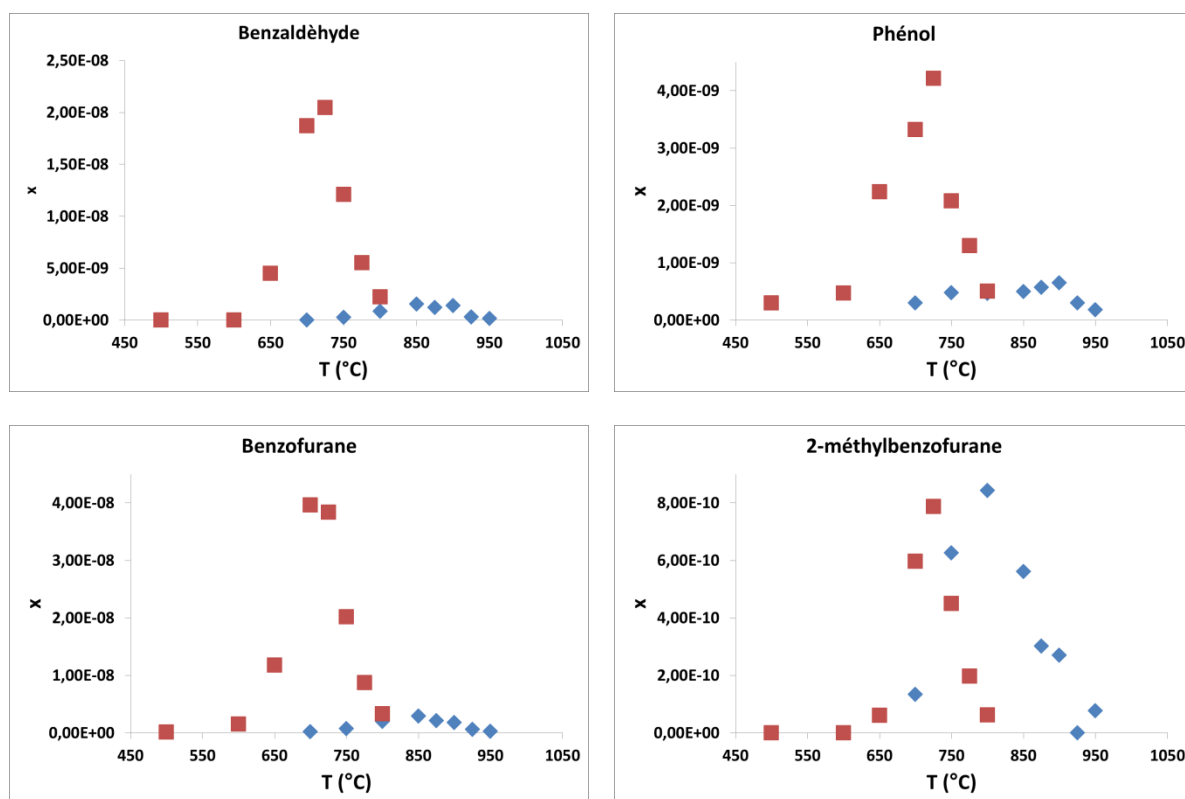


Figure 4-4b : Evolution des espèces oxygénées

Le décalage observé entre l'oxydation et la pyrolyse s'explique par la présence de familles de composés différentes en fonction des conditions et donc par la formation des voies majoritaires différentes dans un cas ou dans l'autre.

3. Influence du temps de passage

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la variation du temps de passage. La pyrolyse et l'oxydation du DBF sont étudiées selon des paramètres différents.

a. Conversion du DBF en fonction du temps de passage

Les différentes valeurs de conversion sont regroupées dans la table 4-4 dans le cas de la pyrolyse et table 4-5 dans le cas de l'oxydation (3% O₂).

Tr (°C)	□ (s)	Conversion (%)
800	3	24.4
	4	30.7
	5	31.6
900	3	69.3
	4	62.4
	5	65.2

Table 4-4 : Conversion du DBF en condition de pyrolyse en fonction de □ (s)

Tr (°C)	□ (s)	Conversion (%)
800	3	98.7
	4	99.0
	4.5	99.0
900	3	99.9
	4	99.9
	4.5	99.8

Table 4-5 : Conversion du DBF en condition d'oxydation (3% d'O₂) en fonction de τ (s)

Dans le cas de la pyrolyse, on peut constater que la conversion n'est pas totale à 800 et à 900°C. Cependant pour une température de 900°C, la conversion est le double que dans le cas de la température à 800°C. Au contraire, en conditions d'oxydation (pour 3% d'O₂) la conversion est quasiment totale pour les deux températures (800 et 900°C).

b. Evolution des composés en fonction du temps de passage

L'étude a été menée en condition de pyrolyse et d'oxydation (3% d'O₂) pour des temps de passage variant entre 3 et 5 secondes, et une température de 800 ou 900°C.

❖ Conditions de pyrolyse

Concernant les conditions de pyrolyse, à une température de 800°C, la concentration des espèces (poly)aromatiques augmente légèrement puis diminue avec le temps de passage, tandis qu'à 900°C, dans la majorité des cas, on observe seulement une diminution des quantités des produits.

La figure 4-5 présente l'évolution des espèces en fonction du temps de passage dans le cas de la pyrolyse.

Dans ces conditions, les fractions molaires des produits lourds dosés vont de 10⁻¹⁰ à 10⁻⁸ selon la nature des composés.

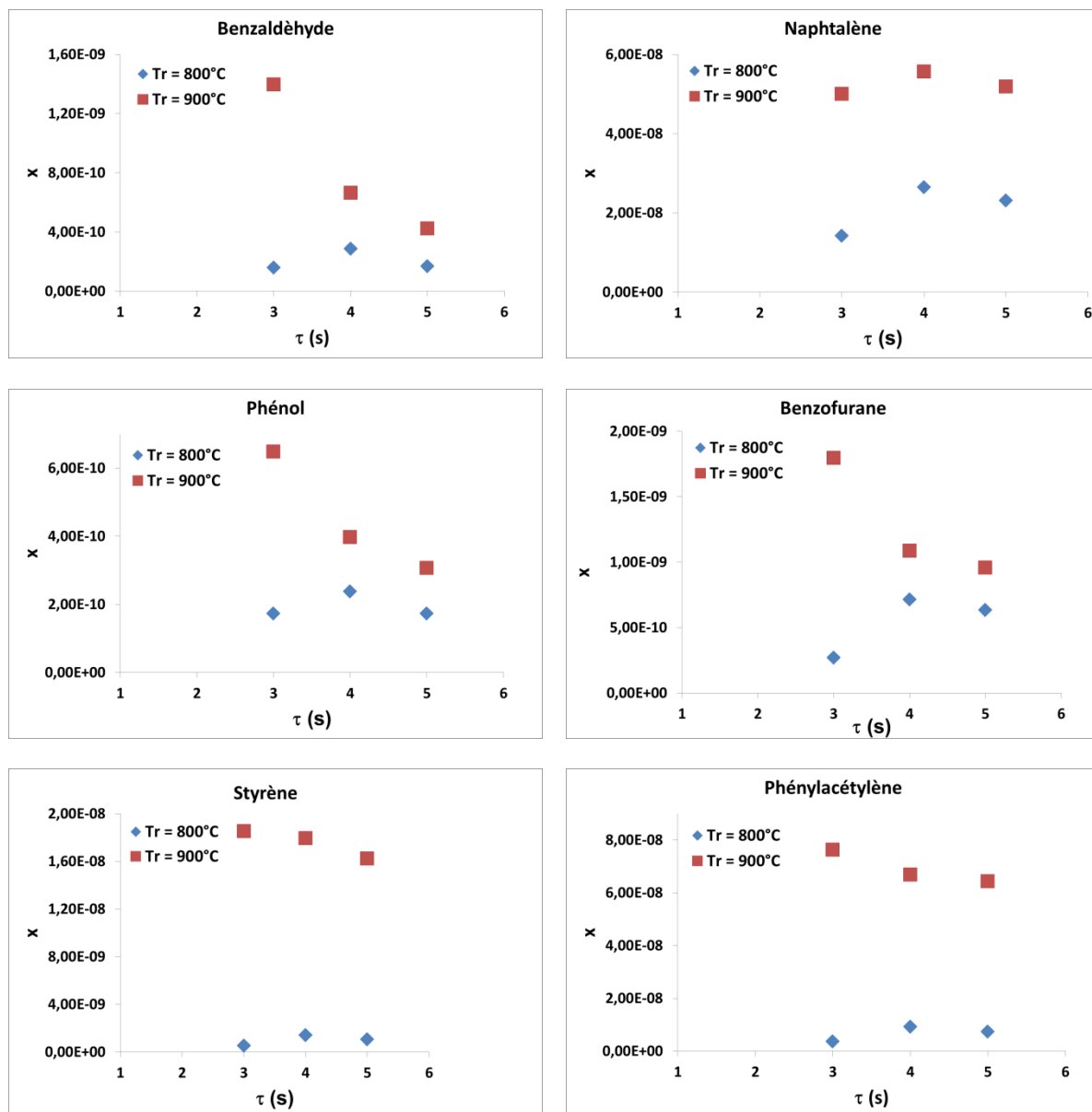


Figure 4-5 : Evolution des espèces en fonction du temps de passage dans le cas de la pyrolyse

❖ *Conditions d'oxydation (3%)*

La figure 4-6 présente l'évolution des espèces en fonction du temps de passage dans le cas de l'oxydation, dont la fraction molaire varie entre 10^{-10} à 10^{-9} selon la nature des composés.

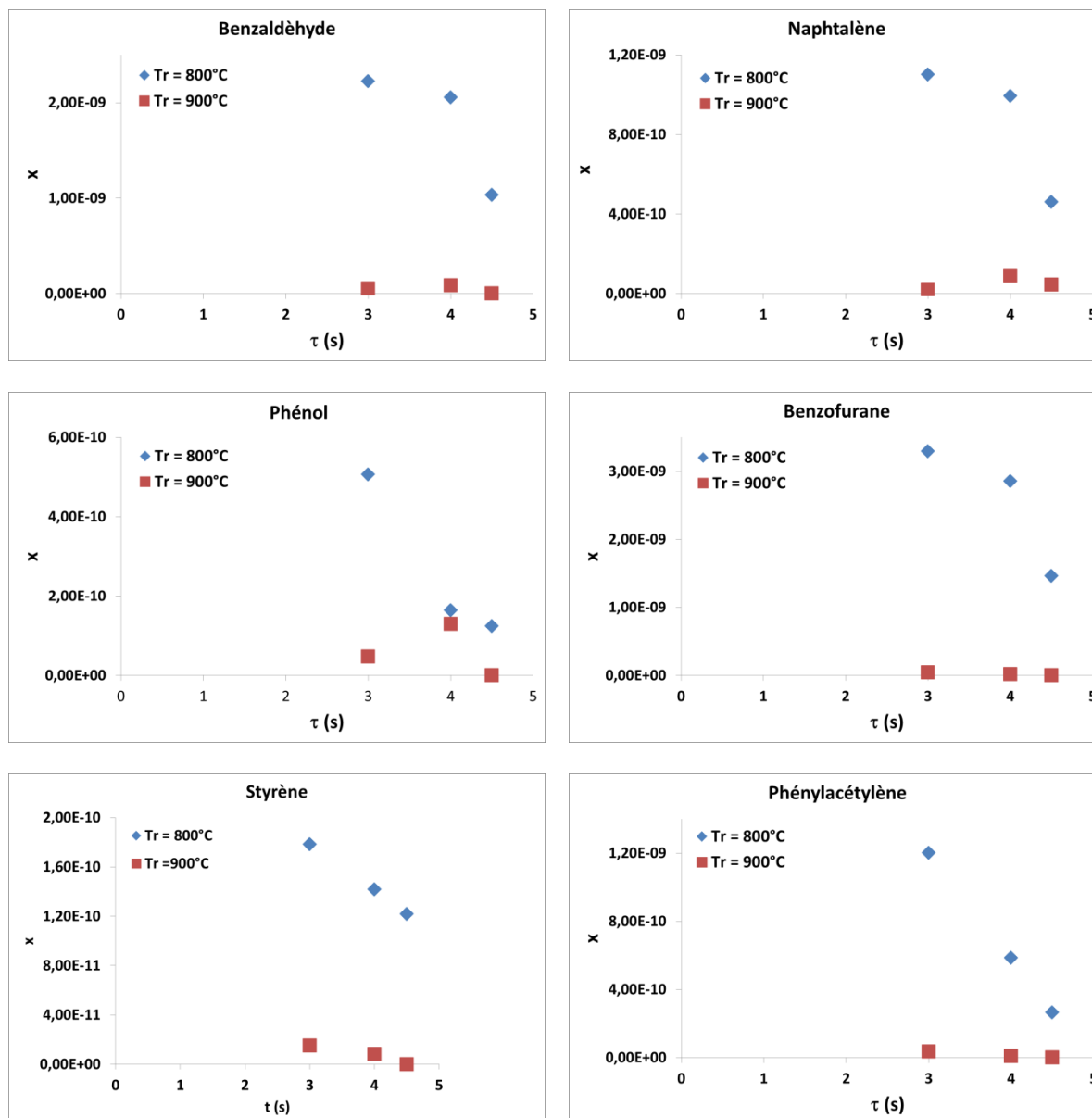


Figure 4-6 : Evolution des espèces en fonction du temps de passage dans le cas de l'oxydation

Ces conditions sont moins intéressantes dans notre cas, car elles n'apportent pas de nouvelles informations sur les premières étapes de décomposition DBF. Comme on pouvait s'y attendre et puisque le réactif est totalement converti, les allures de produits intermédiaires sont quasiment toutes décroissantes. Cependant on peut remarquer que pour chaque produit, et dans le cas des deux températures, les quantités des différents composés diminuent avec l'augmentation du temps de passage. En condition d'oxydation, on peut remarquer que les

quantités sont plus importantes à 800°C qu'à 900°C. A l'inverse, lors de la pyrolyse, les quantités sont plus élevées à 900°C qu'à 800°C.

4. Evolution en fonction de la fraction molaire en oxygène

Dans le cas présent, nous avons choisi de travailler à une température de 800°C pour un temps de passage de 3s. Seule la fraction molaire d'oxygène varie entre 2 et 16%.

a. Conversion du DBF en fonction de la fraction molaire d'oxygène

La table 4-6 donne les résultats de conversion du DBF obtenus lors de la variation de la fraction molaire d'oxygène.

Tr (°C) / □ (s)	% O₂	Conversion (%)
800 / 3	2	93.0
	3	98.7
	5	98.5
	16	98.7

Table 4-6 : Conversion du DBF en fonction de la fraction molaire d'oxygène

Les valeurs obtenues permettent de se rendre compte que la conversion est quasi totale à partir d'une fraction molaire d'oxygène de 3%, et un peu plus faible pour 2%. L'ajout d'oxygène en quantité plus importante n'influe pas sur la conversion du DBF puisqu'à 3 et 16% nous obtenons sensiblement les mêmes valeurs.

b. Evolution des composés en fonction de la fraction molaire d'oxygène

Les résultats montrent que la quantité d'hydrocarbures polyaromatiques diminue continuellement à mesure que la fraction molaire d'oxygène augmente parce que certaines de ces espèces sont aussi oxydées. Les composés oxygénés (phénol, benzaldéhyde) quant à eux atteignent un maximum du fait de l'oxydation des HAP, puis diminuent ensuite, car ils sont également oxydés, cela conduit aux espèces les plus petites.

Dans chaque cas, on peut cependant noter qu'il n'est pas possible malgré un large excès d'oxygène d'arriver à une oxydation totale du DBF et des produits de réaction quand la température est de 800°C.

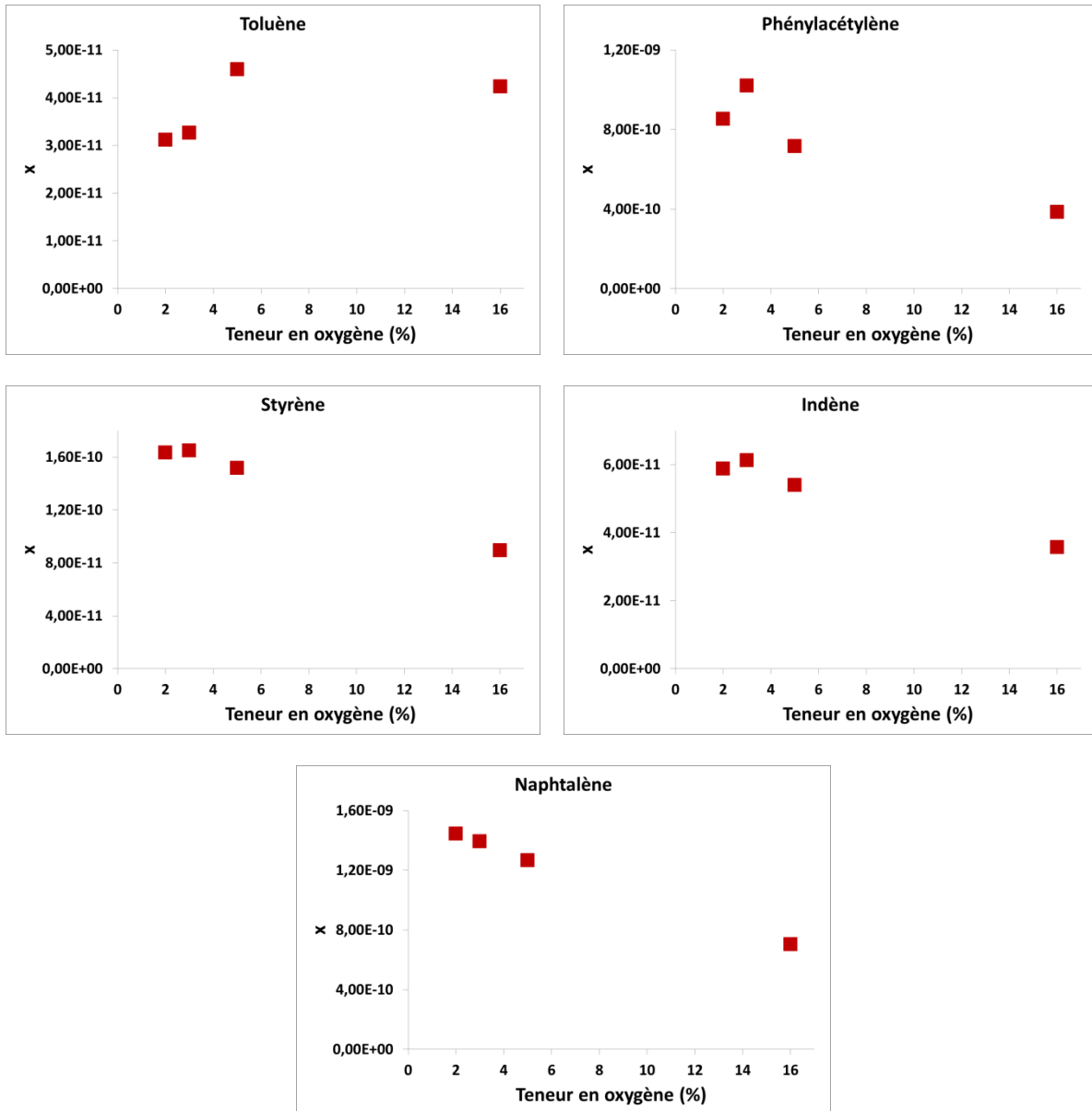
Ces expériences sont donc utiles pour déterminer les conditions pouvant mener à une combustion totale du DBF et des produits de la réaction, et il semble évident que la température de 800°C choisie soit trop basse pour cet objectif.

Une teneur de 3% en oxygène avec 2.6 ppm en DBF correspond à une richesse de $\ll 1$ soit un très large excès d'oxygène. Dans ces conditions, l'augmentation du pourcentage d'oxygène a une influence limitée sur la conversion de la réaction. Cependant, la quantité d'oxygène est favorable à la destruction des produits intermédiaires.

Chapitre 4 : Résultats expérimentaux

La figure 4-7 montre la tendance des produits de réaction en fonction de l'évolution du pourcentage d'oxygène.

Que ce soit dans le cas des hydrocarbures (poly)aromatiques et des composés aromatiques, les fractions molaires des produits lourds dosés vont de 10^{-11} à 10^{-9} .



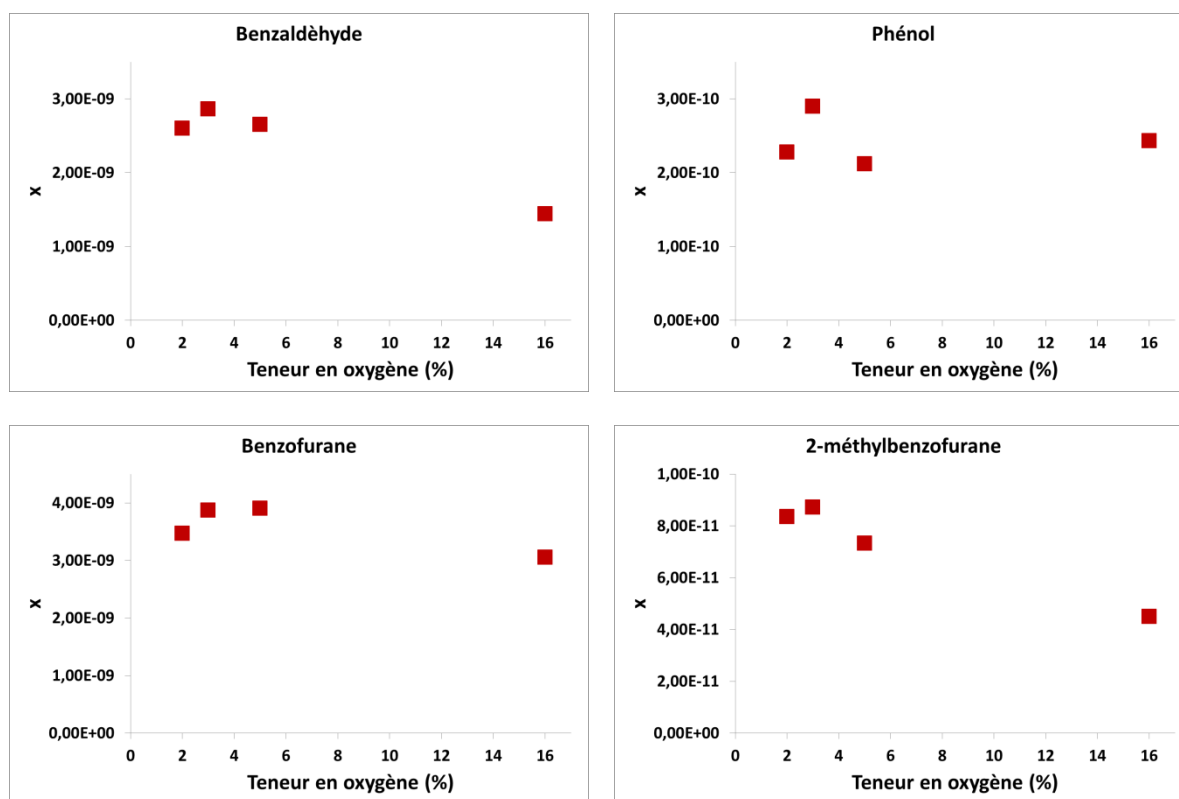


Figure 4-7 : Evolution des produits en fonction de l'évolution du pourcentage d'oxygène

5. Evolution des espèces non quantifiées

Dans le cas des composés non identifiés mais observés par TD-GC/FID, une estimation raisonnable de leur ordre de grandeur, pourrait être obtenu en utilisant les coefficients d'étalonnages des composés de structures proches grâce à une interpolation en fonction de leur nombre d'atomes de carbone.

Ces informations pourront alors être utiles dans l'écriture du mécanisme réactionnel.

L'évolution des autres produits de réaction non quantifiés est présentée en annexe 2.

Références Bibliographiques du Chapitre 4 :

Summoogum S.L., Altarawneh M., Mackie J.C., Kennedy E.M. et Dlugogorski B.Z.. Oxidation of dibenzo-p-dioxin: Formation of initial products, 2-methylbenzofuran and 3-hydro-2-methylenebenzofuran. *Combustion and Flame*, 159(10), p.3056-3065 (2012).

Tritz A., Ziegler-Devin I., Perrin C., Marquaire P.M.. Experimental study of the oxidation and pyrolysis of dibenzofuran at very low concentration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, p.143-153 (2014).

Wörner R.. Oxydation du dibenzofurane - application à l'abattement de dioxines. *Ph. D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy* (1997).

Chapitre 5

Mécanisme réactionnel

La présente partie vise à développer un modèle cinétique détaillé des réactions en phase gazeuse de la pyrolyse et de l'oxydation du DBF.

Une fois ce modèle construit, il permettra de simuler, dans les mêmes conditions que celles de nos expériences, les quantités de produits formés. Le mécanisme pourra être considéré comme validé si une adéquation suffisante entre l'expérience et les simulations est obtenue. Il permettra alors d'identifier les chemins réactionnels menant aux produits que nous avons observés expérimentalement ; il permettra également de simuler la conversion du DBF dans d'autres conditions opératoires.

Avant d'écrire les mécanismes des réactions de pyrolyse et d'oxydation du dibenzofurane, on détaillera les différentes catégories de réactions élémentaires qui sont impliquées dans un mécanisme réactionnel.

1. Réactions impliquées dans le mécanisme

Outres les réactions chimiques impliquées dans la pyrolyse/oxydation du DBF, le mécanisme contient dans son intégralité les données cinétiques, relatives aux réactions, et les données thermodynamiques, relatives aux espèces. Il est écrit dans un format compatible avec le logiciel CHEMKIN II grâce auquel nous effectuerons nos simulations (Kee et al. 1993).

Les processus élémentaires génériques mis en jeu lors de la construction d'un mécanisme quel qu'il soit, sont des réactions radicalaires que l'on peut regrouper en trois grandes catégories :

- celles qui augmentent le nombre de radicaux : amorçages et branchements,
- celles qui le conservent : propagations, transferts,
- celles qui le diminuent : terminaisons.

Afin que le mécanisme soit complet, il faut également prendre en compte les éventuelles réactions moléculaires. L'ensemble des réactions citées ci-dessus, fait intervenir des espèces moléculaires, radicalaires, mais également biradicalaires dans le cas de certaines espèces cycliques et polycycliques.

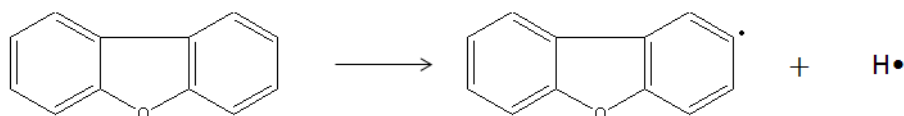
a. Les réactions d'amorçage et les branchements

Les réactions d'amorçages permettent d'augmenter le nombre de radicaux. Il est nécessaire de faire la différence entre les réactions d'amorçage unimoléculaire et les réactions d'amorçage bimoléculaires.

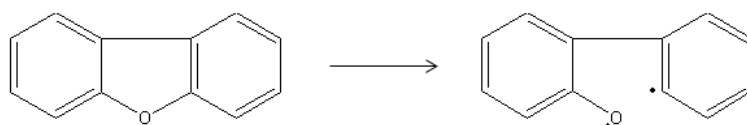
Les réactions d'amorçage unimoléculaire conduisent directement à la formation de deux radicaux libres mais également à la création de biradicaux qui vont ensuite conduire à la formation d'espèces moléculaires et d'autres radicaux.

❖ Réactions d'amorçage unimoléculaire

Les réactions d'amorçage unimoléculaire, qui constituent la première étape de tout mécanisme de décomposition thermique d'un composé, consistent en la coupure homolytique d'une liaison simple. Les radicaux libres obtenus sont des espèces très réactives qui vont réagir par des réactions de transfert et de propagation (β -scission, métathèse, isomérisation, addition) et des réactions de terminaison.

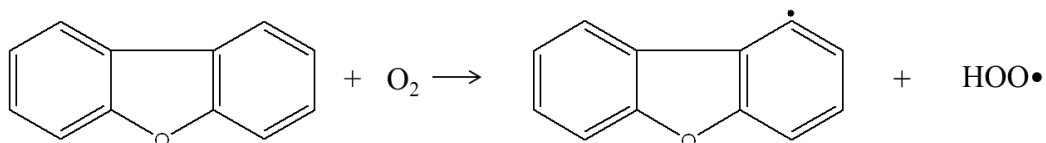


Dans le cas des molécules cycliques, les réactions d'amorçage unimoléculaire conduisent également à la formation de biradicaux.

