



# Conversion thermique des goudrons provenant de la gazéification de la biomasse

Milena Nowakowska

## ► To cite this version:

Milena Nowakowska. Conversion thermique des goudrons provenant de la gazéification de la biomasse. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0092 . tel-01750814

**HAL Id: tel-01750814**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750814>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

UNIVERSITE DE LORRAINE – LRGP – ENSIC – NANCY

# THESE

Présentée à l'Université de Lorraine  
Ecole Doctorale R.P.2E. : Ressources, Procédés, Produits, Environnement  
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS)  
pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Lorraine**  
**Spécialité : Génie des Procédés et des Produits**

Par

**Milena Nowakowska**  
*Ingénieur ENSGTI*

**Conversion thermique des goudrons provenant de  
la gazéification de la biomasse**

Soutenue publiquement le 15 mai 2014 devant la Commission d'Examen

---

Rapporteurs : M. F. MARIAS - Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles à Pau  
M. A. EL BAKALI - Université de Lille 1  
Examineurs : M. G. DAYMA – Université d'Orléans  
M. P.A. GLAUDE - LRGP - Université de Lorraine (directeur de thèse)  
M. O. HERBINET LRGP - Université de Lorraine (co-directeur de thèse)  
M. A. DUFOUR LRGP - Université de Lorraine  
Invité : M. O. AUTHIER – EDF R&D







UNIVERSITE DE LORRAINE – LRGP – ENSIC – NANCY

## THESE

Présentée à l'Université de Lorraine  
Ecole Doctorale R.P.2E. : Ressources, Procédés, Produits, Environnement  
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS)  
pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Lorraine**  
**Spécialité : Génie des Procédés et des Produits**

Par

**Milena Nowakowska**  
*Ingénieur ENSGTI*

**Conversion thermique des goudrons provenant de  
la gazéification de la biomasse**

Soutenue publiquement le 15 mai 2014 devant la Commission d'Examen

---

Rapporteurs : M. F. MARIAS - Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles à Pau  
M. A. EL BAKALI - Université de Lille 1  
Examineurs : M. G. DAYMA – Université d'Orléans  
M. P.A. GLAUDE - LRGP - Université de Lorraine (directeur de thèse)  
M. O. HERBINET LRGP - Université de Lorraine (co-directeur de thèse)  
M. A. DUFOUR LRGP - Université de Lorraine  
Invité : M. O. AUTHIER – EDF R&D



Dla moich Rodziców

(Pour mes Parents)

« Życie - jedyny sposób,  
żeby obrastać liśćmi,  
łapać oddech na piasku,  
wzlatywać na skrzydłach (...) »

W. Szymborska



## Avant-propos

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein de deux équipes : KINCOM (KINetics of COMbustion) et GREENER (Génie des REactions pour l'ENvironnement et les Energies Renouvelables) du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS – Université de Lorraine).

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, Pierre-Alexandre GLAUDE (Directeur de recherche au CNRS) ainsi qu'à mon co-directeur, Olivier HERBINET (Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques). Je les remercie pour leur soutien, leurs précieux conseils, leur disponibilité et leur encadrement de qualité tout au long de ma thèse. Je remercie également Anthony DUFOUR pour son aide et pour les excellents conseils qu'il m'a donnés au cours de cette thèse.

Je tiens à remercier l'ANR qui a financé le projet GAMECO dans le cadre duquel ont été réalisés les travaux de cette thèse ainsi que tous les membres faisant partie du projet.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté cette tâche supplémentaire malgré les contraintes que cela impose. Que Messieurs, M. F. MARIAS, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure en Génie des Technologies Industrielles à Pau, M. A. EL BAKALI, Maître de Conférences à l'Université de Lille 1, M.O. AUTHIER, Ingénieur de recherche chez EDF R&D, soient persuadés de l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury de thèse.

Je souhaite remercier le service électronique et l'atelier pour leur travail et leur sympathie. Merci également aux personnels de la bibliothèque pour la recherche des précieux articles.

Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel des équipes KINCOM et GREENER pour leur aide précieuse, leur conseil et leur disponibilité. Toute ma reconnaissance à Valérie, Hervé, René, Baptiste, Guillain, Nathalie, Linda.

Un grand merci également aux enseignants et aux chercheurs du laboratoire pour leur convivialité.

Merci à mes collègues de bureau, Luc et Juan-Carlos, pour leur soutien et la bonne ambiance au travail. Merci également à tous les thésards, ex-thésards et post-doc pour leur sympathie, les coups de main et pour la transmission de leur expérience : Marco, Roberto, Ludo, Anne, Ophélie, Zeynep, Benoit, Aurèlie, Florence, Maximilien, Rima, Yann, George, Binod, Max, Miao, Salim.

Merci aux amis qui m'ont toujours aidé et qui ont croisé les doigts tout au long cette thèse.

Pour terminer, je remercie énormément mes parents, qui m'ont toujours encouragé et soutenu fortement tout au long de mon cursus scolaire qui s'achève par ce mémoire.



## Table des matières

### Introduction : Valorisation de la biomasse dans le contexte énergétique 1

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Bref historique de la valorisation de la biomasse.....                                    | 1  |
| 2. Importance de la biomasse au XXIème siècle.....                                           | 2  |
| 2.1. Concept de bioraffinerie.....                                                           | 2  |
| 2.2. Principales barrières de développement des bioraffineries.....                          | 3  |
| 2.3. Plateforme thermochimique – optimisation du procédé de gazéification.....               | 4  |
| 3. Formation des goudrons dans les réacteurs de gazéification.....                           | 5  |
| 3.1. Composition et maturation des goudrons.....                                             | 8  |
| 3.2. Problèmes liés à la formation des goudrons et les principales méthodes d'épuration..... | 10 |
| 4. Objectifs de l'étude.....                                                                 | 13 |
| 4.1. Goudrons modèles.....                                                                   | 13 |
| 4.2. Goudrons primaires de la lignine.....                                                   | 14 |
| 4.3. Goudrons primaires de la cellulose.....                                                 | 17 |

### Chapitre 1 : Etude bibliographique des réactions de décomposition des molécules modèles formées au cours de la gazéification.....21

|                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Analyse bibliographique de la décomposition de goudrons primaires de la lignine.....                                                                               | 21 |
| 1.1. Anisole – approche expérimentale et mécanistique.....                                                                                                            | 21 |
| 1.2. Guaiacol – approche expérimentale et mécanistique.....                                                                                                           | 30 |
| 2. Analyse bibliographique de la décomposition d'une molécule modèle des goudrons de la cellulose : le 5-méthylfurfural – approche expérimentale et mécanistique..... | 36 |
| 3. Conclusion du chapitre 1.....                                                                                                                                      | 37 |

### Chapitre 2 : Dispositif et méthode expérimentaux.....39

|                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Description du montage expérimental.....                                | 39 |
| 1.1 Schéma du dispositif expérimental.....                                 | 39 |
| 1.2 Description du réacteur parfaitement agité.....                        | 44 |
| 1.3 Techniques d'échantillonnage.....                                      | 46 |
| 2. Méthodes analytiques.....                                               | 47 |
| 2.1. Chromatographie en phase gazeuse.....                                 | 47 |
| 2.2. Méthodes de quantification des produits analysés.....                 | 49 |
| 2.3. Limitations du montage expérimental et précision sur les mesures..... | 50 |
| 2.4. Précision et reproductibilité des mesures.....                        | 51 |
| 2.5. Bilan en atome de carbone.....                                        | 53 |

## **Chapitre 3 : Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique et de l'oxydation de l'anisole.....55**

|                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Pyrolyse de l'anisole.....                                                                | 55 |
| 1.1. Produits issus du craquage de l'anisole.....                                            | 56 |
| 1.2. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température .....               | 63 |
| 2. Oxydation de l'anisole .....                                                              | 64 |
| 2.1. Produits issus de l'oxydation de l'anisole .....                                        | 64 |
| 2.2. Distribution des produits d'oxydation en fonction de la température.....                | 69 |
| 3. Comparaison entre la pyrolyse et l'oxydation de l'anisole .....                           | 70 |
| 4. Modélisation cinétique - structure du modèle de l'anisole.....                            | 72 |
| 4.1. Mécanisme primaire de l'anisole.....                                                    | 73 |
| 4.2. Modifications apportées au mécanisme de base .....                                      | 76 |
| 5. Validation du modèle sur les résultats expérimentaux en réacteur parfaitement agité ..... | 79 |
| 5.1. Pyrolyse – comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés .....               | 79 |
| 5.2. Oxydation – comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés.....               | 81 |
| 5.3. Analyses des principales voies réactionnelles.....                                      | 82 |
| 5.4. Analyse de sensibilité.....                                                             | 89 |
| 6. Simulations des résultats issus de la littérature.....                                    | 92 |
| 7. Conclusion du chapitre 3.....                                                             | 94 |

## **Chapitre 4 : Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique et de l'oxydation du guaiacol.....97**

|                                                                                                 |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Pyrolyse du guaiacol .....                                                                   | 97  |
| 1.1. Produits issus de la pyrolyse du guaiacol .....                                            | 97  |
| 1.2. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température .....                  | 104 |
| 2. Oxydation du guaiacol.....                                                                   | 106 |
| 2.1. Produits issus de l'oxydation du guaiacol.....                                             | 106 |
| 2.2. Distribution des produits d'oxydation en fonction de la température.....                   | 115 |
| 3. Effet de l'oxygène sur la décomposition du guaiacol.....                                     | 116 |
| 4. Structure du modèle cinétique de pyrolyse et d'oxydation du guaiacol .....                   | 118 |
| 4.1. Réactions impliquées dans le mécanisme du guaiacol.....                                    | 119 |
| 5. Validation du modèle à partir des résultats expérimentaux en réacteur parfaitement agité ... | 121 |
| 5.1. Pyrolyse – comparaison entre résultats expérimentaux et simulations.....                   | 122 |
| 5.2. Oxydation – comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations.....          | 123 |
| 5.3. Analyse des principales voies réactionnelles.....                                          | 124 |

|                                                  |     |
|--------------------------------------------------|-----|
| 6. Conclusion et comparaison avec l'anisole..... | 130 |
|--------------------------------------------------|-----|

## **Chapitre 5 : Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique et de l'oxydation du 5-méthylfurfural..... 135**

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. Pyrolyse du 5-méthylfurfural.....                                                         | 135 |
| 1.1. Produits issus de la pyrolyse du 5-méthylfurfural.....                                  | 135 |
| 1.2. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température .....               | 143 |
| 2. Oxydation du 5-méthylfurfural.....                                                        | 145 |
| 2.1. Produits issus de l'oxydation du 5-méthylfurfural .....                                 | 145 |
| 2.2. Distribution des produits d'oxydation en fonction de la température.....                | 151 |
| 3. Effet de l'oxygène sur la décomposition du 5-méthylfurfural .....                         | 153 |
| 4. Structure du modèle cinétique de pyrolyse et d'oxydation du 5-méthylfurfural.....         | 155 |
| 4.1. Réactions impliquées dans le mécanisme du 5-méthylfurfural .....                        | 155 |
| 5. Validation du modèle sur les résultats expérimentaux en réacteur parfaitement agité ..... | 156 |
| 5.1. Pyrolyse – comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés .....               | 157 |
| 5.2. Oxydation – comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés.....               | 158 |
| 5.3. Analyses des principales voies réactionnelles.....                                      | 159 |
| 5.4. Voies d'amélioration du modèle de pyrolyse et d'oxydation du 5-méthylfurfural.....      | 164 |
| 6. Conclusion et comparaison avec les autres molécules modèles.....                          | 166 |

## **Conclusions et perspectives ..... 169**

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 1. Conclusions générales..... | 169 |
| 2. Perspectives.....          | 173 |

## **Annexes ..... 175**

## **Références bibliographiques ..... 227**



## Tableaux

|                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tableau 1 Comparaison entre les différentes technologies de réacteurs de gazéification.....                                                                                   | 5   |
| Tableau 2 Décomposition de l'anisole - synthèse des conditions opératoires décrites dans la littérature.....                                                                  | 23  |
| Tableau 3 Influence du temps de passage et de la température pour la formation des produits phénoliques d'après Mackie et al, 1989.....                                       | 25  |
| Tableau 4 Décomposition du guaiacol - synthèse des conditions opératoires décrites dans la littérature.....                                                                   | 31  |
| Tableau 5 Caractéristiques des chromatographes employés.....                                                                                                                  | 48  |
| Tableau 6 Programme d'analyse pour chacun des appareils GC.....                                                                                                               | 48  |
| Tableau 7 Produits identifiés au cours de la pyrolyse de l'anisole.....                                                                                                       | 57  |
| Tableau 8 Comparaison des produits quantifiés seulement en pyrolyse et en oxydation de l'anisole.....                                                                         | 71  |
| Tableau 9 Structure globale du modèle de l'anisole. ....                                                                                                                      | 73  |
| Tableau 10 Mécanisme primaire de l'anisole. ....                                                                                                                              | 75  |
| Tableau 11 Modifications apportées au mécanisme de l'éthylbenzène. ....                                                                                                       | 78  |
| Tableau 12 Conditions opératoires pour les expériences de Pecullan et al., 1997.....                                                                                          | 92  |
| Tableau 13 Produits quantifiés lors de la pyrolyse du guaiacol.....                                                                                                           | 98  |
| Tableau 14 Températures au maximum de fractions molaires ainsi que les fractions molaires correspondantes pour les produits lourds provenant de l'oxydation du guaiacol. .... | 110 |
| Tableau 15 Structures proposées pouvant correspondre au produit A ( $C_9H_8O$ , $m/z=132$ ). ....                                                                             | 114 |
| Tableau 16 Liste des produits typiques de l'oxydation du guaiacol. ....                                                                                                       | 117 |
| Tableau 17 Types de réactions incluses dans le mécanisme du guaiacol.....                                                                                                     | 120 |
| Tableau 18 Produits identifiés au cours de la pyrolyse du 5-MFU.....                                                                                                          | 136 |
| Tableau 19 Structures proposées pouvant correspondre au produit B.....                                                                                                        | 138 |
| Tableau 20 Produits identifiés au cours de l'oxydation du 5-MFU. ....                                                                                                         | 146 |
| Tableau 21 Liste des produits typiques de la décomposition du 5-MFU en pyrolyse et en oxydation. ....                                                                         | 154 |
| Tableau 22 Comparaison des quantités de naphthalène au maximum de formation pour les trois molécules étudiées.....                                                            | 168 |



# **Introduction : Valorisation de la biomasse dans le contexte énergétique**

## **1. Bref historique de la valorisation de la biomasse**

La forme d'énergie la plus ancienne utilisée par l'homme est sans doute le feu de bois. Déjà, les hommes préhistoriques ont appris à utiliser le bois pour se chauffer. De cette manière, l'énergie provenant de la biomasse (qui par définition est une matière organique d'origine végétale composée principalement de lignine, de cellulose et d'hémicellulose) venait de trouver ses premières applications.

Les premières expériences de pyrolyse ont été réalisées par Dean Clayton en 1699 et ont conduit à la formation des gaz de bois (RECORD, 2009). En 1792, William Murdoch, ingénieur et inventeur écossais, a utilisé les gaz générés par la décomposition du charbon fossile pour éclairer sa chambre. Depuis, le gaz de charbon a été utilisé pour l'éclairage, la cuisson et le chauffage pendant de nombreuses années (Neeft et al., 1999).

Industriellement, une première usine à gaz alimentée à la houille a été fondée en 1812 à Londres. Une unité de gazéification a été construite avec succès par Siemens en 1861. Dans les années 1900, les gazogènes ont été popularisés pour produire de l'énergie ou bien de l'électricité. Ces procédés ont été abandonnés après la deuxième guerre suite à l'apparition sur le marché des carburants liquides fossiles à prix très accessibles. Par la suite, pendant des décennies, la gazéification est devenue une « technologie oubliée ».

Un autre ancien exemple d'utilisation de la biomasse est la transformation des cultures végétales en éthanol. Par exemple, l'exploitation de la canne à sucre pour la production du bioéthanol a été déjà pratiquée vers l'an 6000 av. J.-C. (Demirbas, 2009). La fermentation naturelle des produits végétaux est connue depuis la préhistoire. Néanmoins, historiquement, l'éthanol a été principalement utilisé comme composé des boissons.

La première utilisation industrielle de l'éthanol végétal a eu lieu sur la scène automobile grâce au moteur à explosion de Nikolaus Otto à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. Le moteur à explosion a été conçu et adapté pour fonctionner à l'éthanol, un alcool obtenu par la synthèse chimique après gazéification de produits carbonés, en particulier des produits du bois.

A la même époque, Rudolf Diesel, inventeur du moteur à combustion interne portant son nom, conçoit un moteur prévu pour fonctionner à l'huile d'arachide. Ensuite, au milieu du XX<sup>e</sup> siècle, quand le pétrole devint abondant et bon marché, les industriels et les consommateurs se désintéressèrent des biocarburants.

Le retour vers toutes les sources de bioénergies a eu lieu après le choc pétrolier de 1973. Il faut savoir que depuis ce temps-là, la production de bioéthanol est devenue un enjeu stratégique en fort développement au Brésil et aux États-Unis (Ballerini, 2007).

## 2. Importance de la biomasse au XXIème siècle

De nos jours, la principale source d'énergie dans le monde est le pétrole. Le pétrole est utilisé dans différents secteurs comme par exemple les secteurs du transport, de l'industrie et de la pétrochimie.

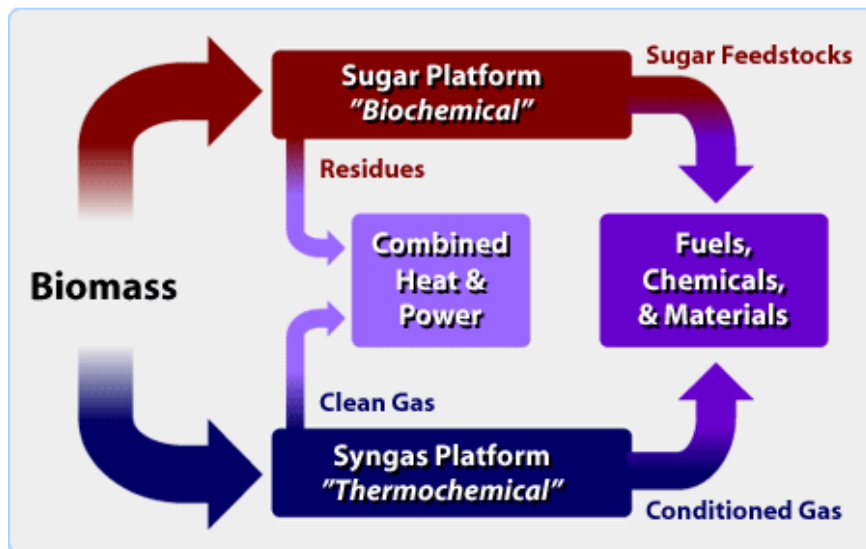
Néanmoins, la demande mondiale de pétrole ne cesse d'augmenter. Actuellement nous utilisons environ 84 millions de barils de pétrole par jour et cette quantité devrait augmenter à environ 116 millions de barils par jour en 2030 (Agence internationale de l'énergie, 2007).

Afin de réduire la dépendance au pétrole et d'atténuer les changements climatiques provoqués, de nouvelles alternatives sont nécessaires. Il est certain qu'il n'y a pas qu'une seule solution à ces problèmes. Il est indispensable de combiner différentes actions telles que : les changements de comportement humain, les changements dans la technologie des véhicules, le développement du transport en commun et surtout l'introduction de nouveaux combustibles et de technologies innovantes (Pickett, 2008).

Récemment, la société se tourne vers les nouvelles sources d'énergie renouvelable. Il est à noter que l'électricité et la chaleur peuvent être produites par une variété de ressources (telles que le vent, le soleil, l'eau, la biomasse), tandis que la biomasse est la ressource renouvelable de choix pour produire des carburants ou des produits chimiques. En effet, outre les carburants fossiles, la biomasse est la seule matière disponible sur la terre riche en carbone (Cherubini, 2010).

### 2.1. Concept de bioraffinerie

Une bioraffinerie, est une installation qui permettrait de produire des carburants, de l'électricité, et des produits chimiques à forte valeur ajoutée à partir de bio-ressources (Figure 1). Une bioraffinerie permettrait d'assurer à la fois une économie durable et une exploitation rentable des bio-ressources.



**Figure 1 : Bioraffinerie – le concept établi par le NREL (National Renewable Energy Laboratory, 2013).**

Le concept de bioraffinerie, avant d'être industrialisé, doit néanmoins passer par plusieurs étapes d'études en recherche et développement. Les facteurs tels que : l'économie, la politique, la collaboration entre les différents partenaires et l'état de l'opinion de la société doivent être également pris en compte avant le développement commercial de ce type d'installations industrielles.

Actuellement, les pays qui s'investissent le plus dans cette démarche sont les pays qui possèdent des ressources importantes en biomasse. Nous pouvons citer : les Etats-Unis, l'Allemagne, le Brésil, la France, le Canada, la Finlande.

De nos jours, il existe certains pilotes de bioraffinerie de démonstration. Par contre l'industrialisation de ce modèle de raffinerie n'est pas attendue avant une dizaine ou une vingtaine d'années (Demirbas, 2009).

## 2.2. Principales barrières de développement des bioraffineries

Les contraintes qui freinent une commercialisation de bioraffineries sont de différentes natures. Globalement nous pouvons diviser ces contraintes en contraintes techniques et non-techniques.

Une première contrainte non-technique est liée à l'approvisionnement en biomasse. Les difficultés sont principalement dues au coût de récolte, de transport, de séchage et de stockage.

Il existe aussi de nombreuses restrictions contre les plantations de monocultures sur de très vastes terrains agricoles. Ces obligations doivent être respectées pour ne pas trop impacter l'environnement (biodiversité, appauvrissement des sols, etc.). En conséquence, ceci oblige à planifier intelligemment les plantations pour les futures bioraffineries.

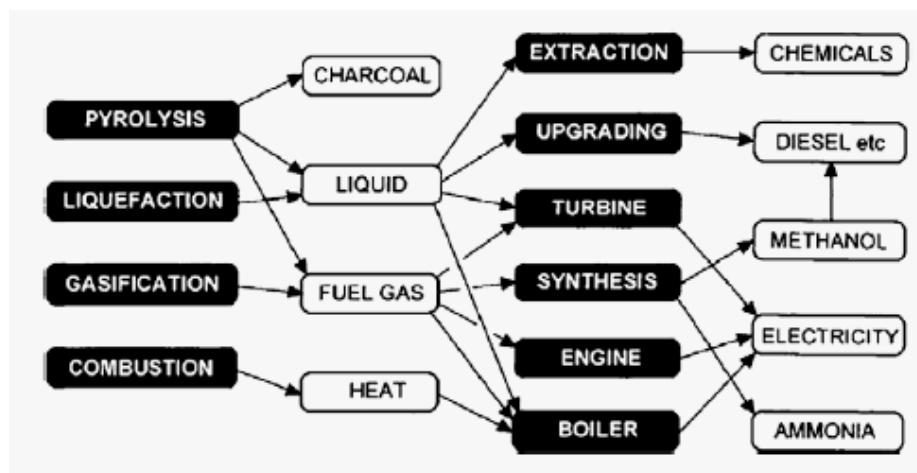
Une autre barrière non-technique très importante est une limitation « sociologique ». Dans certains pays, il existe un manque de sensibilisation de la population aux nouveaux projets d'usines respectueuses de l'environnement.

Les bioraffineries doivent également faire sauter des verrous techniques comme par exemple la diversité de la composition de la ressource en biomasse, un bon fractionnement des polymères de la biomasse avec peu de rejets ou bien la désoxygénation de la biomasse avec des catalyseurs peu toxiques et peu coûteux.

### 2.3. Plateforme thermochimique – optimisation du procédé de gazéification

Nous avons vu précédemment que la construction d'une bioraffinerie est un projet complexe. En se focalisant seulement sur la branche thermochimique, il y a quatre principaux procédés qui permettent de transformer la biomasse (Figure 2). La combustion (ou co-combustion) permet de libérer l'énergie stockée dans la biomasse sous forme de chaleur. La pyrolyse permet de la convertir en charbon, bio-huiles et gaz. Le procédé de liquéfaction transforme la biomasse principalement en bio-huiles. Pour finir, le procédé de gazéification a pour but de produire des gaz combustibles (Zhang et al., 2010).

Chacun des procédés cités ci-dessus présente une certaine complexité de mise en œuvre. Pour restreindre les études, dans la suite de ce travail, nous analyserons seulement le procédé de gazéification.



**Figure 2 : Procédés thermochimiques de conversion de la biomasse (Bridgwater et Peacocke, 2000).**

Les gaz de synthèse (mélange principalement de monoxyde de carbone et d'hydrogène, contenant des traces de méthane et d'hydrocarbures) obtenus par le procédé de gazéification ont une utilisation diversifiée dans l'industrie. Ils peuvent être employés comme gaz carburant dans un moteur à combustion interne ou une turbine pour produire de l'électricité et de la chaleur.

Les gaz de synthèse peuvent être aussi utilisés pour la synthèse de l'ammoniac, du méthanol et de carburants telles que le Diesel synthétique obtenu via la synthèse de Fischer-Tropsch.

Les principales technologies des réacteurs de gazéification sont les lits fixes à co- ou contre-courant, les lits fluidisés ou les lits entraînés. Elles sont comparées dans le Tableau 1. Leur sélection dépend principalement de la taille de l'unité de gazéification et de l'application désirée pour la valorisation des gaz.

**Tableau 1 Comparaison entre les différentes technologies de réacteurs de gazéification.**

| Type de réacteur    | Application                                                                     | Capacité de l'unité<br>(tonne de biomasse sèche/h) |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| <b>Co-courant</b>   | Electricité                                                                     | < 0,2                                              |
| <b>Lit fluidisé</b> | Electricité ; Gaz: CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> ;<br>Diesel Fischer-Tropsch | ~ 1 to 50                                          |
| <b>Lit entraîné</b> | Diesel Fischer-Tropsch ; Gaz de synthèse: H <sub>2</sub>                        | > 10 (?)                                           |

Intéressons-nous maintenant aux problèmes liés à la mise au point de la technologie de gazéification de la biomasse. Les problèmes à résoudre pour rendre une unité de gazéification performante sont de différentes natures. Nous pouvons lister :

- la difficulté d'alimentation d'un réacteur par une biomasse solide (problème d'agglomération et de contrôle du débit),
- l'agglomération des lits fluidisés (liée aux réactions physico-chimiques entre les cendres et le matériau de fluidisation),
- la corrosion des structures métalliques existant dans la zone de haute température,
- la pureté insuffisante des gaz de synthèse qui sont pollués par les goudrons et les composés alcalins (Ballerini, 2007).

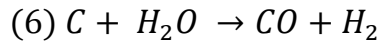
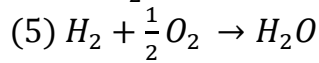
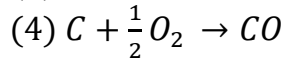
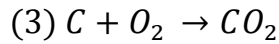
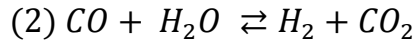
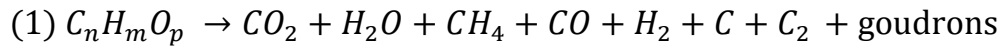
Il y a donc encore plusieurs aspects à améliorer pour arriver à un fonctionnement optimal d'une unité de gazéification. Néanmoins, le problème qui semble être très important et urgent à comprendre est la formation des goudrons qui polluent le gaz de synthèse et dont l'épuration impacte considérablement le fonctionnement de l'unité de gazéification.

### 3. Formation des goudrons dans les réacteurs de gazéification

La gazéification est une combinaison complexe de réactions de pyrolyse et d'oxydation en phase vapeur et en phase condensée (Milne et al., 1998). Cette combinaison de réactions permet de convertir des matières carbonées en gaz combustibles en présence partielle d'oxygène (l'apport d'oxygène est souvent de 35% par rapport à la combustion complète).

Une unité de gazéification est conçue pour une production maximale de gaz de synthèse. Le charbon de bois, les goudrons et les suies sont également obtenus lors de la gazéification et sont considérés comme indésirables.

On représente souvent la gazéification par des schémas réactionnels simplifiés, par exemple les réactions (1)-(7). Cette approche simplifiée permet de comprendre les principales réactions ayant lieu au cours de gazéification. Il est à noter que le carbone apporté par un composé organique (carbone solide) est désigné par une lettre C.



La première étape de gazéification de la biomasse est la pyrolyse du solide qui donne les produits gazeux (réaction (1)). Pendant cette étape, la biomasse est décomposée en chaleur, en goudrons, en eau et en gaz permanents (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, etc.)(Zhang et al., 2010). Il faut néanmoins remarquer que la réaction (1) est écrite de manière simplifiée ici et elle ne prend pas en compte la formation de centaines de goudrons différents.

Les produits de pyrolyse sont ensuite oxydés par l'oxygène, la vapeur d'eau ou le CO<sub>2</sub> (réactions (2)-(7)). Ces réactions produisent CO et H<sub>2</sub> et également de la chaleur (réactions (3)-(5)).

La réaction de water-gas shift contrôle souvent la composition en CO/H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O en sortie de réacteur. Les réactions impliquant l'oxygène sont beaucoup plus rapides que celles impliquant la vapeur d'eau. Les réactions de reformage à la vapeur d'eau sont en réalité négligeables en phase vapeur sans catalyseur (Dufour et al., 2009), c'est pourquoi elles ne sont pas présentées. La gazéification du charbon à la vapeur d'eau (réaction (6)) est environ trois fois plus rapide que celle au CO<sub>2</sub> (réaction (7)).

La Figure 3, proposée par Milne et Evans en 1987 (Evans et Milne, 1987; Milne et al., 1998), montre la nature des principaux produits obtenus au cours de la pyrolyse de la biomasse en fonction du régime réactionnel (réactions en phase gazeuse ou en phase solide). Sur cette figure, nous voyons également que la nature des produits de pyrolyse dépend fortement de la température et du temps de séjour dans le réacteur.

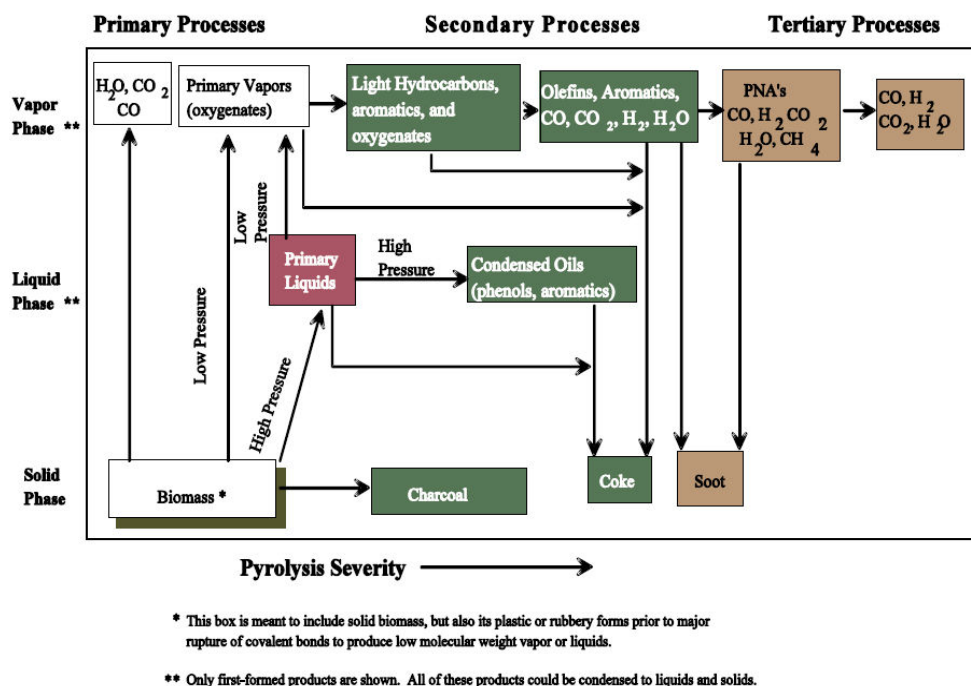
Il faut également savoir qu'indépendamment de la température et du temps de passage, la distribution des produits dans chacune de ces régions est aussi une fonction des variables du procédé telles que : le taux d'oxygène, le ratio de la vapeur d'eau par rapport à la quantité de biomasse et la pression.

Une grande partie de produits indésirables est appelée goudrons (en anglais : « tar »). Il n'existe pas dans la littérature une définition exacte des goudrons. Les goudrons représentent un mélange de centaines de composés condensables. Néanmoins, cette définition purement physique n'est pas suffisamment précise car elle englobe la quasi-totalité des processus présents sur la Figure 3.

Evans et Milne, 1987a, 1987b ont défini les goudrons primaires, produits formés à basse température et à court temps de passage ; les goudrons secondaires, produits formés à température modérée et à moyen temps de passage et enfin les goudrons tertiaires, produits formés à haute température avec un temps de passage suffisamment long.

D'après Devi, 2003, les goudrons sont un mélange complexe d'hydrocarbures condensables, contenant de un à cinq noyaux aromatiques ainsi que d'autres composés oxygénés et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques, notamment les HAP.

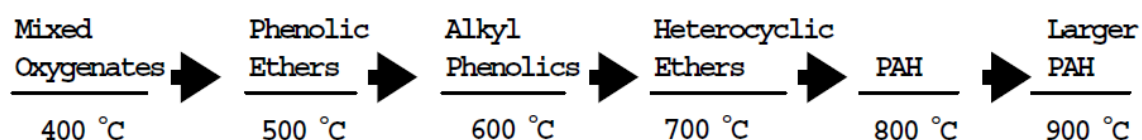
En 1998 à Bruxelles, une autre définition a été proposée au cours d'une rencontre sur l'analyse des goudrons provenant de la biomasse. Lors de cette rencontre, des chercheurs ont défini les goudrons étant tous les contaminants organiques qui ont une masse molaire supérieure au benzène ( $M = 78,11 \text{ g/mol}$ ) (Neeft et al., 1999). Toutefois, l'utilisation de cette définition n'est pas suffisante pour caractériser les goudrons et permettre un développement d'une unité moderne de gazéification. Ceci est dû au manque de distinction entre les groupes de produits qui apparaissent en fonction des différents régimes de réaction (Milne et al., 1998). Nous préférons la classification de Milne et al., plus phénoménologique, pour la classification des goudrons (Figure 3).



**Figure 3 : Mécanisme de la pyrolyse de la biomasse : maturation des goudrons en fonction de la sévérité (température et temps de séjour) (Evans et Milne, 1987; Milne et al., 1998).**

### 3.1. Composition et maturation des goudrons

La composition et la formation des trois familles de goudrons (primaires, secondaires et tertiaires) ont été beaucoup étudiées. En 1988, Elliott, a montré l'évolution des produits, par classe, en fonction de la température, depuis les composés très oxygénés vers les composés phénoliques (goudrons secondaires) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (goudrons tertiaires) (Figure 4).



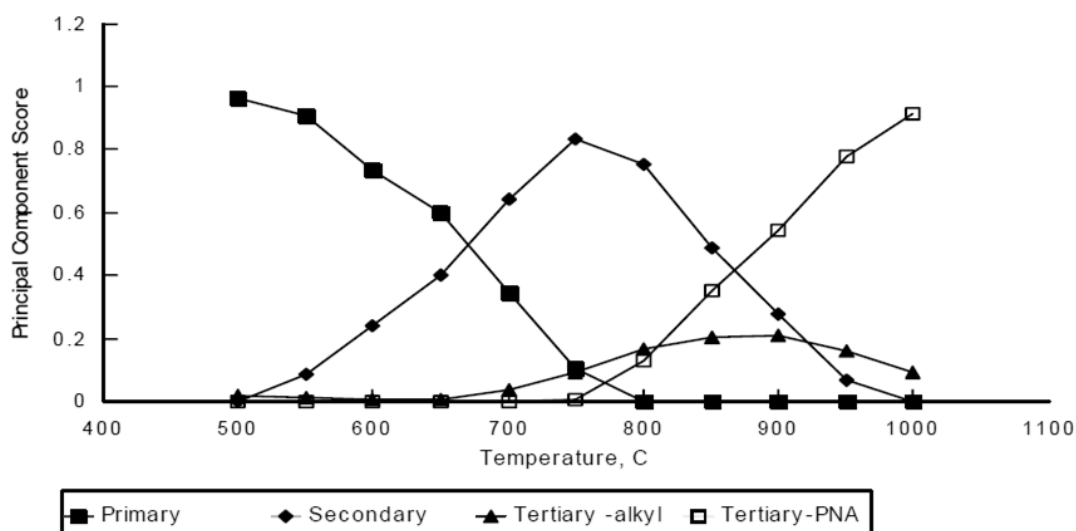
**Figure 4 : Maturation des goudrons d'après (Elliott, 1988).**

Suite à une analyse des goudrons par spectrométrie de masse avec jet moléculaire (MBMS), Milne et Evans proposent une classification plus fine des goudrons selon trois groupes, dont le troisième groupe est divisé en deux sous-groupes :

- Les produits primaires : les dérivés de la cellulose (levoglucosane, hydroxyacétaldéhyde, furfurals), de l'hémicellulose et de la lignine (méthoxyphénols),
- Les produits secondaires : les composés phénoliques et les oléfines,
- Produits tertiaires – alkyles : dérivés méthyliques d'aromatiques (toluène, indène, méthyl-acénaphtylène, méthylnaphtalène,)
- Produits tertiaires – non alkylés : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), benzène, indène, naphtalène, acénaphtylène, anthracène, phénanthrène, pyrène (Dufour et al., 2007), (Milne et al., 1998).

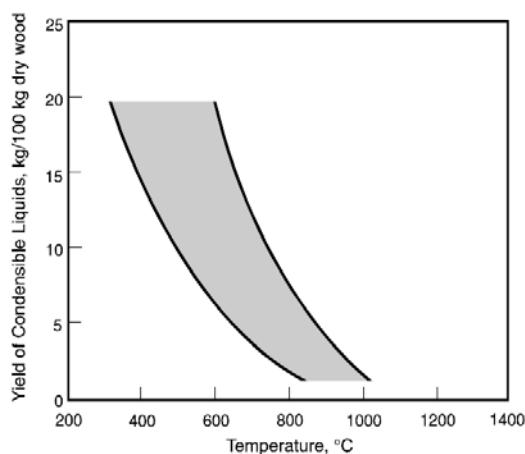
Les produits cités auparavant ont été également représentés en fonction de la température à laquelle ils apparaissent (Figure 5). Nous pouvons remarquer que la diminution des goudrons primaires est simultanée à l'apparition des goudrons secondaires. Un comportement similaire est observé pour les goudrons secondaires et tertiaires.

Nous voyons également qu'à partir de 1073K (800°C) les produits primaires sont complètement consommés, les produits secondaires sont en forte décroissance et la proportion des hydrocarbures polycycliques aromatiques (goudrons tertiaires) augmente quasi linéairement. Cette représentation confirme bien la maturation et la transformation des goudrons pendant la réaction de pyrolyse.



**Figure 5 : Distribution des quatre grandes classes de goudrons en fonction de la température pour un temps de passage de 0,3 s (Evans et Milne, 1997).**

Une approche concernant la variation de la quantité de goudrons en fonction de la température a été publiée par Baker et al., 1988. Selon la Figure 6, nous remarquons que le rendement massique en goudrons est beaucoup plus important à basse qu'à haute température.



**Figure 6 : Rendement des goudrons en fonction de la température maximale d'exposition (Baker et al., 1988).**

En conclusion, dans les paragraphes précédents, nous avons vu comment se déroule le processus de la gazéification, quels sont les principaux produits formés et quelles sont les barrières qui limitent la performance d'une unité de gazéification.

Un problème majeur est de mieux comprendre comment les HAP sont formés durant la gazéification (ou la combustion) de la biomasse.

Pour mieux comprendre les dangers dus à la formation excessive des goudrons secondaires et tertiaires, nous allons expliquer brièvement les problèmes causés par leur apparition.

### 3.2. Problèmes liés à la formation des goudrons et les principales méthodes d'épuration

La formation des goudrons dans les réacteurs de gazéification a un impact important sur toute l'installation. Les problèmes rencontrés sont les suivants :

- Condensation des goudrons provoquant l'encrassement ou le bouchage dans les équipements (Figure 7 a, b, c).

Par exemple :

- Sur les surfaces « froides » (à partir de 350°C) de l'installation, en aval du réacteur de gazéification,
- Dans les chaudières/brûleurs à gaz provoquant la formation de suie et l'encrassement des échangeurs de chaleurs (exemple de l'installation à Grève-in-Chianti (Hermann et Harrie, 2005)),
- Dans les moteurs à gaz et dans les turbines.
- Formation d'aérosols et polymérisation des goudrons conduisant à la formation de structures plus complexes (Devi, 2003), par exemple dans les moteurs à gaz et dans les turbines.
- Contamination des solvants de lavage (par exemple de l'eau et le bio-huile végétale à Güssing (Hermann et Harrie, 2005)) (Figure 7 c).
- Désactivation des catalyseurs notamment par dépôt de coke à la surface des catalyseurs (Corella et al., 2006).



**Figure 7 : Problèmes provoqués par les goudrons : (a) - dépôt de naphtalène dans un moteur à gaz (Herdin et al., 2004) ; (b) - dépôt de suies dans le moteur ; (c) - encrassement de la tuyauterie ; (d) - contamination de l'eau de lavage.**

Ces problèmes réduisent le rendement énergétique et la disponibilité des installations de gazéification.

De nos jours, il existe plusieurs méthodes de réduction des goudrons pour rendre les procédés plus performants. En général, deux voies principales sont employées, la conversion des goudrons en gaz ou bien leur lavage. D'un point de vue économique, la conversion semble être beaucoup plus intéressante car l'énergie emmagasinée dans les molécules peut ensuite être valorisée (Neeft et al., 1999; Siedlecki et al., 2011).

Les trois principales méthodes chimiques de conversion des goudrons sont :

- le craquage catalytique,
- le craquage thermique,
- l'emploi des réacteurs plasma (coûteux en électricité).

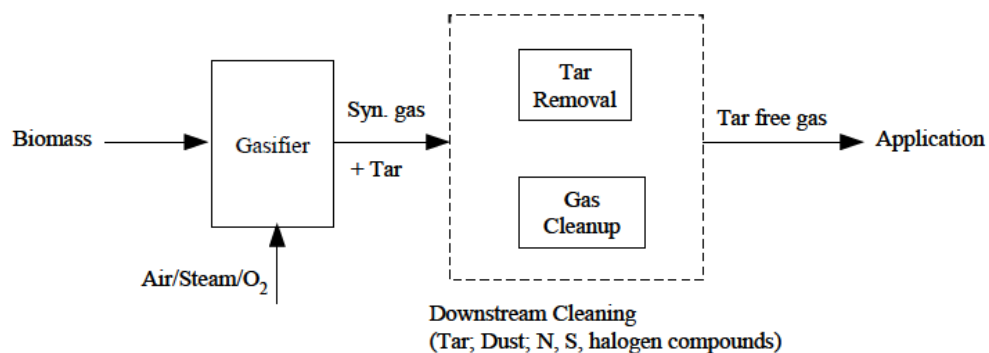
Les techniques de séparation physique des goudrons sont :

- les laveurs,
- les filtres ou électrofiltres pour les goudrons sous forme d'aérosols,
- les filtres à charbon, filtres de sciure de bois, filtres à sable.

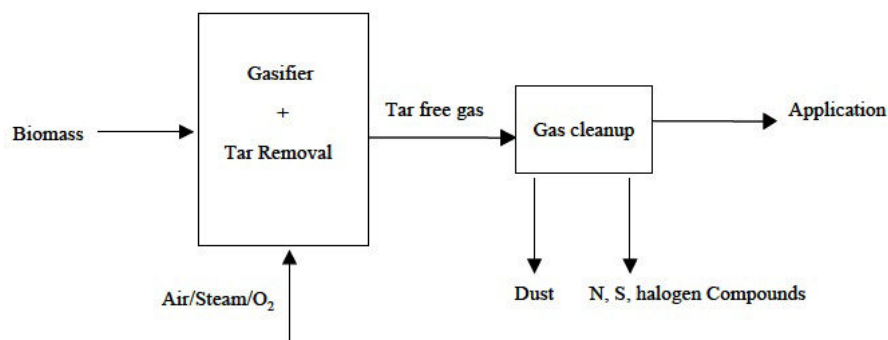
Il existe aussi des méthodes pour diminuer ou éliminer les goudrons au sein du même réacteur. Un exemple de technique de conversion de goudrons dans le réacteur est par exemple l'utilisation de catalyseur comme matériau de fluidisation dans un lit fluidisé (Virginie et al., 2012) ou bien de placer des monolithes ou des filtres catalytiques dans le freeboard du lit fluidisé (zone au-dessus du lit de sable). Cao et al., 2006, ont ajouté une injection d'air secondaire au niveau du freeboard d'un lit fluidisé pour réduire au sein du réacteur la formation des goudrons par étagement de leur oxydation. A l'échelle du laboratoire, ceci a permis de produire les gaz sans goudron et avec un pouvoir calorifique important.

En conséquence, Devi, 2003, a proposé de diviser les techniques grâce auxquelles les goudrons seront éliminés au sein ou bien en dehors du réacteur de gazéification. Sur la Figure 8, nous présentons les schémas des procédés décrivant les deux techniques relevées par Devi.

a



b



**Figure 8 : Techniques d'élimination des goudrons : a) en aval du réacteur de gazéification b) au sein du réacteur (Devi, 2003).**

En conclusion, les méthodes citées ci-dessus font principalement partie des techniques d'élimination des goudrons à l'extérieur du réacteur. Les techniques qui permettent de diminuer la quantité des goudrons au-sein du réacteur sont encore très peu étudiées. Pour l'instant, elles prennent principalement en compte le design et les conditions opératoires.

## 4. Objectifs de l'étude

Dans le paragraphe précédent nous avons pu voir quels sont l'impact et la gravité de la présence des goudrons dans les unités de gazéification.

Malgré les nombreux travaux sur la conversion des goudrons, il y a encore très peu de travaux sur la compréhension de leur formation, notamment dans un lit fluidisé. L'objectif de cette thèse est donc de préciser les mécanismes cinétiques de formation des goudrons à partir des composés primaires de la pyrolyse, notamment dans le cas d'un lit fluidisé de gazéification sous air. Ces connaissances seront utilisées pour optimiser le design d'un lit fluidisé afin de réduire la quantité de goudrons au sein du réacteur.

Cette thèse est liée au projet ANR GAMECO (coordinateur EDF) dont l'objectif est d'améliorer la gazéification en lit fluidisé dense sous air pour la cogénération. L'objectif de ce projet est notamment de développer un modèle de lit fluidisé associant des données cinétiques détaillées et des données hydrodynamiques.

Mais ce travail a des implications plus larges : les données cinétiques obtenues seront également utiles pour comprendre la formation des goudrons dans les autres réacteurs de gazéification et de combustion. En effet, comme pour les goudrons de gazéification, la formation des HAP émis dans les appareils de combustion du bois ne sont pas encore bien compris.

Cette thèse porte sur la conversion de molécules modèles des goudrons primaires en conditions de pyrolyse et oxydantes. Elle représente une deuxième étape au laboratoire après les thèses de Hiblot, 2010 et Dufour, 2007 qui ont portées sur la conversion des gaz permanents (notamment  $\text{CH}_4$ ) et des goudrons tertiaires. Une troisième étape sera d'étendre le modèle à d'autres molécules modèles et de le tester sur des gaz réels.

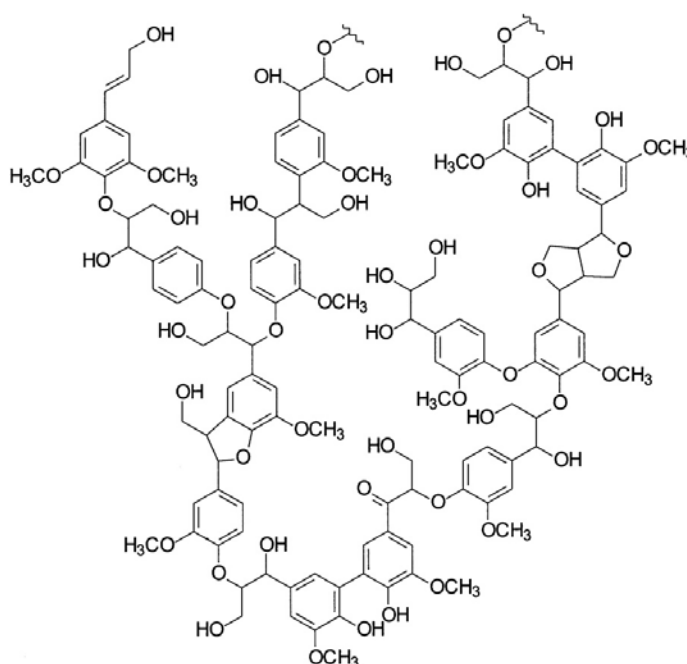
### 4.1. Goudrons modèles

Comme indiqué précédemment, les goudrons sont un mélange de centaines de composés obtenus lors de la gazéification de la biomasse. Pour bien comprendre leur formation, il est très important de savoir quelles familles de goudrons sont produites par quel type du tissu végétal. Dans le cas de biomasse, il s'agit principalement de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose.

Ainsi, pour étudier l'évolution et l'abondance des goudrons provenant de deux principaux tissus végétaux, notamment de la lignine et de la cellulose, nous avons choisi de travailler avec les composés modèles représentant chacune de ces deux familles.

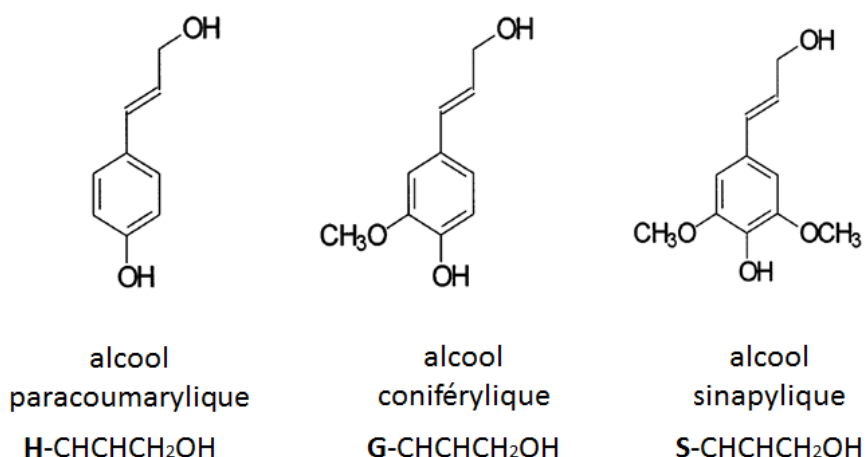
## 4.2. Goudrons primaires de la lignine

La lignine, composant majeur des structures végétales, est un polymère formé de noyaux aromatiques liés entre eux par de courtes chaînes aliphatiques (Figure 9) (R. J Evans et Milne, 1987a).



**Figure 9 : Un exemple d'une structure partielle de lignine (Streitwieser et Heathcock, 1981).**

La structure de la lignine est basée sur trois différents motifs : l'alcool paracoumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure 10). L'abondance de ces trois structures, appelées également unité hydroxyphényle (H), unité guaiacyle (G) et unité syringyle (S) dépend du type de biomasse et de ses conditions de croissance. Par exemple, la lignine dans les herbes est constituée des unités H, G et S. Celle du bois tendre essentiellement des unités G et celle du bois dur des unités G et S (Dorrestijn et al., 2000).

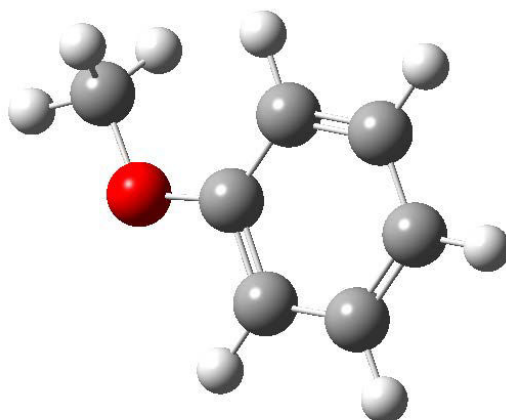


**Figure 10 : Les trois motifs composant la lignine.**

En tenant compte de la structure de la lignine, nous pouvons supposer qu'au cours de sa décomposition thermique, nous allons dans un premier temps favoriser la formation des composés ayant le squelette des unités hydroxyphényle, guaïacyle ou syringyle.

Les études sur la pyrolyse de la lignine ont confirmé ceci et ont montré que la lignine se décompose principalement en guaïacol et ses dérivées (par exemple : 4-méthylguaïacol, vanilline, eugénol) ; en syringol et ses dérivées (par exemple : 4-méthylsyringol, syringaldéhyde, acétosyringone) ; en alkylphénols (par exemple : phénol, o-crésol, p-crésol, m-crésol, 4-éthylphénol) et en catéchols (par exemple : pyrocatechol, 3-methoxycatechol)(de Wild et al., 2012; Dorrestijn et al., 2000; Faix et al., 1990a, 1990b; Hosoya et al., 2008; Hu et al., 2013; Nowakowski et al., 2010).

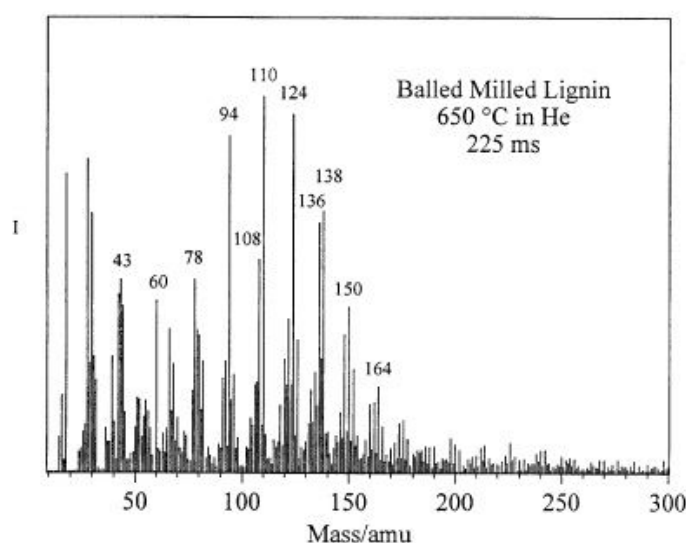
La première molécule que nous avons choisi d'étudier est l'anisole. Elle est composée d'un noyau aromatique portant un groupement méthoxy (Figure 11).



**Figure 11 : Structure de l'anisole.**

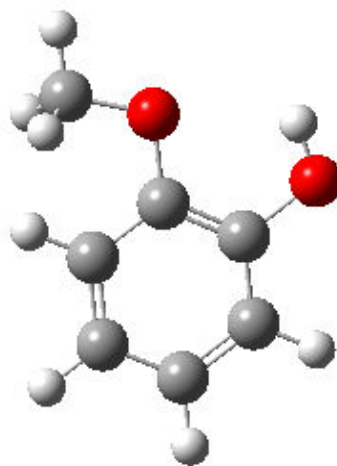
La formation de cette molécule n'a pas souvent été observée dans la littérature mais elle représente la molécule aromatique avec un groupement méthoxy la plus simple pour comprendre la conversion de cette fonction méthoxy. Sa formation a été observée par Friderichsen et al., 2001 qui ont réalisé la pyrolyse de la lignine à 923K. Au cours de leurs expériences, la décomposition des vapeurs de lignine a conduit à la formation de plusieurs espèces dont l'anisole (pic  $m/z=108$  sur la Figure 12).

L'anisole nous permettra d'avoir une première compréhension des réactions de conversion des méthoxy-aromatiques en goudrons secondaires et tertiaires. En plus, elle nous servira à établir un premier modèle cinétique qui servira ensuite de base pour le développement du modèle de pyrolyse et d'oxydation d'autres molécules modèles.



**Figure 12 : Spectre de masse de la pyrolyse de la lignine (à 923K) montrant la formation de l'anisole,  $m/z=108$  (Friderichsen et al., 2001).**

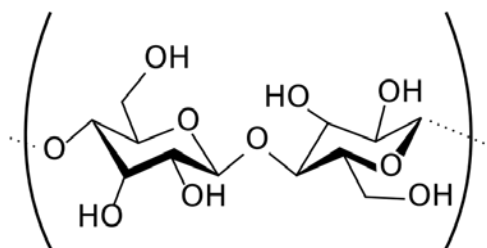
Nous remarquons également que l'unité guaiacyle fait partie de la composition de la plupart des espèces végétales. En conséquence, pour que l'étude sur les goudrons soit significative pour un grand nombre de biomasses utilisées en gazéification, nous avons choisi d'étudier le guaiacol. Le guaiacol est une molécule ayant la même structure que l'anisole avec en plus un groupement hydroxy en position ortho par rapport au groupement méthoxy de l'anisole (Figure 13). C'est la molécule la plus souvent choisie comme composé modèle des goudrons primaires de lignine (Elliott et Hart, 2009; Olcese et al., 2013).



**Figure 13 : Structure du guaiacol.**

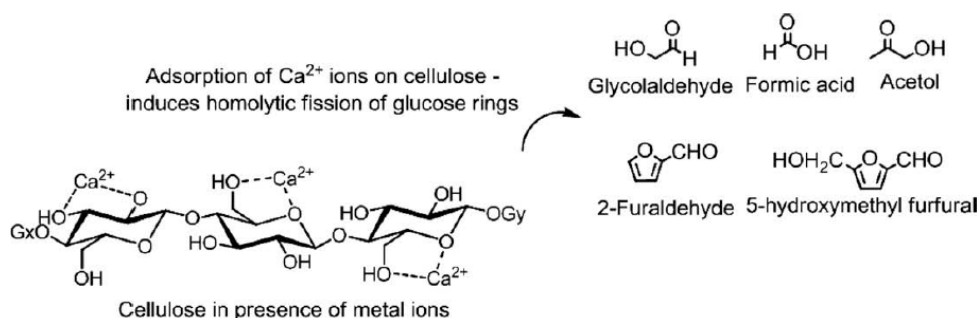
#### 4.3. Goudrons primaires de la cellulose

La cellulose est le composant majeur des tissus végétaux (~45% massique). Dans les plantes, elle se présente sous la forme de microfibrilles. Une microfibrille est considérée comme une entité cristalline singulière, longue et fine, qui maintient la rigidité des parois cellulaires dans les plantes (Nishiyama, 2009). La structure moléculaire de la cellulose est composée de plusieurs unités de D-anhydroglucopyranose qui sont reliées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4), conduisant à des polymères linéaires (Figure 14) (Kroon-Batenburg et Kroon, 1997).



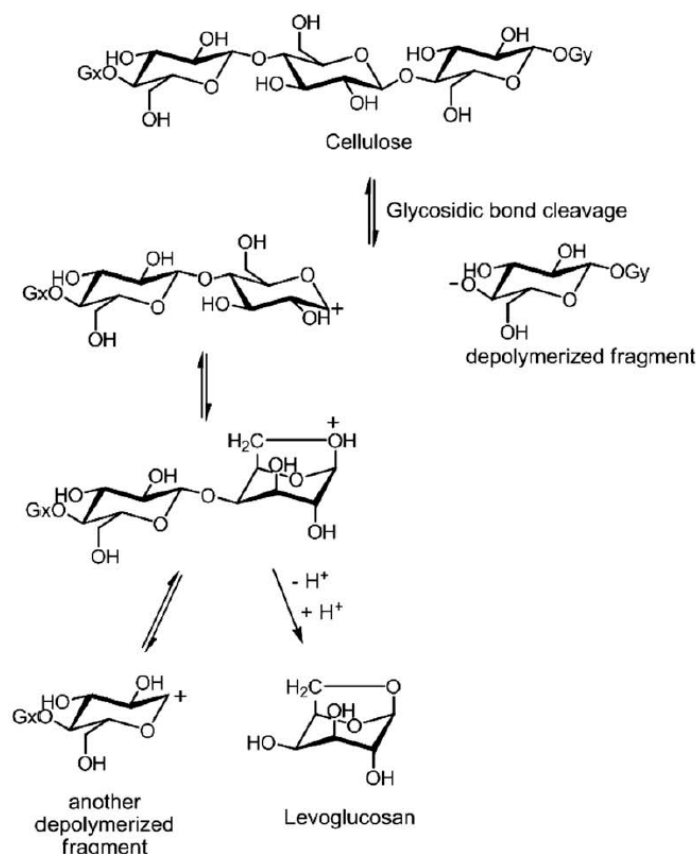
**Figure 14 : Structure de la cellulose (Wikipedia, 2013).**

Les recherches sur la décomposition thermique de la cellulose ont été menées depuis plusieurs décennies. Plusieurs mécanismes de sa décomposition ont déjà été proposés (Lin et al., 2009; Luo et al., 2004; Shen et Gu, 2009). Globalement, la dégradation de la cellulose dépend fortement de sa structure (Broido et al., 1973; U.-J. Kim et al., 2010) et du contenu en minéraux présent dans les tissus végétaux (Patwardhan et al., 2010; Piskorz et al., 1989).



**Figure 15: Décomposition primaire de la cellulose en présence d'ions minéraux (Patwardhan et al., 2010; Ponder et al., 1992; Yang et al., 2007).**

Nous pouvons voir qu'en présence de minéraux, la pyrolyse de la cellulose se fait par une coupure homolytique des anneaux de glucose pour ensuite former des composés primaires tels que : le glycolaldéhyde, l'acide formique, l'acétol, le furfural, l'hydroxyméthylfurfural (Figure 15).



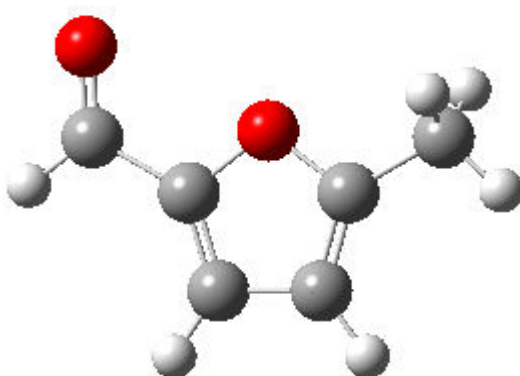
**Figure 16: Décomposition primaire de la cellulose en absence d'ions minéraux (Patwardhan et al., 2010; Ponder et al., 1992; Yang et al., 2007).**

En absence de minéraux, la décomposition de la cellulose est très différente. Elle consiste en la rupture des liaisons glycosidiques, ce qui conduit à la dépolymérisation de la cellulose. Un des produits majeurs qui se forme selon cette voie réactionnelle est le levoglucosane (Figure 16). Ceci a été confirmé par la pyrolyse du coton qui est composé principalement de cellulose pure.

La pyrolyse du coton, faite par Shafizadeh et al. a montré que le rendement en levoglucosane était élevé et valait environ 58% (Shafizadeh et al., 1979).

Dans le cadre de cette étude, la molécule modèle qui nous servira pour étudier la formation des goudrons de la cellulose est le 5-méthylfurfural (Figure 17). D'après les différentes sources bibliographiques, cette molécule est formée à partir de la décomposition de l'hydroxyméthylfurfural (Shin et al., 2001) ou du levoglucosane (Kawamoto et al., 2003; Shafizadeh et Lai, 1972).

Sa présence a été aussi détectée dans le cadre de plusieurs études concernant la pyrolyse du bois (Aguado et al., 2000; Branca et al., 2003; Milne et al., 1997) ce qui justifie bien le choix de ce composé comme un goudron modèle de la pyrolyse de la cellulose.



**Figure 17 : Structure du 5-méthylfurfural.**

Pour conclure, ce mémoire de thèse va être composé de cinq chapitres. Dans le premier chapitre on va résumer les études sur les molécules modèles décrites auparavant dans la littérature scientifique. Le deuxième chapitre porte sur la description de la méthode expérimentale utilisée au cours de ce travail. Ensuite, les chapitres 2 à 5, vont porter sur les résultats obtenus sur chacune des molécules modèles étudiées. Ces chapitres vont être composés de deux parties. La première partie va consister en la description de l'étude expérimentale de la décomposition thermique des goudrons modèles pour caractériser les principaux produits de leur décomposition en fonction de la température. La conversion des molécules modèles sera étudiée en absence (pyrolyse) et en présence d'oxygène (combustion). La deuxième partie va porter sur le développement d'un modèle cinétique pour chacune des molécules modèles, validé grâce aux résultats expérimentaux obtenus dans la première partie. Les conclusions générales et les perspectives viennent clore ce rapport de thèse.



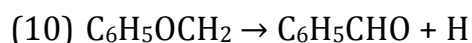
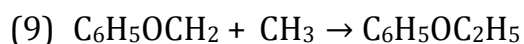
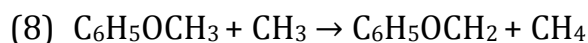
# Chapitre 1 : Etude bibliographique des réactions de décomposition des molécules modèles formées au cours de la gazéification

## 1. Analyse bibliographique de la décomposition de goudrons primaires de la lignine

### 1.1. Anisole – approche expérimentale et mécanistique

Des études sur la décomposition thermique de l'anisole ont été menées depuis les années 1960. La synthèse de tous les travaux décrits dans la littérature est présentée dans le Tableau 2. Les premiers essais ont été effectués par Mulcahy et al., 1967, qui ont travaillé sur la cinétique de la réaction entre le radical méthyle ( $\text{CH}_3$ ) et la molécule d'anisole. Les expériences (Tableau 2) effectuées ont permis de déterminer le chemin réactionnel de l'anisole et la formation des principaux produits de cette réaction. Les produits majeurs formés dans ses conditions sont le méthane et le benzaldéhyde. Ces auteurs ont noté aussi la présence de produits mineurs tels que : l'ethoxybenzène, les o-, m-, p-méthylanisoles, le monoxyde de carbone, le toluène, l'acétaldéhyde et le 2-méthylpropan-2-ol.

Cette étude montre que la réaction d'initiation se fait principalement par une attaque du radical méthyle sur l'hydrogène du groupe méthoxy (réaction(8)). Ils constatent que cette réaction est environ douze fois plus rapide en comparaison avec l'attaque sur les atomes d'hydrogène du noyau benzénique. Ensuite, la formation d'ethoxybenzène peut être expliquée par la réaction de terminaison (9). Ils ont également proposé une voie de formation du benzaldéhyde (uniquement pour une concentration importante en radicaux méthyles ou bien à haute température) par une décomposition unimoléculaire du radical  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$  en benzaldéhyde et atome d'hydrogène (réaction (10)).



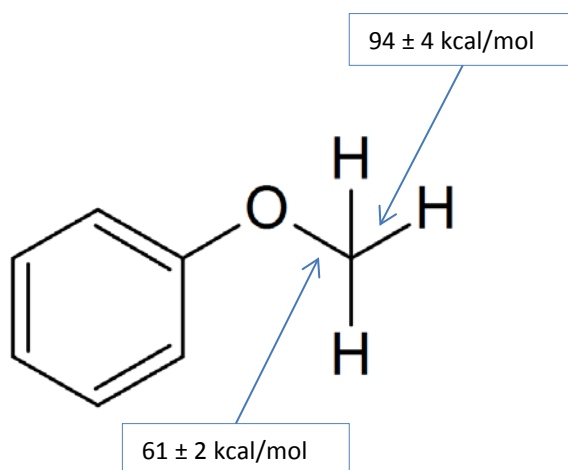
Ils suggèrent aussi que la voie principale de la formation du monoxyde de carbone est une seconde attaque du radical méthyle sur le benzaldéhyde.

L'article de Mulcahy et al., 1967 nous donne aussi les constantes cinétiques suivantes pour les réactions (8) et (10) :

$$k_{08} = (6,26 \pm 3,75) 10^{11} \exp((-10500 \pm 800)/RT) \text{ cm}^3/\text{mol}.\text{sec},$$

$$k_{10} = 31,6 * 10^{11} \exp((-21000)/RT) \text{ sec}^{-1}.$$

La pyrolyse de l'anisole pur a été étudiée pour la première fois par Schlosberg et al., 1983 dans les années 80 à une température de 723K (Tableau 2). Toutes les expériences ont été effectuées sous atmosphère d'hélium à 758 Torr. Les produits majeurs de la pyrolyse sont le méthane et le monoxyde de carbone. Les produits mineurs sont l'hydrogène, l'eau, le phénol, le benzaldéhyde, l'alcool benzylique, le toluène, le benzène et le biphényle. Cette étude présente aussi les voies réactionnelles de conversion de l'anisole regroupées en trois familles de réactions : les réactions d'amorçage, de propagation et de terminaison.



**Figure 18 : Energies de liaisons dans la molécule d'anisole (Schlosberg et al., 1983).**

La réaction qui se produit dans un premier temps est un amorçage (réaction (11)) par la coupure de la liaison la plus faible dans la molécule qui est la liaison  $\phi\text{O-CH}_3$  avec une énergie de liaison de  $61 \pm 2 \text{ kcal/mol}$  (Figure 18).

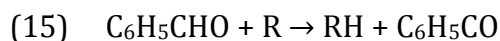
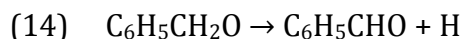
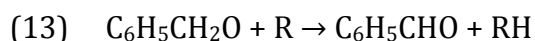


**Tableau 2 Décomposition de l'anisole - synthèse des conditions opératoires décrites dans la littérature.**

| Référence                  | Type d'étude        | Type du réacteur            | Conditions opératoires                           | Modélisation cinétique   |
|----------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------|
| Mulcahy et al. (1967)      | pyrolyse            | réacteur pison              | T : 453 -539K<br>P : 10 - 30 Torr                | -                        |
| Schlosberg et al. (1983)   | pyrolyse            | réacteur fermé              | T : 723K<br>t <sub>s</sub> :2min<br>P : 758 Torr | -                        |
| Lin et Lin (1986)          | pyrolyse            | tube à ondes de choc        | T : 1000 - 1580K<br>P : 304 - 684 Torr           | -                        |
| Mackie et al. (1989)       | pyrolyse            | réacteur parfaitement agité | T : 850 - 1000K<br>P : 12 – 91 Torr              | -                        |
| Arends et al. (1993)       | pyrolyse            | réacteur piston             | T : 793 - 1020K<br>P : 760 Torr                  | 37 réactions, 23 espèces |
| Pecullan et al. (1997)     | pyrolyse, oxydation | réacteur piston             | T : 999 - 1003K<br>P : 760 Torr                  | 66 réactions, 31 espèces |
| Platonov et al. (2001)     | pyrolyse            | réacteur piston             | T : 1023 - 1173K<br>P : ns                       | -                        |
| Friderichsen et al. (2001) | pyrolyse            | 2 réacteurs piston          | T : 873 - 1373K<br>P : 760 Torr                  | -                        |
| Scheer et al. (2010)       | pyrolyse            | réacteur piston             | T : 293-1573K<br>P : ns                          | 8 réactions              |

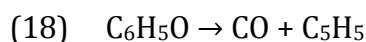
ns - non spécifié dans l'article

De nombreuses réactions de propagation ont été également proposées, notamment la formation du benzaldéhyde (réactions (13), (14)), du benzène (réaction (17)) et du monoxyde de carbone (réaction (16)).

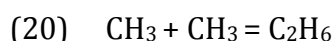
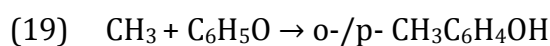


Cependant, l'article du Schlosberg et al., 1983 présente seulement une étude qualitative des réactions, sans aucune donnée cinétique qui permettrait d'estimer l'importance des flux réactionnels pour chacune des réactions.

Une première étude sur la décomposition de l'anisole à plus haute température (1000 - 1580 K) a été effectuée par Lin et Lin, 1986. Les expériences, conduites en tube à onde de choc (Tableau 2), avaient pour objectif de comprendre la décomposition primaire de l'anisole ainsi que les réactions secondaires de la décomposition du radical phénoxy ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ ). Grâce aux profils de fraction molaire du monoxyde de carbone, la réaction de décomposition du radical phénoxy en CO et  $\text{C}_5\text{H}_5$  (réactions (18)) a été proposée comme la principale voie de la formation du CO.



Le bilan de matière a été effectué. La comparaison entre l'entrée et la sortie du système a montré qu'en prenant en compte cette seule voie de décomposition de l'anisole menant à CO, la valeur du bilan n'atteignait pas 100%. Ceci a permis d'ajouter une réaction supplémentaire qui consommerait les radicaux phénoxy en formant les crésols (réaction(19)).



La modélisation du profil de CO (réactions (11), (18)-(20)) avec une étude de sensibilité sur l'importance des réactions (18) et (19) a permis de valider les paramètres cinétiques et de proposer les constantes cinétiques suivantes :

$$k_{11} = (1,2 \pm 0.3) 10^{16} \exp(-65770/RT) \text{ s}^{-1};$$

$$k_{18} = (2,78 \pm 1.2) 10^{11} \exp((-43913 \pm 894)/RT) \text{ s}^{-1};$$

$$k_{19} = (5,5 \pm 2) 10^{11} \text{ cm}^3/\text{mol.s.}$$

La pyrolyse de l'anisole en fonction du temps de passage et de la température a fait l'objet de l'étude de Mackie et al., 1989. Comme dans les articles précédents, il a été confirmé que la première étape de la décomposition de l'anisole se fait par la réaction (11). Il a été démontré également que la constante de vitesse pour la réaction (11) obéit à une cinétique du premier ordre avec  $k_{11} = (2.9 \pm 1.0) 10^{15} \exp(-64000 \pm 600/RT) \text{ s}^{-1}$ . Cette constante représente bien les résultats expérimentaux jusqu'à 70% de conversion en anisole. L'énergie d'activation mesurée par Mackie et al., 1989 de  $64.0 \pm 0.6 \text{ kcal/mol}$  est en bon accord avec celle estimée par Lin et Lin, 1986, néanmoins le facteur préexponentiel (A) est trois fois plus faible.

**Tableau 3 Influence du temps de passage et de la température pour la formation des produits phénoliques d'après Mackie et al., 1989.**

| Temps de passage (s) |                                           | Sélectivité       |
|----------------------|-------------------------------------------|-------------------|
| 0,14                 | basse température<br>(850-950K)           | crésols > phénols |
|                      | haute température<br>(au-dessus de 950K)  | phénols > crésols |
| 0,95                 | toute plage de température<br>(850-1000K) | phénols > crésols |

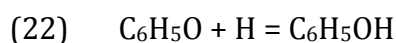
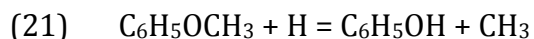
La comparaison entre les quantités de produits pour les deux temps de passage ( $\tau=0,14 \text{ s}$  et  $\tau=0,95 \text{ s}$ ) a permis aussi de remarquer que le temps de passage a une influence sur la quantité des espèces dosées. De manière générale, il a été montré, que l'augmentation du temps de passage favorise l'augmentation des fractions molaires pour tous les composés détectés et peut avoir une influence sur la sélectivité des produits phénoliques (Tableau 3).

Mackie et al., 1989 précisent aussi que la sélectivité en phénol et crésol produits varie non seulement en fonction du temps de passage mais également en fonction de la température (voir Tableau 3).

Il a été aussi montré que pour un temps de passage de 0,14s, l'anisole commence à se décomposer à 860K. Dans cette condition, les produits étaient principalement : les crésols, le phénol, le méthane, le monoxyde de carbone et l'éthane.

A haute température (au-dessus de 930K), les produits formés étaient les suivants : le benzène, le méthylcyclopentadiène, le benzaldéhyde, le toluène, le benzofurane, le dibenzofurane et le naphthalène. Des traces d'éthylbenzène, d'éthylphénols et de xylènes ont été également détectées. Le cyclopentadiène et l'éthoxybenzène n'ont pas été détectés. Le bilan en oxygène fait à 930K a montré que 60% de l'oxygène présent dans l'anisole sont retrouvés dans les crésols et le phénol et que seulement 20% ont été transformés en CO.

En 1993, Arends et al., 1993 présentent des résultats expérimentaux complétés par un modèle numérique. Ce travail présente une étude expérimentale de la pyrolyse d'un mélange fluorotoluène-anisole (excès en fluorotoluène d'un facteur 85) entre 793-1020K. La constante  $k_{14}$ , déterminée à l'aide de cette étude est en très bon accord avec celle proposée par Mackie et al., 1989 et elle vaut  $10^{15(\pm 0,2)} \exp((-63,6 \pm 0,7)/RT) \text{ kcal/mol.s}$ . Le modèle cinétique établi contient 37 réactions et 23 espèces. Dans la plage de température 793-875K, le modèle représente très bien les profils d'anisole, du phénol et du méthane. Néanmoins, le monoxyde de carbone, le benzène et le cyclopentadiène sont moins bien prédits. Concernant la plage de température entre 998-1020K, l'anisole et le phénol sont toujours bien reproduits mais la formation du CO est mal prédite. La bonne concordance avec les points expérimentaux a été obtenue par l'introduction de la réaction d'ipso-addition (réaction (21)) et l'augmentation artificielle d'un facteur 50 de la vitesse de réaction (22).

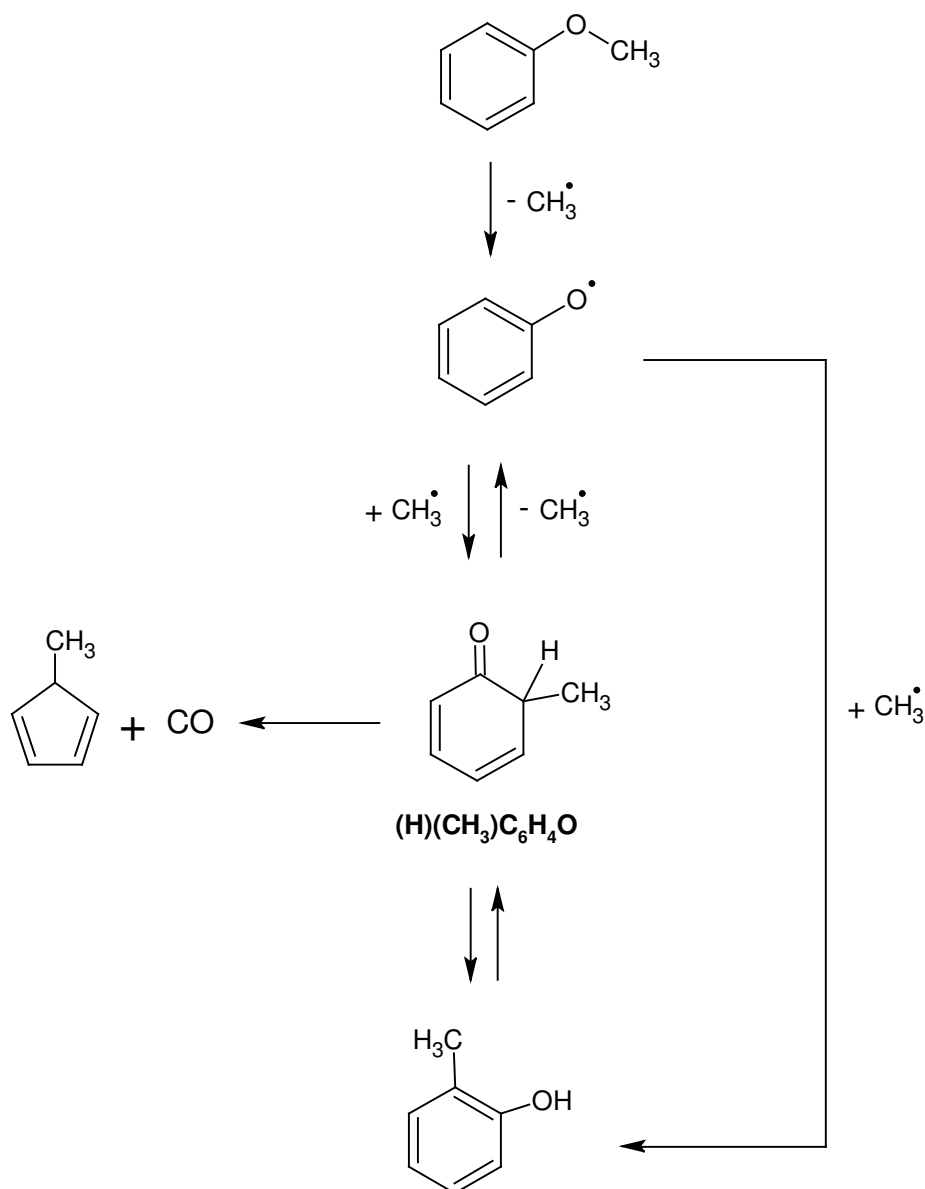


Des essais sur la décomposition de l'anisole ont été conduits par Pecullan et al., 1997. En plus des études de la pyrolyse, les études de Pecullan et al., 1997 ont permis de comprendre les voies de la décomposition de l'anisole en présence d'oxygène (voir Tableau 2). Il est à noter que ces études ont été effectuées à température assez élevée (999-1003K) et à court temps de passage (98-103 ms) ce qui a permis de déterminer les produits primaires de la décomposition de l'anisole.

Il a été démontré que la décomposition de l'anisole, même en présence d'oxygène obéit à une cinétique d'ordre 1. Dans le cas de la pyrolyse et de l'oxydation, les produits majeurs de sa décomposition étaient : le phénol, les crésols, le méthylcyclopentadiène et le monoxyde de carbone. Les produits mineurs étaient : le benzène, le cyclopentadiène, l'éthane et le méthane. Des traces d'éthylène, de toluène et de naphthalène ont été également détectées.

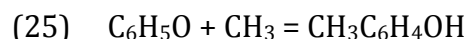
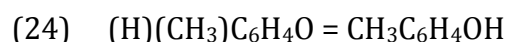
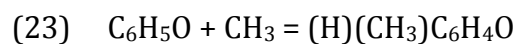
La comparaison entre les produits de pyrolyse et d'oxydation (à 1000K) a montré également que la distribution des principaux produits n'est pas sensible à l'ajout d'oxygène. Ceci signifie que même en présence d'oxygène, l'anisole se décompose principalement par des voies pyrolytiques.

Pecullan et al., 1997 ont également proposé un modèle cinétique détaillé. Le modèle, avec 66 réactions et 31 espèces, permet de prédire parfaitement la consommation de l'anisole, la formation du méthylcyclopentadiène, du monoxyde de carbone et la production des composés phénoliques (somme des crésols et du phénol).



**Figure 19 : Formation des crésols d'après Pecullan et al., 1997.**

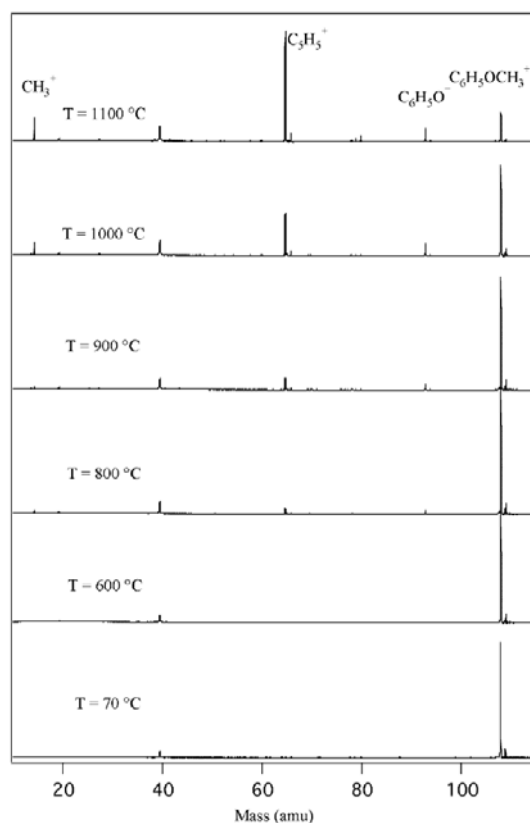
Pour modéliser la formation des crésols, un sous-mécanisme de 4 réactions a été proposé (réactions (23)-(26)). Ce mécanisme (voir Figure 19), basé sur des calculs théoriques, permet de former les crésols, principalement à travers un intermédiaire  $\text{(H)(CH}_3\text{)C}_6\text{H}_4\text{O}$  provenant du radical phénoxy (réaction (23)) qui ensuite se transforme en crésols (réaction (24)). La deuxième voie de formation des crésols est une réaction directe entre le radical phénoxy et le radical méthyle pour donner les crésols (réaction (25)).



Malgré le fait que la somme de phénoliques est bien représentée par le modèle proposé par Pecullan et al., 1997, la quantité de crésols est surestimée et celle de phénol sous-estimée. Néanmoins, ce travail présente la première approche mécanistique quantitative qui détaille la formation des principaux produits de la décomposition de l'anisole.

L'influence de la température et du temps de passage sur les produits de la pyrolyse était l'objet du travail de Platonov et al., 2001. Les auteurs ont classé les produits de la décomposition en gaz, benzène, goudrons et en pyrocarbone. Les expériences pour un temps de passage de 1,5s ont montré qu'entre 1023 et 1073K, les principaux produits de la décomposition de l'anisole sont les produits légers (hydrogène, méthane, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone), les composés phénoliques (phénol, crésols) et les hydrocarbures (naphtalène, phénoxybenzène, phénanthrène, anthracène). Avec l'augmentation de la température de 1123 et 1173K, la quantité de produits phénoliques diminuent au profit d'une augmentation des produits légers, des HAP et du pyrocarbone.

Une étude complémentaire sur les espèces intermédiaires formées au cours de la pyrolyse de l'anisole a été conduite par Friderichsen et al., 2001. À l'aide d'un dispositif expérimental qui couple un réacteur piston avec un spectromètre de masse à temps de vol (TOF-MS), il a été possible d'échantillonner et d'analyser des radicaux libres provenant de la décomposition de l'anisole. Pour les essais allant de 873K à 1373K, Friderichsen et al., 2001 ont montré la présence du  $\text{CH}_3$ , du  $\text{C}_5\text{H}_5$  et du  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  pour des températures supérieures à 1073K. L'augmentation progressive des intensités de ces trois radicaux en fonction de la température (Figure 20) confirme que l'anisole se décompose par la réaction (11) suivie ensuite par la réaction (18).



**Figure 20 : Principaux ions analysés par TOF-MS en fonction de la température durant la pyrolyse de l'anisole en réacteur piston (Friderichsen et al., 2001).**

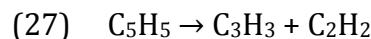
Dans la même étude, l'identification des intermédiaires réactionnels a été également effectuée grâce au couplage du réacteur piston avec un spectromètre FT-IR. En gardant les mêmes conditions opératoires que pour les manipulations avec le TOF-MS, le 9,10-dihydrofulvalène a été identifié. Cette molécule provenant de la recombinaison de deux radicaux  $C_5H_5$  pourrait confirmer que la formation du naphthalène se fait en plusieurs étapes. La première étape serait la formation du 9,10-dihydrofulvalène qui ensuite, après avoir subi plusieurs transformations, donnerait du naphthalène (Mebel et Kislov, 2009).

L'étude des radicaux formés au cours de la pyrolyse de l'anisole a été ensuite approfondie par le même groupe (Scheer et al., 2010). Les expériences ont été effectuées en réacteur piston couplé avec le TOF-MS (Tableau 2). Deux techniques complémentaires ont été employées : la spectrométrie de masse avec photo ionisation (Single Photo Ionisation SPI MS) et par ionisation multiphotonique (Resonance Enhanced Multiphoton PI).

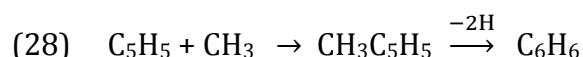
Une série de molécules a été étudiée pour déterminer et confirmer les principales voies de décomposition de l'anisole et de formation d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les molécules étudiées étaient : l'anisole, le  $d_3$ -anisole, le  $d_8$ -anisole, le 3-bromo-1-propyne, le dicyclopentadiène et le dimère de méthylcyclopentadiène.

Les résultats de cette étude complexe confirment que l'anisole se décompose selon les voies établies par les études précédentes (Mulcahy et al., 1967; Schlosberg et al., 1983; Lin et Lin, 1986; Friderichsen et al., 2001).

De plus, à haute température et faible temps de passage, les auteurs ont pu observer que le cyclopentadiène se décompose en radical propargyle et en acétylène (réaction (27)). Des traces de  $C_3H_3$  ont été détectées vers 1273K et le pic de fraction molaire est observé vers 1573K.



Dans la littérature (Dagaut et Cathonnet, 1998; Miller et Melius, 1992) la combinaison de deux radicaux propargyles est considérée comme une voie principale de formation du benzène. Dans le cas de l'anisole, l'étude de Scheer et al., 2010 a montré que le benzène est formé à des températures inférieures à celle de l'apparition des radicaux propargyles. Ceci voudrait dire qu'il existe une autre voie de formation du benzène. D'après Scheer et al., 2010, la principale source du benzène est le méthylcyclopentadiène. Il suggère que le radical cyclopentadiène réagit avec le radical méthyle pour former le méthylcyclopentadiène qui ensuite perd deux atomes d'hydrogènes et se transforme en benzène (28).



Concernant la formation du naphthalène, Scheer et al., 2010 confirme que le 9,10-dihydrofulvalène est un précurseur important du naphthalène.

## 1.2. Guaiacol – approche expérimentale et mécanistique

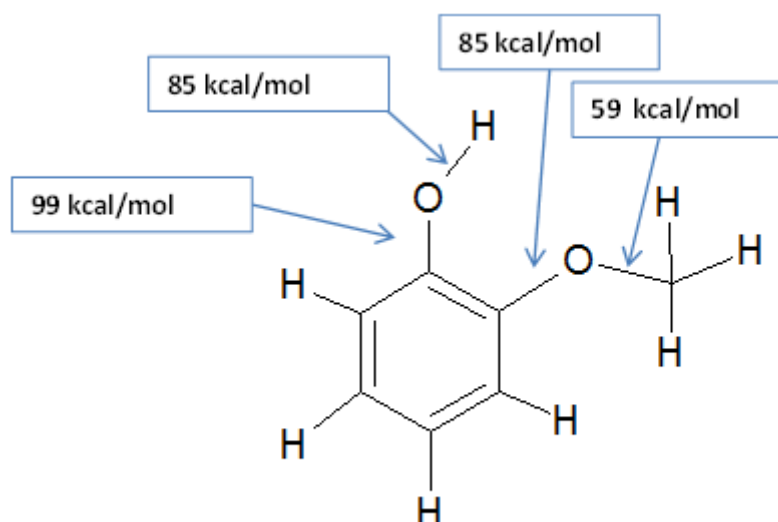
Les études sur la décomposition thermique du guaiacol ont commencé dans les années 80. La synthèse de tous les travaux décrits dans la littérature est présentée dans le Tableau 4. En 1980, Klein et Virk ont réalisé les premiers essais de pyrolyse du guaiacol dans un réacteur fermé sous pression (Tableau 4) et ils ont constaté qu'à faible conversion, le guaiacol se décompose uniquement en méthane, monoxyde de carbone, pyrocatéchol et phénol. A conversion élevée, ils ont observé la formation de carbone solide et aussi la diminution de la sélectivité en pyrocatéchol par comparaison avec les autres produits formés (Klein et Virk, 1980).

**Tableau 4 Décomposition du guaiacol - synthèse des conditions opératoires décrites dans la littérature.**

| Référence                   | Type d'étude | Type du réacteur | Conditions opératoires                                           |
|-----------------------------|--------------|------------------|------------------------------------------------------------------|
| Klein et Virk (1980)        | pyrolyse     | réacteur fermé   | T : 523 -873K<br>t <sub>s</sub> : 2-40min<br>P : ns <sup>a</sup> |
| Ceylan et Bredenberg (1982) | pyrolyse     | réacteur fermé   | T : 618K<br>t <sub>s</sub> : 120min<br>P : 2-7 MPa               |
| Lawson et Klein (1985)      | pyrolyse     | réacteur fermé   | T : 656K<br>t <sub>s</sub> : 5-90min<br>P : ns <sup>a</sup>      |
| Vuori (1986)                | pyrolyse     | réacteur fermé   | T : 598-673K<br>t <sub>s</sub> : 1-600min<br>P : ns <sup>a</sup> |
| Vuori et Bredenberg (1987)  | pyrolyse     | réacteur fermé   | T : 623-673K<br>P : ns <sup>a</sup>                              |
| Suryan et al. (1988)        | pyrolyse     | réacteur fermé   | T : 300 - 1275K<br>P : 1 mTorr                                   |
| Hosoya et al. (2008)        | pyrolyse     | réacteur fermé   | T : 873K<br>t <sub>s</sub> : 40-80s<br>P : ns                    |
| Scheer et al. (2011)        | pyrolyse     | réacteurs piston | T : 375 - 1575K<br>t <sub>s</sub> : 50-80s<br>P : ns             |

ns – non spécifié dans l'article ; a – réacteur fermé à pression variable

Parkhurst et al., 1980 se sont intéressés à la production du phénol à partir de la lignine. Dans le cadre de leurs études, ils ont employé une unité guaiacyle comme unité composante la lignine. Malgré le cadre différent de leurs études, ils proposent une estimation des énergies de liaisons de la molécule du guaiacol, illustrée par la Figure 21.



**Figure 21 : Estimation des énergies de liaison dans la molécule du guaiacol (Parkhurst et al., 1980).**

Selon leurs estimations, la liaison la plus faible dans la molécule est la liaison O-CH<sub>3</sub> avec une énergie de liaison de 59 kcal/mol. Ensuite, nous avons les liaisons O-H et φ-OCH<sub>3</sub> qui ont une énergie de dissociation de 85 kcal/mol. L'estimation des énergies de liaisons suggère que la molécule de guaiacol va se décomposer principalement par la cassure de la liaison O-CH<sub>3</sub> ce qui initiera le processus de pyrolyse.

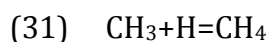
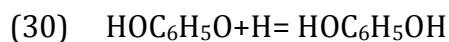
La pyrolyse du guaiacol a été étudiée par Ceylan et Bredenberg, 1982 (Tableau 4). Les auteurs se sont intéressés à la pyrolyse en milieu dilué, le gaz diluant étant de l'azote. Ils ont trouvés que le principal produit de la décomposition du guaiacol est le pyrocatechol. Les produits mineurs sont principalement le phénol, l'ortho-crésol, les méthylcatéchols et les méthylguaiacols. Parmi les produits légers, le monoxyde de carbone, le méthane et l'éthane ont été détectés (Ceylan et Bredenberg, 1982).

Les auteurs proposent également un schéma simplifié du mécanisme de décomposition du guaiacol.

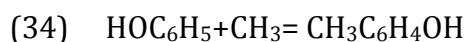
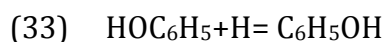
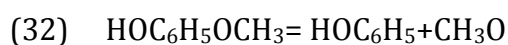


Selon ce schéma, le guaiacol va subir dans un premier temps une décomposition unimoléculaire (réaction (29)) qui conduira à la formation de deux radicaux : HOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O et CH<sub>3</sub>.

Le premier radical, se recombine avec H pour former le produit majeur de la pyrolyse du guaiacol, le pyrocatechol (réaction(30)). Le radical méthyle peut également faire une terminaison avec H pour former le méthane, un des produits légers majeurs de la pyrolyse du guaiacol (réaction (31)).



Ceylan et Bredenberg proposent aussi une deuxième voie de décomposition du guaiacol qui forme un radical hydroxyphényle (réaction (32)) qui pourrait former ensuite le phénol ou bien les crésols (réactions (33)-(34)). Cette voie réactionnelle est cependant peu probable due à l'énergie élevée de la liaison  $\text{HOC}_6\text{H}_5 - \text{OCH}_3$  par rapport à celle de la liaison  $\text{O}-\text{CH}_3$ .



Une autre étude sur le guaiacol a été proposée par Lawson et Klein, 1985, en réacteur fermé. Le sujet de leur recherche était orienté principalement sur l'étude de l'influence de l'eau sur la décomposition du guaiacol (Tableau 4). Si nous regardons le cas particulier où l'expérience a été faite sans ajout d'eau, leur étude confirme encore une fois que le produit majeur de la décomposition du guaiacol est le pyrocatechol. Les autres produits de la décomposition sont l'ortho-crésol, le phénol et des traces de méthanol (Figure 22).

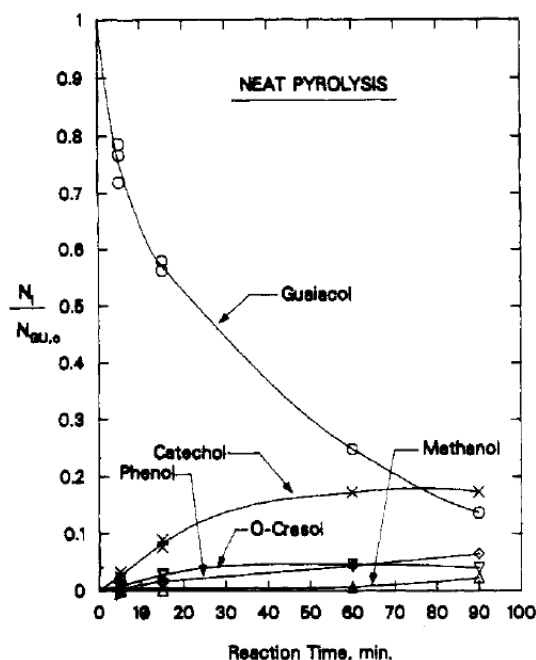
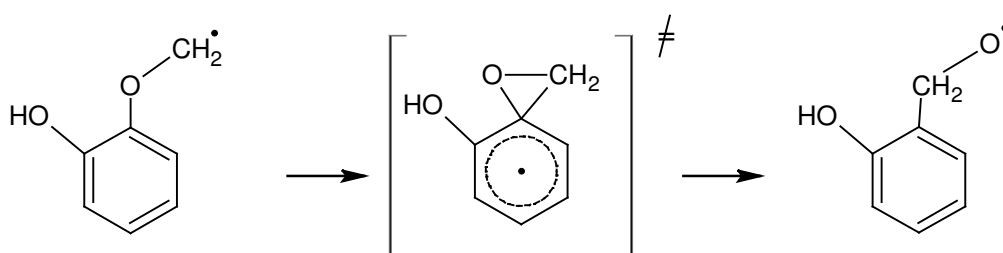
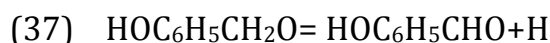
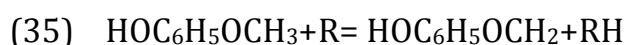


Figure 22 : Produits majeurs de la décomposition du guaiacol à 656K (Lawson et Klein, 1985).

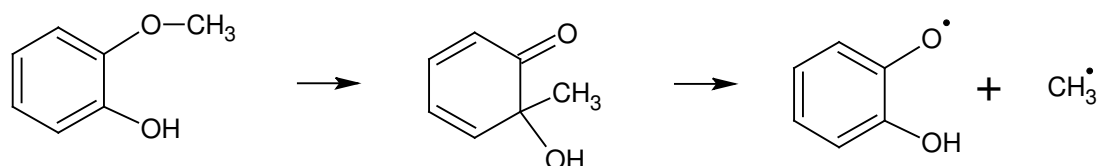
A partir des résultats expérimentaux, Lawson et Klein présentent une discussion sur les voies mécanistiques de la décomposition du guaiacol. Ils confirment que le guaiacol commence à se décomposer selon la réaction (29). De plus, ils montrent l'importance des métathèses sur le guaiacol avec les radicaux  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  et  $\text{HOC}_6\text{H}_5$ .

Vuori et Bredenberg, 1987 ont conduit des études complexes pour comprendre les voies de la décomposition thermique de méthoxy- et d'hydroxy-anisoles (Tableau 4), en réacteur fermé. Dans deux articles (Vuori, 1986; Vuori et Bredenberg, 1987), les auteurs montrent que la décomposition des hydroxy- et des méthoxy-anisoles suivent une cinétique d'ordre un. Ils confirment également que les principaux produits de la pyrolyse des ortho-hydroxyanisoles (guaiacol) pour des températures entre 598-648K sont : le pyrocatechol, les méthylcatéchols, le phénol et l'ortho-crésol. Concernant le schéma mécanistique, en plus de l'amorçage unimoléculaire (réaction (29)), les auteurs proposent la formation du 2-hydroxybenzaldéhyde suivant les réactions (35)-(37), détaillé sur la Figure 23. La première étape de la formation du 2-hydroxybenzaldéhyde est la création du radical  $\text{HOC}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$  grâce aux métathèses sur le guaiacol (réaction (35)). Ensuite, le radical  $\text{HOC}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$  subit une ipso-addition intramoléculaire pour donner le radical  $\text{HOC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ . Finalement, ce dernier radical se décompose en 2-hydroxybenzaldéhyde et en atome d'hydrogène via une dissociation de la liaison C-H (Vuori, 1986).



**Figure 23 : Chemin réactionnel représentant l'isomérisation du radical  $\text{HOC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$  en radical  $\text{HOC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ , grâce à une ipso addition intramoléculaire (Vuori, 1986).**

Une étude analogue sur les méthoxy et les hydroxy-anisoles a été également conduite par Suryan et al (Tableau 4). Les auteurs montrent que les ortho-hydroxyanisoles sont les plus réactifs comparés aux anisoles substituées en position méta et para. De plus, avec les ortho-bromoanisoles et ortho-chloroanisoles, ils prouvent que le déplacement 1,3 du groupe méthyle n'est pas une voie significative dans les réactions de décomposition des anisoles substituées en position ortho (Figure 24) (Suryan et al., 1989).



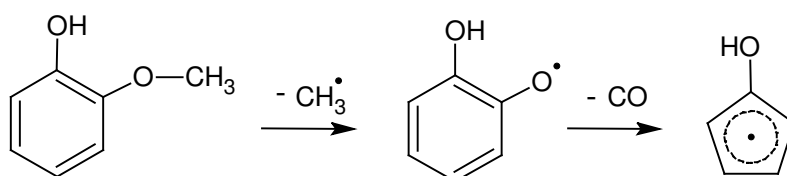
**Figure 24 : Décomposition du guaiacol par un déplacement 1,3 du groupement méthyle (Suryan et al., 1989).**

Les dernières publications qui portent sur la conversion du guaiacol datent des années 2008 et 2011 (Tableau 4). Premièrement, Hosoya et al., 2008 ont étudié les réactions de décomposition des goudrons primaires de la lignine. Ils ont pyrolysé principalement les guaiacols substitués comme par exemple le 4-méthylguaiacol, le 4-vinylguaiacol, la vanilline, etc. Ce groupe confirme la formation des produits majeurs tels que le pyrocatechol, l'ortho-crésol et le phénol (Hosoya et al., 2008).

En 2011, Scheer et al., ont développé des recherches sur les voies mécanistiques de la décomposition des méthoxyphénols. Ils ont réalisé des expériences de pyrolyse des ortho-, méta- et para-méthylguaiacols dans un réacteur piston.

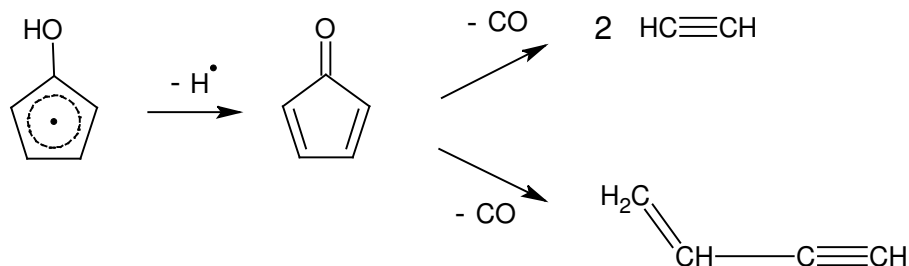
Ensuite, grâce à des analyses variées (PIMS, REMPI, matrix isolation infrared spectroscopy), ils ont détecté les groupes de produits formés en fonction de la température de la réaction.

Les analyses des produits ont permis d'établir un schéma réactionnel de la décomposition des guaiacols. Dans un premier temps, ce schéma postule la formation du radical hydrophénoxy qui ensuite se décompose en monoxyde de carbone et le radical hydroxycyclopentadiène (Figure 25). Cette décomposition est équivalente à la décomposition du radical phénoxy dans le mécanisme de l'anisole (réaction (18)).



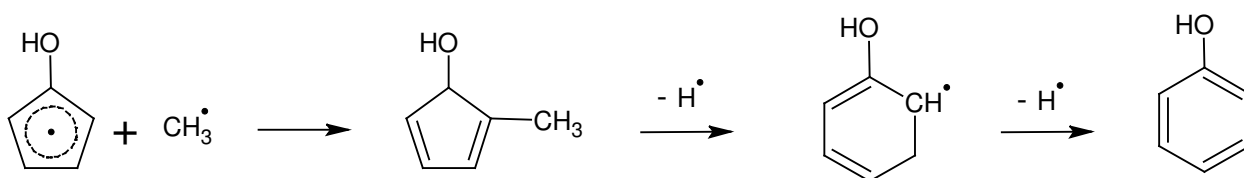
**Figure 25 : Formation du radical hydroxycyclopentadiène ( $C_5H_5O$ ) à partir du guaiacol (Scheer et al., 2011).**

Le radical hydroxycyclopentadiène, étant une espèce peu stable, élimine un atome d'hydrogène pour former la cyclopentadiénone. Cette dernière perd ensuite CO et forme l'éthylène ou bien le 1-butène-3-yne (Figure 26). Les voies de la décomposition de la cyclopentadiénone ne sont pas bien connues, néanmoins les deux produits de sa décomposition ( $C_2H_2$  et  $C_4H_4$ ) ont été bien détectés ce qui justifie le schéma réactionnel proposé. Ces mécanismes sont mis en évidence pour des températures élevées ( $T=1700K$ ) et des temps de passage courts ( $\tau$  entre 50 et 100 $\mu s$ ).



**Figure 26 : Décomposition du radical hydroxycyclopentadiène ( $C_5H_5O$ ) en acétylène et vinyl acétylène (Scheer et al., 2011).**

L'article de Scheer et al., 2011 met également en avant la réaction bimoléculaire du radical hydroxycyclopentadiényle avec un radical méthyle pour former le phénol, comme montré sur la Figure 27.

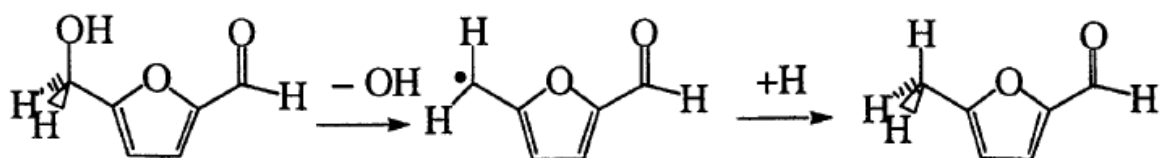


**Figure 27 : Combinaison du radical hydroxycyclopentadiényle avec le radical méthyle pour former le phénol (Scheer et al., 2011).**

Selon cette voie, la formation du phénol se produirait en plusieurs étapes. Tout d'abord, nous avons la réaction de terminaison entre le radical hydroxycyclopentadiényle et le radical méthyle qui forme l'hydroxyméthylcyclopentadiène. Ensuite, l'hydroxyméthylcyclopentadiène perd un atome d'hydrogène et après avoir subi plusieurs isomérisations forme un radical hydroxyphényle qui en éliminant un atome d'hydrogène produit du phénol.

## 2. Analyse bibliographique de la décomposition d'une molécule modèle des goudrons de la cellulose : le 5-méthylfurfural – approche expérimentale et mécanistique

Le 5-méthylfurfural est un des composés modèles provenant de la décomposition thermique de la cellulose. A ce jour, les études sur ce composé sont très limitées : dans la littérature, nous trouvons uniquement des articles qui décrivent sa formation et non sa conversion. Par exemple, Shin et al., 2001 proposent un mécanisme réactionnel pour la formation du 5-méthylfurfural à partir du 5-hydroxyméthylfurfural (composé primaire majeur de la pyrolyse de la cellulose), présenté sur la Figure 28.



**Figure 28 : Formation du 5-méthylfurfural à partir du 5-hydroxyméthylfurfural (Shin et al., 2001).**

À notre connaissance, la pyrolyse et l'oxydation de ce composé vont être étudiées pour la première fois dans le cadre de cette thèse.

### 3. Conclusion du chapitre 1

Dans ce chapitre, nous avons présenté les études qui ont été effectuées sur les molécules modèles faisant l'objet du travail de cette thèse. Nous pouvons constater que jusqu'à présent la molécule qui faisait l'objet du plus grand nombre d'études était l'anisole. Cette molécule a été étudiée sous plusieurs conditions expérimentales (réacteur piston, tube à onde de choc, réacteur fermé, réacteur parfaitement agité) ce qui implique que les principaux produits et la cinétique chimique de sa décomposition thermique sont assez bien connus. Malgré ceci, on peut noter que les études sur l'anisole ont été menées essentiellement dans les conditions pyrolytiques sans avoir porté une grande attention sur la quantification des produits de la réaction et à très haute température par rapport aux conditions opératoires dans les procédés de gazéification. Concernant la partie numérique, deux modèles cinétiques détaillés ont été proposés (Arends et al., 1993; Pecullan et al., 1997). Néanmoins, aucun parmi eux ne permet de prédire l'ensemble des produits majeurs de la réaction.

Concernant le guaiacol, les études ont été très peu nombreuses et elles ont souvent porté sur une gamme limitée de conditions opératoires (par exemple uniquement pour une température donnée). Toutes les expériences ont été menées sans ajout d'oxygène et, dans la majorité des cas, elles ont été réalisées dans un réacteur fermé. Les expériences de la littérature ont permis d'avoir une idée globale sur les produits majeurs de la pyrolyse, néanmoins peu de données quantitatives sont disponibles. Les études sur le guaiacol ne contiennent aucun modèle cinétique détaillé, mais seulement quelques discussions sur les voies probables de sa décomposition.

À notre connaissance, le 5-méthylfurfural n'a encore jamais été étudié. Nous retrouvons seulement quelques informations sur les composés à partir desquels il est produit (notamment le levoglucosane ou bien le 5-hydroxyméthylfurfural), néanmoins nous n'avons pas trouvé de détails sur sa décomposition.



## Chapitre 2 : Dispositif et méthode expérimentaux

### 1. Description du montage expérimental

Les expériences de pyrolyse et d'oxydation des trois molécules modèles ont été effectuées à l'aide d'un système expérimental conçu pour avoir la meilleure reproductibilité et la meilleure précision sur les mesures. Pour cela, toutes les expériences ont été effectuées dans un réacteur parfaitement agité par jets gazeux.

#### 1.1 Schéma du dispositif expérimental

Le montage expérimental utilisé (Figure 29) au cours de cette thèse est constitué de plusieurs parties, permettant d'effectuer les réactions de décomposition thermique ou d'oxydation et d'analyser les produits formés. Concernant la zone réactionnelle, ce montage permet de contrôler l'injection du réactif, la température de la réaction et la pression au sein du réacteur.

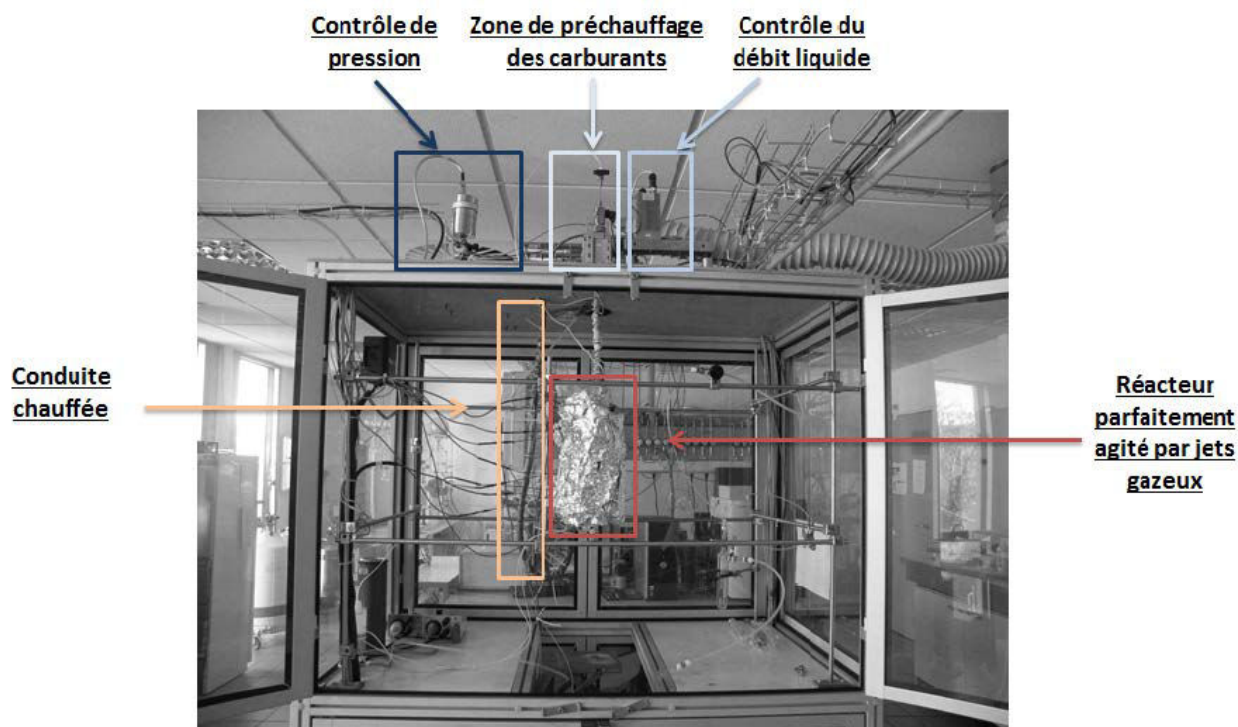


Figure 29 : Photographie du pilote expérimental.

Les principales zones du pilote sont les suivantes :

- alimentation en réactif liquide :
  - réservoir d'alimentation,
  - contrôle du débit de liquide et de la température de la zone d'évaporation,
- alimentation en réactif gazeux :
  - contrôle du débit des gaz,
- réacteur avec le contrôle de la température de la réaction,
- contrôle de la pression de la réaction,
- ligne de transfert chauffée pour l'échantillonnage des produits,
- analyse des produits par chromatographie,
- système de condensation pour les produits lourds.

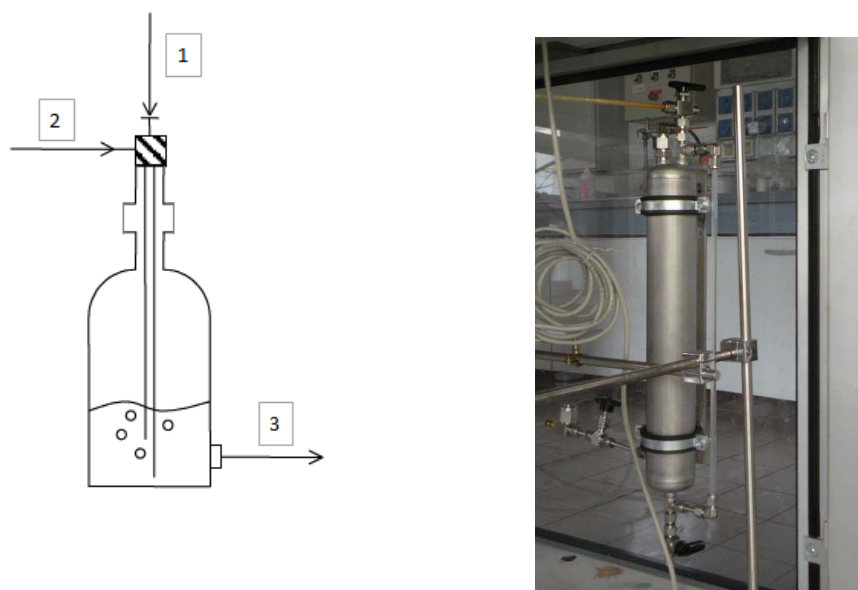
Maintenant, nous allons détailler ces différentes parties du pilote expérimental.

#### Alimentation en réactif liquide

- *Réservoir d'alimentation*

Le réactif liquide est stocké dans un réservoir en inox (Figure 30). Une fois rempli, le réservoir est maintenu à une pression entre 1 et 2 bars grâce à un gaz inerte, l'hélium.

Avant l'utilisation du réactif liquide, un dégazage par bullage à l'hélium est effectué pour éliminer les traces d'oxygène dissous. Cette opération est réalisée pour que l'oxygène dissous n'affecte pas les vitesses de réactions pendant les expériences en pyrolyse.



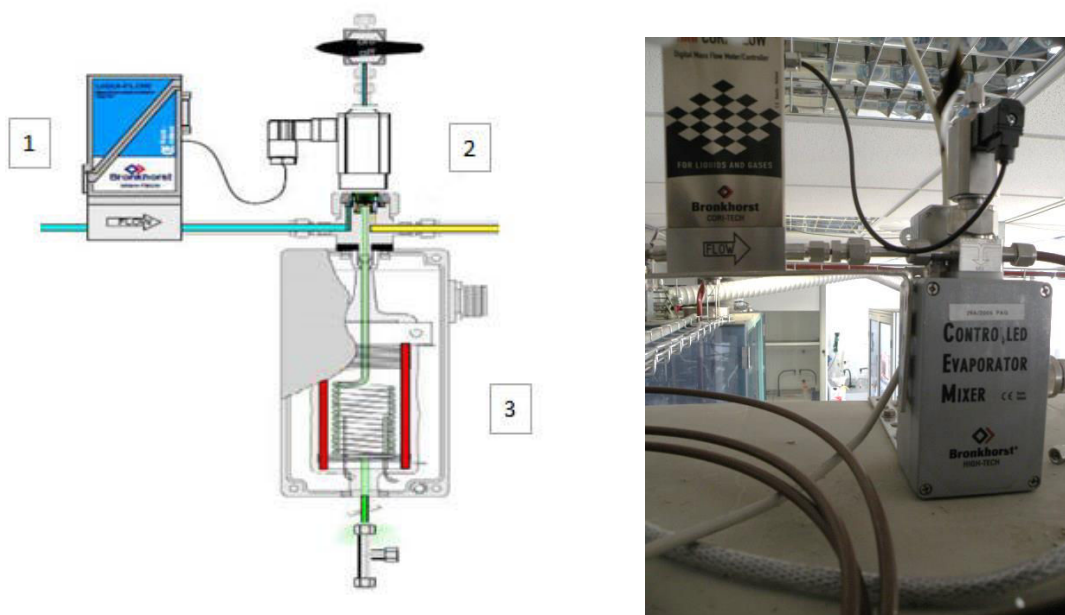
**Figure 30 : Schéma et photographie du réservoir d'alimentation en réactif: (1) - bouchon de remplissage du liquide ; (2) - vanne de régulation de la pression ; (3) - conduite vers le débitmètre liquide.**

- *Contrôle du débit liquide et la zone d'évaporation du réactif*

Le liquide provenant du réservoir d'alimentation passe dans un débitmètre massique Bronkhorst mini Cori Flow M-12 (Figure 31 -(1)) adapté aux liquides. L'étape suivante est l'évaporation du liquide grâce au Controlled Evaporator and Mixer (CEM) conçu également par la société Bronkhorst.

Dans la partie supérieure du CEM (Figure 31 -(2)), le liquide est mélangé avec un gaz diluant et l'aérosol formé passe dans un échangeur de chaleur (Figure 31 -(3)) qui permet l'évaporation du spray, puis il est conduit vers le réacteur.

Pour évaporer le mélange sans avoir les problèmes de condensation et de bouchage du serpentín de l'évaporateur, la température de l'échangeur doit être supérieure à la température d'évaporation du mélange mais inférieure à sa température de réaction (notamment la polymérisation en phase liquide des goudrons oxygénés). Dans le cas de l'anisole ou du guaiacol, nous avons fixé la température à 393K. Cependant pour le 5-méthylfurfural, la température a dû être baissée à 363K.



**Figure 31 : Schéma et photographie du débitmètre massique liquide (1) couplé avec un évaporateur (3) - mélangeur (2) (CEM).**

### Alimentation en réactif gazeux

#### *- Choix du gaz vecteur*

Le gaz vecteur utilisé est dans la majorité des expériences l'hélium. Néanmoins, nous avons dû changer de gaz vecteur pour pouvoir quantifier l'hydrogène. Ce dernier étant dosé avec un chromatographe gazeux équipé d'un tamis moléculaire et d'un catharomètre nécessite un gaz vecteur ayant une conductivité thermique différente de celle de l'hydrogène. Pour cette raison, le deuxième gaz vecteur choisi pour ces expériences est l'argon.

#### *- Contrôle du débit des gaz*

Les expériences de pyrolyse et d'oxydation sont réalisées avec une forte dilution (jusqu'à 99,5% molaire en gaz vecteur). L'objectif de la dilution du réactif a pour but de faciliter le contrôle de la température au sein du réacteur (endo- ou exo-thermicités des réactions) et de diminuer les risques de condensation des composés lourds dans la ligne chauffée ou dans les vannes d'injection des chromatographes.

Le gaz vecteur et l'oxygène qui alimentent la chambre de mélange de la CEM sont contrôlés par des régulateurs de débit massique de type Bronkhorst El-Flow dont la gamme de débit est 5 nL/min en équivalent hélium et 0,1 nL/min en équivalent oxygène (Figure 32).



**Figure 32 : Photographie des débitmètres de gaz Bronkhorst.**

### Contrôle de la pression de la réaction

La pression dans le réacteur est légèrement supérieure à la pression atmosphérique pour éviter les perturbations dues à l'apport éventuel d'air (en cas de fuites) et pour faciliter l'acheminement du gaz vers les appareils de chromatographie en phase gazeuse par la ligne chauffée. Pour toutes les expériences, la pression a été maintenue à 800 Torr (107 kPa). Le réglage de la pression a été effectué par l'intermédiaire d'une vanne de précision Edwards placée en aval d'un piège servant à récupérer les produits lourds de la réaction. La mesure de la pression a été réalisée par un capteur (MKS série 631C réglé à 423K) qui a été positionné sur la ligne chauffée menant les produits de la réaction vers les chromatographes (Figure 33). Il est important d'avoir une pression constante lors de l'échantillonnage des produits.



**Figure 33 : Photographie du capteur de la pression MKS.**

### Ligne de transfert chauffée

Une ligne de transfert reliant la sortie du réacteur et les quatre chromatographes en phase gazeuse a été conçue pour échantillonner les produits de la réaction en limitant leur condensation. La ligne chauffée et toutes les vannes faisant partie de la conduite sont composées de cuivre ou d'inox, avec une paroi intérieure inertée pour éliminer les risques de réaction et d'adsorption sur les parois. La conduite est chauffée par des résistances en Thermocoax (ruban chauffant) qui permettent de maintenir la température de la ligne à environ 418K.

## 1.2 Description du réacteur parfaitement agité

L'élément fondamental du pilote expérimental est le réacteur parfaitement agité par jets gazeux (Figure 34). Ce réacteur en quartz permettant de réaliser les études cinétiques des réactions chimiques a été développé à Nancy par Matras et Villiermaux, 1973.

L'un des avantages essentiels de ce réacteur est l'absence de volumes morts grâce à sa forme sphérique. De plus, l'agitation (la croix d'injection placée au milieu de la sphère) fondée sur la double hypothèse du recyclage interne et du jet libre turbulent permet d'assurer l'uniformité de composition du mélange et le contrôle de la température ce qui n'est pas toujours possible avec les autres géométries (David et Matras, 1975). Ces caractéristiques permettent de considérer ce réacteur parfaitement agité par jets gazeux comme un réacteur idéal.



**Figure 34 : Réacteur parfaitement agité par jets gazeux.**

La température dans le réacteur est maintenue grâce au système de chauffage adapté (Figure 35). Le système de chauffage compte plusieurs résistances chauffantes de forme annulaire (Thermocoax,  $\varnothing = 2$  mm) placées en amont et autour de la zone réactionnelle.

Des zones de préchauffage annulaires sont placées en amont de la zone réactionnelle. Elles permettent de préchauffer le mélange réactionnel à la température de la réaction, avec un temps de passage réduit (Houzelot et Villiermaux, 1984, 1977).

L'objectif de la zone du préchauffage est d'éviter l'obtention d'un gradient de température au sein de la phase gazeuse à l'intérieur de la sphère. Etant donné que la température est un paramètre essentiel pour la cinétique des réactions, l'homogénéité de la température au sein du réacteur est primordiale pour le bon déroulement des expériences.

La zone de préchauffage est constituée de deux tubes concentriques dont l'espace interannulaire est de 0,5mm. Cette géométrie de la zone de préchauffage permet d'avoir un temps de passage des gaz suffisamment court devant le temps de passage des gaz dans le réacteur et de négliger les réactions qui pourraient avoir lieu dans la zone de préchauffage (Chambon et al., 1987).

Les zones de chauffage sont présentées sur la Figure 35. Une première zone est réglée à une température de 150 K moins élevée que celle au cœur du réacteur ( $T_R-150$ ). Pour la deuxième zone qui se situe entre la première zone et l'entrée du réacteur, la température est maintenue à la même consigne que celle à l'intérieur de la sphère ( $T_R$ ).



**Figure 35 : Réacteur parfaitement agité (à gauche) montrant les zones de chauffage ; photographie des résistances chauffantes et du système d'isolation.**

Pour maintenir température constante et éviter les pertes thermiques, le réacteur est équipé d'une isolation en laine de quartz entourée d'une couche de papier aluminium.

La mesure et le contrôle de la température sont réalisés à l'aide de quatre thermocouples de type K.

Les trois premiers thermocouples servant pour la régulation de la température sont placés dans chacune des trois zones de chauffage. Le quatrième thermocouple servant pour la lecture de la température de réaction ( $T_R$ ) est situé au cœur de la croix d'injection.

Le système de chauffage du réacteur décrit auparavant permet de réaliser des expériences jusqu'à une température maximum de 1273K. Au-delà de cette température, les résistances chauffantes peuvent se dégrader de manière irréversible et le réacteur peut se déformer.

### 1.3 Techniques d'échantillonnage

Une fois le mélange réactionnel passé par la zone de réaction, il doit être échantillonné puis analysé. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux modes d'échantillonnage : le premier en discontinu et le deuxième en continu.

L'échantillonnage en discontinu a été utilisé principalement au début de cette thèse (étude sur l'anisole) avant l'installation de la ligne de transfert chauffée. L'échantillonnage en discontinu consiste à condenser les produits lourds (possédant au moins 5 atomes de carbone) dans un piège plongé dans de l'azote liquide (Figure 36). Pour condenser tous les produits de la réaction, le piège, d'un volume d'environ 300 cm<sup>3</sup>, a été placé directement à la sortie du réacteur. Pour chaque expérience, les produits ont été accumulés dans le piège durant 10 min. Le piège est ensuite déconnecté pour y ajouter 5 mL de solvant (de l'acétone) et 100 µL d'étalon interne qui était le *n*-octane dans notre cas. L'échantillon préparé de cette manière a pu ensuite être analysé. Les produits légers (gaz de 1 à 4 atomes de carbone) produits au cours des expériences ont été injectés en ligne dans les chromatographes.

L'échantillonnage en continu a servi à l'analyse de tous les produits de la réaction directement en phase gazeuse. Ceci a été possible grâce à la mise en place de la ligne de transfert chauffée entre la sortie du réacteur et les entrées des chromatographes. Ce type d'échantillonnage a été utilisé pour toutes les molécules modèles traitées. Dans le cas de l'anisole, une double étude a été effectuée ayant pour but la comparaison des résultats obtenus en discontinu et en continu.



**Figure 36 : Piège utilisé pour échantillonner les produits lourds au cours des expériences effectuées en mode d'échantillonnage discontinu.**

## 2. Méthodes analytiques

L'analyse de tous les produits de la réaction a été effectuée en utilisant la chromatographie en phase gazeuse (en anglais Gas Chromatography (GC)). En sachant que les produits de la décomposition étaient de nature très variée, nous avons utilisé quatre appareils permettant d'identifier l'ensemble des produits formés.

### 2.1. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est, comme toutes les techniques de chromatographie, une technique qui permet de séparer les molécules d'un mélange. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition.

Au cours de cette thèse, quatre chromatographes en phase gazeuse ont été employés. Les principales différences entre les chromatographes utilisés étaient le type de la colonne et du détecteur permettant d'analyser à la fois les composés légers et les composés lourds (Tableau 5).

Chaque chromatographe a été programmé avec une méthode spécifique pour assurer une bonne séparation des composés (Tableau 6).

Tableau 5 Caractéristiques des chromatographes employés.

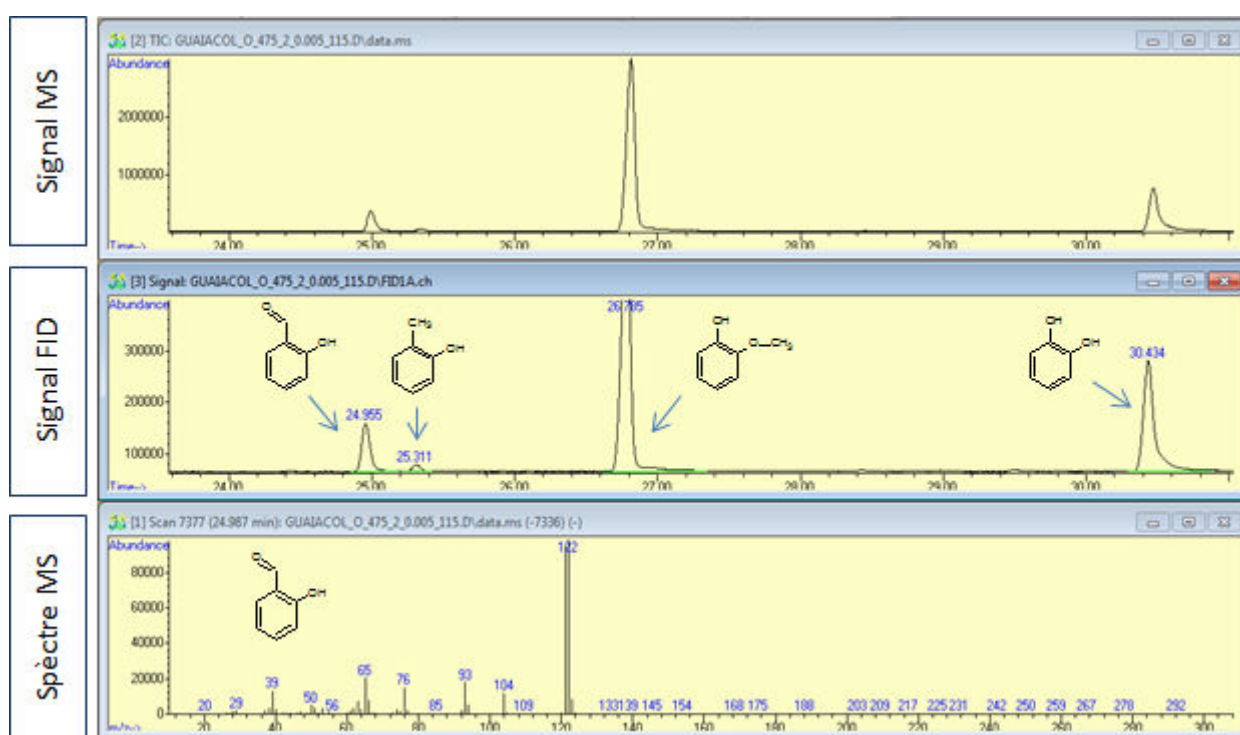
| Chromatographie  | Type d'injection                                                                           | Type de colonne          | Détecteur | Espèces détectées                                    |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-----------|------------------------------------------------------|
| Perichrom PR1250 | Vanne 10 voies                                                                             | Tamis moléculaire 5Å     | TCD       | H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>                      |
| Shimadzu GC-2014 | Vanne 6 voies                                                                              | Rempile : Carbosphère    | TCD/FID   | CO, CO <sub>2</sub> / C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> |
| Agilent 6850     | Vanne 6 voies                                                                              | Capillaire : HP - Plot Q | FID       | C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>                       |
| Agilent 7890a    | Vanne 6 voies (analyse en continu) ou<br>passeur d'échantillons (analyse en<br>discontinu) | Capillaire : HP - 5      | FID/MS    | C <sub>5</sub> -C <sub>20</sub>                      |

Tableau 6 Programme d'analyse pour chacun des appareils GC.

| Chromatographie                                             | Programme d'analyse                                                                                                                           |                         |  | Gaz vecteur | Température du détecteur |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--|-------------|--------------------------|
| Perichrom PR1250                                            | Température de four : 40°C (isotherme)                                                                                                        | Temps d'analyse : 10min |  | Argon       | TCD<br>40°C              |
| Shimadzu GC-2014                                            | Température de four isotherme 80°C pendant 10min ; ensuite une<br>rampe de température de 10°C/min jusqu'à 250°C puis isotherme pendant 38min | Temps d'analyse : 65min |  | Hélium      | FID/TCD<br>250°C         |
| Agilent 6850                                                | Température de four isotherme 60°C pendant 10min ; ensuite une<br>rampe de température de 5°C/min jusqu'à 250°C puis isotherme pendant 15min  | Temps d'analyse : 63min |  | Hélium      | FID<br>200°C             |
| Agilent 7890a<br>(couplé à la<br>spectrométrie de<br>masse) | Température de four isotherme 40°C pendant 10min ; ensuite une<br>rampe de température de 5°C/min jusqu'à 200°C puis isotherme pendant 23min  | Temps d'analyse : 65min |  | Hélium      | FID<br>300°C             |

## 2.2. Méthodes de quantification des produits analysés

Concernant les produits lourds, l'identification a été possible grâce au spectromètre de masse qui était couplé au chromatographe Agilent 7890a (MS et FID en parallèle en sortie de la même colonne). La Figure 37 présente un exemple d'analyse GC-MS montrant un signal MS, un signal FID ainsi qu'un spectre de masse. Pour chaque pic détecté, le spectre de masse a été obtenu permettant de faire une identification de la structure chimique à l'aide de la bibliothèque de données NIST08 du logiciel de traitement des spectres de masse. Pour les espèces absentes de la base de données ou bien pour lesquelles l'identification a été difficile à cause de l'existence de plusieurs isomères possibles (par exemple o-, m-, p- crésols), des injections de composés purs ont été réalisées.



**Figure 37 : Exemple d'analyse GC-MS (Conditions opératoires : oxydation du guaiacol à 748K,  $\Phi=1$ ,  $\tau=2s$ ,  $P=800Torr$ ).**

Les produits légers ont été principalement identifiés grâce aux temps de rétention mesurés en injectant les produits purs contenus dans les différentes bouteilles de gaz étalon qui ont également servi à réaliser l'étalonnage.

L'étalonnage des produits légers a été basé sur les injections des mélanges de gaz de concentration connue pour ensuite tracer les droites d'étalonnage. Des exemples de droites d'étalonnage sont présentés dans l'Annexe 2.

Les produits lourds, détectés sur le chromatographe Agilent 7890a, ont été quantifiés par deux méthodes.

Pour les analyses réalisées en discontinu, la méthode d'étalonnage interne a été couplée avec la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif (Tranchant et al., 1982). Concernant les analyses réalisées en continu, seule la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif a été employée. Le principe et la description plus détaillée de ces deux méthodes sont expliqués dans l'Annexe 1.