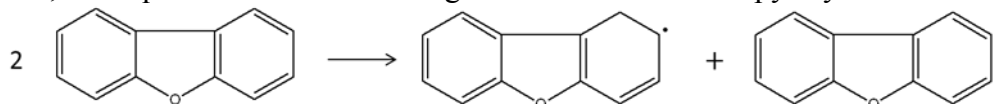


❖ Les réactions d'amorçages bimoléculaires

Dans le cas des réactions d'amorçages bimoléculaires, deux molécules réagissent pour donner naissance à deux radicaux libres par transfert d'un atome, ce qui implique que l'une des deux molécules soit insaturée. Par exemple l'amorçage bimoléculaire avec O_2 est présent dans toutes les réactions d'oxydation d'hydrocarbures.

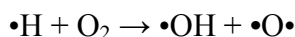


On peut également écrire l'amorçage entre deux molécules de DBF qui sera peut être négligeable en raison de la très faible concentration de réactifs dans le cas des réactions d'oxydation, mais qui interviendra davantage dans les réactions de pyrolyse.



b. Les réactions de branchement

Tout comme les réactions d'amorçages, les réactions de branchements permettent également d'augmenter le nombre de radicaux. Un radical libre réagit avec une molécule pour donner naissance à deux radicaux libres. On notera en particulier le branchement suivant, toujours important dans les réactions d'oxydation ou de combustion, et qui figure dans la base C₀-C₂.

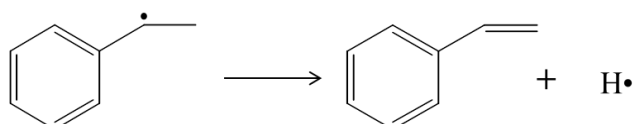


c. Les réactions de propagation et de transfert

Il s'agit des réactions de β -scission, de métathèse, d'isomérisation, d'addition et d'ipso-addition. On appelle réactions de transfert les réactions au cours desquelles un radical non porteur de chaîne réagit pour donner un radical porteur de chaîne qui pourra être impliqué dans des boucles de propagation. Ces réactions propagent la réaction en conservant le nombre de radicaux libres.

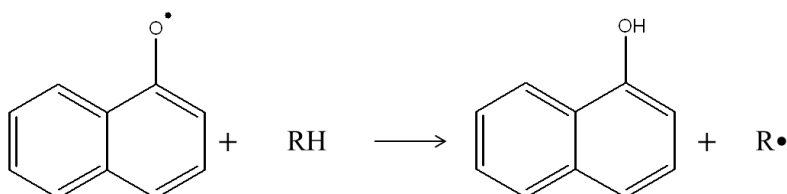
❖ Les réactions de β -scission

Les réactions de β -scission sont des réactions au cours desquelles les radicaux libres subissent la rupture d'une liaison placée en position β par rapport au point radicalaire. Elle génère une espèce comportant une insaturation :



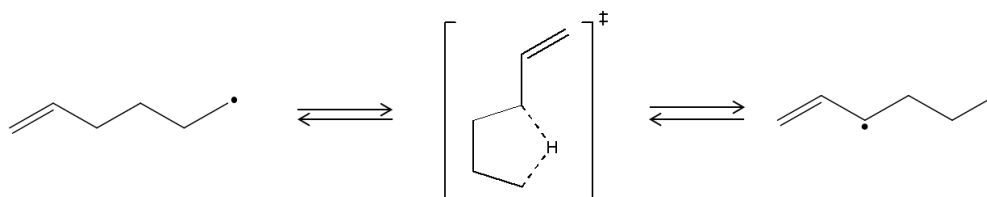
❖ Les réactions de métathèses

Ce type de processus correspond au transfert d'un atome d'hydrogène d'une molécule vers un radical ; une nouvelle molécule et un nouveau radical sont obtenus.



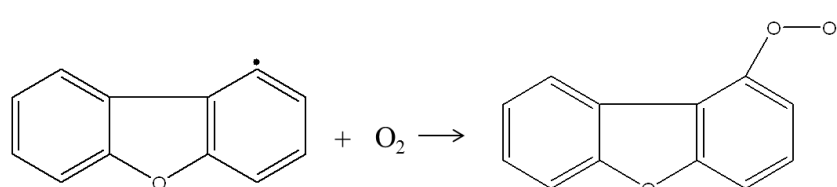
❖ Les réactions d'isomérisation

Ces réactions correspondent à un transfert d'atome d'hydrogène d'un atome de carbone vers un autre par l'intermédiaire d'un état de transition cyclique.



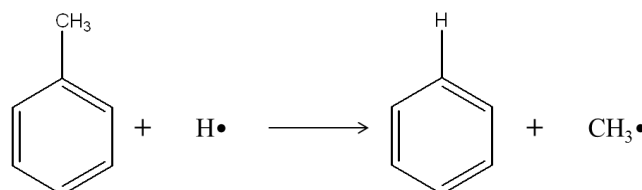
❖ Les réactions d'addition

Les réactions d'addition des radicaux libres sur les molécules insaturées conduisent à la formation de nouvelles espèces radicalaires.

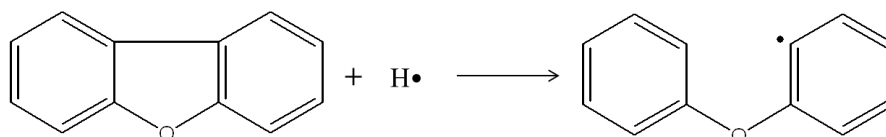


❖ Les réactions d'ipso-addition

Les réactions d'ipso-addition sont des réactions de substitution par un radical (addition suivie d'une élimination) d'un groupement porté par un noyau aromatique.



Ces réactions peuvent également conduire à l'ouverture de cycles saturés comme dans l'exemple suivant :

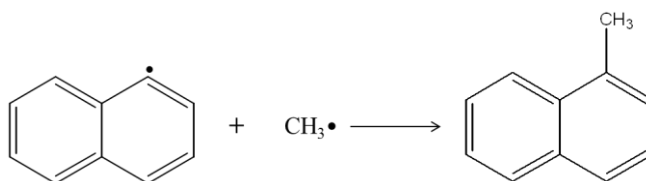


d. Les réactions de terminaison

Les réactions de terminaison sont des réactions au cours desquelles deux radicaux réagissent entre eux pour former une ou deux espèces moléculaires, ce qui diminue le nombre de radicaux.

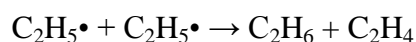
❖ Réaction de terminaison par combinaison de radicaux libres

Deux radicaux libres donnent naissance à une molécule par formation d'une liaison covalente.



❖ Réaction de terminaison par dismutation de deux radicaux libres

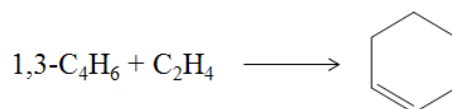
Deux radicaux libres réagissent en échangeant un atome d'hydrogène pour donner naissance à deux molécules.



e. Les réactions moléculaires

Les réactions moléculaires, impliquent et génèrent uniquement des espèces moléculaires. On peut citer les réactions de « Diels-Alder ».

C'est une réaction concertée à six centres conduisant à la formation d'un cycle. On obtient ainsi à partir du butadiène et de l'éthylène, la réaction suivante :



2. Ecriture du mécanisme

Les réactions de notre mécanisme ont été écrites et classées selon quatre catégories:

- Le mécanisme primaire, qui constitue les premières étapes de la pyrolyse et de l'oxydation du DBF. Les produits moléculaires et les radicaux issus de ce mécanisme sont dits primaires.
- Les mécanismes secondaires (puis « n-aires ») qui suivent les mêmes principes que le mécanisme primaire. Les produits formés et les radicaux primaires ainsi que les nouveaux radicaux dits secondaires sont inclus. Toutes ces espèces peuvent réagir entre elles et donner lieu à des produits secondaires. Ces produits peuvent continuer à réagir par réaction de décomposition pour arriver dans notre cas à la formation de composés en C₆-C₇ ne contenant qu'un seul noyau aromatique.
- La base C₀-C₆ qui rend compte de la formation et de la décomposition des composés aromatiques en C₆. Cette base est complémentaire des réactions figurant déjà dans les mécanismes précédents.
- Les réactions des espèces allant au-delà du benzène et jusqu'au pyrène et qui constituent la base C₆-C₁₆.

Les deux derniers points sont plus connus sous le nom de base C₀-C₁₆. Cette base est divisée en trois parties, du fait que la base C₀-C₆ peut être scindée en deux. On obtient par conséquent : une base C₀-C₂ (Barbe et al. 1995), une base C₃-C₆ (Fournet et al. 1999) et une base (de pyrolyse uniquement) C₇-C₁₆ (Ziegler et al. 2005a).

La base C₀-C₂ comprend l'ensemble des réactions unimoléculaires et bimoléculaires impliquant les espèces contenant jusqu'à deux atomes de carbone et dont les paramètres cinétiques sont disponibles. Ces paramètres cinétiques proviennent principalement des bases de données de Tsang et al. (1986) et Baulch et al. (1994).

La base C₃-C₆ est constituée de réactions permettant d'expliquer la formation et la consommation des hydrocarbures insaturés et de composés aromatiques comme le benzène et le toluène. Cette base a été constituée à partir de données issues de la littérature (Westmoreland et al. 1989) (Tsang 1991) (Marinov et al. 1996) et à partir de corrélations structure-réactivité (Da Costa et al. 2003). La base a été régulièrement complétée. De nouvelles réactions permettant d'expliquer le passage des espèces cycliques en C₅ au benzène y ont été ajoutées (Ziegler et al. 2005b).

La base C₇-C₁₆, qui a été proposée et validée lors de travaux portant sur l'étude de la pyrolyse de propane à haute température (Ziegler et al. 2005b), comprend des réactions impliquant les hydrocarbures aromatiques cycliques et polycycliques du toluène au pyrène. Les paramètres cinétiques des réactions de la base proviennent de la littérature et de corrélations structure-réactivité.

3. Données thermodynamiques et cinétiques

a. Paramètres cinétiques des réactions impliquées dans le mécanisme

Des données cinétiques sont associées à chaque réaction, ce sont les paramètres de la loi d'Arrhénius-Kooij qui décrit l'évolution de la constante de vitesse d'une réaction en fonction de la température. Cette loi s'exprime sous la forme :

$$k = A T^n \exp \frac{-E}{RT} \quad \text{[équation 5-1]}$$

où, A est le facteur préexponentiel

n, l'exposant de la température

E, l'énergie d'activation en cal/mol

R, la constante des gaz parfaits, $R=1.98715 \text{ cal. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T, la température en K

Certaines réactions dépendent de la pression dans la base C0-C6, leur constante cinétique est alors calculée à partir de la relation proposée par Troë (1974). Cette relation lie la constante de vitesse « k », à une pression donnée, et les constantes extrapolées à pressions infinies (k_∞) et nulle (k_0) :

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{y}{1+y} F y \quad \text{[équation 5-2]}$$

où « y » désigne le rapport « $k_0[M]/k_\infty$ », [M] étant la concentration équivalente au total des espèces dans le milieu.

Ces données cinétiques sont majoritairement extraites de la littérature et peuvent tout aussi bien provenir d'études expérimentales faites dans des conditions opératoires différentes des nôtres (températures, études d'oxydation ou de pyrolyse, réactifs différents...).

Dans certains cas, on fera intervenir le RPD (Reaction Path Degeneracy) afin d'estimer le facteur préexponentiel de certaines réactions à partir d'une réaction « équivalente ». L'énergie d'activation de la réaction est la même dans chacun des cas. Le facteur pré-exponentiel est corrigé en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène pouvant participer à la réaction (table 5-1).

Par exemple, les paramètres cinétiques des réactions de métathèse des radicaux méthyles sur le DBF ont été déduits de ceux de la réaction de métathèse des radicaux méthyles sur le benzène.

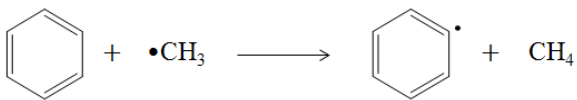
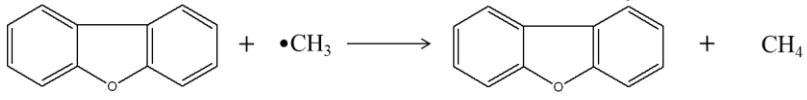
Réaction	Nombre d'atomes H	A (mol ⁻¹ .cm ³ .s ⁻¹)
	6	2,0*10 ¹² (Zhang et al. 1989)
	2	$\frac{2}{6} * 2,0 * 10^{12}$

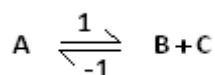
Table 5-1 : Dédution de paramètres cinétiques par RPD

Ainsi, la constante de vitesse de la réaction peut s'exprimer de la façon suivante en faisant l'analogie avec une réaction connue.

$$k_{i\text{DBF}} = \frac{2}{6} * k_{\text{benzène}}$$

b. Grandeurs thermodynamiques

Il existe des relations entre les paramètres cinétiques de deux processus élémentaires inverses l'un de l'autre (1) et (-1) et les grandeurs thermodynamiques.



Ces différentes relations permettent alors de calculer les paramètres cinétiques d'un processus connaissant ceux du processus inverse et les grandeurs thermodynamiques des espèces de la réaction. Les données thermodynamiques requises pour la modélisation sont l'enthalpie de formation, l'entropie et la capacité calorifique (à pression constante) standard de chaque espèce impliquée dans le mécanisme. Le formalisme de CHEMKIN II (Kee et al. 1993) impose que ces propriétés soient rentrées sous forme de développements polynomiaux à 14 coefficients appelés « polynômes NASA ».

Les propriétés thermodynamiques des espèces moléculaires et radicalaires proviennent de tables lorsqu'elles existent (JANAF Thermodynamical Tables 1971), sinon elles sont estimées grâce au logiciel Thergas (Muller et al. 1995) qui est basé sur les méthodes de contribution de groupe et les méthodes dérivées de la mécanique statistique proposées par Benson (1976) et Yoneda (1979). Lorsque les données thermodynamiques ne sont pas disponibles, les réactions sont écrites sous forme irréversibles et les coefficients du polynôme NASA sont nuls dans ce cas-là.

Les polynômes NASA utilisée dans le logiciel CHEMKIN est un polynôme de degré 4 dont la variable est la température. Les coefficients $a_1 \dots a_7$ sont calculés à partir de l'enthalpie de formation, l'entropie et de la capacité calorifique (à pression constante) standard de chaque espèce, 7 coefficients sont dédiés aux basses températures, généralement dans la gamme 300-1500 K, 7 autres coefficients sont pour les hautes températures, généralement dans la gamme 1500-5000 K ; soit un total de 14 coefficients :

$$\frac{c_{pj}^\circ T}{R} = a_{1j} + a_{2j}T + a_{3j}T^2 + a_{4j}T^3 + a_{5j}T^4 \quad [\text{équation 5-3}]$$

$$\frac{\Delta_f H_j^\circ T}{RT} = a_{1j} + a_{2j} \frac{T}{2} + a_{3j} \frac{T^2}{3} + a_{4j} \frac{T^3}{4} + a_{5j} \frac{T^4}{5} + \frac{a_{6j}}{T} \quad [\text{équation 5-4}]$$

$$\frac{S_j^\circ T}{R} = a_{1j} \ln T + a_{2j}T + a_{3j} \frac{T^2}{2} + a_{4j} \frac{T^3}{3} + a_{5j} \frac{T^4}{4} + a_{7j} \quad [\text{équation 5-5}]$$

4. Développement du mécanisme d'oxydation

Les résultats expérimentaux ont montré que les réactions impliquées lors de la pyrolyse et l'oxydation du dibenzofurane mènent à la formation de nombreuses espèces gazeuses. Dans le but de reproduire ces résultats quantitativement un mécanisme cinétique détaillé, basé sur les étapes élémentaires d'oxydation, a été initialement proposé par Wörner (1997) puis Marquaire et al. (2003) et complété ensuite par les résultats d'oxydation et de pyrolyse des différentes espèces (Ziegler et al. 2005a) (Ziegler et al. 2005b) (Da Costa et al. 2003) (Bounaceur et al. 2005) (Ziegler-Devin et al. 2013).

Ce mécanisme est présenté dans sa globalité sur la figure 5-1 ci-dessous. Les différentes étapes seront détaillées au fur et à mesure ci-dessous.

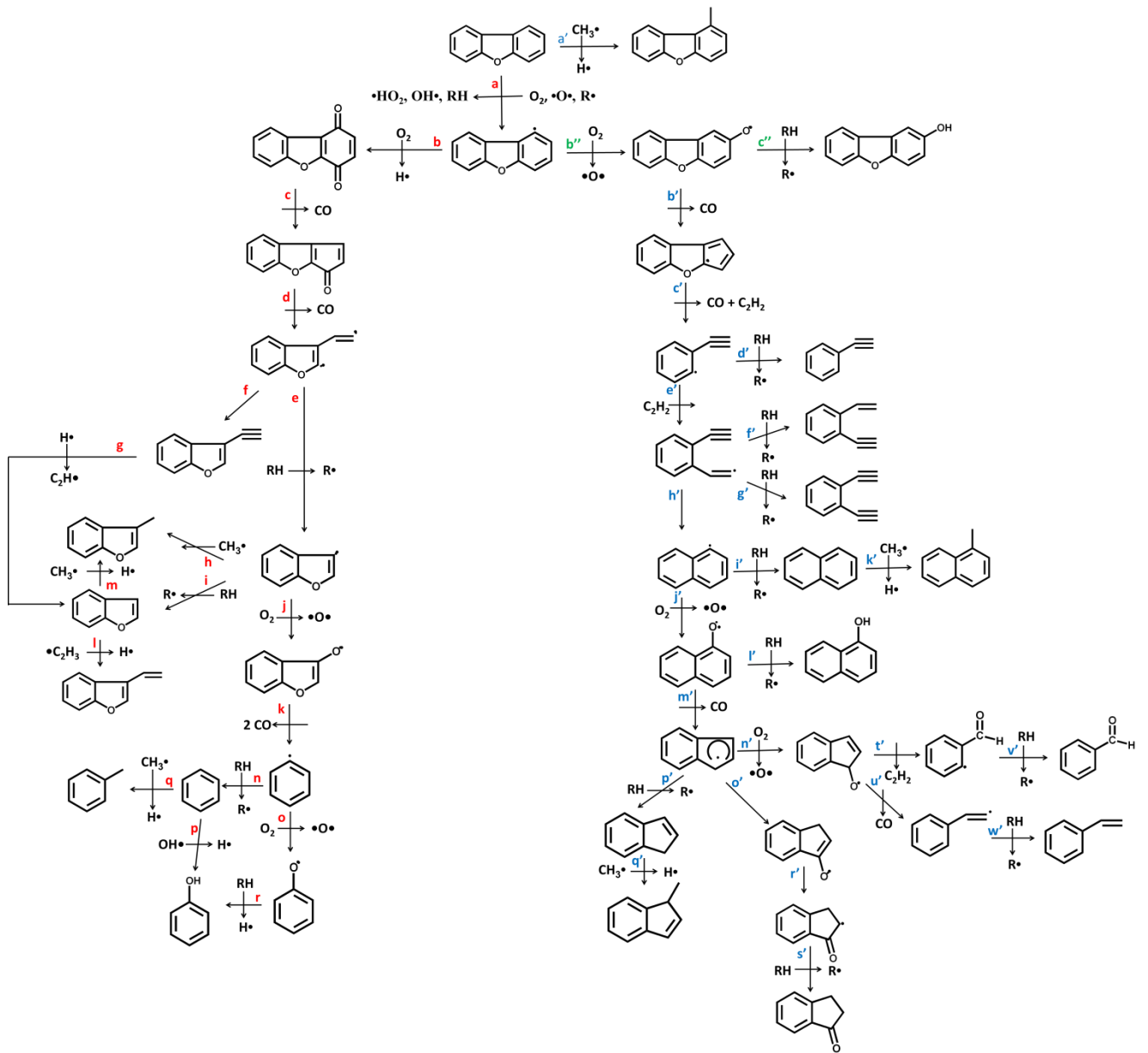


Figure 5-1 : Mécanisme réactionnel

❖ Formation du radical dibenzofuranyl

Le radical dibenzofuranyl (DBF•) est formé par des processus d'amorçage, et surtout par des réactions de métathèse avec un radical R• présent dans le milieu réactionnel. Ce radical DBF•, important dans ce mécanisme, représente en fait quatre isomères suivant la position du site radicalaire (1, 2, 3 ou 4) (figure 5-2).

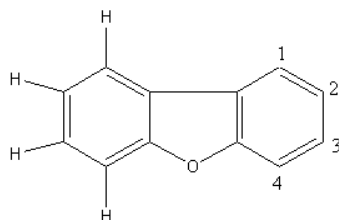


Figure 5-2: Les radicaux isomères du dibenzofurane

Dans le mécanisme détaillé, nous ne prendrons en compte que les radicaux DBF• en position 1 et 2, les radicaux en position 3 et 4 conduisant aux mêmes réactions avec formation d'un produit isomère. Les différentes voies de formation du radical DBF• en position 1 sont résumées dans la figure 5-3.

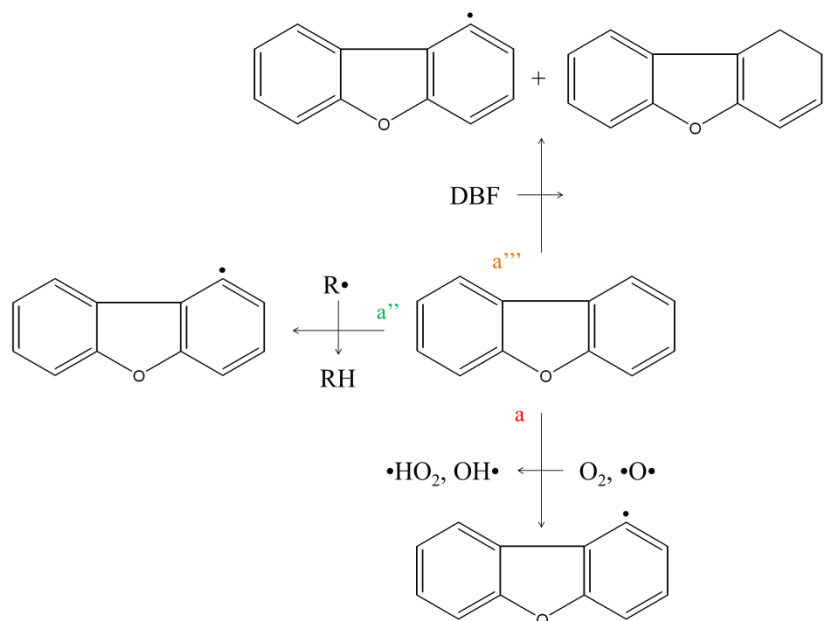
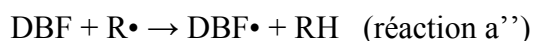
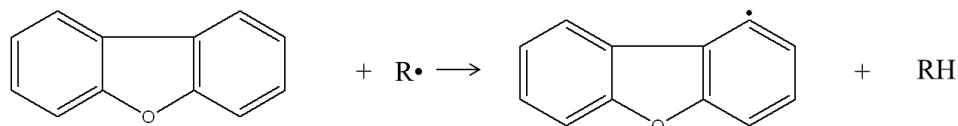
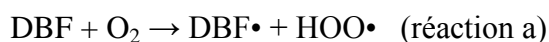
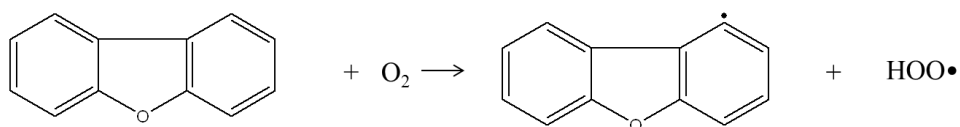
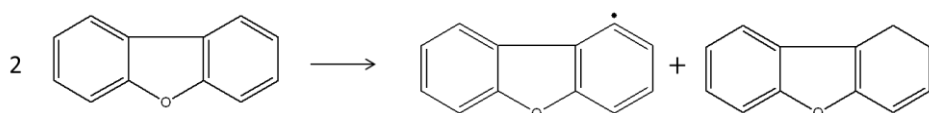


Figure 5-3 : Différentes voies de formation du DBF•

Le DBF peut tout d'abord réagir par un processus d'initiation bimoléculaire avec l'oxygène (réaction a) ou par une réaction de métathèse avec un radical (R•) présent dans le mélange réactionnel (réaction a'').



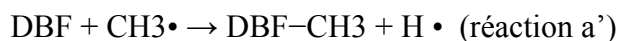
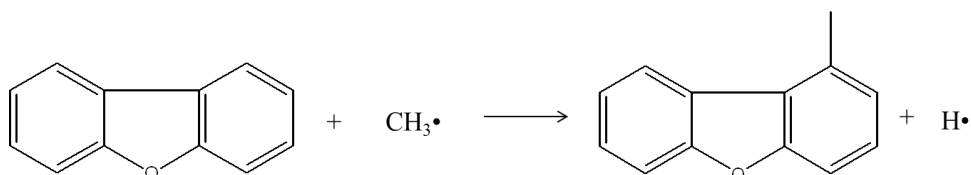
Un amorçage bimoléculaire est également possible entre deux molécules de DBF (réaction a'''). Cependant cet amorçage a probablement peu d'importance comparé aux autres en raison des très faibles concentrations du DBF.



On pourrait également considérer l'amorçage unimoléculaire : $\text{DBF} \rightarrow \text{DBF}\cdot + \text{H}\cdot$, mais il est très défavorisé par la BDE (Bond Dissociation Energie) de la liaison C-H (113 kcal/mol dans le cas du benzène).

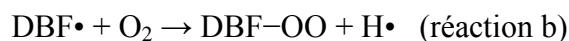
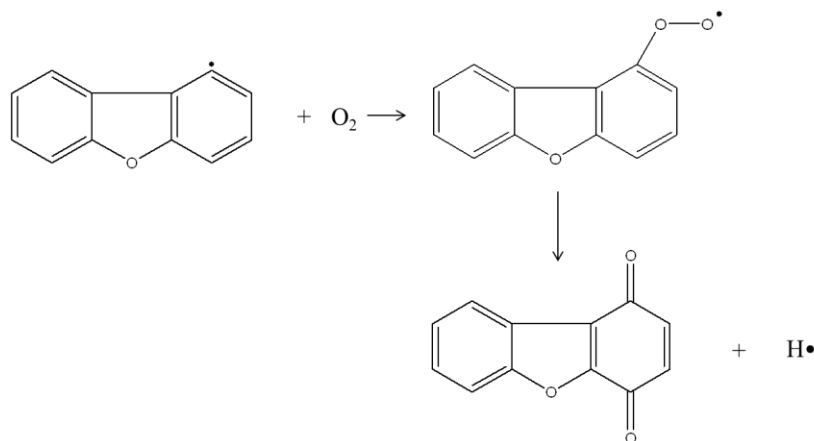
❖ Formation du méthyldibenzofurane

D'autre part le DBF peut également réagir par réaction d'ipso-addition avec un radical méthyle (réaction a') afin de former le méthyldibenzofurane ($\text{DBF}-\text{CH}_3$).

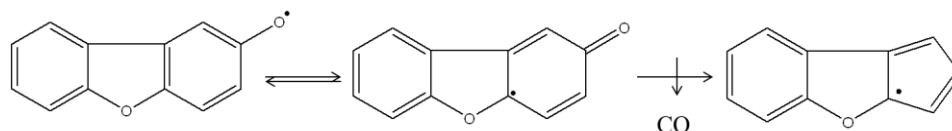
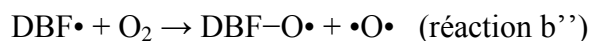
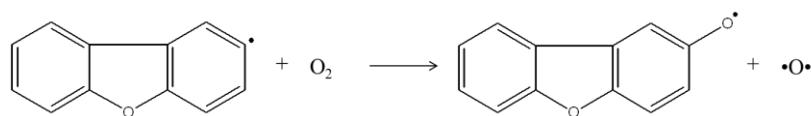


❖ *Réactions du radical dibenzofuranyl*

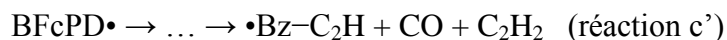
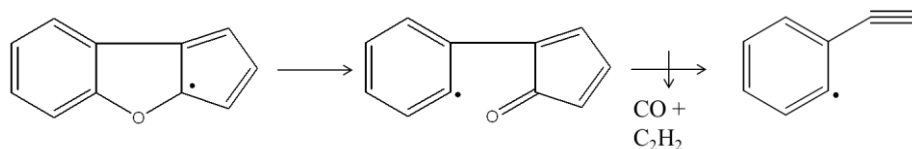
Une première voie de consommation du radical DBF• peut être contrôlée par l'addition de l'oxygène (réaction b) conduisant à la formation d'une quinone (DBF-OO). La formation de la quinone s'explique par une addition de l'oxygène moléculaire sur le DBF•, puis d'un réarrangement en s'inspirant du schéma réactionnel proposé par Benson (1996) et Frank et al. (1994). Nous n'avons pas pu confirmer la présence de quinone dans les produits de réaction par GC/MS car cette molécule n'est pas référencée dans la bibliothèque de spectres NIST.