Des étalonnages supplémentaires ont été également effectués pour les composés tels que le phénol, l'ortho et para-crésol, le pyrocatéchol, le 3- et 4-méthylcatéchol. Ces étalonnages ont été effectués en phase liquide avec des solutions qui contenaient des proportions connues des produits cités ci-dessus.

### 2.3. Limitations du montage expérimental et précision sur les mesures

Les principales difficultés rencontrées au cours des manipulations ont été dues au phénomène de condensation des composés phénoliques tels que le phénol, les crésols ou bien les catéchols à différents endroits du pilote expérimental. Nous avons supposé que la condensation de ces composés avait lieu dans la ligne de transfert ainsi que dans la boucle d'injection (non chauffée) du chromatographe Agilent7890a. Pour diminuer la condensation dans la ligne de transfert, le ruban chauffant a été installé autour de la conduite (à environ 418K).

Pour atténuer le phénomène de condensation dans la boucle d'injection, des fils chauffants (T de 418K environ) ont été également installés autour de ces tuyaux (un fil chauffant a été aussi installé sur le chromatographe Agilent6850) et le nettoyage régulier des boucles d'injection a été réalisé. Malgré ceci, le problème n'a pas été totalement résolu et des étalonnages supplémentaires des composés phénoliques ont été effectués (voir Annexe 2). En effet, dans le cas des séries de manipulations sur l'anisole et le guaïacol où la formation de composés phénoliques était observée, le bilan en atome de carbone était toujours supérieur à 100%. Ce phénomène étant reproductible, nous supposons que les composés phénoliques ont une affinité pour les parois de la boucle d'injection et s'adsorbent. Les étalonnages sur un mélange de produits purs ont permis d'obtenir les coefficients de réponse de chaque molécule.

En dehors de la condensation des composés phénoliques dans les boucles d'injections, les bouchages par les goudrons ont également eu lieu dans la vanne de régulation de pression provoquant des fluctuations de la pression. Néanmoins, ce problème avait seulement un impact ponctuel et une fois le nettoyage effectué les manipulations pouvaient se poursuivre sans difficulté.

Concernant la série de manipulations avec le 5-méthylfurfural, un bouchage a eu lieu au niveau du serpentín d'évaporation de la CEM à cause du phénomène de gommage et de polymérisation du réactif. Pour réduire les risques de bouchage, la température de la CEM a été baissée à 363K par rapport aux séries avec l'anisole et le guaïacol.

De plus, le nettoyage de la CEM a dû être réalisé toutes les quinze expériences pour avoir une régulation correcte du débit de 5-méthylfurfural.

## 2.4. Précision et reproductibilité des mesures

La précision sur les mesures expérimentales peut être influencée par les facteurs suivants :

- régulation des débits de gaz et liquide,
- régulation de la température,
- analyse chromatographique,
- quantité de l'étalon interne introduite (manipulation en « discontinu »),
- pureté des gaz et des réactifs.

Les incertitudes venant de la régulation des débits gazeux (Bronkhorst El-Flow) et du débit liquide (Bronkhorst mini Cori Flow M-12) ont été estimées par le fabricant. Pour ces deux types de régulateurs, l'incertitude a été évaluée à 0,5%.

Les incertitudes sur la température de la réaction peuvent venir de la précision des thermocouples ( $\pm 1\text{K}$ ) et également d'une inégalité de puissance de chauffe de deux résistances chauffantes autour de la zone réactionnelle ( $\pm 4\text{K}$ ). L'incertitude globale sur la température peut donc osciller entre 1 et 5K.

L'analyse chromatographique des produits de la réaction peut également ajouter une incertitude sur les résultats. Dans le cas de l'étalonnage avec les bouteilles de gaz étalon, l'incertitude varie entre 3 et 5% ce qui va entraîner la même erreur sur le coefficient d'étalonnage.

La quantification des phénoliques ajoute également une incertitude importante sur les résultats expérimentaux. D'après la répétabilité des points expérimentaux, l'incertitude sur la fraction molaire de ces produits a été estimée à environ 20-30%.

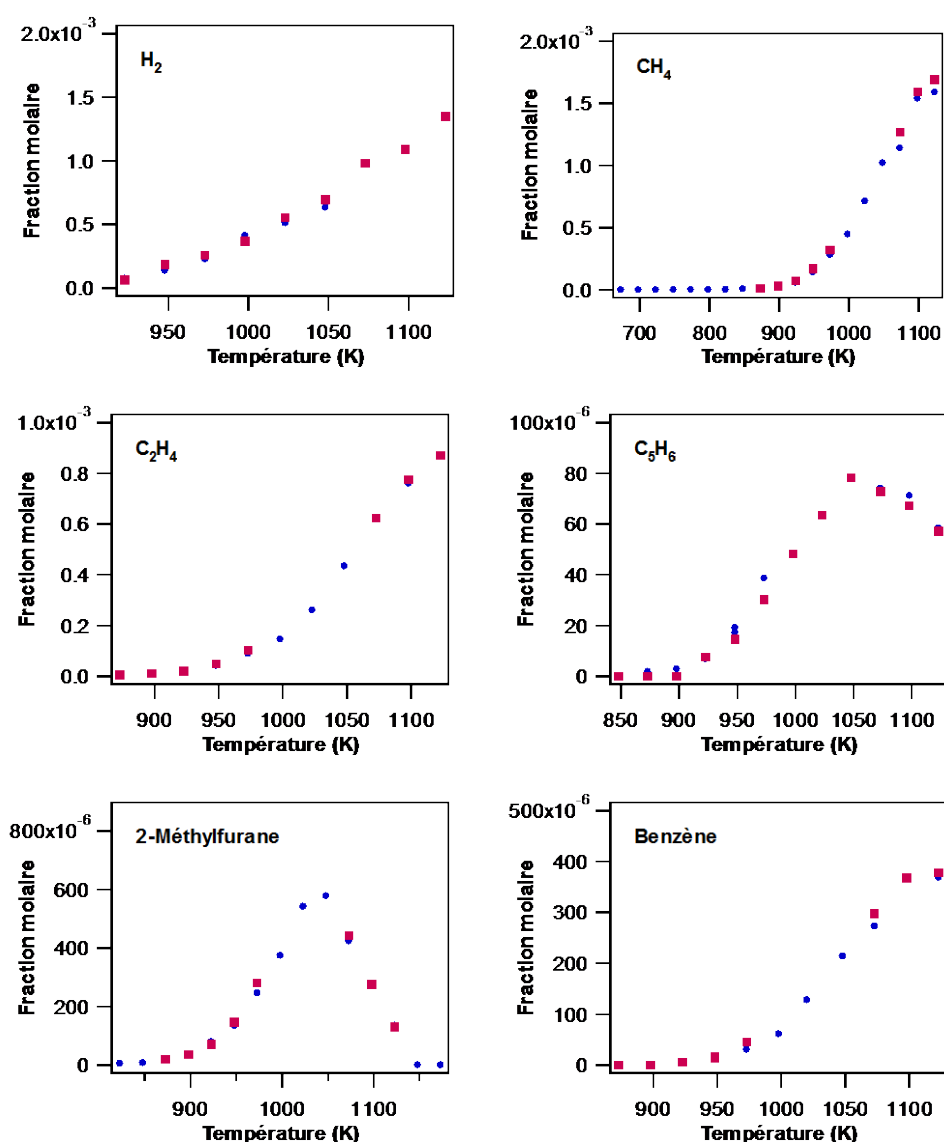
Concernant, les manipulations en discontinu, l'incertitude est liée à la précision sur la quantité d'étalon interne introduite. Cette incertitude est assez élevée et peut monter jusqu'à 10%.

Les limites de détection des appareils chromatographiques sont dues au seuil de détection des différents détecteurs présents dans les chromatographes. Une estimation expérimentale a permis d'évaluer la limite de détection du détecteur FID à environ 1 ppm et celle du TCD à environ 20 ppm. Le spectromètre de masse a quant à lui une limite de détection d'environ 0,1 ppm.

La contribution de la pureté des gaz et des réactifs sur l'incertitude globale est négligeable. Les gaz utilisés au cours des manipulations ont été fournis par Messer.

Ils avaient une pureté supérieure à 99,99%vol. (99,999% vol. pour l'hélium, 99,999 % vol. pour argon, et 99,995% vol. pour l'oxygène). Les réactifs étudiés dans cette thèse ont quant à eux une pureté supérieure à 99%.

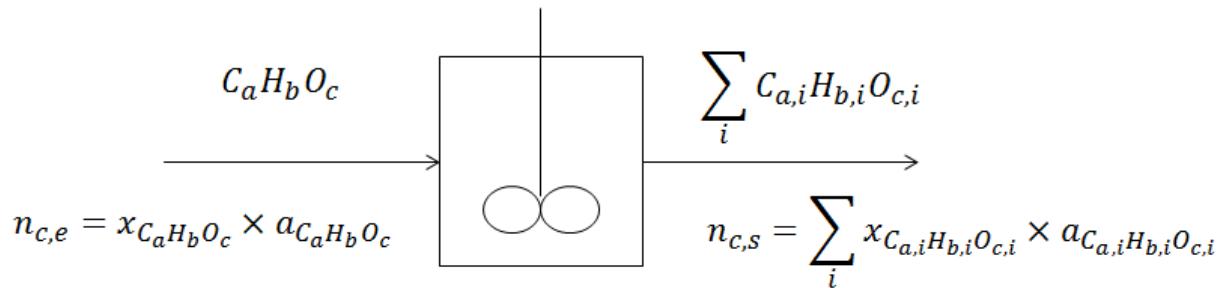
La reproductibilité des mesures a été vérifiée plusieurs fois. Pour chacune des séries (également pour les séries d'étalonnage), les points ont été répétés plusieurs fois pour valider l'ensemble des points expérimentaux. Dans le cas du 5-méthylfurfural, une étude de reproductibilité a été étendue sur la quasi-totalité des points de la série (Figure 38) et nous pouvons remarquer que pour tous les chromatographes utilisés nous avons un excellent accord entre les deux séries expérimentales.



**Figure 38 : Reproductibilité des expériences pour la pyrolyse du 5-méthylfurfural. Chromatographes utilisés : H<sub>2</sub>-PR1250 ; CH<sub>4</sub>-Shimadzu GC-2014 ; C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> - Agilent6850 ; Benzène et Furan-2-méthyl - Agilent7890a (points bleus : première série d'expériences ; carreaux rouges : deuxième série d'expériences).**

## 2.5. Bilan en atome de carbone

Une vérification des résultats expérimentaux a été effectuée en faisant le bilan en atomes de carbone. Il s'agit du bilan qui compare le nombre de mole de carbone à l'entrée du réacteur avec le nombre de mole de carbone à la sortie du réacteur.



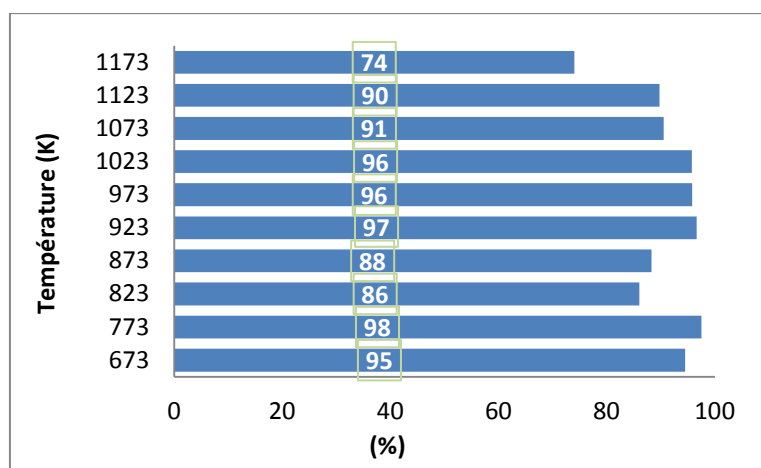
- $n_{c,e}$  – nombre de mol de carbone à l'entrée du réacteur
- $n_{c,s}$  – nombre de mol de carbone à la sortie du réacteur
- $a_{C_a H_b O_c}$  – nombre d'atomes de carbone dans le réactif
- $a_{C_{a,i} H_{b,i} O_{c,i}}$  – nombre d'atomes de carbone dans le produit i
- $x_{C_a H_b O_c}$  – fraction molaire de réactif à l'entrée du réacteur
- $x_{C_{a,i} H_{b,i} O_{c,i}}$  – fraction molaire de produit i à la sortie du réacteur

**Figure 39 : Bilan en atome de carbone à l'entrée et à la sortie de réacteur parfaitement agité.**

Le bilan en atome de carbone s'exprimant selon l'équation (38) a été calculé pour toutes les séries d'expériences.

$$(38) \quad \text{Bilan} = \frac{n_{c,e} - n_{c,s}}{n_{c,e}} \times 100\%$$

Pour la pyrolyse de l'anisole (Figure 40), nous pouvons voir que sur toute la gamme de températures étudiée le bilan en atome de carbone était entre 86 et 98%, hormis à haute température (74%).



**Figure 40 : Bilan en atome de carbone pour la pyrolyse de l'anisole.**

A haute température, surtout dans le cas de la pyrolyse de l'anisole et du guaiacol (à partir de 873K), les valeurs des bilans diminuent à cause de la formation des composés lourds, notamment des polyaromatiques et des suies (état solide), qui ne sont pas analysés. Pour les autres conditions étudiées, les bilans n'ont pas bouclé parfaitement (voir Annexe 12-Annexe 16). En général, les incertitudes viennent des imprécisions sur les composés phénoliques. Dans le cas du guaiacol, les incertitudes viennent majoritairement de difficultés dans la quantification des catéchols.

Pour le 5-méthylfufural, les incertitudes sont certainement dues aux phénomènes de condensation du réactif dans l'évaporateur de la CEM ou bien à la condensation des produits de réaction dans la conduite chauffée ou dans les boucles d'injection des chromatographes.

## **Chapitre 3 : Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique et de l'oxydation de l'anisole**

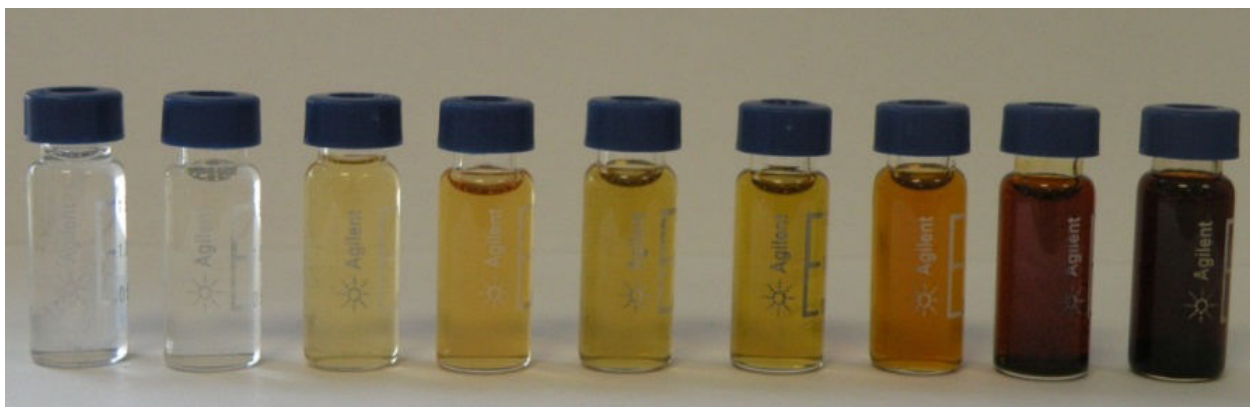
L'anisole est le premier goudron modèle qui a été étudié dans le cadre de cette thèse. La première partie de ce chapitre va concerner l'analyse des résultats expérimentaux obtenus en réacteur parfaitement agité par jets gazeux. Dans la deuxième partie, on va s'intéresser à la modélisation cinétique qui nous permettra d'obtenir un modèle de pyrolyse et d'oxydation rendant compte des fractions molaires de la plupart des espèces identifiées expérimentalement.

### **1. Pyrolyse de l'anisole**

La pyrolyse de l'anisole a été effectuée sur une gamme de températures entre 773K et 1173K. Les expériences de pyrolyse ont été effectuées dans les conditions suivantes : concentration en anisole de 1%, pression de 800 Torr, temps de passage de 2 s. De nombreuses espèces ont été dosées afin d'avoir une meilleure compréhension de la décomposition thermique de l'anisole.

Comme nous le savons déjà, l'anisole est un goudron primaire de la lignine qui, sous l'influence de la température, se décompose pour ensuite former les goudrons secondaires et tertiaires. Cette maturation de l'anisole est très bien montrée sur la Figure 41 où nous pouvons voir l'évolution des produits formés grâce au changement de couleur des fractions liquides en fonction de la température de la réaction.

En observant seulement l'évolution de la couleur dans des échantillons, nous pouvons remarquer la formation de trois familles de composés. La première famille est formée entre 773K et 823K pour laquelle les échantillons sont transparents. Ceci signifie que la réaction n'a pas encore eu lieu et que le produit majeur est l'anisole. La deuxième famille de composés apparaît entre 873K et 1023K. Cette famille est caractérisée par la couleur jaune et elle est composée principalement de composés phénoliques comme le phénol, l'o-crésol et le p-crésol. La couleur jaune provient essentiellement de l'acénaphthylène. La troisième et dernière famille de composés est formée entre 1073K et 1173K. Elle se caractérise par les échantillons ayant une couleur entre l'orange et le marron foncé. Ces couleurs sont typiques des composés polycycliques aromatiques et des suies.



**Figure 41 : Fractions liquides provenant de la pyrolyse de l'anisole entre 773K et 1173K (échantillons pris tous les 25K) illustrant la maturation des goudrons.**

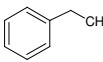
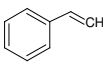
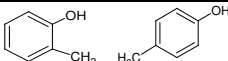
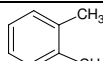
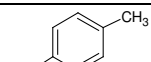
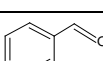
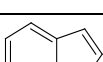
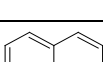
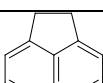
### 1.1. Produits issus du craquage de l'anisole

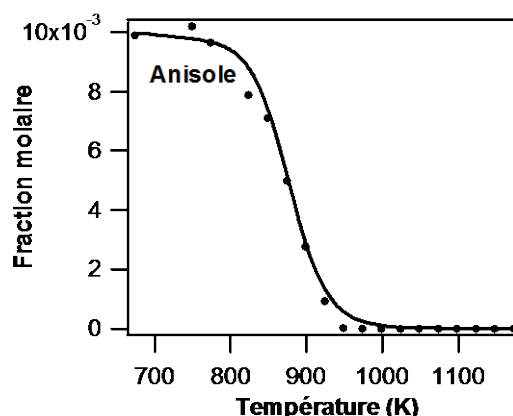
La pyrolyse de l'anisole a conduit à la formation de 26 produits. Tous les produits issus du craquage de l'anisole sont listés dans le Tableau 7. Nous avons les produits légers, possédant entre un et six atomes de carbone, comme par exemple : le monoxyde de carbone, les alcanes (le méthane, l'éthane, le propane), les alcènes (l'éthylène, le propylène, l'allène ou 1,3-butadiène), les alcynes (l'acétylène, le propyne, 1-butèn-3-yne) ainsi que le cyclopentadiène et le 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène. Les produits lourds sont principalement les produits possédant au moins un noyau aromatique. Nous avons le benzène et les produits dérivés comme le toluène et les xylènes, le phénol avec les dérivés tels que les crésols, l'éthylbenzène, le styrène, le benzaldéhyde, le benzofurane, le naphtalène et l'acénaphthylène.

L'évolution des fractions molaires en fonction de la température de la réaction pour chacun des produits est présentée sur les figures ci-dessous (Figure 42-Figure 45).

Avant d'analyser le mécanisme de décomposition de l'anisole, regardons son profil de décomposition et l'évolution des produits majeurs de son craquage. La Figure 42 montre l'évolution de la conversion de l'anisole en fonction de la température. Nous remarquons que l'anisole commence à se décomposer à 750K et atteint le taux de conversion de 50% à 873K. Au-delà de 950K, la fraction molaire de l'anisole s'approche de zéro. Par conséquent, dans la gamme de température entre 750K et 950K, les produits de la réaction analysés sont principalement les produits primaires de décomposition de l'anisole. Au-delà de 950K, l'anisole étant totalement consommé, les réactions de ces produits sont importantes et les produits sont majoritairement secondaires.

**Tableau 7 Produits identifiés au cours de la pyrolyse de l'anisole.**

| Nom du produit      | Formule chimique                                                                    | Nom du produit               | Formule chimique                                                                      |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Hydrogène           | $H_2$                                                                               | 5-Méthyl-1,3-cyclopentadiène |    |
| Monoxyde de carbone | $CO$                                                                                | Benzène                      |    |
| Méthane             | $CH_4$                                                                              | Toluène                      |    |
| Ethane              | $H_3C-CH_3$                                                                         | Ethylbenzène                 |    |
| Ethylène            | $H_2C=CH_2$                                                                         | Styrène                      |    |
| Acétylène           | $HC\equiv CH$                                                                       | Phénol                       |    |
| Propylène           | $H_2C=CH-CH_3$                                                                      | Crésols                      |  |
| Propane             | $H_3C-CH_2-CH_3$                                                                    | o-Xylène                     |  |
| Allène              | $H_2C=C=CH_2$                                                                       | p-Xylène                     |  |
| Propyne             | $HC\equiv C-CH_3$                                                                   | Benzaldéhyde                 |  |
| 1-Butène-3-yne      | $HC\equiv C-CH=CH_2$                                                                | Benzofurane                  |  |
| 1,3-Butadiène       | $H_2C=CH-CH=CH_2$                                                                   | Naphtalène                   |  |
| Cyclopentadiène     |  | Acénaphthylène               |  |



**Figure 42 : Pyrolyse de l'anisole : évolution de la conversion du réactif en fonction de la température (temps de passage de 2 s et pression de 800 Torr). Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

La Figure 43 représente le profil de fraction molaire d'hydrogène ainsi que ceux des produits non-aromatiques possédant jusqu'à trois atomes de carbone. L'hydrogène commence à être formé à partir de 823K et sa fraction molaire ne cesse d'augmenter avec l'augmentation de la température de la réaction. Le méthane et l'éthane commencent à apparaître dès 748K. Leur température d'apparition indique que ce sont certainement des produits primaires de décomposition de l'anisole. Le méthane et l'éthane sont probablement formés à partir de réactions avec des radicaux méthyles. Dans le cas de la formation du méthane, il s'agit probablement de la réaction de métathèse d'un radical méthyle sur l'anisole et de la réaction de terminaison de deux radicaux méthyles dans le cas de la formation de l'éthane. Il est également remarquable que l'éthane possède un maximum vers 1000K. Le monoxyde de carbone et l'éthylène sont formés à partir de 798K, néanmoins la fraction molaire de CO à cette température est beaucoup plus importante que celle d'éthylène.

Sur la Figure 44, nous avons représenté les produits non aromatiques ayant entre 4 et 6 atomes de carbone. Parmi ces produits, les plus abondants sont : le cyclopentadiène et le 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène ayant au pic des fractions molaires égales à 400ppm et 300ppm respectivement. Il est à noter que le cyclopentadiène commence à être formé à partir de 823K. De plus, de faibles quantités de produits en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ont été également détectées.

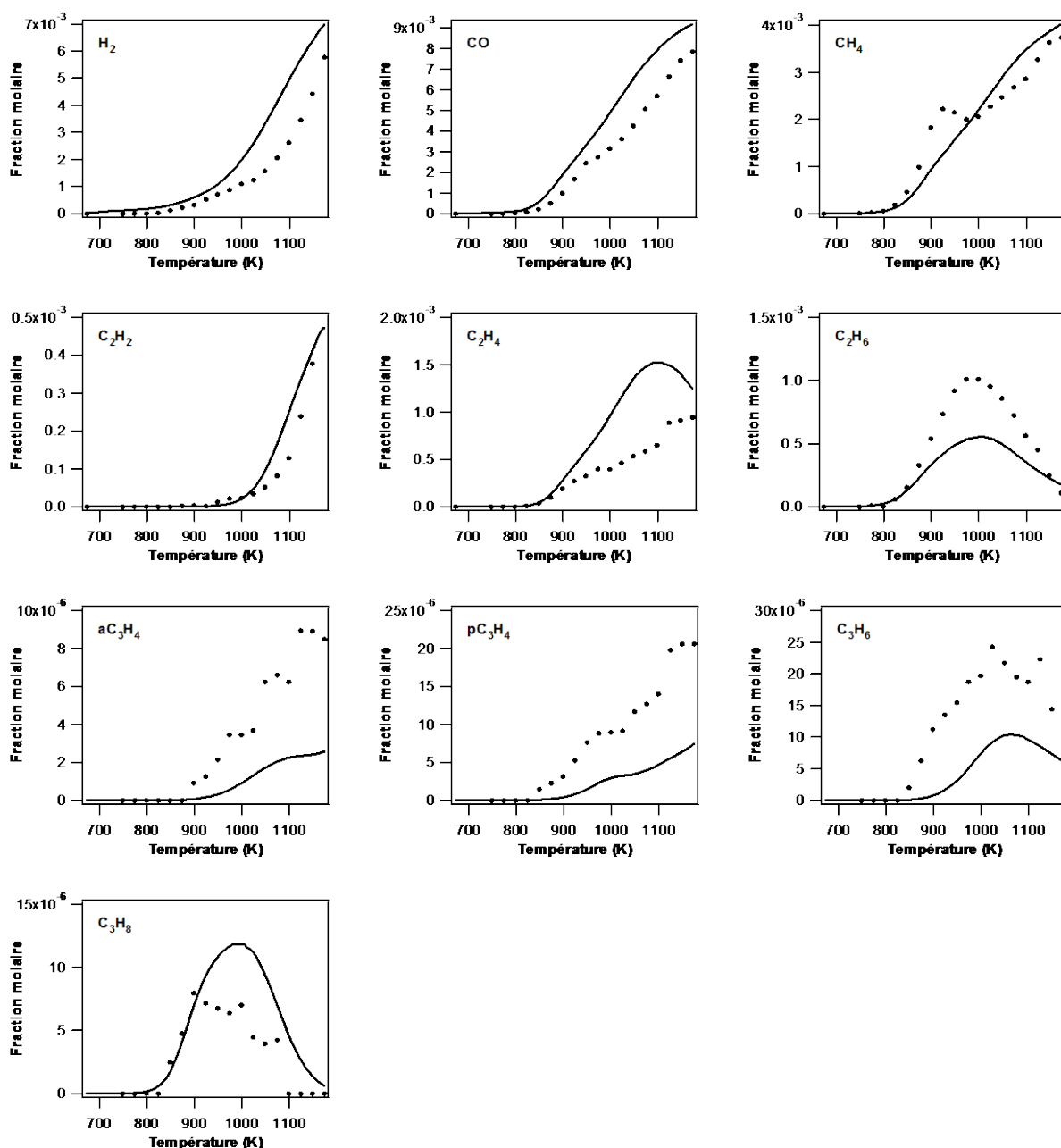
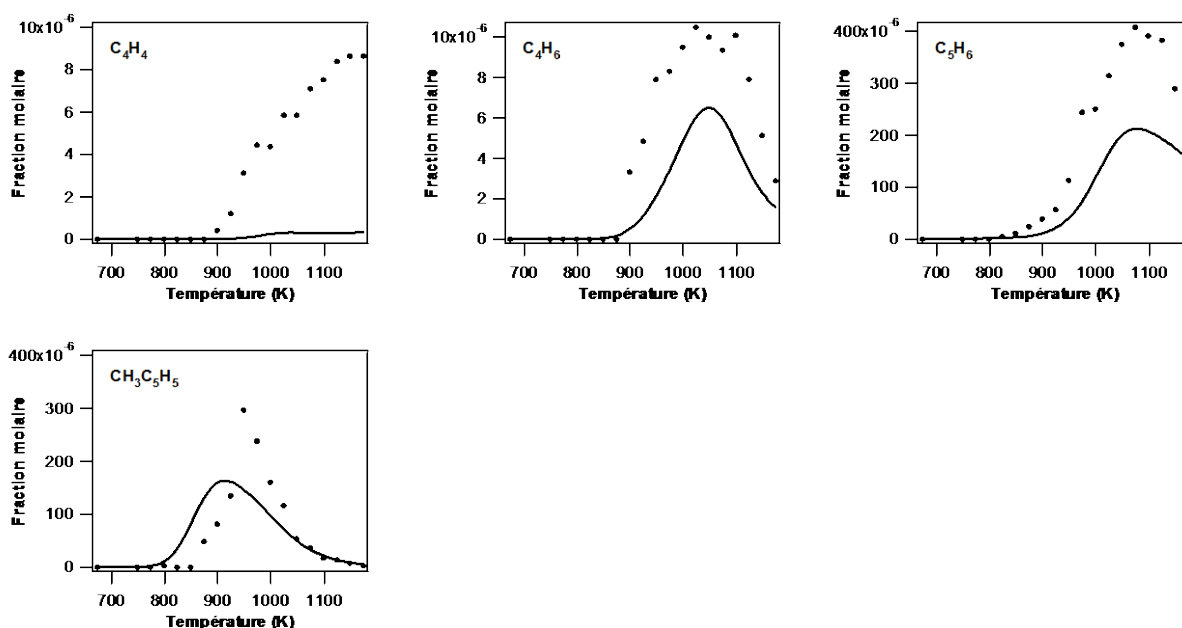


Figure 43 : Pyrolyse de l'anisole : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits légers en C<sub>0</sub>-C<sub>3</sub> à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).



**Figure 44 : Pyrolyse de l'anisole : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits légers en  $C_4$ - $C_6$  à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

Sur la Figure 45, nous avons représenté les composés aromatiques et les composés aromatiques polycycliques (HAP). Les produits qui ont été formés dès les très basses températures (748K) et qui peuvent être classés comme des produits primaires sont : le benzène, le phénol, les crésols et le benzaldéhyde. Dans cette famille de produits, les produits les plus abondants sont surtout les composés phénoliques tels que le phénol (5000ppm au pic) et les crésols (1400ppm au pic). Nous avons également le benzène et le naphthalène qui sont formés en quantités importantes aux alentours de 1000K. Leur fraction molaire vers 1000 K est de 2800ppm et 1100ppm, respectivement. Parmi les produits détectés, nous avons également le benzofurane, le dibenzofurane, le toluène et le benzaldéhyde qui sont présents en quantités non négligeables. Les produits présents en quantités mineures (quelques ppm) sont les xylènes et l'éthylbenzène.

Maintenant, regardons plus en détail la forme de profils des fractions molaire des produits. Nous remarquons que deux principales familles se distinguent. Premièrement, la famille des produits ayant des courbes en forme de cloche comme par exemple l'éthane, le phénol et les crésols. Deuxièmement, la famille de produits qui se caractérise par une forme monotone croissante, comme par exemple le monoxyde de carbone et l'hydrogène.

La forme des courbes nous apporte également quelques informations sur le chemin réactionnel de la décomposition de l'anisole. Par exemple, sur le graphique du méthane (Figure 43), nous voyons une bosse (vers 923K) qui entraîne un changement de la pente dans le profil du méthane. Ce changement de pente indique un changement dans le mécanisme de la pyrolyse de l'anisole. Ceci est également lié à la conversion de l'anisole qui commence à être totalement décomposée dans cette zone de température.

A basse température, le méthane est formé par les réactions de métathèse du radical méthyle sur l'anisole. Au-delà de la température de 923K, les réactions des produits de l'anisole deviennent dominantes et très probablement les métathèses d'hydrogène sur ces produits secondaires deviennent plus difficiles que sur l'anisole, ce qui entraîne le changement dans le mécanisme.

En fait, nous remarquons que jusqu'à 900K-950K, nous avons un mécanisme de basse température et au-delà de 950K nous avons un mécanisme de haute température. Le changement dans le mécanisme entraîne en conséquence des changements au niveau de la sélectivité des produits formés. Entre 900K et 950K, les principaux produits formés sont : le phénol, le méthane, le monoxyde de carbone, les crésols, le benzaldéhyde, l'éthane et le benzofurane. Quand la température de la réaction est supérieure à 950K, nous avons une augmentation de la formation du monoxyde de carbone, du benzène et de l'hydrogène et une diminution des fractions molaires du phénol et du méthane.

L'analyse plus complète du mécanisme de la décomposition de l'anisole sera présentée dans la partie dédiée à la modélisation de la cinétique chimique de l'anisole (cf. Chapitre 3 ; paragraphes 4-6).

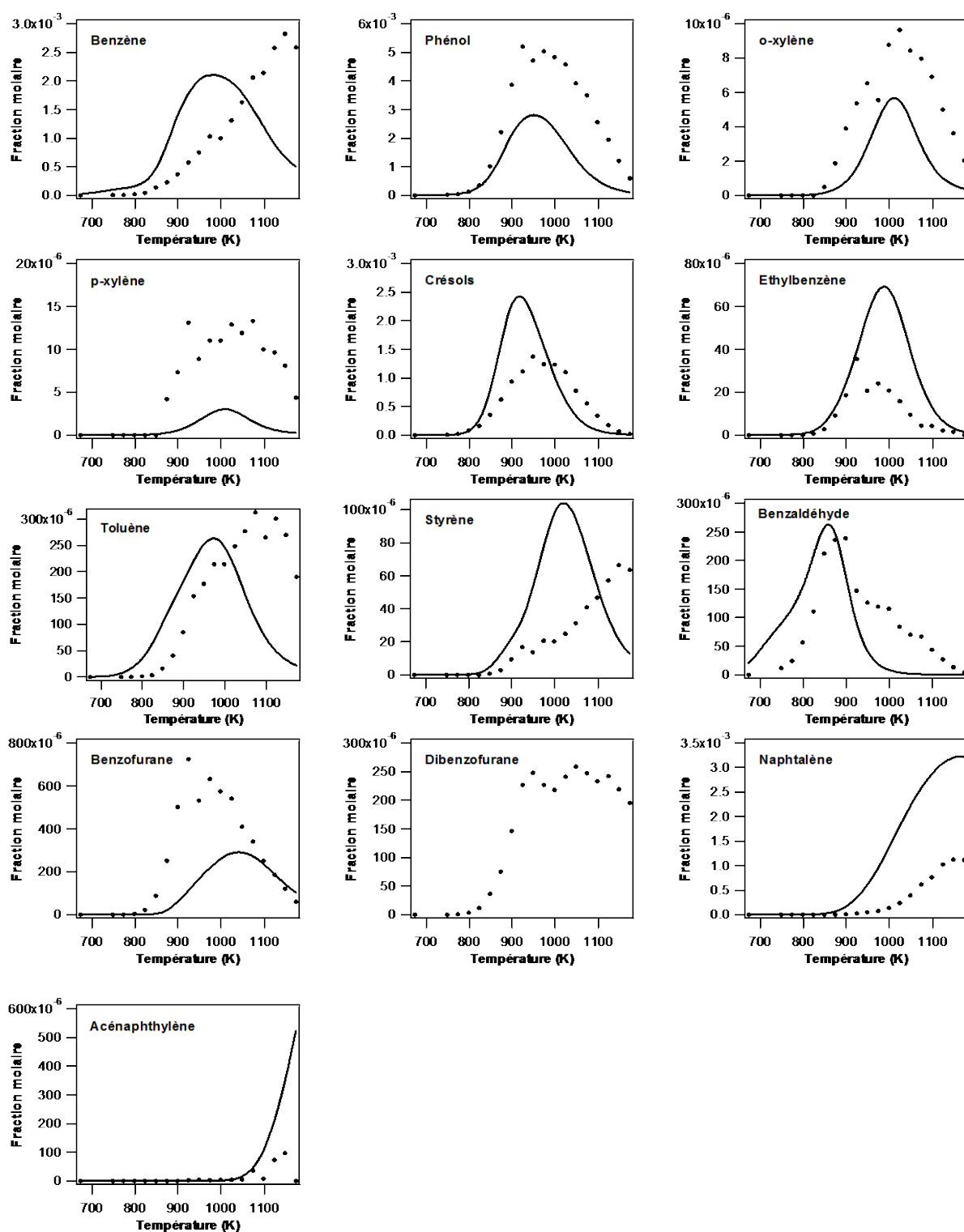
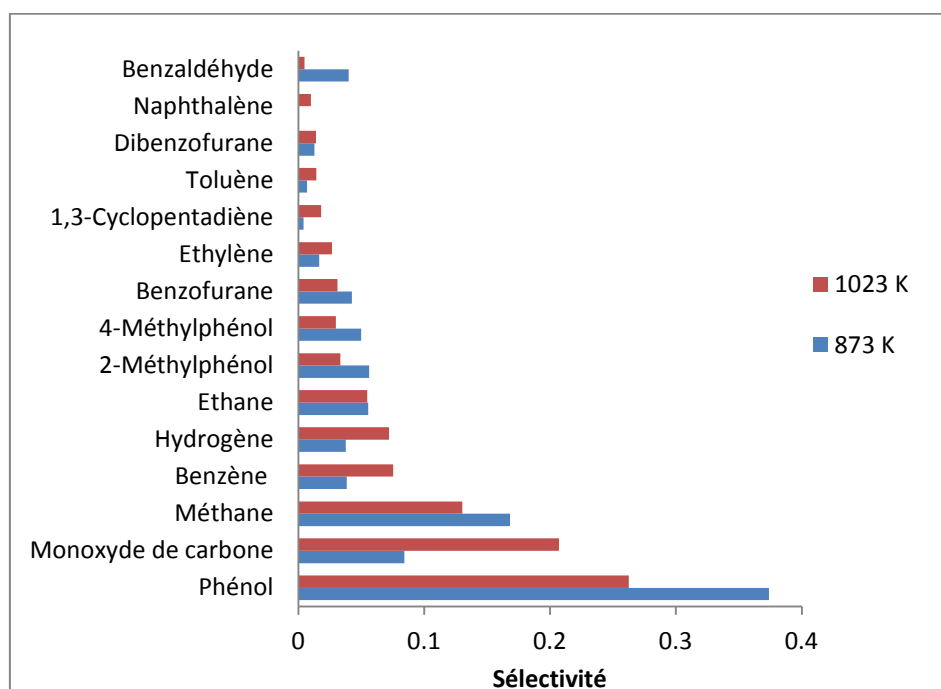


Figure 45 : Pyrolyse de l'anisole : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits lourds à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).

## 1.2. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température

On définit la sélectivité d'un produit comme le rapport entre la quantité de ce produit et la quantité totale des produits de la réaction à l'exception du réactif. À l'aide de la sélectivité, nous pouvons comparer l'effet de la température sur la distribution des produits de la réaction entre 873K et 1023. La Figure 46 représente la sélectivité des produits de la pyrolyse de l'anisole pour ces deux températures.

A 873K, nous avons trois produits principaux : le phénol, le méthane et le monoxyde de carbone. Les produits moins abondants sont les crésols, l'éthane, le benzofurane et le benzaldéhyde. Si la température de la réaction augmente, nous observons que la sélectivité du phénol, du méthane, des crésols et du benzaldéhyde diminue, tandis que la sélectivité de produits tels que le monoxyde de carbone, l'hydrogène et le benzène augmente.

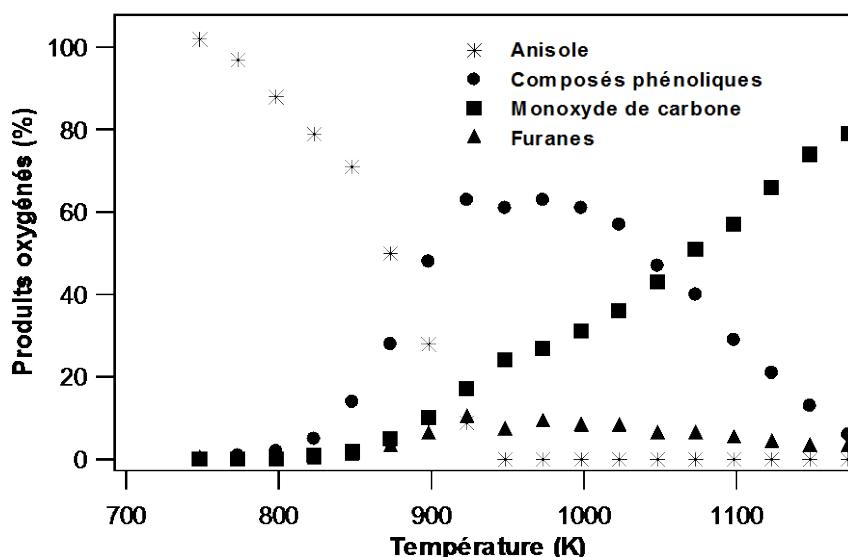


**Figure 46 : Sélectivité des produits de la pyrolyse de l'anisole à 873K et 1023K.**

La Figure 47 représente la sélectivité des produits oxygénés formés à partir de l'anisole. Nous observons que dans la zone de températures entre 850K et 1050K trois familles de produits sont présentes avec une forte domination des composés phénoliques (somme du phénol, o-crésol et p-crésol).

De plus, nous avons le monoxyde de carbone pour lequel la sélectivité augmente progressivement en fonction de l'augmentation de la température et les furanes qui représentent environ 10% de la distribution des produits oxygénés dans cette zone de température.

A partir de 1050K, la sélectivité des composés phénoliques ainsi que des furanes (somme du benzofurane et du dibenzofurane) diminue et le produit oxygéné majeur est le monoxyde de carbone. Parmi les produits oxygénés, nous avons également le benzaldéhyde, néanmoins il représente au maximum 2% de la totalité des produits oxygénés.



**Figure 47 : Distribution des produits oxygénés (en %) en fonction de la température décrivant la pyrolyse de l'anisole.**

## 2. Oxydation de l'anisole

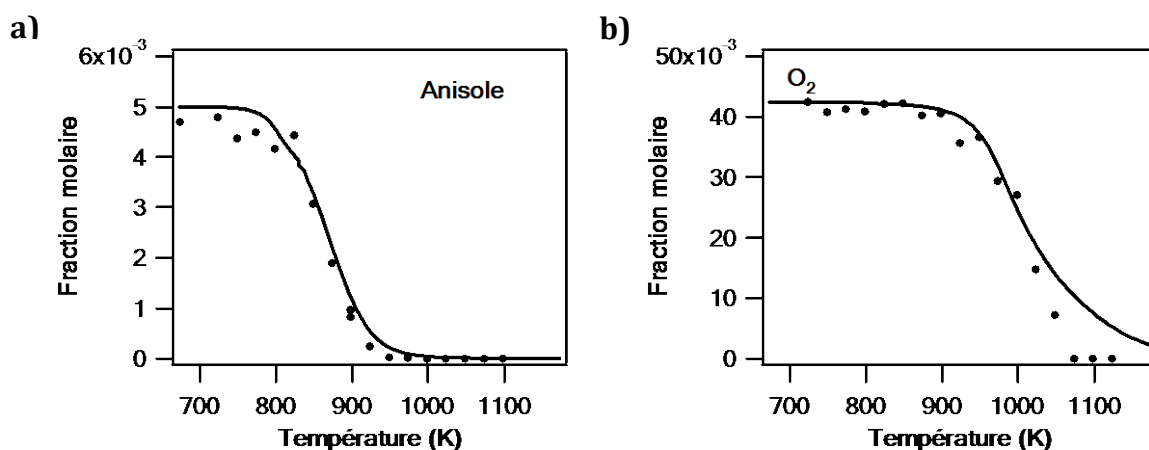
L'oxydation de l'anisole a été effectuée dans les conditions stœchiométriques ( $\Phi=1$ ). Comme en pyrolyse, les expériences ont été réalisées tous les 25K pour bien observer l'évolution des produits de la réaction en fonction de la température. Les conditions expérimentales d'oxydation étaient les suivantes : températures entre 673K et 1098K, concentration en anisole de 0,5%, pression de 800 Torr, temps de passage de 2 s. Au final, 28 espèces ont été dosées afin d'avoir une bonne compréhension de la décomposition de l'anisole en présence d'oxygène.

### 2.1. Produits issus de l'oxydation de l'anisole

La conversion de l'anisole est présentée sur la Figure 48. En oxydation, l'anisole commence à se décomposer entre 748K et 773K et un taux de conversion de 50% est atteint à 865K. La dégradation totale de l'anisole a lieu à partir de 923K.

Le profil de l'oxygène (Figure 48) a la même forme que le profil de l'anisole, néanmoins sa consommation commence avec un décalage de 150K plus haut par rapport au profil de l'anisole ce qui correspond à la température où l'anisole est totalement dégradé.

Ceci signifie également que l'oxygène n'a pas beaucoup d'influence sur la décomposition primaire de l'anisole durant les expériences d'oxydation et il réagit plutôt avec les produits de décomposition du réactif. En plus, nous pouvons remarquer que la conversion de l'anisole est indépendante de la concentration, ce qui confirme que l'anisole se décompose par la réaction unimoléculaire comme cela a déjà été montré dans la littérature.



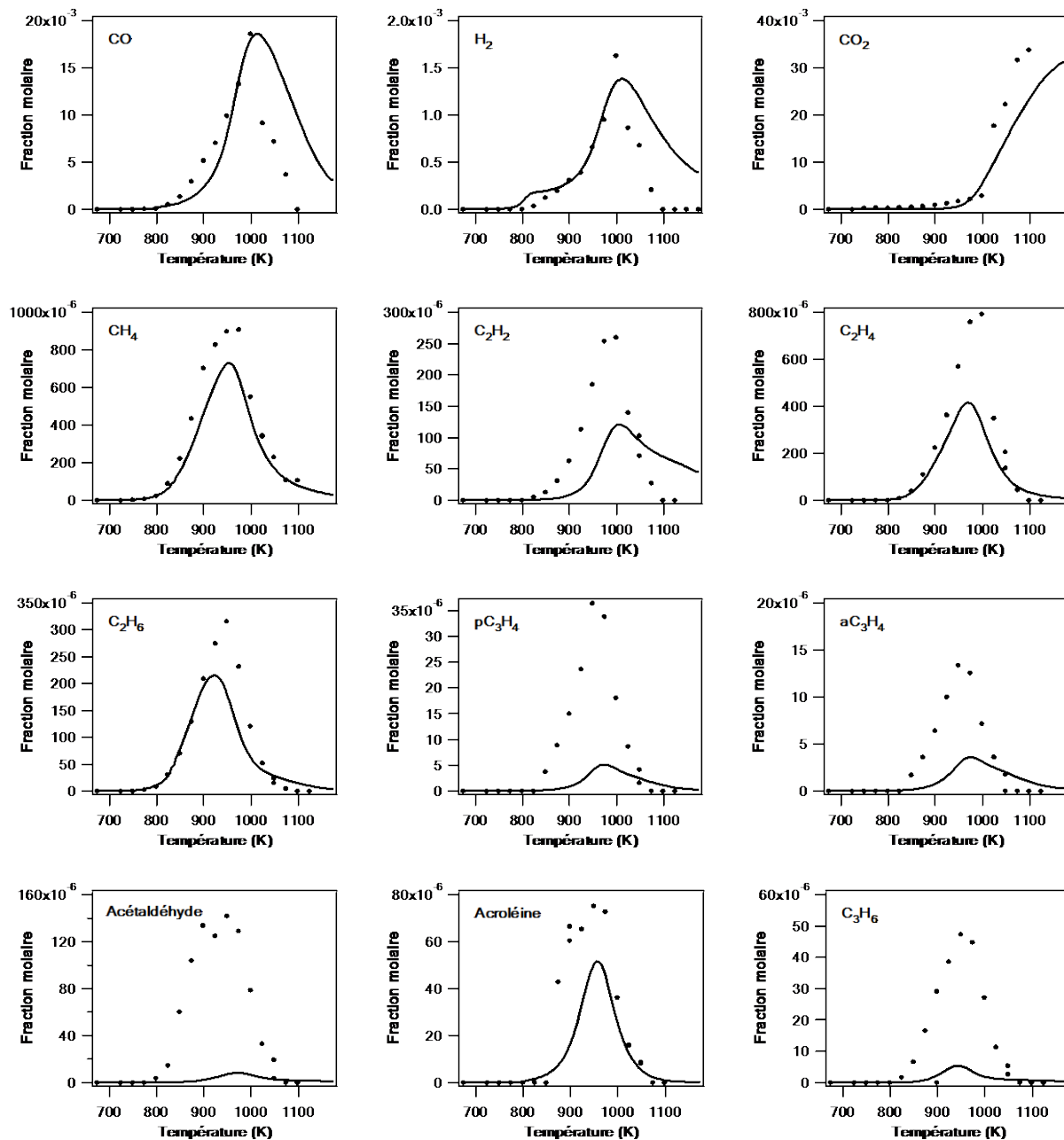
**Figure 48 : Oxydation de l'anisole : a) évolution de la conversion du réactif en fonction de la température à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi=1$  et une pression de 800 Torr; b) profil d'oxygène. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

Les figures 49 - 51, montrent l'évolution des principaux produits de la réaction en fonction de la température. Comme dans le cas de la pyrolyse, nous avons observé la formation de produits légers (Figure 49-Figure 50) et également de produits lourds (Figure 51).

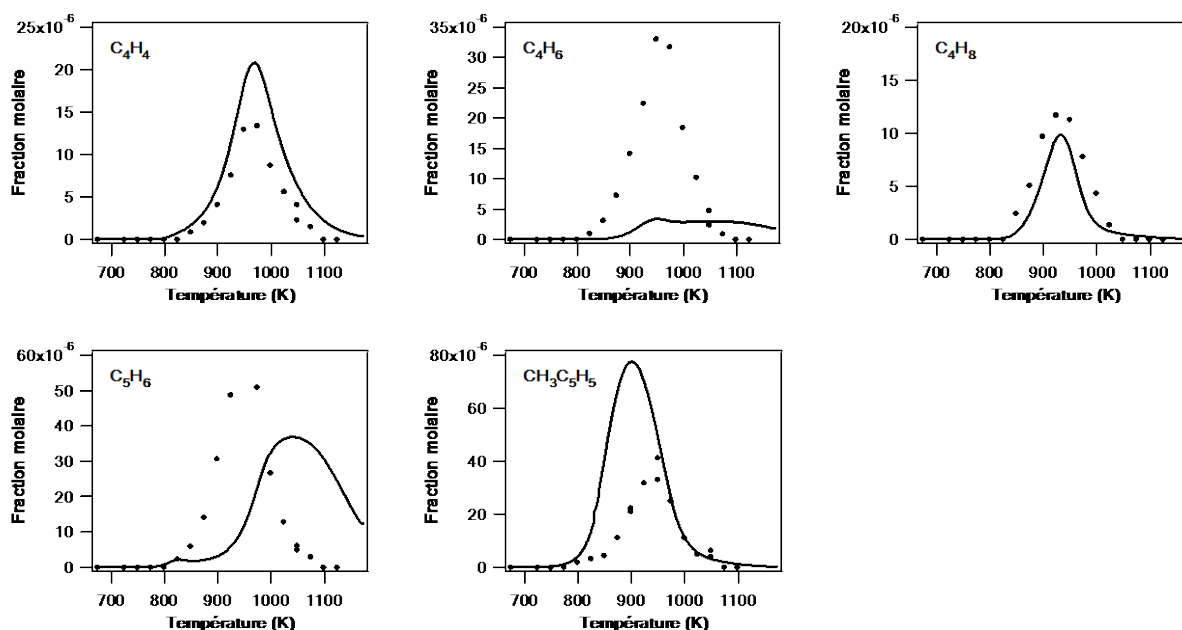
La Figure 49 représente les profils des produits d'oxydation possédant jusqu'à 3 atomes de carbone. Parmi ces produits, les composés formés dès les plus basses températures (748K) sont le méthane et le dioxyde de carbone.

Ensuite, à partir de 773K, nous avons la formation de l'éthane et du monoxyde de carbone. Les autres produits en  $C_2$ - $C_3$  apparaissent entre 823K et 848K. Dans ce groupe de produits, aux alentours de 1000K, les composés majeurs sont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone ayant des fractions molaires de 18300ppm et de 2870ppm, respectivement. Ensuite, nous avons l'hydrogène, l'éthylène et le méthane ayant au maximum de formation (998K) les fractions molaires de 1630ppm, 998ppm, 942ppm respectivement. Les composés mineurs, ayant des fractions molaires inférieures à 50ppm au maximum de formation, sont le propyne, l'allène et le propène.

La Figure 50 représente les produits d'oxydation ayant entre 4 et 6 atomes de carbone. Tous ces produits possèdent un maximum de formation entre 950K et 1000K, néanmoins leurs fractions molaires au maximum sont comprises entre 10ppm et 50ppm ce qui signifie que ce sont des produits mineurs.

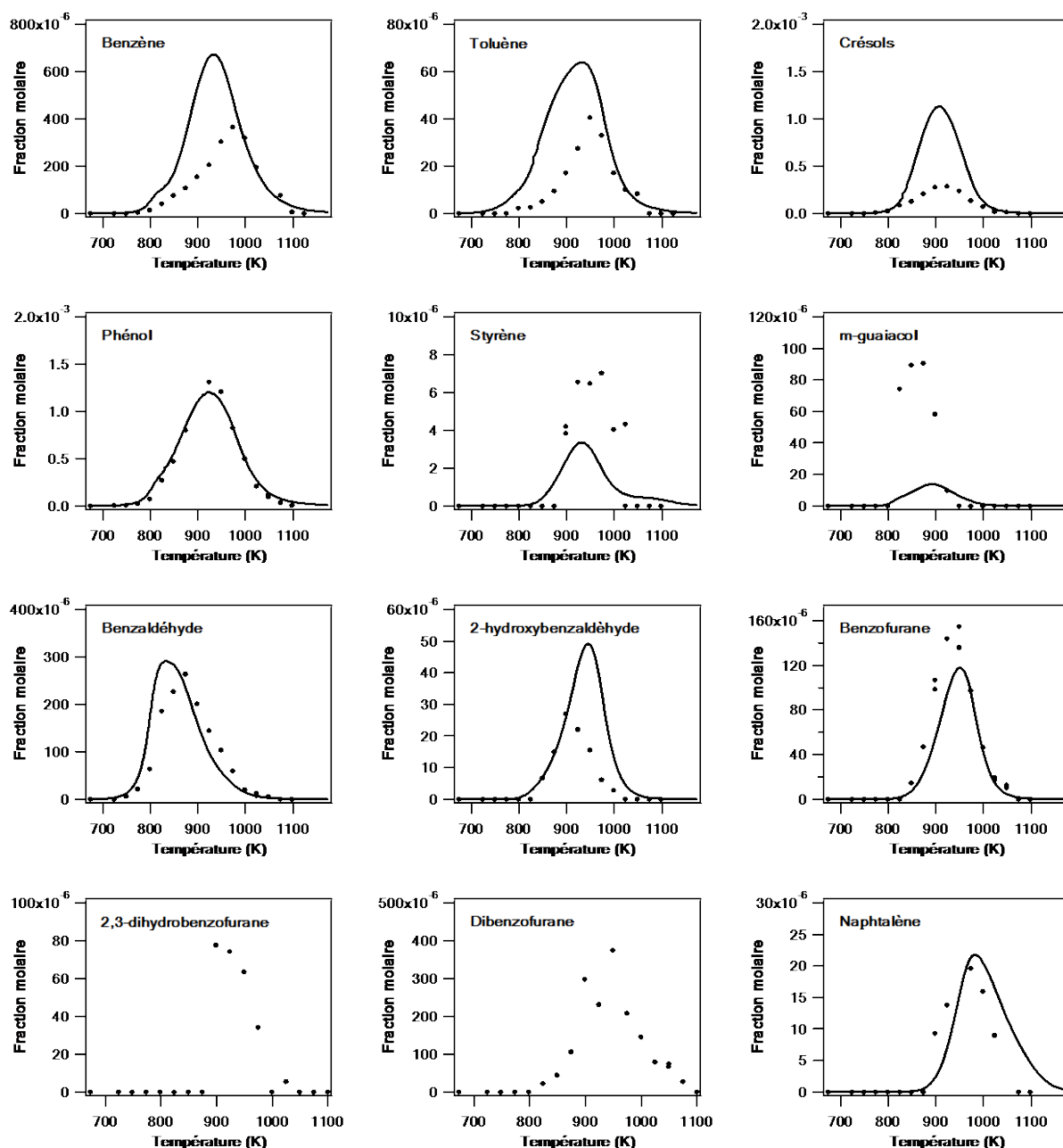


**Figure 49 : Oxydation de l'anisole : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits légers en C<sub>0</sub>-C<sub>3</sub> à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi=1$  et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**



**Figure 50 : Oxydation de l'anisole : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits légers en C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi=1$  et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

Sur la Figure 51 nous avons représenté les produits aromatiques formés au cours de l'oxydation de l'anisole. Dans ce groupe de produits, les composés primaires sont le phénol et le benzaldéhyde. Ensuite, à 773K, le benzène et les crésols commencent à apparaître. Tous les produits aromatiques possèdent un maximum de formation situé entre 850K et 1000K. Les composés majeurs sont le phénol, le benzène, les crésols, le benzaldéhyde et le dibenzofurane avec des fractions molaires maximales de 1310ppm, 365ppm, 285ppm et 264ppm respectivement.

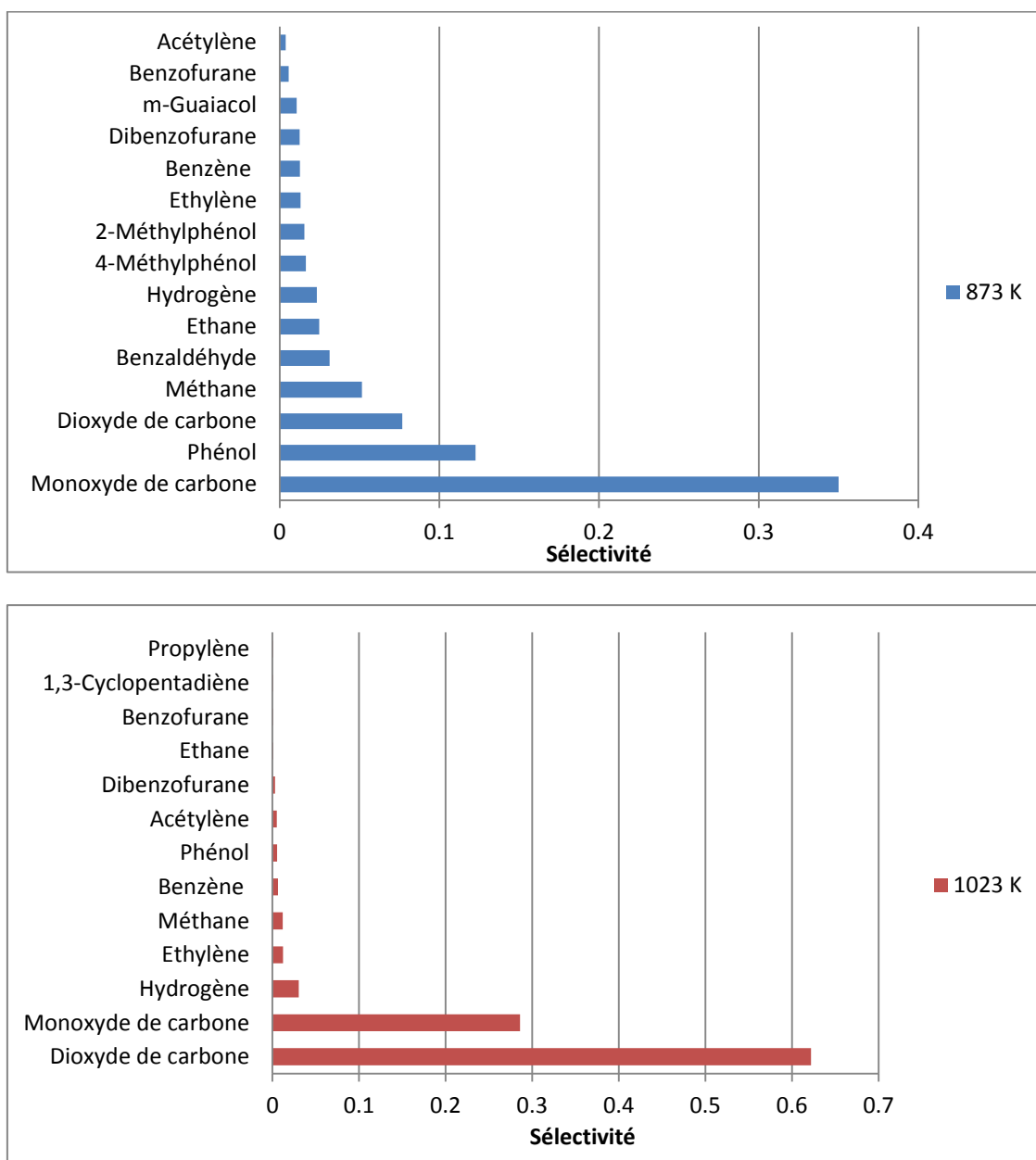


**Figure 51 : Oxydation de l'anisole : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits lourds à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi=1$  et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

Nous remarquons également que les courbes pour tous les produits sauf pour le dioxyde de carbone ont la forme d'une cloche avec les maxima aux alentours de 1000K. Au-delà de 1000K, l'oxydation devient plus rapide et tous les produits commencent à être consommés. Cette accélération des réactions d'oxydation est également visible sur le profil de l'oxygène car sa fraction molaire diminue significativement au-delà de 1000K.

## 2.2. Distribution des produits d'oxydation en fonction de la température

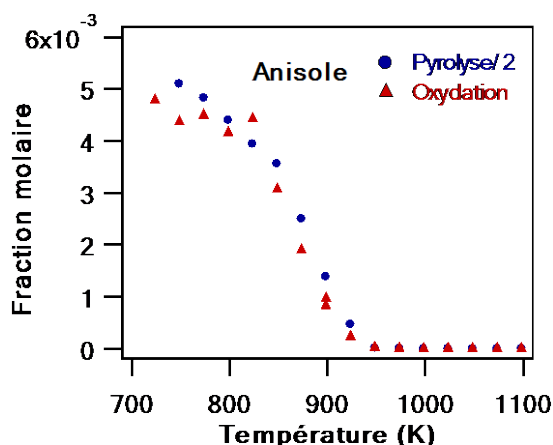
La distribution des produits de la réaction à 873K, présentée sur la Figure 52, montre que les produits majeurs sont le monoxyde de carbone, le phénol, le dioxyde de carbone, le méthane et le benzaldéhyde. A la température de 1023K, la majorité des produits est consommée et les trois produits majeurs sont le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone ainsi que l'hydrogène.



**Figure 52 : Sélectivité des produits de l'oxydation de l'anisole à 873K et 1023K.**

### 3. Comparaison entre la pyrolyse et l'oxydation de l'anisole

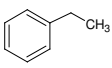
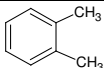
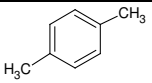
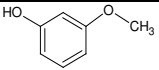
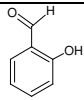
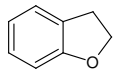
Nous pouvons remarquer que l'ajout de l'oxygène n'a pas une grande influence sur la consommation de l'anisole car dans les deux cas la molécule commence à se décomposer vers 748K. Ceci est bien visible sur la Figure 53 où les deux profils de réactivité ont été comparés.



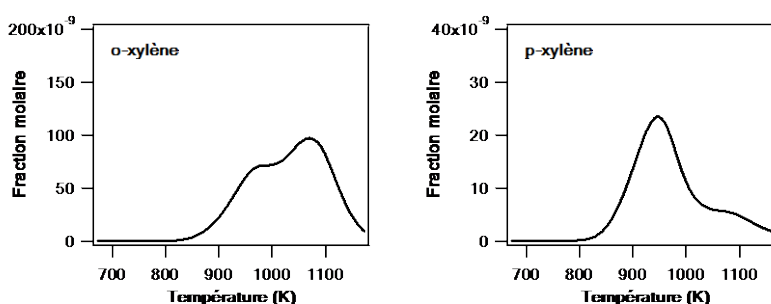
**Figure 53 : Comparaison entre la pyrolyse et l'oxydation de l'anisole : évolution de la conversion du réactif en fonction de la température (ronds – pyrolyse ; triangles - oxydation).**

En comparant les études de la pyrolyse et de l'oxydation de l'anisole nous remarquons également que la nature des produits entre les deux conditions ne change pas radicalement. Dans le Tableau 8, nous avons présenté les composés typiques dans le cas de la pyrolyse et de l'oxydation. Les seuls produits qui sont quantifiés uniquement en oxydation sont : le dioxyde de carbone, l'acétaldéhyde, l'acroléine, le m-guaiacol, le 2-hydroxybenzaldéhyde et le 2,3- dihydrobenzofurane. Concernant la pyrolyse, nous avons cinq produits typiques tels que le propane, l'éthylbenzène, l'ortho et para-xylènes et l'acénaphtylène.

**Tableau 8 Comparaison des produits quantifiés seulement en pyrolyse et en oxydation de l'anisole.**

| Produits typiques de pyrolyse |                                                                                   | Produits typiques d'oxydation |                                                                                     |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Propane                       | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$                                      | Dioxyde de carbone            | $\text{CO}_2$                                                                       |
| Ethylbenzène                  |  | Acétaldéhyde                  |  |
| o-Xylène                      |  | Acroléine                     | $\text{O}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$                                          |
| p-Xylène                      |  | m-Guaiacol                    |  |
| Acénaphthylène                |  | 2-Hydroxybenzaldéhyde         |  |
|                               |                                                                                   | 2,3-Dihydroxybenzofurane      |  |

La Figure 54 présente les fractions molaires obtenues par simulations pour estimer la quantité des xylènes en oxydation. Sur cette figure nous voyons que les xylènes sont formés en quantités entre 0,04 ppm et 0,1 ppm ce qui justifie leur absence parmi les produits détectés en oxydation au cours des analyses chromatographiques.



**Figure 54 : Oxydation de l'anisole : simulation des fractions molaires en fonction de la température pour l'ortho et le para-xylène à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi=1$  et une pression de 800 Torr.**

En oxydation, la quantité des produits avec deux atomes de carbone a diminué par rapport à la pyrolyse. Nous observons également qu'au-dessus de 950 K, l'anisole est quasi-totalement converti. En fait, à partir de cette température, les réactions avec l'oxygène deviennent significatives ce qui provoque la décomposition de la plupart des produits en plus petites molécules.

Ceci peut être observé sur les produits C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> qui sont mesurés en quantités plus importantes en oxydation qu'en pyrolyse. En plus, à cause de l'augmentation de l'importance des réactions d'oxydation, nous observons la diminution des quantités du cyclopentadiène, du 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène et d'autres intermédiaires aromatiques tels que le benzène, le phénol, les crésols ou le naphthalène.

La quantité de monoxyde de carbone est beaucoup plus importante en oxydation qu'en pyrolyse. En pyrolyse, à 1000K la quantité de CO est de 3000ppm et en oxydation elle monte jusqu'à 18000ppm. Ceci est dû aux réactions d'oxydation entre le radical CHO et l'oxygène qui ont une énergie d'activation très faible. Elles deviennent prépondérantes devant les réactions de décomposition du radical phénoxy en CO et C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> produisant le monoxyde de carbone en pyrolyse.

Les quantités de benzaldéhyde ainsi que le maximum de sa formation (aux alentours de 900K) sont quasiment les mêmes pour les deux conditions d'études. La formation de ce produit correspond aux premières réactions de métathèse sur l'anisole à très faible conversion.

Parmi les composés aromatiques, en pyrolyse et en oxydation, c'est le phénol qui est formé en plus grande quantité. Le benzène est plutôt présent en conditions pyrolytiques. A 1000K, il atteint 1000ppm. En oxydation, son pic atteint un maximum de 365ppm à 973K, inférieur d'un facteur 3 par rapport à la pyrolyse.