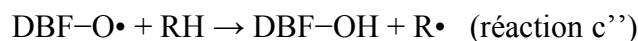
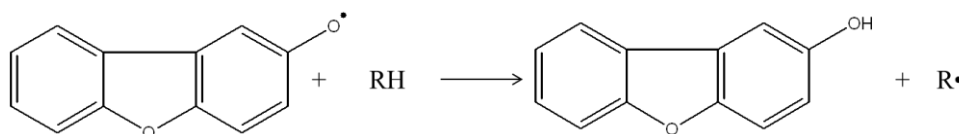
Une deuxième voie de consommation du radical DBF• conduit après plusieurs réactions au radical phénylacétylène ($\cdot\text{Bz-C}_2\text{H}$). Le dibenzofuranyl réagit avec O_2 pour former le radical dibenzofuranoxy (DBF-O•) (réaction b''), qui par réarrangement forme le radical $\cdot\text{DBF=O}$ pouvant ensuite par élimination de monoxyde de carbone donner le radical BFcPD• (réaction b'). De la même façon que pour la quinone, la formation du radical BFcPD• s'explique par une addition de l'oxygène moléculaire sur le DBF•, puis d'un réarrangement en s'inspirant du schéma réactionnel proposé par Benson (1996) et Frank et al. (1994) pour l'oxydation du benzène.



Le radical phénylacétylène ($\cdot\text{Bz-C}_2\text{H}$) est alors obtenu à partir du radical BFcPD• qui après une ouverture de cycle subit à son tour une élimination de monoxyde de carbone et d'acétylène (réaction c').

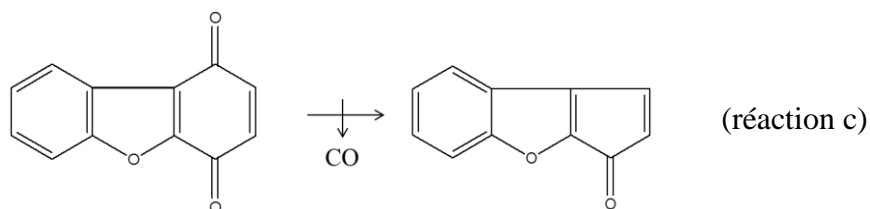


D'autre part le radical DBF-O• peut réagir par réaction de métathèse pour former le dibenzofuranol (DBF-OH) (réaction c'').

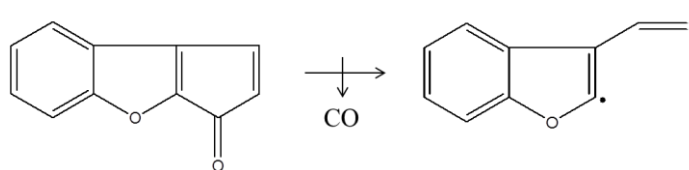


❖ Réaction de la « quinone »

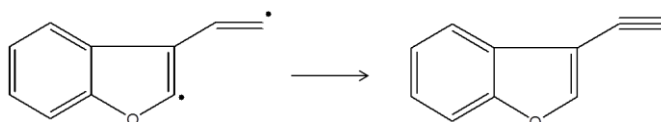
La quinone peut subir deux éliminations de monoxyde de carbone, pour former de l'éthynylbenzofurane (BF-C₂H) (réactions c, d et f). Ce schéma réactionnel est obtenu en comparaison des travaux menés par Benson (1996) sur le benzène dont le détail est présenté dans les travaux de Wörner (1997).



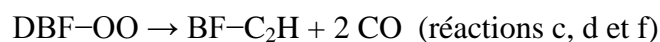
(réaction c)



(réaction d)

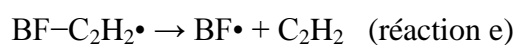
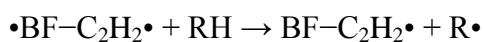
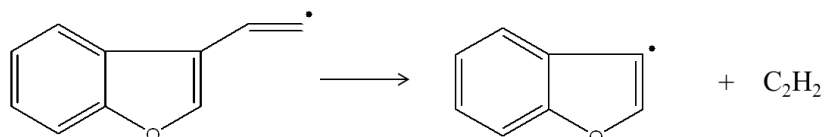
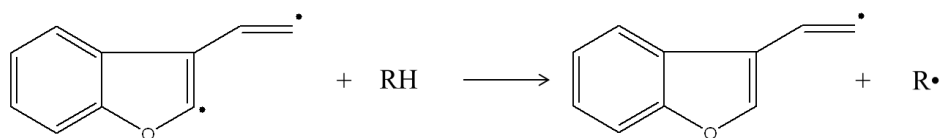


(réaction f)

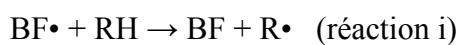
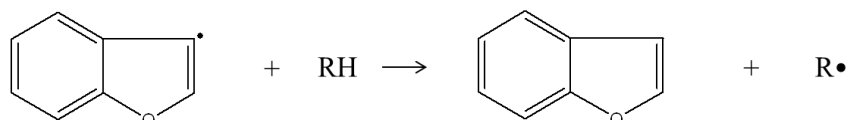


❖ Réaction de formation du benzofurane

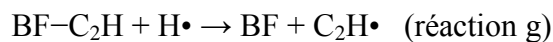
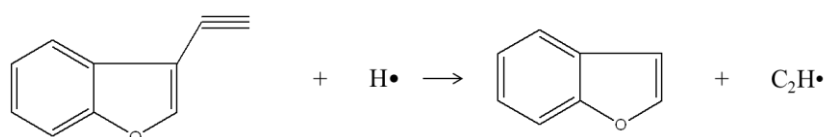
Le radical benzofuranyl (BF•) peut être obtenu à partir du radical formé dans la réaction (d) lors d'une réaction de métathèse (réaction e).



Le benzofuranyl réagit par métathèse pour former le benzofurane (réaction i).

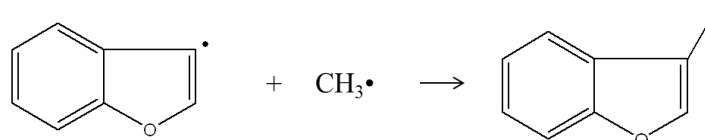


Cependant l'éthynylbenzofurane peut par réaction d'ipso-addition donner directement le benzofurane (réaction g).

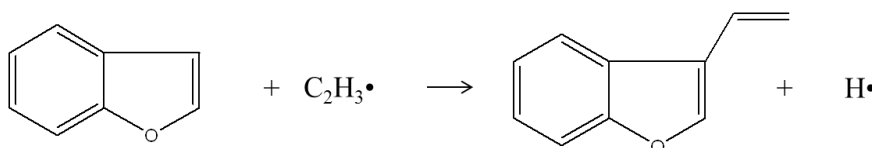
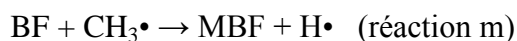
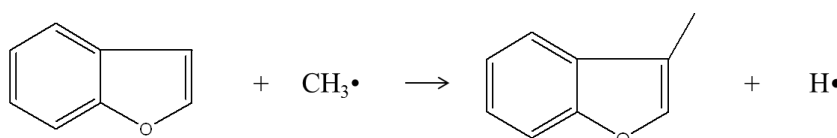


❖ Réaction de formation des dérivés du benzofurane

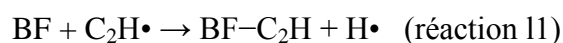
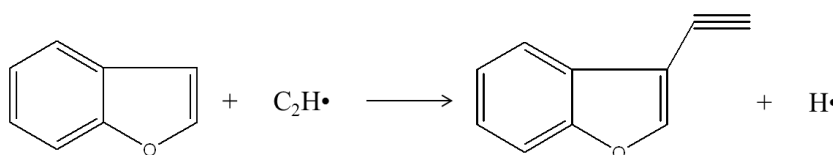
Le benzofuranyl peut par réaction de terminaison avec le méthyle former le 1-méthylbenzofurane (MBF) (réaction h).



Le benzofurane (BF) peut alors subir des réactions d'ipso-addition, ce qui peut expliquer la présence de 1-méthylbenzofurane (MBF) (réaction m) et de 1-éthénylbenzofurane (E'BF) (réaction l).

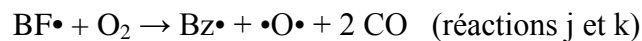
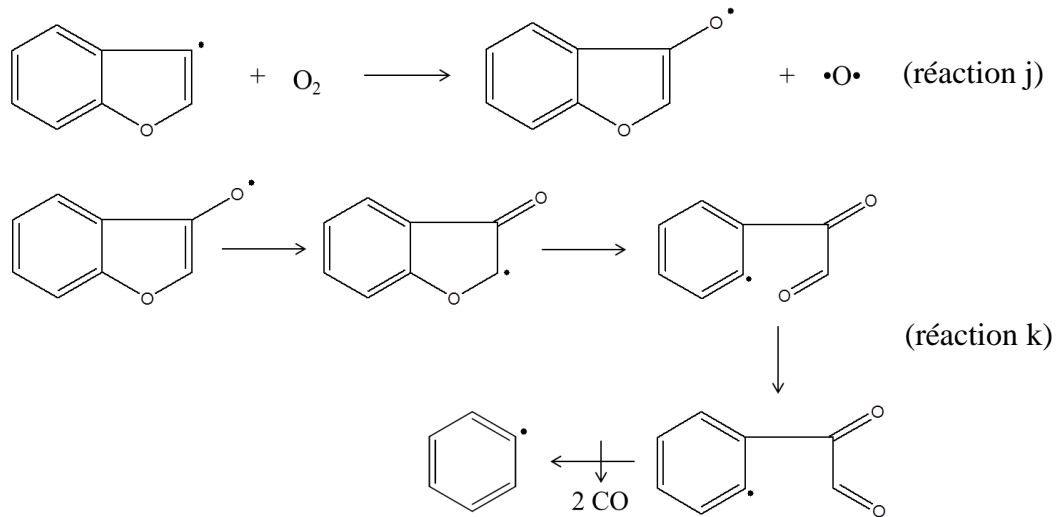


De la même façon, il est alors envisageable d'obtenir de l'éthynylbenzofurane (BF-C₂H) (réaction l1).



❖ *Réaction de formation du radical phényle*

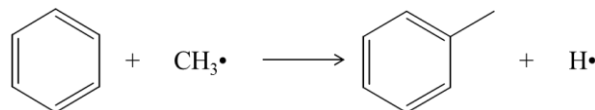
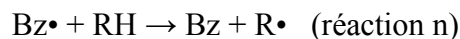
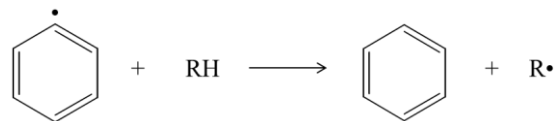
Cependant le benzofuranyl peut également réagir avec l'oxygène par réaction de branchement pour former un radical intermédiaire (réaction j) qui subira ensuite deux CO éliminations (réaction k) afin de former le radical phényle (Bz•). Cette réaction est écrite de façon globalisée sur la figure 5-1 et ci-dessous.

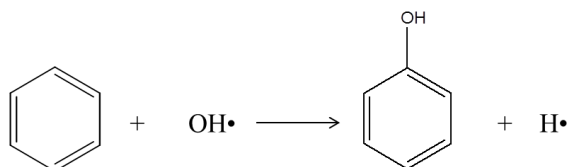


❖ *Formation des composés aromatiques substitués*

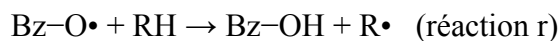
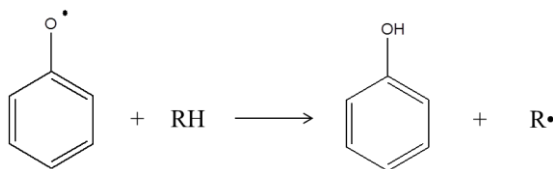
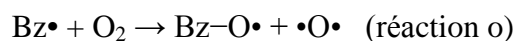
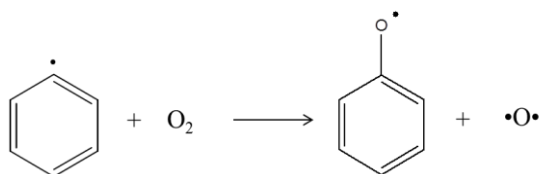
Les réactions du phényle sont bien connues et nous permettent alors d'expliquer la présence de phénol, benzène et toluène.

Le radical phényle peut alors réagir par réaction de métathèse pour former le benzène (Bz) (réaction n) puis celui-ci peut subir des réactions d'ipso-addition soit pour former le toluène (Bz-CH₃) (réaction q) soit pour former le phénol (Bz-OH) (réaction p).





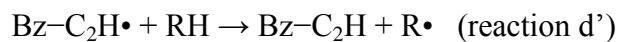
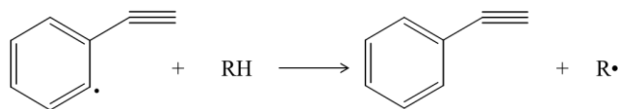
Cependant le phénol peut aussi être obtenu à partir du radical phényle, tout d'abord par une réaction de branchement avec l'oxygène pour former le radical phénoxy (réaction o) puis par une réaction de métathèse (réaction r).



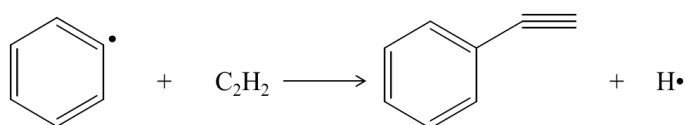
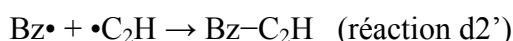
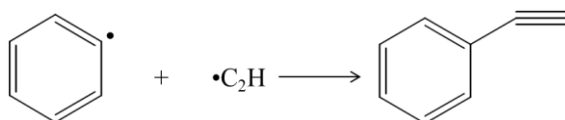
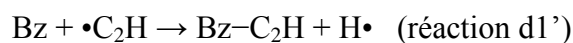
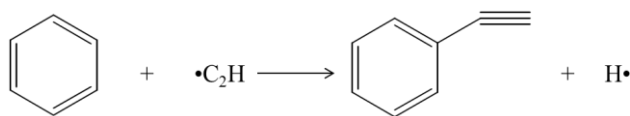
❖ Formation du phénylacétylène

On a vu que le radical DBF• après avoir subi deux éliminations de CO successives donne le radical du phénylacétylène ($\text{Bz-C}_2\text{H}\cdot$) (réactions b' et c').

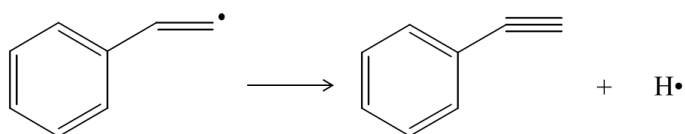
Le radical phénylacétylène peut alors réagir par réaction de métathèse pour former le phénylacétylène ($\text{Bz-C}_2\text{H}$) (réaction d').



Le phénylacétylène peut également être formé directement à partir de benzène (réaction d1') et de phényle (réactions d2' et d3').

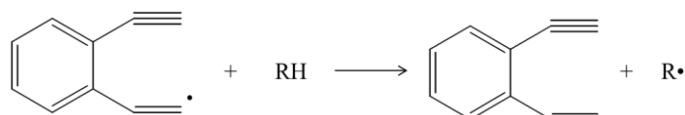
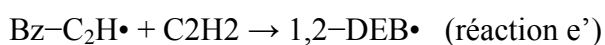
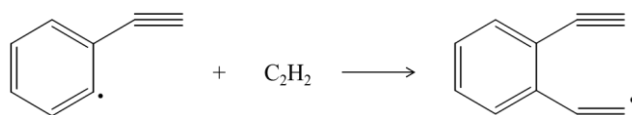


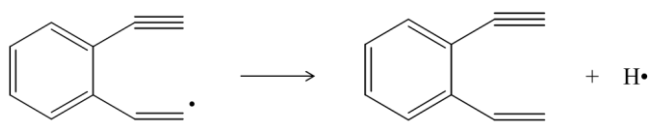
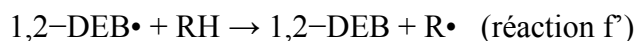
Le phénylacétylène peut également être obtenu à partir du radical styrène ($\text{Bz-C}_2\text{H}_2\cdot$) dont les voies de formation sont expliquées ci-dessous. Le radical styrène peut subir une réaction de β -scission pour donner le phénylacétylène (réaction d4').



❖ Formation des dérivés du phénylacétylène

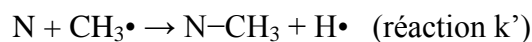
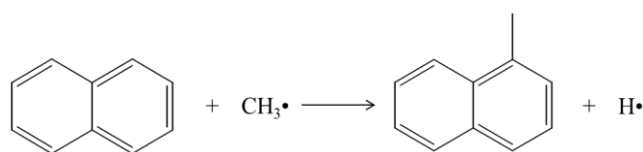
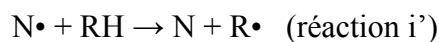
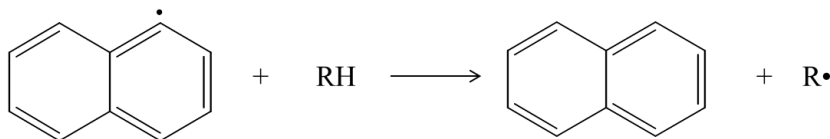
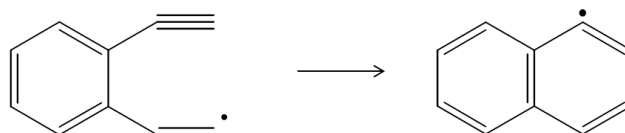
Le radical phénylacétylène peut former également par réaction d'addition le radical 1,2-diéthynylbenzène (1,2-DEB•) (réaction e'). Ce dernier peut, alors par réaction de métathèse, expliquer la présence expérimentale du 1,2-diéthynylbenzène (1,2-DEB) (réaction f') et par élimination celle du 1-éthynyl-2-éthénylbenzène (1E-2EB) (réaction g').



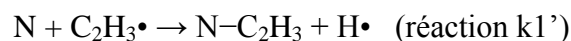
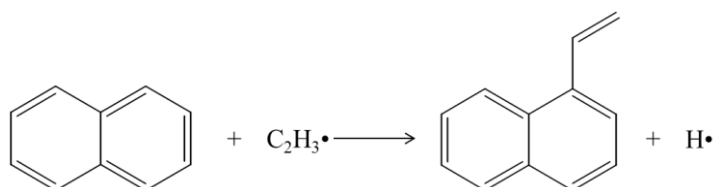


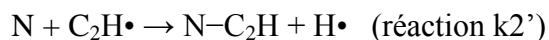
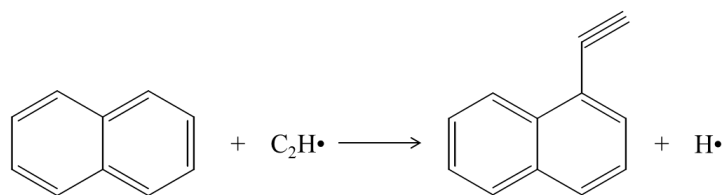
❖ Formation du naphthalène et de ses dérivés substitués

La formation du radical naphtyl ($\text{N}\cdot$) résulte de la cyclisation du $1,2\text{-DEB}\cdot$ (réaction h'), pour ensuite former le naphthalène (N) par réaction de métathèse (réaction i'). Le naphthalène subit alors une réaction d'ipso-addition pour donner le méthyl-naphthalène (N-CH_3) (réaction k').

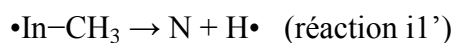
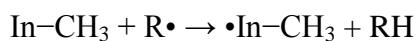
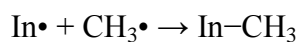
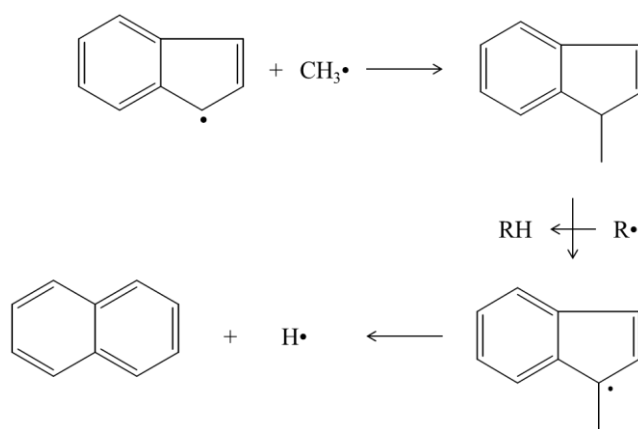


De la même façon par ipsoaddition, on peut envisager d'avoir la formation d'éthénylnaphthalène ($\text{N-C}_2\text{H}_3$) (réaction k1') et d'éthynyl-naphthalène ($\text{N-C}_2\text{H}$) (réaction k2').

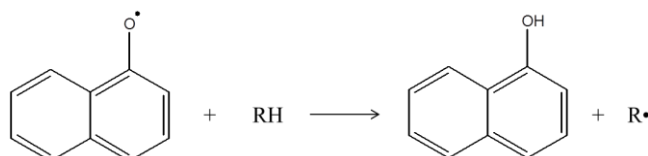
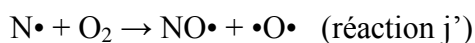
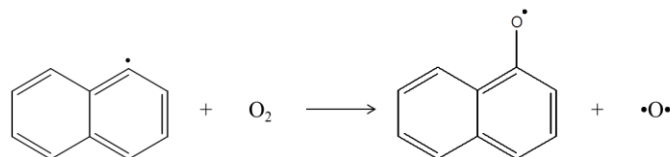


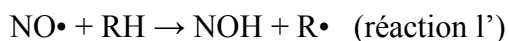


Le naphthalène peut également être formé à partir de l'indényle ($\text{In}\cdot$) qui par terminaison avec le méthyle donne le 1-méthylindène (In-CH_3) puis le naphthalène (N) (réaction i_1'). Les voies de formation de l'indényle et de l'indène sont expliqués par la suite.



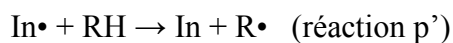
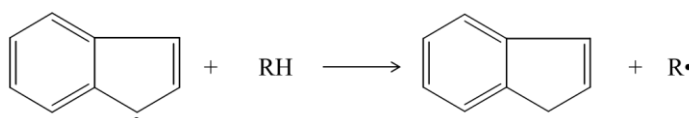
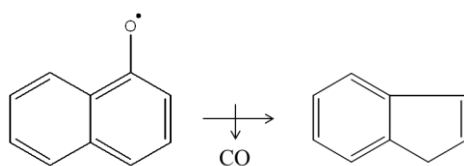
Le radical naphtyl ($\text{N}\cdot$) est oxydé en radical naphtol ($\text{NO}\cdot$) par réaction de branchement (réaction j'). Une réaction de métathèse avec $\text{NO}\cdot$ peut alors expliquer la présence de naphtol (NOH) (réaction l').



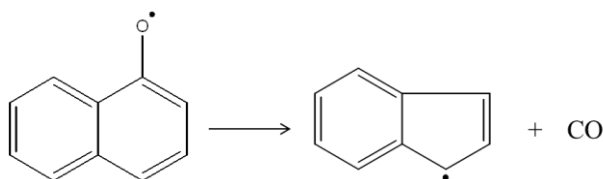
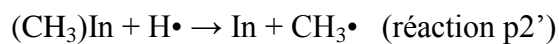
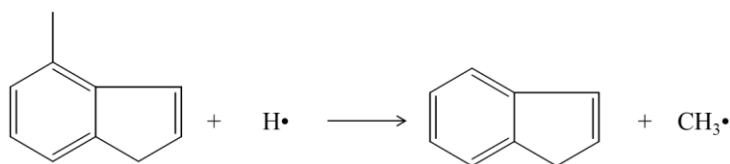
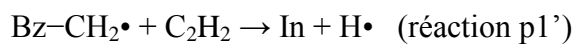
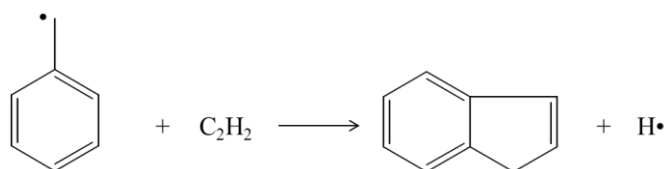


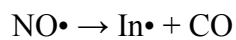
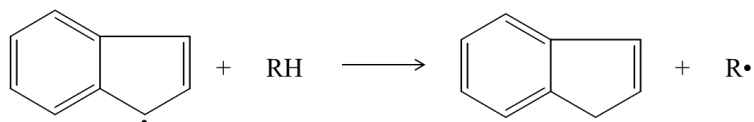
❖ Formation de l'indène et de ses dérivés

Le naphtyl peut également subir une CO élimination pour mener à la formation du radical indényle (In•) (réaction m'). Ce radical peut alors expliquer la présence d'indène (In) (réaction p') par réaction de métathèse.

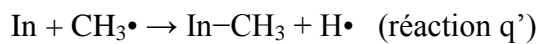
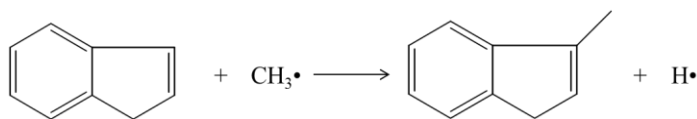


Mais aussi à partir du benzyle (Bz-CH₂•) (réaction p1'), de 7-méthylindène ((CH₃)In) (réaction p2') et de naphtoxy (NO•) (réaction p3').

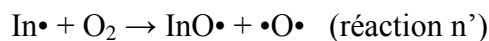
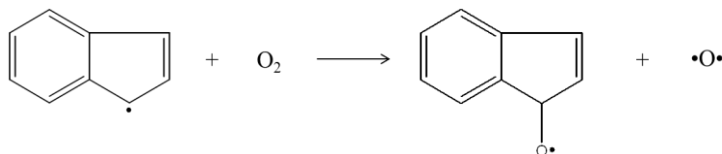




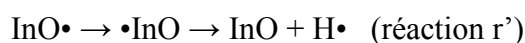
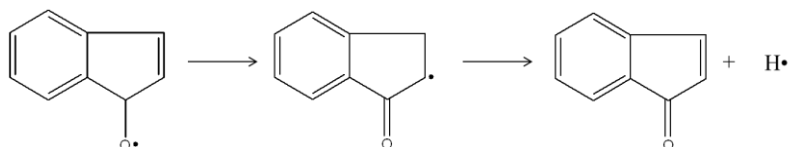
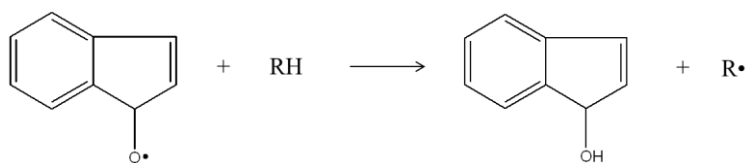
L'indène (In) peut alors réagir par réaction d'ipsoaddition avec le méthyle afin de former le 1-méthylindène (In-CH₃) (réaction q').



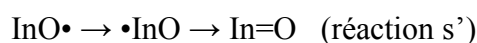
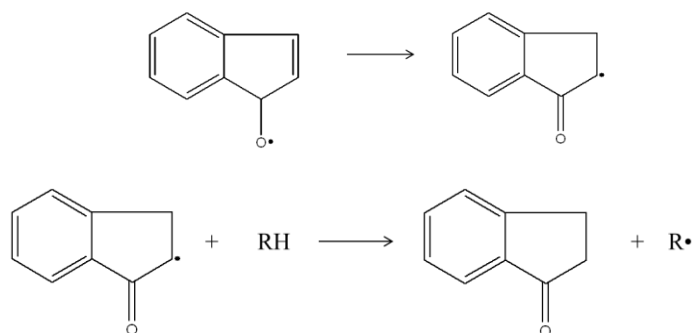
Le radical indényl peut également être oxydé pour former le radical indénoxy (InO•) par réaction de branchement (réaction n').



Le radical indénoxy peut par réaction de métathèse mener à la formation d'indénol (In-OH) (réaction o') mais également réagir par β -scission afin de donner l'indénone (InO) (réaction r').

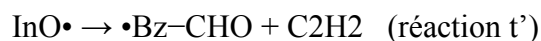
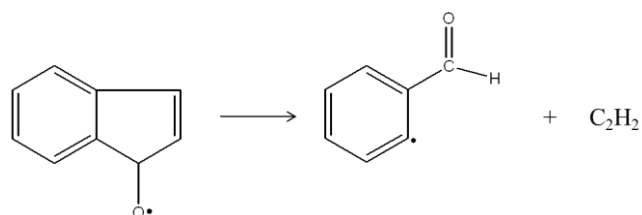


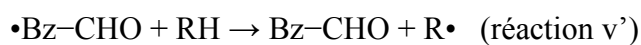
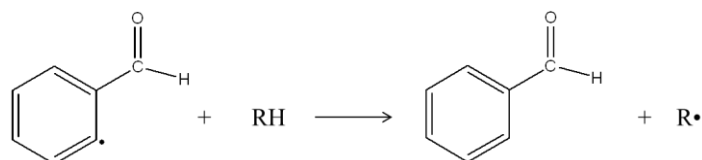
Le radical indénoxy peut s'isomériser puis mener par métathèse à la formation du 1-indanone (In=O) (réaction s').



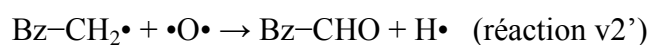
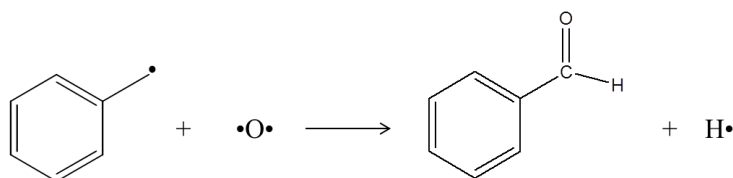
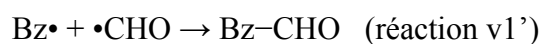
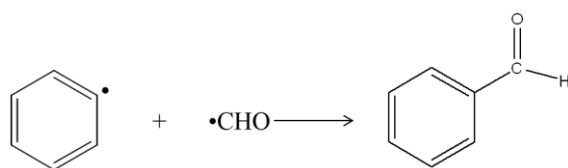
❖ Formation du benzaldéhyde

Le radical indénoxy peut également subir deux béta-scissions avec élimination d'acétylène (réaction t') pour former le radical $\cdot\text{Bz-CHO}$ qui peut alors réagir par réaction de métathèse pour donner le benzaldéhyde (Bz-CHO) (réaction v').



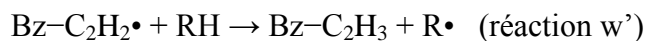
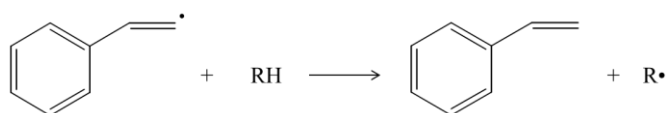
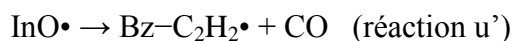
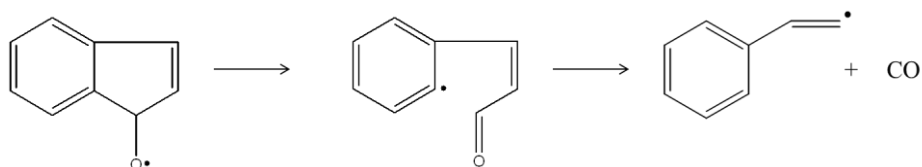


Cependant, le benzaldéhyde peut également être formé à partir du phényle ($\text{Bz}\bullet$) (réaction v1') et du benzyl ($\text{Bz-CH}_2\bullet$) (réaction v2').

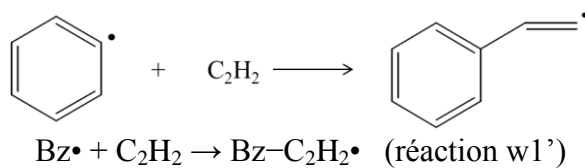


❖ Formation du styrène

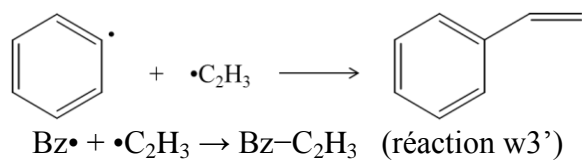
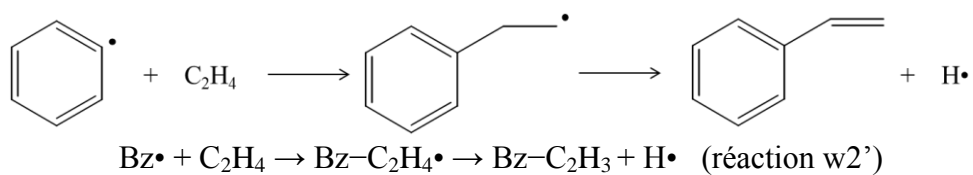
Selon Venkat et al. (1982), le styrène ($\text{Bz-C}_2\text{H}_3$) est formé après une CO élimination sur le radical indénoxy (réaction u') donnant le radical styrène ($\text{Bz-C}_2\text{H}_2\bullet$), suivie ensuite d'une réaction de métathèse (réaction w').



Le radical styrène ($\text{Bz-C}_2\text{H}_2\bullet$) peut également être formé à partir du phényle (réaction w1'). Le radical obtenu peut alors réagir par métathèse pour former le styrène.



Cependant, le styrène peut également être obtenu directement à partir du phényle ($\text{Bz}\bullet$) (réaction w2') par réaction d'addition suivi d'une β -scission ou par réaction de terminaison (réaction w3').



Le détail du mécanisme nous permet d'observer que l'on a deux types de voies de décomposition : une voie d'oxydation et une voie « pyrolytique ». Dans le cas de la voie d'oxydation, on retrouve alors la présence des composés oxygénés et la formation des produits principaux (benzofurane, méthylbenzofurane, phénol).

Cette voie réactionnelle est détaillée dans la figure 5-4 ci-dessous.

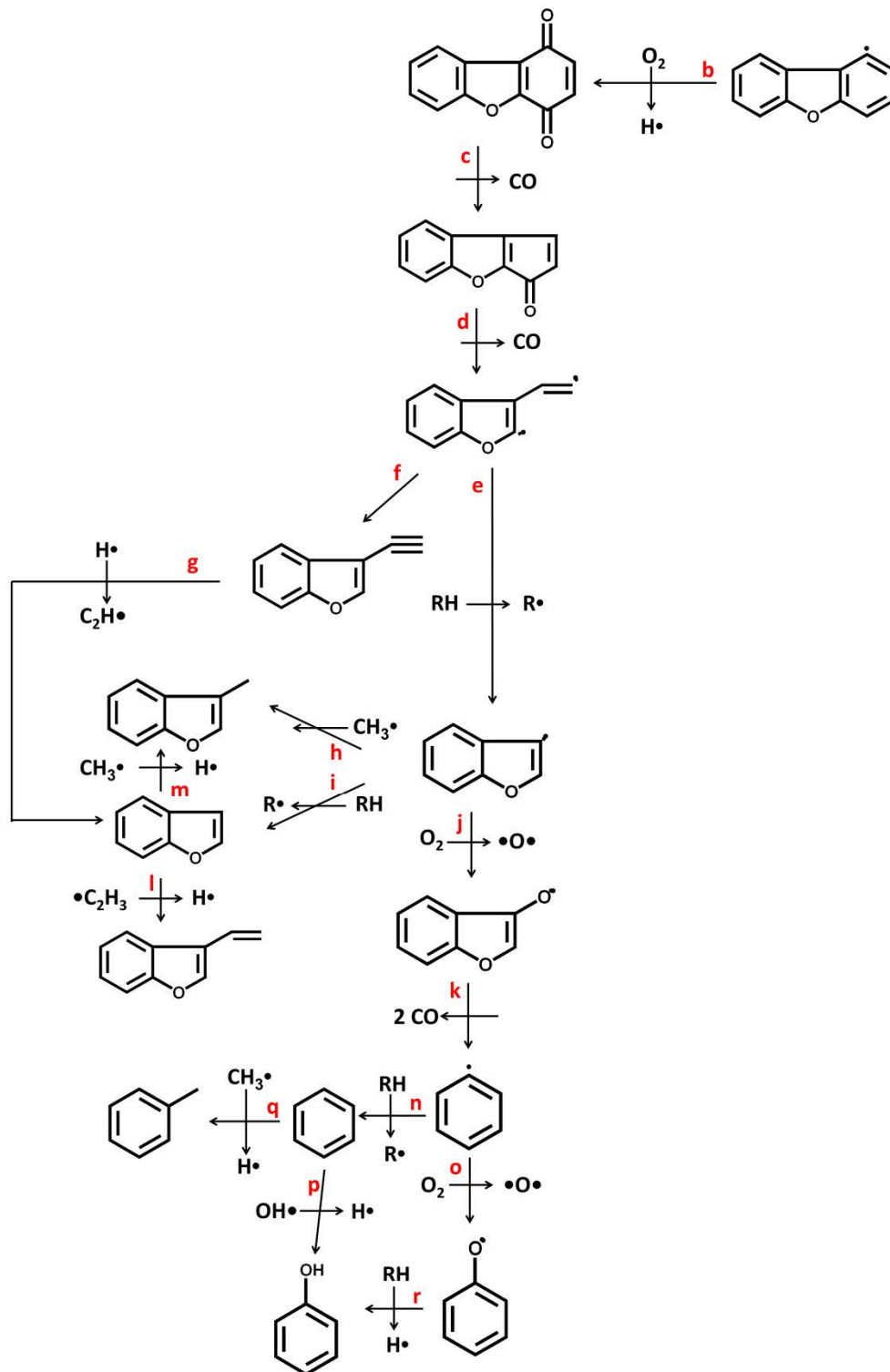


Figure 5-4 : Voie réactionnelle des composés oxygénés

L'autre voie de formation majoritairement « pyrolytique » permet d'obtenir les hydrocarbures (poly)aromatiques tels que le naphthalène, l'indène, le styrène. Cette voie réactionnelle est rassemblée dans la figure 5-5 ci-dessous.

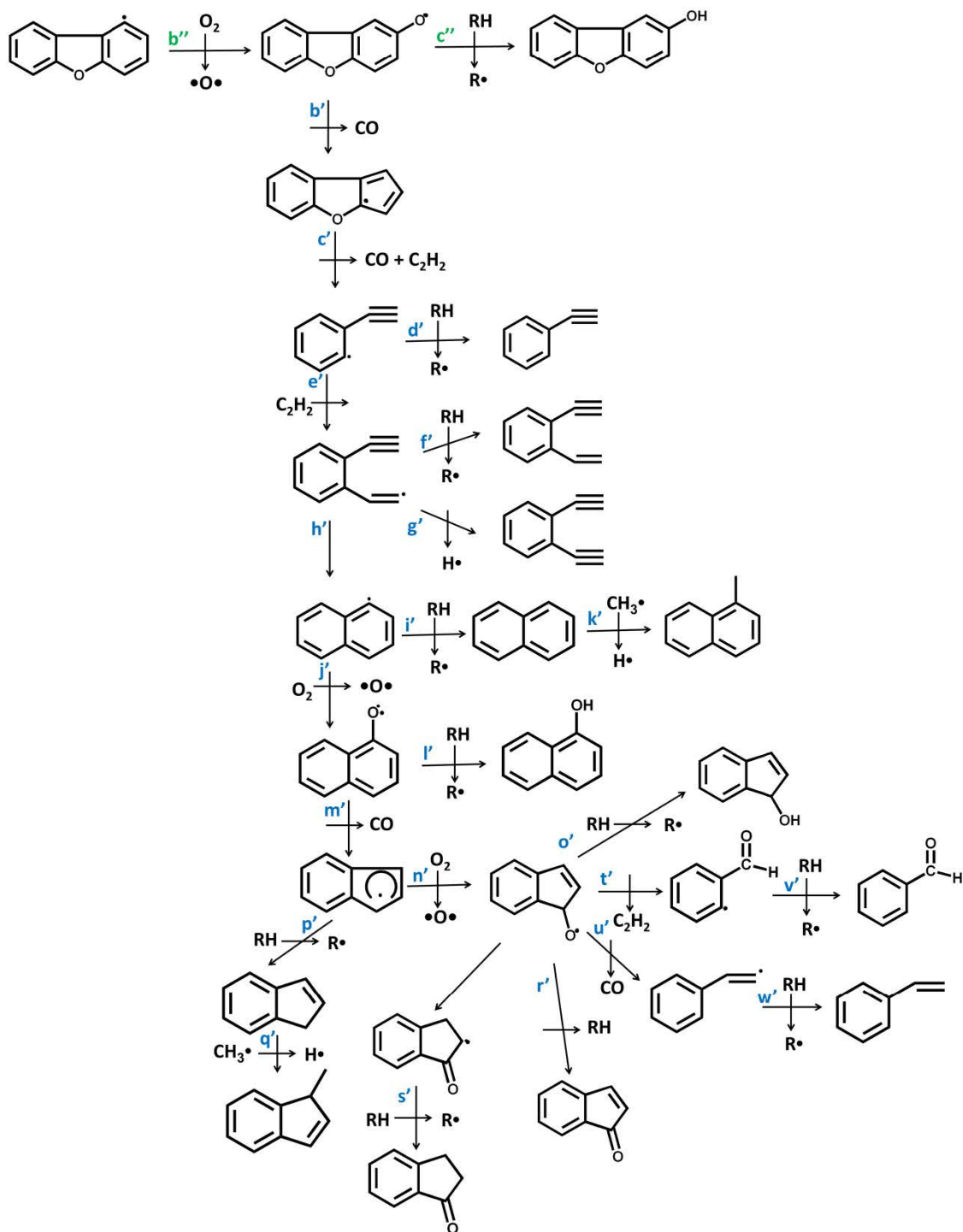


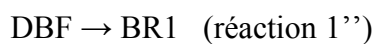
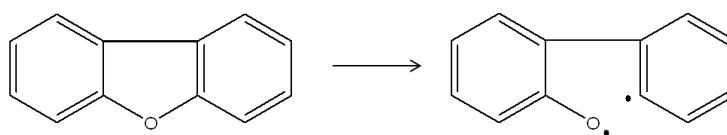
Figure 5-5 : Voie réactionnelle de formation des hydrocarbures (poly)aromatiques

5. Compléments du mécanisme réactionnel

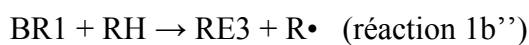
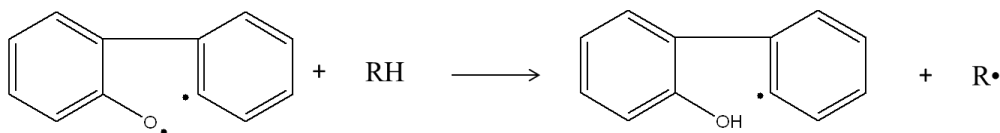
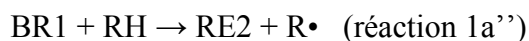
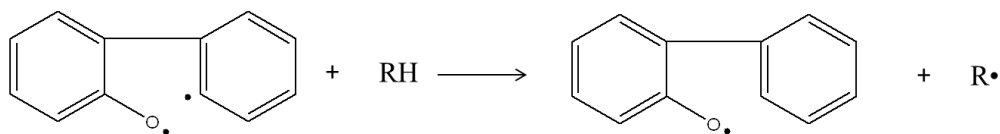
Afin de rendre compte, en particulier, de la pyrolyse, de nouvelles voies réactionnelles sont proposées ci-dessous en complément du mécanisme proposé précédemment. De nouvelles réactions d'amorçage bimoléculaire, d'amorçage consécutif à une ipso-addition et de décompositions consécutives sont proposées.

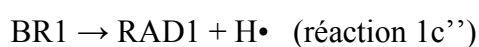
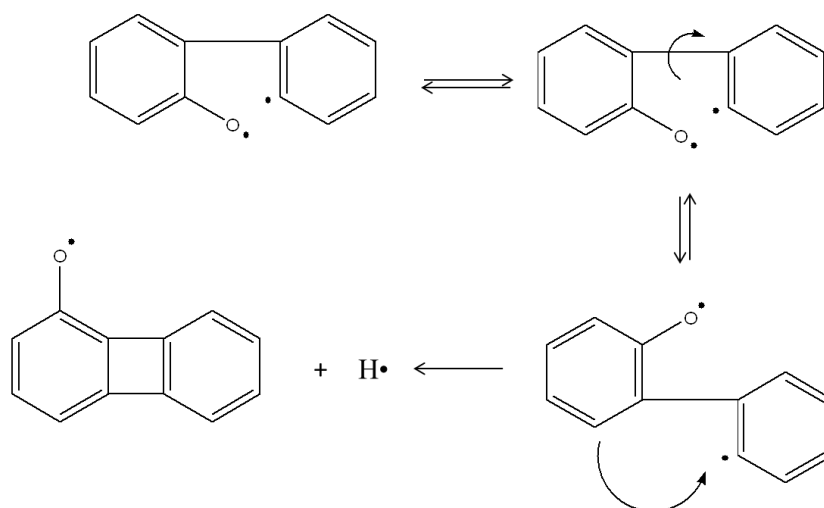
❖ *Amorçage par rupture de la liaison C-O*

Le DBF peut subir la rupture de la liaison C-O entraînant ainsi la formation d'un biradical BR1 (réaction 1'').

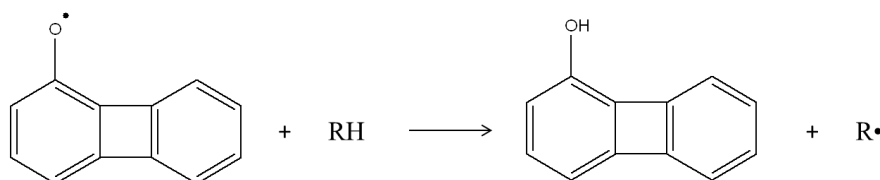
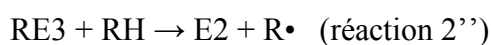
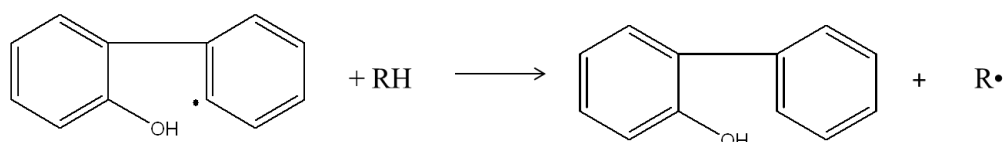


Le biradical obtenu peut ensuite réagir par réaction de métathèse pour former trois types de radicaux RE2, RE3 et RAD1 (réactions 1a'', 1b'' et 1c'').

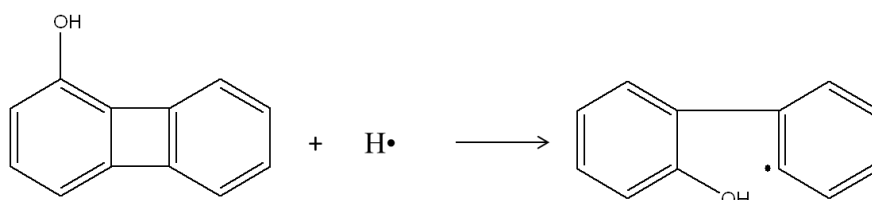




Chaque radical obtenu peut ainsi réagir par métathèse pour former le composé E2 selon les réactions 2' (notée ci-dessous) et 2'' ou le composé MOL1 (réaction 2a'').

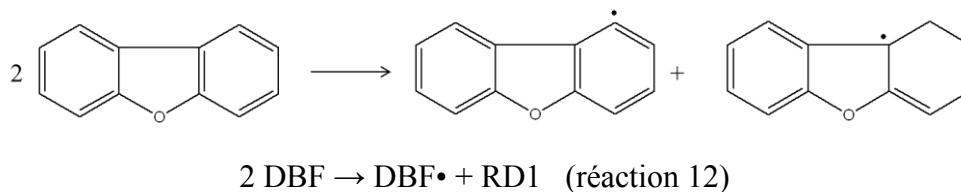


Ce composé peut alors réagir pour redonner le radical RE3 selon la réaction 2b''. Le radical RE3 peut alors à son tour subir une métathèse (réactions 2' et 2'' ci-dessous).



❖ Nouvel amorçage bimoléculaire

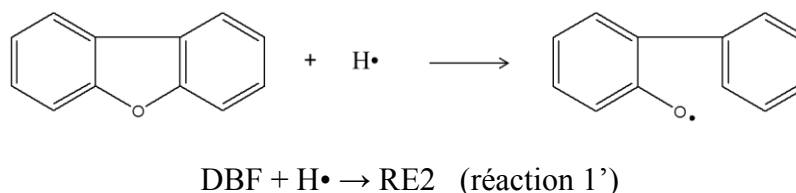
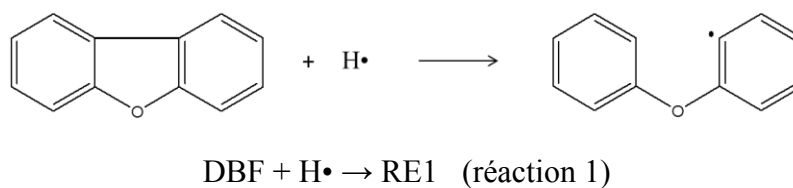
Le DBF peut réagir avec une autre molécule de DBF par amorçage bimoléculaire (réaction 12). Cette réaction sera essentiellement observable en condition de pyrolyse car en condition d'oxydation c'est l'amorçage avec O₂ qui est prépondérant.



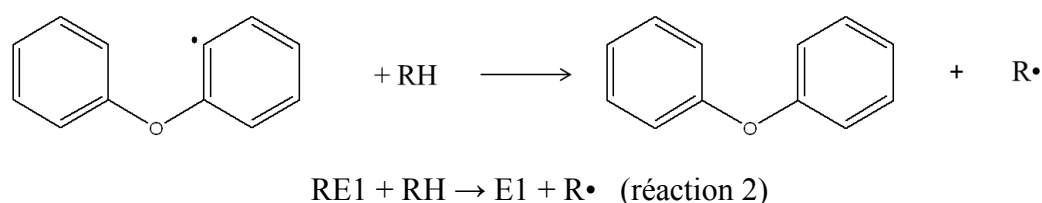
Le radical RD1 peut être soumis à des décompositions successives grâce à des réactions de β-scission, de métathèse et de réarrangement. Deux voies sont alors possibles menant respectivement au phényléthylène (Bz-C₂H) (réaction 13) et au benzofurane (BF) (réaction 14) (détaillées ci-dessous).

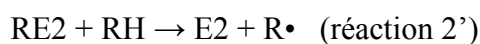
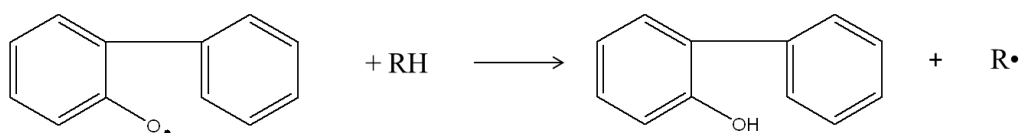
❖ Réaction de consommation du DBF par ipso-addition

Ainsi le dibenzofurane peut réagir avec un radical hydrogène ou méthyle par ipso-addition pour donner deux types de radicaux (RE1 et RE2) (réactions 1 et 1').



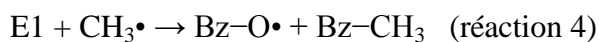
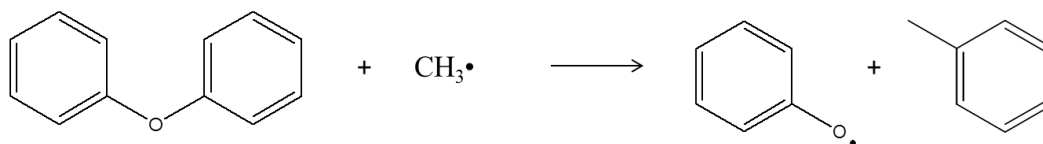
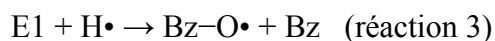
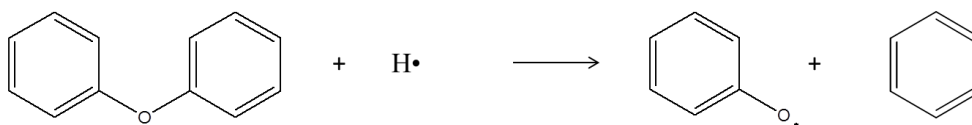
Chaque radical peut ensuite réagir par réaction de métathèse pour former deux composés E1 et E2 (réactions 2 et 2').



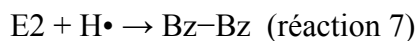
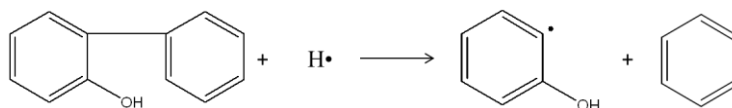
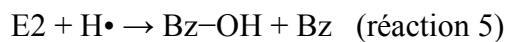
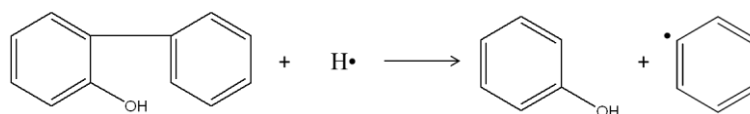


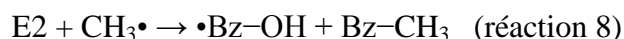
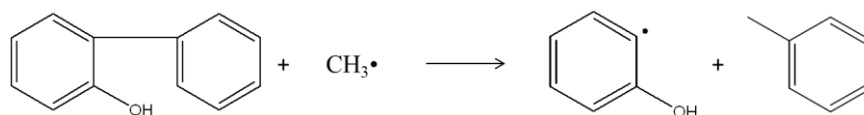
❖ Nouvelles voies de formation du benzène, du toluène et du biphenyle

Les composés ainsi formés peuvent ensuite réagir par réaction d'ipso-addition formant ainsi de nouveaux radicaux et composés. Dans le cas de E1, la réaction d'ipso-addition peut avoir lieu avec un radical hydrogène (réaction 3) ou avec un radical méthyle (réaction 4). On a ainsi la formation de benzène et de toluène.



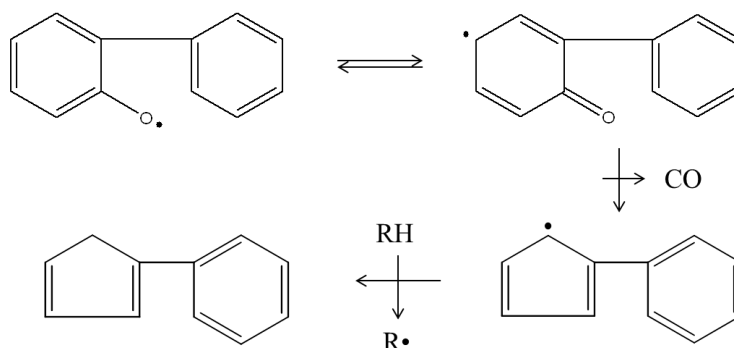
Dans le cas de E2, la réaction d'ipso-addition peut avoir lieu avec un radical hydrogène (réactions 5, 6 et 7) ou avec un radical méthyle (réaction 8) pour former le phénol (Bz-OH), le benzène (Bz), le toluène (Bz-CH₃) et le biphenyle (Bz-Bz).