La fraction molaire du naphthalène a son maximum en pyrolyse à 1148K (1100ppm). L'ajout de l'oxygène provoque la diminution des quantités de précurseurs du naphthalène (radicaux C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, leur quantité peut être estimée à partir de la fraction molaire du cyclopentadiène qui provient principalement de la réaction de terminaison entre le radical C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> et l'atome d'hydrogène). Le naphthalène est totalement oxydé à haute température. Son maximum est atteint à 948K en oxydation et correspond à une fraction molaire de 22ppm.

#### 4. Modélisation cinétique - structure du modèle de l'anisole

Les paragraphes 4 à 6 sont principalement dédiés à l'analyse détaillée des réactions qui se produisent au cours de la décomposition thermique de l'anisole. Nous allons présenter la construction du modèle, les modifications et les mises à jour dans le modèle de l'éthylbenzène (Husson et al., 2013) qui ont été mises en place, l'analyse de vitesse en pyrolyse et en oxydation ainsi que les simulations sur les données de la littérature.

Pour une bonne compréhension de la modélisation cinétique, un bref résumé sur l'élaboration du modèle cinétique ainsi que sur les étapes réactionnelles ayant lieu au cours de la décomposition des hydrocarbures (combustion et pyrolyse) est présenté dans l'Annexe 3 et l'Annexe 4.

Le mécanisme de l'anisole a été construit à partir du modèle d'oxydation de l'éthylbenzène établi au cours d'une thèse (Husson, 2013) effectuée au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP). Le modèle de l'éthylbenzène (Husson et al., 2013) contenait déjà : une base de réactions C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub> ; un mécanisme de l'oxydation des hydrocarbures en C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> insaturés (en particulier l'allène, le propyne, le 1,3-butadiène et le cyclopentène) ; un mécanisme pour l'oxydation du benzène, du toluène, du phénol et de l'éthylbenzène. C'était un bon support pour développer le mécanisme de l'anisole.

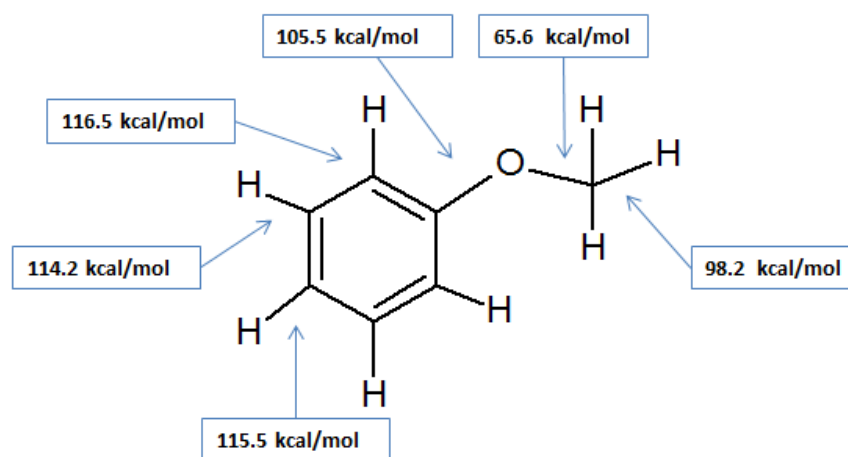
Pour prendre en compte les produits principaux provenant de la réaction de l'anisole et pour assurer une représentation correcte des profils simulés, de nouveaux sous-mécanismes ont été ajoutés (Tableau 9) et certaines mises à jour ont été effectuées dans le mécanisme de l'éthylbenzène (Tableau 11). Après toutes les modifications, le mécanisme contient 303 composés et 1922 réactions.

**Tableau 9 Structure globale du modèle de l'anisole.**

| Sous-mécanismes ajoutés au modèle de l'éthylbenzène |                                         |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Anisole                                             | ce travail                              |
| o-/p- Xylènes                                       | ce travail, Battin-Leclerc et al., 2006 |
| Benzaldéhyde                                        | ce travail,                             |
| Crésols                                             | Pecullan et al., 1997                   |
| Composés aromatiques polycycliques                  | Slavinskaya et al., 2012                |

#### 4.1. Mécanisme primaire de l'anisole

Pour déterminer le mécanisme primaire de la décomposition de l'anisole, il est très important de connaître les énergies de liaison dans la molécule pour ensuite pouvoir en déduire les réactions les plus favorables ayant lieu au cours de la décomposition. En se basant sur les énergies de liaison de l'anisole, les 24 réactions décrivant la décomposition primaire de l'anisole ainsi que les paramètres cinétiques correspondant sont listés dans le Tableau 10. Les explications détaillées sur les origines des paramètres cinétiques ont été décrites dans les notes en bas de tableau.



**Figure 55 : Structure de l'anisole avec les énergies de liaison.**

Sur la Figure 55, nous avons représenté la molécule de l'anisole avec les énergies de liaison calculées grâce à la méthode théorique CBS-QB3 (Montgomery et al., 1999). D'après ce calcul, nous remarquons que les énergies les plus élevées dans la molécule de l'anisole sont entre les atomes d'hydrogène et les atomes de carbone du cycle aromatique. Ces énergies valent entre 114,2 kcal/mol et 116,5 kcal/mol. Toutes les réactions sur le cycle aromatique sont particulièrement difficiles. En conséquence, dans le modèle de l'anisole proposé dans cette thèse, ces réactions n'ont pas été considérées.

Les liaisons susceptibles d'être rompues dans le premier temps sont les liaisons les plus fragiles. Dans la molécule de l'anisole, les liaisons ayant l'énergie la plus faible sont la liaison O-CH<sub>3</sub> et les liaisons C-H du groupement méthoxy avec les énergies de liaison respectivement de 65,6kcal/mol et 98,2 kcal/mol. Les réactions d'amorçage unimoléculaire (Tableau 10) ont été écrites par rupture de ces deux liaisons.

La liaison  $\phi$ -OCH<sub>3</sub>, ayant une énergie de liaison de 105,5 kcal/mol est aussi une liaison assez difficile à rompre. Néanmoins, les réactions d'ipso-addition (sur la liaison  $\phi$ -OCH<sub>3</sub>) ont été prises en compte dans le mécanisme de l'anisole (Tableau 10) et conduisent à la formation du benzène ou du toluène.

En plus des réactions d'amorçage et les ipso-additions, le mécanisme de l'anisole contient également les métathèses sur le groupe méthoxy. Neuf métathèses ont été écrites pour bien représenter la décomposition de l'anisole. Le radical C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub> résultant de ces réactions de métathèse a été ensuite consommé pour donner majoritairement le benzaldéhyde et le benzène. Les paramètres cinétiques des réactions décrivant la décomposition du C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub> (réactions 16-20 dans le Tableau 10) ont été calculés théoriquement par da Silva et Bozzelli, 2009.

En sachant que le mécanisme de l'anisole va être utilisé dans les conditions pyrolytiques et aussi dans les conditions de combustion, les réactions avec l'oxygène ont été également incluses dans ce sous-mécanisme. Il s'agit des réactions avec la molécule d'oxygène (par exemple la réaction 3 dans le Tableau 10) ou avec les radicaux oxygénés tels que OH et OOH (par exemple les réactions 9 et 10 dans le Tableau 10).

**Tableau 10 Mécanisme primaire de l'anisole.**

| Réaction                                                | A       | n    | Ea      | Référence                                      |
|---------------------------------------------------------|---------|------|---------|------------------------------------------------|
| <i>Amorçages unimoléculaires</i>                        |         |      |         |                                                |
| (1) $C_6H_5O + CH_3 = \text{anisole}$                   | 5.0E12  | 0.0  | 0.0     | d'après Baulch et al., 1994 <sup>a</sup>       |
| (2) $C_6H_5OCH_2 + H = \text{anisole}$                  | 1.0E14  | 0.0  | 0.0     | d'après Allara et Shaw, 1980 <sup>b</sup>      |
| <i>Amorçage bimoléculaire</i>                           |         |      |         |                                                |
| (3) $\text{anisole} + O_2 = C_6H_5OCH_2 + OOH$          | 2.1E13  | 0.0  | 47.9E3  | d'après Ingham et al., 1994 <sup>c</sup>       |
| <i>Ipsa additions</i>                                   |         |      |         |                                                |
| (4) $\text{anisole} + H = C_6H_6 + CH_3O$               | 2.23E13 | 0.0  | 7.93E3  | d'après Baulch et al., 1994 <sup>d</sup>       |
| (5) $\text{anisole} + OH = C_6H_5OH + CH_3O$            | 7.8E2   | 2.88 | 3.22E3  | d'après Seta et al., 2006 <sup>e</sup>         |
| (6) $\text{anisole} + CH_3 = \text{toluene} + CH_3O$    | 9.64E10 | 0.0  | 8.0E3   | d'après Touchard et al., 2005 <sup>f</sup>     |
| <i>Méthathèses</i>                                      |         |      |         |                                                |
| (7) $O + \text{anisole} = OH + C_6H_5OCH_2$             | 3.0E13  | 0.0  | 3.28E3  | d'après Buda et al., 2005 <sup>g</sup>         |
| (8) $\text{anisole} + H = H_2 + C_6H_5OCH_2$            | 3.6E8   | 1.5  | 5.73E3  | d'après Dean et Bozzelli, 2000 <sup>h</sup>    |
| (9) $\text{anisole} + OH = H_2O + C_6H_5OCH_2$          | 3.6E6   | 2.0  | -0.85E3 | d'après Dean et Bozzelli, 2000 <sup>h</sup>    |
| (10) $\text{anisole} + OOH = H_2O_2 + C_6H_5OCH_2$      | 4.2E3   | 2.69 | 16.59E3 | d'après Dean et Bozzelli, 2000 <sup>h</sup>    |
| (11) $\text{anisole} + CH_3 = CH_4 + C_6H_5OCH_2$       | 5.01E11 | 0.0  | 1.05E4  | d'après Mulcahy et al., 1967                   |
| (12) $\text{anisole} + C_2H_5 = C_2H_6 + C_6H_5OCH_2$   | 3.0E11  | 0.0  | 9.2E3   | d'après Buda et al., 2005 <sup>g</sup>         |
| (13) $\text{anisole} + C_5H_5 = C_5H_6 + C_6H_5OCH_2$   | 5.40    | 3.3  | 17.2E3  | d'après Buda et al., 2005 <sup>g</sup>         |
| (14) $\text{anisole} + C_6H_5 = C_6H_6 + C_6H_5OCH_2$   | 3E11    | 0.0  | 3.85E3  | d'après Park et al., 2004 <sup>i</sup>         |
| (15) $C_6H_5OH + C_6H_5OCH_2 = \text{anisole} + C_6H_5$ | 1.8E11  | 0.0  | 7.7E3   | d'après Mulcahy et Williams, 1965 <sup>j</sup> |

**Tableau 10 Mécanisme primaire de l'anisole (suite).**

Décompositions des radicaux

|      |                                         |         |       |         |                                           |
|------|-----------------------------------------|---------|-------|---------|-------------------------------------------|
| (16) | $C_6H_5OCH_2=HCHO+C_6H_5$               | 2.61E14 | 0.05  | 39.28E3 | da Silva et Bozzelli, 2009                |
| (17) | $C_6H_5OCH_2=C_6H_5CH_2O$               | 8.78E10 | 0.44  | 19.03E3 | da Silva et Bozzelli, 2009                |
| (18) | $C_6H_5CH_2O=C_6H_5CHO+H$               | 5.26E28 | -5.08 | 22.25E3 | da Silva et Bozzelli, 2009                |
| (19) | $C_6H_5CH_2O=C_6H_6 + CHO$              | 2.37E32 | -6.09 | 28.81E3 | da Silva et Bozzelli, 2009                |
| (20) | $C_6H_5CH_2O=C_6H_5 + HCHO$             | 7.21E33 | -6.21 | 36.85E3 | da Silva et Bozzelli, 2009                |
| (21) | $C_6H_5CH_2O+H=C_6H_5CH_2OH$            | 1.0E14  | 0.0   | 0.0     | d'après Allara et Shaw, 1980 <sup>b</sup> |
| (22) | $C_6H_5CH_2O+CH_3=C_6H_5CHO + CH_4$     | 1.0E12  | 0.0   | 0.0     | d'après Allara et Shaw, 1980 <sup>b</sup> |
| (23) | $C_6H_5CH_2O+H=C_6H_5CHO + H_2$         | 1.0E13  | 0.0   | 0.0     | d'après Allara et Shaw, 1980 <sup>b</sup> |
| (24) | $C_6H_5CH_2O+C_6H_5=C_6H_5CHO + C_6H_6$ | 1.0E12  | 0.0   | 0.0     | d'après Allara et Shaw, 1980 <sup>b</sup> |

Les unités : A en unité de k (mole-cm-sec-K); Ea en cal/mol

a – estimée en accord avec une réaction de terminaison entre le radical méthyle et le radical phényle;

b – estimée avec une réaction analogue de la pyrolyse des alcanes;

c – estimée en utilisant une règle pour la réaction d'amorçage du type :  $R-H+O_2 \rightarrow HO_2+R'$  ;

d – analogie avec une réaction similaire dans le cas du phénol :  $C_6H_5OH+H=C_6H_6+OH$  ;

e – estimée avec une réaction analogue du type :  $C_6H_5CH_3+OH= C_6H_5OH+CH_3$  (Seta et al., 2006)

f – estimée comme une addition du radical  $CH_3$  sur  $C=C$  ;

g – estimée comme les métathèses sur l'hydrogène tertiaire dans le cas des alcanes (énergie de liaison similaire pour le carbone primaire de la liaison C-H dans le cas des alcanes et pour le carbone primaire de la liaison C-H dans le cas de l'anisole) ;

h – estimée en utilisant une corrélation Evans-Polanyi, une modification supplémentaire a été faite pour la réaction (8) où le facteur A a été divisé par 2 et l'énergie d'activation a été augmentée de 1kcal/mol;

i – estimée selon la métathèse sur l'hydrogène secondaire dans la réaction  $C_3H_8+C_6H_5=C_6H_6+C_3H_7$  ;

j – estimée par analogie avec la réaction :  $C_6H_5OH+CH_3 = C_6H_5O+CH_4$ .

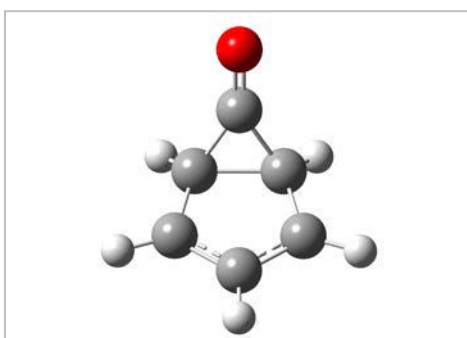
## 4.2. Modifications apportées au mécanisme de base

Les modifications dans le mécanisme de l'éthylbenzène ont eu pour but l'ajout des réactions supplémentaires et l'actualisation des paramètres cinétiques de certaines réactions.

La majorité des réactions qui ont été ajoutées ou bien mises à jour sont listées dans le tableau ci-dessous Tableau 11 avec les explications détaillées sur les changements appliqués.

L'ajout de réactions supplémentaires a été fait dans le cas de la décomposition du radical phénoxy en cyclopentadiène et monoxyde de carbone. Dans le mécanisme de l'éthylbenzène, cette réaction était écrite en une seule étape. En sachant que le radical phénoxy est l'intermédiaire principal dans la décomposition de l'anisole, nous avons écrit sa décomposition en deux étapes pour s'approcher au maximum des vitesses réelles.

Après le changement, le radical phénoxy se décompose premièrement en un bicycle, représenté sur la Figure 56. Ensuite, le bicycle se décompose pour donner  $C_5H_5$  et CO. Les paramètres cinétiques pour ces deux réactions ont été estimés au LRGP (Sirjean et al., 2013a) grâce aux méthodes théoriques CBS-QB3 (Montgomery et al., 1999).



**Figure 56 : Radical bicyclique provenant de l'isomérisation du radical phénoxy.**

Les autres modifications ont consisté essentiellement en la réévaluation des constantes cinétiques pour avoir une meilleure concordance entre les résultats simulés et expérimentaux. Ces modifications ont été faites pour les réactions sensibles de la décomposition de l'anisole et ont été effectuées pour les réactions dans les sous-mécanismes du phénol, des crésols, du cyclopentadiène, du benzène et du toluène. Il faut savoir que les réactions de la décomposition du radical phénoxy et du phénol (réactions 1-4 dans le Tableau 11) ainsi que les réactions conduisant à la formation des crésols (réactions 5-8 dans le Tableau 11) sont strictement liées au mécanisme primaire de l'anisole. Ces réactions intervenant dans le mécanisme de la décomposition de l'anisole complètent les sous-mécanismes du phénol et des crésols déjà existants dans la base de réactions.

Pareillement, les données thermodynamiques ont été mises à jour pour le radical phénoxy, le cyclopentadiène et le benzyne selon les données proposées par Burcat et al., 2013, Sirjean et al., 2009, Sirjean et al., 2013a.

**Tableau 11 Modifications apportées au mécanisme de l'éthylbenzène.**

| Réaction                                                             | A        | n      | E <sub>a</sub> | Référence                                  |
|----------------------------------------------------------------------|----------|--------|----------------|--------------------------------------------|
| <i>Modifications dans le sous-mécanisme du phénol</i>                |          |        |                |                                            |
| (1) $C_6H_5O+H(+M)=C_6H_5OH(+M)$                                     | 2.00E14  | 0.0    | 0.0            | He et al., 1988                            |
| (2) $C_6H_5O=bicycle$                                                | 6.17E78  | -18.79 | 90.50E3        | Sirjean et al., 2013a                      |
| (3) $bicycle=C_5H_5+CO$                                              | 8.29E20  | -2.422 | 1E3            | Sirjean et al., 2013a                      |
| (4) $C_6H_5OH=C_5H_6+CO$                                             | 2.67E14  | -0.61  | 7.41E4         | Xu et Lin, 2006                            |
| <i>Modifications dans le sous-mécanisme des crésols</i>              |          |        |                |                                            |
| (5) $C_6H_5O\# + CH_3 = MCPD + CO$                                   | 2.05e75  | -18.29 | 38.88e3        | Pecullan et al., 1997                      |
| (6) $C_6H_5O\# + CH_3 = OC_6H_4CH_3 + H$                             | 3.33e39  | -7.78  | 31.67e3        | Pecullan et al., 1997                      |
| (7) $C_6H_5O\# + CH_3 = HOC_6H_4CH_3$                                | 2.31e73  | -17.37 | 38.78e3        | Pecullan et al., 1997                      |
| (8) $C_6H_5O\# + CH_3 = C_6H_4OH\# + CH_3$                           | 1.29e-31 | 13.2   | 15.58e3        | Pecullan et al., 1997                      |
| <i>Modifications dans le sous-mécanisme du 1,3-cyclopentadiène</i>   |          |        |                |                                            |
| (9) $C_5H_6 = C_5H_5 + H$                                            | 3.23E49  | -10.01 | 10.11E4        | Robinson et Lindstedt, 2011                |
| (10) $C_5H_6 + H = C_5H_5 + H_2$                                     | 6.67E07  | 1.87   | 42.59E2        | Sirjean et al., 2013a                      |
| (11) $C_5H_6 + CH_3 = C_5H_5 + CH_4$                                 | 3.11E11  | 0.0    | 5.5E3          | Pecullan et al., 1997                      |
| (12) $C_5H_6 + H = C_3H_5 + C_2H_2$                                  | 7.74E36  | -6.81  | 32.92E3        | Zhong et Bozzelli, 1998                    |
| (13) $C_5H_6 + C_3H_3 = C_5H_5 + aC_3H_4$                            | 0.80E12  | 0.0    | 15.1E3         | d'après Herbinet et al., 2013 <sup>a</sup> |
| (14) $C_5H_6 + C_3H_3 = C_5H_5 + pC_3H_4$                            | 0.80E12  | 0.0    | 15.1E3         | d'après Herbinet et al., 2013 <sup>a</sup> |
| (15) $C_5H_6 + C_4H_3 = C_5H_5 + C_4H_4$                             | 1.60E12  | 0.0    | 15.1E3         | d'après Herbinet et al., 2013 <sup>a</sup> |
| (16) $C_5H_6 + C_5H_7 = C_5H_5 + C_5H_8$                             | 1.60E12  | 0.0    | 15.1E3         | d'après Herbinet et al., 2013 <sup>a</sup> |
| <i>Modifications dans le sous-mécanisme du toluène et du benzène</i> |          |        |                |                                            |
| (17) $C_6H_5CO=C_6H_5+CO$                                            | 5.27E14  | 0.0    | 29.01E3        | Nam et al., 2000                           |
| (18) $C_6H_6+H=C_5H_5CH_3$                                           | 2.39E27  | -3.92  | 29.2E3         | Marinov et al., 1998                       |
| (19) $C_6H_5+C_2H_4=C_6H_6+C_2H_3$                                   | 9.45E-3  | 4.47   | 4.47E3         | Tokmakov et Lin, 2004                      |

Les unités : A en unité de k (mole-cm-sec-K); E<sub>a</sub> en cal/mol

a – réaction estimée avec une réaction analogue du type : toluène+R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>+R-H;

## 5. Validation du modèle sur les résultats expérimentaux en réacteur parfaitement agité

### 5.1. Pyrolyse – comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés

Concernant la pyrolyse (Figure 42 à Figure 45), le modèle cinétique proposé dans cette thèse représente parfaitement la décomposition thermique de l'anisole (Figure 42). Les produits légers majeurs tels que le monoxyde de carbone, l'hydrogène et le méthane sont bien prédits par le modèle. Ceci voudrait dire que la vitesse de la décomposition du radical phénoxy en bicyclic produisant CO ainsi que les métathèses des radicaux H et CH<sub>3</sub> sur l'anisole produisant respectivement l'hydrogène et le méthane sont correctement estimées. Les composés contenant deux atomes de carbone sont globalement bien estimés, néanmoins l'estimation de la fraction molaire de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est surestimée d'un facteur 2 et celle de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> est sous-estimée d'un facteur 2. La surestimation de l'éthylène pourrait être expliquée par une légère incertitude sur l'estimation des paramètres cinétiques pour la réaction entre les crésols et le radical méthyle produisant majoritairement de l'éthylène en conditions pyrolytiques. Les composés en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, malgré leur petite quantité de 10 à 25ppm, sont assez bien estimés. Nous avons seulement un grand écart entre les valeurs expérimentales et numériques pour un produit mineur C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. Le 1-butèn-3-yne, n'étant pas un produit primaire de l'anisole, correspond plutôt au produit des réactions de composés en C<sub>2</sub> ou bien des composés aromatiques, ce qui induit de grandes incertitudes dans les profils simulés.

Le cyclopentadiène et le 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène sont légèrement sous-estimés, néanmoins, l'ordre de grandeur et la forme des courbes dans les deux cas sont satisfaisants.

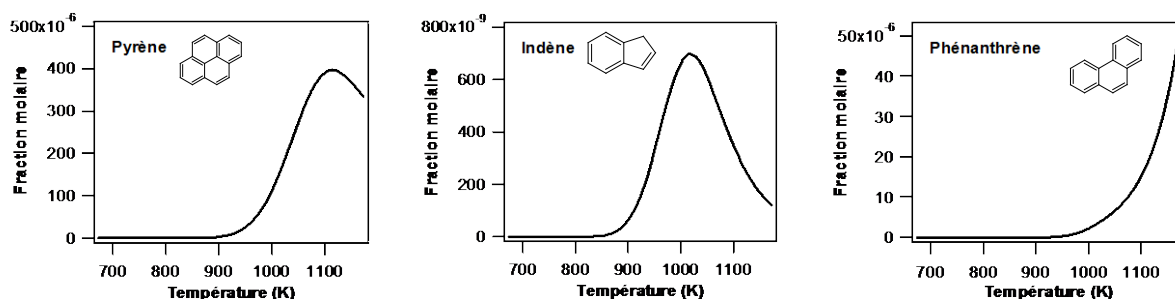
Les produits aromatiques sont dans l'ensemble bien prédits par le modèle. Sur la totalité des produits, nous pouvons remarquer une bonne cohérence entre le modèle et les points expérimentaux jusqu'à environ 900K. En sachant que l'anisole existe dans le milieu réactionnel jusqu'à 900K (au-dessus de cette température, il est totalement décomposé), les profils de produits jusqu'à 900K proviennent majoritairement des réactions mettant en œuvre l'anisole. Au-delà de cette température, nous avons principalement la formation des produits secondaires qui découlent des autres réactions. Ces réactions ne sont pas obligatoirement incluses dans le mécanisme (par exemple les réactions formant le dibenzofurane) à cause du manque de données cinétiques décrivant correctement les voies de formation. C'est aussi une des raisons pour laquelle nous avons des écarts à haute température dans les estimations des produits tels que le benzène ou le naphthalène.

Une autre raison des écarts entre les simulations et les résultats expérimentaux est liée à la modélisation des produits provenant de réactions mettant en jeu les radicaux cyclopentadiényles. Ceci est le cas du naphthalène (au-dessus de 1000K, le naphthalène est surestimé d'un facteur 3) qui dans le mécanisme de pyrolyse est principalement formé par la combinaison de deux radicaux  $C_5H_5$ . A l'heure actuelle, les réactions de  $C_5H_5$  sont peu connues, ce qui entraîne des problèmes pour la modélisation. Dans le mécanisme de l'anisole, nous avons essayé d'introduire les réactions formant le naphthalène en passant par des intermédiaires tels que le 9,10-Dihydrofulvalène (Kislov et Mebel, 2008; Mebel et Kislov, 2009). Néanmoins, les simulations obtenues ainsi n'ont pas permis de reproduire correctement les points expérimentaux de naphthalène. Une discussion plus approfondie sur cette thématique est disponible dans la littérature : Cavallotti et Polino, 2013; Cavallotti et al., 2012; D. H. Kim et al., 2010; Kislov et Mebel, 2008, 2007; Lifshitz et al., 2004; Melius et al., 1996; Moskaleva et Lin, 2000; Robinson et Lindstedt, 2011; Spielmann et Cramers, 1972; Zhong et Bozzelli, 1998.

Le profil simulé du benzofurane est légèrement sous-estimé à basse température ce qui pourrait suggérer l'absence d'une voie de formation de ce produit.

Pour les composés phénoliques, nous avons un assez bon accord malgré une incertitude sur les mesures expérimentales pour cette famille de composés.

Grâce à l'ajout du sous-modèle décrivant la formation des HAP (Slavinskaya et al., 2012)(goudrons tertiaires très importants à quantifier ; cf. Chapitre 1, paragraphe 3.2), le modèle permet de simuler les produits à plusieurs cycles aromatiques comme par exemple le pyrène ou bien le phénanthrène. Ceci est d'autant plus important car ces produits sont formés à haute température (au-dessus de 1000K) et à cause de leur état solide ne peuvent pas être quantifiés précisément en utilisant le pilote expérimental conçu au cours de cette thèse. Les résultats de simulations dans le cas de pyrolyse sont présentés sur la Figure 57. Nous remarquons que le pyrène et l'indène sont formés à partir de 900K et qu'ils atteignent au maximum de formation 400ppm et 700ppm respectivement. Le phénanthrène commence à apparaître dès la température de 950K et son profil croît en fonction de l'augmentation de la température.



**Figure 57 : Pyrolyse de l'anisole : simulation des fractions molaires en fonction de la température pour les HAP à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr.**

## 5.2. Oxydation – comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés

Maintenant, regardons les résultats de simulation dans le cas de l'oxydation (Figure 48 - Figure 51). Le profil de l'anisole est bien représenté par la simulation comme dans le cas de la pyrolyse. L'évolution de la fraction molaire de l'oxygène est très bien prédite par le modèle (Figure 48).

Les produits légers majeurs tels que : CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> sont très bien reproduits par les profils simulés. Sur le profil d'hydrogène, nous voyons une petite bosse aux alentours de 850K. Cette inflexion est due à la grande vitesse de la réaction de métathèse entre la molécule d'anisole et l'atome d'hydrogène (voir Tableau 10 réaction (8)) qui en conséquence surproduit l'hydrogène dans la zone entre 800K et 870K. L'atome d'hydrogène provient en grande quantité de la réaction de formation du benzaldéhyde à partir du radical  $\phi\text{-OCH}_2$ .

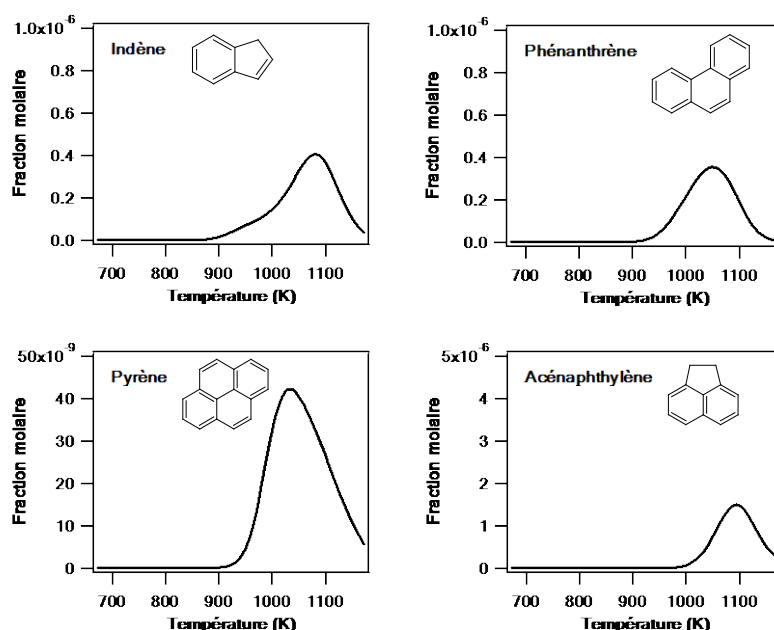
Les produits contenant deux atomes de carbone sont légèrement sous-estimés, néanmoins les ordres de grandeur sont bien estimés par le modèle. L'exception est l'acétaldéhyde pour lequel le modèle prévoit un maximum de 10ppm, alors qu'expérimentalement il est produit à 160ppm. En sachant que l'acétaldéhyde est un produit d'oxydation des petits composés insaturés comme le propène, la sous-estimation du CH<sub>3</sub>CHO peut être liée aux réactions décrivant les voies de formation du propène ou bien du 1,3-butadiène qui sont également sous-estimées par le modèle.

Pour la plupart des produits légers avec trois et quatre atomes de carbone, l'estimation par le modèle n'est pas très exacte, néanmoins ces composés font partie des produits mineurs et sont formés en très petite quantité (maximum de 85ppm). L'estimation du cyclopentadiène est décalée vers les températures plus élevées et le 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène est surestimé d'un facteur 2.

Les produits possédant un noyau aromatique sont globalement bien prédits. La plupart des profils numériques ont les maxima à la même température que les profils expérimentaux. Les seuls produits majeurs qui ont été surestimés avec un facteur de trois sont les crésols. L'écart dans le cas des crésols peut être en partie lié à l'incertitude sur les mesures expérimentales. Les simulations ont été également faites pour les ortho- et para-xylènes. Néanmoins, pour ces produits, nous n'avons pas pu faire de comparaison entre les points expérimentaux et la simulation car ils sont présents en très petite quantité ( $\sim 10^{-9}$ ), ce qui explique qu'ils n'ont pas pu être détectés par les instruments analytiques.

Nous pouvons aussi remarquer que le désaccord rencontré à haute température (au-dessus de 1000K) pour certains profils simulés en pyrolyse (p.ex. : benzène, toluène, naphthalène) n'est plus présent dans le cas de l'oxydation. Ceci résulte du fait que les réactions de formation de suie sont en compétition avec les nouvelles voies rapides employant le radical OH, un atome d'oxygène ou bien la molécule d'oxygène.

C'est aussi pour cette raison que les HAP tels que le pyrène ou l'acénaphthylène ne sont présents en oxydation qu'en quantité très faible (au maximum 1,5 ppm). Les profils simulés pour certains HAP sont présents sur la Figure 58.



**Figure 58 : Oxydation de l'anisole : simulation des fractions molaires en fonction de la température pour les HAP à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi=1$  et une pression de 800 Torr.**

Le modèle cinétique établi au cours de cette thèse décrit bien la conversion de l'anisole en pyrolyse et en oxydation ainsi que les produits majeurs formés pendant sa décomposition. Maintenant, regardons de plus près quelles sont les principales réactions qui interviennent au cours de la pyrolyse et de l'oxydation de l'anisole.

### 5.3. Analyses des principales voies réactionnelles

Des diagrammes de flux ont été tracés en pyrolyse et en oxydation pour deux températures. Premièrement, à basse température (800K) où la conversion de l'anisole est faible, conversion de 12% en pyrolyse et de 16,8% en oxydation (Figure 59, Figure 60), ensuite à haute température (1000K) où la conversion est très importante, conversion de 99,9% en pyrolyse et en oxydation (Figure 61, Figure 62, Figure 63).

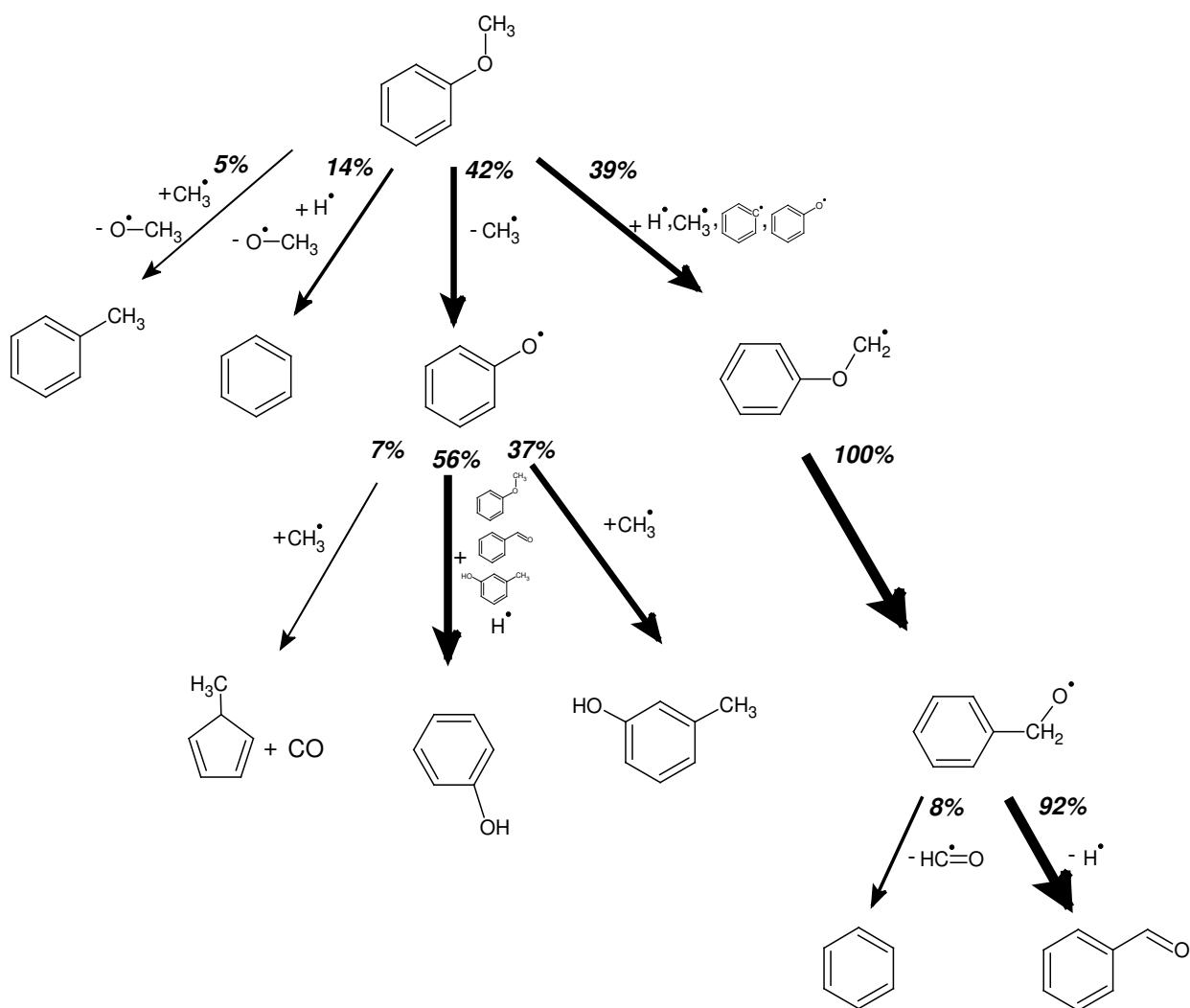
Si nous comparons les diagrammes de flux en pyrolyse et en oxydation à 800K, nous remarquons une grande ressemblance dans les voies de la décomposition de l'anisole. A basse température, les voies qui sont responsables de la consommation de l'anisole sont principalement les métathèses. En pyrolyse, elles constituent 39% du flux de la décomposition de l'anisole contre 60% en oxydation. Les principales métathèses en pyrolyse sont celles avec l'atome d'hydrogène, le radical méthyle, le radical phényle et le radical phénoxy.

En oxydation, nous avons les mêmes métathèses et également celles avec le radical hydroxyle et l'atome d'oxygène. Dans les deux cas, toutes les métathèses conduisent à la formation du radical  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2$  qui ensuite s'isomérise en  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$  pour finalement donner le benzaldéhyde (92% du flux) et le benzène (8% du flux).

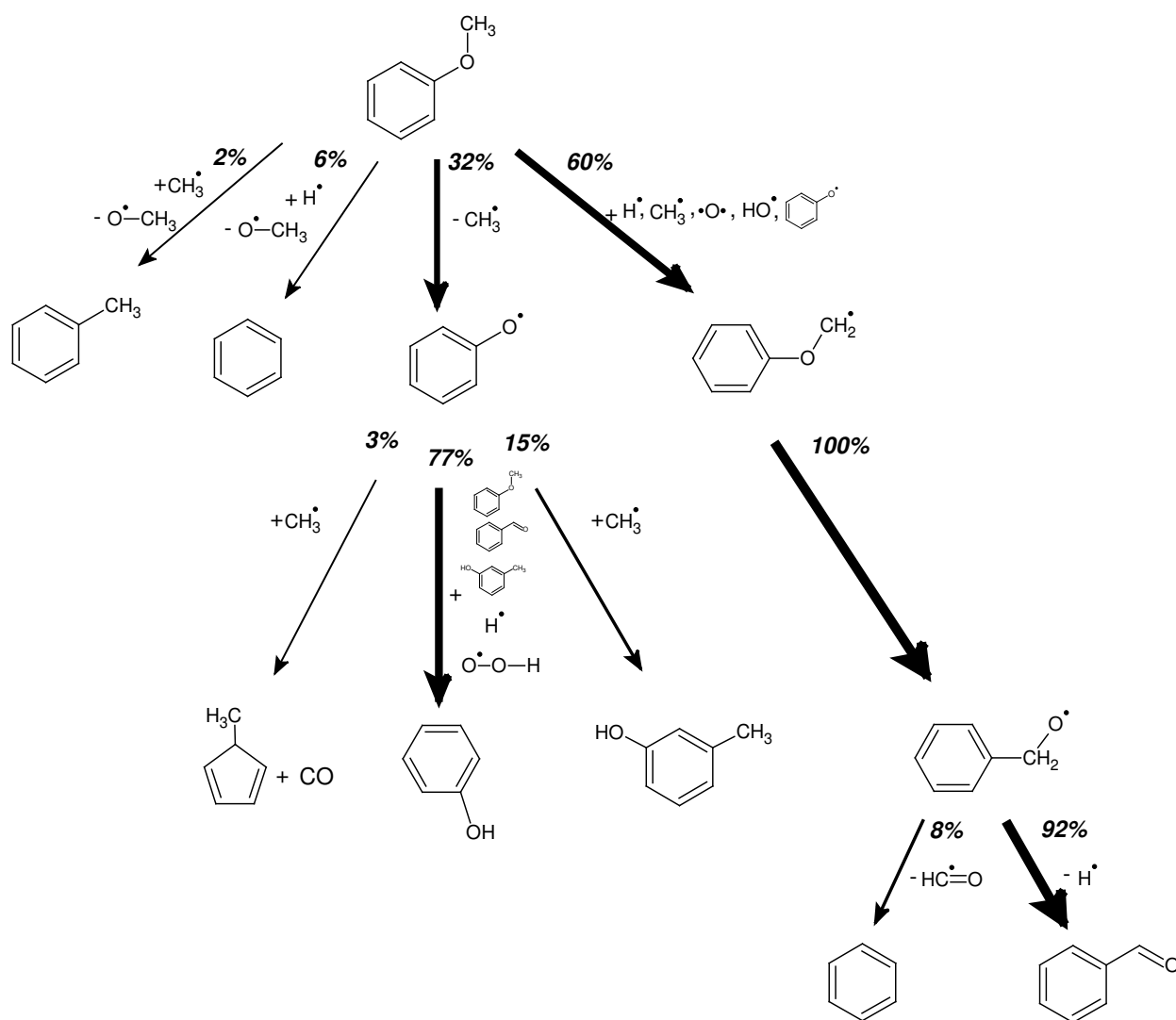
La deuxième voie importante de consommation de l'anisole est la réaction d'amorçage unimoléculaire de l'anisole en radical  $\text{CH}_3$  et radical  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ . Dans le cas de la pyrolyse, cette voie représente 42% du flux et en oxydation 32% de la totalité du flux. Le radical phénoxy, stabilisé par résonance, réagit ensuite pour former le phénol, les crésols, le 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène et le monoxyde de carbone. Dans tous les cas, la voie menant au phénol (56% du flux de consommation du radical phénoxy en pyrolyse et 77% en oxydation) est prépondérante. En pyrolyse, le phénol est principalement produit par la réaction de terminaison avec l'hydrogène et par les réactions de métathèse avec de l'anisole, le benzaldéhyde et les crésols. En oxydation, en plus des réactions citées ci-dessus, une réaction de dismutation avec le radical hydroperoxyle ( $\text{HO}_2$ ) a lieu pour former le phénol et une molécule d'oxygène. Cette dismutation représente 59% du flux de consommation du radical phénoxy.

Les crésols (37% du flux de consommation du radical phénoxy en pyrolyse et 15% en oxydation) sont formés par la voie directe entre le radical méthyle et le radical phénoxy. Dans un premier temps le radical méthyle s'additionne sur le cycle aromatique et forme un adduit. Ce dernier subit ensuite un transfert d'hydrogène pour former une molécule de crésol. Le radical phénoxy réagissant avec un radical méthyle peut également conduire à la formation du 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène et du monoxyde de carbone. Néanmoins, cette voie est très minoritaire : en pyrolyse, elle ne représente que 7% du flux de décomposition du radical phénoxy, et 3% en oxydation.

Les dernières voies de consommation de l'anisole sont les ipso-additions des atomes H et  $\text{CH}_3$  pour donner respectivement le benzène et le toluène. Ces voies minoritaires constituent 19% du flux en pyrolyse. En oxydation, l'importance des réactions d'addition diminue et elles constituent seulement 8% du flux réactionnel.



**Figure 59 : Diagramme de flux pour la pyrolyse de l'anisole. Conditions :  $T=800\text{K}$ ,  $P=800\text{ Torr}$ ,  $\tau=2\text{ s}$ , correspondant à une conversion de 12% en anisole. Le pourcentage de flux indiqué sur les flèches est relatif à la consommation d'une espèce donnée.**



**Figure 60 : Diagramme de flux pour l'oxydation de l'anisole. Conditions : T=800K, P=800 Torr,  $\tau=2$  s, correspondant à une conversion de 16,8% en anisole. Le pourcentage de flux indiqué sur les flèches est relatif à la consommation d'une espèce donnée.**

Maintenant, si nous nous plaçons à une température plus élevée (T=1000K), la molécule d'anisole subit une décomposition principalement par la rupture de la liaison  $\phi\text{O-CH}_3$ . En pyrolyse, 99% du flux réactionnel correspondent à cette réaction élémentaire. En oxydation, cette voie est également prépondérante (93% du flux) néanmoins 7% du flux correspondent aux réactions de métathèses avec un atome O et un radical OH. Les réactions de métathèses par les atomes O et les radicaux OH, conduisent comme à basse température à la formation du benzène (13%), du benzaldéhyde (84%) et du formaldéhyde (3%).

Le radical phénoxy formé par l'amorçage unimoléculaire (voie majeure dans la décomposition du réactif) se décompose ensuite selon 5 voies réactionnelles. Parmi ces voies, nous retrouvons 3 voies réactionnelles qui étaient déjà présentes à plus basse température (800K), notamment la formation des crésols par la réaction entre le radical  $C_6H_5O$  et le radical  $CH_3$  (35% du flux en pyrolyse et 16% en oxydation) ; la formation du phénol par les réactions de métathèses (25% du flux en pyrolyse et 51% en oxydation) et finalement la réaction d'addition du radical  $CH_3$  sur le radical phénoxy suivie d'une élimination du 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène et du monoxyde de carbone (5% du flux en pyrolyse et 2% en oxydation). Nous remarquons aussi que pour ces 3 voies les flux réactionnels ont diminué en comparaison avec la pyrolyse à 800K.

Une nouvelle voie qui n'existait pas à basse température est la décomposition du radical phénoxy en radical cyclopentadienyle et monoxyde de carbone en passant par un intermédiaire bicyclique. Cette voie représente 32% du flux de consommation du radical phénoxy en pyrolyse et 22% en oxydation.

La dernière voie de décomposition du radical phénoxy, minoritaire (2% en pyrolyse et 3% en oxydation), est la voie qui forme le benzofurane. En pyrolyse, le benzofurane est produit par la réaction du radical phénoxy avec le 2-hydroxystyrène pour donner le benzofurane et le phénol. En oxydation, c'est l'acétylène qui s'additionne tout d'abord sur  $C_6H_5O$ . Ensuite, l'adduit formé subit une ipso-addition interne pour former le benzofurane.

Maintenant, intéressons-nous aux réactions du radical cyclopentadienyle. En pyrolyse, le radical cyclopentadienyle conduit principalement à la formation du naphthalène (74% du flux), du 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène (16% du flux) et du cyclopentadiène (9% du flux).

En oxydation, les voies de décomposition du radical  $C_5H_5$  sont plus nombreuses qu'en pyrolyse. Pour comprendre son chemin réactionnel, le diagramme de flux de décomposition de  $C_5H_5$  en oxydation à 1000K est représenté sur la Figure 63. En oxydation, les voies présentées dans le cas de la pyrolyse représentent seulement 24% de la décomposition du  $C_5H_5$  (flux vers le naphthalène : 7% ; 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène : 4% ; cyclopentadiène : 13%). Les voies qui deviennent importantes en oxydation sont les réactions avec la molécule d'oxygène (50% du flux) et le radical  $HO_2$  (24% du flux). Dans ces réactions, le cyclopentadiène subit plusieurs étapes de décomposition et finalement forme des molécules légères telles que :  $C_2H_4$ ,  $CO$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_4H_4$ ,  $C_2H_2O$ , etc.

Après avoir analysé les principaux flux de décomposition de l'anisole, nous pouvons constater qu'il y a de grandes similitudes entre les voies réactionnelles en pyrolyse et en oxydation. Ceci confirme encore une fois que l'ajout de l'oxygène n'a pas d'influence significative sur la décomposition de l'anisole.

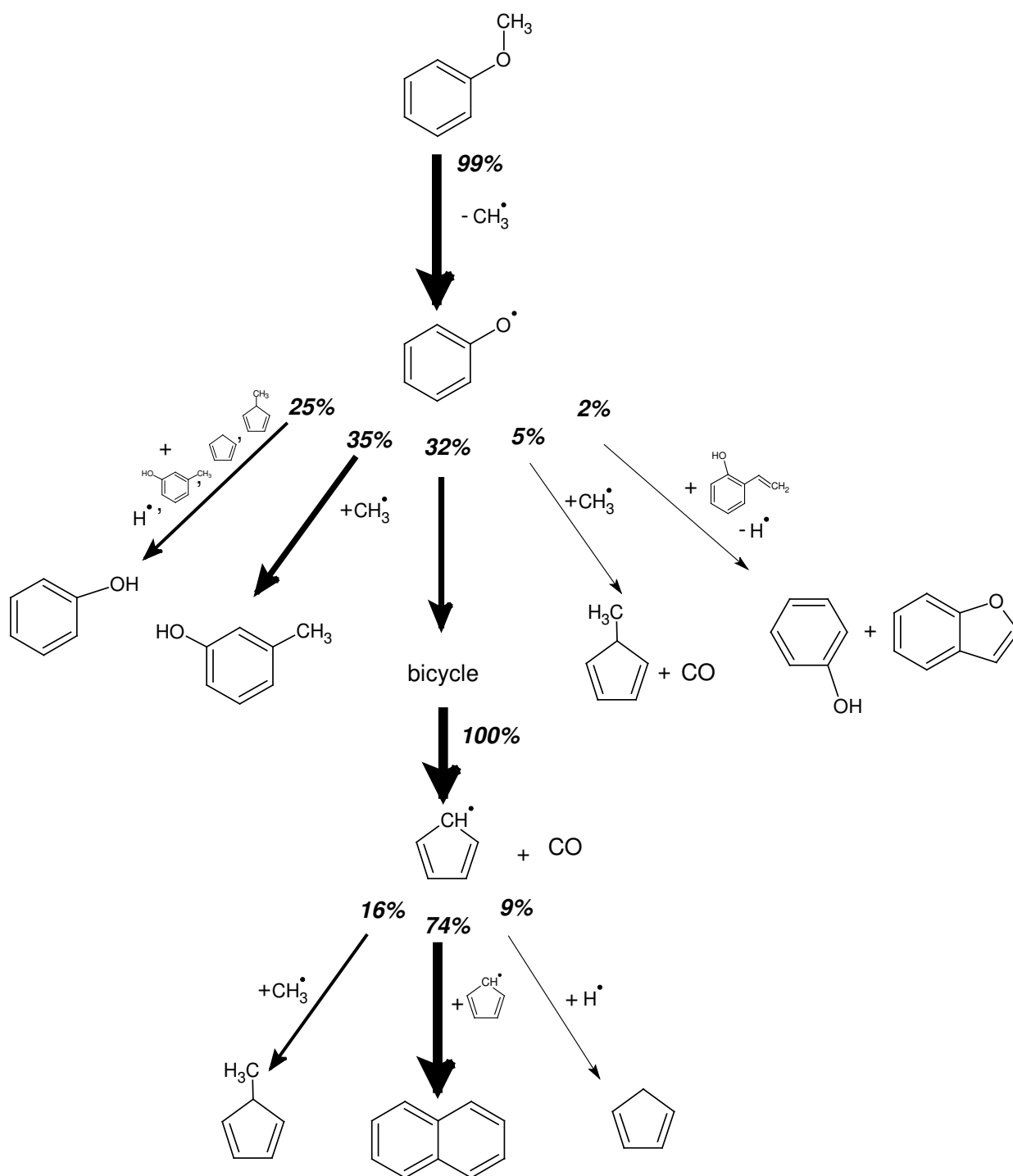
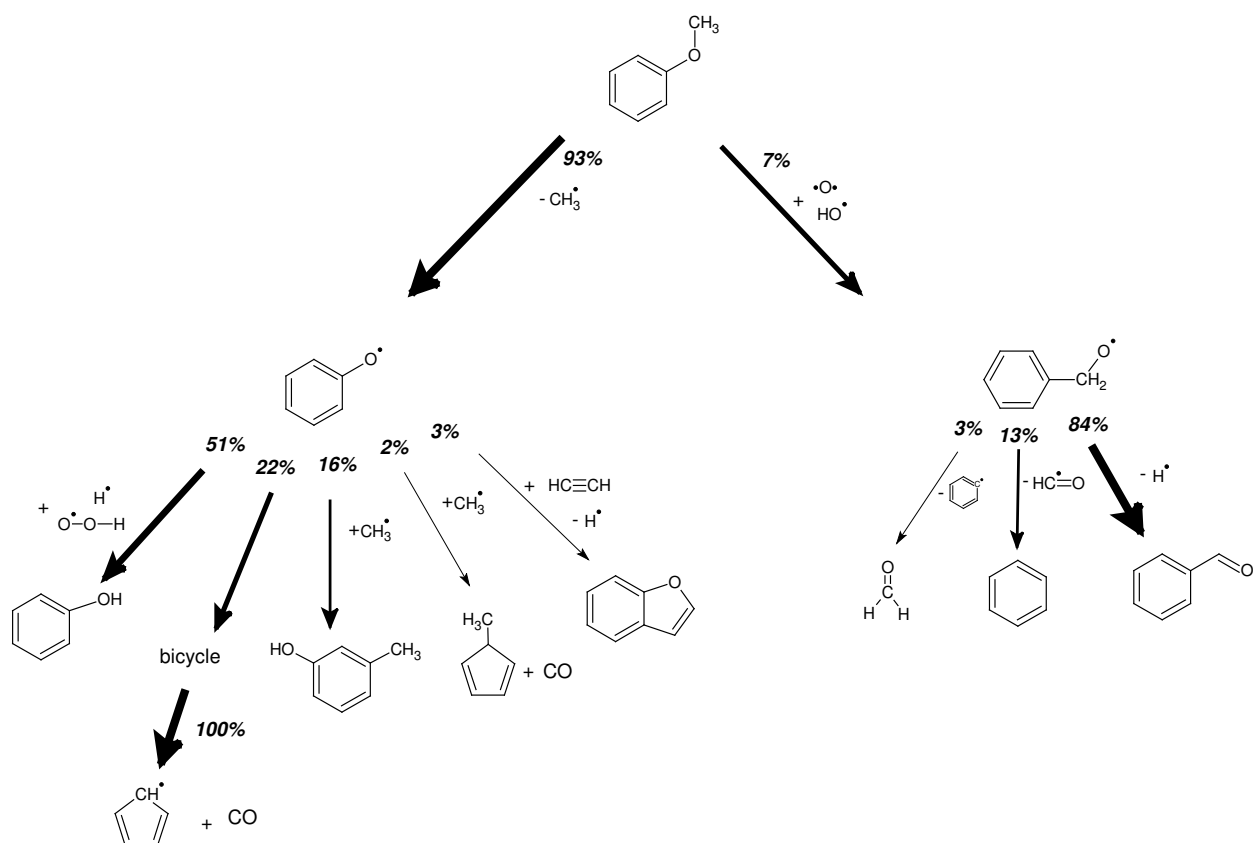
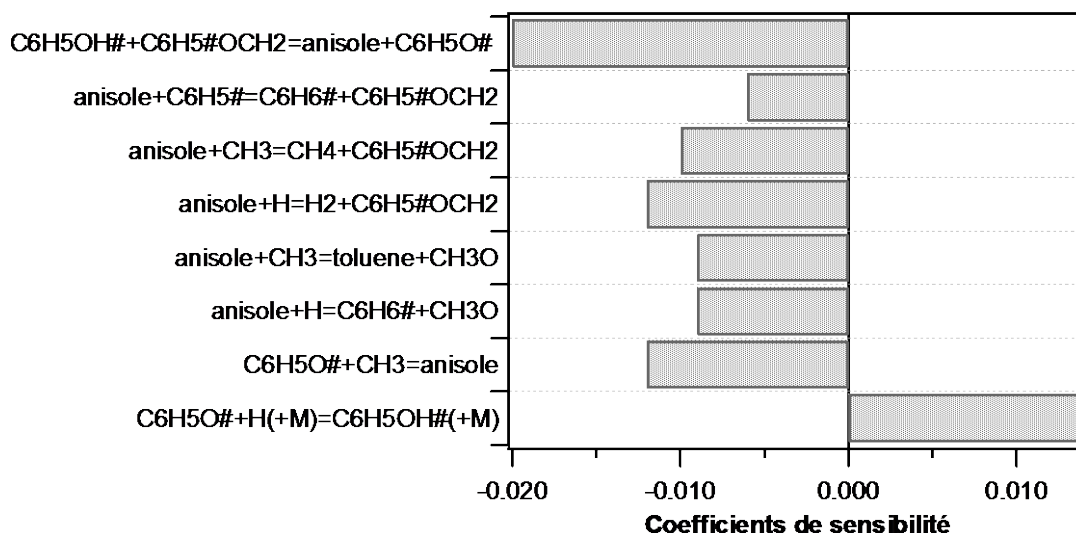


Figure 61 : Diagramme de flux pour la pyrolyse de l'anisole. Conditions :  $T=1000\text{K}$ ,  $P=800\text{ Torr}$ ,  $\tau=2\text{ s}$ , correspondant à une conversion de 99,9% en anisole. Le pourcentage de flux indiqué sur les flèches est relatif à la consommation d'une espèce donnée.



**Figure 62 : Diagramme de flux pour l'oxydation de l'anisole. Conditions : T=1000K, P=800 Torr,  $\tau=2$  s, correspondant à une conversion de 99,9% en anisole. Le pourcentage de flux indiqué sur les flèches est relatif à la consommation d'une espèce donnée.**

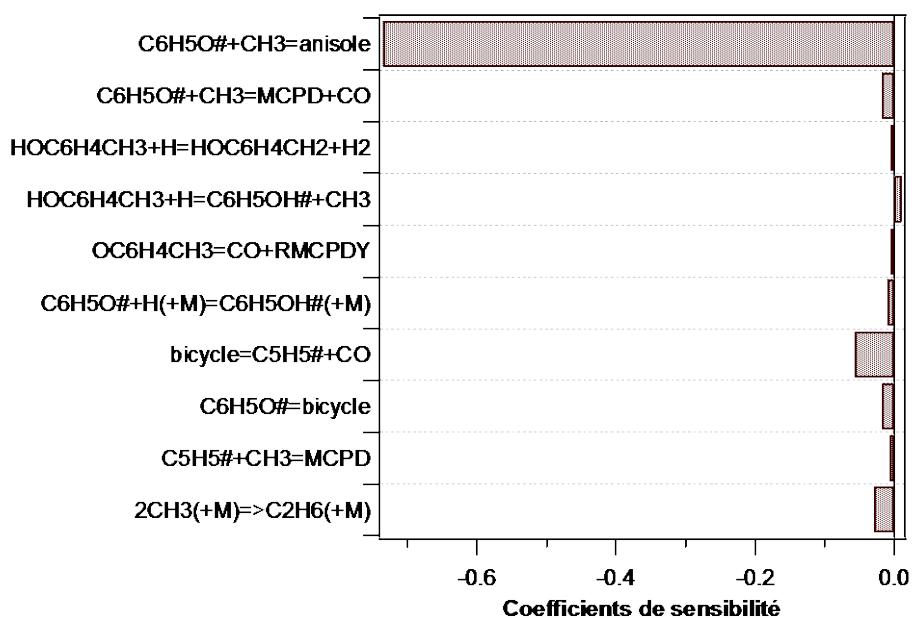




**Figure 64 : Analyse de sensibilité réalisée dans les conditions de la pyrolyse de l'anisole à 800 K.**

A haute température (1000K) l'analyse de sensibilité (Figure 65) indique que la seule réaction sensible sur la décomposition de l'anisole est la décomposition unimoléculaire en  $CH_3$  et  $C_6H_5O$ . A cette température, les autres voies réactionnelles deviennent négligeables et il y a très peu de réactions inhibitrices.

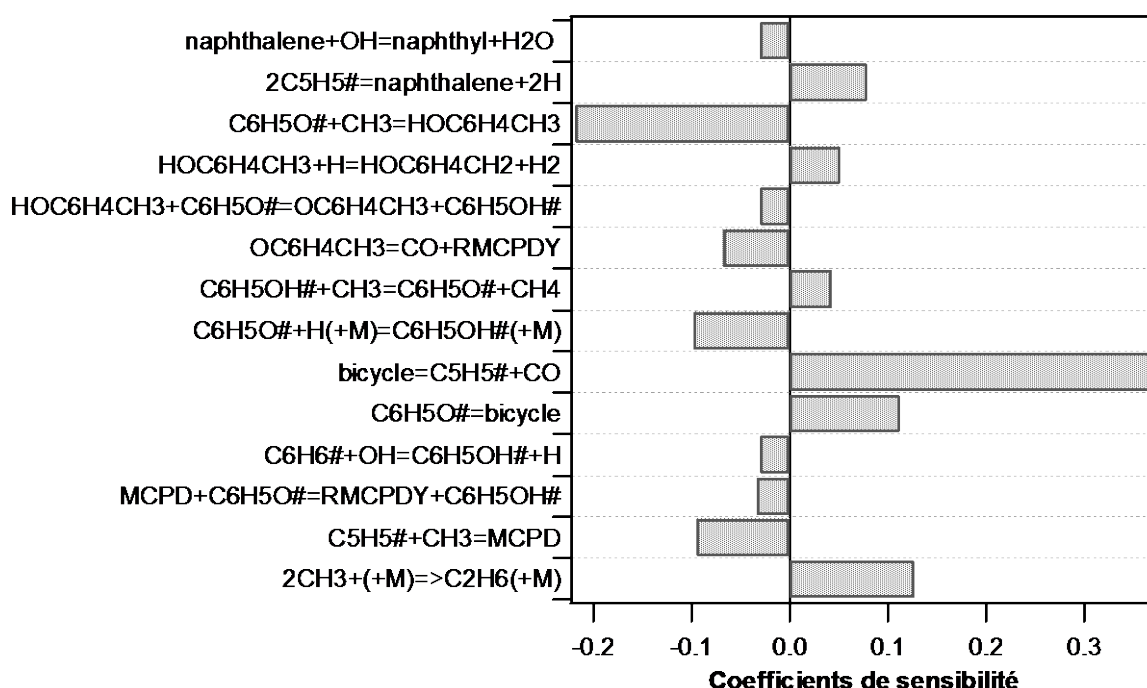
L'analyse de sensibilité a aussi été effectuée dans les conditions de l'oxydation. Les résultats obtenus sont très similaires à ceux obtenus en pyrolyse.



**Figure 65 : Analyse de sensibilité réalisée dans les conditions de la pyrolyse de l'anisole à 1000 K.**

Le naphthalène est un goudron tertiaire important formé lors la décomposition de la biomasse. Nous allons étudier les réactions sensibles jouant sur sa formation en pyrolyse et en oxydation.

Si nous nous intéressons aux réactions sensibles au cours de la pyrolyse, l'analyse étant présentée sur la Figure 66, nous remarquons que toutes les réactions produisant le radical  $C_5H_5$  sont accélératrices dans la formation du naphthalène. Nous avons le coefficient le plus élevé (0,372) pour la formation du  $C_5H_5$  à partir du bicycle issu du radical phénoxy. La réaction produisant le bicycle favorise aussi la formation du naphthalène. Pour cette réaction, le coefficient de sensibilité vaut 0,112. La combinaison de deux radicaux  $CH_3$  accélère aussi la formation du naphthalène. Grâce à cette réaction, le flux de la réaction de  $C_5H_5$  avec  $CH_3$  pour former  $CH_3C_5H_5$  est plus faible, ce qui favorise la production concurrente du naphthalène. Bien évidemment, la combinaison de deux radicaux cyclopentadiényles est aussi promotrice car c'est une voie prépondérante dans la formation du naphthalène.

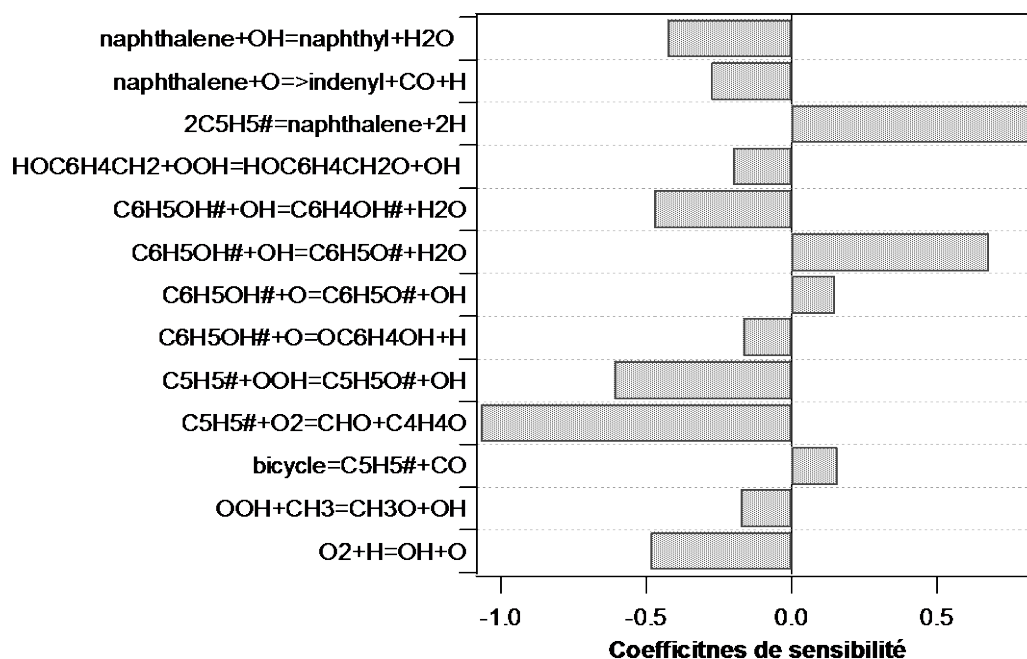


**Figure 66: Analyse de sensibilité sur la production de naphthalène lors de la pyrolyse de l'anisole à 1000 K.**

Les réactions qui jouent un rôle inhibiteur sur la formation du naphthalène sont les réactions qui consomment les radicaux phénoxy et les radicaux  $C_5H_5$ . Les trois réactions inhibitrices les plus importantes sont :  $C_6H_5O+CH_3=HOC_6H_4CH_3$  ;  $C_6H_5O+H (+M)= C_6H_5OH (+M)$  ;  $C_5H_5+CH_3=MCPD$ .

Dans le cas de l'oxydation, présenté sur la Figure 67, l'étape limitante n'est plus la formation des radicaux  $C_5H_5$  mais leur recombinaison qui conduit à la formation du naphthalène. Ceci résulte de la présence de voies d'oxydation (réaction avec  $O_2$ ,  $HO_2$ ) qui font réagir  $C_5H_5$  par des réactions compétitives et ne conduisent plus au naphthalène.

De plus, les voies inhibitrices sont les réactions qui consomment le naphthalène, ainsi que les réactions qui entrent en compétition avec la production du C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> à partir du C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O, comme par exemple la réaction du radical phénoxy avec le radical OH ou bien l'atome d'oxygène.



**Figure 67 : Analyse de sensibilité sur la production de naphthalène lors de l'oxydation de l'anisole à 1000 K.**

## 6. Simulations des résultats issus de la littérature

Pour valider le modèle de décomposition de l'anisole, les simulations ont été effectuées sur les données de la littérature. Des essais de la décomposition de l'anisole ont été faits dans un réacteur piston en pyrolyse et en oxydation (Pecullan et al., 1997). Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau 12. Les mesures ont été effectuées à une température proche de 1000K et à pression atmosphérique. Le temps de passage court (98ms) a permis d'observer essentiellement les produits primaires de la décomposition de l'anisole.

**Tableau 12 Conditions opératoires pour les expériences de Pecullan et al., 1997.**

| Conditions opératoires    | Température (K) | Temps de passage (ms) | Fraction molaire en entrée (ppm) |
|---------------------------|-----------------|-----------------------|----------------------------------|
| pyrolyse                  | 1003            | 98                    | 1077                             |
| oxydation ( $\Phi=1,05$ ) | 1001            | 98                    | 1079                             |

La Figure 68 représente la comparaison entre les points expérimentaux et la simulation pour les expériences de pyrolyse. Toutes les courbes simulées ont été décalées de 7ms pour prendre en compte les incertitudes dues à la position du point zéro dans un réacteur piston.