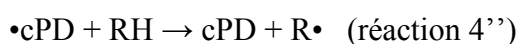
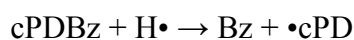
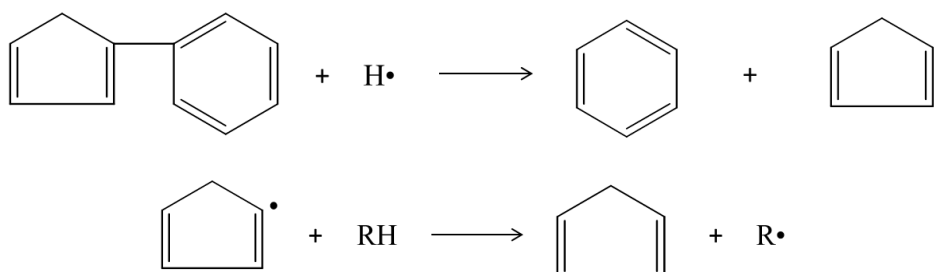


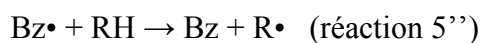
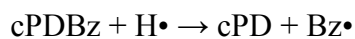
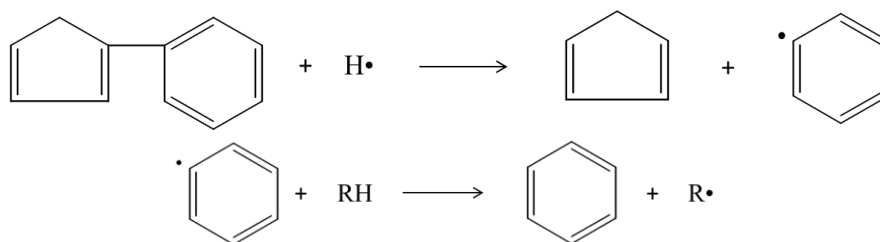
❖ Nouvelle voie de formation du cyclopentadiène et de ses dérivés

On a vu ci-dessus que le radical RE2 peut réagir par réaction de métathèse pour former le composé E2. Cependant une autre voie (réaction 3'') est envisageable afin de former le cyclopentadiène. Le radical RE2 peut subir un réarrangement suivi d'une élimination du monoxyde de carbone formant ainsi le radical cyclopentadienylbenzène (\bullet cPDBz). Ce radical peut alors par réaction de métathèse, mener à la formation du cyclopentadiène (cPD) et le benzène (Bz) (réactions 4'' et 5'').

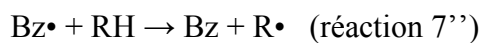
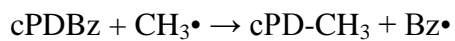
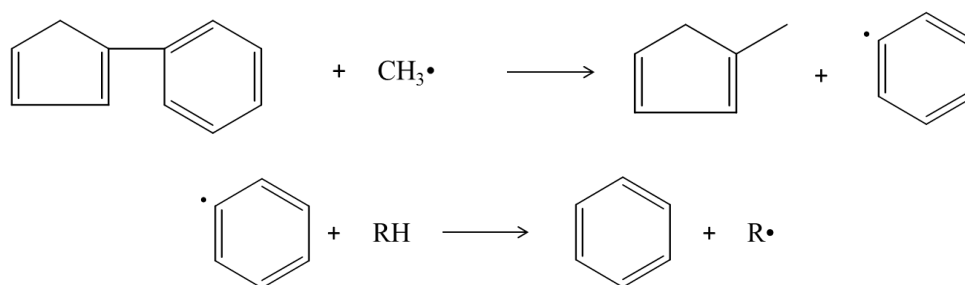
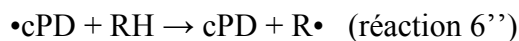
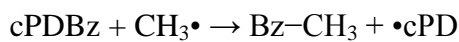
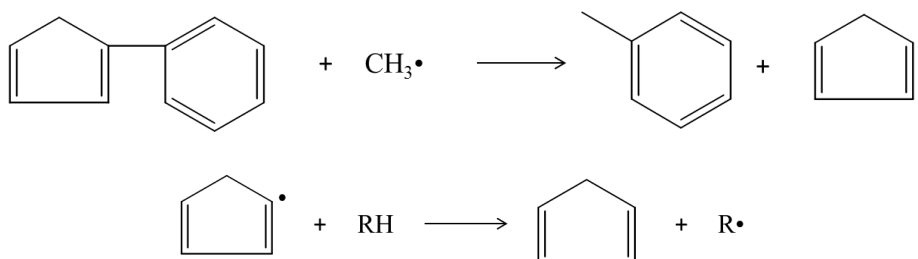


Le cyclopentadienylbenzène (cPDBz) peut à son tour réagir par ipso-addition avec un radical hydrogène donnant ainsi le phényle (Bz \bullet) et le cyclopentadiényle (\bullet cPD). Une réaction de métathèse permet alors de former le cyclopentadiène (cPD) et le benzène (Bz) (réactions 4'' et 5'').



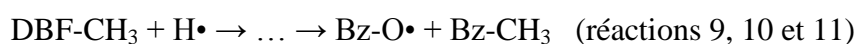
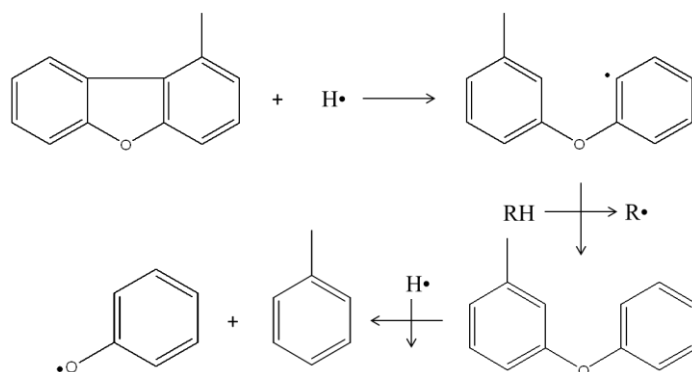


Le cyclopentadienylbenzène (cPDBz) peut également réagir par ipso-addition avec un radical méthyle donnant ainsi le toluène (Bz-CH₃), le méthylcyclopentadiène (cPD-CH₃), le phényle (Bz•) et le cyclopentadiényle (•cPD). Une réaction de métathèse permet alors de former le cyclopentadiène (cPD) et le benzène (Bz) (réactions 6'' et 7'').



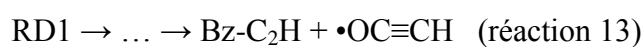
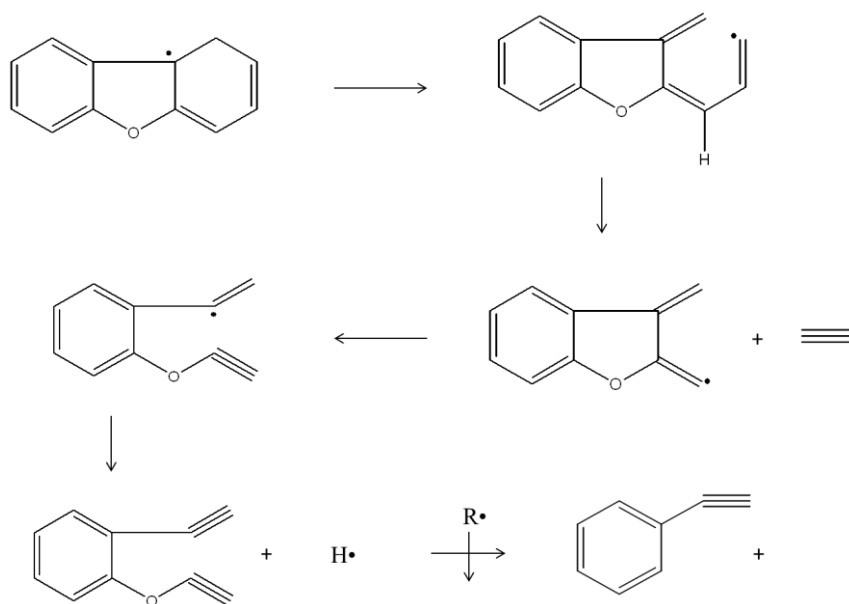
❖ Nouvelle voie de formation du toluène

On a vu précédemment que lors des réactions d'amorçage sur le DBF, une réaction d'ipso-addition (réaction a') avec le radical méthyle entraîne la formation du méthyldibenzofurane (DBF-CH₃). Celui-ci peut à son tour subir une réaction d'ipso-addition, suivi de réaction de métathèse menant à la formation de toluène (réactions 9, 10 et 11).



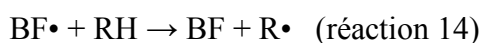
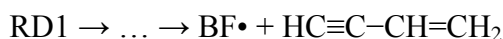
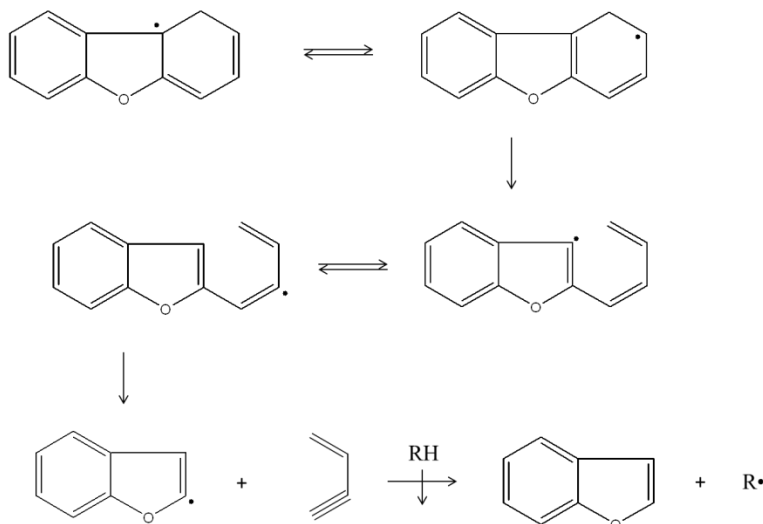
❖ Nouvelle voie de formation du phényléthylène

Le radical RD1 nous permet donc d'obtenir le phényléthylène ainsi qu'un radical éthynyloxy (•OC≡CH) selon une première voie réactionnelle (réaction 13). Le radical RD1 est soumis à des β-scissions donnant ainsi un radical plus petit et l'acétylène (C₂H₂). Après un nouveau réarrangement, le radical subit alors une réaction de métathèse menant ainsi à la formation du phényléthylène.



❖ Nouvelle voie de formation du benzofurane

Dans une deuxième voie réactionnelle (réaction 14), le radical RD1 nous permet d'obtenir le benzofurane ainsi qu'un radical R•. Le radical RD1 est tout d'abord soumis à un réarrangement puis à une β -scission donnant ainsi le benzofuranyl (BF•) et le vinylacétylène HC≡C-CH=CH₂. Le benzofuranyl (BF•) peut alors réagir par une réaction de métathèse menant ainsi à la formation du benzofurane (BF).



6. Mécanisme d'oxydation et de pyrolyse du DBF

Au cours de ce chapitre, nous avons pu constater que le mécanisme réactionnel présente deux types de voies de formation : une voie d'oxydation et une voie « pyrolytique », permettant à la fois d'avoir la présence des composés oxygénés, la formation des produits principaux de la réaction et les hydrocarbures (poly)aromatiques. Afin de rendre compte des réactions de pyrolyse, de nouvelles voies réactionnelles ont pu être détaillées et apportées au mécanisme.

Cependant, il est important de noter que dans l'écriture globale du mécanisme, l'oxydation des composés tels que le benzofurane, les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques et de leurs dérivés, est également prise en compte. Ces produits mènent aux produits de réaction aliphatique tels que C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄ et au monoxyde et dioxyde de carbone (CO et CO₂) présents dans la base C0-C6.

Ces différentes réactions nous ont ainsi permis de compléter le mécanisme réactionnel présenté en annexe 4 sans le détail de la base C0-C6.

Références Bibliographiques du Chapitre 5

- Barbe P., Battin Leclerc F. et Côme G.M.. Experimental and Modeling Study of Methane and Ethane Oxidation Between 773 and 1573 K. *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique*, 92(9), p.1666-1692 (1995).
- Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J.A., Murrells T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W. et Warnatz J.. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. Supplement I. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 23(6), p.847-848 (1994).
- Benson S.W.. Oxygen initiated combustion: Thermochemistry and kinetics of unsaturated hydrocarbons. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(9), p.665-672 (1996).
- Benson S.W.. Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters. 2nd Ed., John Willey & sons, New York (1976).
- Bounaceur R., Da Costa I., Fournet R., Billaud F. et Battin-Leclerc F.. Experimental and modeling study of the oxidation of toluene. *International Journal of Chemical Kinetics*, 37(1), p.25-49 (2005).
- Da Costa I., Fournet R., Billaud F. et Battin-Leclerc F.. Experimental and modeling study of the oxidation of benzene. *International Journal of Chemical Kinetics*, 35(10), p.503-524 (2003).
- Fournet R., Bauge J.C. et Battin-Leclerc F.. Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene. *International Journal of Chemical Kinetics*, 31(5), p.361-379 (1999).
- Frank P., Herzler J., Just Th. et Wahl C.. High-temperature reactions of phenyl oxidation. *Symposium (International) on Combustion*, 25(1), p.833-840 (1994).
- JANAF Thermodynamical Tables. JANAF Thermodynamical Tables. *US National Bureau of Standards Publications NRS-37 and supplements*, D.R. Stull and H. Prophet (Eds) (1971).
- Kee R.J., Rupley F.M. et Miller J.A.. Chemkin II: A fortran chemical package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. *Sandia Laboratories Report* (1993).
- Marinov N.M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Castaldi M.J. et Senkan S.M.. Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames. *Combustion Science and Technology*, 116-117(1-6), p.211-287 (1996).
- Marquaire P.-M., Bounaceur R. et Baronnet F.. Detailed mechanism of dibenzofuran oxidation. *Organohalogen compounds*, 63, p.377-380 (2003).
- 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. *Journal de chimie physique*, 92(5), p.1154-1178 (1995).

Troe J.. Fall-off Curves of Unimolecular Reactions. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 78(5), p.478–488 (1974).

Tsang W.. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry Part V. Propene. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(2), p.221–273 (1991).

Tsang W. et Hampson R.F.. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 15(3), p.1087–1279 (1986).

Venkat C., Brezinsky K. et Glassman I.. High temperature oxidation of aromatic hydrocarbons. *Symposium (International) on Combustion*, 19(1), p.143–152 (1982).

Westmoreland P.R., Dean A.M., Howard J.B. et Longwell J.P.. Forming benzene in flames by chemically activated isomerization. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(25), p.8171–8180 (1989).

Wörner R.. Oxydation du dibenzofurane - application à l'abattement de dioxines. *Ph. D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy* (1997).

Yoneda Y.. 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, benzene, or naphthalene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 52, p.1297–1314 (1979).

Zhang H.X., Ahonkhai S.I. et Back M.H.. Rate constants for abstraction of hydrogen from benzene, toluene, and cyclopentane by methyl and ethyl radicals over the temperature range 650–770 K. *Canadian Journal of Chemistry*, 67(10), p.1541–1549 (1989).

Ziegler I., Fournet R. et Marquaire, P.M.. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon: Part I. Experimental and modeling study of the formation of toluene and aliphatic species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2), p.212–230 (2005).

Ziegler I., Fournet R. et Marquaire, P.M.. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon: Part II. Experimental and modeling study of polyaromatic species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73(2), p.231–247 (2005).

Ziegler-Devin I., Bounaceur R., Perrin C., Wörner R., Patisson F. et Marquaire P.M.. Kinetic study of abatement of low concentration of dibenzofuran by oxidation – Effects of co-reactants. *Chemical Engineering Journal*, 218, 154–163 (2013)

Chapitre 6

Modélisation

Dans ce chapitre, nous présentons la comparaison de nos résultats de modélisation avec nos résultats expérimentaux d'oxydation et de pyrolyse du dibenzofurane. Les simulations seront réalisées avec le logiciel de CHEMKIN II. Dans une deuxième partie, nous explorerons par simulation l'influence de divers paramètres : température, teneur en oxygène et ajout de méthane.

1. Simulation avec Chemkin II

La simulation des réactions chimiques dans différents types de réacteurs est effectuée à l'aide du logiciel CHEMKIN II développé par Sandia National Laboratories (Kee et al. 1993). Ainsi pour réaliser nos simulations, nous avons utilisé le module « PSR » (Perfect Stirred Reactor) (Glarborg et al. 1990).

Le logiciel CHEMKIN II contient un programme de résolution des équations de conservation de la matière du système défini par le mécanisme réactionnel. Pour fonctionner, le programme PSR nécessite deux fichiers : un premier fichier contenant le mécanisme cinétique détaillé et un second fichier dans lequel sont spécifiées les conditions opératoires de fonctionnement du réacteur (fraction molaire, température, temps de passage, pression). Son principe de fonctionnement est schématisé à la figure 6-1.

Ainsi un programme interprète le mécanisme réactionnel, extrait les données cinétiques de chaque réaction ainsi que les données thermodynamiques de chaque espèce, sous forme d'un fichier mécanisme compilé par l'interpréteur de CHEMKIN II. Ensuite, le module correspondant au réacteur choisi (ici PSR), traite, à partir du fichier de liens et du fichier décrivant les conditions opératoires de la simulation, les équations de conservation de la matière des espèces dans le réacteur.

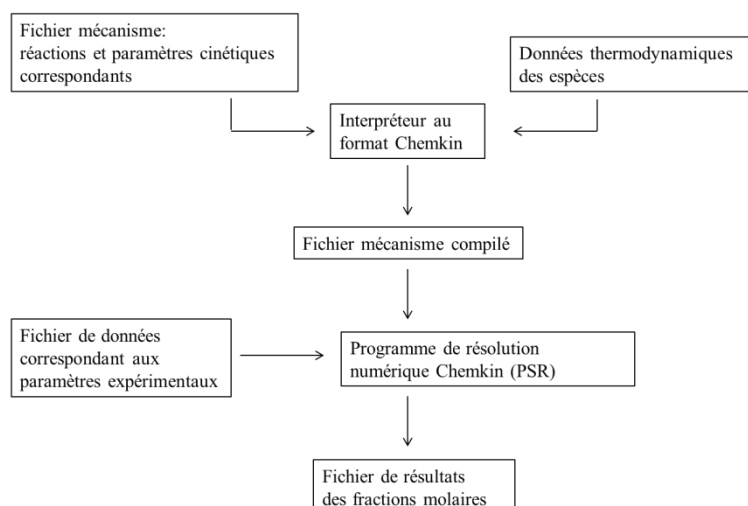


Figure 6-1 : Principe de fonctionnement du logiciel CHEMKIN II

Le fichier des conditions opératoires contient, entre autres, la température, la pression totale, la composition initiale du mélange gazeux, le temps de passage, le volume du réacteur... Pour pouvoir comparer ensuite les résultats simulés avec les résultats expérimentaux, les

fichiers de paramètres reprennent donc les conditions expérimentales que nous avons utilisées.

Le fichier de résultats se présente alors sous forme d'un listing des fractions molaires de toutes les espèces moléculaires ou radicalaires impliquées dans le mécanisme.

2. Validation du mécanisme

Dans cette partie, nous allons détailler les différentes simulations qui ont été réalisées dans le but de faire une comparaison avec les expériences menées précédemment. A partir des premières simulations, nous avons ajusté certaines constantes de vitesse pour mieux rendre compte des résultats expérimentaux sans modifier les bases réactionnelles C0-C6 qui ont été validées par ailleurs. Les constantes de vitesse ont été modifiées de façon raisonnable (facteur ≤ 3) et figurent dans l'annexe 4. Cet ajustement a été réalisé en s'appuyant sur la connaissance du mécanisme et l'analyse de sensibilité ; nous avons d'abord considéré les conditions de pyrolyse (sans O₂), puis l'oxydation, en se focalisant d'abord sur la conversion puis la distribution des produits. Cet ajustement n'a pas été poussé très loin dans la mesure où nous ne disposons pour cette thèse que des résultats expérimentaux concernant les produits aromatiques ou plus lourds.

a. Pyrolyse en fonction de la température

Les simulations ont été réalisées en fixant les paramètres à 900 Torr, un temps de passage de 3 secondes, pour des températures variant entre 700 et 950°C et une fraction molaire de DBF de 2.15 ppm (dilué dans de l'hélium).

i. Conversion

La figure 6-2 nous montre l'évolution du DBF en fonction de la température. On peut remarquer qu'il y a une très bonne adéquation entre modélisation et expérience.

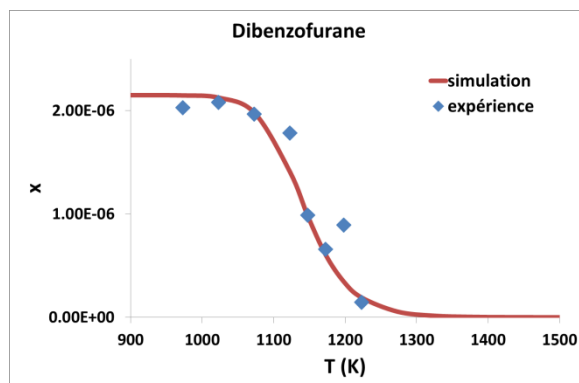
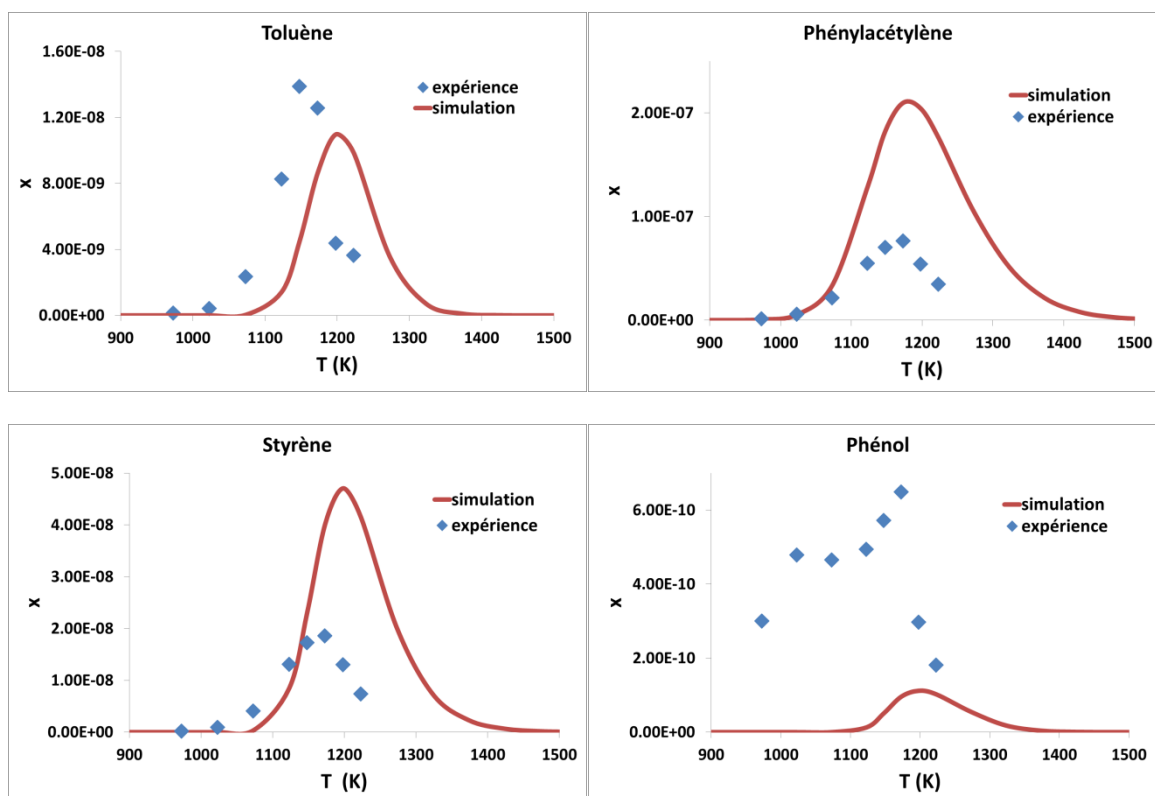


Figure 6-2 : Evolution du DBF en fonction de la température dans le cas de la pyrolyse

ii. *Distribution des produits*

Dans le cas des produits de réaction (figure 6-3), on remarque que qualitativement l'allure des courbes correspondant à l'évolution des produits est tout à fait satisfaisante et correctement reproduite sauf pour l'indène, pour lequel il manque certainement des voies de formation en pyrolyse. Par contre quantitativement, pour certains produits, il y a un décalage entre les valeurs obtenues expérimentalement et par simulation. Le maximum des courbes est en effet décalé de 50 à 100°C en fonction des produits. D'autre part, certaines espèces sont légèrement surévaluées (phénylacétylène, styrène) ou nettement sous évaluées (indène, phénol, naphtalène, méthylbenzofurane). En revanche, on obtient un bon ordre de grandeur (facteur ≤ 2) pour le toluène, le phénylacétylène, le benzofurane et le benzaldéhyde.



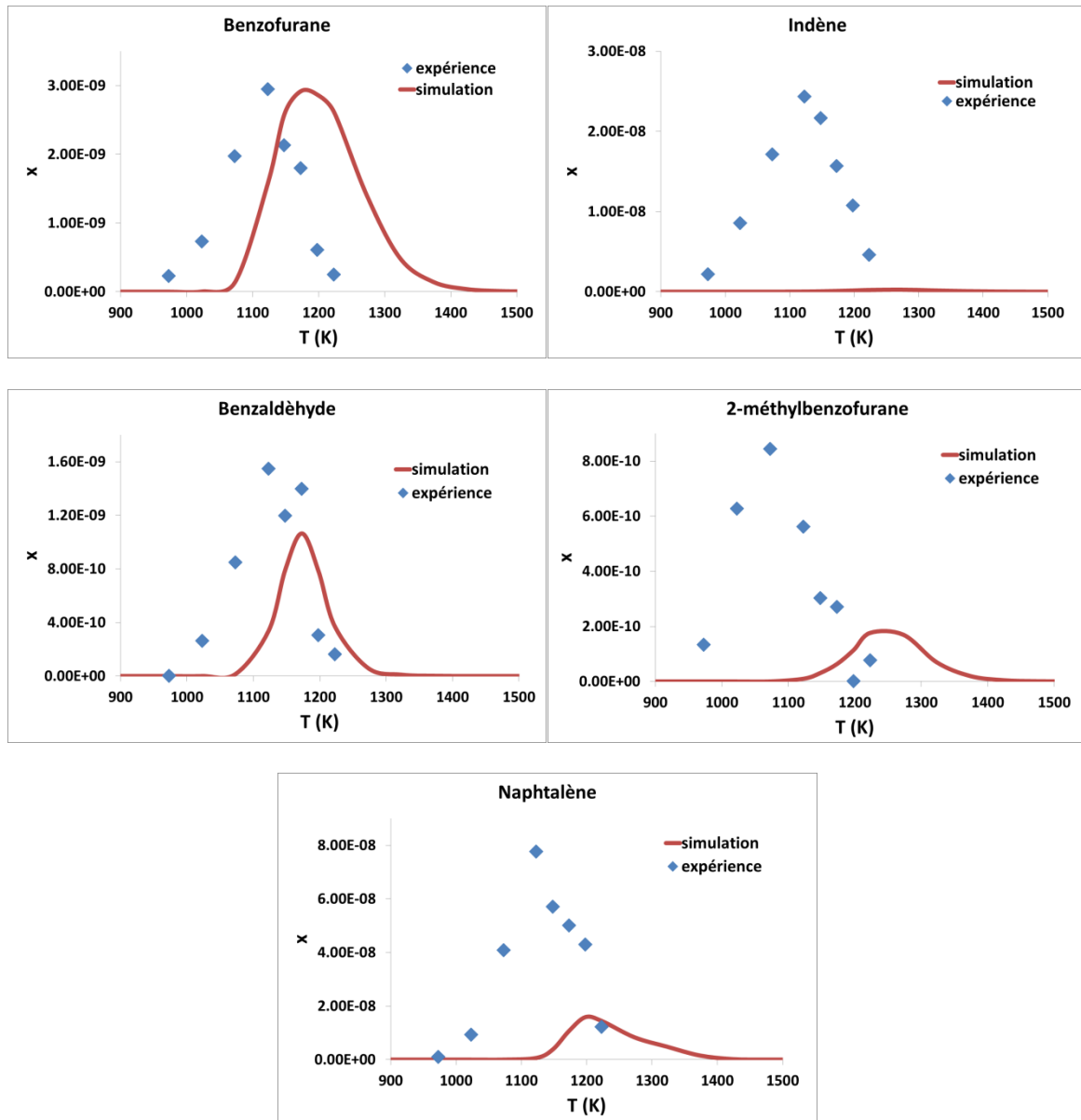


Figure 6-3 : Evolution des produits en fonction de la température dans le cas de la pyrolyse

b. Oxydation en fonction de la température

Les simulations ont été réalisées en fixant les paramètres à 900 Torr, un temps de passage de 3 secondes, pour des températures variant entre 700 et 950°C, une fraction molaire de 3% en oxygène et une fraction molaire de DBF égale à 2.15 ppm complété par de l'hélium.

i. Conversion

La figure 6-4 nous montre l'évolution du DBF en fonction de la température. On peut remarquer qu'il y a une assez bonne adéquation entre les résultats de modélisation et expérimentaux. Toutefois, on constate un petit décalage en température correspondant à environ 20°C entre les points de simulation et les points expérimentaux.

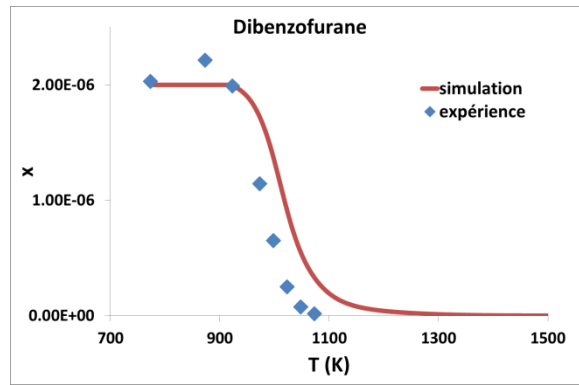
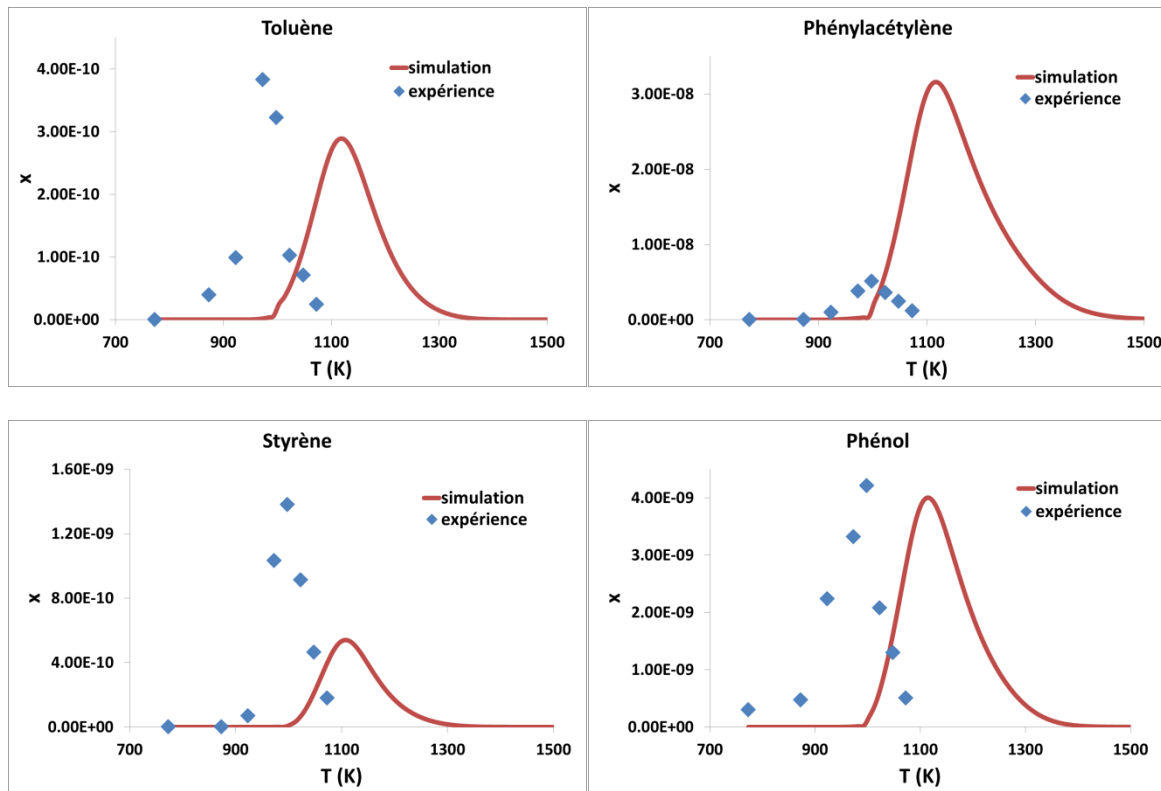


Figure 6-4 : Evolution du DBF en fonction de la température dans le cas de l'oxydation (3% d'O₂)

ii. *Distribution des produits*

Dans le cas des produits de réaction (figure 6-5), on remarque, comme dans le cas de la pyrolyse et d'un point de vue qualitatif, qu'on retrouve bien un profil en « cloche » correspondant à l'évolution (formation-décomposition) de produits intermédiaires de la réaction. D'un point de vue quantitatif, deux décalages sont observables entre les valeurs obtenues expérimentalement et par simulation. En effet les profils d'évolution des produits obtenus par simulations sont translatés de 100-200°C par rapport aux profils expérimentaux. On observe également un décalage sur les quantités de produits formées. Certaines espèces sont sous évaluées (styrène, naphthalène) ou sur évaluées (phénylacétylène, indène). Cependant, on obtient un très bon ordre de grandeur (facteur ≤ 2) pour le toluène, le phénol, le benzofurane, le benzaldéhyde et le 2-méthylbenzofurane.



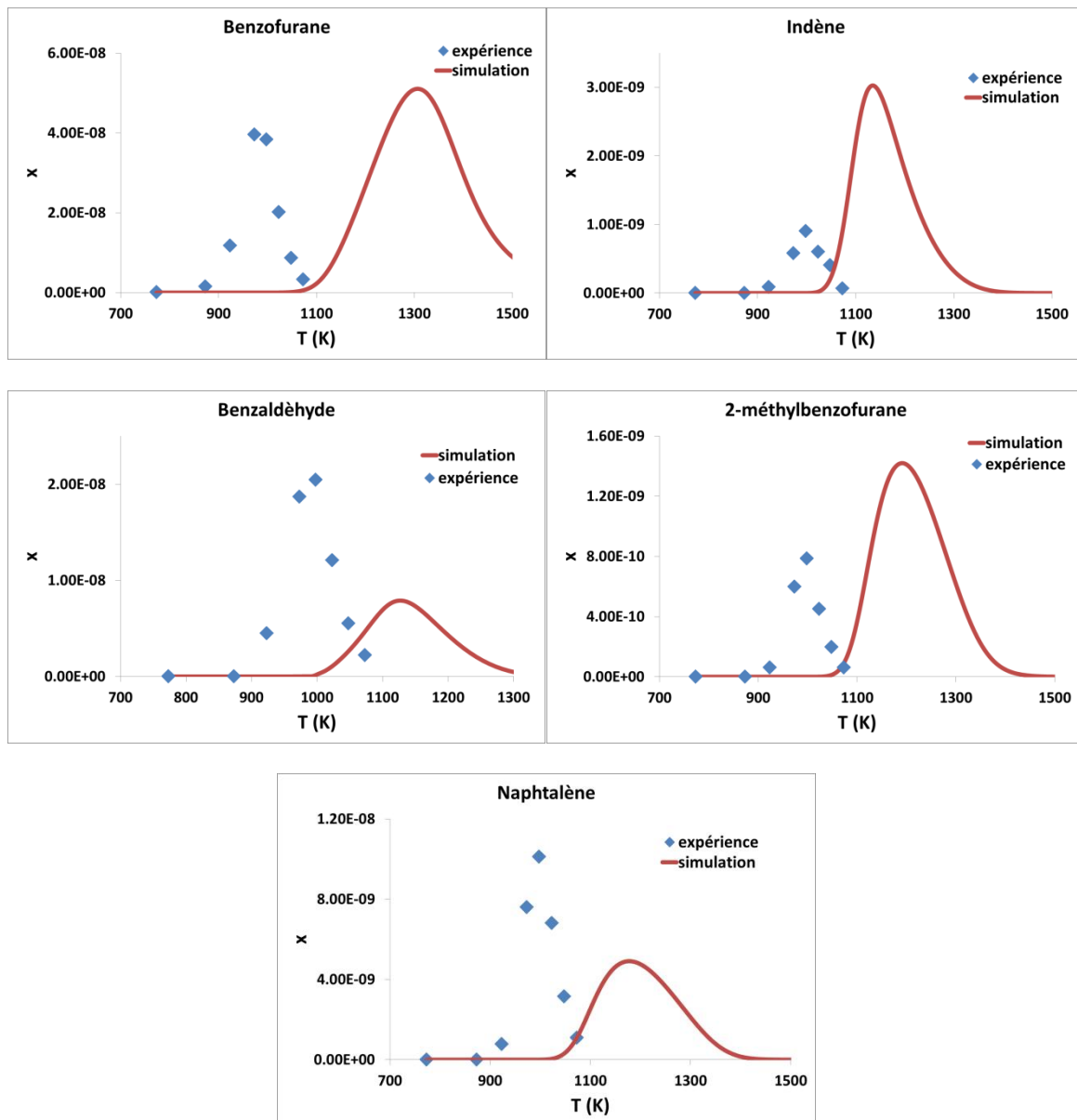


Figure 6-5 : Evolution des produits en fonction de la température dans le cas de l'oxydation

c. Accords et limitations du mécanisme

Dans l'état actuel, le mécanisme rend assez bien compte globalement, des résultats obtenus expérimentalement aussi bien en pyrolyse qu'en oxydation. D'un point de vue qualitatif, on retrouve bien les profils en « cloche » observés expérimentalement caractéristiques d'une compétition formation-décomposition. D'un point de vue quantitatif, un relativement bon accord sur les conversions est obtenu ainsi que sur les ordres de grandeur de certaines espèces, alors que d'autres espèces sont sur ou sous évaluées et/ou décalées en température. Il est cependant important de noter que les différences observées entre les expériences et la simulation peuvent s'expliquer par l'absence de réactions dans le mécanisme réactionnel, mais également par le fait que certaines constantes n'ont pas été estimées correctement. Le mécanisme ainsi écrit rend donc compte, au moins qualitativement, des produits intermédiaires aromatiques formés lors de la pyrolyse et de l'oxydation du dibenzofurane : les dérivés du dibenzofurane et du benzofurane : (*2-méthylbenzofurane*, *benzofurane*), les hydrocarbures aromatiques substitués et polyaromatiques (*toluène*, *styrène*, *phénylacétylène*, *indène*, *naphtalène*) et les aromatiques oxygénés (*phénol*, *benzaldéhyde*).

Cependant, l'étude expérimentale n'ayant pas pu être menée sur les composés légers et permanents (< C₆, CO, CO₂), il n'est pas possible d'établir un bilan de matière, ni de valider le mécanisme sur ces composés. C'est pour cette raison que l'ajustement des constantes de vitesse n'a pas été poussé très loin ; d'autres études expérimentales seront donc nécessaires afin de le compléter et conforter la validation de ce modèle de réaction.

3. Simulation avec d'autres paramètres opératoires

L'influence des paramètres opératoires de la zone de postcombustion (température, temps de passage, teneur en oxygène, teneur en COV, ajout d'hydrocarbures,...) est étudiée par simulation du mécanisme afin prédire leurs effets sur la conversion du DBF, mais aussi sur l'évolution des produits de réaction.

a. Influence des traces d'oxygène sur la pyrolyse du DBF

La simulation nous permet d'étudier la sensibilité de la pyrolyse du dibenzofurane aux traces d'oxygène ; cela peut être d'autant plus crucial que la concentration en DBF est faible ce qui est notre cas (~2 ppm).

Dans le cas présent, les simulations ont été réalisées en fixant les paramètres à 900 Torr, un temps de passage de 3 secondes, pour des températures variant entre 600 et 1250°C et une fraction molaire de DBF égale à 2.15 ppm. L'oxygène a été rajouté à l'état de trace permettant ainsi d'étudier l'évolution du DBF (figure 6-6) pour des teneurs allant de 0 à 0.1% (soit 0 à 1000 ppm) d'oxygène.

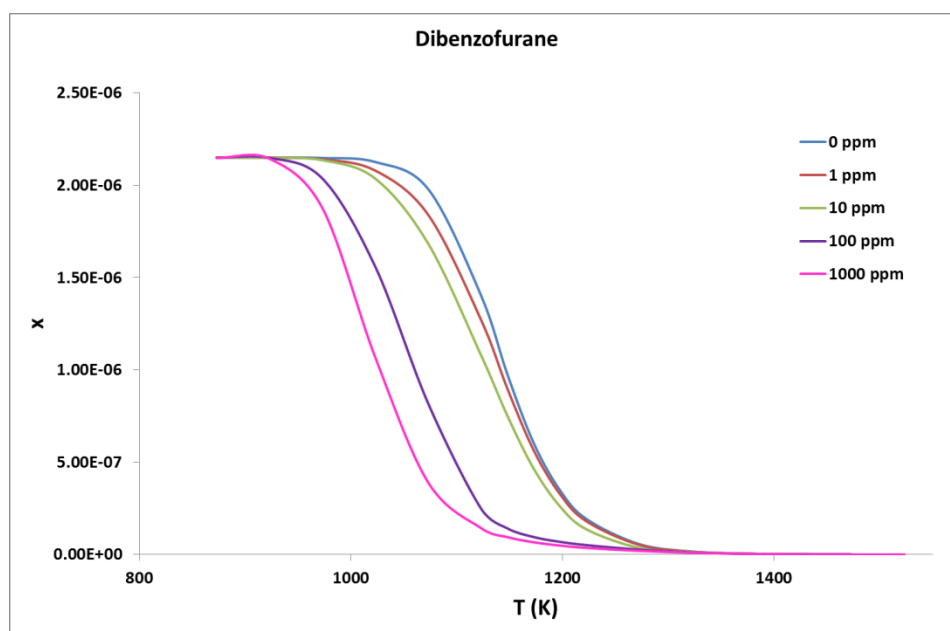


Figure 6-6 : Evolution du DBF en fonction de la fraction molaire d'oxygène et de la température

On peut ainsi remarquer que pour des températures inférieures à 750°C (1023K) et des teneurs inférieures ou égales à 10 ppm d'oxygène, il n'y a pas ou très peu de conversion du DBF. Pour des températures supérieures à 1050°C (1323K), la conversion est totale quelle que soit la teneur en oxygène. On peut ainsi remarquer que pour des très faibles teneurs en oxygène (~1 ppm) l'influence est faible sur la conversion du DBF, il faut donc des teneurs supérieures à 1 ppm d'oxygène pour perturber significativement la pyrolyse.

b. Influence de la teneur en oxygène sur l'oxydation du DBF

L'étude suivante a été réalisée afin de vérifier en oxydation, l'effet d'un large excès d'oxygène sur la conversion du DBF, mais également sur les produits de réaction. Les simulations ont été réalisées en fixant les paramètres à 900 Torr, un temps de passage de 3 secondes, pour des températures variant entre 500 et 1250°C et une fraction molaire de DBF égale à 2.15 ppm ; la fraction d'O₂ varie de 3 à 16%.

La figure 6-7 nous montre l'évolution de la conversion du DBF en fonction de la teneur en oxygène et de la température.

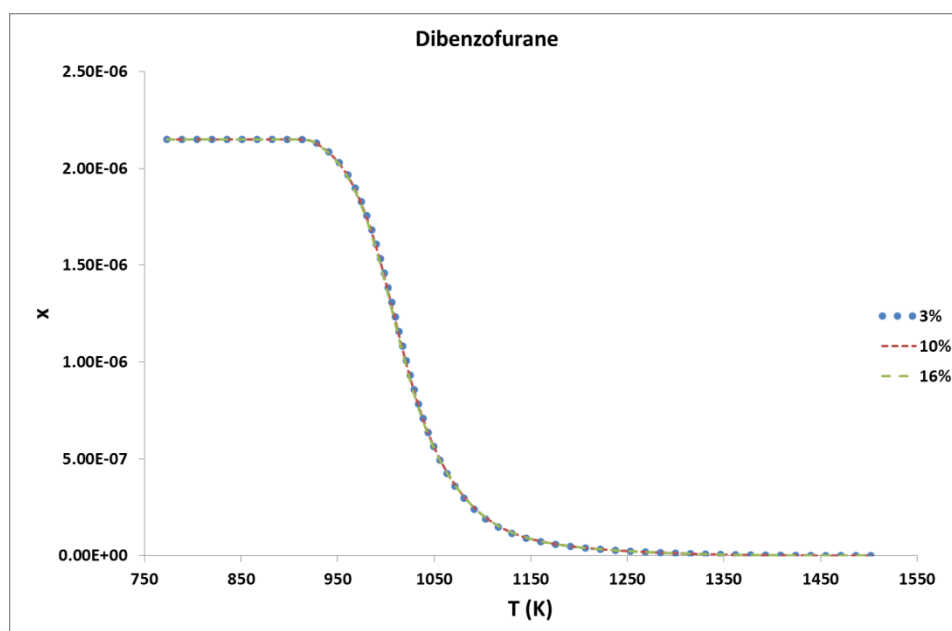


Figure 6-7 : Evolution de la conversion du DBF en fonction de la fraction molaire d'oxygène

On peut remarquer que l'ajout d'un très large excès d'oxygène ne change pas le profil de la courbe de conversion en fonction de la température. De plus, malgré un large excès d'oxygène, cela n'est pas suffisant pour avoir une conversion totale pour des températures inférieures à 980°C (1253K).

Dans le cas de l'évolution des composés, nous donnons à titre d'exemple l'évolution du toluène et du benzofurane (figure 6-8).

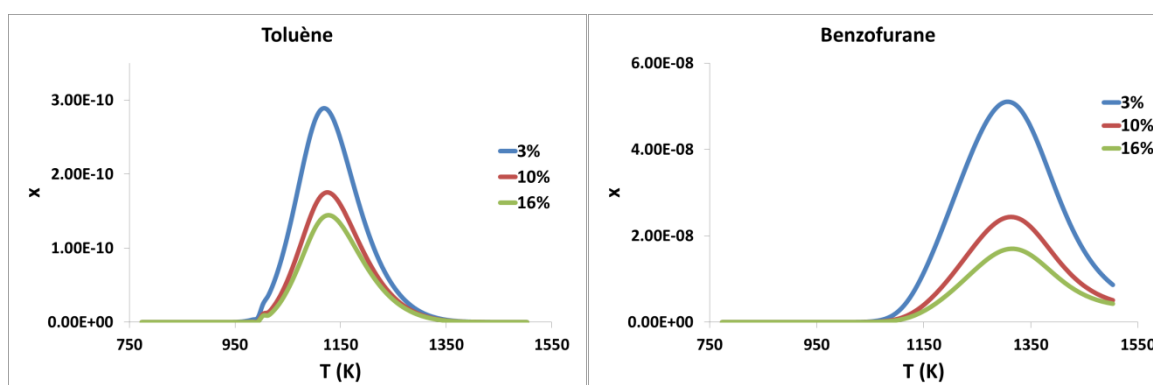


Figure 6-8 : Evolution des produits en fonction de la fraction molaire d'oxygène

On peut remarquer que l'allure des courbes reste la même quelle que soit la teneur en oxygène. De plus on a bien une diminution de la quantité des produits avec l'augmentation de la teneur en oxygène. L'écart est assez important entre 3 et 10% mais plus faible entre 10 et 16%. On remarque également que plus la teneur en oxygène est élevée, plus la quantité des produits intermédiaires diminuent. Par conséquent on a moins de produits aromatiques ou

oxygénés ce qui signifie qu'ils sont à leur tour oxydés. Il est donc intéressant d'être en large excès d'oxygène, car même si cela n'a pas trop d'influence sur la courbe de conversion du DBF, cela entraîne une diminution des quantités des produits intermédiaires de réaction (aromatiques, ...).

c. Influence de l'ajout de méthane sur l'oxydation du DBF

Nous avons réalisé cette étude afin de vérifier l'effet d'un ajout de méthane sur l'oxydation du DBF déjà identifié dans d'autres conditions (Ziegler-Devin et al. 2013) (Kishi et al. 2011). Les simulations ont été réalisées en fixant les paramètres à 900 Torr, un temps de passage de 3 secondes, pour des températures variant entre 600 et 1250°C, une fraction molaire de DBF égale à 2.15 ppm et une teneur en oxygène de 3% ; la fraction de méthane varie de 0 à 0.1% (soit 0 à 1000 ppm).

La figure 6-9 nous montre l'évolution de la conversion du DBF en fonction de la teneur en méthane et de la température.

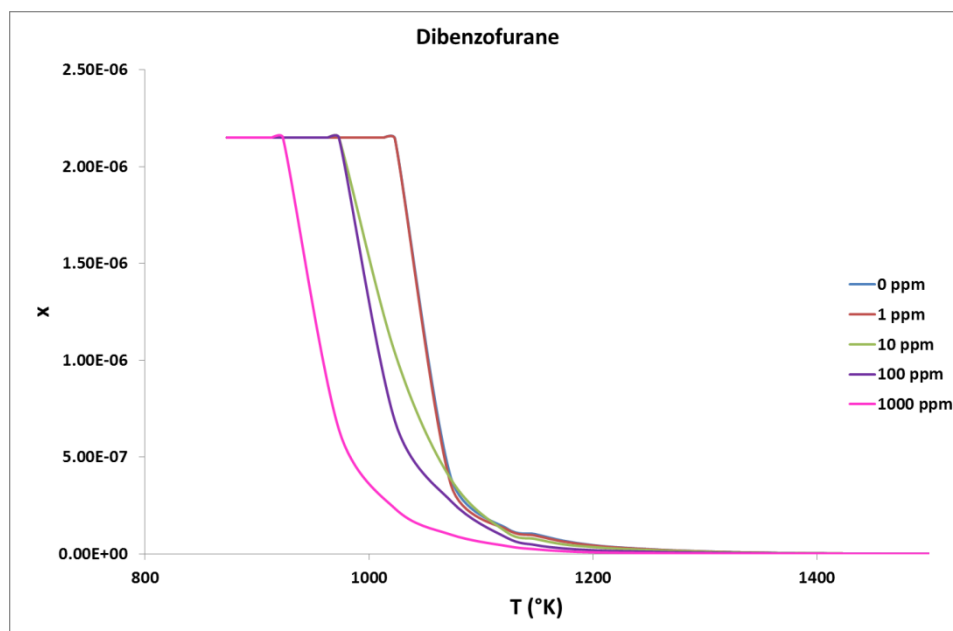


Figure 6-9 : Evolution de la conversion du DBF avec 3% d'O₂ en fonction de la teneur en méthane

On peut remarquer à l'allure des courbes qu'il n'y a pas d'influence du méthane sur la conversion du DBF aux faibles teneurs (< 1 ppm). L'ajout du méthane commence à avoir une influence pour des teneurs supérieures ou égales à 0.001% (soit 10 ppm).

Concernant l'évolution des produits, nous donnerons l'exemple du toluène et du benzofurane (figure 6-10).

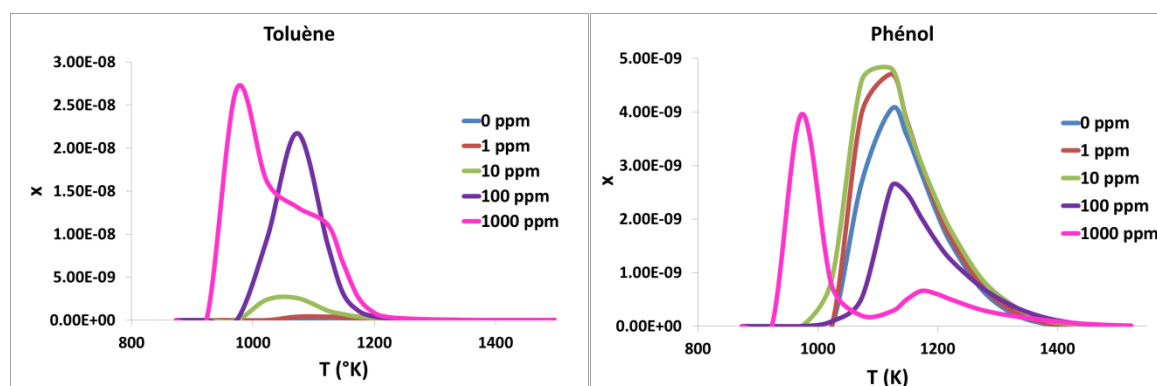


Figure 6-10 : Evolution du toluène et du benzofurane avec 3% d'O₂ en fonction de la teneur en méthane

L'allure des courbes suit une forme en « cloche » (formation et décomposition) ou avec deux maximums aux fortes teneurs (1000 ppm). Dans le cas du toluène, on remarque que la quantité de produit augmente à mesure que la teneur en méthane croît. Dans le cas du phénol, on observe tout d'abord une augmentation de la quantité suivit d'une diminution de la quantité de produit 100 ppm et d'une nouvelle augmentation de la quantité pour 1000 ppm de méthane. Il est également important de noter que lors de l'augmentation de la teneur en méthane, on observe également une augmentation de la teneur en dioxyde de carbone.

L'ajout de méthane est intéressant, car cela permet d'avoir une réactivité à plus basse température entrainant une nette augmentation de la conversion du DBF lorsque la teneur en méthane est suffisante (≥ 100 ppm).

4. Modélisation de la décomposition thermique du dibenzofurane

L'étude de la modélisation des réactions de décomposition du dibenzofurane nous conduit à différentes conclusions. Tout d'abord en conditions de pyrolyse et d'oxydation, le mécanisme proposé rend bien compte, d'un point de vue qualitatif, de nos résultats expérimentaux. Cependant quantitativement, on obtient un bon accord sur les conversions et pour certaines espèces alors que d'autres sont sur ou sous évaluées. Notons que ce mécanisme n'est validé que sur les produits intermédiaires aromatiques de la réaction, seuls disponibles dans cette étude.

La simulation montre que la présence de faibles teneurs en oxygène (≤ 1 ppm) ne devrait pas avoir d'influence sur la pyrolyse du DBF (à 2 ppm), mais des teneurs plus importantes modifient la conversion. Par ailleurs, en oxydation du DBF (2 ppm et O₂ ≥ 3 %) la teneur en oxygène (en large excès) n'a pas d'influence sur la conversion du DBF dans tout le domaine de température, mais entraine une diminution des quantités de produits intermédiaires aromatiques.

Les simulations montrent que l'ajout de méthane (ou gaz naturel) en faible teneur (≥ 10 ppm) peut être très intéressant car cela augmente la réactivité du milieu et conduit à une conversion du DBF en oxydation (O₂ ≥ 3 %) qui est plus importante ou se fait à plus basse température.

Une teneur de 1000 ppm (0,1%) permet un gain d'environ 100°C pour obtenir la même conversion. Bien que l'ajout de méthane qui est brûlé au cours de l'oxydation ait un coût économique, cela est en partie compensé par la chaleur récupérée au niveau de la chaudière. Par ailleurs, le méthane peut également représenter les COVs qui sont présents dans les fumées en entrée de la zone de postcombustion.

Ce modèle peut donc permettre d'étudier le fonctionnement de la zone de post combustion d'un incinérateur d'ordures ménagères et d'optimiser les conditions opératoires afin de réduire ses émissions de polluants, « dioxines » mais aussi COVs, HAPs Des études ont déjà été réalisées dans cette direction, mais peu sur les dioxines, on peut citer, en particulier les travaux de l'IJL sur les métaux lourds et les NOx (Ménard 2003, Asthana 2008, Asthana et al. 2010), mais aussi Frey et al. (2003)... Ces approches utilisent une modélisation en 3D par CFD de la zone de post combustion qui serait beaucoup plus réaliste que les approches simples en 0D ou 1D car cette approche permet de prendre en compte l'hétérogénéité des paramètres de température, de teneur en oxygène, de concentration des produits... Par contre le couplage avec un modèle CFD de la zone de post combustion nécessitera un modèle chimique des réactions dont la taille (nombre d'espèces prises en compte) soit réduite.

Références Bibliographiques du Chapitre 6

Asthana A., Ménard Y., Sessiecq P. et Patisson F.. Modeling On-Grate MSW Incineration with Experimental Validation in a Batch Incinerator. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(16), p.7597-7604 (2010).

Asthana A.. Modélisation mathématique de la formation des NO_x et de la volatilisation des métaux lourds lors de l'incinération sur grille d'ordures ménagères. *Ph. D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy* (2008).

Frey H.H., Peters B., Hunsinger H. et Vehlow J.. Characterization of municipal solid waste combustion in a grate furnace. *Waste Management*, 23(8), p.689-701 (2003).

Glarborg P., Kee R.J., Grcar J.F. et Miller J.A.. PSR: A Fortran Program for Modeling Well-Stirred Reactors. *Sandia Laboratories Report* (1990).

Kee R.J., Rupley F.M. et Miller J.A.. Chemkin II: A fortran chemical package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. *Sandia Laboratories Report* (1993).

Kishi T., Takeda K. et Onodera S.. Suppression of PCDD/Fs formations on the combustion process because of the presence of gaseous hydrocarbons. *Organohalogen Compounds*, 73, p.1827-1830 (2011).

Ménard Y.. Modélisation de l'incinération sur grille d'ordures ménagères et approche thermodynamique du comportement des métaux lourds. *Ph. D. thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy* (2003).

Ziegler-Devin I., Bounaceur R., Perrin C., Wörner R., Patisson F. et Marquaire P.M.. Kinetic study of abatement of low concentration of dibenzofuran by oxidation – Effects of co-reactants. *Chemical Engineering Journal*, 218, p.154-163 (2013).