Si nous regardons les résultats obtenus, nous observons que les profils de l'anisole, du monoxyde de carbone et du benzène sont très bien reproduits par le modèle. Le profil du cyclopentadiène, malgré un léger écart, est également très bien simulé contrairement aux profils des produits légers tels que  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5$ . Cet écart peut venir des incertitudes expérimentales. Par exemple, dans le cas du phénol et des crésols, les composés peuvent réagir ou s'adsorber sur la paroi du réacteur, ce qui entraîne des erreurs de quantification.

Dans le cas de l'oxydation (résultats inclus dans l'Annexe 5) nous retrouvons également que les profils de l'anisole, du monoxyde de carbone, de l'éthane et du benzène sont très bien simulés. Pour les autres produits, comme dans le cas de la pyrolyse, les écarts deviennent plus importants ce qui peut être lié à l'incertitude expérimentale ou bien à l'incertitude sur l'estimation des paramètres cinétiques dans les réactions clés qui forment le méthane, le 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène, le cyclopentadiène et les composés phénoliques.

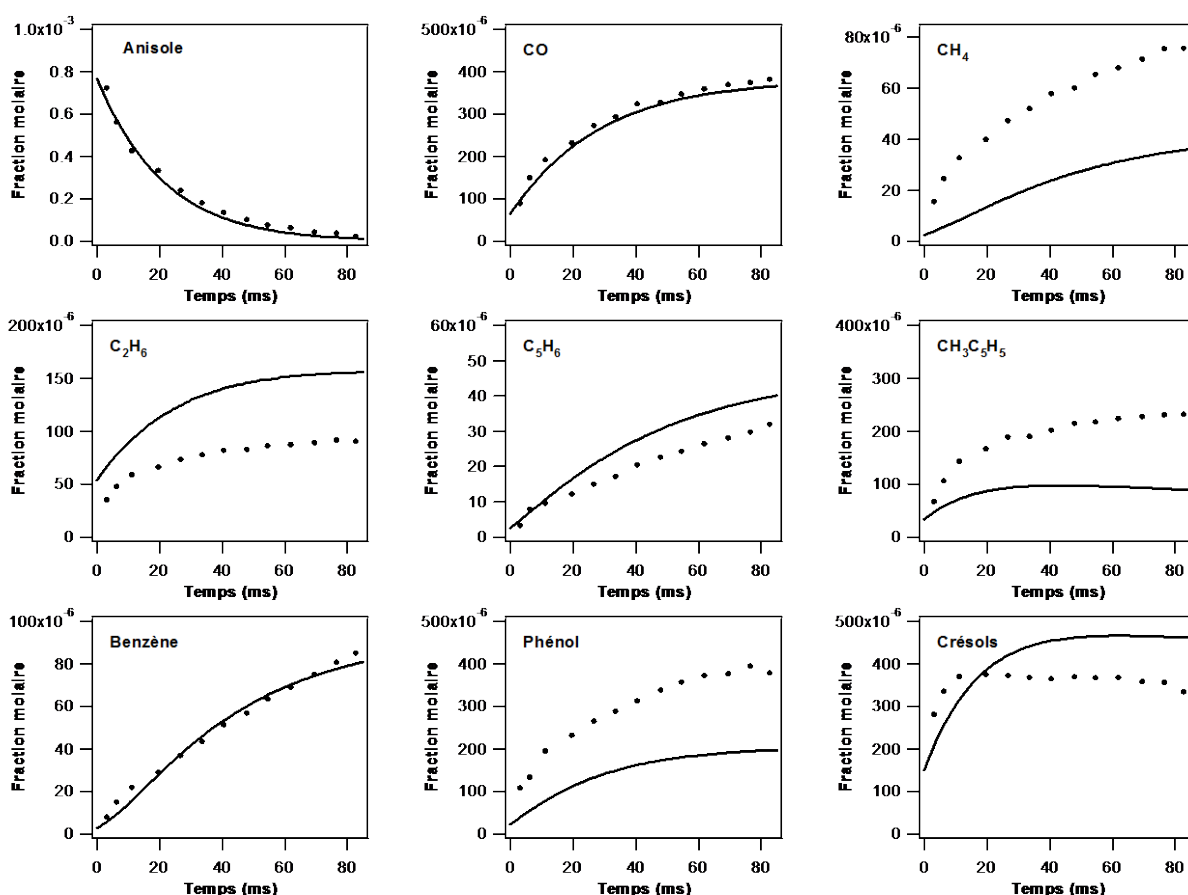


Figure 68 : Pyrolyse de l'anisole : comparaison entre les données expérimentales (points) issues de la littérature (Pecullan et al., 1997) et les résultats simulés (ligne continue).

## 7. Conclusion du chapitre 3

Le chapitre 3 a été dédié aux études de pyrolyse et d'oxydation de l'anisole qui représente un goudron modèle primaire de la lignine.

Les études expérimentales, effectuées en réacteur parfaitement agité par jets gazeux, ont permis de constater que la molécule d'anisole sous influence de la température se décompose principalement par la coupure de la liaison la plus faible,  $\phi\text{O-CH}_3$ . Cette rupture est d'autant plus importante que la température de la réaction est élevée.

Les principaux produits légers de la décomposition de l'anisole sont le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone (dans le cas de l'oxydation), le méthane et l'hydrogène. Parmi les produits aromatiques, les plus significatifs sont les produits phénoliques (phénol, crésols) et le benzaldéhyde qui représentent les goudrons secondaires de la lignine. Les autres goudrons secondaires tels que le benzofurane, le styrène, le toluène, l'éthylbenzène ou les xylènes ont été également identifiés, néanmoins leurs quantités étaient moins importantes. Parmi les goudrons tertiaires, nous avons identifié le benzène, le naphthalène et l'acénaphthylène (seulement dans le cas de la pyrolyse).

Expérimentalement, nous avons également pu constater que l'addition de l'oxygène n'a pas un grand effet sur la décomposition de l'anisole ni sur la nature des produits primaires formés. Il est néanmoins remarquable que les goudrons tertiaires tels que le benzène et le naphthalène sont, contrairement à la pyrolyse, décomposés en oxydation à partir d'environ 1000K.

En plus du travail expérimental, un modèle cinétique détaillé a été développé pour représenter la décomposition de l'anisole. Le modèle de l'anisole proposé dans cette thèse compte 303 composés et 1922 réactions. Ce modèle reproduit très bien les profils expérimentaux de la décomposition de l'anisole ainsi que les profils des produits majeurs de sa décomposition. Le modèle a été également validé sur les données de la littérature. La comparaison entre les résultats simulés et les points expérimentaux a montré une fois de plus que le modèle prédit correctement la décomposition de l'anisole ainsi que la formation du monoxyde de carbone et du benzène. Les bonnes capacités prédictives du modèle nous ont également permis d'effectuer une analyse approfondie des voies réactionnelles ayant lieu au cours de la pyrolyse et de l'oxydation de l'anisole.

Nous pouvons donc conclure que pour les deux conditions opératoires les voies de la décomposition sont très similaires. A basse température, la décomposition se déroule par les métathèses avec les radicaux H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O (et avec O et OH en oxydation) et également par la coupure de la liaison  $\phi\text{O-CH}_3$ .

A haute température, la voie prépondérante est la réaction d'amorçage unimoléculaire (99% du flux en pyrolyse et 93% en oxydation) conduisant ensuite à la formation du radical phénoxy et du radical méthyle.

Par la suite, le radical phénoxy mène à la formation de produits variés parmi lesquels les plus importants sont le phénol, les crésols, le naphtalène, le cyclopentadiène, le 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène et de nombreux produits légers dans le cas de l'oxydation.



## Chapitre 4 : Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique et de l'oxydation du guaiacol

L'étude de la décomposition thermique et de l'oxydation du guaiacol a été réalisée entre 523 et 923K en réacteur parfaitement agité. La première partie de ce chapitre présente les résultats expérimentaux, c'est-à-dire l'évolution de la conversion du réactif en fonction de la température et l'identification des produits de la décomposition de ce goudron modèle. La deuxième partie concerne la description du modèle cinétique détaillé développé au cours de cette étude.

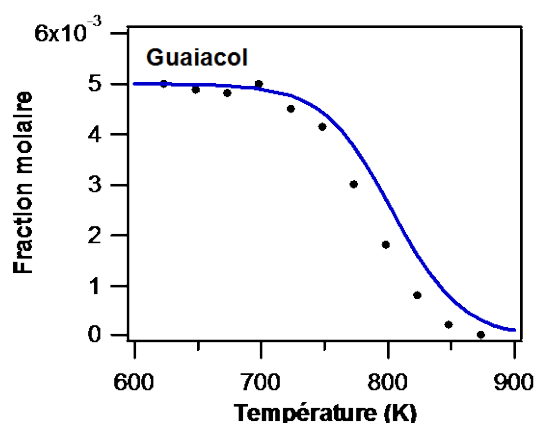
### 1. Pyrolyse du guaiacol

La pyrolyse du guaiacol a été effectuée sur une gamme de températures entre 523K et 898K. Les expériences de pyrolyse ont été effectuées dans les conditions suivantes : concentration en guaiacol de 0,5%, pression de 800 Torr, temps de passage de 2 s. Tous les produits de la réaction ont été acheminés vers les appareils d'analyse à l'aide d'une ligne chauffée. L'identification des produits a été réalisée grâce à la GC/MS. La pyrolyse du guaiacol a conduit à la formation de 24 espèces détectées dont 14 espèces légères (composés comptant jusqu'à 5 atomes de carbone) et 10 espèces lourdes (composés comptant au moins 6 atomes de carbone).

#### 1.1. Produits issus de la pyrolyse du guaiacol

L'évolution de la fraction molaire du guaiacol en fonction de la température est présentée sur la Figure 69. Le guaiacol commence à réagir dès 648K. Il atteint un taux de conversion de 50% vers 800K. Le réactif est totalement consommé au-delà de 900K.

Dans le Tableau 13 nous avons listé les principaux produits qui ont été dosés lors de la pyrolyse du guaiacol. Nous avons les produits légers, possédants entre un et six atomes de carbone, comme : le monoxyde de carbone, les alcanes (le méthane, l'éthane, le propane), les alcènes (l'éthylène, le propylène, l'allène et le 1,3-butadiène), les alcynes (l'acétylène, le propyne, 1-butèn-3-yne) ainsi que le cyclopentadiène. Les produits lourds sont principalement des produits possédants au moins un noyau aromatique. Nous avons l'anisole, le phénol avec des dérivés tels que les crésols et l'éthylphénol, l'hydroxy benzaldéhyde, le 2,3-dihydrobenzofurane, le pyrocatechol et ses dérivés comme le 3-méthylcatechol et le 4-méthylcatechol.



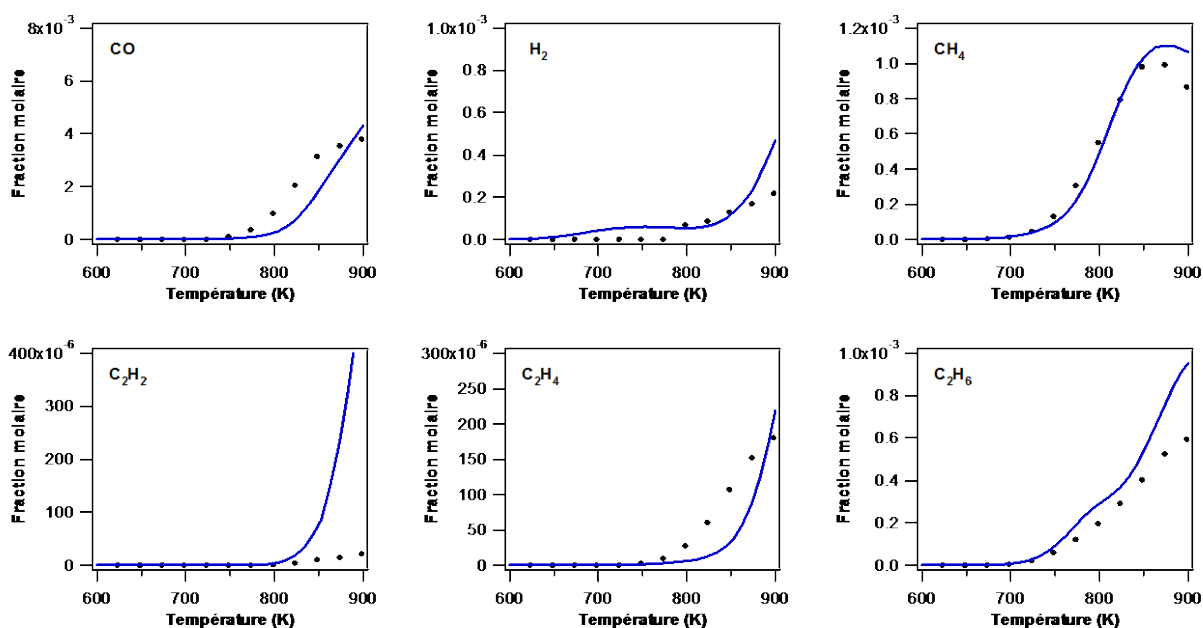
**Figure 69 : Pyrolyse du guaiacol : évolution de la conversion du réactif en fonction de la température (temps de passage de 2 s et pression de 800 Torr). Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

**Tableau 13 Produits quantifiés lors de la pyrolyse du guaiacol.**

| Espèces identifiées lors de la pyrolyse du guaiacol |                                                        |                        |                                                      |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------------------------|
| Monoxyde de carbone                                 | CO                                                     | 1.3-Butadiène          | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ |
| Hydrogène                                           | $\text{H}_2$                                           | Cyclopentadiène        |                                                      |
| Méthane                                             | $\text{CH}_4$                                          | Anisole                |                                                      |
| Ethylène                                            | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$                       | Phénol                 |                                                      |
| Acétylène                                           | $\text{HC}\equiv\text{CH}$                             | 2-Hydroxybenzaldéhyde  |                                                      |
| Ethane                                              | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$                       | 2-Méthylphénol         |                                                      |
| Propylène                                           | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$             | 4-Méthylphénol         |                                                      |
| Propane                                             | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$           | 2-Ethylphénol          |                                                      |
| Allène                                              | $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$              | 2,3-Dihydrobenzofurane |                                                      |
| Propyne                                             | $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$                  | Pyrocatechol           |                                                      |
| 1-Butène                                            | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ | 3-Méthylcatechol       |                                                      |
| 1-Butèn-3-yne                                       | $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$        | 4-Méthylcatechol       |                                                      |

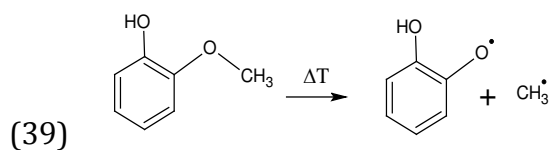
Sur la Figure 70 et la Figure 71, nous observons les produits légers de la décomposition du guaiacol. Dans la gamme de températures étudiées, les profils de tous produits (sauf le méthane) augmentent de manière monotone et les fractions molaires augmentent en fonction de la température.

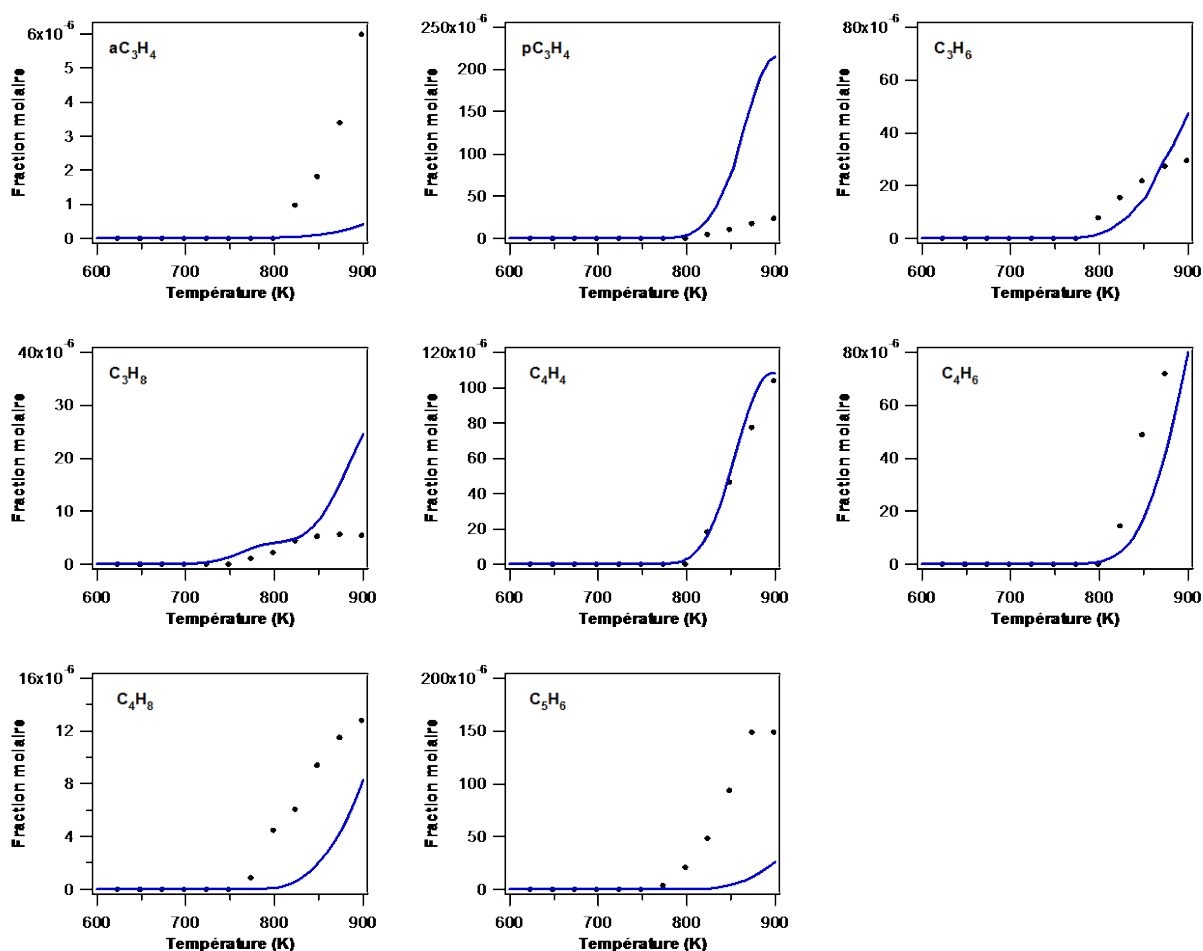
Le méthane est une exception. Son profil expérimental a un maximum à 873K (1000ppm) et au-delà de cette température sa fraction molaire commence à décroître.



**Figure 70 : Pyrolyse du guaiacol : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits légers en C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub> à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

Le premier produit léger qui a été formé à partir du guaiacol est le méthane. Des traces de ce produit ont été détectées dès 648K (0,1 ppm). Ceci signifie que, sous l'influence de la température, la liaison la plus faible dans la molécule a été cassée, conduisant à la formation des radicaux CH<sub>3</sub> et OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH (réaction (39)). Le radical méthyle réagit ensuite par métathèse pour conduire à la formation de méthane (plusieurs réactions de métathèse sont possibles, cf. chapitre 4 paragraphe 4).

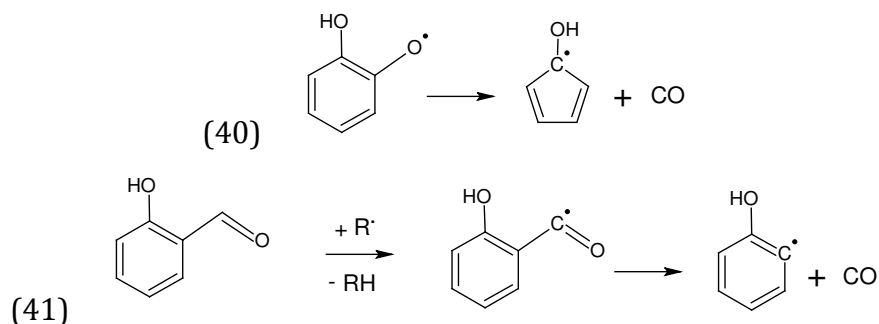




**Figure 71 : Pyrolyse du guaiacol : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits légers en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

A 698K, nous observons la formation d'éthane (5 ppm). Cet alcane provient majoritairement de la réaction de terminaison de deux radicaux méthyles qui sont abondamment produits dès 648K. A 900K, la fraction molaire d'éthane atteint environ 600ppm.

A 748K, la formation d'éthylène et de monoxyde de carbone est observée. D'après l'analogie avec l'anisole, nous supposons que les principales sources de monoxyde de carbone sont : la perte de CO par le radical OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH (réaction (40)) ou la décomposition du 2-hydroxybenzaldéhyde qui est formé également dès les très basses températures (réaction(41)) (Figure 70). A 900K, la fraction molaire du CO atteint 4000ppm ce qui indique que le monoxyde de carbone est un des principaux produits légers de la pyrolyse du guaiacol.



Ensuite, pour les températures plus élevées (798-823K), les produits en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> commencent à être produits suite à la décomposition plus importante de la molécule du guaiacol. Néanmoins, la plupart de ces produits est minoritaire (par exemple l'acétylène, le propylène, le propyne, le 1-butène atteignent des quantités inférieures à 50ppm au maximum dans la gamme de températures étudiées) ou même produites en trace (comme l'allène ou le propane atteignant au maximum 6ppm). Les seuls composés de cette famille qui ont été formés en quantité aux alentours de 100ppm sont le cyclopentadiène (150ppm au maximum) et 1-butèn-3-yne (100ppm au maximum).

La Figure 72 présente les produits aromatiques provenant de la décomposition du guaiacol. De plus, sur la Figure 73 nous avons représenté séparément le 2-méthylphénol et le 4-méthylphénol constituant les crésols. La majorité des profils ont une forme en cloche avec des maxima aux alentours de 800-850K.

Les produits primaires formés dès les plus basses températures (648K) sont : le pyrocatechol, le 2-hydroxybenzaldéhyde et le 2-méthylphénol. Tous ces produits proviennent de la décomposition primaire du guaiacol.

La formation du pyrocatechol (fraction molaire maximum de 3590 ppm aux alentours de 848K) est vraisemblablement due à la réaction de terminaison entre l'hydrogène et le radical OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH ou bien à la réaction de métathèse du radical OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH sur le groupement OH du guaiacol.

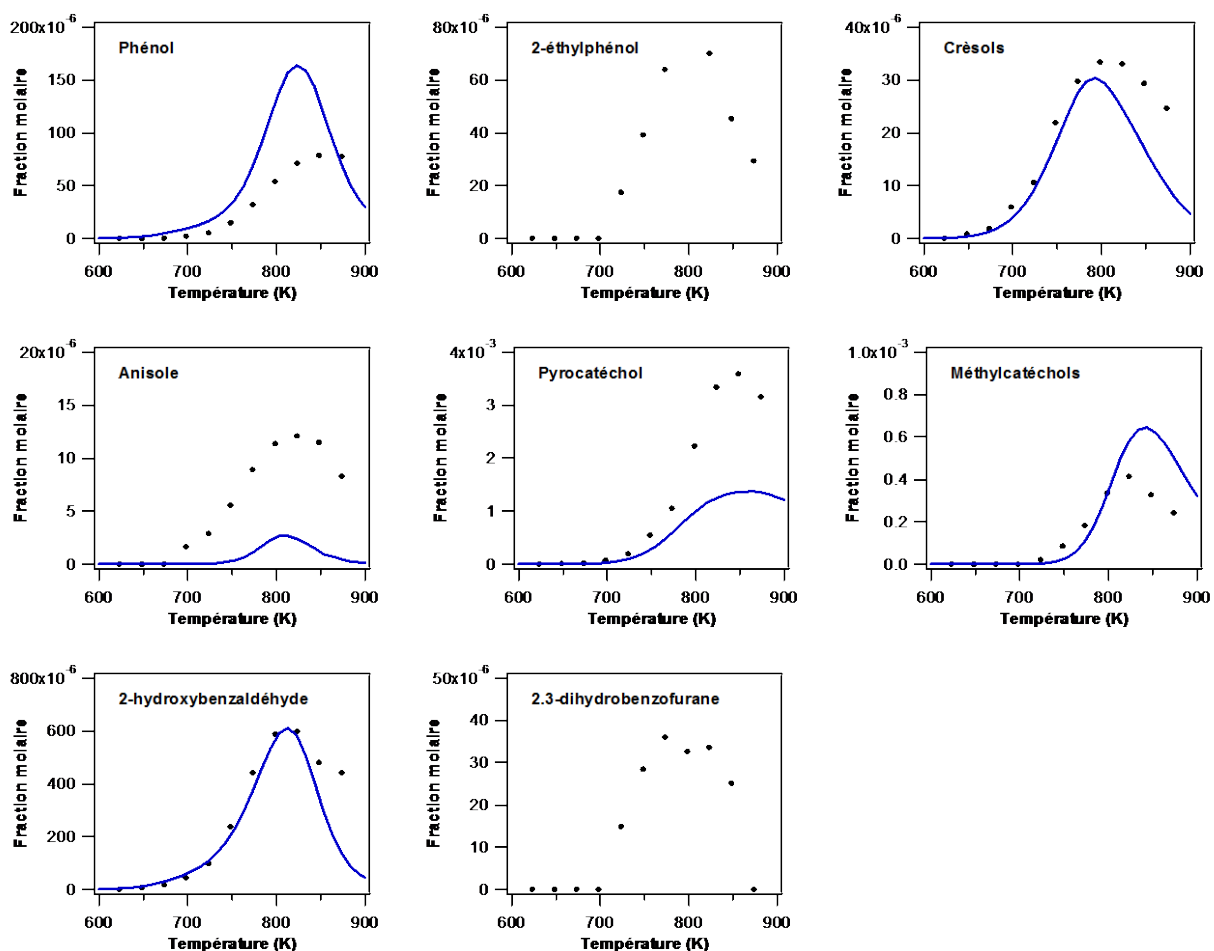


Figure 72 : Pyrolyse du guaiacol : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits aromatiques à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).

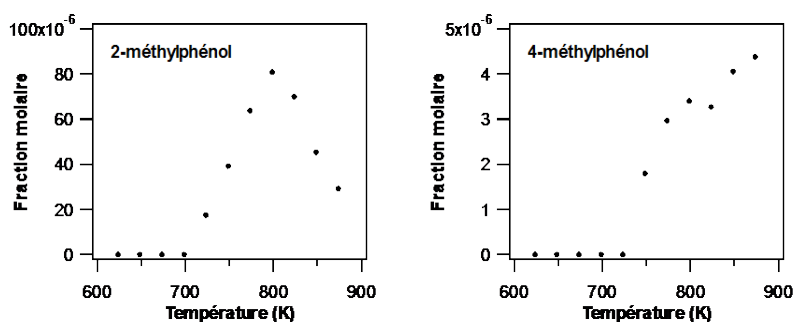
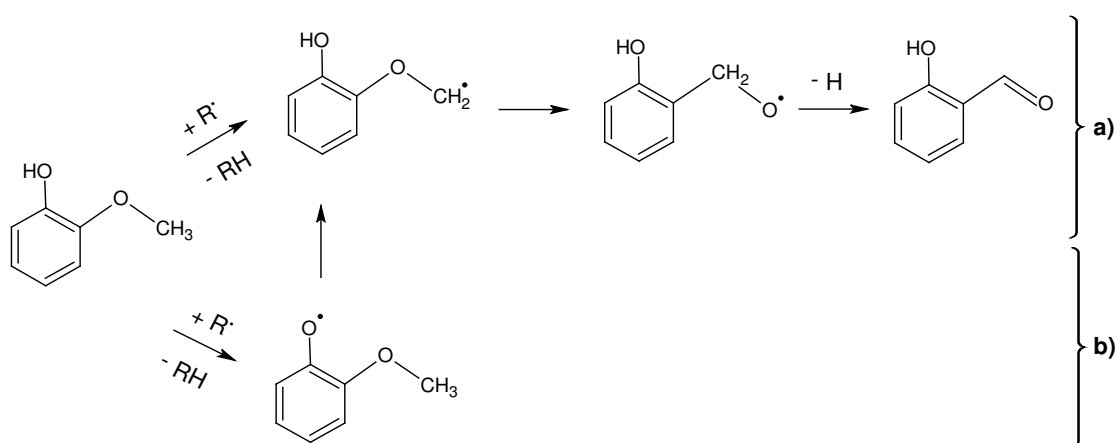


Figure 73 : Pyrolyse du guaiacol : évolution des fractions molaires de 2- et 4-méthylphénols en fonction de la température à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr.

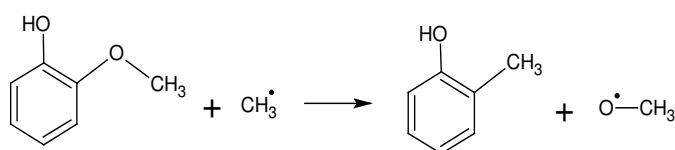
Le 2-hydroxybenzaldéhyde (fraction molaire maximum de 600 ppm aux alentours de 823K) peut être formé selon les mécanismes proposés sur la Figure 74. La voie de formation a) a été établie en se basant sur les réactions similaires de formation du benzaldéhyde dans le cas de l'anisole. Dans un premier temps, le guaiacol perd un atome d'hydrogène sur le groupement méthoxy (par réaction de métathèse) ce qui conduit à la formation du radical  $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\cdot$ . Ce dernier s'isomérise très rapidement pour former le radical  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}\cdot$ . La dernière étape est la formation du 2-hydroxybenzaldéhyde par la perte d'un atome d'hydrogène sur le groupe  $\text{CH}_2\text{-O}\cdot$  du radical  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$  et la formation simultanée de la double liaison du groupement aldéhydique. Il faut néanmoins savoir que dans la molécule de guaiacol, l'atome d'hydrogène le plus labile est celui qui se trouve sur le groupement OH (l'énergie de la liaison O-H est plus faible que celle de la liaison  $\text{CH}_2\text{-H}$ , voir Figure 89 plus loin).

La deuxième voie probable de formation (voie b) du 2-hydroxybenzaldéhyde consiste en la formation du radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\cdot$  qui ensuite subit une isomérisation pour donner le radical  $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\cdot$ . Ce dernier suit ensuite le chemin réactionnel décrit précédemment pour former le 2-hydroxybenzaldéhyde (Figure 74).



**Figure 74 : Voies de formation du 2-hydroxybenzaldéhyde à partir du guaiacol.**

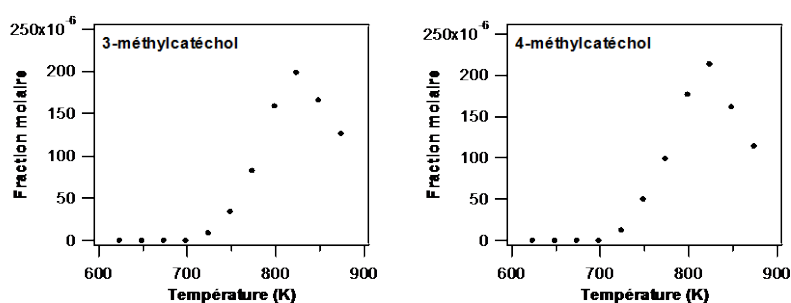
Le dernier produit qui apparaît dès 648K est le 2-méthylphénol avec une fraction molaire maximum de 35ppm aux alentours de 800K. Ce produit est probablement formé par la réaction d'ipso-addition du radical méthyle, très abondant dans le milieu réactionnel, sur le guaiacol (Figure 75).



**Figure 75 : Réaction de formation du 2-méthylphénol à partir du guaiacol.**

Les produits aromatiques formés dans un deuxième temps (dès 698K) sont l'anisole avec une fraction molaire maximum de 12 ppm aux alentours de 823K et le phénol avec une fraction molaire maximum de 79 ppm aux alentours de 848K.

Parmi les produits de pyrolyse du guaiacol formés en quantités non négligeables on trouve également les méthylcatéchols (Figure 76). Ces produits commencent à apparaître à partir de 723K. A 823K, au maximum, la somme des fractions molaires des 3- et 4-méthylcatéchols est de 413 ppm. Ces produits sont probablement formés par le même type de réaction que les crésols dans le cas de l'anisole, c'est-à-dire par la réaction directe entre le radical méthyle et le radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ . Dans un premier temps, le radical méthyle s'additionne sur le cycle aromatique (en position méta ou para par rapport au groupement OH) et forme un adduit. Ce dernier subit ensuite un transfert d'hydrogène pour former le méthylcatéchol. Il est intéressant de remarquer que la sélectivité est la même pour les formations des 3- et 4-méthylcatéchols (les deux produits sont formés simultanément et ils ont des maxima à la même température).



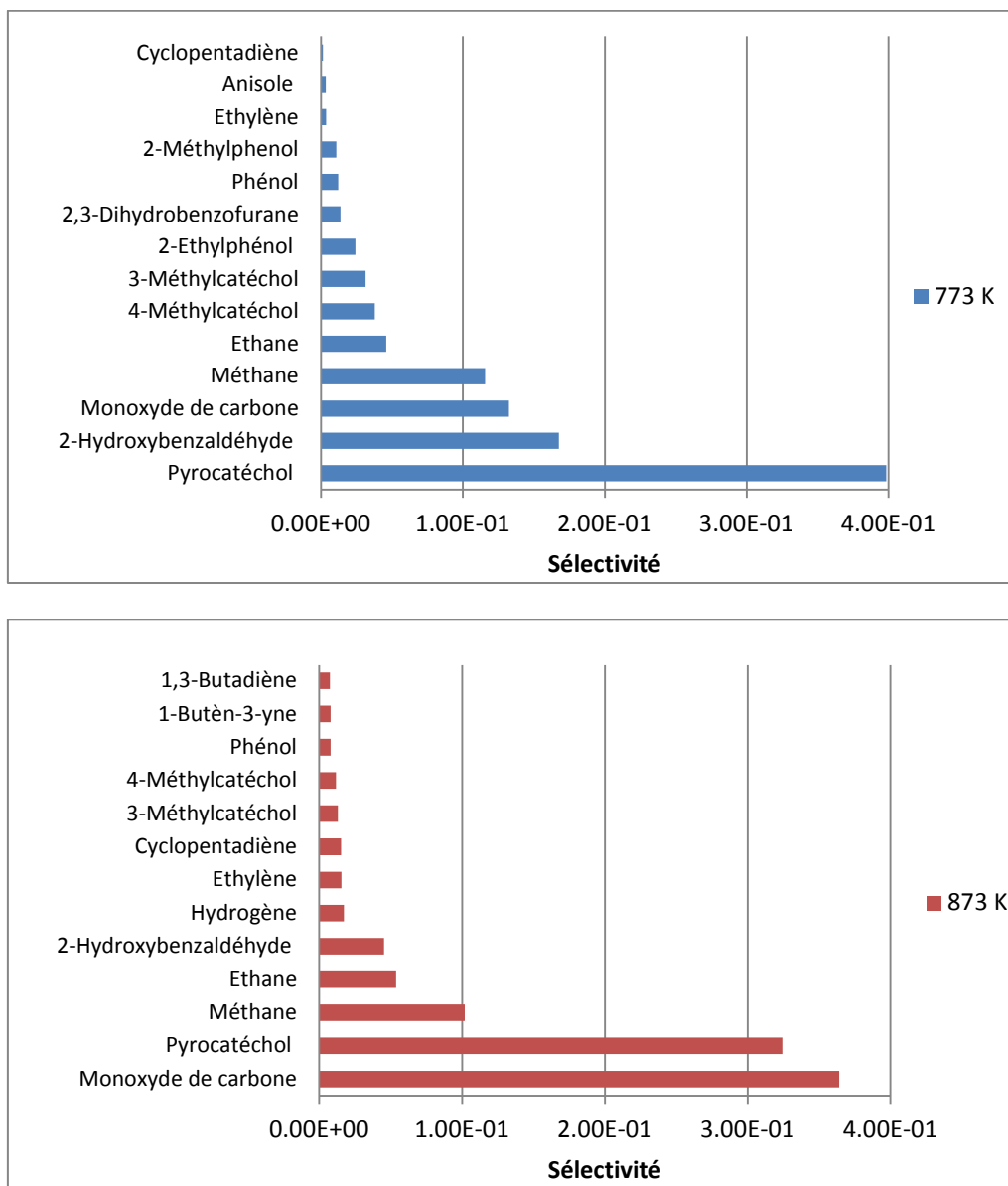
**Figure 76 : Pyrolyse du guaiacol : évolution des fractions molaires de 3- et 4-méthylcatéchols en fonction de la température à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr.**

## 1.2. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température

La Figure 77 présente la distribution des produits majeurs de la pyrolyse du guaiacol. La sélectivité a été déterminée pour deux températures données : à basse température (773K) correspondant à 40% de conversion de guaiacol et à haute température (873K) correspondant à 99% de conversion de guaiacol.

A 773K, on voit que le produit majeur de la pyrolyse est le pyrocatechol avec une sélectivité de 40%. Ensuite, nous avons le 2-hydroxybenzaldéhyde, le monoxyde de carbone et le méthane avec des sélectivités variant entre 11 et 17%. L'éthane et les méthylcatéchols constituent environ 5% des produits pour chacun de ses composés.

On observe également que la distribution des principaux produits de la décomposition du guaiacol évolue avec l'augmentation de la température. Pour la plupart des produits comme par exemple le pyrocatechol, le 2-hydroxybenzaldéhyde et le méthane, la sélectivité diminue avec l'augmentation de la température de 773 à 873K. A 873K, les produits de basse température se décomposent et commencent à former de petites molécules comme le monoxyde de carbone ou bien l'éthane pour lesquels la sélectivité ne cesse d'augmenter.



**Figure 77 : Sélectivité des produits de la pyrolyse du guaiacol à 773 K et 873 K.**

On peut voir que, tout au long de la pyrolyse du guaiacol, les produits oxygénés majeurs sont les catéchols (somme du pyrocatechol et des méthylcatéchols). Ensuite, nous avons le 2-hydroxybenzaldéhyde et le monoxyde de carbone qui sont produits en quantités quasi équivalentes jusqu'à 798K.

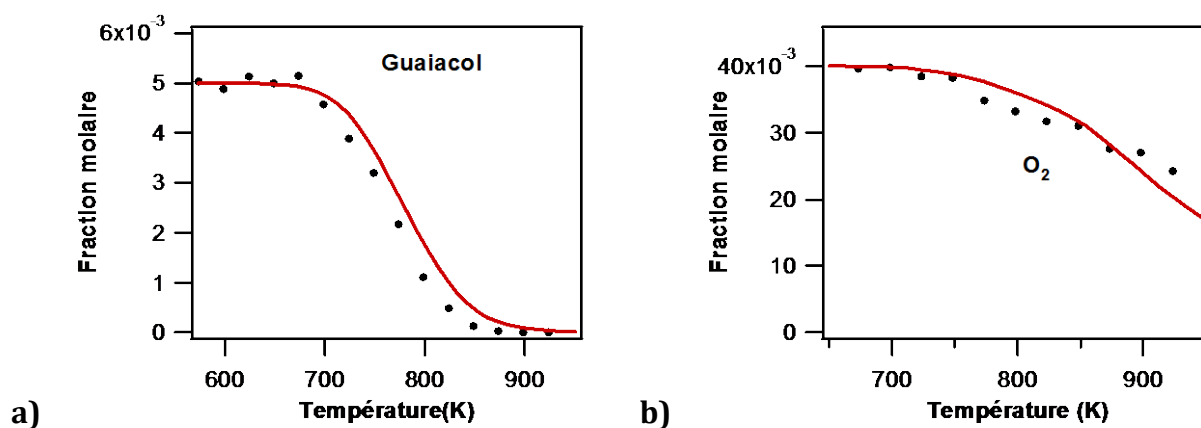
A partir de 798K, la formation du monoxyde de carbone devient prépondérante devant celle du 2-hydroxybenzaldéhyde et le monoxyde de carbone devient le deuxième produit oxygéné majeur. Les produits phénoliques mono oxygénés (somme du phénol et des crésols) sont présents en quantité mineure et constituent 1,7% des produits oxygénés au maximum de leur profil de fraction molaire.

## 2. Oxydation du guaiacol

L'oxydation du guaiacol a été effectuée dans les conditions stœchiométrique ( $\Phi=1$ ) sur une gamme de températures entre 573K et 923K. Les expériences d'oxydation ont été effectuées dans les conditions suivantes : concentration en guaiacol de 0,5%, pression de 800 Torr, temps de passage de 2 s. L'oxydation du guaiacol a conduit à la formation de 42 produits, dont un n'a pas pu être identifié lors des analyses GC/MS. Les produits formés uniquement lors de l'oxydation ainsi que leurs structures chimiques sont listés dans le Tableau 16 (voir paragraphe 3). Les profils des produits obtenus expérimentalement et les profils modélisés correspondants sont présentés sur les Figure 79 à Figure 83.

### 2.1. Produits issus de l'oxydation du guaiacol

Sur la Figure 78, nous avons représenté l'évolution de la fraction molaire du guaiacol en fonction de la température de réaction ainsi que l'évolution de la fraction molaire d'oxygène.

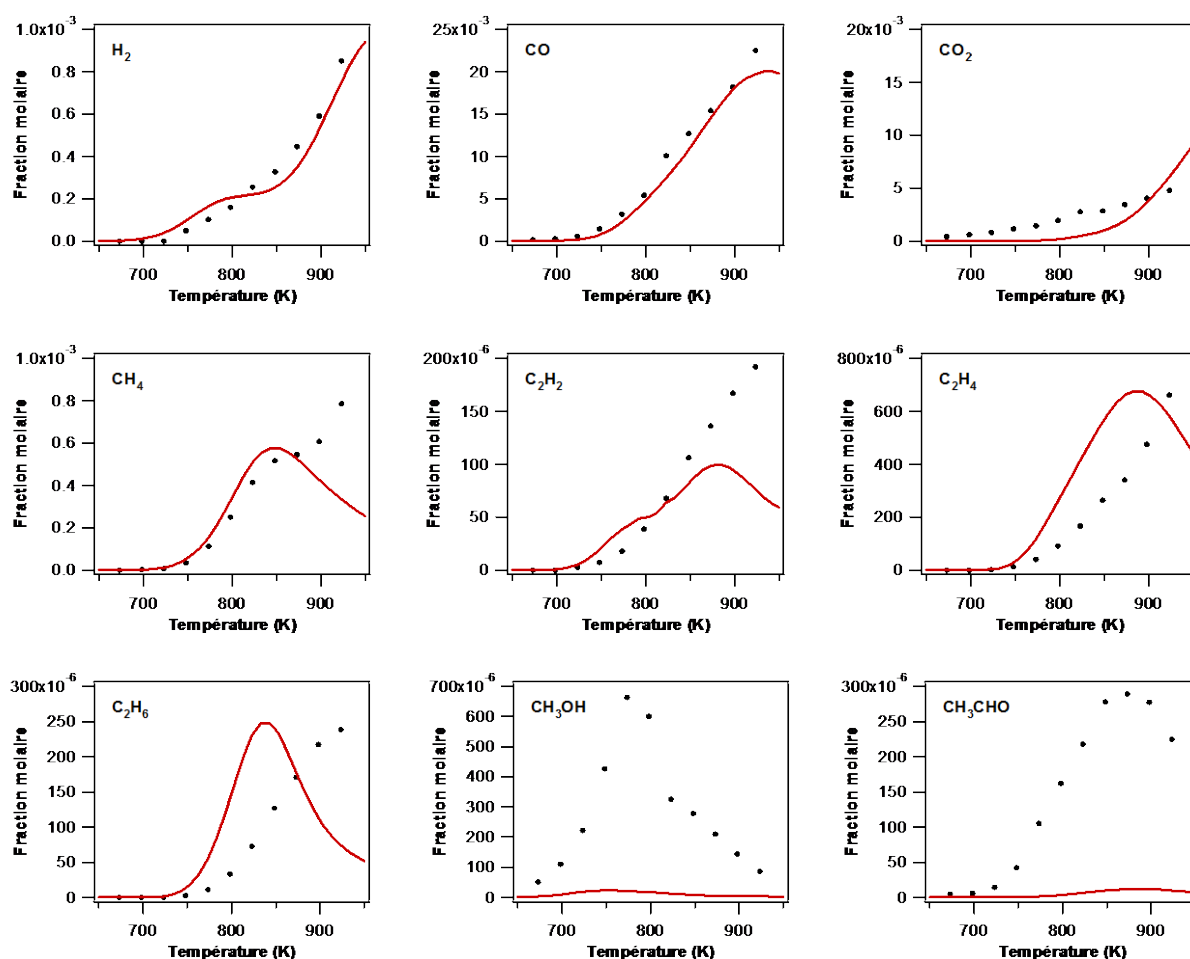


**Figure 78 : Oxydation du guaiacol : a) évolution de la conversion du réactif en fonction de la température à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi$  de 1 et une pression de 800 Torr; b) fraction molaire d'oxygène. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

On observe que le guaiacol commence à se décomposer significativement dès la température de 689K. A cette température, 9% du guaiacol a déjà été converti en nouveaux produits. Un taux de conversion de 50% est atteint vers environ 780K. Le guaiacol se décompose totalement pour les températures supérieures à 873K.

La fraction molaire d'oxygène commence à diminuer dès la température de 723K ce qui signifie que dès cette température les réactions avec l'oxygène ont lieu dans le système réactionnel et participent à la décomposition du guaiacol. Au départ, l'influence de l'oxygène est modérée.

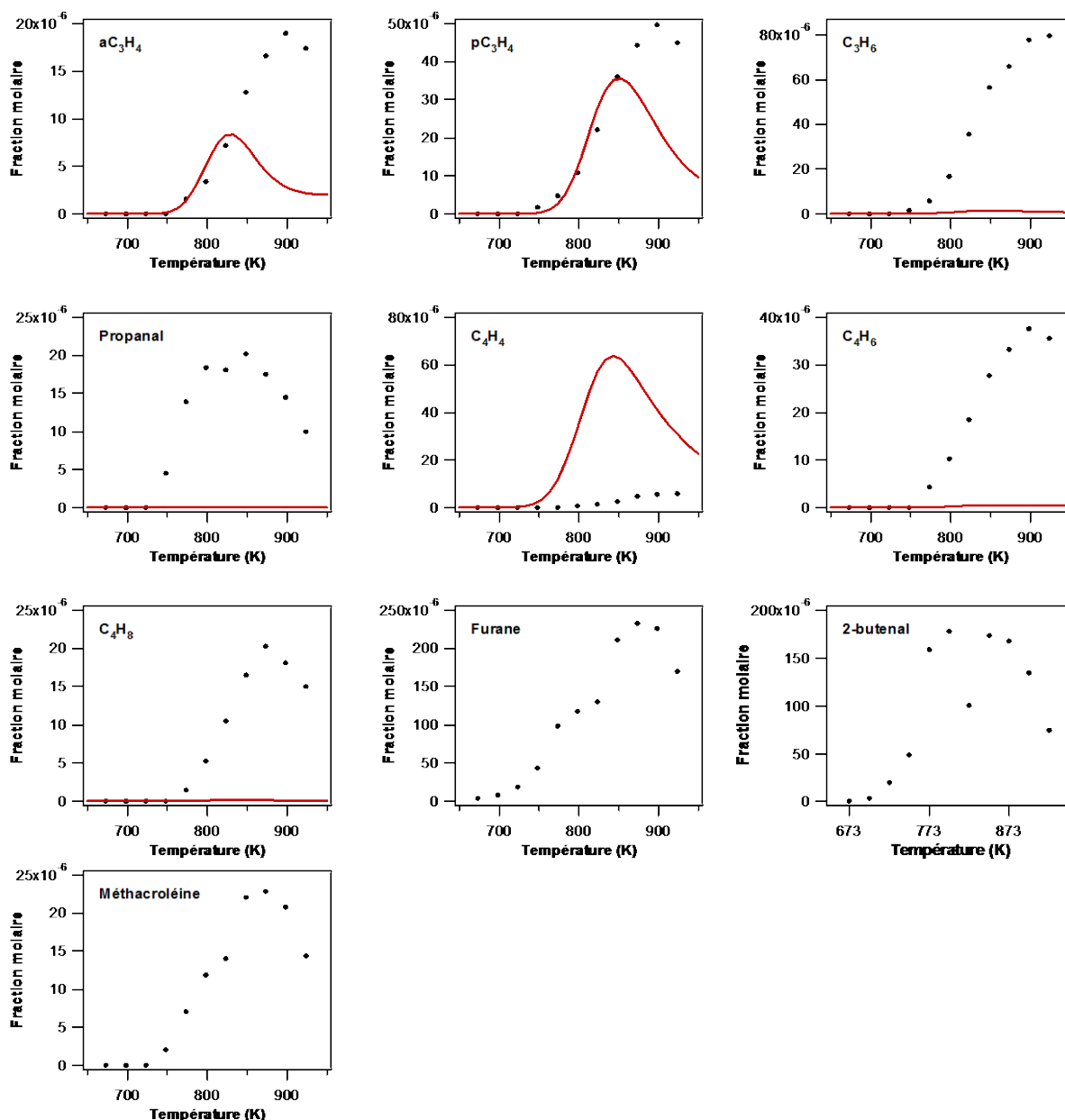
Ensuite, avec l'augmentation de la température de réaction, la fraction molaire d'oxygène diminue plus significativement. A 900K, 33% de l'oxygène est consommé par la combustion du guaiacol.



**Figure 79 : Oxydation du guaiacol : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits légers en C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub> à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi$  de 1 et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

Les Figure 79, Figure 80 et Figure 81 présentent les profils de fraction molaire des produits légers, possédant de un à cinq atomes de carbone, obtenus lors de l'oxydation du guaiacol. Les premiers produits qui sont formés dès les très basses températures (598K) sont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone présentés sur la Figure 79.

La présence du dioxyde de carbone à une température si basse est inattendue, ceci peut être dû à un problème expérimental (présence d'une réaction hétérogène formant le  $\text{CO}_2$  à la paroi au sein du réacteur) ou analytique (superposition du pic de  $\text{CO}_2$  avec un autre composé comme par exemple celui de l'eau).

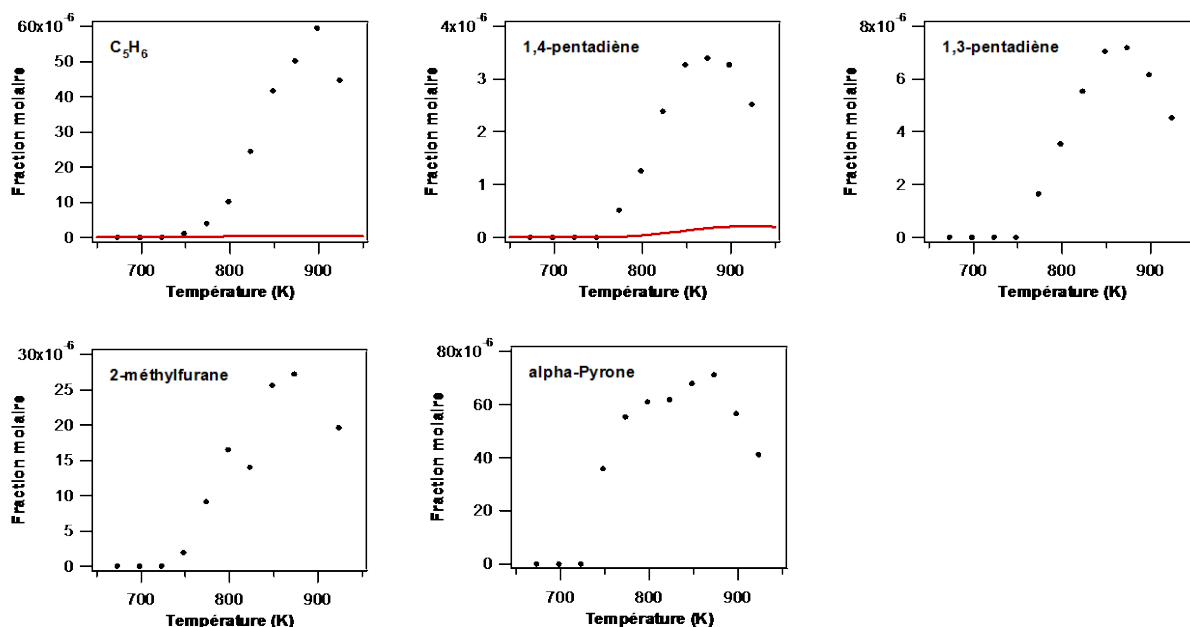


**Figure 80 : Oxydation du guaiacol : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits légers en C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi$  de 1 et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

A 673K, on observe l'apparition de produits oxygénés : le 2-buténal, le furane, le méthanol et l'acétaldéhyde. Il faut néanmoins remarquer qu'à cette température les produits commencent à peine à être formés et leurs fractions molaires sont de l'ordre de quelques ppm. Ensuite, vers 698K, la formation de méthane, d'acétylène et d'éthylène est observée. Les produits en C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ainsi que l'hydrogène apparaissent entre 748K et 798K.

Le processus d'oxydation est beaucoup plus complexe que celui de pyrolyse. En étudiant la forme des profils expérimentaux, nous remarquons que les différentes familles de produits présentent des maxima dans des plages de températures très différentes.

Les produits qui sont formés sur toute la plage de températures étudiées sont l'hydrogène, le méthane, les produits en  $C_2$  ainsi que le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone.



**Figure 81 : Oxydation du guaiacol : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits légers en  $C_5$  à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi$  de 1 et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

Le seul produit qui à son maximum à 773K est le méthanol avec une fraction molaire de 663ppm. Des produits tels que l'acétaldéhyde (289ppm au maximum), la méthacroléine (23ppm au maximum), le furane (233ppm au maximum), le 1,3-pentadiène (7ppm au maximum) et le 1,4-pentadiène (3ppm au maximum) atteignent une fraction molaire maximum à 773K. L'allène (2ppm au maximum), le propyne (5ppm au maximum) ainsi que le 1,3-butadiène (38ppm au maximum) atteignent leur maximum à 898K. Le propylène (80ppm au maximum) et le 1-butèn-3-yne (6ppm au maximum) atteignent leur maximum de formation entre 898K et 923K.

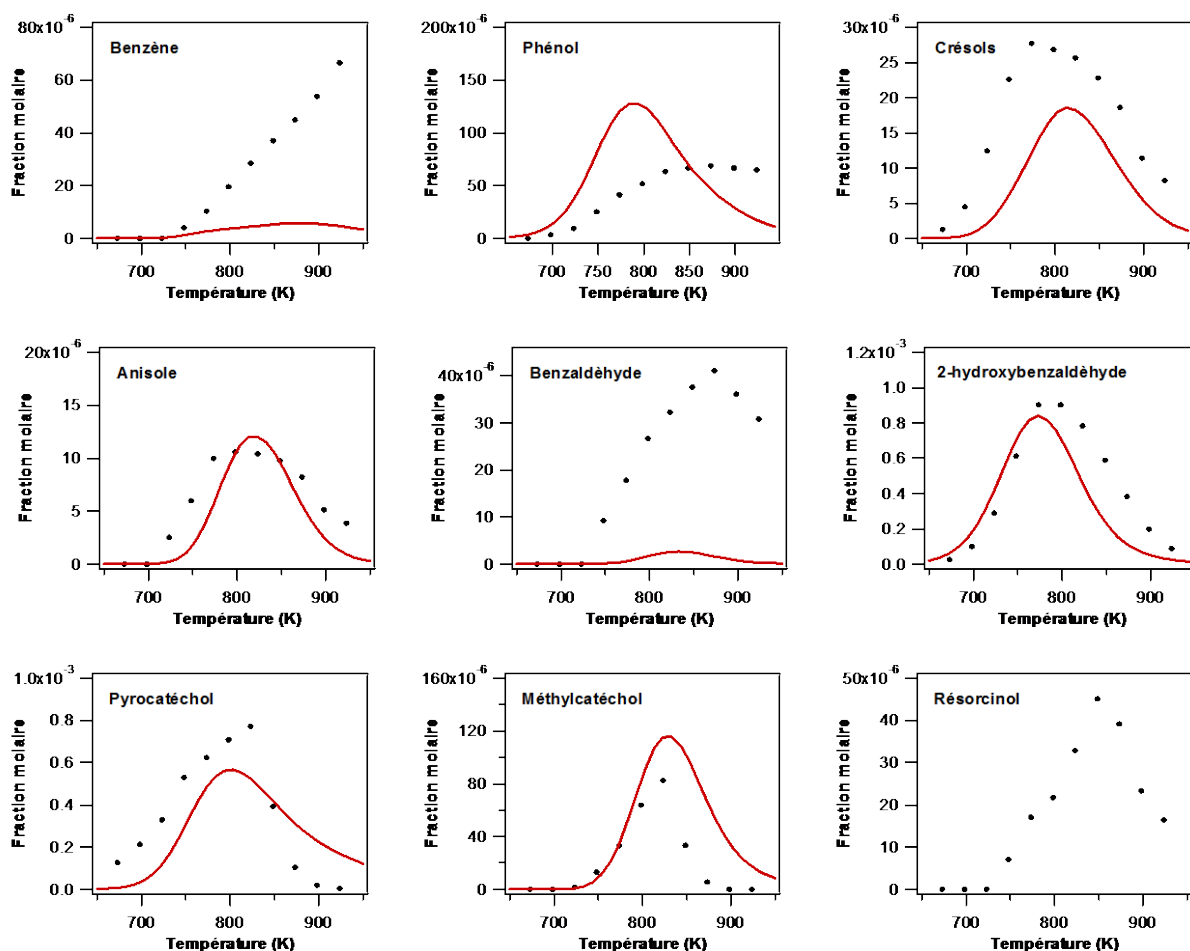
Parmi tous les produits légers, nous remarquons que les principaux produits majeurs sont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Ensuite, nous avons l'hydrogène, le méthane, l'éthylène et le méthanol qui sont également des intermédiaires réactionnels importants. Les produits qui ont été formés en trace sont le 1,3-pentadiène et le 1,4-pentadiène.

Sur les Figure 82 et Figure 83 nous avons représenté les produits lourds (de 6 à 12 atomes de carbone respectivement) obtenus lors de l'oxydation du guaiacol. On observe que tous les produits sauf le benzène et le naphtalène ont des profils en forme de cloche.

Les fractions molaires au maximum ainsi que les températures aux pics sont présentées dans le Tableau 14. Il est à noter que certains produits ayant leur maximum à la même température proviennent des réactions du même intermédiaire réactionnel. C'est le cas des catéchols. Le pyrocatéchol et les méthylcatéchols ont un pic à 823K. L'intermédiaire conduisant à la formation de ces espèces est le radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ . Pour former le pyrocatéchol, le radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$  réagit avec un atome d'hydrogène. Pour former les méthylcatéchols, le radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$  réagit avec le radical méthyle.

**Tableau 14 Températures au maximum de fractions molaires ainsi que les fractions molaires correspondantes pour les produits lourds provenant de l'oxydation du guaiacol.**

| Température de réaction | Nom du composé                               | Fraction molaire au maximum |     |
|-------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------|-----|
| <b><u>748 K</u></b>     |                                              |                             |     |
|                         | 2-Ethoxyphénol                               | 19                          | ppm |
|                         | 2,2-Biphényldiol                             | 112                         | ppm |
| <b><u>798 K</u></b>     |                                              |                             |     |
|                         | 2-Hydroxybenzaldéhyde                        | 902                         | ppm |
|                         | Produit A ( $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ ) | 176                         | ppm |
|                         | Anisole                                      | 10                          | ppm |
|                         | 2-Ethylphénol                                | 22                          | ppm |
| <b><u>823 K</u></b>     |                                              |                             |     |
|                         | Pyrocatéchol                                 | 773                         | ppm |
|                         | 3-Méthylcatechol                             | 45                          | ppm |
|                         | 4-Méthylcatechol                             | 37                          | ppm |
| <b><u>848 K</u></b>     |                                              |                             |     |
|                         | 2-Méthylbenzofurane                          | 130                         | ppm |
|                         | 2,3-Dihydrobenzofurane                       | 33                          | ppm |
|                         | Résorcinol                                   | 45                          | ppm |
|                         | 1-Indenol                                    | 87                          | ppm |
| <b><u>873 K</u></b>     |                                              |                             |     |
|                         | Benzaldéhyde                                 | 40                          | ppm |
|                         | alpha-Pyrone                                 | 72                          | ppm |
|                         | Phénol                                       | 69                          | ppm |

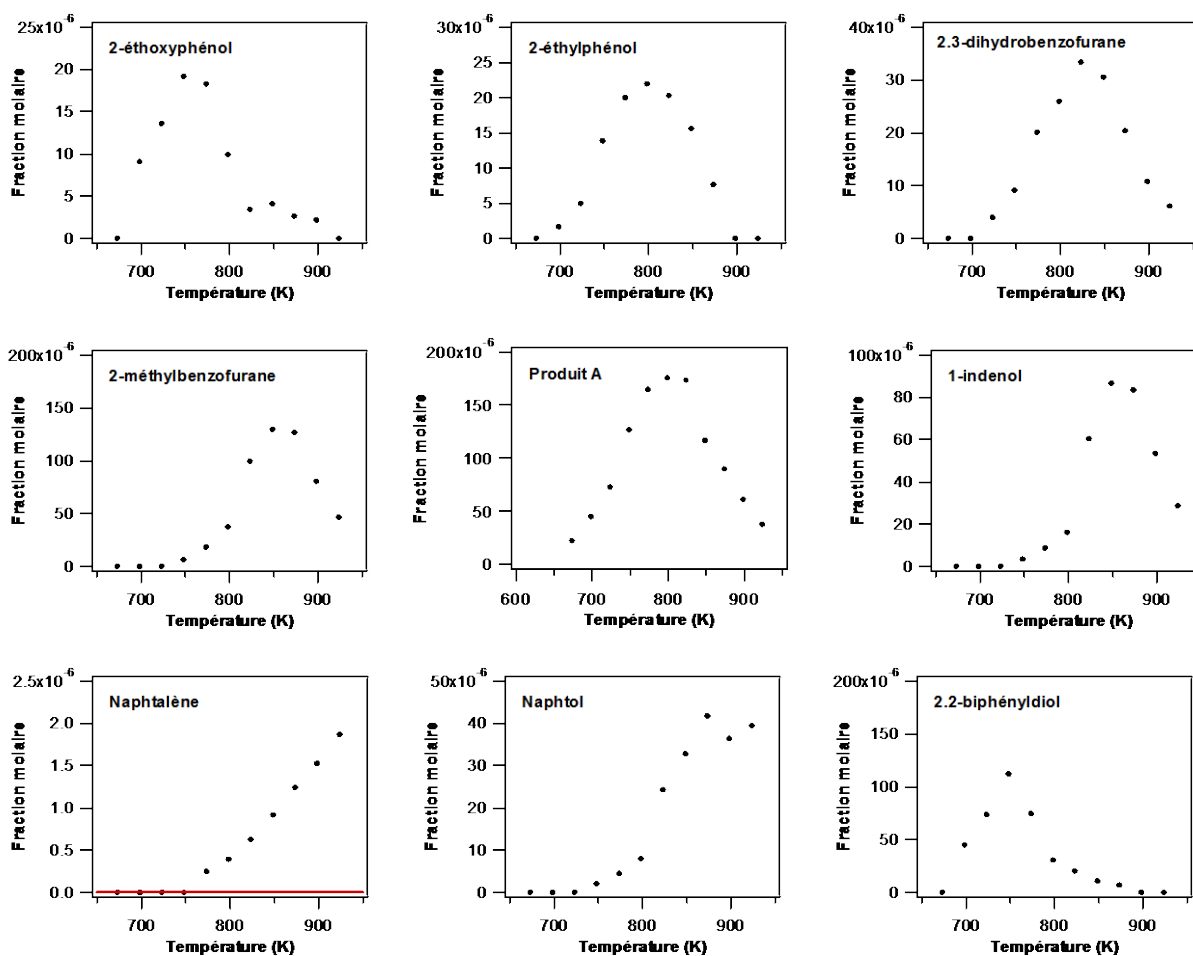


**Figure 82 : Oxydation du guaiacol : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits lourds en C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi$  de 1 et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

En plus du pyrocatechol, l'oxydation du guaiacol a conduit à la formation d'un autre benzènediol : le résorcinol, substitué en position méta et dont la concentration est de 45 ppm au maximum de formation. Cette espèce pourrait par exemple être formée par une réaction d'ipso-addition d'un radical hydroxyle sur le phénol.

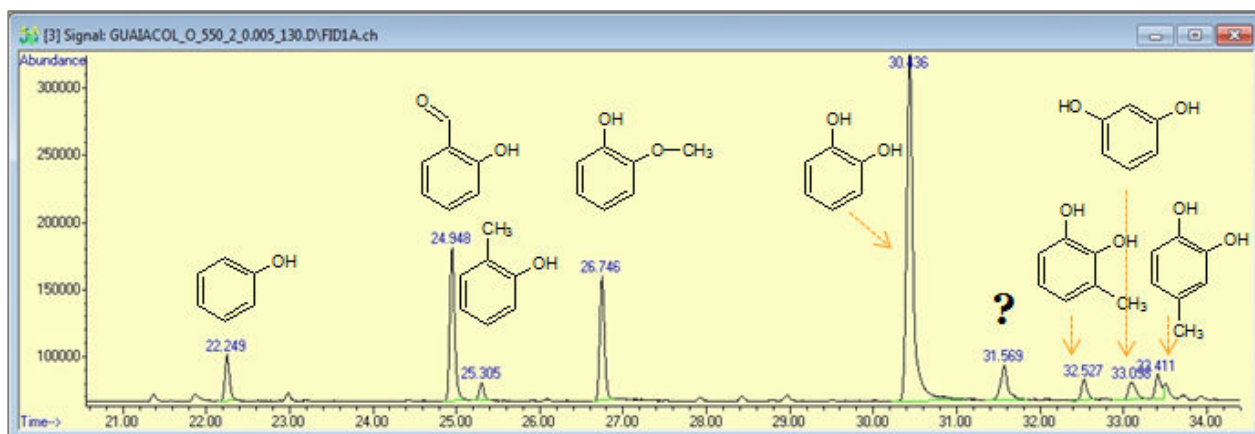
Un produit atypique qui a été détecté au cours de l'oxydation du guaiacol, est l'alpha-pyrone. Dans la littérature, une voie de formation de ce produit a été proposée à partir du furfural (Vasiliou et al., 2013).

Néanmoins, le furfural n'a pas été détecté parmi les produits d'oxydation du guaiacol ce qui voudrait dire que cette molécule possède également une autre voie de formation qui n'est pas encore bien connue.



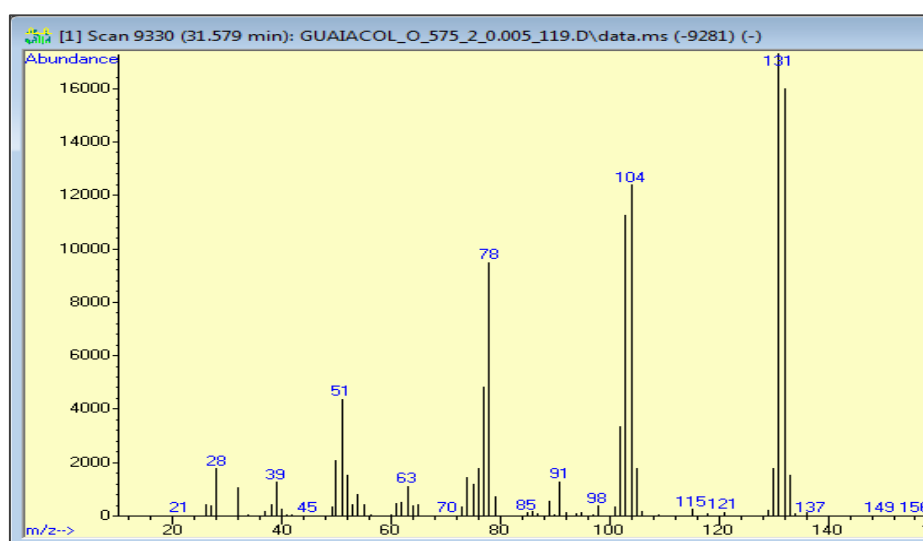
**Figure 83 : Oxydation du guaiacol : évolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits lourds en C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi$  de 1 et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

Au cours de l'oxydation du guaiacol, nous avons détecté un produit qui n'est pas répertorié dans la base de données du GC/MS. Ce produit nommé produit A, possède un temps de rétention de 31,57 min et son pic sur la colonne HP-5 est entre ceux du pyrocatechol et du 3-méthylcatechol (Figure 84).