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

Les « dioxines » sont des polluants émis en traces dans l'environnement, qui résultent majoritairement de procédés industriels. Actuellement, les dioxines sont captées en sortie d'incinérateur sur des adsorbants, ce qui permet d'obtenir des teneurs respectant la limite réglementaire dans les fumées. Cependant le captage transfère seulement ces polluants vers un adsorbant qui doit ensuite être stocké en décharge. La réduction des émissions de « dioxines » à la source s'avère donc être une approche attractive et plus « durable ».

Afin d'y remédier, une amélioration de la zone de post-combustion paraît être une première possibilité pour réduire la quantité des dioxines produites dans une UIOM. Elle présente aussi l'avantage de réduire les quantités des autres produits imbrûlés indésirables (COV) surtout qu'ils peuvent être à l'origine d'une formation secondaire de « dioxines » dans le circuit des fumées.

C'est pourquoi ce travail a été consacré à l'étude de la pyrolyse et de l'oxydation du dibenzofurane (DBF), molécule modèle des « dioxines », à très faibles concentrations.

Le domaine d'étude choisi nous a contraint à mettre au point un pilote fonctionnant avec un réacteur continu en régime permanent, et des conditions opératoires bien définies. De ce fait, nous avons fait le choix du réacteur ouvert de type parfaitement agité (RPA). Nous avons mis au point un pilote permettant de travailler à très faibles concentrations de DBF. Initialement solide à pression atmosphérique et température ambiante, nous avons réussi à générer une phase gazeuse stable en régime permanent, de très faibles teneurs en DBF (de l'ordre de 1 à 10 ppm), à l'aide d'un Dynacalibrator (utilisant un tube de diffusion dans un four thermostaté). Un protocole d'analyse a donc été adapté à nos conditions opératoires afin de pouvoir doser de très faibles quantités de produits de réaction (sélectivité parfois inférieure au pour cent). Pour cela, nous avons accumulé les produits de réaction sur des cartouches d'adsorbant qui ont été ensuite analysées au moyen d'un couplage thermodésorbeur/chromatographie en phase gazeuse. Les réactions d'oxydation et de pyrolyse ont été effectuées pour des températures comprises entre 500 et 950°C et un temps de passage de l'ordre de la seconde.

Les analyses ont permis l'identification de plus de 22 espèces et la quantification de 10 d'entre elles. Ces dix espèces représentent trois familles de composés :

- les dérivés du dibenzofurane et du benzofurane,
- les composés aromatiques oxygénés,
- les hydrocarbures aromatiques substitués et polyaromatiques.

Les différentes expériences apportent des informations sur la réaction du DBF à très faibles concentrations. Dans le cas de l'étude en fonction de la température, on remarque que la conversion du DBF est quasi-totale pour une température de 750°C en conditions d'oxydation et de 950°C dans le cas de la pyrolyse. Aux faibles températures, on peut constater que l'amorçage de l'oxydation du DBF a bien lieu puisque nous avons une faible conversion. Un

écart de 200-250°C est nécessaire pour obtenir les mêmes conversions en pyrolyse, ce qui s'explique par le fait que l'initiation de la réaction d'oxydation est plus facile que celle de pyrolyse.

La comparaison de la variation de quantités des différents composés en fonction des conditions opératoires (pyrolyse ou oxydation), nous permet de faire plusieurs observations. La quantité de chaque composé suit une évolution en forme de gaussienne. La quantité s'accroît, passe par un maximum, puis diminue à mesure que la température du réacteur augmente. L'aspect de la courbe en cloche s'explique par le fait que ce sont des produits intermédiaires de la réaction et qu'il y a compétition entre leurs voies de formation et leurs voies de consommation. La localisation du maximum n'est pas la même en fonction des conditions, avec ou sans oxygène, ce qui est en accord avec le décalage observé sur la conversion du DBF. On peut également constater que la pyrolyse favorise la formation des composés de la famille des hydrocarbures (poly)aromatiques, au contraire de l'oxydation qui favorise la formation des composés oxygénés. Les fractions molaires des produits lourds dosés vont de 10^{-10} à 10^{-8} pour les hydrocarbures (poly)aromatiques et les composés oxygénés en fonction des conditions de pyrolyse ou d'oxydation.

L'étude en fonction de la fraction molaire d'oxygène conduit aux conclusions suivantes. L'ajout d'oxygène en plus grande quantité n'a pas ou très peu d'influence sur la conversion du DBF. A 800°C, l'oxydation totale du DBF n'est pas obtenue mais les quantités des composés intermédiaires diminuent quand la teneur d'oxygène augmente ce qui montre que ces espèces sont également décomposées. Que ce soit dans le cas des hydrocarbures (poly)aromatiques et des composés oxygénés, les fractions molaires des produits lourds dosés vont de 10^{-11} à 10^{-9} . De ce fait, même si l'augmentation de la fraction molaire d'oxygène a très peu d'effet sur la conversion du DBF, elle est toutefois favorable à la destruction des produits intermédiaires.

À ce jour, nous n'avons pas pu quantifier les produits dits « légers ». Cependant, notre montage expérimental devrait permettre leur dosage en utilisant un autre type d'adsorbant (Tenax TA / Carbograph 1TD / Carboxen 1003) pour l'accumulation des produits de réaction ainsi qu'une autre colonne de chromatographie (colonne capillaire de type PLOT Fused Silica-Select Permanent Gases/CO₂-Varian). Les protocoles analytiques devront être ajustés en gardant le même principe opératoire que dans le cas des produits « lourds ». Rappelons que nous travaillons dans un domaine « non conventionnel » avec un réactif très dilué (2 ppm) ce qui conduit à des difficultés expérimentales et analytiques particulières. De plus, il est important de noter que le pilote mis au point, nous permettra également d'étudier la dibenzodioxine, de la même manière que le dibenzofurane. Nous aurons ainsi une étude expérimentale complète des deux molécules modèles des deux familles de dioxines (PCDD et PCDF)

A partir de ces résultats, un modèle détaillé de ces réactions a pu être développé (mécanisme radicalaire constitué de processus élémentaires décrivant la réaction telle qu'elle se déroule au niveau moléculaire). Ce modèle nous a permis de vérifier l'évolution des concentrations de « dioxines » en fonction des conditions opératoires. Ce mécanisme a été construit à partir d'un

premier modèle issu des travaux de Wörner (1997) mis au point dans d'autres conditions opératoires (concentration en DBF de l'ordre de 1000 ppm en oxydation seulement). Nous avons ajouté en particulier de nouveaux amorçages pour la pyrolyse, et des réactions telles que les ipso-additions, mais également ajusté certains paramètres. Notre mécanisme rend bien compte des résultats expérimentaux d'un point de vue qualitatif, puisque nous retrouvons la même allure des courbes d'évolution des composés et de la conversion du DBF. Cependant, d'un point de vue quantitatif, les conversions sont assez bien représentées mais on observe des différences sur les quantités de certaines espèces qui sont sur ou sous évaluées. Les écarts observés peuvent provenir des réactions manquantes et/ou de paramètres cinétiques mal estimés... Néanmoins, ce mécanisme constitue un bon point de départ pour de nouvelles études qui permettraient de l'améliorer et de le valider plus solidement, avec en particulier, le dosages des produits « légers » des réactions du dibenzofurane. Ce mécanisme de pyrolyse et d'oxydation du dibenzofurane sera également un guide précieux pour écrire le mécanisme de décomposition thermique de la dibenzodioxine, qui devrait être très voisin.

Dans les perspectives de ce travail, comme cité précédemment, il sera intéressant de compléter les travaux de cette thèse par l'étude expérimentale des composés « légers » produits au cours de l'oxydation et de la pyrolyse du dibenzofurane, mais également mener les mêmes travaux sur la molécule de dibenzodioxine ce qui permettra ainsi d'avoir une approche plus complète. Il sera alors nécessaire de compléter le mécanisme réactionnel correspondant en ajoutant de nouvelles réactions (amorçages, ipso-additions, métathèses...) de la dibenzodioxine. L'influence des paramètres opératoires de la zone de postcombustion (température, temps de passage, teneur en oxygène, teneur en COV, ajout d'hydrocarbures, ...) pourra être étudiée par simulation du mécanisme en 0 D (réacteur agité) ou 1 D (réacteur piston).

Enfin, on pourra envisager de réaliser un couplage entre un modèle CFD (computational fluid dynamics) de la zone de post-combustion d'une UIOM avec un modèle réduit de celui que nous avons développé. Cela pourrait permettre de proposer une amélioration du fonctionnement de la zone de post combustion d'un incinérateur d'ordures ménagères en optimisant les conditions opératoires afin de réduire ses émissions de « dioxines ».

Annexes

Compléments du montage expérimental

Résultats expérimentaux complémentaires

Nomenclature des produits

Mécanisme réactionnel

ANNEXE 1 : COMPLEMENTS DU MONTAGE EXPERIMENTAL

❖ Propriétés physiques de réactifs

	Dibenzofurane	Dibenzodioxine
Formule Brute	$C_{12}H_8O$	$C_{12}H_8O_2$
Masse molaire (g.mol⁻¹)	168	184
Tfusion (°C)	81.85	122.55
Tébullition (°C)	285.05	
Solubilité (mg.L⁻¹) (eau, 25°C)	3.1	0.901
Fournisseur	TCI Europe nv - Belgium	TCI Europe nv - Belgium

❖ Appareils d'analyse



Chromatographe en phase gazeuse (CPG - Agilent HP 6850) muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) qui nous permet de quantifier la teneur initiale en DBF.

Annexe 1 : Compléments du montage expérimental



Thermodésorbeur Markes Unity2 couplé à un chromatographe en phase gazeuse (Agilent 7890) muni d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD) et/ou d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) permettant la quantification des produits de réaction d'oxydation ou de pyrolyse du DBF, piégés sur les cartouches d'adsorbant.



Couplage spectromètre de masse simple quadripôle (Agilent MSD 5975 EI) et chromatographie en phase gazeuse (Agilent 7890A) permettant l'identification des produits d'oxydation et de pyrolyse du DBF.

❖ **Réacteur**

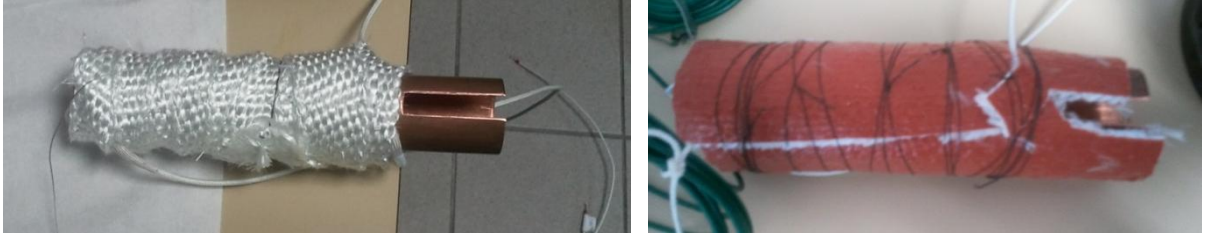


Réacteur parfaitement agité



Le système réactionnel (réacteur/préchauffage) habillé par des bobinages d'éléments chauffants Thermocoax, qui sont directement enroulés à la paroi du réacteur.

Annexe 1 : Compléments du montage expérimental



Tube en cuivre enroulé de cordon chauffant et de gaine protectrice permettant de mettre sous température la jonction reliant la ligne chauffée et le réacteur.



Connexion du réacteur à la ligne chauffée. La ligne chauffée est entièrement entourée par une gaine isolante permettant ainsi d'éviter tout contact et brûlures éventuelles. L'ensemble réacteur/préchauffage est calorifugé avec de la laine de quartz protégée par du papier d'aluminium.

❖ **Montage de la ligne chauffée**



Tube en inox entourée de cordon chauffant puis de laine de verre permettant un chauffage homogène de la ligne chauffée qui est entourée de gaine permettant la protection et le contact à la chaleur.

❖ **Montage du pilote**

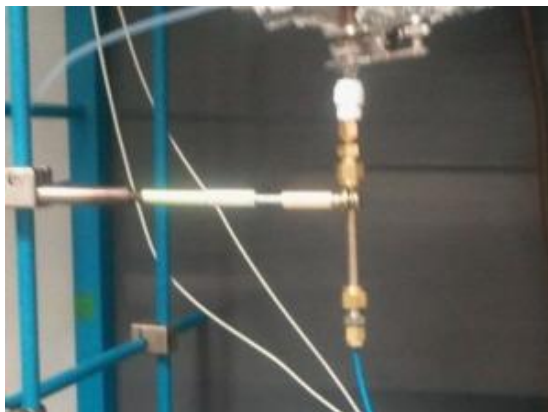


Montage de la ligne chauffée reliant le dynacalibrateur ou CPG - Agilent HP 6850



Montage du réacteur sur la ligne chauffée.

Annexe 1 : Compléments du montage expérimental



Installation de la cartouche à la sortie du réacteur.



Montage expérimental dans sa globalité.

ANNEXE 2 : RESULTATS EXPERIMENTAUX COMPLEMENTAIRES

Cette annexe présente les résultats expérimentaux complémentaires qui n'ont pas été exploités dans cette thèse. Les composés non identifiés sont donnés en fonction des temps de rétention ; avec leurs aires obtenues lors de l'analyse, et regroupés dans les tableaux en fonction des conditions opératoires.

❖ Etude de la pyrolyse du DBF en fonction de la température

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Temps de passage = 3s
- $x^{\circ}_{\text{DBF}} = \sim 2\text{ppm}$
- $x^{\circ}_{\text{O}_2} = 0\%$
- P = 900 Torr
- Température du réacteur = 700 à 950°C

Composés	tr (min)	Tr (°C)						
		700	750	800	850	875	900	950
	2.81	134	41	34	34	18	12	19
toluène	3.88	4	14	77	261	429	380	105
	4.04		14	63	111	82	74	10
	4.72		11	45	48	57	52	7
Phénylacétylène	6.87	40	208	761	1870	2346	2504	1080
Styrène	7.42	5	35	146	450	583	612	233
Benzaldéhyde	10.87		8	25	43	33	37	4
Phénol	12.62	10	15	14	14	16	18	5
Benzofurane	12.75	7	21	55	79	56	46	6
Indène	15.39	95	356	681	926	805	571	159
	18.68			32	14	54	50	14
2-méthylbenzofurane	19.55	5	22	28	18	9	8	2
	22.05	17	23	30	41	43	50	25
	22.51	13	27	42	54	56	52	24
Naphtalène	23.93	46	428	1810	3286	2364	2028	474
	24.25	31	181	522	1110	1560	1404	890
	24.73	117	313	768	638	375	294	38
	24.93	15	63		293	212	213	50
	27.1	238	592	998	1064	620	455	62
	27.44		15	30	29	14	10	
	31.21		56	171	221	143	118	16
	31.64			11	17	25	19	9
	35			14	25	36	28	16

Annexe 2 : Résultats expérimentaux complémentaires

	38.67	11	22	15	23	62	60	38
	39.11	46	102	75	47	25	16	
	41.41			30	115	277	273	221
Dibenzofurane	46.51	114637	111594	100577	87235	47210	30803	6423
	49.75		9	17	30	47	31	11
	52.09	46	115	125	73	54	26	10
	52.61		16	27	36	34	31	13
	53.26		13	20	23	22	20	
	54.11				13	30	32	22
	54.25				3	13	13	9
	55.33		47	53	18	35	37	33
	58.29			32	32	48	51	26
	58.47			8	16	31	31	18
	59.3				19	25	28	15
	59.67			7	28	15	21	3
	59.89	108	170	157	181	83	37	24
	60.29			25	35	58	53	23
	61.65	17		91	80	92	20	
	64.01			14	21	43	50	
	64.67	400	710	662	756	212	137	113
	65.2	71	104	101	152	56	28	17
	65.75	111	162	118	141	55	27	24
	69.36		24	57	150	71	78	28
	70.55	13	15	53	148	64	77	25
	82.11		58	52		83	12	
	85.34		67	58		118	15	
	87		57	50		101	13	
	88.62		35	29		64		
	89.52		13	13		13		

❖ **Etude de l'oxydation du DBF en fonction de la température**

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Temps de passage = 3s
- $x^{\circ}_{DBF} = \sim 2\text{ppm}$
- $x^{\circ}_{O_2} = 3\%$
- $P = 900\text{ Torr}$
- Température du réacteur = 500 à 800°C

Composés	tr (min)	Tr (°C)							
		500	600	650	700	725	750	775	800
	2.68	1567	822	370	82		25		
	2.81	400	226	138	60	19		15	19
toluène	3.88		2	4	14	11	4	2	1
	5.77					23	22	20	7
	6.26			30	54	56	31	17	4
Phénylacétylène	6.87			41	150	197	136	90	43
	7.2		6	7	26	27	13	7	
Styrène	7.42			3	41	54	35	17	6
	8.74				51	76	42	20	11
Benzaldéhyde	10.87			152	601	641	369	165	65
	11.5				84	82	43	17	
Phénol	12.62	13	18	79	112	138	66	40	15
Benzofurane	12.75	6	54	384	1228	1160	595	251	93
	12.85				11	9	5		
Indène	15.22			4	26	39	25	16	3
	15.35			19	12	13	8	6	4
	19.31			1	13	17	11	5	2
2-méthylbenzofurane	19.55			2	22	28	16	7	2
	22.42			11	48	42	9	10	
Naphtalène	24.14			40	372	482	317	143	49
	24.65			56	133	124	77	48	16
	24.79			84	438	464	277	125	46
	26.68				31	28	13	8	3
	26.81				34	34	23	11	3
	27.02				27	33	24	18	8
	27.2			42	143	129	83	41	12
	27.39			10	55	65	43	21	10
	29.51		14	79	142	114	59	29	10
	30.62				14	13	27		
	31.21				33	37	40	17	6
	32.26		25	130	159	101		21	8
	33.28		22	195	514	468	246	112	38
	38.81				371	425	40	74	24
	39.11				37	57	62	15	7

Annexe 2 : Résultats expérimentaux complémentaires

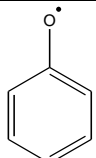
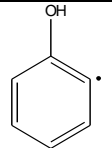
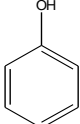
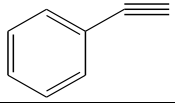
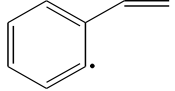
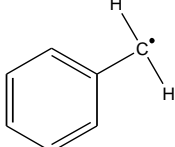
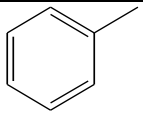
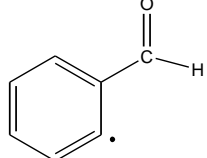
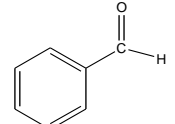
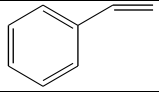
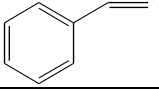
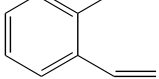
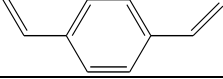
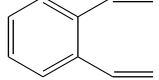
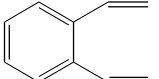
	39.82				53	78		28	12
	40.83				271	272	184	71	24
	41.67			64	233	242	122	48	17
Dibenzofurane	46.96	144259	139277	118367	64497	35778	13323	3899	806
	50.78			10	22	24	13	12	
	51.49				17	36	95	60	22
	52.09		21	116	256	273	21	13	5
	52.43				9	10			
	55.25				32	31	16		
	56.18				10	15	8		
	58.29				5		20		
	58.86			35	94	109	131		8
	59.89		42	197	452	563		121	58
	61.75	456	110	70	149	74	11	252	107
	64.67	71	122	265	312	288	95	172	69
	65.2	18	36	72	72	65	16	35	14
	65.75	22	41	91	99	84	18	41	17
	76.3					14			
	77.59							17	
	82.11	24	19	18	19		16	60	
	85.34	29	27	23	24		19	75	
	86.11					13			
	87	26	23	20	19		16	63	
	88.62		14	12	11		9	36	
	89.52				11			13	

ANNEXE 3 : NOMENCLATURE DES PRODUITS

Cette annexe présente la nomenclature des différents produits avec leur nom, leur formule et l'abréviation utilisée pour l'écriture de cette thèse et du mécanisme.

NOM	ABREVIATION	NOTATION MECANISME	STRUCTURE
Méthyle	•CH ₃	R4CH3	
Méthane	CH ₄	CH4	
Radical méthanal	•CHO	RCHO	
Radical éthyneyle	•C ₂ H	R9C2H	
Acétylène	C ₂ H ₂	C2H2	
Ethyneyle	•C ₂ H ₃	R10C2H3V	
Ethylène	C ₂ H ₄	C2H4Z	
Ethane	C ₂ H ₆	C2H6	
Propyne	C ₃ H ₄	pC3H4	
Propadiène	C ₃ H ₄	aC3H4	
Vinylacétylène	HC≡C-CH=CH ₂		
Radical éthynyloxy	•OC≡CH	R12CHCOZ	
Cyclopentadiényle	•cPD		
Cyclopentadiène	cPD	C5H6#	
1-méthylcyclopentadiène	cPD-CH ₃		
Cyclopentadiènone	cPD=O		
Benzène	Bz	C6H6#	
Phényle	Bz•	C6H5#	

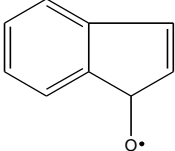
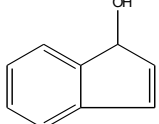
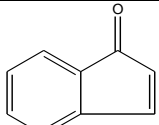
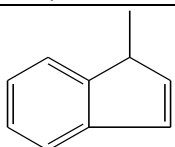
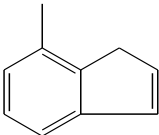
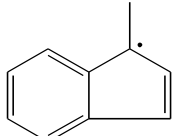
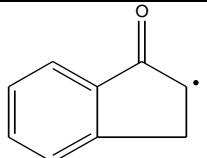
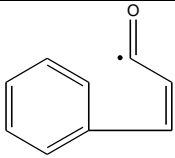
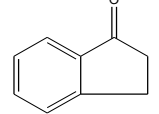
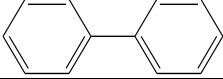
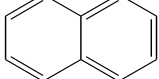
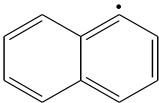
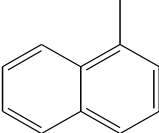
Annexe 3 : Nomenclature des produits

Phénoxy	Bz-O•		
Radical phénol	•Bz-OH		
Phénol	Bz-OH	C6H5OH#	
Phénylacétylène (Phenylethyne)	Bz-C ₂ H	phenylac	
Radical phénylacétylène	• Bz-C ₂ H	phenylac-R	
Benzyl	Bz-CH ₂ •	benzyl	
Toluène	Bz-CH ₃	toluene	
	•Bz-CHO	benzald-R	
Benzaldéhyde	Bz-CHO	benzaldehyde	
Styrène	Bz-C ₂ H ₃	styrene	
Radical styrène	Bz-C ₂ H ₂ •	styrene-R	
1,2-diethenylbenzene			
1,4-diethenylbenzene			
1-Ethynyl-2-ethenylbenzene	1,2-DEB		
	1,2-DEB•	phenyldiac-R	

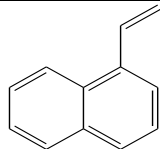
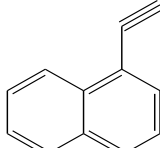
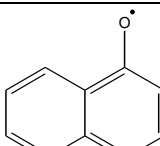
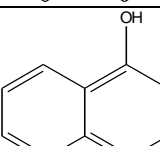
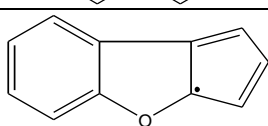
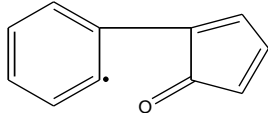
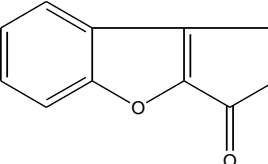
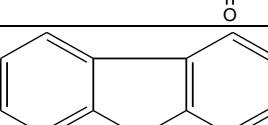
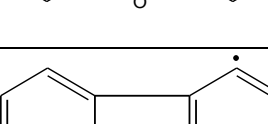
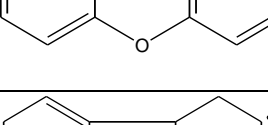
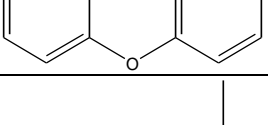
Annexe 3 : Nomenclature des produits

1,2-diéthynylbenzène	1E-2EB	phenyldiac	
1,4-diéthynylbenzene		phenyldiac	
Coumarane ou 2,3-dihydro-benzofurane	COUM		
Benzofuranyle	BF•	BF-R	
Benzofurane	BF	BF	
		BFO-R	
2-méthylbenzofurane	MBF	BFCH3	
2-éthénylbenzofurane	E'BF	BFC2H3	
Radical éthénylbenzofurane	E'BF•		
	•BF-C2H2•		
2-éthynylbenzofurane	BF-C2H	BFC2H	
Indène	In	indene	
Indènyle	In•	indenyl-R	

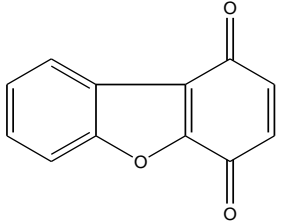
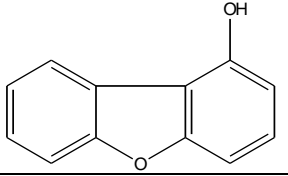
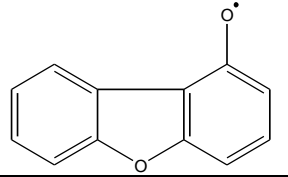
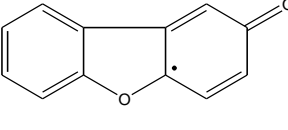
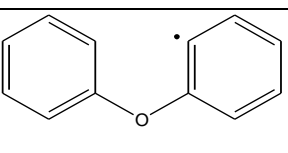
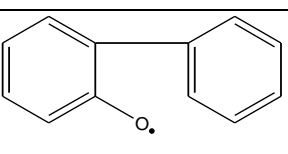
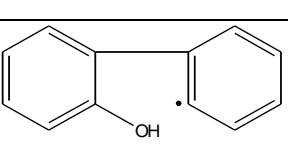
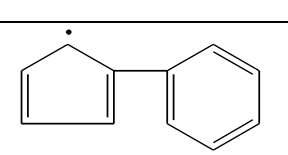
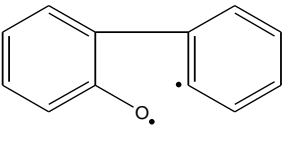
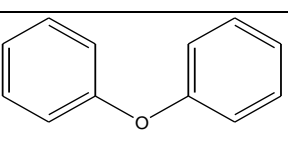
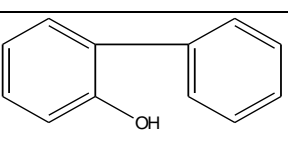
Annexe 3 : Nomenclature des produits

Indénoxy	InO•	indenylO-R	
Indénol	In-OH	indenol	
Indénone	InO	indenone	
1-méthyl-1H-indène	In-CH ₃	indeneCH ₃	
7-méthylindène	(CH ₃)In	indeneCH ₃	
Méthylindényl	•In-CH ₃	indenylCH ₃	
Radical indanone	•In=O		
			
1-indanone	In=O		
Biphényle	Bz-Bz	biphenyl	
Naphtalène	N	naphta	
Naphtyle	N•	naphta-R1	
1-méthylnaphtalène	N-CH ₃	naphtaCH ₃	

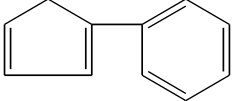
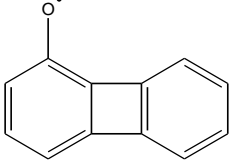
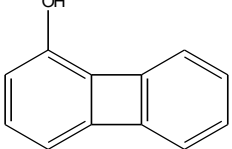
Annexe 3 : Nomenclature des produits

1-Ethenylnaphtalène	$N-C_2H_3$	naphtaC2H3	
1-Ethylnaphtalène	$N-C_2H$	naphtaC2H	
Naphtoxy	$NO\bullet$	naphtaO-R1	
1-Naphtol	NOH		
	BFcPD•	BFCPD-R	
	•BFcPD=O		
	DBoneO	DBF-CPDone	
Dibenzofurane	DBF	DBF	
Dibenzofuranyle	DBF•	DBF-R1 ou DBF-R2	
	DBFH•	RD1 ou DBFH-R2	
1-méthyldibenzofurane	DBF-CH ₃	DBF-CH3	