**Figure 84 : Chromatogramme FID représentant le temps de rétention du produit A de formule brute  $C_9H_8O$ .**

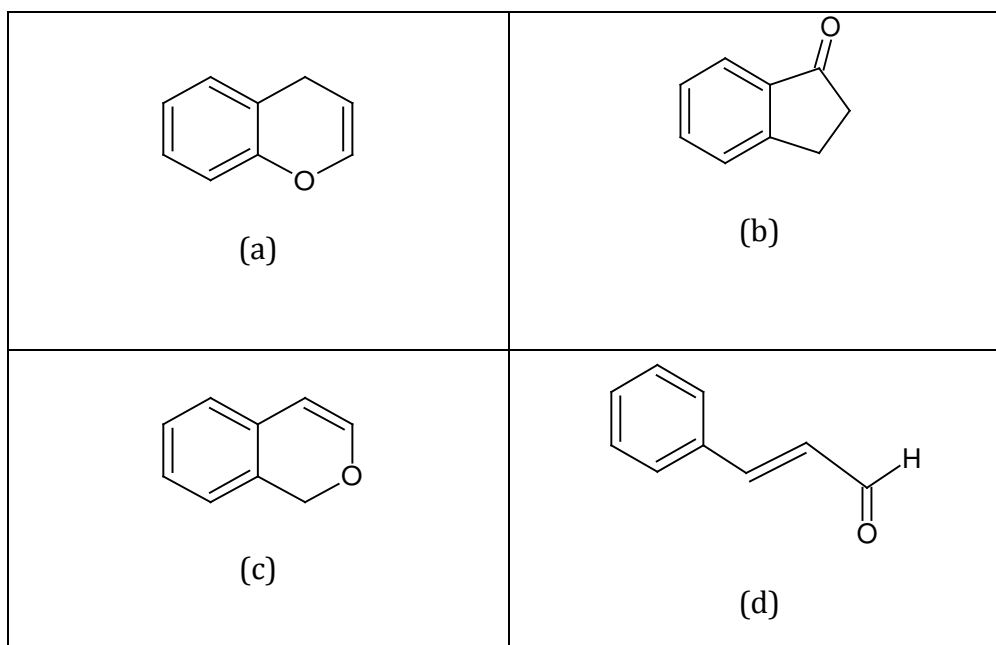
Des structures probables pour ce produit ont été proposées grâce à l'analyse du spectre de masse (Figure 85). Tous les produits qui ont été proposés ont pour formule brute  $C_9H_8O$  étant donné que le pic moléculaire est obtenu pour  $m/z$  132. De la même manière, le pic visible pour  $m/z$  104 suggère une perte de CO. Le pic à  $m/z$  78 suggère la présence d'un noyau benzénique au sein de ce produit A.



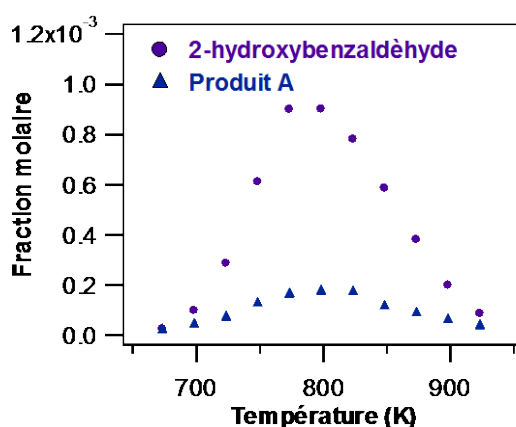
**Figure 85 : Spectre de masse du produit A.**

Dans le Tableau 15, nous avons proposé deux molécules (a, c) qui pourraient correspondre au produit A. Les deux molécules (b, d), le cinnamaldéhyde et le 1-indanone, ont également une formule brute  $C_9H_8O$ . Néanmoins après avoir injecté les produits purs sur le GC/MS, nous avons constaté que le temps de rétention pour ces deux produits n'est pas le même que celui du produit A.

**Tableau 15 Structures proposées pouvant correspondre au produit A ( $C_9H_8O$ ,  $m/z=132$ ).**



Les fractions molaires de produit A et de 2-hydroxybenzaldéhyde sont présentées sur la Figure 86. On observe que le produit A apparaît à la même température que celle du 2-hydroxybenzaldéhyde. De plus, pour ces deux produits, les profils expérimentaux se suivent en fonction de la température : ils ont les maxima de formation à la même température et ils sont entièrement consommés à partir de la même température. Ceci pourrait signifier que le produit A provient du même intermédiaire réactionnel que le 2-hydroxybenzaldéhyde ou alors qu'il s'agit d'un produit obtenu par la réaction sur le 2-hydroxybenzaldéhyde.



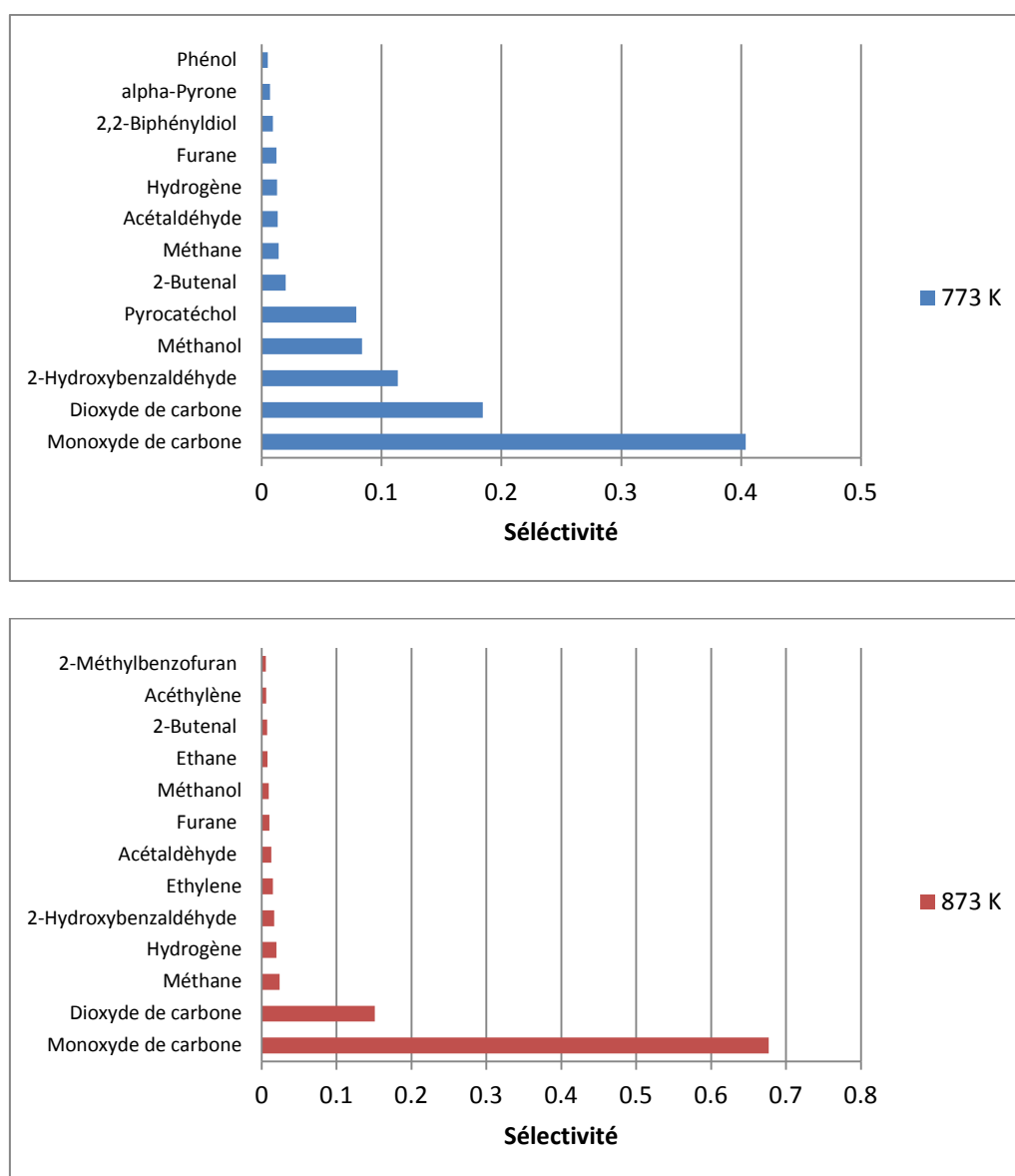
**Figure 86 : Comparaison des profils du 2-hydroxybenzaldéhyde et du produit A.**

En conclusion, les produits majeurs quantifiés au cours de l'oxydation du guaiacol sont les produits oxygénés avec deux atomes d'oxygène dans la molécule comme le 2-hydroxybenzaldéhyde et le pyrocatechol.

Ensuite, les autres produits importants sont les produits tels que le produit A, le 2-méthylbenzofurane et le 2,2-biphényldiol. Les produits lourds détectés en traces sont l'anisole et le naphthalène.

## 2.2 Distribution des produits d'oxydation en fonction de la température

La Figure 87 présente la distribution des produits majeurs de l'oxydation du guaiacol. La sélectivité a été déterminée à deux températures : à basse température (773K) correspondant à 56,5% de conversion de guaiacol et à haute température (873K) correspondant à 99,6% de conversion de guaiacol.



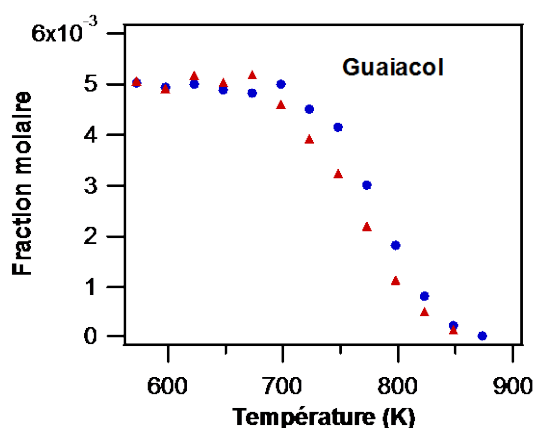
**Figure 87 : Sélectivité des produits de l'oxydation de guaiacol à 773 K et 873 K.**

A 773K, on voit que le produit majeur de la pyrolyse du guaiacol est le monoxyde de carbone avec une sélectivité de 40%. Ensuite, nous avons le dioxyde de carbone et le 2-hydroxybenzaldéhyde avec des sélectivités de 18,5% et 11,4% respectivement. Les autres produits importants sont le méthanol et le pyrocatechol avec une sélectivité d'environ 8%.

On observe également que la distribution des principaux produits de l'oxydation du guaiacol évolue significativement avec l'augmentation de la température. A 873K, on remarque qu'il existe seulement deux produits majeurs : le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Ceci est attendu car l'augmentation de la température de réaction accélère les réactions d'oxydation qui conduisent à l'oxydation des petites espèces en CO et CO<sub>2</sub>. En plus, à cette température, les réactions d'oxydation de CO commencent à devenir significatives et contribuent également à la formation du CO<sub>2</sub>.

### 3. Effet de l'oxygène sur la décomposition du guaiacol

La Figure 88 présente la comparaison de l'évolution de la conversion du guaiacol dans les cas de la pyrolyse et de l'oxydation. On remarque que l'ajout d'oxygène n'a pas un grand effet accélérateur sur la consommation du réactif.

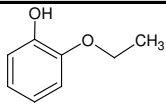
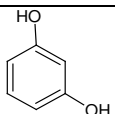
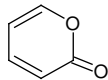
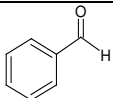
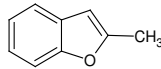
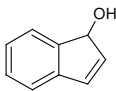
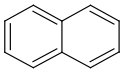
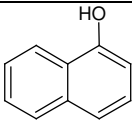
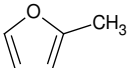
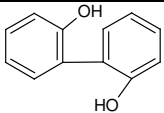


**Figure 88 : Comparaison entre la pyrolyse et l'oxydation du guaiacol : évolution de la conversion du réactif en fonction de la température (ronds - pyrolyse ; triangles - oxydation).**

La consommation du guaiacol en présence d'oxygène commence 25K plus tôt que dans le cas de la pyrolyse. Cet écart de 25K est maintenu quasiment tout au long de la réaction. On observe également que la conversion totale du réactif a lieu à la même température (873K) dans les deux cas.

Bien que l'oxygène n'ait quasiment pas d'influence sur la vitesse de consommation du guaiacol, il a un grand effet sur la nature des produits de la réaction. Le processus d'oxydation mène à un nombre de produits plus importants qu'en pyrolyse (22 produits en pyrolyse et 42 en oxydation). De plus, tous les produits observés lors de la pyrolyse sont également formés en oxydation, sauf le  $C_3H_8$  qui est le seul produit vu uniquement lors de la pyrolyse.

**Tableau 16 Liste des produits typiques de l'oxydation du guaiacol.**

| Espèces typiques de l'oxydation du guaiacol |                                                                                     |                       |                                                                                       |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $CO_2$                                      | $O=C=O$                                                                             | 2-Ethoxyphénol        |    |
| 1,3-Pentadiène                              | $H_2C=CH-CH=CH-CH_3$                                                                | Résorcinol            |    |
| 1,4-Pentadiène                              | $H_2C=CH-CH_2-CH=CH_2$                                                              | alpha-Pyrone          |    |
| Méthanol                                    | $H_3C-OH$                                                                           | Benzaldéhyde          |   |
| Acétaldéhyde                                | $H_3C-C(=O)-H$                                                                      | 2-Méthylbenzofurane   |  |
| Propanal                                    | $H_3C-CH_2-C(=O)-H$                                                                 | $C_9H_8O$ (Produit A) | ?                                                                                     |
| 2-Buténal                                   | $CH_3-CH=CH-C(=O)-H$                                                                | 1-Indénol             |  |
| Méthacroléine                               | $H_2C=C(CH_3)-C(=O)-H$                                                              | Naphtalène            |  |
| Furane                                      |  | 1-Naphtol             |  |
| 2-Méthylfurane                              |  | 2,2-Biphényldiol      |  |
| Benzène                                     |  |                       |                                                                                       |

Dans le Tableau 16, tous les produits typiques d'oxydation ont été listés. On observe que dans le cas de l'oxydation un grand nombre de produits avec une fonction aldéhyde (acétaldéhyde, propanal, méthacroléine, benzaldéhyde) ou avec une fonction alcool (méthanol, 2-éthoxyphénol, 1-indénol, 1-naphtol, 2,2-biphényldiol) est formé.

Nous avons également observé la formation de produits moins attendus tels que le furane, le 2-méthylfurane ou l'alpha-pyrone. A ce jour, les chemins réactionnels conduisant à leurs formations sont très difficiles à expliquer.

Ces produits sont formés à basse température (aux alentours de 750K) alors qu'ils possèdent un atome d'oxygène dans leurs cycles, ce qui nécessite des réactions d'élimination de CO qui impliquent des énergies d'activation élevées.

Il est également important de remarquer que parmi les produits d'oxydation, nous avons le benzène et le naphthalène qui sont plutôt considérés comme des produits de pyrolyse, lors qu'ils n'ont pas été détectés au cours de la pyrolyse du guaiacol. Ces deux produits, dont les fractions molaires sont croissantes en fonction de la température de la réaction sont probablement des précurseurs de suies.

#### 4. Structure du modèle cinétique de pyrolyse et d'oxydation du guaiacol

Le modèle du guaiacol a été construit en se basant sur le modèle de l'anisole décrit au chapitre 3.

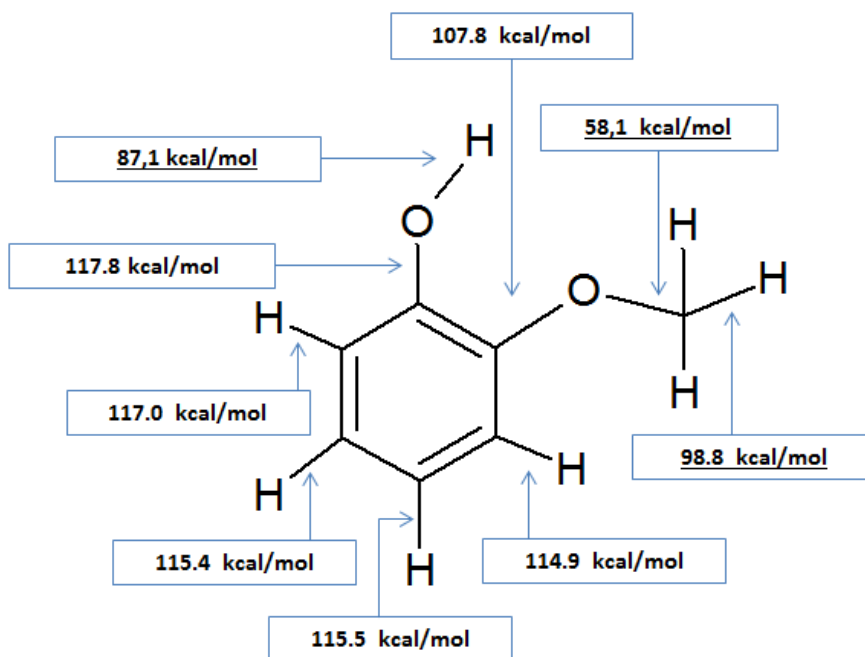
Pour représenter la décomposition du guaiacol en fonction de la température ainsi que la formation des produits majeurs de sa décomposition, le mécanisme primaire du guaiacol ainsi que les mécanismes de produits tels que le pyrocatechol, le méthylcatechol et 2-hydroxybenzaldéhyde ont été écrits. Pour ceci, 120 nouvelles réactions ont été écrites (Annexe 6) et 17 nouvelles espèces ont été ajoutées au mécanisme de l'anisole (Annexe 7).

Les propriétés thermodynamiques de la plupart des molécules présentes dans le mécanisme du guaiacol ne sont pas disponibles dans la littérature. Pour pouvoir les inclure dans le mécanisme, des calculs de propriétés thermodynamiques ont été effectués avec la méthode CBS-QB3 (Montgomery et al., 1999) en utilisant le logiciel Gaussian 09W (Frisch et al., 2009). L'ensemble des molécules ainsi que leurs propriétés thermodynamiques sont présentées dans l'Annexe 8.

Finalement, le modèle contient 1578 réactions et 318 espèces. Il permet de simuler la formation de tous les composés quantifiés en pyrolyse ainsi que la plupart des composés provenant de l'oxydation du guaiacol.

#### 4.1. Réactions impliquées dans le mécanisme du guaiacol

La Figure 89 présente la molécule de guaiacol avec les énergies de liaison pour toutes les liaisons présentes dans la molécule. Les calculs ont été effectués au sein de l'équipe en utilisant les calculs théoriques CBS-QB3 (Montgomery et al., 1999) avec le logiciel Gaussian 09W (Frisch et al., 2009).



**Figure 89 : Structure du guaiacol avec les valeurs des énergies de liaison dans la molécule.**

Nous pouvons voir que la liaison la plus faible dans la molécule est la liaison O-CH<sub>3</sub> avec une énergie de dissociation de 58,1 kcal/mol. La deuxième liaison la plus fragile est la liaison O-H avec une énergie de 87,1 kcal/mol. La rupture d'une de ces deux liaisons va amorcer le processus de la décomposition du guaiacol et en même temps conduire à la formation des produits majeurs de pyrolyse et d'oxydation. Les liaisons moyennement fortes sont les liaisons entre les atomes d'hydrogène et l'atome de carbone du groupement méthoxy (98,8 kcal/mol) ainsi que la liaison entre le cycle benzénique et le groupement méthoxy (107,8 kcal/mol). Les liaisons extrêmement solides sont les liaisons entre les atomes d'hydrogène et le cycle benzénique (énergies de liaison entre 114,9 et 117,0 kcal/mol) ainsi que la liaison entre le groupement hydroxyle et le cycle benzénique (117,8 kcal/mol).

Dans le mécanisme du guaiacol, les réactions de ces sites n'ont pas été prises en compte à cause de barrières énergétiques très hautes qui conduiraient à des flux réactionnels négligeables dans la gamme de températures étudiée.

Maintenant, intéressons-nous aux réactions incluses dans le mécanisme du guaiacol. Les réactions ont été divisées en plusieurs catégories. Le Tableau 17 résume les grandes classes de réactions qui ont été écrites.

**Tableau 17 Types de réactions incluses dans le mécanisme du guaiacol.**

| Types de réactions                                                                                                                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. Amorçages unimoléculaires du guaiacol                                                                                                                          |
| 2. Amorçages bimoléculaires du guaiacol avec l'oxygène                                                                                                            |
| 3. Métathèses sur $\text{OCH}_3$ du guaiacol                                                                                                                      |
| 4. Métathèses sur $\text{OH}$ du guaiacol                                                                                                                         |
| 5. Ipso-additions sur le guaiacol                                                                                                                                 |
| 6. Décomposition de $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$                                                                                                           |
| 7. Formation de pyrocatéchol                                                                                                                                      |
| 8. Métathèses sur le pyrocatéchol/Décomposition de $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ via la formation de $\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}\cdot$                      |
| 9. Formation du méthylcatéchol                                                                                                                                    |
| 10. Métathèses sur le méthylcatéchol formant $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{OCH}_3$                                                                                 |
| 11. Métathèses sur le méthylcatéchol formant $\text{OC}_6\text{H}_3\text{OHCH}_3$                                                                                 |
| 12. Décomposition des radicaux $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{OCH}_3$ et $\text{OC}_6\text{H}_3\text{OHCH}_3$                                                       |
| 13. Ipso-addition sur le méthylcatéchol                                                                                                                           |
| 14. Formation du 2-hydroxybenzaldéhyde                                                                                                                            |
| 15. Décomposition du 2-hydroxybenzaldéhyde                                                                                                                        |
| 16. Décomposition de $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ , $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{OCH}_3$ , $\text{OC}_6\text{H}_3\text{OHCH}_3$ via la formation des quinones |
| 17. Décomposition de $\text{C}_5\text{H}_3\text{OCH}_3$                                                                                                           |

Concernant le sous-mécanisme du guaiacol, les trois amorçages unimoléculaires ainsi que les amorçages bimoléculaires avec l'oxygène ont été écrits pour représenter la rupture des liaisons les plus fragiles dans la molécule du guaiacol. Les réactions de métathèse sur les atomes d'hydrogène du groupement méthoxy, dont les paramètres cinétiques ont été estimés pour la plupart par la corrélation Evans-Polanyi proposée par Dean et Bozzelli, 2000 et sur le groupement hydroxy, dont les paramètres cinétiques ont été estimés par analogie avec le phénol, ont été écrites. Les ipso-additions avec un atome d'hydrogène, un radical méthyle et un radical hydroxyle ont été écrites sur le groupement méthoxy du guaiacol.

La décomposition du radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , provenant de la perte de l'atome d'hydrogène sur le groupement hydroxy du guaiacol, a été incluse dans le mécanisme. Les constantes de vitesse pour ces réactions de décomposition ont été calculées théoriquement par Carstensen et Dean, 2012.

Le sous-mécanisme du pyrocatéchol a aussi été inclus dans le mécanisme. La formation du pyrocatéchol ainsi que les voies de sa décomposition ont été écrites. Parmi les voies de consommation, les métathèses ainsi que l'amorçage bimoléculaire avec  $O_2$  ont été inclus. Ensuite, la décomposition du radical  $OC_6H_4O$  provenant de la décomposition du pyrocatéchol a été écrite en se basant sur les réactions similaires du radical phénoxy.

La formation des méthylcatéchols a été écrite en ajoutant les mêmes types de réactions que pour la formation des crésols dans le cas du mécanisme de l'anisole (Pecullan et al., 1997). Les estimations des paramètres cinétiques ont également été basées sur ces réactions. Les métathèses sur les deux groupements OH du méthylcatéchol ont été écrites et elles conduisent à la formation de deux radicaux :  $HOC_6H_3OCH_3$  et  $OC_6H_3OHCH_3$ . La décomposition de ces deux radicaux a été ensuite ajoutée au mécanisme. De plus, pour ne pas écrire cette décomposition par une réaction globale, l'ajout d'une nouvelle espèce intermédiaire  $C_5H_3OCH_3$  a été effectué. Les estimations des constantes cinétiques pour ces réactions ont été effectuées par analogie avec les réactions similaires du radical phénoxy.

Le sous-mécanisme du 2-hydroxybenzaldéhyde a été construit en s'appuyant sur les réactions de formation du benzaldéhyde déjà présentes dans le mécanisme de l'anisole.

Concernant les réactions d'oxydation, nous avons également ajouté les réactions de formation des ortho-benzoquinones ou ortho-méthylbenzoquinones à partir des radicaux  $OC_6H_4OH$ ,  $HOC_6H_3OCH_3$  et  $OC_6H_3OHCH_3$ . La formation des ortho-méthylbenzoquinones et des ortho-benzoquinones a été prédites par une étude théorique sur la décomposition des dihydrobenzènes et des méthylbenzènediols par Altarawneh et al., 2010a, 2010b. De plus, ces réactions consomment l'oxygène présent dans le mélange réactionnel et forment du CO dès les basses températures.

Le mécanisme contient aussi les voies de la décomposition du radical  $C_5H_3OCH_3$ . Cette décomposition a été écrite dans une réaction globalisée car cet intermédiaire n'a jamais été étudié et nous ne disposons d'aucun support pour détailler correctement les intermédiaires découlant de sa décomposition.

Les détails concernant les paramètres cinétiques sont donnés dans l'Annexe 6. De plus, pour les produits clés provenant de la décomposition du guaiacol, l'estimation des énergies de liaison indiquant les liaisons les plus fragiles est présentée à l'Annexe 9.

## 5. Validation du modèle à partir des résultats expérimentaux en réacteur parfaitement agité

Le modèle de pyrolyse et d'oxydation du guaiacol a été utilisé pour obtenir des profils de fraction molaire du réactif (Figure 69 et Figure 78) et des principaux produits (en pyrolyse : Figure 70 à Figure 72 ; en oxydation : Figure 79 à Figure 83).

Les profils obtenus grâce aux simulations ont été ensuite comparés avec les résultats expérimentaux. Une analyse du chemin réactionnel a été réalisée pour comprendre en détail les principales réactions qui ont une influence sur la consommation du guaiacol.

### 5.1. Pyrolyse – comparaison entre résultats expérimentaux et simulations

Le modèle cinétique du guaiacol, malgré un léger décalage vers les hautes températures dans la zone de réactivité, représente correctement l'évolution de la conversion du guaiacol en fonction de la température de réaction (Figure 69). Le modèle n'arrive pas à reproduire parfaitement le profil expérimental du monoxyde de carbone. Le profil simulé est sous-estimé par le modèle et, de plus, il n'a pas la même forme que le profil expérimental. Ceci peut être dû à l'estimation approximative des constantes de vitesses pour certaines réactions formant le monoxyde de carbone. Sur le profil d'hydrogène, nous observons une surestimation entre 600K et 800K. Ceci est dû aux réactions de métathèse entre l'atome d'hydrogène et les atomes d'hydrogène du guaiacol qui sont probablement trop rapides dans cet intervalle de températures. Le profil du  $\text{CH}_4$ , obtenu principalement par les différentes métathèses des radicaux  $\text{CH}_3$ , est parfaitement estimé par le modèle.

L'éthane, composé le plus abondant parmi les  $\text{C}_2$ , est très bien reproduit par le modèle excepté à haute température (dès 850K) où la quantité calculée est surestimée. Ceci est dû à la complexité du milieu réactionnel dans lequel le guaiacol a déjà été quasi-totalement consommé. Les réactions décrivant la décomposition primaire du réactif ne sont alors plus prédominantes. Les autres composés en  $\text{C}_2$ , produits en plus petites quantités, ne sont pas très bien représentés par le modèle. Notamment, nous avons une forte surestimation de  $\text{C}_2\text{H}_2$  due à la globalisation de certaines voies réactionnelles comme par exemple la décomposition du  $\text{C}_5\text{H}_3\text{OCH}_3$ .

Parmi les composés en  $\text{C}_3$ , seul le profil du propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) est assez bien reproduit. Les produits en  $\text{C}_4$ , comme le 1-butèn-3-yne et le 1,3-butadiène, sont bien reproduits par le modèle mais le 1-butène ( $\text{C}_4\text{H}_8$ ), minoritaire, est formé à trop haute température par rapport aux résultats expérimentaux. La même situation est observée dans le cas du cyclopentadiène qui est formé dès 800K lors de l'expérience et dès 900 K lors de la simulation par le modèle.

Concernant les composés lourds (Figure 72), le modèle sous-estime la formation du pyrocatechol d'un facteur 2, néanmoins l'emplacement du maximum est correctement estimé par le modèle. Il faut noter que pour ce composé, les fractions molaires sont incertaines à cause des problèmes rencontrés lors de l'étalonnage (voir chapitre 2, paragraphe 2.3). La quantité des méthylcatéchols est plutôt bien estimée par le modèle excepté un petit décalage vers les hautes températures de la température à laquelle ces espèces apparaissent. Le 2-hydroxybenzaldéhyde est très bien reproduit par le modèle. Ceci signifierait que les réactions décrivant sa formation ainsi que sa décomposition ont été bien traitées dans le modèle.

Les crésols sont parfaitement reproduits par le modèle cinétique. Le phénol, formé principalement par la réaction de bêta-scission du radical  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}$  en phénol et en radical  $\text{CHO}$ , est surestimé par le modèle.

De plus, le maximum du profil simulé n'est pas à la même température que le maximum expérimental, ce qui voudrait dire que la formation du phénol pourrait avoir lieu par d'autres voies réactionnelles qui ne sont pas écrites dans ce modèle.

L'anisole, composé mineur parmi les produits lourds, est sous-estimé par le modèle, néanmoins la forme du profil simulé est correcte.

## 5.2. Oxydation – comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations

En oxydation, l'évolution de la conversion du guaiacol ainsi que la consommation d'oxygène sont correctement représentées par le modèle (Figure 78). Le produit léger majeur (Figure 79) qui est le monoxyde de carbone est également bien représenté par le modèle.

Le modèle ne reproduit pas bien le profil expérimental du dioxyde de carbone. A basse température, le modèle ne prédit pas de formation de  $\text{CO}_2$  alors que cette espèce a été détectée expérimentalement dans les mêmes conditions. Ceci, comme cela a été expliqué au paragraphe 2.1, peut être lié à des voies de formation de  $\text{CO}_2$  mal connues à basse température comme des réactions hétérogènes ou bien liés à des problèmes expérimentaux.

Le profil de méthane est bien reproduit jusqu'à environ 860K. Ensuite, le profil simulé décroît avec l'augmentation de la température. Ceci n'est pas en accord avec les résultats expérimentaux. Vraisemblablement, comme dans le cas de plusieurs espèces, au-dessus de 850K (température correspondant à la consommation quasi-totale du réactif) le modèle surestime la réactivité globale du mélange.

Les profils simulés pour les composés en  $\text{C}_2$ - $\text{C}_3$  ainsi que  $\text{C}_4\text{H}_4$  ont tous un maximum aux alentours de 850K. Ensuite, les profils simulés décroissent avec l'augmentation de la température, ce qui n'a pas été observé expérimentalement. Ceci, comme dans le cas du méthane, peut être lié à la surestimation de la réactivité globale. Pour de nombreuses espèces, comme par exemple le cyclopentadiène, le méthanol, l'acétaldéhyde, etc..., les fractions molaires calculées sont quasi-égales à zéro sur toute la gamme de températures étudiées. Ceci est peut être lié à des voies manquantes décrivant correctement la formation et la décomposition des ces espèces détectées expérimentalement dans le cas de l'oxydation du guaiacol.

Parmi les produits lourds (Figure 82), les espèces phénoliques primaires telles que le pyrocatechol, le 2-hydroxybenzaldéhyde, les méthylcatéchols, les crésols ainsi que l'anisole sont bien reproduites par le modèle.

Le phénol, comme dans le cas de l'étude de pyrolyse, est intégralement formé par la même voie réactionnelle que celle formant le 2-hydroxybenzaldéhyde.

Au vu de la surestimation des fractions molaires calculées, il manque vraisemblablement des voies concurrentes à cette voie de formation du phénol. Le benzaldéhyde, dont les fractions molaires sont sous-estimées par le modèle, provient uniquement de la décomposition de l'anisole. Le benzène et le naphthalène ne sont pas correctement prédits par ce modèle (profils simulés quasi plats). La sous-estimation de ces produits a sûrement un lien avec la sous-estimation de la concentration des radicaux  $C_5H_5$  qui font partie des principaux précurseurs de ces deux produits. De plus, dans le mécanisme du guaiacol, il manque des voies autres que les réactions d'ipso-addition pour perdre les deux oxygènes du réactif ce qui minore la formation de  $C_5H_5$  et de  $C_6H_6$ . De plus, la formation du benzène par les réactions de terminaison par combinaison de  $C_3H_3$  est négligeable à si basse température.

### 5.3. Analyse des principales voies réactionnelles

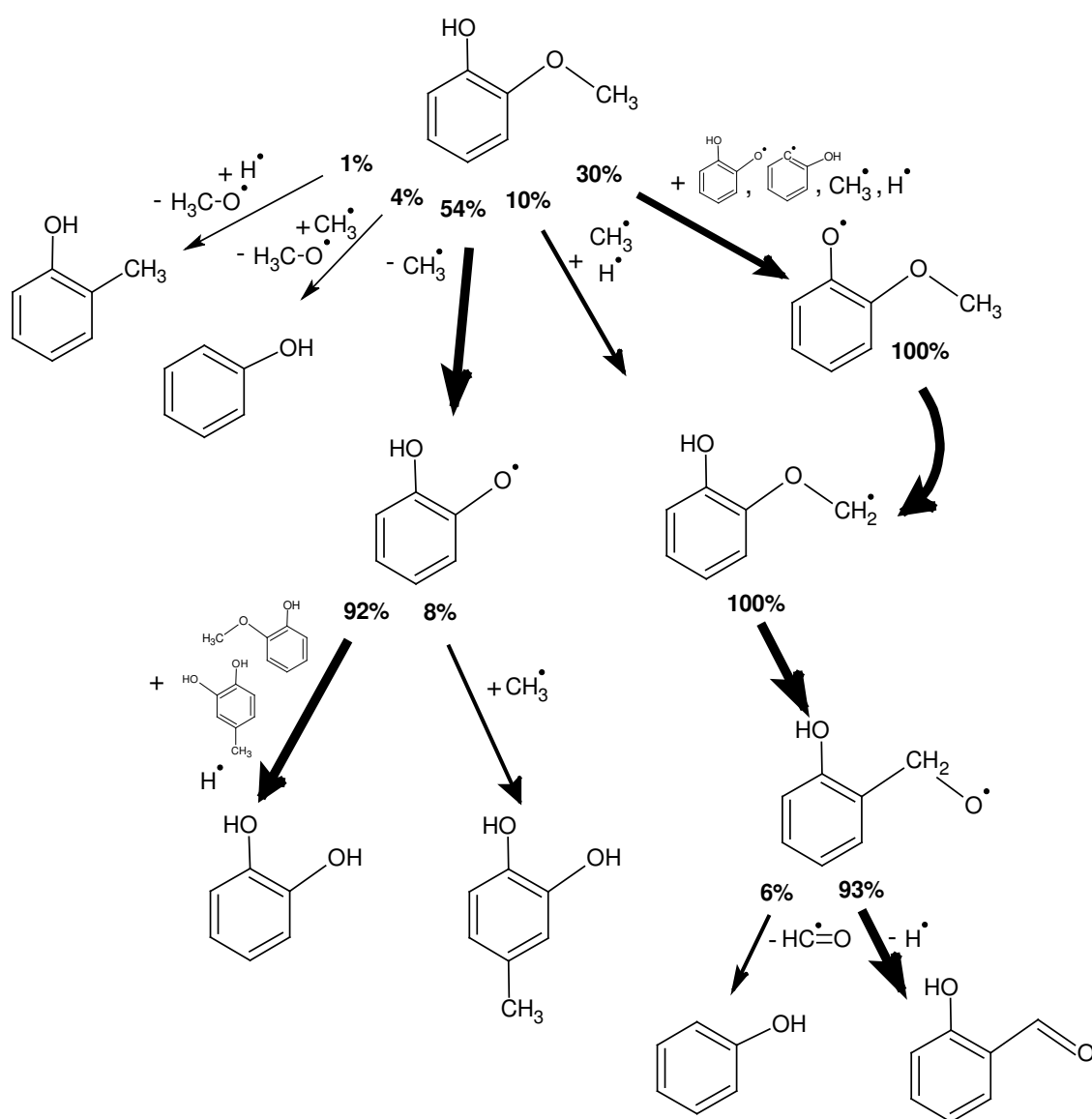
Sur la Figure 90 sont présentées les principales voies de consommation du guaiacol à 748K. A cette température, le taux de conversion du guaiacol est de 17%, ce qui correspond au début de la réactivité du guaiacol. A 748K, la principale voie de la décomposition est la rupture de la liaison O-CH<sub>3</sub> qui est la liaison la plus fragile dans la molécule. La réaction d'amorçage unimoléculaire constitue 54% du flux de consommation du réactif.

Cette réaction conduit à la formation du radical OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH et du radical CH<sub>3</sub>. Par la suite, le radical OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH peut réagir avec CH<sub>3</sub> pour donner les méthylcatéchols (8% du flux réactionnel) ou bien former le pyrocatéchol par la réaction de terminaison avec l'atome d'hydrogène ou par les réactions de métathèses sur le guaiacol ou sur les méthylcatéchols (92% du flux réactionnel).

La deuxième voie de la décomposition est la perte d'un atome d'hydrogène sur le groupement hydroxy du guaiacol. Cette voie constitue 30% du flux réactionnel. Les principales réactions qui contribuent à cette voie sont les réactions de métathèse sur la liaison OH du guaiacol par les radicaux tels que OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH, CH<sub>3</sub>, H et C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH. Le radical OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> formé par ces métathèses s'isomérise dans un premier temps en radical OHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>.

La troisième voie de décomposition du guaiacol constitue 10% du flux réactionnel. Cette voie consiste en la perte d'un atome d'hydrogène sur le groupement méthoxy du guaiacol. Cette voie a lieu par les réactions de métathèse par les radicaux CH<sub>3</sub> et les atomes H sur le groupe O-CH<sub>3</sub> du guaiacol. Le radical formé est OHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>, le même radical que celui obtenu par isomérisation du radical OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>.

Le radical OHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub> se transforme ensuite en HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>O pour finalement donner du 2-hydroxybenzaldéhyde (93% du flux réactionnel) et du phénol (6% du flux réactionnel).



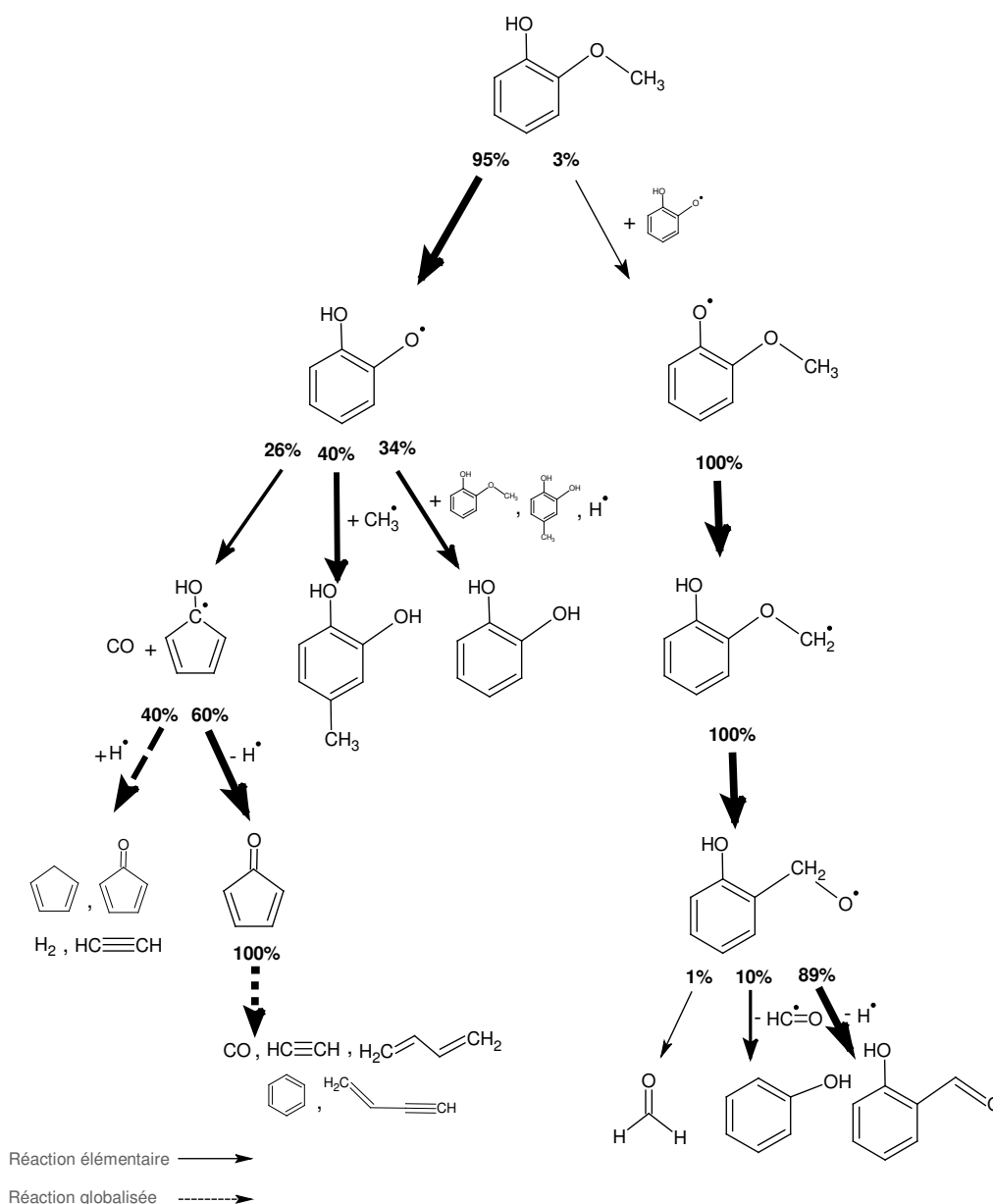
**Figure 90 : Diagramme de flux pour la pyrolyse du guaiacol. Conditions : T=748K, P=800 Torr,  $\tau=2s$ , correspondant à une conversion de 17% en guaiacol. Le pourcentage de flux indiqué sur les flèches est relatif à la consommation d'une espèce donnée.**

Les deux voies minoritaires qui contribuent à la décomposition du guaiacol sont les réactions d'ipso-addition des atomes H et des radicaux  $\text{CH}_3$ . Ces additions se font sur l'atome de carbone qui porte le groupe  $\varphi - \text{OCH}_3$  et elles conduisent à la formation de phénol (4% du flux réactionnel) et d'ortho-crésol (1% du flux réactionnel).

L'analyse de vitesse se simplifie lorsque la température augmente. Sur la Figure 91, nous avons représenté l'analyse de vitesse en pyrolyse à 873K. A cette température, correspondant à un taux de conversion du réactif de 99%, le guaiacol se décompose essentiellement par la rupture de la liaison O- $\text{CH}_3$ .

Cette voie constitue alors 95% du flux de consommation du réactif. Le radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$  formé ainsi peut ensuite se recombiner avec le radical  $\text{CH}_3$  et former les méthylcatéchols (40% du flux réactionnel).

Une autre possibilité est la formation du pyrocatéchol par les réactions de métathèse du radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$  sur le réactif ou bien sur les méthylcatéchols. Le pyrocatéchol peut aussi être formé par la réaction de terminaison avec un atome d'hydrogène. L'ensemble des voies formant le pyrocatéchol constitue 34% du flux réactionnel. Le radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$  peut également se décomposer en CO et le radical  $\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}$  (26% du flux réactionnel). Ce radical se décompose ensuite en plus petites molécules.



**Figure 91 : Diagramme de flux pour la pyrolyse du guaiacol. Conditions :  $T=873\text{K}$ ,  $P=800\text{ Torr}$ ,  $\tau=2\text{s}$ , correspondant à une conversion de 99% en guaiacol. Le pourcentage de flux indiqué sur les flèches est relatif à la consommation d'une espèce donnée.**

La deuxième voie qui est présente à haute température est la réaction de métathèse du radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$  sur le guaiacol pour former le radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  et le pyrocatechol. Cette voie, est néanmoins minoritaire car elle constitue seulement 3% du flux réactionnel. Par la suite, comme dans le cas de la pyrolyse à 748K, le radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  s'isomérise doublement pour former enfin le 2-hydroxybenzaldéhyde (89% du flux), le phénol (10% du flux) et le formaldéhyde (1% du flux).

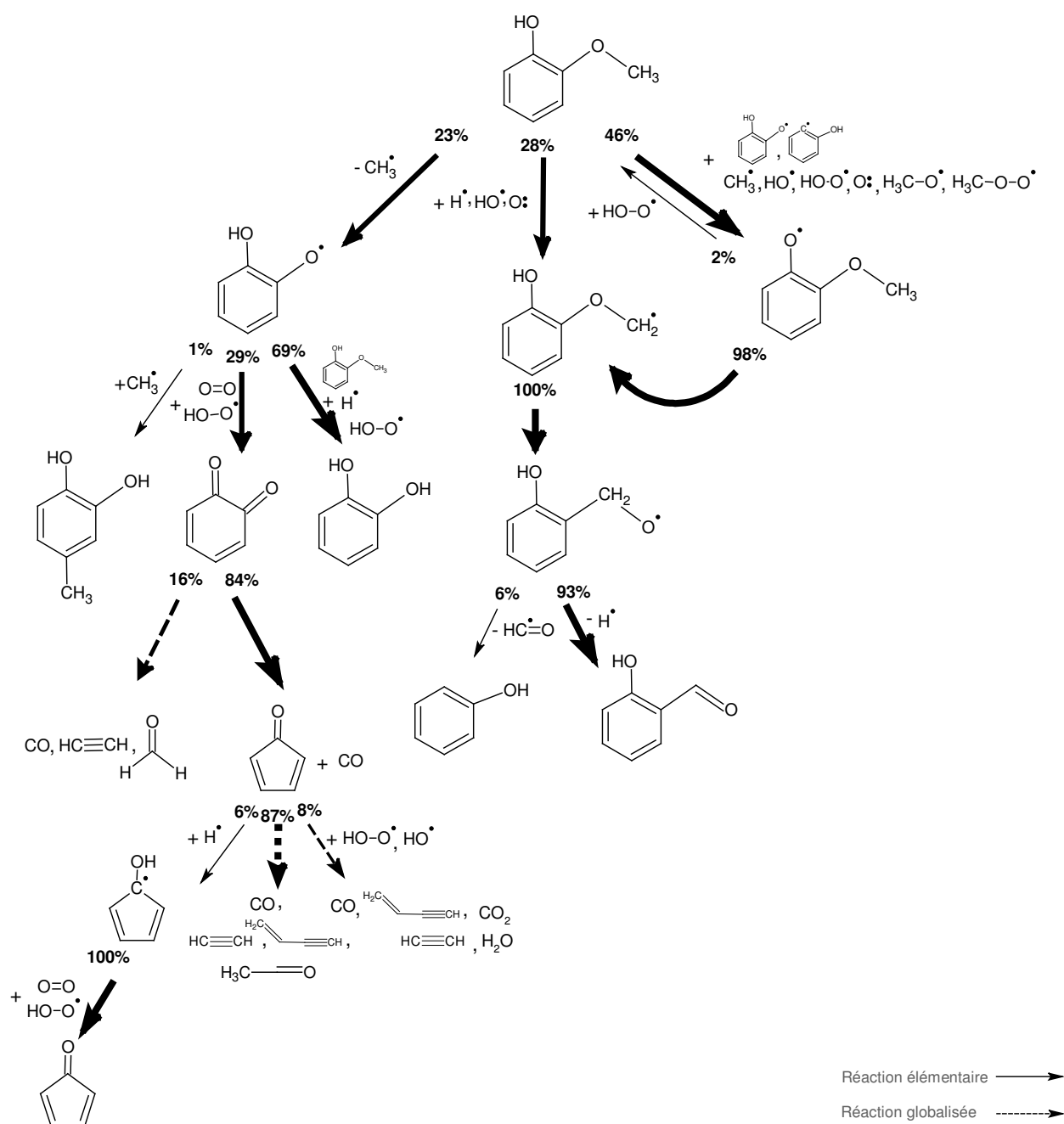
Les principales voies de décomposition du guaiacol en présence d'oxygène sont présentées sur les Figure 92 et Figure 93. On observe qu'à basse et à haute températures le guaiacol se décompose toujours par les trois mêmes voies réactionnelles.

La première voie est la rupture de la liaison  $\text{O-CH}_3$ , la deuxième voie correspond aux réactions de métathèse sur les atomes d'hydrogène du groupement hydroxy et la troisième correspond aux réactions de métathèse sur l'hydrogène du groupement  $\text{O-CH}_3$  du guaiacol.

A basse température (Figure 92), la première voie (rupture de la liaison  $\text{O-CH}_3$ ) représente 23%. Elle devient prépondérante quand la température augmente et elle constitue 79% du flux réactionnel à 873K (Figure 93).

Le radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$  qui est formé par cette voie réagit ensuite selon trois chemins réactionnels. La première voie (69% du flux à basse température et 42% du flux à haute température) conduit à la formation du pyrocatechol par les réactions de dismutation (avec le radical  $\text{OOH}$  pour les deux températures données), les réactions de métathèse (avec le guaiacol à basse température et les méthylcatéchols à haute température) ou par la réaction de terminaison avec un atome d'hydrogène. La deuxième voie est la décomposition de  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$  en ortho-benzoquinone par la réaction avec une molécule d'oxygène ou le radical  $\text{OOH}$  (29% du flux à basse température et 49% du flux à haute température). Par la suite, l'ortho-benzoquinone subit une décomposition en plus petits fragments en passant par la cyclopentadiénone qui finalement se décompose en plusieurs produits légers. A haute température, une voie supplémentaire de la décomposition de  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$  est présente (4% du flux réactionnel). Elle consiste en la décomposition du radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$  en monoxyde de carbone et  $\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}$ . Ce dernier se décompose ensuite en plus petites espèces.

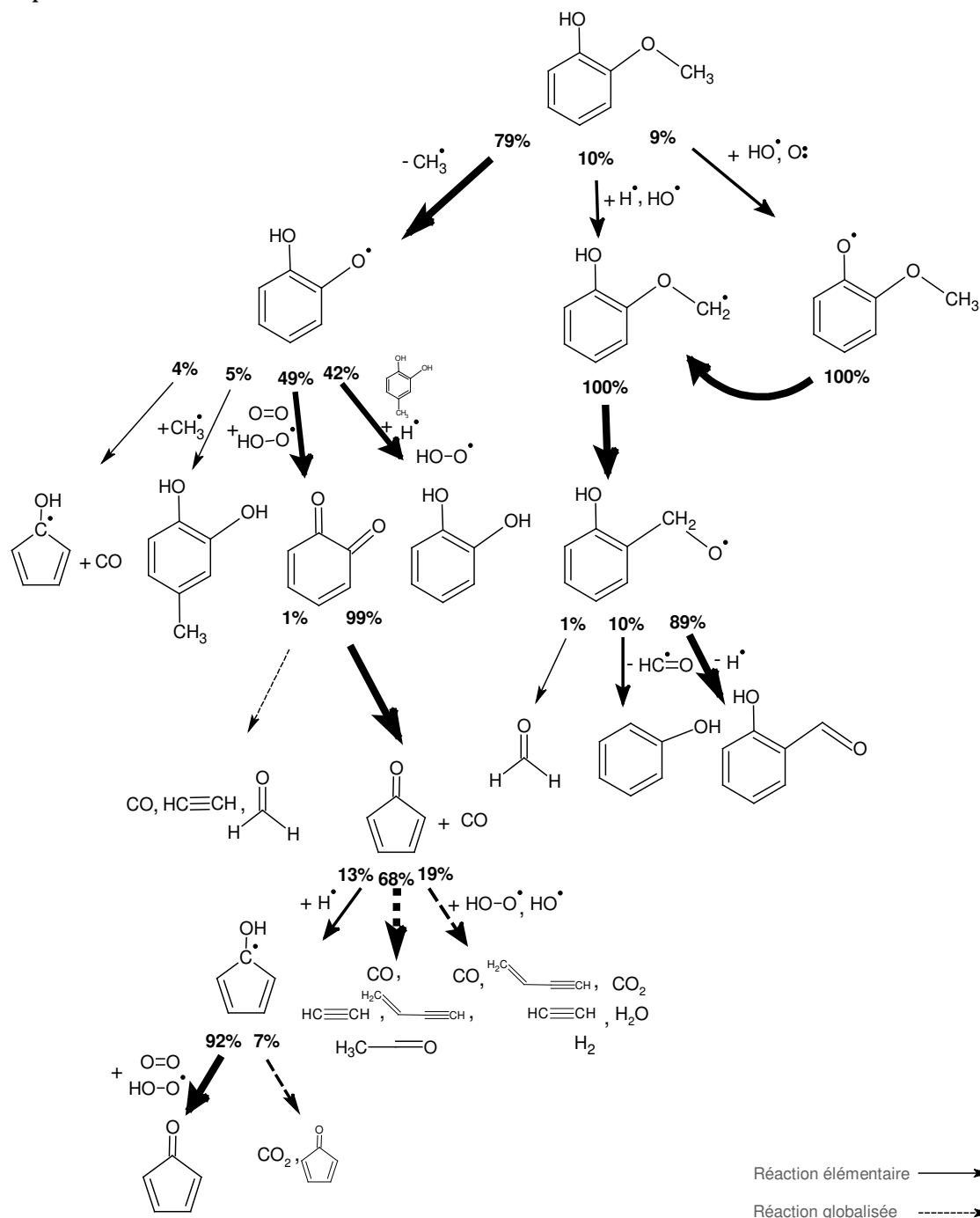
La deuxième voie de consommation du guaiacol est l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur le groupe  $\text{O-H}$  du guaiacol. Elle constitue 46% du flux à basse température et seulement 9% du flux à haute température. On observe qu'à basse température les réactions de métathèse sur cet atome d'hydrogène sont faites par les huit radicaux suivants :  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OOH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OO}$ . A haute température, les seuls radicaux impliqués dans les réactions de métathèse sont le biradical  $\text{O}$  et le radical hydroxyle. Par la suite, comme dans le cas de la pyrolyse, le radical  $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  issu de cette métathèse s'isomérise doublement pour former enfin le 2-hydroxybenzaldéhyde (93% du flux à basse température et 89% du flux à haute température), le phénol (6% du flux à basse température et 10% du flux à haute température) et le formaldéhyde (1% du flux uniquement à 873K).



**Figure 92 : Diagramme de flux pour l'oxydation du guaiacol. Conditions : T=748K, P=800 Torr,  $\tau=2s$ , correspondant à une conversion de 36% en guaiacol. Le pourcentage de flux indiqué sur les flèches est relatif à la consommation d'une espèce donnée.**

La troisième voie de consommation du guaiacol est l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur le groupement méthoxy. A basse température elle constitue 28% du flux réactionnel (métathèses effectuées par H, OH et O) et à haute température 10% du flux réactionnel (métathèses effectuées par H et OH).

Cette décomposition conduit à la formation d'un radical  $\text{OHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_2$  qui ensuite réagit pour donner majoritairement du 2-hydroxybenzaldéhyde comme cela a été expliqué auparavant.



**Figure 93 : Diagramme de flux pour l'oxydation du guaiacol. Conditions :  $T=873\text{K}$ ,  $P=800$  Torr,  $\tau=2\text{s}$ , correspondant à une conversion de 99% en guaiacol. Le pourcentage de flux indiqué sur les flèches est relatif à la consommation d'une espèce donnée.**

## 6. Conclusion et comparaison avec l'anisole

### Conclusion du chapitre 4

La décomposition du guaiacol a été étudiée en pyrolyse et en oxydation. La pyrolyse du guaiacol a conduit à la quantification de 22 espèces dont 14 espèces légères et 8 espèces lourdes. L'oxydation (richesse  $\Phi=1$ ) a conduit à la quantification de 42 espèces dont 23 espèces légères et 19 espèces lourdes. En oxydation, un produit dont le spectre n'est pas répertorié dans la base de données du GC/MS a été également détecté. Nous avons proposé une formule brute de  $C_9H_8O$  pour ce composé.

Il est important de remarquer que le guaiacol commence à réagir dès 648K en pyrolyse et dès environ 598K en oxydation. Globalement, l'ajout d'oxygène n'a pas d'impact significatif sur la consommation de ce réactif. La seule différence est le changement de nature des produits qui sont formés pour chacune des conditions données.

La distribution des produits de pyrolyse a montré qu'à 773K les produits majeurs sont le pyrocatechol, le 2-hydroxybenzaldéhyde, le monoxyde de carbone, le méthane, l'éthane, les méthylcatéchols et d'autres produits lourds (par exemple les méthylcatéchols, le 2-éthylphénol, le 2,3-dibenzofurane) alors que lors de l'oxydation les produits majeurs, à la même température, sont le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le 2-hydroxybenzaldéhyde, le méthanol et le pyrocatechol.

A 873K, en pyrolyse, la réaction forme toujours des produits tels que le monoxyde de carbone, le pyrocatechol, le méthane, l'éthane alors qu'en oxydation la réaction forme essentiellement du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone.

Nous pouvons remarquer également que dans le cas de la pyrolyse du guaiacol les goudrons majeurs sont les goudrons secondaires tels que le pyrocatechol, les méthylcatéchols, le 2-hydroxybenzaldéhyde et le phénol. Il est important de noter que la pyrolyse du guaiacol ne forme pas de goudrons tertiaires tels que le benzène ou bien le naphthalène.

Dans le cas de l'oxydation, les goudrons secondaires sont surtout présents à basse température et au-delà de 873K ils commencent à être dégradés. Parmi les goudrons secondaires nous avons les mêmes composés qu'en pyrolyse ainsi que d'autres goudrons oxygénés comme le 2-éthoxyphénol ou le 2-méthylbenzofurane. Dans le cas de l'oxydation, nous remarquons également la présence des goudrons tertiaires tels que le benzène et le naphthalène ayant les fractions molaires croissantes dans la gamme de températures étudiées.

Un mécanisme cinétique détaillé de pyrolyse et d'oxydation du guaiacol a été également développé au cours de cette étude. 120 réactions et 17 nouvelles espèces ont été ajoutées au mécanisme de l'anisole pour modéliser la décomposition primaire du guaiacol et la formation des principaux produits de sa décomposition.

Ce mécanisme cinétique représente correctement le profil de la consommation du guaiacol en pyrolyse et en oxydation. Concernant les produits de pyrolyse, la plupart est très bien simulée par le modèle. En oxydation, l'accord entre la simulation et les résultats expérimentaux est correct pour le monoxyde de carbone, le 2-hydroxybenzaldéhyde, les méthylcatéchols. Néanmoins certaines espèces ne sont pas parfaitement reproduites (par exemple :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , phénol) ce qui signifie que certaines voies d'oxydation manquent dans le modèle.

### Comparaison de la décomposition de l'anisole et du guaiacol

L'anisole ainsi que le guaiacol sont des molécules modèles représentant les goudrons primaires issus de la lignine. Ces deux molécules possèdent un noyau aromatique lié à un groupement méthoxy, caractéristique de la structure de la lignine. La seule différence entre ces molécules est la présence d'un groupement hydroxy en position ortho par rapport à  $\text{OCH}_3$  dans la structure du guaiacol. Ces deux molécules ont été étudiées expérimentalement (en pyrolyse et en oxydation) et des modèles cinétiques détaillés ont été développés pour mieux comprendre leurs voies de décomposition.

D'après les études en réacteur parfaitement agité, nous avons vu que la décomposition thermique de l'anisole commence à 750K alors que celle du guaiacol débute à 648K. La conversion totale de l'anisole a lieu à 950K et celle du guaiacol à 900K. Le fait que la décomposition du guaiacol commence dès les basses températures nous indique que le guaiacol est beaucoup plus fragile que l'anisole. Ceci a été confirmé par les calculs des énergies des liaisons dans les deux molécules. La liaison la plus faible de l'anisole est la liaison  $\text{O}-\text{CH}_3$  avec une énergie de 65,6 kcal/mol. Dans le cas de la molécule de guaiacol la liaison, la plus fragile est également la liaison  $\text{O}-\text{CH}_3$ , néanmoins l'énergie de liaison est de 7,5 kcal/mol plus faible que dans le cas de l'anisole et elle vaut 58,1 kcal/mol.

En oxydation, étudiée en condition stœchiométrique, le guaiacol, comme dans le cas de la pyrolyse, commence à se décomposer à plus basse température que l'anisole. Nous remarquons également que l'ajout de l'oxygène n'a pas eu d'effet accélérateur sur la réactivité ni dans le cas de l'anisole, ni dans celui du guaiacol. La seule différence est le changement dans la nature des produits formés. Ceci est très bien visible au cours de l'oxydation du guaiacol qui, après avoir réagi avec l'oxygène, a conduit à la formation d'une vingtaine de produits nouveaux n'existant pas en pyrolyse. Parmi ces produits, nous avons par exemple le méthanol, l'acétaldéhyde, le furane, l'alpha-pyrone, le naphtol ainsi que le produit A qui n'a pas pu être identifié.

Maintenant, si nous comparons le nombre des produits quantifiés en pyrolyse et en oxydation pour les deux molécules modèles, nous observons que l'anisole, sans ou avec oxygène, forme environ 27 produits. Par contre, dans le cas du guaiacol, la quantité des produits dosés double quasiment si nous passons de la pyrolyse à l'oxydation. Ceci signifie que du point de vue mécanistique, l'apport d'oxygène multiplie les voies réactionnelles des produits de décomposition du guaiacol.

Regardons les produits majeurs pour ces molécules modèles dans le cas de la pyrolyse. En comparant ces molécules, nous pouvons remarquer que l'anisole et le guaiacol forment en pyrolyse des produits légers similaires. Concernant les produits lourds, globalement nous pouvons constater que les nombreux produits lourds du guaiacol ont la même structure que ceux formés par l'anisole avec en plus la fonction OH. Par exemple, la pyrolyse de l'anisole forme majoritairement du phénol et celle du guaiacol forme du pyrocatechol. De la même manière, nous avons les crésols et les méthylcatéchols ou le benzaldéhyde et le 2-hydroxybenzaldéhyde.

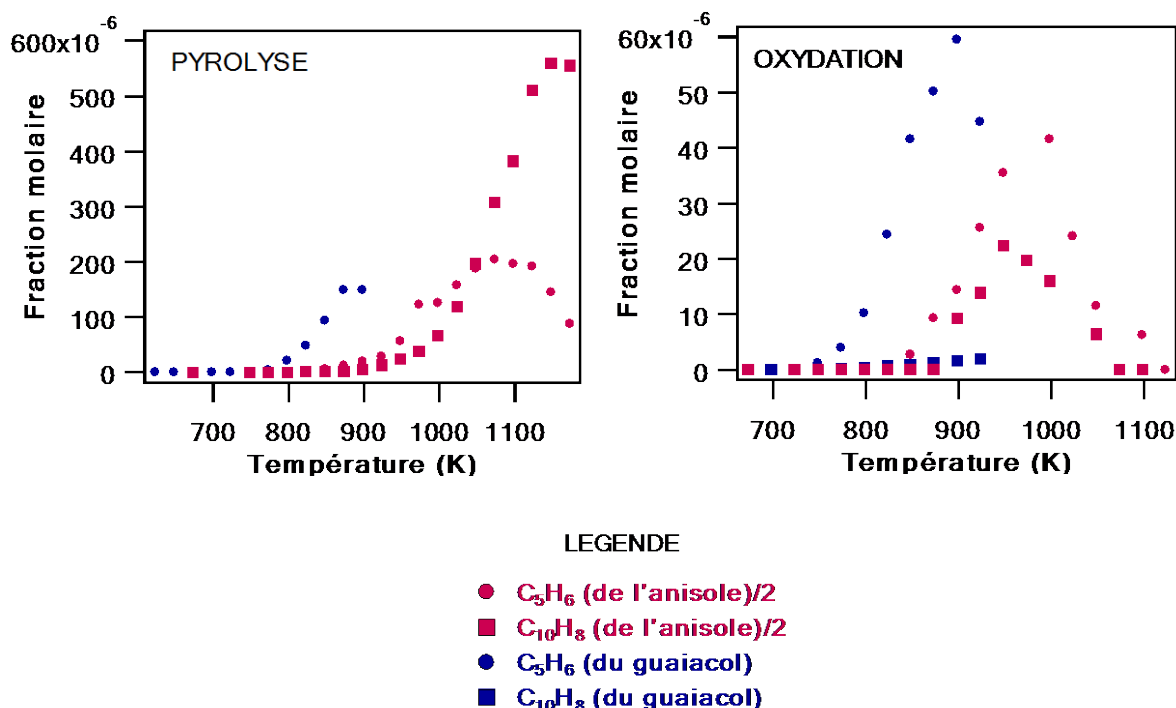
En oxydation, globalement les produits légers majeurs formés à partir de l'anisole et du guaiacol sont similaires. Néanmoins, l'oxydation du guaiacol a conduit en plus à la formation de produits légers tels que le méthanol, le 2-buténal et l'acétaldéhyde. Les principaux produits lourds, comme en pyrolyse sont les composés phénoliques et les benzaldéhydes. La différence entre les composés formés à partir de l'anisole et du guaiacol est observée parmi les composés formés en quantité moins importante. De cette manière, lors de l'oxydation de l'anisole, nous avons observé la formation de composés tels que le toluène, l'éthylbenzène, le styrène, le benzofurane ou le dibenzofurane, espèces non observées lors de l'oxydation du guaiacol. De même, les produits lourds de l'oxydation du guaiacol, non formés à partir de l'anisole sont par exemple : le 2-éthylphénol, le 2-éthoxyphénol, 2-méthylbenzofurane, le 1-indénol ou le naphthol.

Des similitudes entre les produits formés au cours de la décomposition de l'anisole et du guaiacol sont également visibles au niveau des voies réactionnelles de ces deux molécules. D'après les analyses de vitesse en pyrolyse à faible taux de conversion, nous remarquons que l'anisole et le guaiacol réagissent par la rupture de la liaison la plus faible dans la molécule, c'est-à-dire la liaison O-CH<sub>3</sub>. La deuxième voie importante pour ces deux molécules, conduisant majoritairement à la formation du benzaldéhyde dans le mécanisme de l'anisole et du 2-hydroxybenzaldéhyde dans le mécanisme du guaiacol, est la rupture de la deuxième plus faible liaison, la liaison  $\phi\text{OCH}_2\text{-H}$  pour l'anisole et la liaison O-H $\phi\text{OCH}_3$  pour le guaiacol, par les différentes réactions de métathèse. Avec l'augmentation de la température de la réaction, la rupture homolytique de la liaison O-CH<sub>3</sub> devient prépondérante dans les deux cas.