Annexe 3 : Nomenclature des produits

Dibenzofuranequinone	DBF-OO	DBFquinone	
Dibenzofuran-1-ol	DBF-OH	DBF-OH	
Dibenzofuranoxy	DBF-O•	DBFO-R	
	•DBF=O		
	RE1	RE1	
	RE2	RE2	
	RE3	RE3	
Radical cyclopentadienylbenzène	RE4 ou •cPDBz	RE4	
	BR1	BR1	
	E1	E1	
	E2	E2	

Annexe 3 : Nomenclature des produits

Cyclopentadienylbenzène	E4 ou cPDBz	E4	
	RAD1	RAD1	
	MOL1	MOL1	

ANNEXE 4 : MECANISME REACTIONNEL

Les données cinétiques sont exprimées sous la forme :

$$k = A T^n \exp(-E/RT)$$

unités : mol, cm³, s, cal

	A	n	E	Référence
<u>DBF : Amorçages monomoléculaires</u>				
DBF => DBF-R2 + R1H	5.00e+13	0.00	89000	estimé
DBF => DBF-R1 + R1H	5.00e+13	0.00	89000	estimé
DBF => BR1	2.50e+16	0.00	89663	estimé
BR1 => RAD1 + R1H	4.00e+11	0.00	4000	estimé
DBF + BR1 => RE2 + DBF-R1	2.20e+15	0.00	16710	estimé
DBF + BR1 => RE2 + DBF-R2	2.20e+15	0.00	16710	estimé
DBF + BR1 => RE3 + DBF-R1	5.00e+15	-0.59	29850	estimé
DBF + BR1 => RE3 + DBF-R2	5.00e+15	-0.59	29850	estimé
DBF + RAD1 => DBF-R1 + MOL1	5.00e+15	-0.59	29850	estimé
DBF + RAD1 => DBF-R2 + MOL1	5.00e+15	-0.59	29850	estimé
MOL1 + R1H => RE3	1.00e+13	0.00	0	estimé
RE3 + R1H => E2	1.00e+13	0.00	0	estimé
RE2 => RE4 + B2CO	7.40e+11	0.00	44000	estimé
DBF + RE4 => E4 + DBF-R1	2.20e+15	0.00	16710	estimé
DBF + RE4 => E4 + DBF-R2	2.20e+15	0.00	16710	estimé
E4 + R1H => C6H6# + C5H5#	10.00e+13	0.00	8100	estimé
<u>DBF: Initiation bimoléculaire</u>				
DBF + DBF => DBF-R1 + RD1	2.50e+14	0.00	71300	estimé
RD1 => C2H2 + R12CHCOZ + phenylac	2.00e+12	0.00	28700	estimé
DBF + R1H => RD1	1.10e+13	0.00	3200	estimé
DBF + R1H => RE1	5.80e+13	0.00	8100	estimé
DBF + R1H => RE2	5.80e+13	0.00	8100	estimé
DBF + RE1 => DBF-R1 + E1	5.00e+15	-0.59	29850	estimé
DBF + RE1 => DBF-R2 + E1	5.00e+15	-0.59	29850	estimé
DBF + RE2 => DBF-R1 + E2	5.00e+15	-0.59	29850	estimé
DBF + RE2 => DBF-R2 + E2	5.00e+15	-0.59	29850	estimé
E1 + R1H => C6H6# + C6H5O#	10.00e+13	0.00	8100	estimé
E2 + R1H => C6H5OH# + C6H5#	10.00e+13	0.00	8100	estimé
E2 + R1H => biphenyl + R2OH	10.00e+13	0.00	8100	estimé
E2 + R1H => C6H4OH# + C6H6#	10.00e+13	0.00	8100	estimé
E1 + R4CH3 => toluene + C6H5O#	10.80e+13	0.00	8100	estimé
E2 + R4CH3 => C6H4OH# + toluene	10.80e+13	0.00	8100	estimé
RE1 + R1H => E1	1.00e+13	0.00	0	estimé
RE2 + R1H => E2	1.00e+13	0.00	0	estimé
biphenyl+R1H => C6H5# + C6H6#	5.80e+13	0.00	8100	estimé
biphenyl + R4CH3 => C6H5# + toluene	5.80e+13	0.00	8100	estimé
DBF1-CH3 + R1H => RE1-1	5.80e+13	0.00	8100	estimé
DBF2-CH3 + R1H => RE1-1	5.80e+13	0.00	8100	estimé
RE1-1 + R1H => E1-1	1.00e+13	0.00	0	estimé
E1-1 + R1H => toluene + C6H4OH#	5.80e+13	0.00	8100	estimé
DBF1-CH3 + 3R1H => toluene + C6H4OH#	5.80e+13	0.00	8100	estimé
DBF2-CH3 + 3R1H => toluene + C6H4OH#	5.80e+13	0.00	8100	estimé

Annexe 4 : Mécanisme réactionnel

C5H5# + C5H5# => naphta + R1H + R1H	2.00e+13	0.00	8000	estimé
BFC2H + R1H => BF + R9C2H	5.80e+11	0.00	8100	estimé
C6H6# + C3H2 => indene	8.00e+13	0.00	10100	estimé
C6H6# + C2H2 => styrene	8.00e+14	0.00	10100	estimé
RE1 + C2H2 => BF + C6H5#	8.00e+11	0.00	10100	estimé
indanyl-R + R1H => indene	1.00e+13	0.00	0	estimé

DBF: Amorçages bimoléculaires

DBF + O2 => DBF-R1 + R3OOH	60.00e+13	0.00	63400	estimé
DBF + O2 => DBF-R2 + R3OOH	60.00e+13	0.00	63400	estimé

DBF: Métathèses

DBF + R1H => DBF-R1 + H2	2.00e+08	1.00	16800	estimé
DBF + R1H => DBF-R2 + H2	2.00e+08	1.00	16800	estimé
DBF + B1O => DBF-R1 + R2OH	24.70e+12	0.00	14704	estimé
DBF + B1O => DBF-R2 + R2OH	24.70e+12	0.00	14704	estimé
DBF + R4CH3 => DBF-R1 + CH4	6.60e+11	0.00	15000	estimé
DBF + R4CH3 => DBF-R2 + CH4	6.60e+11	0.00	15000	estimé
DBF + R2OH => DBF-R1 + H2O	10.30e+07	1.42	1450	estimé
DBF + R2OH => DBF-R2 + H2O	10.30e+07	1.42	1450	estimé
DBF + R3OOH => DBF-R1 + H2O2	2.80e+11	0.00	28900	estimé
DBF + R3OOH => DBF-R2 + H2O2	2.80e+11	0.00	28900	estimé
DBF + C6H5O# => DBF-R1 + C6H5OH#	5.00e+15	-0.59	29850	estimé
DBF + C6H5O# => DBF-R2 + C6H5OH#	5.00e+15	-0.59	29850	estimé
DBF + C5H5O# => DBF-R1 + C5H5OH#	5.00e+15	-0.59	29850	estimé
DBF + C5H5O# => DBF-R2 + C5H5OH#	5.00e+15	-0.59	29850	estimé
DBF + C6H5# => DBF-R1 + C6H6#	2.20e+13	0.00	16710	estimé
DBF + C6H5# => DBF-R2 + C6H6#	2.20e+13	0.00	16710	estimé
DBF + B1O => DBFO-R2 + R1H	1.86e+13	0.00	4900	estimé
DBF + R2OH => DBF2-OH + R1H	4.30e+12	0.00	10600	estimé
DBF + R2OH => DBF1-OH + R1H	4.30e+12	0.00	10600	estimé
DBF + R9C2H => DBF1-ac + R1H	1.70e+13	0.00	0	estimé
DBF + R9C2H => DBF2-ac + R1H	1.70e+13	0.00	0	estimé
DBF + R10C2H3V => DBF1-sty + R1H	2.60e+11	0.00	6400	estimé
DBF + R10C2H3V => DBF2-sty + R1H	2.60e+11	0.00	6400	estimé

Réactions du DBF-R

DBF-R2 + O2 => DBFO-R2 + B1O	5.20e+13	0.00	6100	estimé
DBF-R2 + O2 => DBFOO-R2	4.40e+19	-2.50	0	estimé
DBF-R1 + C2H2 => DBF1-ac + R1H	8.00e+13	0.00	10100	estimé
DBF-R2 + R3OOH => DBFO-R1 + R2OH	1.00e+13	0.00	0	estimé
DBF-R1 + R3OOH => DBFO-R2 + R2OH	1.00e+13	0.00	0	estimé
DBF-R1 + R2OH => DBFO-R1 + R1H	1.00e+14	0.00	0	estimé
DBF-R2 + R2OH => DBFO-R2 + R1H	1.00e+15	0.00	0	estimé
DBF-R1 + R1H => DBF	4.94e+10	0.15	0	estimé
DBF-R2 + R1H => DBF	4.94e+10	0.15	0	estimé
DBF-R1 + R4CH3 => DBF1-CH3	1.00e+12	0.00	0	estimé
DBF-R2 + R4CH3 => DBF2-CH3	1.00e+12	0.00	0	estimé
DBF-R1 + R2OH => DBF1-OH	1.00e+13	0.00	0	estimé
DBF-R2 + R2OH => DBF2-OH	2.00e+13	0.00	0	estimé
DBF-R1 + R3OOH => DBF1-OOH	1.00e+13	0.00	0	estimé
DBF-R2 + R3OOH => DBF2-OOH	1.00e+13	0.00	0	estimé
DBF-R1 + R5CHO => DBF1-CHO	1.00e+13	0.00	0	estimé
DBF-R2 + R5CHO => DBF2-CHO	1.00e+13	0.00	0	estimé

Annexe 4 : Mécanisme réactionnel

Réactions du DBFH-R2

DBFH-R2 + O2 => DBF + R3OOH	1.60e+12	0.00	990	estimé
DBFH-R2 + R1H => DBF + H2	6.60e+12	0.00	0	estimé
DBFH-R2 + R2OH => DBF + H2O	2.00e+13	0.00	0	estimé
DBFH-R2 + R4CH3 => DBF + CH4	6.00e+12	-0.32	0	estimé

Réactions du DBF-CH3

DBF1-CH3=>DBF-R1 + R4CH3	6.87e+15	0.00	99658	estimé
DBF2-CH3=>DBF-R2 + R4CH3	6.87e+15	0.00	99658	estimé

Réactions du DBF-OH

DBF1-OH =>DBF-R1 + R2OH	1.57e+21	-1.63	113939	estimé
DBF2-OH => DBF-R2 + R2OH	1.57e+21	-1.63	113939	estimé
DBF1-OH + R1H => DBFO-R1 + H2	9.00e+13	0.00	124000	estimé
DBF2-OH + R1H => DBFO-R1 + H2	9.00e+13	0.00	124000	estimé
DBF1-OH + O2 => DBFO-R1 + R3OOH	9.00e+13	0.00	388000	estimé
DBF2-OH + O2 => DBFO-R2 + R3OOH	9.00e+13	0.00	388000	estimé
DBF1-OH + B1O => DBFO-R1 + R2OH	9.00e+13	0.00	2900	estimé
DBF2-OH + B1O => DBFO-R2 + R2OH	9.00e+13	0.00	2900	estimé
DBF1-OH + R2OH => DBFO-R1 + H2O	1.05e+08	1.40	-960	estimé
DBF2-OH + R2OH => DBFO-R2 + H2O	1.05e+08	1.40	-960	estimé
DBF1-OH + R3OOH => DBFO-R1 + H2O2	0.75e+08	0.00	10000	estimé
DBF2-OH + R3OOH => DBFO-R2 + H2O2	0.75e+08	0.00	10000	estimé
DBF1-OH + R4CH3 => DBFO-R1 + CH4	1.35e+11	0.00	7700	estimé
DBF2-OH + R4CH3 => DBFO-R2 + CH4	1.35e+11	0.00	7700	estimé

Réactions du DBF1-OOR

DBFOO-R1 => DBF-R1+O2	1.26e+20	-1.37	48740	estimé
DBFOO-R2 => DBF-R2+O2	1.26e+20	-1.37	48740	estimé
DBFOO-R1 => DBFO-R1+B1O	2.60e+15	-0.25	38540	estimé
DBFOO-R2 => DBFO-R2+B1O	2.60e+15	-0.25	38540	estimé

Réactions du DBF-CHO

DBF1-CHO=>DBF-R1 + R5CHO	5.96e+24	-2.89	97216	estimé
DBF2-CHO=>DBF-R2 + R5CHO	5.96e+24	-2.89	97216	estimé

Réactions du DBFO-R2

DBFO-R2 => BFCPD-R + B2CO	1.25e+11	0.00	44000	estimé
DBFO-R2 + R1H => DBF2-OH	5.06e+14	0.00	0	estimé
DBFO-R2 + B1O => BFCPD-R + CO2	1.00e+13	0.00	0	estimé
DBFO-R2 + H2 => DBF2-OH + R1H	9.70e+10	0.77	29501	estimé
DBFO-R2 + H2O2 => DBF2-OH + R3OOH	4.40e+10	0.32	11443	estimé
DBFO-R2 + CH4 => DBF2-OH + R4CH3	1.74e+10	0.58	25452	estimé
DBFO-R2 + C6H6# => DBF2-OH + C6H5#	1.57e+13	0.21	31118	estimé

Réaction du DBFO-R1

DBFO-R1 + R1H => DBF1-OH	5.06e+14	0.0	0	estimé
--------------------------	----------	-----	---	--------

Réactions du BFCPD-R/BFCPD-R2

BFCPD-R => BFCPD-R2	4.45e+14	-0.22	27225	estimé
BFCPD-R2 => phenylac-R + B2CO + C2H2	1.70e+15	0.00	79500	estimé

Annexe 4 : Mécanisme réactionnel

Réactions du phenylac-R

phenylac-R + R1H(+M) = phenylac(+M)	1.00e+14	00	0	estimé
phenylac-R + C2H2 = naphta-R1	1.10e+62	-14.56	33100	Wang 1997
phenylac-R + C2H2 = phenyldiac + R1H	1.80e+19	-1.67	18800	Wang 1997
phenylac-R + C2H2 = naphyene-1 + R1H	5.70e+64	-14.41	57000	Wang 1997
phenylac-R + C6H6# = phenan + R1H	4.19e+04	2.74	3517	Aquilera 2007
phenylac-R + phenylac = pyrene + R1H	8.50e+11	0.00	3990	Park 1999
phenylac-R + R4CH3 => indene	1.00e+13	0.00	0	estimé
phenylac-R + B1O => BF-R	1.00e+11	0.00	0	estimé
phenylac-R + C6H6# = naphta + nC4H3	4.19e+03	2.74	3517	Aquilera 2007

Réactions du phenylac-R2

phenylac-R2 + R1H(+M) = phenylac(+M)	1.00e+14	0.00	0	estimé
phenylac-R2 + C2H2 => naphta-R1	1.00e+11	0.00	0	estimé
phenylac-R2 + R4CH3 => indene	1.00e+13	0.00	0	estimé

Réaction de C6H6#

C6H6# + R10C2H3V = styrene + R1H	7.90e+11	0.00	6400	Fahr 1989
----------------------------------	----------	------	------	-----------

Réactions de C6H5#

C6H5# + R9C2H = phenylac	2.54e+17	-1.49	1541	Zhang 1995
C6H5# + C2H2 = phenylac + R1H	3.30e+33	-5.70	25500	Wang 1997
C6H5# + C2H2 = styrene-R	7.00e+38	-8.02	16400	Wang 1997
C6H5# + C2H2 = styrene-R2	7.90e+51	-12.41	17787	Richter 2001
C6H5# + R10C2H3V = styrene	1.20e+27	-4.22	7200	Wang 1997
C6H5# + R10C2H3V = styrene-R3 + R1H	8.50e-02	4.71	18400	Wang 1997
C6H5# + R10C2H3V = styrene-R + R1H	9.40e+00	4.14	23200	Wang 1997
C6H5# + C2H4Z = styrene + R1H	2.50e+12	0.00	6200	Fahr 1989

Réactions du phenylac

phenylac + B1O = C6H5CH-R + B2CO	7.20e+12	0.00	633	Eichholtz 1994
C6H5CH-R + R1H = benzyl	1.00e+13	0.00	0	estimé
C6H5CH-R + B1O = C6H6# + B2CO	1.00e+13	0.00	0	estimé
C6H5CH-R + R2OH = C6H6# + R5CHO	1.00e+13	0.00	0	estimé
benzyl + R1H = C6H5CH-R + H2	6.03e+13	0.00	15103	Baulch 1992
C6H5CH-R + H2 => toluene	1.00e+14	0.00	0	estimé
C6H5CH-R + R2OH => C6H5OH# + B4CH	1.00e+13	0.00	0	estimé
C6H5CH-R + R5CHO => C6H5CHO + B4CH	1.00e+13	0.00	0	estimé
C6H5CH-R + B5CH2 => styrene	1.00e+13	0.00	0	estimé
phenylac+R1H => C6H6# + R9C2H	1.00e+13	0.00	8100	estimé
phenylac + R1H = styrene-R	3.00e+43	-9.22	15300	Wang 1997
phenylac + R1H = styrene-R3	3.00e+43	-9.22	15300	Wang 1997
phenylac + R1H = phenylac-R + H2	2.50e+14	0.00	16000	Wang 1997
phenylac + R1H = phenylac-R2 + H2	2.50e+14	0.00	16000	Wang 1997
phenylac + R2OH = phenylac-R + H2O	1.60e+08	1.42	1450	Wang 1997
phenylac + R2OH = phenylac-R2 + H2O	1.60e+08	1.42	1450	Wang 1997
phenylac + R9C2H = phenyldiac + R1H	5.00e+13	0.00	0	Wang 1997
phenylac + C6H5# = R1H + phenan	9.55e+11	0.00	4016	Richter 2002
phenylac + R4CH3 = phenylac-R + CH4	1.67e+12	0.00	15000	Ziegler 2005
phenylac + R10C2H3V = phenylac-R + C2H4Z	5.00e+11	0.00	13000	Ziegler 2005
phenylac + R11C2H5 = phenylac-R + C2H6	5.00e+11	0.00	15000	Zhang 1989
phenylac + C3H3 = phenylac-R + pC3H4	5.30e+11	0.00	20000	Ziegler 2005
phenylac + C3H5Y = phenylac-R + C3H6Y	5.30e+11	0.00	20000	Ziegler 2005
phenylac + C5H5# = phenylac-R + C5H6#	5.30e+11	0.00	20000	Ziegler 2005
phenylac + iC4H3 = phenylac-R + C4H4	5.30e+11	0.00	20000	Ziegler 2005

Annexe 4 : Mécanisme réactionnel

Réactions du styrene

styrene = styrene-R3 + R1H	5.30e+27	-3.63	109300	Wang 1997
styrene = styrene-R + R1H	1.10e+32	-4.77	119500	Wang 1997
styrene + R1H = styrene-R2 + H2	2.50e+14	0.00	16000	Wang 1997
styrene + R2OH = styrene-R2 + H2O	1.60e+08	1.42	1450	Wang 1997
styrene + R1H = styrene-R + H2	6.65e+06	2.53	12240	Wang 1997
styrene + R1H = styrene-R3 + H2	3.33e+05	2.53	9240	Wang 1997
styrene + R2OH = styrene-R + H2O	3.10e+06	2.00	3430	Wang 1997
styrene + R2OH = styrene-R3 + H2O	1.55e+06	2.00	430	Wang 1997

Réactions du styrene-R

styrene-R + R1H = phenylac + H2	1.50e+13	0.00	0	Wang 1997
styrene-R + R1H = styrene-R3 + R1H	9.90e+04	3.37	22000	Wang 1997
styrene-R + R2OH = phenylac + H2O	2.50e+12	0.00	0	Wang 1997
styrene-R + C2H2 = naphta + R1H	1.60e+16	-1.33	5400	Wang 1997
styrene-R + pC3H4 = naphtaCH3 + R1H	1.00e+13	0.00	7700	Hippler 1996

Réactions du styrene-R2

styrene-R2 + C2H2 = naphta + R1H	1.60e+16	-1.33	6600	Wang 1997
styrene-R2 + R1H(+M) = styrene(+M)	1.00e+14	0.00	0	Wang 1997

Réactions du styrene-R3

styrene-R3 + R1H = phenylac + H2	3.00e+13	0.00	0	Wang 1997
styrene-R3 + R2OH = phenylac + H2O	5.00e+12	0.00	0	Wang 1997

Réactions du phenyldiac

phenyldiac + R1H = naphta-R1	6.90e+63	-14.57	29900	Wang 1997
phenyldiac + R1H = naphtyne-1 + R1H	1.90e+73	-16.30	60900	Wang 1997

Réaction du naphtyne-1

naphtyne-1 + R1H = naphta-R1	4.90e+52	-12.43	33000	Wang 1997
------------------------------	----------	--------	-------	-----------

Réactions du naphta-R1

naphta-R1 + R1H = naphta	8.58e+13	0.17	0	Harding 2005
naphta-R1 + O2 = naphtaO-R1 + B1O	6.25e+09	2.73	37280	Kunioshi 2002
naphta-R1 + R3OOH = naphtaO-R1 + R2OH	4.00e+13	0.00	0	estimé
naphta-R1 + R2OH = naphtaO-R1 + R1H	6.70e+13	0.00	0	estimé

Réactions du naphtaO-R1

naphtaO-R1 => B2CO + indenyl-R	2.50e+11	0.00	43800	estimé
naphtaO-R1 + R1H => B2CO + indene	1.10e+53	-10.7	41400	estimé
naphtaO-R1 + B1O => CO2 + indenyl-R	1.00e+13	0.00	0	estimé

Réactions du naphtalene

naphta-R1 + R4CH3 = naphtaCH3	5.00e+12	0.00	0	Kingas
naphta-R1 + C2H2 = acena + R1H	1.80e+24	-3.18	14830	Richter 2001
naphta-R1 + C2H2 = naphtaC2H + R1H	9.60e-09	6.44	8600	Richter 2001
naphta-R1 + C2H2 = acenaH(.)	3.85e+45	-10.85	13397	Richter 2001
naphta-R1 + C2H2 = nap(.)c2h3	1.80e+14	-1.69	2870	Richter 2001
naphta-R1 + indene = naphta + indenyl-R	1.00e+14	0.00	12000	Heckmann 1996
naphta-R1 + toluene = naphta + benzyl	1.00e+14	0.00	12000	Heckmann 1996

Annexe 4 : Mécanisme réactionnel

Réactions de naphta

naphta + R1H = naphta-R1 + H2	8.00e+08	1.80	16800	estimé
naphta + R1H = C10H9#(.)	4.00e+13	0.00	4300	estimé
naphta + R4CH3 = naphta-R1 + CH4	2.67e+12	0.00	15000	estimé
naphta + R9C2H = naphta-R1 + C2H2	4.00e+12	0.00	0	estimé
naphta + R10C2H3V = naphta-R1 + C2H4Z	8.00e+11	0.00	13000	estimé
naphta + R10C2H3V = naphtaC2H3 + R1H	1.05e+12	0.00	6400	estimé
naphta + R11C2H5 = naphta-R1 + C2H6	8.00e+11	0.00	15000	estimé
naphta + C3H3 = naphta-R1 + pC3H4	8.30e+11	0.00	20000	estimé

Réaction du benzyl

benzyl + C2H2 = indene + R1H	1.00e+11	0.00	7000	Marinov
------------------------------	----------	------	------	---------

Réactions de l'indene

indene + R1H = indenyl-R + H2	2.20e+08	1.77	3000	estimé
indene + R4CH3 = indenyl-R + CH4	3.10e+11	0.00	5500	estimé
indene + R10C2H3V = indenyl-R + C2H4Z	4.40e+00	3.50	4140	Exgas

Réactions de l'indenyl-R

indenyl-R + R4CH3 = indeneCH3	5.00e+12	0.00	0	Kingas
indenyl-R + O2 => indenylO-R + B1O	8.50e+14	0.00	28000	estimé
indenyl-R + R3OOH => indenylO-R + R2OH	6.30e+29	-4.69	11650	estimé

Réactions de l'indeneCH3

indeneCH3 + R1H = indenylCH3 + H2	2.20e+08	1.77	3000	estimé
indeneCH3 + R4CH3 = indenylCH3 + CH4	3.10e+11	0.00	5500	estimé
indeneCH3 + R1H = indene + R4CH3	1.00e+13	0.00	1300	Ritter 1990

Réactions de l'indenylCH3

indenylCH3+R1H=indeneCH3	5.00e+13	0.00	0.00	Kingas
indenylCH3 = naphta + R1H	3.00e+13	0.00	51500	Exgas
indenylCH3 + R1H = indenyl-R + R4CH3	1.00e+14	0.00	0	Ritter 1990

Réactions de l'indénylO-R

indenylO-R => indenone + R1H	2.00e+13	0.00	30000	estimé
indenylO-R + R1H => indenol	1.00e+14	0.00	0	estimé
indenylO-R => styrene-R + B2CO	1.17e+79	-19.62	66250	estimé
indenylO-R => C6H5CO + C2H2	2.00e+13	0.00	30000	estimé

Réactions de la quinone

DBF-R1 + O2 => DBFquinone + R1H	1.80e+14	0.00	8981	estimé
DBFquinone => DBF-CPDone + B2CO	2.00e+12	0.00	43920	estimé
DBF-CPDone=>BFC2H+B2CO	2.00e+15	0.00	78000	estimé

Réactions de BF

BFC2H+R1H=>BF-R+C2H2	3.01e+23	-2.68	20194	estimé
BF-R + R10C2H3V => BFC2H3	5.00e+12	0.00	0	estimé
BF-R + R1H => BF	1.00e+14	0.00	0	estimé
BF-R + R4CH3 => BFCH3	1.00e+13	0.00	0	estimé
BFO-R => C6H5# + 2B2CO	1.00e+14	0.00	104600	estimé
BF + R4CH3 => BFCH3 + R1H	1.00e+13	0.00	8100	estimé

A Nancy, le 16 janvier 2014

No étudiant : 30114072

TRITZ AUDREY
3 RUE DES EMIGRES
57680 CORNY SUR MOSELLE

Madame,

Par décision en date du 14 janvier 2014, vous avez été autorisée à présenter en soutenance vos travaux en vue de l'obtention du diplôme :

Doctorat Génie des Procédés et des Produits

La soutenance aura lieu le 24 février 2014 à 14h00 à l'adresse suivante :

Amphi A - ENSIC - LRGP - 1, rue Granville - 54000 NANCY

La soutenance sera publique.

Je vous prie d'agréer, Madame, l'expression de mes salutations distinguées.

Le Président

Pierre MUTZENHARDT



Oxydation et pyrolyse du dibenzofurane à très faibles concentrations
Application à la réduction des émissions de dioxines

"Les dioxines" (PCDD/F : polychlorodibenzodioxines/furanes) sont des polluants organiques persistants émis dans l'atmosphère, provenant de combustions incomplètes. Cette étude concerne l'oxydation et la pyrolyse du dibenzofurane (DBF) choisie comme molécule modèle des PCDF. La réaction est étudiée dans un réacteur parfaitement agité entre 500 et 950°C, pour un temps de passage de 3 à 5s et à très faible concentration de DBF (~2 ppm) pour se rapprocher des conditions des incinérateurs (UIOM).

Les espèces intermédiaires, formées lors de la décomposition du DBF, sont identifiées par GC/MS puis quantifiées par TD/GC/FID. Ces produits sont des dérivés du benzofurane, des composés aromatiques et poly-aromatiques.

A partir de ces résultats, un mécanisme cinétique détaillé a pu être développé et validé. Ce mécanisme est ensuite utilisé pour simuler d'autres conditions opératoires et optimiser la zone de postcombustion des UIOM.

Mots clefs : dibenzofurane, oxydation, pyrolyse, mécanisme, dioxines, postcombustion, usine d'incinération d'ordures ménagères (UIOM)

Oxidation and pyrolysis of dibenzofuran at very low concentration
Application to the reduction of dioxins emissions

"Dioxins" (PCDD/F) are persistent organic pollutants which are emitted in the atmosphere by several combustion and thermal processes. The present study concerns the oxidation and the pyrolysis of dibenzofuran which is chosen as a model molecule of polychlorodibenzofurans. The reaction is studied at very low concentration of dibenzofuran (~2 ppm) in a continuous perfectly stirred reactor between 3s and 5s, whereas temperature is ranging from 500°C to 950°C. During dibenzofuran decomposition, several intermediary species are formed; they are identified by GC/MS and then quantified by TD/GC/FID. The main products are derivatives of benzofuran, polyaromatic hydrocarbons and other volatile organic compounds.

Taking into account our experimental results and the literature data, we have proposed and validated a detailed mechanism of DBF reaction. This mechanism is used to model the abatement of dioxins by total oxidation in the postcombustion area of a municipal waste incinerator.

Keywords : dibenzofuran, oxidation, pyrolysis, mechanism, dioxin, postcombustion, municipal waste incinerator (MSW)