Dans le cas de l'oxydation à faible taux de conversion et à basse température, les réactions de métathèses sur les groupes méthoxy de l'anisole et du guaiacol ont un flux réactionnel plus important que l'amorçage unimoléculaire. Ceci change totalement à fort taux de conversion où les deux molécules se décomposent majoritairement par la rupture de la liaison O-CH<sub>3</sub>.

Finalement, regardons les similitudes et les différences dans la formation des précurseurs de suies par ces deux composés modèles. Dans le cas de l'anisole comme du guaiacol, de nombreux goudrons secondaires ont été détectés.

Il est important de remarquer qu'en pyrolyse ces deux molécules modèles ont conduit à une formation importante de goudrons secondaires de la famille des phénoliques. Nous avons observé la formation de phénol et de crésols provenant de la décomposition de l'anisole ainsi que de pyrocatechol et de méthylcatechols provenant du guaiacol.



**Figure 94 : Comparaison, en pyrolyse et en oxydation, de fractions molaires de  $C_5H_6$  et de naphtalène pour les deux méthoxyphénols étudiés.**

Il est intéressant de remarquer que la pyrolyse de l'anisole a conduit à la formation de goudrons tertiaires comme le benzène, le naphtalène ou l'acénaphtylène. Il est très surprenant que ces composés n'aient pas été détectés lors de la pyrolyse du guaiacol. Ceci peut être expliqué d'un côté par le fait que ces composés sont formés à des températures plus élevées, qui n'ont pas été étudiées dans le cas du guaiacol. De l'autre côté, pour former par exemple le benzène, il est nécessaire de perdre les deux atomes d'oxygène du réactif ce qui n'est pas facile à basse température. La Figure 94, présentant l'évolution des fractions molaires du cyclopentadiène et du naphtalène, montre que le  $C_5H_6$  (formé à partir de la réaction de terminaison d'un radical  $C_5H_5$  et d'un atome d'hydrogène) lors de la pyrolyse du guaiacol est formé en quantité similaire (149 ppm au maximum) qu'avec l'anisole (204 ppm au maximum). De plus, nous observons que le pic du  $C_5H_6$  provenant de l'anisole est décalé de 225K vers les hautes températures et pour l'anisole il se situe à 1073K. Ceci pourrait justifier également un manque de formation du naphtalène (majoritairement formé à partir des radicaux  $C_5H_5$ ) à partir du guaiacol. Dans le cas de l'anisole, le naphtalène commence à être formé dès environ 900K mais il n'est pas dosé dans le cas du guaiacol, bien que la quantité de  $C_5H_6$  soit supérieure. On peut supposer que les radicaux  $C_5H_5$  issus du guaiacol réagissent par des réactions concurrentes à la combinaison.

En oxydation, l'anisole ainsi que le guaiacol forment des goudrons secondaires et tertiaires comme par exemple le benzène et le naphthalène. Il faut quand même remarquer que les goudrons secondaires sont formés en quantités beaucoup moins importantes qu'en pyrolyse. Concernant la formation du naphthalène, d'après la Figure 94, nous remarquons que lors de l'oxydation de l'anisole, le naphthalène est formé en quantité plus importante qu'à partir du guaiacol malgré la présence importante des radicaux cyclopentadiényles (quantité prédite à partir des fractions molaires du  $C_5H_6$ ) lors de l'oxydation du guaiacol. Ceci est très bien visible à partir de la température de 900K. Cela pourrait signifier qu'en oxydation il existe des voies de consommation des radicaux  $C_5H_5$  formant d'autres produits que le naphthalène.

En conclusion, nous pouvons constater que l'anisole est une molécule plus représentative pour travailler le développement du modèle cinétique, c'est-à-dire pour comprendre les voies de formation des produits majeurs provenant de la décomposition des composés aromatiques substitués par une fonction méthoxy. Le guaiacol, étant une molécule issue de la décomposition de la lignine, permet par contre de mieux comprendre la formation des goudrons réels (secondaires et tertiaires) formés dans les gazogènes.

## **Chapitre 5 : Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique et de l'oxydation du 5-méthylfurfural**

L'étude de la décomposition thermique et de l'oxydation du 5-méthylfurfural (5-MFU) a été réalisée en réacteur parfaitement agité pour caractériser l'évolution de la conversion avec la température et identifier les produits de la décomposition de ce goudron modèle. Le 5-méthylfurfural, est le composé modèle provenant de la cellulose ce qui le différencie de l'anisole et du guaiacol qui sont des goudrons modèles de la lignine. Les résultats expérimentaux obtenus lors de cette étude sont présentés dans la première partie de ce chapitre. La deuxième partie de ce chapitre porte sur la description du modèle cinétique détaillé, développé au sein de l'équipe, pour compléter cette étude.

### **1. Pyrolyse du 5-méthylfurfural**

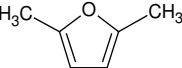
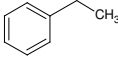
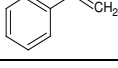
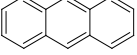
La pyrolyse du 5-MFU a été effectuée dans la gamme de température entre 673K et 1123K. Les expériences de pyrolyse ont été effectuées dans les conditions suivantes : concentration en 5-MFU de 0,5%, pression de 800 Torr, temps de passage de 2 s. Dans les conditions de cette étude, le 5-méthylfurfural commence à réagir aux alentours de 800K. La pyrolyse de cette molécule conduit à la formation de 35 espèces quantifiées qui ont pu être identifiées grâce aux analyses par GC/MS.

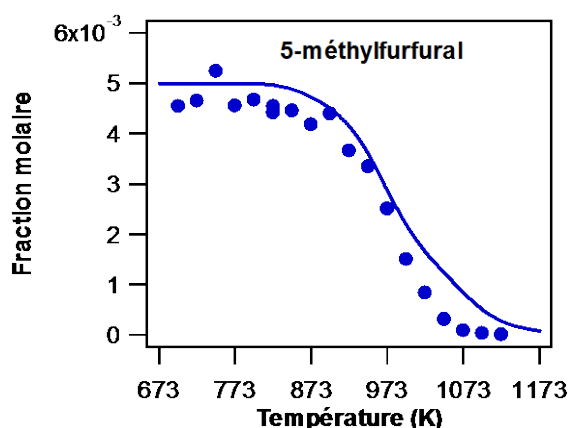
#### **1.1. Produits issus de la pyrolyse du 5-méthylfurfural**

L'évolution de la fraction molaire du 5-MFU avec la température est représentée sur la Figure 95. La décomposition de 5-MFU débute vers 800K et atteint un taux de conversion de 50% à 973K. Le produit est totalement converti vers 1100K.

Les produits quantifiés au cours de la pyrolyse du 5-MFU ont été listés dans le Tableau 18, présenté ci-dessous.

**Tableau 18 Produits identifiés au cours de la pyrolyse du 5-MFU.**

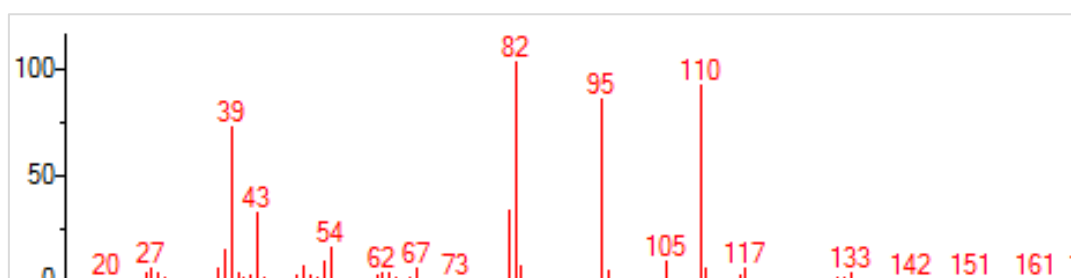
| Espèces identifiées lors de la pyrolyse du 5-MFU |                                                                                     |                               |                                                                                       |
|--------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Monoxyde de carbone                              | CO                                                                                  | 1,3-Pentadiène                | $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$                        |
| Hydrogène                                        | H <sub>2</sub>                                                                      | 1,4-Pentadiène                | $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$                      |
| Méthane                                          | CH <sub>4</sub>                                                                     | 1-Pentène-3-yne               | $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$                     |
| Ethylène                                         | H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>                                                    | Furfural                      |    |
| Acétylène                                        | HC≡CH                                                                               | Cyclopentadiène               |    |
| Ethane                                           | H <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>                                                    | 2-Méthylfurane                |    |
| Propylène                                        | H <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>3</sub>                                                 | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> | structure non identifiée                                                              |
| Propane                                          | H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                                   | Benzène                       |    |
| Allène                                           | H <sub>2</sub> C=C=CH <sub>2</sub>                                                  | 2,5-Diméthylfurane            |   |
| Propyne                                          | HC≡C-CH <sub>3</sub>                                                                | Toluène                       |  |
| 1-Butène                                         | H <sub>2</sub> C=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                                | Ethylbenzène                  |  |
| 1-Butèn-3-yne                                    | HC≡C-CH=CH <sub>2</sub>                                                             | Styrène                       |  |
| 1,3-Butadiène                                    | H <sub>2</sub> C=CH-CH=CH <sub>2</sub>                                              | Indène                        |  |
| 1-Butyne                                         | HC≡C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                                               | Produit B                     | structure non identifiée                                                              |
| 1,2-Butadiène                                    | H <sub>2</sub> C=C=CH-CH <sub>3</sub>                                               | Naphtalène                    |  |
| Buta-1,3-diyne                                   | HC≡C-C≡CH                                                                           | Acénaphthylène                |  |
| 2-Butyne                                         | H <sub>3</sub> C-C≡C-CH <sub>3</sub>                                                | Phénanthrène                  |  |
| Furan                                            |  | Anthracène                    |  |
| Cyclopentène                                     |  |                               |                                                                                       |



**Figure 95 : Pyrolyse du 5-méthylfurfural. Evolution de la conversion du réactif en fonction de la température (temps de passage de 2 s et pression de 800 Torr). Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

Les produits primaires qui sont formés à faible conversion du 5-MFU sont le méthane, le monoxyde de carbone, le 2-méthylfurane et l'éthylène. Ces produits apparaissent à très basse température (823K) et sont présents en quantités mineures, entre 1 et 10 ppm. Les produits qui sont formés à plus haute température (873K) sont le cyclopentadiène et le propyne. Ensuite, à 923K, la formation d'hydrogène, de la plupart de composés légers ( $C_1$ - $C_5$ ) et des composés lourds (par exemple : le benzène, le toluène, le diméthylfurane) est observée. Parmi les produits de pyrolyse, un produit qui n'a pas pu être identifié par la spectrométrie de masse a également été observé. Ce produit, nommé produit B, possède la même masse molaire que celle du 5-MFU. Il s'agit certainement d'un produit provenant de l'isomérisation du réactif. Le produit B est un intermédiaire important dans la pyrolyse du 5-MFU car il est formé en quantité importante dès le début de la décomposition du 5-MFU (898K).

Des structures probables pour ce produit ont été proposées grâce à l'analyse du spectre de masse (Figure 96). Tous les produits qui ont été proposés ont pour formule brute  $C_6H_6O_2$ , étant donné que le pic parent est obtenu pour  $m/z$  110. De la même manière, le pic visible pour  $m/z$  95 suggère la présence d'un groupe méthyle au sein de celle du produit B. Les pics à  $m/z$  82 et 54 suggèrent une double perte de CO lors de la fragmentation de la molécule.

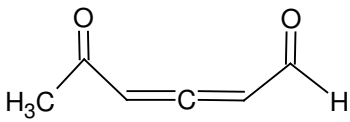
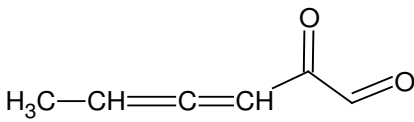
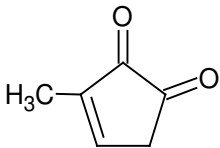
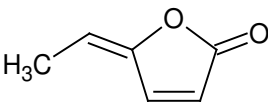


**Figure 96 : Spectre de masse du produit B de formule brute  $C_6H_6O_2$ .**

Tous ces critères ont permis de proposer quelques structures pour représenter le produit B de formule brute  $C_6H_6O_2$  (Tableau 19). Les structures M7C6H6O2 et M8C6H6O2 sont les produits issus de la décomposition du 5-MFU en passant par la formation de carbènes. Les voies de formation de ces deux molécules via la formation de carbènes sont incluses dans le modèle. Les arguments contre les produits M7C6H6O2 et M8C6H6O2 pour représenter le produit B est que d'un côté nous n'avons qu'un seul pic sur le chromatogramme (sauf dans le cas où l'un des deux est formé très majoritairement) et de l'autre côté qu'aucun de ces produits n'est stable et se décompose facilement en plus petites molécules.

Les structures (a) et (b) sont également des molécules qui pourraient être formées au cours de la pyrolyse de 5-MFU. Actuellement le modèle ne contient pas de voie réactionnelle représentant la formation de ces molécules.

**Tableau 19 Structures proposées pouvant correspondre au produit B.**

|                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p style="text-align: center;">M7C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></p> |  <p style="text-align: center;">M8C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub></p> |
|  <p style="text-align: center;">(a)</p>                                     |  <p style="text-align: center;">(b)</p>                                     |

La Figure 97 et la Figure 98 présentent les principaux produits acycliques provenant de la pyrolyse du 5-MFU. Les produits tels que l'hydrogène ou le méthane sont très probablement formés par les réactions de métathèse sur le groupement méthyle du réactif par un atome d'hydrogène ou par un radical méthyle. Ces deux produits sont formés dès les basses températures et leur quantité ne fait qu'augmenter avec la température de la réaction.

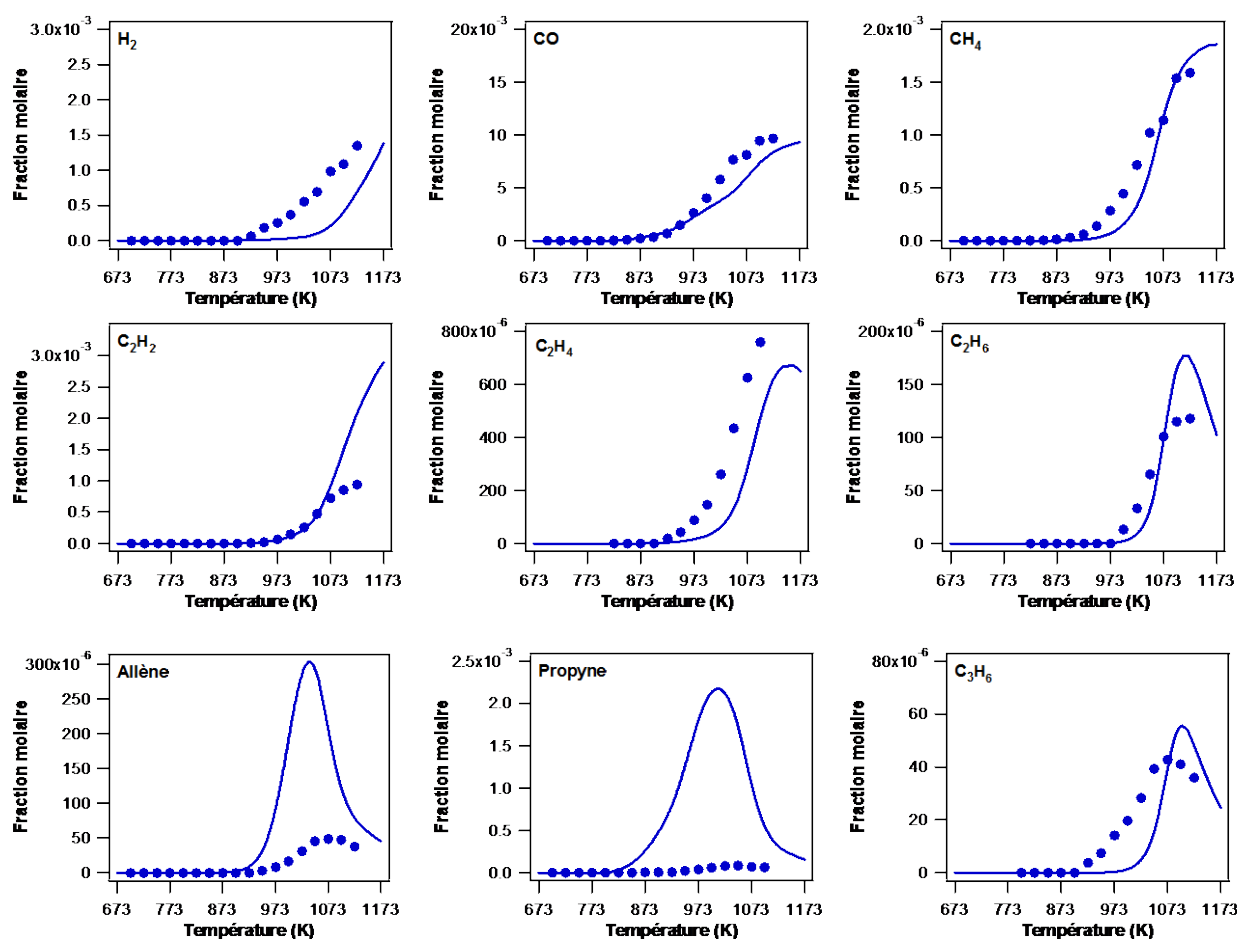


Figure 97 : Pyrolyse du 5-MFU. Evolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits acycliques en C<sub>0</sub>-C<sub>3</sub> à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).

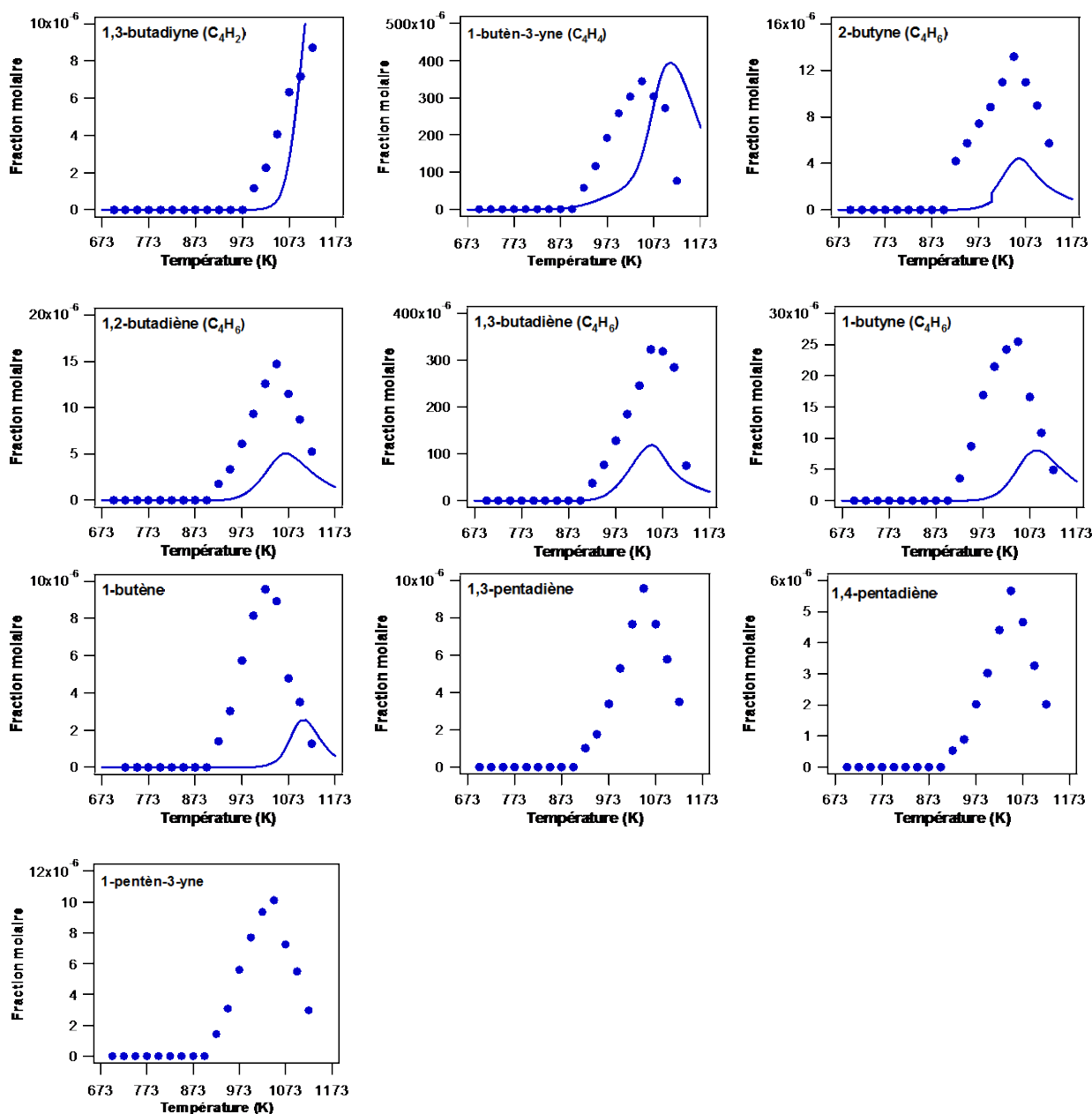
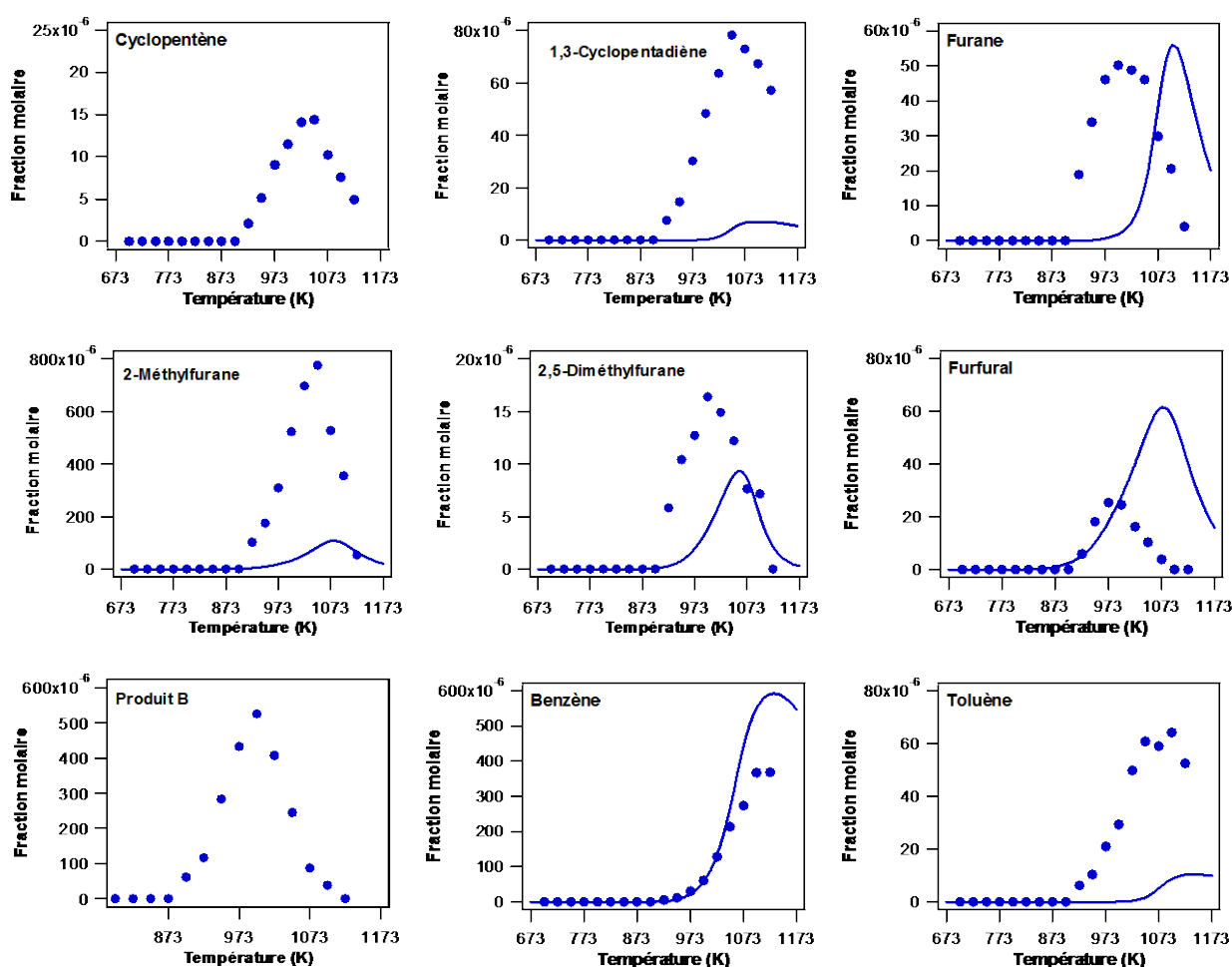


Figure 98 : Pyrolyse du 5-MFU. Evolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits acycliques en C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).

Le monoxyde de carbone étant un produit formé dès les très faibles conversions, il doit également être formé à partir du réactif. Sa principale source est certainement le groupement aldéhyde du 5-MFU qui, après une perte de l'atome d'hydrogène aldéhydique conduit à la formation du monoxyde de carbone et du radical furyl-2-méthyle. Par la suite, le radical furyl-2-méthyle, en réagissant par ouverture du cycle, peut encore contribuer à la formation de monoxyde de carbone.

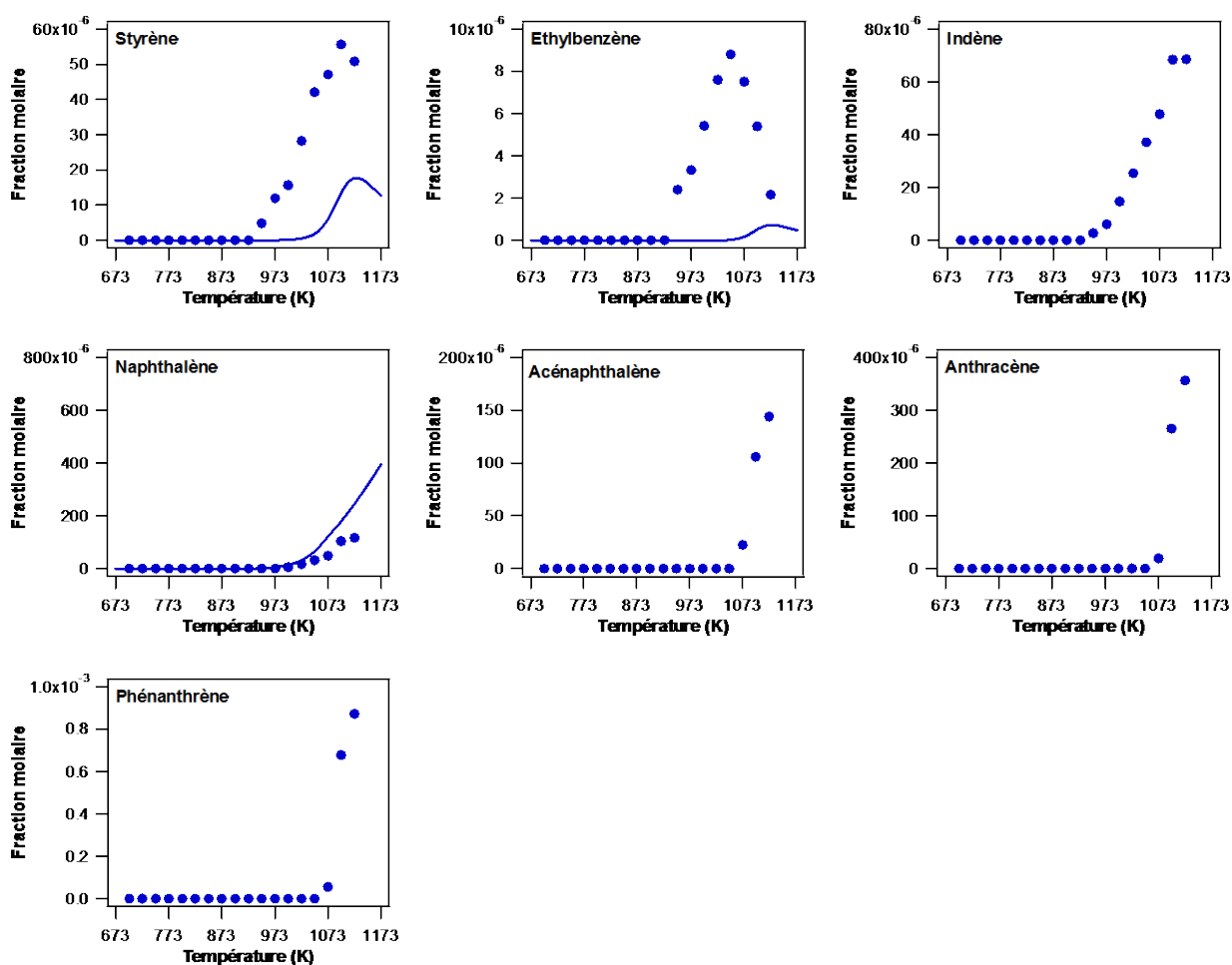
A haute température, les quantités de monoxyde de carbone sont très importantes (à 1100K, la fraction molaire de CO atteint environ 10000 ppm) car la hausse de température accélère la vitesse des réactions produisant le CO.

Concernant les produits en C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, nous observons que ces produits commencent à être formés vers 923K et qu'ils atteignent un maximum entre 1000 et 1050K. Les produits contenant deux atomes de carbone (C<sub>2</sub>) sont également formés vers 923K. Néanmoins, ces produits, à l'exception de l'éthane, continuent à être produits au-delà de 1000K. Ceci pourrait signifier que les espèces en C<sub>3</sub> - C<sub>5</sub> se décomposent en plus petites molécules et contribuent à la formation des produits comme l'acétylène ou l'éthane.



**Figure 99 : Pyrolyse du 5-MFU. Evolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits cycliques en C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub> à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

La Figure 99 et la Figure 100 représentent les produits cycliques de la pyrolyse du 5-MFU. Le premier produit cyclique qui est formé à partir du 5-MFU est le 2-méthylfurane. Le 2-méthylfurane apparaît dès 823K par une réaction d'ipso-addition d'un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone lié au groupement aldéhyde du 5-MFU. Parmi les autres produits primaires nous avons le 1,3-cyclopentadiène (formé dès 873K) et le produit B (formé dès 898 K).



**Figure 100 : Pyrolyse du 5-MFU. Evolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits cycliques en C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub> à un temps de passage de 2 s et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

A part le 2-méthylfurane, l'identification des produits de pyrolyse montre la présence d'autres espèces contenant la structure du cycle furanique. Le furane, avec une fraction molaire maximum de 50 ppm aux alentours de 1000K, est un produit formé par la réaction d'ipso-addition d'un atome d'hydrogène sur le 2-méthylfurane ou le furfural. Le furfural a une fraction molaire maximum de 25 ppm à 1000K. Ce produit est probablement formé par la réaction d'ipso-addition d'un atome d'hydrogène sur le carbone lié au groupe méthyle du 5-MFU. Le diméthylfurane, dont la fraction molaire maximum est de 16 ppm à 1000K, peut provenir de l'ipso-addition d'un radical méthyle sur l'atome de carbone du 5-MFU qui est lié au groupe aldéhyde.

La pyrolyse du 5-MFU conduit également à la formation d'espèces aromatiques monocycliques telles que le benzène, le toluène, le styrène et l'éthylbenzène. Parmi ces espèces, le produit le plus abondant est le benzène.

Le benzène est produit dès 900K (quelques ppm) et sa fraction molaire ne cesse d'augmenter avec la température (370 ppm à 1123K).

La formation du benzène à ces températures élevées vient très probablement de la recombinaison des radicaux propargyles ( $C_3H_3$ ).

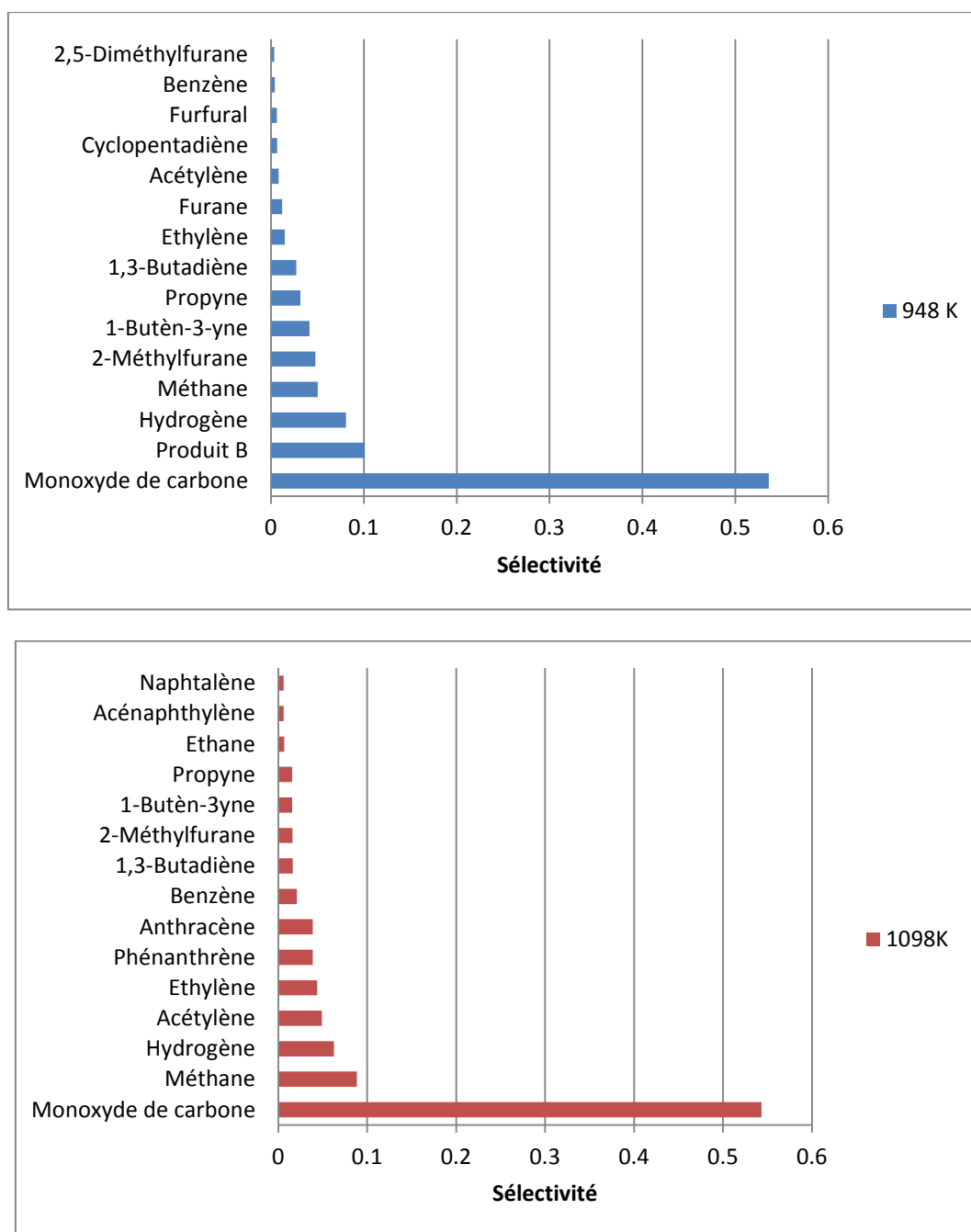
L'analyse GC/MS a montré aussi la présence des premiers HAP : indène, naphthalène, acénaphthylène, anthracène et phénanthrène. Dans la gamme de température étudiée, des quantités importantes sont détectées au-delà de 1073K.

## 1.2. Distribution des produits de pyrolyse en fonction de la température

La Figure 101 présente la distribution des 15 produits majeurs de la pyrolyse du 5-MFU. La sélectivité a été déterminée pour deux températures données : à basse température (948K) correspondant à 33% de conversion de 5-MFU et à haute température (1098K) correspondant à 98% de conversion de 5-MFU.

On observe que la distribution des principaux produits de la décomposition du 5-MFU n'évolue pas beaucoup avec la température. Pour les deux températures étudiées, le produit majeur est le monoxyde de carbone avec une sélectivité dépassant 50%. On observe également que la molécule nommée produit B occupe une place très importante car sa présence est de l'ordre de 10% parmi les produits de la réaction à 948K.

Les autres composés majeurs sont l'hydrogène, le méthane, le 2-méthylfurane, le 1-butèn-3-yne à 948K et l'hydrogène, le méthane, l'acétylène et l'éthylène à 1098K. Pour les composés tels que l'hydrogène, le 2-méthylfurane, le 1-butèn-3-yne, la sélectivité diminue avec la température, ce qui signifie que l'augmentation de la température favorise la formation d'autres produits comme par exemple CO et  $CH_4$ .



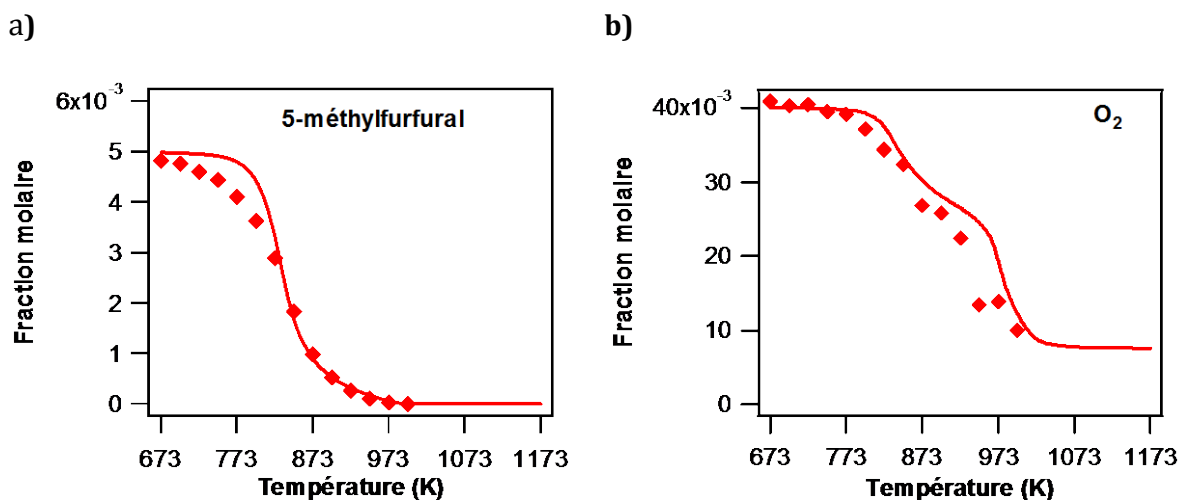
**Figure 101 : Sélectivité des produits de pyrolyse du 5-méthylfurfural à 948K et 1098K.**

## 2. Oxydation du 5-méthylfurfural

L'oxydation du 5-MFU a été effectuée sur une gamme de températures entre 673K et 998K. Les expériences d'oxydation ont été effectuées dans les conditions suivantes : concentration en 5-MFU de 0,5%, pression de 800 Torr et temps de passage de 2 s. L'oxydation du 5-méthylfurfural a été effectuée dans les conditions pauvres en combustible (richesse inférieure à 1). Pour cette série d'expériences la richesse était égale à 0,81. Vingt-neuf produits d'oxydation ont été identifiés grâce aux analyses GC/MS.

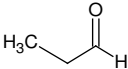
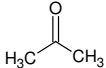
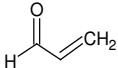
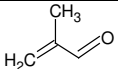
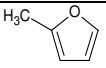
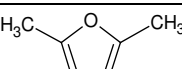
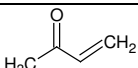
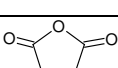
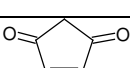
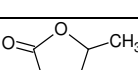
### 2.1. Produits issus de l'oxydation du 5-méthylfurfural

La Figure 102 présente l'évolution de la fraction molaire du 5-MFU et le profil de fraction molaire de l'oxygène en fonction de la température de réaction. On observe que la conversion du 5-MFU commence à plus basse température qu'en pyrolyse (à 700K) et que vers 830K la moitié du réactif est déjà convertie en d'autres produits. Ceci est dû au caractère accélérateur des réactions avec l'oxygène qui ont lieu dès les basses températures. Les produits formés au cours de l'oxydation du 5-MFU sont listés dans le Tableau 20.



**Figure 102 : Oxydation du 5-MFU : a) évolution de la conversion du réactif en fonction de la température à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi$  de 0,8125 et une pression de 800 Torr; b) fraction molaire d'oxygène. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

**Tableau 20 Produits identifiés au cours de l'oxydation du 5-MFU.**

| Espèces identifiées au cours de l'oxydation du 5-MFU |                                                                                     |                          |                                                                                       |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Monoxyde de carbone                                  | CO                                                                                  | Propanal                 |    |
| Dioxyde de carbone                                   | O=C=O                                                                               | Acétone                  |    |
| Hydrogène                                            | H <sub>2</sub>                                                                      | Acroléine                |    |
| Méthane                                              | CH <sub>4</sub>                                                                     | Méthacroléine            |    |
| Ethylène                                             | H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>                                                    | Acétaldéhyde             |    |
| Acétylène                                            | HC≡CH                                                                               | Furfural                 |    |
| Ethane                                               | H <sub>3</sub> C—CH <sub>3</sub>                                                    | Cyclopentadiène          |    |
| Propylène                                            | H <sub>2</sub> C=CH—CH <sub>3</sub>                                                 | 2-Méthylfurane           |   |
| Allène                                               | H <sub>2</sub> C=C=CH <sub>2</sub>                                                  | 2,5-Diméthylfurane       |  |
| Propyne                                              | HC≡C—CH <sub>3</sub>                                                                | Benzène                  |  |
| 1-Butène                                             | H <sub>2</sub> C=CH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>                                | Méthylvinylcétone        |  |
| 1,3-Butadiène                                        | H <sub>2</sub> C=CH—CH=CH <sub>2</sub>                                              | Anhydride maléique       |  |
| 2-Butéнал                                            | O=CH—CH=CH—CH <sub>3</sub>                                                          | 2-Cyclopentène-1,4-dione |  |
| 1,3-Pentadiène                                       | H <sub>3</sub> C—CH=CH—CH=CH <sub>2</sub>                                           | 5-Méthyl-2(5H)-Furanone  |  |
| 1-Hexadiène                                          | H <sub>2</sub> C=CH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH=CH <sub>2</sub>            | Produit B                | structure non identifiée<br>(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )           |
| Furane                                               |  |                          |                                                                                       |

La Figure 103 et la Figure 104 présentent les fractions molaires des produits acycliques provenant de l'oxydation du 5-MFU. Quasiment tous les produits acycliques sont formés aux basses températures et ont un maximum de concentration entre 873 et 898K. Le dioxyde de carbone est une exception puisque sa fraction molaire augmente sur toute la gamme de température étudiée.

Pour les produits communs à la pyrolyse et l'oxydation (par exemple : l'hydrogène, le méthane, le monoxyde de carbone, l'acétylène), les voies de formation de ces produits restent sans doute très semblables. La principale différence provient de la présence des atomes O et des radicaux OH et OOH qui augmentent considérablement la réactivité du mélange réactionnel et qui conduisent également à la formation de nouveaux produits.

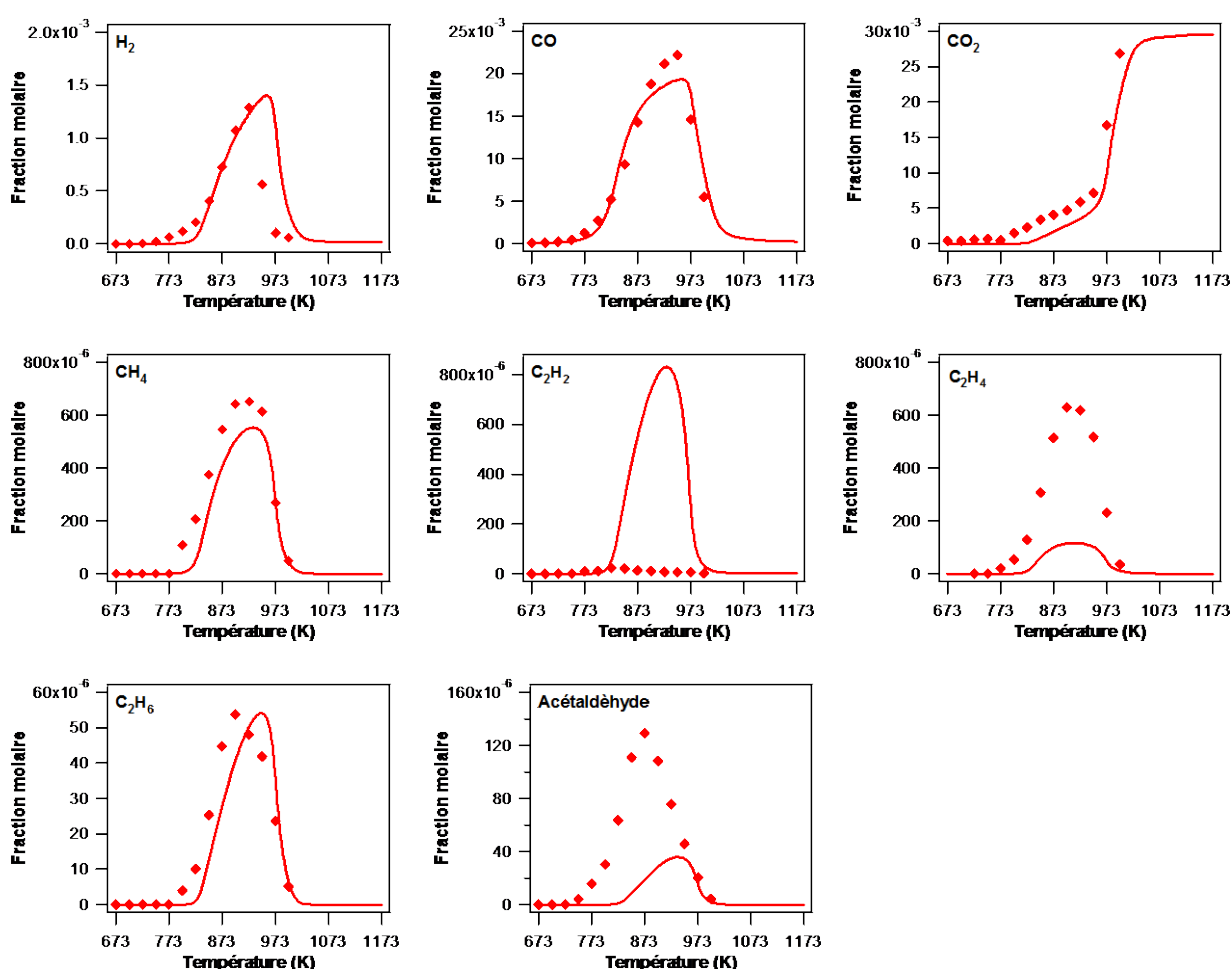
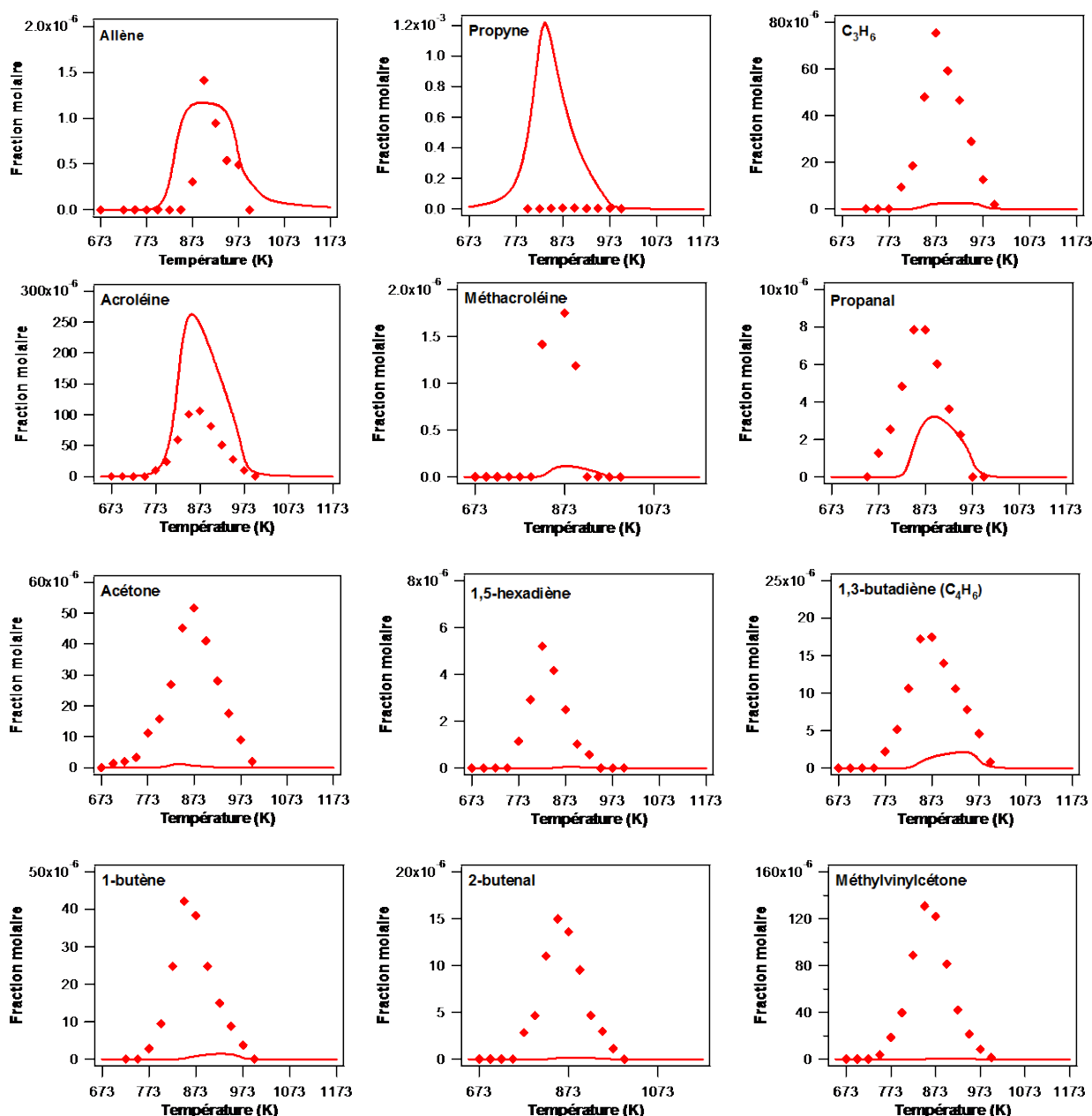


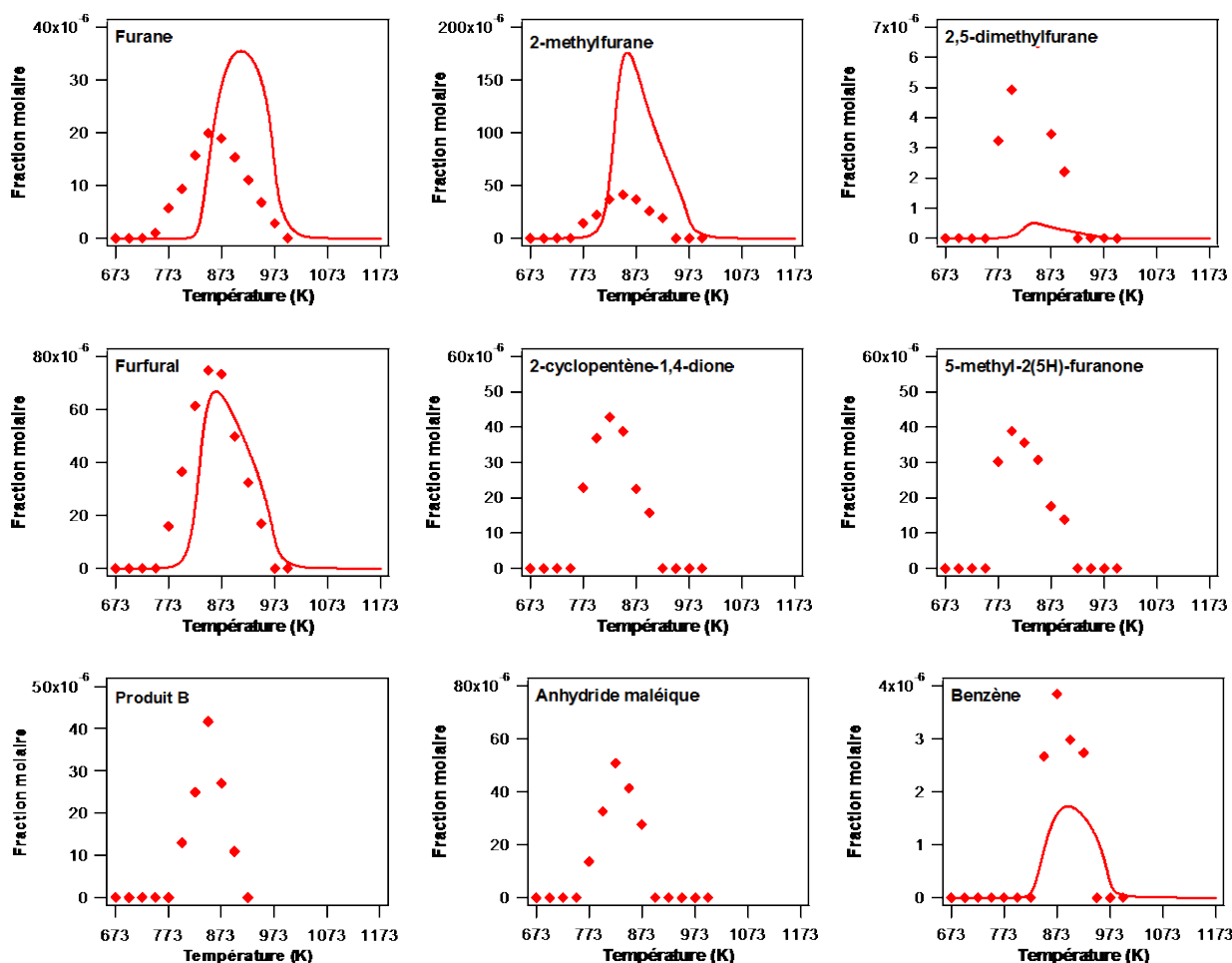
Figure 103 : Oxydation du 5-MFU. Evolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits acycliques en C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub> à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi$  de 0,8125 et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).



**Figure 104 : Oxydation du 5-MFU. Evolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits acycliques en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi$  de 0,8125 et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

On observe qu'en présence d'oxygène, on a formation de nombreux aldéhydes (par exemple : l'acroléine et l'acétaldéhyde). Ces composés viennent principalement des réactions d'oxydation des petites espèces qui conduisent à la formation des aldéhydes. Par exemple, l'acroléine peut être formée par deux voies.

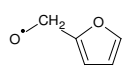
D'après le mécanisme du 5-MFU, présenté dans les paragraphes de 4 à 6, la première voie est la réaction d'oxydation du radical C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> qui ensuite se décompose en acroléine et le radical CHO. La deuxième voie est la réaction du propyne avec le radical hydroxyle qui conduit à la formation de l'acroléine et d'un atome d'hydrogène.



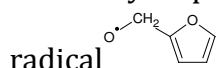
**Figure 105 : Oxydation du 5-MFU. Evolution des fractions molaires en fonction de la température pour les produits cycliques à un temps de passage de 2 s, une richesse  $\Phi$  de 0,8125 et une pression de 800 Torr. Comparaison entre les données expérimentales (points) et les simulations (ligne continue).**

La Figure 105 présente les composés cycliques provenant de l'oxydation du 5-MFU. Nous retrouvons, comme en pyrolyse, les molécules telles que le furane, le méthylfurane, le 2,5-diméthylfurane et le furfural. On observe que pour tous ces composés, l'ajout de l'oxygène a entraîné un décalage des profils de fraction molaire de ces produits (de 150-200 K) vers les basses températures (début de formation vers 773 K).

De plus, pour tous les produits provenant de la famille des furanes (le furane, le méthylfurane, le 2,5-diméthylfurane), la quantité au pic de concentration est moins importante qu'en pyrolyse. L'exception est le furfural qui est produit en quantité trois fois plus importante en oxydation qu'en pyrolyse (25 ppm au maximum en pyrolyse et 80 ppm en oxydation). La voie pouvant conduire au furfural est probablement celle qui transforme le radical 2-méthylfuryle (formé par les métathèses sur le 2-méthylfurfural) en radical

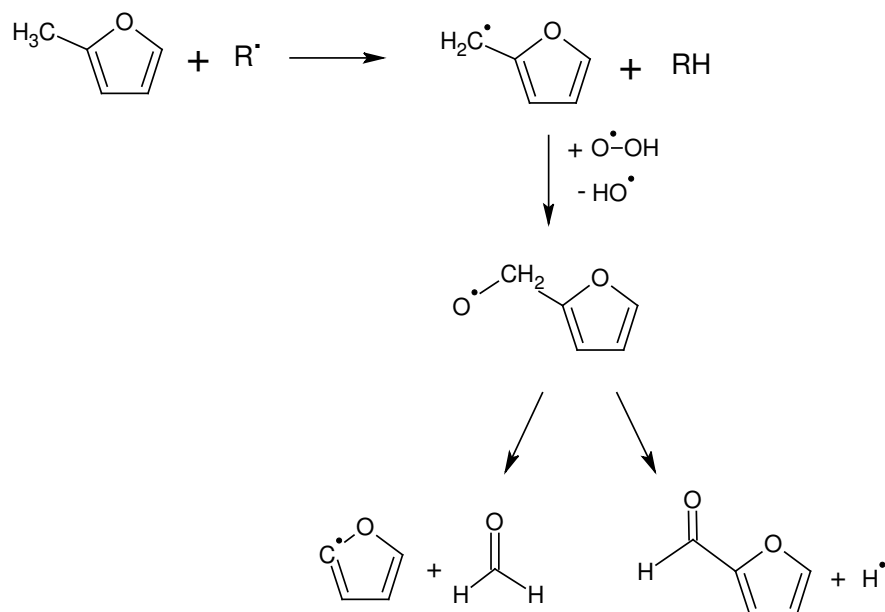


, grâce aux réactions de combinaison du radical 2-méthylfuryle avec un radical hydroperoxyde suivies par la perte du radical hydroxyle (Figure 106). Ensuite le



radical peut se décomposer par deux voies.

D'un côté, il peut donner le furfural et un atome d'hydrogène et de l'autre côté il contribue à la formation du formaldéhyde et du radical furyle.

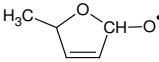


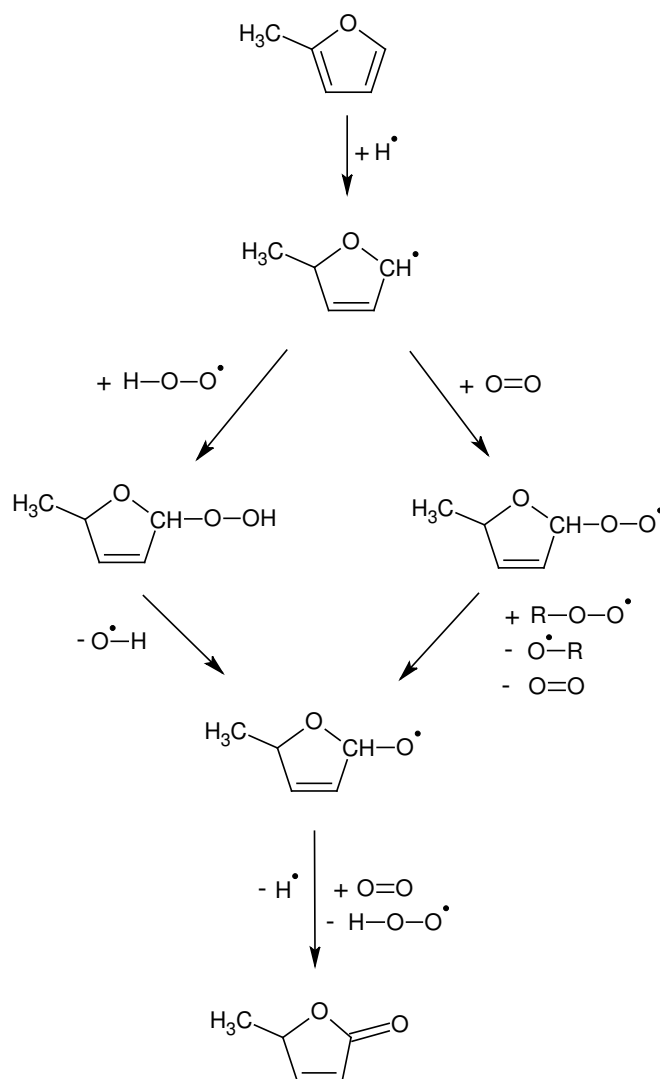
**Figure 106: Réactions impliquées dans la formation du furfural au cours de l'oxydation du 5-MFU.**

Le produit B est également formé en oxydation, néanmoins il est présent en quantité dix fois moins élevée qu'en pyrolyse. Ceci confirmerait que la voie de formation de cette molécule est purement pyrolytique et que les nombreuses réactions avec  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  ou  $\text{OOH}$  changent la sélectivité des produits en favorisant d'autres réactions.

Parmi les composés cycliques nous avons identifié quelques produits possédant une fonction cétone. Ce sont les produits tels que la 5-méthyl-2(5H)-furanone, la 2-cyclopentèn-1,4-dione et l'anhydrique maléique. Ces produits apparaissent à très basse température et sont certainement des produits primaires de la décomposition du 5-MFU.

La Figure 107 propose un schéma réactionnel de formation de la 5-méthyl-2(5H)-furanone à partir du 2-méthylfuran. La première étape est l'addition d'un atome d'hydrogène sur le cycle furane. Le radical formé ainsi peut ensuite se recombiner avec un radical  $\text{HO}_2$  (voie de gauche) ou avec de l'oxygène (voie de droite) pour former un adduit. Ensuite, en fonction de la voie, les espèces formées perdent avec  $\text{OH}$  (voie de gauche) ou réagissent avec  $\text{ROO}$  (voie

de droite) et ils forment un nouvel intermédiaire réactionnel qui est . Ce dernier peut ensuite perdre un atome d'hydrogène par une réaction de bête-scission ou réagir avec une molécule d'oxygène pour au final former la 5-méthyl-2(5H)-furanone. En sachant que la bête-scission de la liaison C-H possède une barrière d'activation plus importante, elle se produira plus facilement à haute température. A basse température, les réactions d'oxydation ont une barrière d'activation moins élevée.



**Figure 107 : Voies réactionnelles probables impliquées dans la formation du 5-méthyl-2(5H)-furanone au cours de l'oxydation de 5-MFU.**

## 2.2. Distribution des produits d'oxydation en fonction de la température

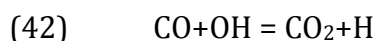
La distribution des produits d'oxydation du 5-MFU est présentée sur la Figure 108. Cette distribution a été déterminée pour deux températures : à 773K correspondant à 18% de conversion du réactif et à 948K correspondant à 98% de conversion du réactif.

Globalement, dès les basses températures, les deux produits majeurs sont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. D'autres produits comme l'hydrogène, l'acétylène, la 5-méthyl-2(5H)-furanone ou le 2-cyclopentèn-1,4-dione sont présents en quantité mineure devant CO et CO<sub>2</sub>.

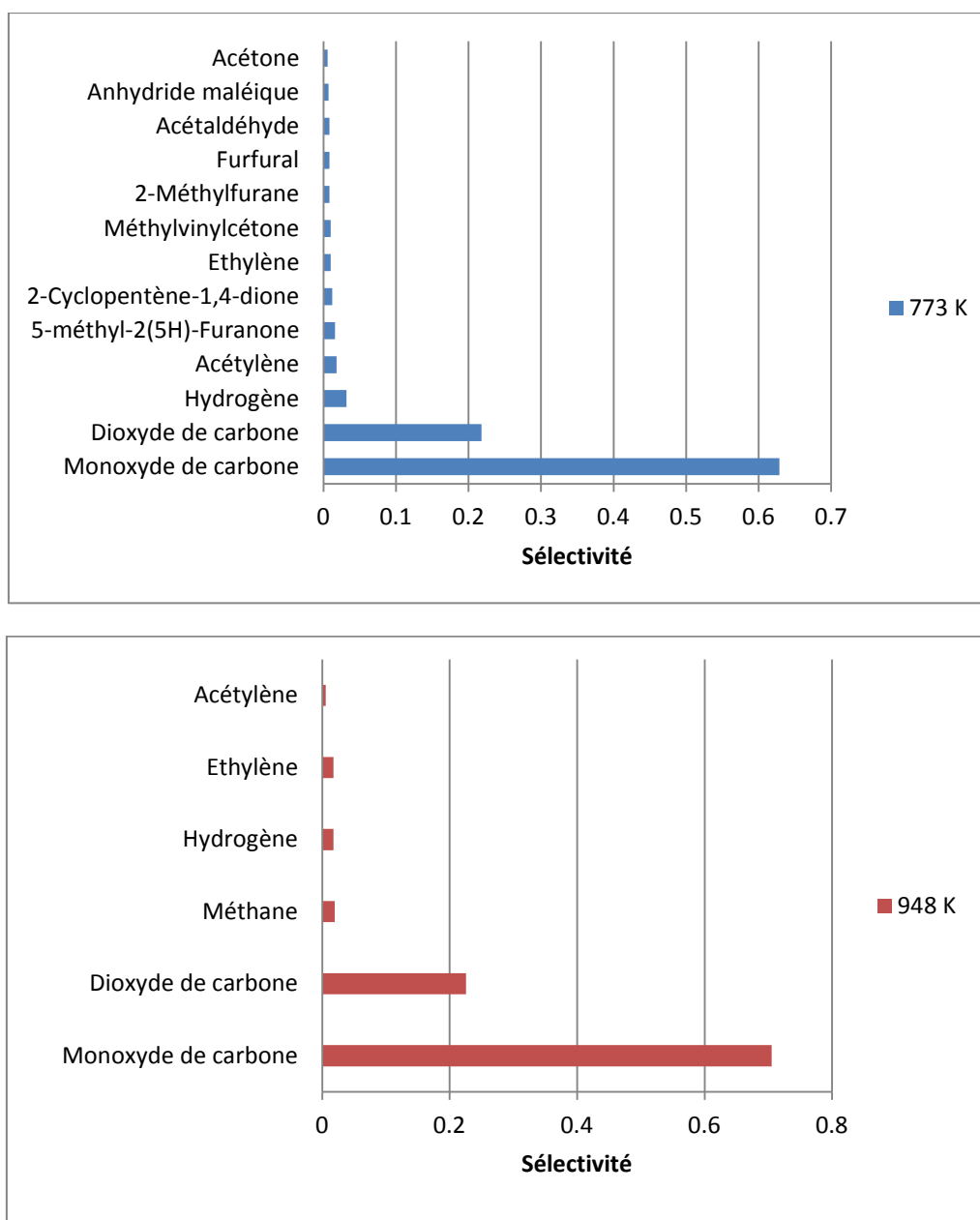
L'augmentation de la température de la réaction a surtout un impact sur la sélectivité du monoxyde de carbone. Cette sélectivité a augmenté de 7% entre 773K et 948K.

Ceci est entièrement lié à la décomposition de la plupart des produits de la réaction en plus petites molécules s'oxydant ensuite en CO.

Même si le monoxyde de carbone est un produit majeur jusqu'à 948K, il est important de savoir qu'avec l'augmentation de la température, il réagira avec le radical hydroxyle pour donner du CO<sub>2</sub> (réaction (42)).



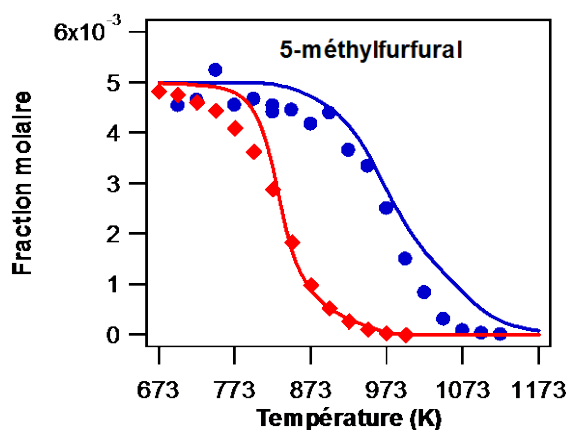
L'influence de la réaction (42) est peu visible à 948K, néanmoins au-delà de 973K, la sélectivité du dioxyde de carbone devient de plus en plus importante.



**Figure 108 : Sélectivité des produits de l'oxydation de 5-méthylfurfural à 773K et 948K.**

### 3. Effet de l'oxygène sur la décomposition du 5-méthylfurfural

L'influence de l'oxygène sur la décomposition du 5-MFU est très marquée : la réactivité est beaucoup plus grande qu'en pyrolyse (Figure 109) et divers produits spécifiques sont formés (Tableau 21).



**Figure 109 : Comparaison entre la pyrolyse et l'oxydation de 5-méthylfurfural : évolution de la conversion du réactif en fonction de la température (ronds- pyrolyse ; losanges - oxydation).**

La Figure 109 présente deux profils de fraction molaire du 5-MFU en fonction des conditions opératoires. Le premier profil (losanges) correspond aux expériences d'oxydation et l'autre profil aux expériences de pyrolyse (ronds). On observe que la consommation du carburant lors de l'oxydation commence à une température plus faible que lors de la pyrolyse. On peut voir qu'à partir de la température de 700K la molécule de 5-MFU commence à se dégrader. Ce n'est pas le cas dans les conditions de pyrolyse car à cette température la molécule n'est pas consommée. En pyrolyse, elle ne commence à se décomposer que vers 800K.

Le décalage de réactivité est visible tout au long de la décomposition du 5-MFU et il est de plus en plus important avec l'augmentation de la température. Par exemple, à 823K, la conversion du réactif est de 42% en oxydation alors qu'elle est de seulement 10% en pyrolyse. Ceci se voit également sur la Figure 109 car entre deux courbes il existe un décalage en température qui peut aller jusqu'à 200K.

L'ajout de l'oxygène a un effet sur la réactivité et également sur la nature des produits de la réaction.

Le Tableau 21 indique les produits qui sont formés uniquement en pyrolyse ou uniquement en oxydation. La variété des produits de pyrolyse est bien plus importante que celle des produits d'oxydation.

En pyrolyse, il y a une formation importante de produits légers contenant entre quatre et cinq atomes de carbone. De plus, il y a une formation plus importante de produits contenant un noyau aromatique comme le toluène, l'éthylbenzène ou le styrène. La pyrolyse est aussi un processus qui favorise la formation des goudrons tertiaires. Ces produits, comme par exemple l'indène, l'anthracène ou le naphthalène, sont des produits de haute température qui proviennent majoritairement de la recombinaison des produits plus légers.

**Tableau 21 Liste des produits typiques de la décomposition du 5-MFU en pyrolyse et en oxydation.**

| Produits de pyrolyse uniquement | Produits d'oxydation uniquement |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 2-Butyne                        | CO <sub>2</sub>                 |
| 1-Butyne                        | 2-Buténal                       |
| 1,2-Butadiène                   | 1,5-Hexadiène                   |
| 1,3-Butadiyne                   | Acétone                         |
| 1,4-Pentadiène                  | Acroléine                       |
| 1-Butèn-3-yne                   | Méthylvinylcétone               |
| 1,3-Pentadiène                  | Acétaldéhyde                    |
| 1-Pentèn-3-yne                  | Anhydrique maléique             |
| 1,3-Cyclopentadiène             | Propanal                        |
| Cyclopentène                    | Méthacroléine                   |
| Toluène                         | 2-Cyclopentèn-1,4-dione         |
| Ethylbenzène                    | 5-Méthyl-2(5H)-furanone         |
| Styrène                         |                                 |
| Indène                          |                                 |
| Anthracène                      |                                 |
| Naphtalène                      |                                 |
| Phénanthrène                    |                                 |
| Acénaphtylène                   |                                 |

Concernant l'oxydation, à part le dioxyde de carbone, les produits typiques sont les produits avec une fonction carbonyle comme par exemple l'acroléine, l'acétone, la méthylvinylcétone, l'acétaldéhyde, l'anhydrique maléique, la 2-cyclopentèn-1,4-dione et la 5-méthyl-2(5H)-furanone.

En résumé, la pyrolyse du 5-MFU favorise principalement la formation des petites molécules ainsi que des goudrons secondaires et tertiaires. L'oxydation conduit plutôt vers la formation du dioxyde de carbone et de produits intermédiaires sous forme de traces contenant des fonctions carbonyles.

## 4. Structure du modèle cinétique de pyrolyse et d'oxydation du 5-méthylfurfural

Le modèle de pyrolyse et d'oxydation du 5-MFU a été développé au sein de notre équipe par O. Herbinet. Dans ce travail de thèse, une première version va être présentée pour ainsi mettre en évidence les réactions primaires responsables de la consommation du 5-MFU.

Le modèle de pyrolyse et d'oxydation du 5-MFU est principalement basé sur le modèle du diméthylfurane (DMF)(Sirjean et al., 2013b). Ce modèle qui contient déjà une base importante de réactions a été complété pour décrire la consommation du 5-MFU. Deux sous-mécanismes ont donc été ajoutés au mécanisme du DMF: celui du 5-MFU et celui du furfural.

Actuellement, le modèle contient 1545 réactions et 315 espèces. Il permet de simuler la plupart des composés provenant de la pyrolyse et de l'oxydation du 5-MFU.

### 4.1. Réactions impliquées dans le mécanisme du 5-méthylfurfural

Les réactions appartenant au sous-mécanisme du 5-MFU sont présentées à l'Annexe 10. Ce sous-mécanisme contient au total 58 réactions décrivant la décomposition du 5-MFU. Les réactions qui ont été ajoutées sont les amorçages unimoléculaires pour le 5-MFU ainsi que pour les intermédiaires M7C6H6O2 et M8C6H6O2 (voir les structures dans le Tableau 19). Pour les mêmes molécules, les réactions de métathèse et d'ipso-addition ont aussi été écrites. En plus, pour tenir compte des réactions avec l'oxygène, les amorçages bimoléculaires ont également été inclus.

Concernant les estimations de constantes de vitesses, les paramètres cinétiques de la plupart des réactions sur le groupement aldéhyde ont été estimés en se basant sur les réactions similaires de l'acétaldéhyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ). Ensuite, pour les réactions sur le groupe méthyle, les réactions ont été estimées avec les réactions analogues du diméthylfurane.

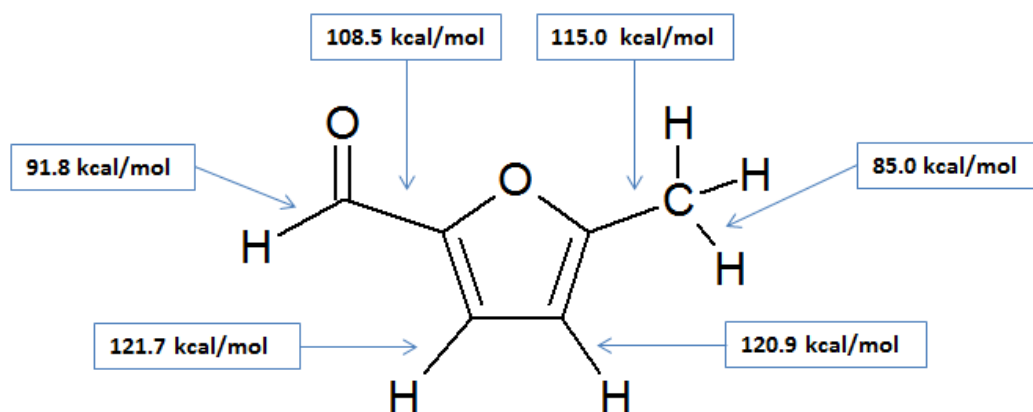
Les calculs théoriques CBS-QBS (Montgomery et al., 1999) des énergies de liaison dans la molécule du 5-MFU, présenté sur la Figure 110, ont été faits au sein du laboratoire. D'après ces calculs, la molécule de 5-MFU ne possède pas de liaison particulièrement faible qui permettrait d'initier le craquage de la molécule à basse température. Ceci est bien visible sur les points expérimentaux obtenus en pyrolyse car la molécule commence à se décomposer seulement à partir de 800K.

La liaison la plus faible dans la molécule est la liaison C-H du groupement méthyle. Cette liaison a une énergie de dissociation de 85,0 kcal/mol. La deuxième liaison la plus fragile est la liaison C-H du groupement aldéhyde avec une énergie de liaison de 91,8 kcal/mol.

Ces deux liaisons les plus fragiles dans la molécule de 5-MFU vont se casser le plus facilement et ainsi amorcer la décomposition de la molécule. Les liaisons fortes dans la molécule sont les liaisons C-C entre le cycle furanique et le groupement  $\text{CH}_3$  ainsi qu'entre le cycle furanique et le groupement  $\text{CHO}$ . Les énergies de dissociation pour ces liaisons sont égales à 108,5 kcal/mol et 115,0 kcal/mol respectivement.

A la vue des valeurs des liaisons C-C, nous pouvons constater que ces liaisons vont subir la dissociation aux températures les plus élevées. Dans le mécanisme, la dissociation de ces liaisons a principalement lieu lors des réactions d'ipso-addition par un atome d'hydrogène.

Les liaisons les plus solides dans la molécule du 5-MFU sont les liaisons entre le cycle furanique et les atomes d'hydrogène. Ces liaisons ont une énergie d'environ 121 kcal/mol et sont extrêmement solides. Ceci justifie que les réactions sur ces deux atomes d'hydrogène ne sont pas prises en compte dans le mécanisme.



**Figure 110 : Structure du 5-méthylfurfural avec les valeurs des énergies de liaison dans la molécule.**

## 5. Validation du modèle sur les résultats expérimentaux en réacteur parfaitement agité

Le modèle de pyrolyse et d'oxydation du 5-MFU a été utilisé pour obtenir des profils de fraction molaire des réactifs et des produits. Ces profils ont été ensuite comparés avec les résultats expérimentaux. De plus, une analyse du chemin réactionnel a été réalisée pour comprendre en détail les principales réactions qui ont une influence sur la consommation du 5-MFU.

## 5.1. Pyrolyse – comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés

Le modèle de pyrolyse et d'oxydation du 5-MFU représente bien la conversion du 5-MFU en fonction de la température de la réaction (Figure 95). Il y a un petit décalage entre la courbe expérimentale et la simulation uniquement à haute température. Ceci a certainement un lien avec la formation de l'hydrogène et du propyne qui ne sont pas très bien représentés par le modèle (Figure 97). Les fractions molaires simulées d'hydrogène sont sous-estimées par le modèle alors que celles du propyne sont surestimées par le modèle.

La forme du profil du méthane est bien reproduite par le modèle. Néanmoins la fraction molaire de  $\text{CH}_4$  est sous-estimée entre 923K et 1073K. Le profil de CO est correctement reproduit. Les produits en  $\text{C}_2$  sont plutôt bien reproduits sauf l'éthylène pour lequel il existe un décalage en température de 50K. L'allène et le propyne sont surestimés d'un facteur six.

Parmi les autres produits linéaires (Figure 98), les composés qui sont formés en quantité importante sont le 1-butèn-3-yne et le 1,3-butadiène (concentration maximum d'environ 350 ppm). Dans le cas du 1-butèn-3-yne, le modèle prédit assez bien la quantité de ce produit mais le profil simulé est décalé vers les hautes températures. Concernant le 1,3-butadiène, le profil simulé a une forme correcte mais la quantité simulée est sous-estimée d'un facteur trois. Pour les composés en  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$  présents en plus petite quantité (quelques ppm), le modèle a tendance à sous-estimer leurs fractions molaires (d'un facteur trois environ). Dans le cas du propylène ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ), le profil calculé représente correctement la concentration de ce composé mais il est déplacé vers les hautes températures.

Concernant les produits cycliques (Figure 99 à Figure 100), le déplacement vers les hautes températures est observé pour la quasi-totalité de ces produits (sauf le benzène et le naphthalène).

Il est intéressant de noter que le modèle n'arrive pas reproduire correctement le 1,3-cyclopentadiène. Pour les molécules cycliques contenant un atome d'oxygène comme les composés phénoliques, la formation du  $\text{C}_5\text{H}_6$  est souvent associée à la réaction de terminaison entre le radical  $\text{C}_5\text{H}_5$  et un atome d'hydrogène. La source principale du radical  $\text{C}_5\text{H}_5$  est la décomposition du radical phénoxy (obtenu après un réarrangement du réactif) en CO et  $\text{C}_5\text{H}_5$ . Dans le cas du 5-MFU, la formation du radical phénoxy n'est pas favorisée (le phénol ne fait pas partie des produits de pyrolyse) ce qui voudrait dire qu'à basse température il existe vraisemblablement une autre voie conduisant à la formation de  $\text{C}_5\text{H}_5$  et de  $\text{C}_5\text{H}_6$ .

Le modèle a des difficultés pour reproduire le 2-méthylfurane. Ce produit est sous-estimé par le modèle et en plus le maximum de formation est déplacé vers les hautes températures. La situation est inversée dans le cas du furfural. Le profil simulé est surestimé par le modèle.

Ceci pourrait signifier que la vitesse de l'ipso-addition de l'hydrogène sur le 5-MFU est trop importante sur le groupement méthyle (conduisant à la formation du furfural) et pas assez important sur le groupement aldéhyde (conduisant à la formation du 2-méthylfurane).

Le furane et le diméthylfurane, qui sont formés à partir des ipso-additions sur le réactif ou sur le 2-méthylfurane, sont plutôt bien reproduits mais leurs profils sont décalés vers les hautes températures.

La modélisation donne des résultats corrects pour le benzène. Sa formation vient principalement de la recombinaison des radicaux propargyles ( $C_3H_3$ ) qui sont la principale source de benzène. Les autres composés aromatiques sont sous-estimés par le modèle ce qui peut s'expliquer par des voies réactionnelles manquantes. Il est à remarquer que le naphthalène (formé dans le modèle par la réaction entre deux radicaux  $C_5H_5$ ), HAP tertiaire, est également bien reproduit par le modèle cinétique. Ceci signifie qu'à haute température la fraction molaire du  $C_5H_5$  est correctement reproduite par le modèle.

En conclusion, nous pouvons remarquer que les profils simulés de la plupart des produits sont décalés vers les hautes températures. Ceci pourrait indiquer un problème de réactivité du 5-MFU. Dans la version actuelle du modèle, il manque des voies concurrentes qui empêcheraient de former le propyne et qui conduiraient à la formations d'autres produits tels que le 2-méthylfurane ou le produit B.

## 5.2. Oxydation – comparaison entre les résultats expérimentaux et simulés

Le modèle représente bien la conversion du réactif (Figure 102). Le modèle sous-estime légèrement la réactivité aux faibles conversions (entre 723 et 800 K). Ce manque de réactivité peut être lié aux réactions de métathèse qui sont les principales voies de consommation du réactif. L'évolution de la fraction molaire d'oxygène est très bien reproduite par le modèle.

Parmi les principaux produits acycliques (Figure 103 à Figure 104), les composés majeurs tels que l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont très bien représentés par le modèle. Le profil de fraction molaire du méthane est bien reproduit par le modèle. L'éthane, produit de terminaison de deux radicaux méthyles, est également correctement représenté (en négligeant le léger décalage du profil simulé vers les hautes températures) par le modèle. Le modèle ne représente pas bien les fractions molaires de produits comme l'acétylène et l'éthylène. L'allène, malgré sa quantité quasi-négligeable, est bien simulé contrairement au propyne qui est fortement surestimé par le modèle. La surestimation du propyne a également été observée dans le cas de la pyrolyse. En oxydation, la formation du propyne suit le même chemin réactionnel (voir plus bas, Figure 114 et Figure 115). Le seul changement est la nature des radicaux qui participent aux réactions de métathèse sur la fonction aldéhyde du réactif.

Concernant les produits contenant une fonction cétone comme l'acétone ou la méthylvinylcétone, le modèle ne permet pas de bien représenter les fractions molaires expérimentales. Les produits avec une fonction aldéhydique sont également pris en compte dans le modèle. Cependant les profils simulés des produits majeurs comme l'acroléine et l'acétaldéhyde présentent des différences de facteur 2 à 3 avec les profils expérimentaux.

Les produits cycliques (Figure 105) contenant un cycle furanique sont : le furane, le 2-méthylfurane, le 2,5 diméthylfurane et le furfural. Pour cette famille de produits, le modèle prédit correctement les fractions molaires du furfural. Les fractions molaires de furane et de 2-méthylfurane sont surestimées par le modèle tandis que les fractions molaires de 2,5-diméthylfurane sont sous estimées par le modèle.

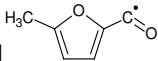
Le modèle ne contient pas de réactions permettant de simuler les composés tels que le 2-cyclopentène, la 5-méthyl-2(5H)-furanone et l'anhydrique maléique qui sont formés en quantité considérable. Ceci est également le cas du produit B qui n'est pas inclus dans le modèle. L'absence des réactions de formation et de consommation de ces espèces peut avoir un effet sur la réactivité globale et sur la distribution des produits de la réaction.

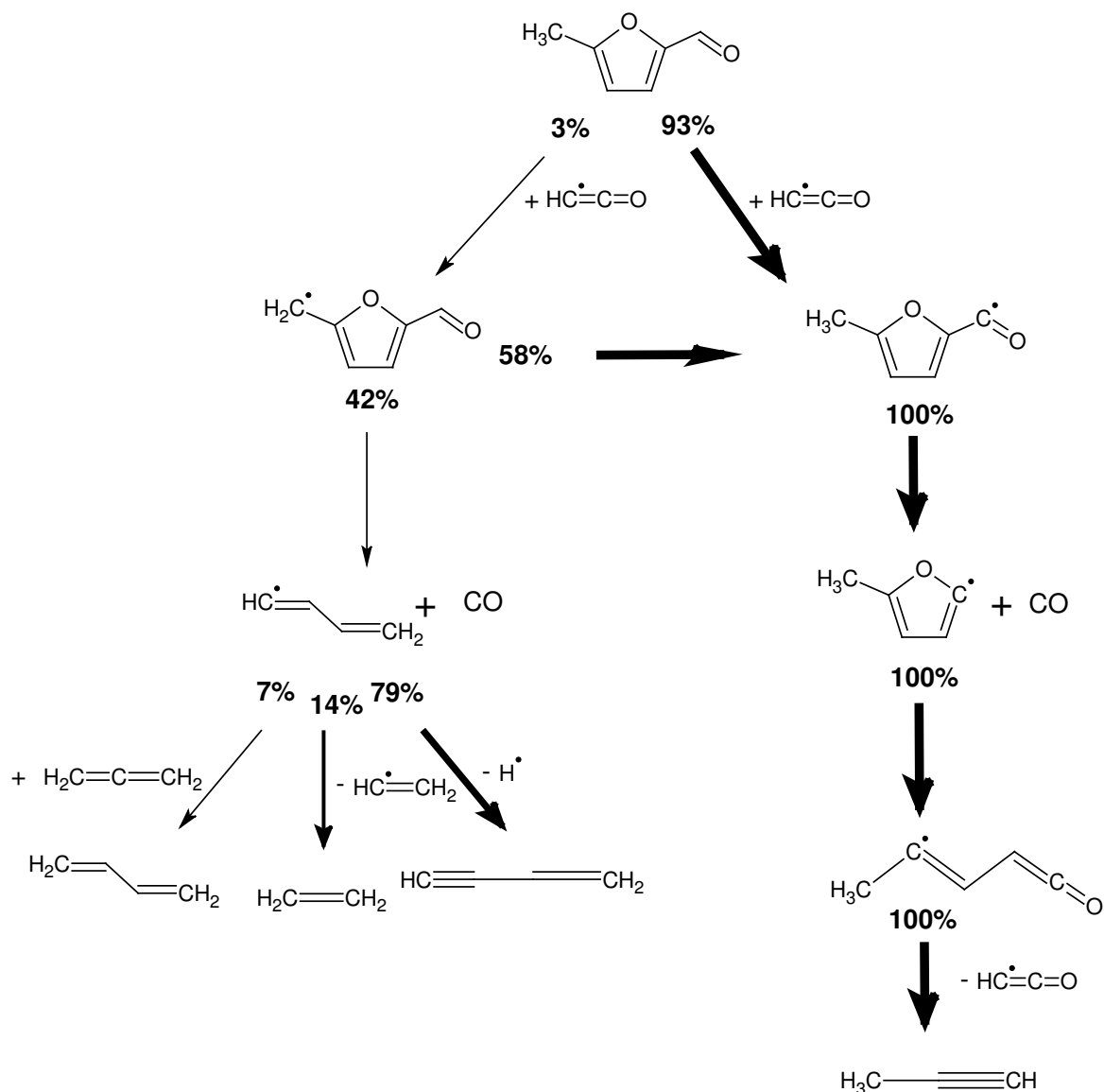
### 5.3. Analyses des principales voies réactionnelles

Ce paragraphe se concentre sur l'analyse des flux réactionnels conduisant à la formation des produits majeurs en pyrolyse ainsi qu'en oxydation.

Dans le cas de la pyrolyse, les diagrammes ont été dessinés à 900K (faible conversion du réactif : 18%) et 1100K (conversion importante du réactif : 99%) pour mettre en évidence l'influence de la température sur la manière dont réagit le réactif.

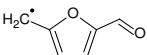
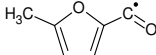
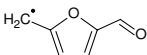
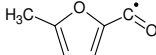
D'après le diagramme à 900K (Figure 111), le 5-MFU réagit principalement via une réaction de métathèse avec le radical  $\text{HC}=\text{C}=\text{O}$  sur le groupement CHO du réactif pour former le

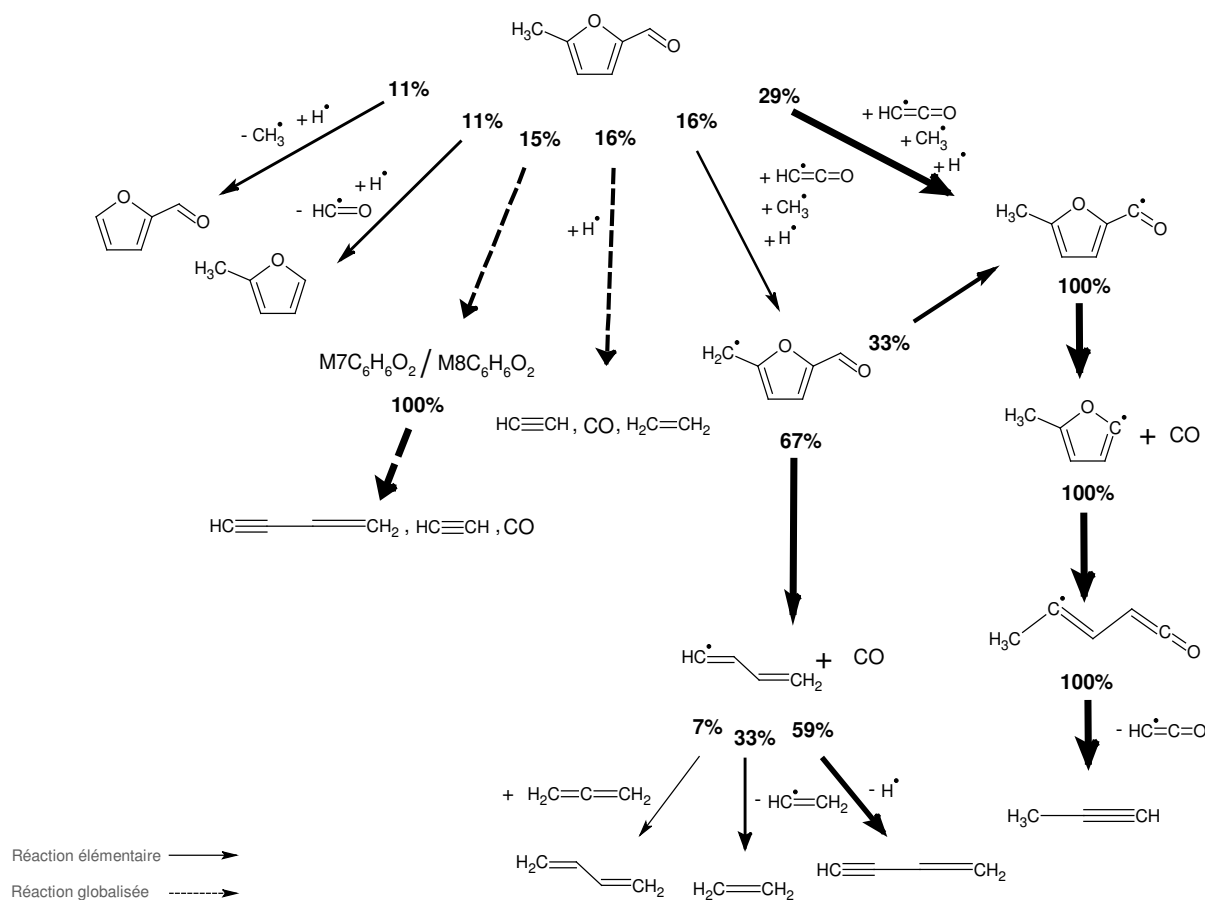
radical . Cette réaction de métathèse représente 93% du flux de consommation du réactif.



**Figure 111 : Diagramme de flux pour la pyrolyse du 5-méthylfurfural. Conditions : T=900K, P=800 Torr,  $\tau=2s$ , correspondant à une conversion de 12% en 5-méthylfurfural. Le pourcentage de flux indiqué sur les flèches est relatif à la consommation d'une espèce donnée.**

Le radical  $\text{HC}\equiv\text{C}=\text{O}$  qui arrache un atome d'hydrogène sur le groupement aldéhyde provient de la décomposition du radical  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$  en propyne et en lui-même. Ce radical linéaire provient de l'ouverture par bêta-scission du radical  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$ , lui-même obtenu par décomposition du radical  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$ . L'importance de cette voie explique la surestimation du propyne à basse température.

La deuxième voie de consommation du réactif (3% du flux) est la métathèse du radical  $\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{O}$  sur le groupement méthyle du réactif. Cette voie conduit à la formation du radical  qui ensuite peut s'isomériser en  (58% du flux) où bien se décomposer en petites molécules (42% du flux) comme le CO,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4$ . Il faut noter que la réaction d'isomérisation entre  et  a une influence importante sur la distribution des produits de la réaction.

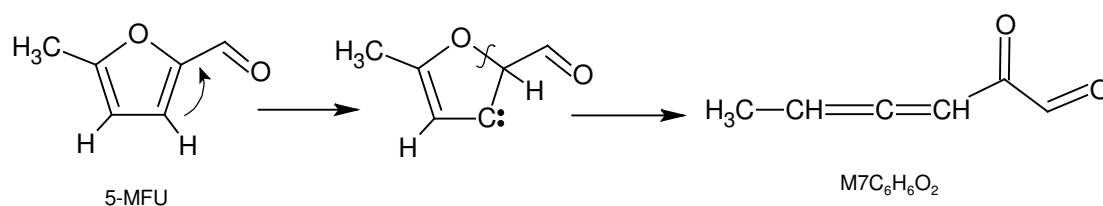


**Figure 112 : Diagramme de flux pour la pyrolyse du 5-méthylfurfural. Conditions : T=1100K, P=800 Torr,  $\tau$ =2s, correspondant à une conversion de 99% en 5-méthylfurfural. Le pourcentage de flux indiqué sur les flèches est relatif à la consommation d'une espèce donnée.**

A plus haute température (1100K), le 5-MFU réagit par six voies différentes (Figure 112). Les voies déjà présentes à basse température (les réactions de métathèse avec le radical  $\text{HC}\equiv\text{C}\cdot\text{O}$ ) représentent 45% de la consommation du réactif : 29% pour l'arrachage de l'atome d'hydrogène sur la fonction aldéhyde et 16% pour la fonction  $\text{CH}_3$ . A cette température, les réactions de métathèse se font également avec les atomes H et les radicaux  $\text{CH}_3$ .

Les réactions qui consomment également le réactif à cette température sont les réactions d'ipso-addition de l'atome d'hydrogène conduisant à la formation du furfural (11%) et du 2-méthylfuran (11%).

Les autres voies de consommation qui ont lieu au cours de la pyrolyse sont les réactions de décomposition du 5-MFU en  $M7C_6H_6O_2$  et  $M8C_6H_6O_2$  (15%) via la formation de carbènes. Ces molécules sont formées par un transfert de H suivi d'une bêta-scission du carbène formé (Figure 113).  $M7C_6H_6O_2$  et  $M8C_6H_6O_2$  n'étant pas très stables, elles se décomposent en plus petites molécules comme : CO,  $C_4H_4$ ,  $C_2H_2$ .

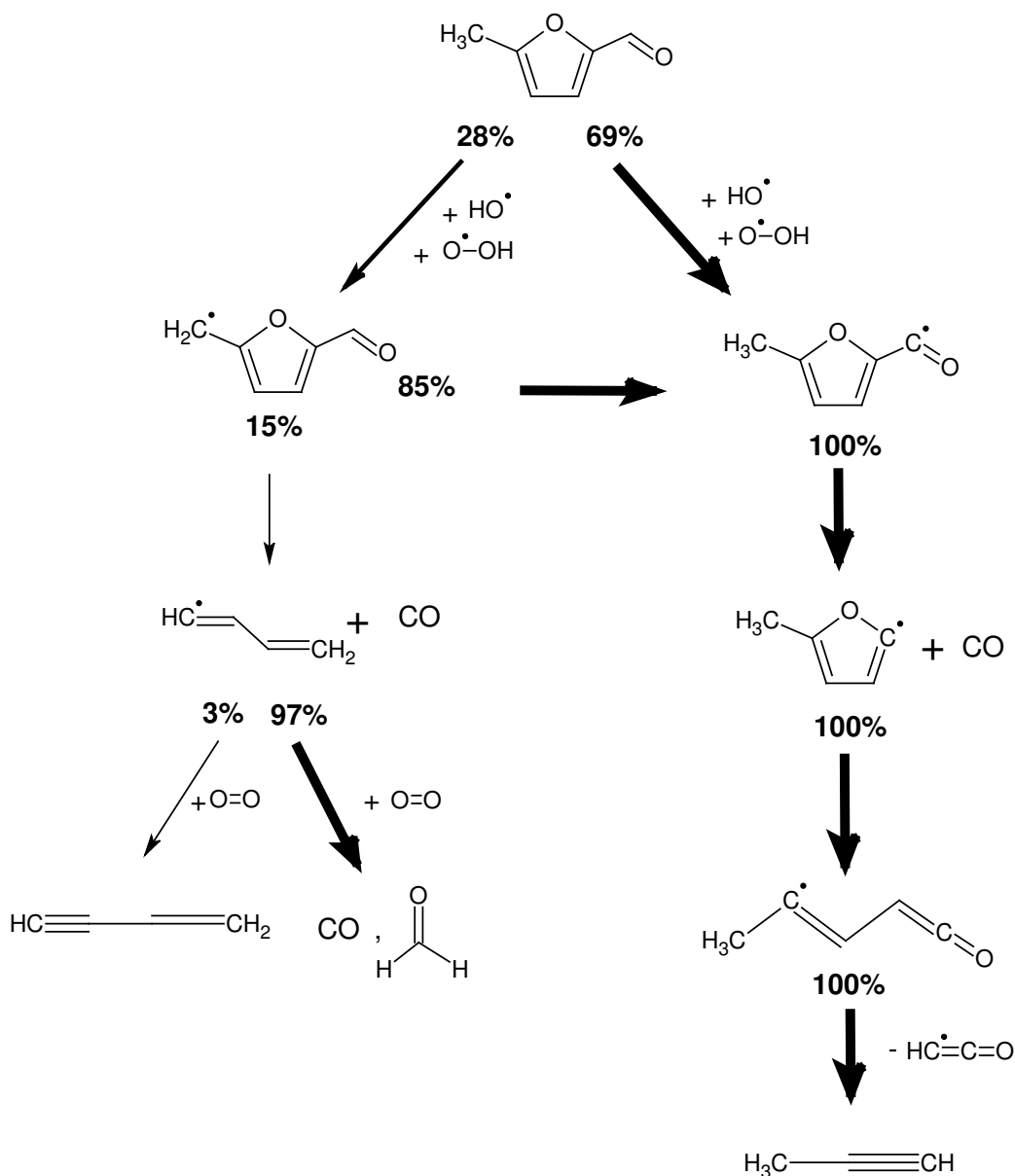


**Figure 113 : Formation de  $M7C_6H_6O_2$  par l'intermédiaire d'un carbène.**

Le mécanisme contient également une voie de consommation du 5-MFU par addition d'un atome d'hydrogène sur un atome de carbone  $sp^2$  du cycle furanique. Cette voie est écrite de manière globale formant du CO, du  $C_2H_2$  et des radicaux tels que  $C_2H_5$  et  $COCH_2$  qui ensuite donnent des produits comme par exemple l'éthylène et le monoxyde de carbone.

En oxydation, les voies de consommation du 5-MFU sont similaires à celles qui ont lieu en pyrolyse. La grande différence est la nature des radicaux qui sont présents dans le milieu réactionnel. Dans le cas de l'oxydation, les radicaux les plus abondants sont les radicaux OH et OOH.

A basse température et à faible conversion (Figure 114), les voies de consommation du 5-MFU sont similaires à celles observées en pyrolyse. Les principaux radicaux qui sont responsables de la consommation du 5-MFU sont OH et OOH. A 773K, les deux principales voies de consommation du 5-MFU sont les réactions de métathèse de l'atome d'hydrogène aldéhydique (28%) et des atomes d'hydrogène méthyliques (69%). Les différences les plus flagrantes sont l'inversion des flux des réactions de métathèse vis-à-vis des sites attaqués (l'arrachage des H sur  $CH_3$  est beaucoup plus important qu'en pyrolyse) et la formation de formaldéhyde provenant de la réaction entre le radical  $HC^{\bullet}=CH-CH_2$  et une molécule d'oxygène.



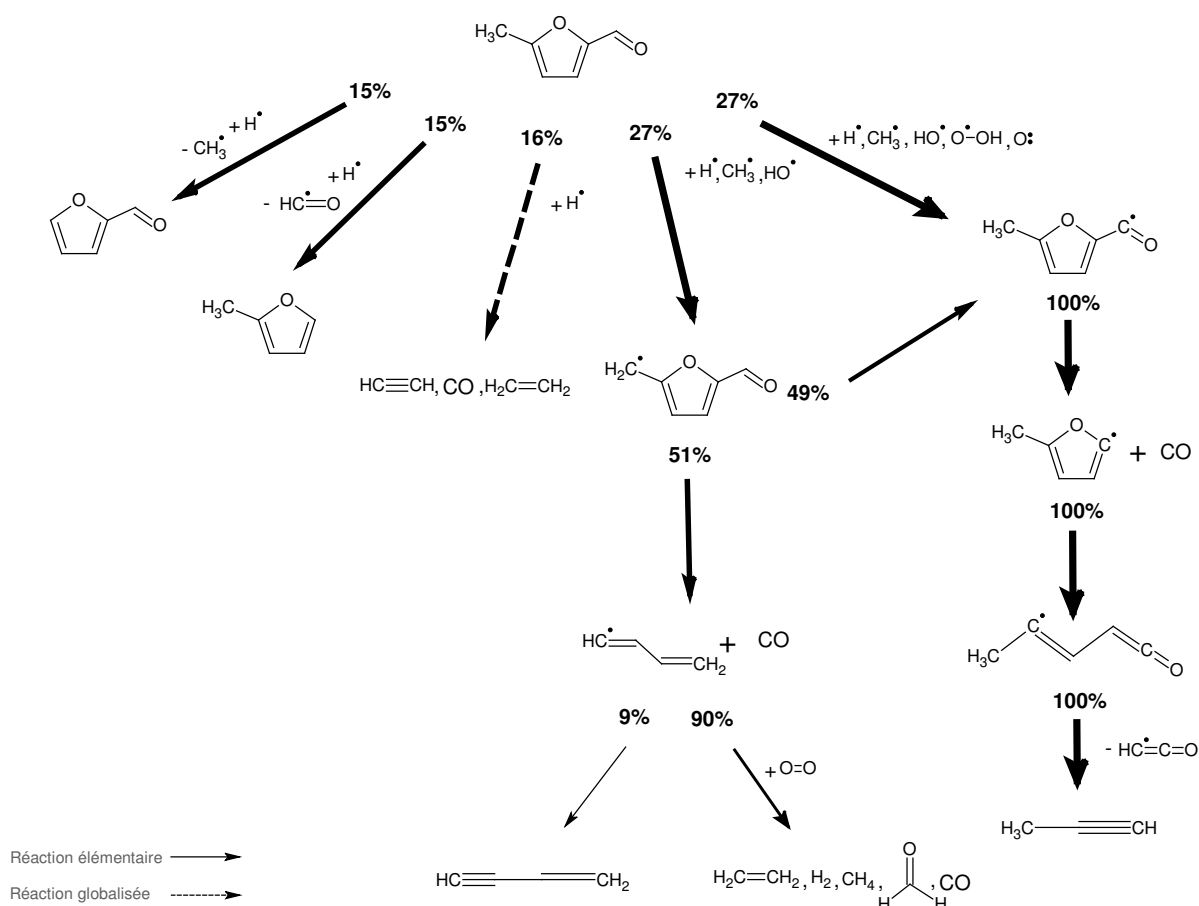
**Figure 114 : Diagramme de flux pour l'oxydation du 5-méthylfurfural. Conditions :  $T=773\text{K}$ ,  $P=800\text{ Torr}$ ,  $\tau=2\text{s}$ , correspondant à une conversion de 18% en 5-méthylfurfural. Le pourcentage de flux indiqué sur les flèches est relatif à la consommation d'une espèce donnée.**

A haute température (Figure 115), cinq principales voies réactionnelles sont responsables de la consommation du 5-MFU. Les deux voies les plus importantes sont les réactions de métathèse sur l'atome d'hydrogène aldéhydrique (27%) et méthylique (27%). Les réactions de métathèse impliquent les atomes d'hydrogène et d'oxygène, les radicaux méthyles, OH et OOH.

Les réactions d'ipso-addition avec un atome d'hydrogène pour former le 2-méthylfurane et le furfural représentent 30% de la consommation du 5-MFU.

La dernière voie de consommation est la réaction globale d'addition de H sur le 5-MFU qui forme directement de petites molécules légères comme CO ou C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Cette voie représente 16% de la consommation du 5-MFU.

La consommation du 5-MFU par la voie carbène ne joue pas dans le cas de l'oxydation. Ceci est certainement dû à la barrière d'activation très élevée ( $E_a$  de la réaction 5-MFU=M7C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> ou 5-MFU=M8C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> est d'environ 75 kcal/mol) qui est exigée pour que cette réaction puisse se faire.



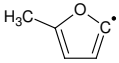
**Figure 115 : Diagramme de flux pour l'oxydation du 5-méthylfurfural. Conditions : T=948K, P=800 Torr,  $\tau$ =2s, correspondant à une conversion de 98% en 5-méthylfurfural. Le pourcentage de flux indiqué sur les flèches est relatif à la consommation d'une espèce donnée.**

#### 5.4. Voies d'amélioration du modèle de pyrolyse et d'oxydation du 5-méthylfurfural

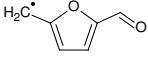
Le modèle de pyrolyse et d'oxydation du 5-MFU qui a été développé pour compléter cette étude a permis de correctement reproduire les profils de fractions molaires du réactif et des produits majeurs de la réaction tels que CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Ce modèle est toujours en cours de développement car peut être amélioré.

Une première piste d'amélioration consisterait à réviser les réactions sur le groupement aldéhyde qui ont été jusqu'à maintenant estimées à l'aide de réactions similaires prenant l'acétaldéhyde ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) comme modèle. L'énergie de la liaison C-H de la fonction aldéhyde de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  est de 89,4 kcal/mol (Luo, 2002) alors que celle dans le 5-MFU est de 91,8 kcal/mol.

Malgré cette petite différence de 2,4 kcal/mol, il serait intéressant de corriger les énergies d'activation des réactions de métathèse impliquant l'hydrogène aldéhydique du 5-MFU. De plus, il faudrait réévaluer la réaction du radical  $\text{CH}=\text{C}=\text{O}$  sur la fonction aldéhyde du 5-MFU qui est peu connue dans la littérature. Ceci aurait l'avantage de diminuer le flux réactionnel à l'origine des quantités importantes de propyne. Pour la même raison, il serait également intéressant de proposer d'autres voies de consommation (isomérisation ou combinaisons)

du radical  qui ne réagit à l'heure actuelle que par une seule voie de décomposition.

Il serait également important de confirmer les métathèses sur le groupement méthyle du 5-MFU. Sur les diagrammes de flux, l'hydrogène de la fonction aldéhyde a tendance à réagir plus vite que celui du groupement méthyle. Ceci est incohérent avec les énergies de liaison calculées pour le 5-MFU (Figure 110). Selon les estimations d'énergies de liaison, la liaison C-H du groupement méthyle est de 6,8 kcal/mol plus faible que celle du groupement aldéhydique. Ceci devrait avoir un impact sur le flux réactionnel et on devrait avoir un flux

beaucoup plus important vers la formation du radical  . Le deuxième argument qui justifie une révision nécessaire des métathèses sur  $\text{CH}_3$  du 5-MFU est un manque de formation de  $\text{H}_2$  et  $\text{CH}_4$  à basse température (Figure 97). Généralement, à basse température, ces deux produits sont formés par les réactions de propagation de chaîne ce qui pourrait indiquer que dans le cas du 5-MFU ces réactions ne sont pas assez rapides ou bien que nous le radical  $\text{CH}=\text{C}=\text{O}$  n'est pas le bon porteur de chaîne.

Les paramètres cinétiques des réactions d'ipso-addition d'un atome d'hydrogène remplaçant les deux groupes latéraux du 5-MFU sont les mêmes. Ceci entraîne des flux identiques dans les deux cas (voir Figure 112 et Figure 115).

D'après les calculs d'énergies de liaison, l'ipso-addition produisant le radical  $\text{CHO}$  devrait être plus rapide que celle qui produit  $\text{CH}_3$  car la liaison entre le cycle furanique et le carbone aldéhydique est de 6,5 kcal/mol plus faible que celle entre le cycle furanique et le groupement méthyle. Ceci pourrait expliquer en partie la sous-estimation du 2-méthylfuran en pyrolyse par le modèle.

Pour améliorer le modèle on pourrait envisager d'inclure les voies de formation et de consommation du produit B. D'après le modèle, il ne peut pas s'agir de  $\text{M7C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  ou de  $\text{M8C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  car les fractions molaires calculées sont trop faibles par rapport à la fraction molaire expérimentale du produit B. Pour faire cela, il faut au préalable mener des investigations (par exemple à l'aide de calculs théoriques) pour identifier la structure du produit B et estimer sa vitesse de formation.

Il pourrait également être intéressant d'inclure dans le modèle les voies de formation et de consommation des molécules comme la 5-méthyl-2(5H)-furanone, la 2-cyclopentène-1,4-dione et l'anhydrique maléique.

## 6. Conclusion et comparaison avec les autres molécules modèles

### Conclusion du chapitre 5

L'étude du 5-MFU a montré que cette molécule est très stable par rapport aux deux autres molécules étudiées. Elle commence à réagir à des températures assez élevées. Ceci a été confirmé expérimentalement (la réaction démarre vers 800K en pyrolyse) et théoriquement grâce aux calculs des énergies de liaison (il n'y a pas de liaison possédant une énergie suffisamment faible qui pourrait conduire facilement à une rupture homolytique). Il a été observé que l'ajout d'oxygène a un effet accélérateur sur la réactivité avec un déplacement d'environ 100 K vers les basses températures.

Concernant les produits de la réaction, les produits majeurs en pyrolyse sont principalement le monoxyde de carbone, un produit B de même masse molaire que le réactif, l'hydrogène, le méthane, le 2-méthylfurane, le 1-butène-3-yne et le propyne.

Concernant les produits d'oxydation, les deux produits majeurs sont le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone. Il est à noter également qu'expérimentalement il y a aussi formation de plusieurs produits typiques de l'oxydation comme les différents produits carbonylés tels que l'acroléine, l'acétone, la méthylvinylcétone, l'acétaldéhyde, l'anhydrique maléique, la 2-cyclopentène-1,4-dione ou la 5-méthyl-2(5H)-furanone.

Nous pouvons noter également qu'en pyrolyse les produits de la décomposition du 5-MFU tels que les produits acycliques en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> ou le furane, le 2-méthylfurane, le toluène, le styrène font partie des goudrons secondaires. Les goudrons tertiaires identifiés sont le benzène, le naphthalène, l'acénaphthylène, l'anthracène ou le phénanthrène.

En oxydation, les goudrons secondaires sont par exemple le furfural et le 2-méthylfurane. Parmi les goudrons tertiaires nous retrouvons seulement le benzène, néanmoins sa quantité est seulement de quelques ppm.

Le modèle développé dans l'équipe pour représenter la pyrolyse et l'oxydation du 5-MFU a permis de calculer les fractions molaires des réactifs et des produits de la réaction. La comparaison avec les données expérimentales montre que le modèle représente assez bien l'évolution des fractions molaires des réactifs et des principaux produits de la réaction en fonction de la température, en pyrolyse et en oxydation.

Le modèle développé lors de cette étude reste encore à améliorer. Pour les réactions impliquant la fonction aldéhyde du réactif, les paramètres cinétiques utilisés sont calculés à partir des réactions analogues de l'acétaldéhyde alors que les énergies de liaison CO-H entre les deux molécules sont légèrement différentes.

Une autre voie d'amélioration consisterait à écrire les voies de formation et de consommation des produits non pris en compte actuellement comme certains aldéhydes et cétones.

### Comparaison de la décomposition des molécules modèles des goudrons issus de la lignine et de la cellulose

Dans les chapitres 3 à 5, nous avons pu voir les études sur la décomposition des goudrons modèles de la lignine, tels que l'anisole et le guaiacol, et de la cellulose tel que le 5-méthylfurfural.

Globalement, nous pouvons remarquer que la température de la décomposition de ces trois molécules dépend des énergies de liaisons dans chacune des structures. De cette manière, nous avons vu que, sous l'influence de la température, les molécules possédant dans leur structure une liaison fragile ont une tendance à se décomposer unimoléculairement par la rupture de cette liaison. Ceci était le cas de l'anisole et du guaiacol. Malgré la présence de la fonction aldéhyde, le 5-MFU n'a pas de liaison particulièrement faible et commence à se décomposer à des températures plus élevées que l'anisole et le guaiacol.

En présence d'oxygène, le 5-MFU se différencie des deux autres composés par la présence de réactions bimoléculaires avec l'oxygène qui amorcent de sa décomposition. Ces réactions d'amorçage ont tendance à accélérer la réactivité à cause de réactions en chaîne qui ensuite prennent place dans la décomposition du 5-MFU. Ceci est très bien visible sur le profil de la décomposition du 5-MFU qui commence à se décomposer environ 100K plus bas qu'en pyrolyse.

Concernant les goudrons secondaires en pyrolyse, la décomposition de l'anisole ainsi que du guaiacol conduit à la formation de quantités importantes de produits phénoliques, tels que le phénol et les crésols dans le cas de l'anisole, et le pyrocatechol ou les méthylcatechols dans le cas du guaiacol. Le 5-MFU, possédant une structure très différente que les deux autres composés modèles, conduit à la formation de goudrons secondaires avec des cycles à cinq atomes tels que le 2-méthylfurane et la 2-cyclopentèn-1,4-dione. Lors de la décomposition du 5-MFU, une place importante parmi les goudrons secondaires est occupée par le produit B (non identifié) de formule brute  $C_6H_6O_2$ .

**Tableau 22 Comparaison des quantités de naphtalène au maximum de formation pour les trois molécules étudiées.**

|                         | Anisole                                                   | Guaïacol                                  | 5-MFU                                        |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|
| <b><u>Pyrolyse</u></b>  | 560 ppm <sup>a</sup><br>(1150K, T <sub>max</sub> étudiée) | -                                         | 117 ppm<br>(1123K, T <sub>max</sub> étudiée) |
| <b><u>Oxydation</u></b> | 22 ppm<br>(950K)                                          | 2 ppm<br>(923K, T <sub>max</sub> étudiée) | -                                            |

a – la fraction molaire du naphtalène a été divisée par 2 pour se ramener à la même quantité de réactif que dans les autres séries expérimentales.

Concernant les goudrons tertiaires, en pyrolyse nous retrouvons des similitudes entre les produits de l'anisole et du 5-MFU. Les deux molécules à une température aux alentours de 1000K ont conduit à la formation de benzène, de naphtalène et d'acénaphthylène. Seul le guaïacol, en pyrolyse, n'a pas conduit à la formation de goudrons tertiaires.

Le Tableau 22 présente les quantités maximales de naphtalène obtenues avec les différents réactifs. Nous remarquons que ce composé est produit en quantité environ cinq fois plus importante à partir de l'anisole qu'à partir du 5-MFU.

En oxydation, dans le cas de l'anisole et du 5-MFU, les goudrons secondaires ainsi que les tertiaires sont consommés à haute température et une formation importante de CO<sub>2</sub> est observée. Pour le guaïacol, les études n'ont pas été faites au-delà de 950K, néanmoins, nous pouvons supposer que vers 1000K nous aurions vu la même tendance. La faible présence des goudrons tertiaires est visible sur l'exemple du naphtalène, qui est formé en faible quantité pour l'anisole et le guaïacol et qui n'est pas présent parmi les produits de l'oxydation du 5-MFU (Tableau 22).

# Conclusions et perspectives

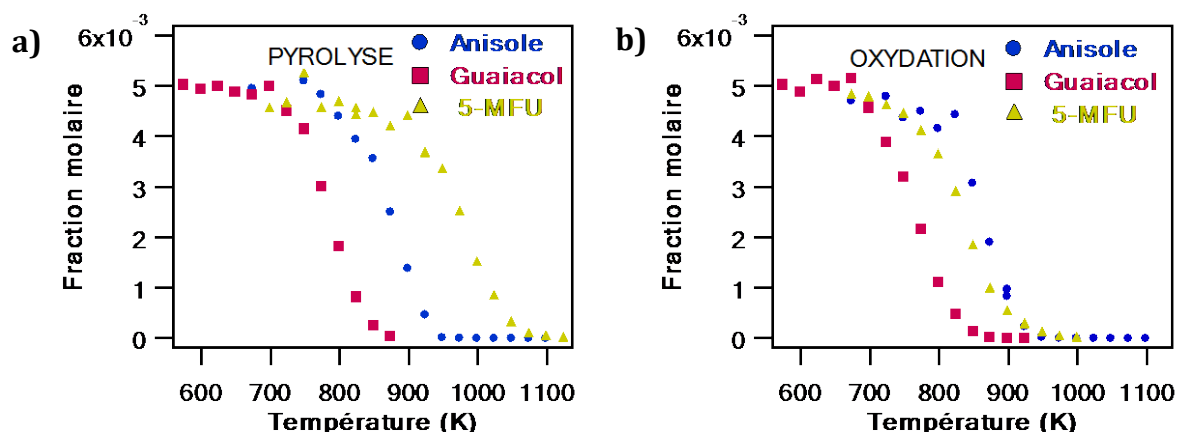
## 1. Conclusions générales

Le principal objectif de cette thèse était une étude détaillée de la décomposition thermique des molécules modèles représentant les goudrons issus de la biomasse. Nous avons pu voir dans l'introduction que les goudrons sont les composés limitant le fonctionnement optimal des procédés thermochimiques de valorisation de la biomasse tels que la pyrolyse ou la gazéification. Pour mieux comprendre l'évolution de ces espèces au sein des réacteurs industriels et pour pouvoir prédire leurs quantités à la sortie de ces réacteurs, une étude fondamentale à l'échelle du laboratoire a été nécessaire pour analyser leur formation, leur maturation et leur décomposition. Pour ceci, trois goudrons modèles ont été choisis pour étudier expérimentalement leur décomposition en réacteur parfaitement agité par jets gazeux. Pour chacune des molécules, les études ont été effectuées dans deux conditions opératoires en pyrolyse et en combustion.

Les molécules étudiées au cours de cette thèse étaient l'anisole et le guaiacol, représentant les goudrons primaires de la lignine. La troisième molécule était le 5-méthylfurfural représentant les goudrons primaires de la cellulose.

La pyrolyse a été effectuée sur une large gamme de températures jusqu'à une décomposition totale du réactif. Les plages de températures étaient les suivantes pour l'anisole, le guaiacol et le 5-MFU : 673-1173K, 523-898K et 673-1123K. Dans le cas de l'oxydation les plages étaient : 673-1098K, 573-923K, 673-998K. Pour l'anisole et le guaiacol, l'oxydation a été effectuée en condition stœchiométrique ( $\Phi=1$ ) et pour le 5-MFU en excès d'oxygène ( $\Phi=0,81$ ). Pour toutes les séries d'expériences, la pression a été maintenue à 800 Torr et le temps de passage était de 2 secondes.

Une fois les études expérimentales menées à bien, un modèle cinétique détaillé a été développé pour comprendre en détail les voies mécanistiques de la décomposition de ces trois molécules. De plus, le modèle détaillé étant plus robuste et extrapolable que les modèles globaux, il pourra servir pour simuler des réacteurs réels.



**Figure 116 : Comparaison de l'évolution de la conversion de l'anisole, du guaiacol et du 5-méthylfurfural : a) pyrolyse ; b) oxydation.**

Pour ces trois molécules, l'évolution de la conversion a été mesurée et la quantification des produits majeurs a été effectuée. La Figure 116, compare les profils expérimentaux des trois goudrons modèles.

En pyrolyse comme en oxydation, la guaiacol se décompose plus rapidement que l'anisole. Nous avons pu voir également que l'apport d'oxygène ne change pas significativement la réactivité pour ces deux composés. En plus de l'oxydation des produits en  $\text{CO}_2$ , le seul effet remarquable est observé dans le cas du guaiacol où la combustion a augmenté fortement le nombre de produits formés. Nous avons montré que l'anisole et le guaiacol se décomposent par la rupture de liaison la plus fragile, c'est-à-dire  $\text{O}-\text{CH}_3$ .

Concernant les produits majeurs formés en pyrolyse et en oxydation, l'anisole et le guaiacol conduisent à la formation d'un grand nombre de produits légers en  $\text{C}_0-\text{C}_6$ . Les produits légers majeurs sont le monoxyde de carbone, le méthane, l'hydrogène, l'éthane et le dioxyde de carbone dans le cas de l'oxydation. Les produits lourds majeurs, des goudrons secondaires, sont les produits phénoliques ainsi que les benzaldéhydes pour les deux molécules étudiées. Dans le cas de l'anisole, les produits formés possèdent dans leur structure un atome d'oxygène, comme par exemple le phénol, les crésols, le benzaldéhyde, et ceux provenant du guaiacol possèdent deux atomes d'oxygène, comme par exemple les pyrocatechols, les méthylcatechols ou le 2-hydrobenzaldéhyde. Nous pouvons remarquer que la nature des goudrons secondaires majeurs est fortement liée à la structure du réactif.

Les goudrons tertiaires, précurseurs de suies, sont le benzène, le naphtalène et les HAP. Néanmoins, pour être formés, la présence des radicaux  $\text{C}_5\text{H}_5$  (précurseurs des molécules à cycles polyaromatiques) ainsi qu'une haute température de réaction (aux alentours de 1000K) sont nécessaires.

La molécule modèle des goudrons de cellulose, le 5-méthylfurfural, a un comportement différent des molécules précédentes. Dans le cas de la pyrolyse, il est à noter que le 5-MFU commence à se décomposer à plus haute température par rapport aux deux autres composés. Ceci est lié aux énergies des liaisons dans la molécule de 5-MFU qui sont particulièrement solides et difficiles à casser.

A titre d'exemple, la liaison la plus fragile dans le guaiacol a une énergie de dissociation de 58,1kcal/mol et celle du 5-MFU de 85kcal/mol. L'écart de 26,9 kcal/mol explique que le 5-MFU commence à se décomposer 150K plus haut que le guaiacol.

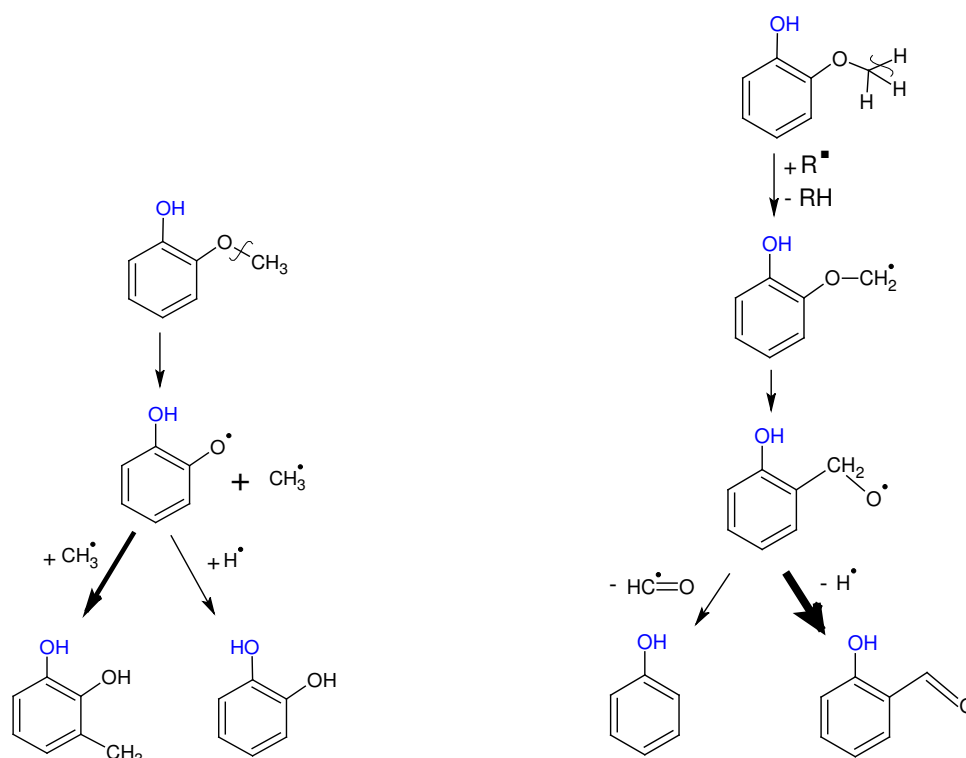
Dans le cas de l'oxydation, il est important de noter que la seule molécule sur laquelle l'oxygène a eu un effet important est le 5-MFU. Ceci est bien visible sur la Figure 116 où le profil de conversion du 5-MFU est déplacé vers les plus basses températures en oxydation par rapport à la pyrolyse. Il faut néanmoins savoir que la combustion du 5-MFU a été étudiée en excès d'oxygène et celle de l'anisole et du guaiacol dans les conditions stœchiométriques. Les produits légers majeurs sont les mêmes que ceux obtenus avec les deux méthoxyphénols.

Les produits lourds en pyrolyse, considérés comme les goudrons secondaires, sont le 2-méthylfurane, le produit B, le toluène, l'éthylbenzène et le styrène. Néanmoins les quantités des trois derniers composés sont inférieures à 100ppm. Des goudrons tertiaires tels que le naphthalène, le phénanthrène, l'anthracène ou le benzène ont été également identifiés à haute température, néanmoins ils apparaissent en quantité importante à des températures supérieures à 1100K. Concernant l'oxydation, les goudrons secondaires sont présents en quantités mineures et les goudrons tertiaires n'ont pas été identifiés, sauf des traces de benzène.

L'analyse des résultats expérimentaux a été également enrichie par le développement de modèles cinétiques pour les molécules étudiées. Globalement, les trois modèles permettent de simuler correctement la réactivité des molécules étudiées dans le cas de la pyrolyse et de l'oxydation. De plus, pour les deux conditions, les principaux produits majeurs ont pu être simulés correctement.

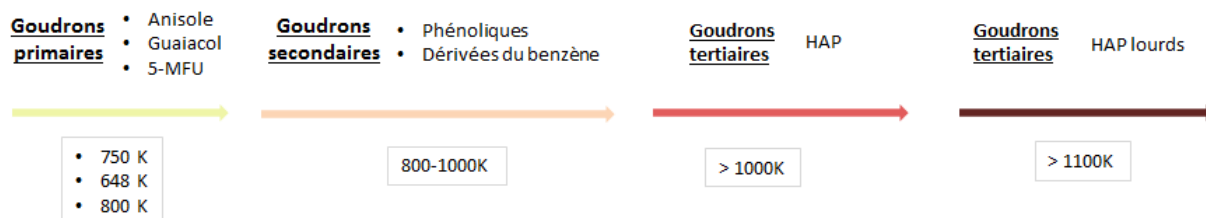
Le schéma simplifié indiquant les principales voies réactionnelles de l'anisole et du guaiacol est présenté sur la Figure 117. Dans le cas de l'anisole et du guaiacol, les molécules réagissent majoritairement par la rupture de la liaison O-CH<sub>3</sub>, ce qui conduit à la formation du radical phénoxy (ou hydroxyphénoxy pour le guaiacol). Ce dernier réagit ensuite avec un atome d'hydrogène et conduit à la formation du phénol (ou du pyrocatechol pour le guaiacol). Le radical phénoxy peut aussi réagir avec un radical méthyle, très abondant dans le milieu réactionnel, ce qui conduit à la formation des crésols (ou des méthylcatéchols dans le cas du guaiacol).

La Figure 117 nous montre également les similitudes dans la formation de l'hydroxybenzaldéhyde et du 2-hydroxybenzaldéhyde, goudrons secondaires importants de la lignine.



**Figure 117 : Diagrammes de flux simplifiés montrant les similitudes dans la décomposition de l'anisole et du guaiacol (molécule avec le groupement OH en bleu) après la rupture de la liaison O-CH<sub>3</sub> et φOCH<sub>2</sub>-H.**

Concernant le modèle du 5-MFU, les voies réactionnelles sont bien différentes de celles de l'anisole ou du guaiacol car les principales réactions (réactions de métathèses) se font sur les groupements méthyle et aldéhyde du réactif. Ensuite, les intermédiaires provenant de ces réactions de métathèse réagissent par ouverture du cycle furanique et forment les petites molécules en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>.



**Figure 118 : Maturation des goudrons en pyrolyse d'après l'étude de trois goudrons modèles issus de la biomasse.**

La Figure 118, présente les plages de maturation de différentes familles de goudrons issus de la biomasse d'après l'étude des trois molécules modèles. Pour résumer, les trois goudrons primaires commencent à être dégradés entre 650K et 800 K. Les goudrons secondaires, formés au cours de leurs décompositions, commencent à être dégradés dans la plage de températures entre 800K et 1000K. Ceci est vrai pour les composés phénoliques ainsi que pour les dérivés du benzène. Ensuite, à une température supérieure à 1000 K, nous avons formation de goudrons polyaromatiques comme le naphtalène et au-dessus de 1100K formation de molécules de HAP lourds comme l'acénaphthylène, le phénanthrène ou l'anthracène. Il est intéressant de constater que les résultats obtenus dans nos études sont en accord avec la classification des goudrons d'Elliott, 1988 et de Evans et Milne, 1997.

Globalement, les études menées au cours de cette thèse nous ont permis de comprendre quels sont et en quelle quantité sont produits les principaux goudrons formés au cours de la décomposition des goudrons modèles de la lignine et de la cellulose. Nous avons aussi rencontré des problèmes avec la condensation des produits phénoliques ainsi qu'avec la polymérisation du 5-méthylfurfural et nous sommes conscients qu'à l'échelle industrielle la présence des goudrons peut provoquer des problèmes beaucoup plus graves. Le développement des modèles cinétiques est donc indispensable pour choisir les meilleures conditions opératoires permettant de minimiser la quantité des goudrons dans les procédés.

## 2. Perspectives

Pour mieux comprendre la formation et la maturation des goudrons, les études doivent certainement être étendues sur d'autres goudrons modèles ainsi que sur les goudrons réels. Les molécules modèles qui semblent être intéressantes à étudier sont les composés phénoliques qui mènent à la formation du radical  $C_5H_5$ , le plus important précurseur des HAP et des suies. Idéalement, le phénol devrait être étudié dans un système qui pourrait nous permettre de comprendre et d'analyser la formation du radical  $C_5H_5$  à partir du radical phénoxy et aussi les étapes de formation du naphtalène à partir du  $C_5H_5$ . Pour faire ceci, il faudrait peut-être envisager un couplage du réacteur parfaitement agité par jets gazeux avec les appareils d'analyse permettant de détecter les radicaux comme par exemple le SVUV-PIMS/MB(TOF-MS) (en anglais Synchrotron Vacuum Ultraviolet Photoionization couplé avec Molecular Beam Time of Flight Mass Spectrometry) ou la CRDS (en anglais Cavity Ring-Down Spectroscopy).

Par ailleurs, pour les futures études des composés phénoliques dans le pilote expérimental construit au cours de cette thèse, il faudrait prévoir quelques améliorations pour améliorer les résultats. Il faudrait minimiser la longueur de la ligne de transfert entre le réacteur et les appareils d'analyse des composés lourds. Idéalement, le pilote expérimental devrait permettre de faire un couplage RPA-GC en connectant directement la sortie du réacteur avec la boucle d'échantillonnage des chromatographes. De cette manière, on éviterait la condensation des produits aux niveaux des points froids.

Les modèles cinétiques peuvent aussi être perfectionnés. Il serait intéressant de confirmer les estimations des constantes de vitesse par des calculs théoriques dans le but d'affiner les voies de décomposition des molécules étudiées. Ceci est particulièrement important pour le modèle du 5-méthylfurfural où les analyses expérimentales ont permis de détecter un produit B (majeur en pyrolyse à basse température) dont la structure n'existe pas dans la base de donnée de spectrométrie de masse. Pour le modèle de l'anisole, il serait intéressant d'étudier les nouvelles réactions formant le benzène à haute température ainsi que d'ajouter les voies de formation du dibenzofurane, peu connues actuellement. Concernant le modèle du guaiacol, il serait intéressant d'intégrer dans le modèle les voies conduisant à la formation des produits tels que le méthanol ou l'acétaldéhyde. Il est également très important d'améliorer et de confirmer, idéalement par un calcul théorique, les voies de réaction et les constantes de vitesses de décomposition des radicaux issus du guaiacol ( $\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}$ ) ainsi ceux provenant de la décomposition des méthylcatéchols ( $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_6\text{H}_3\text{OHCH}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{OHCH}_3$ ).

Il est à noter également que cette thèse a fait partie du projet multidisciplinaire GAMECO, financé en partie par l'Agence Nationale de la Recherche, ayant pour objectif l'optimisation d'un procédé de gazéification de la biomasse par une approche multi-échelle. Ce projet reposait sur l'étude de cinq tâches dont celle concernée par la présence de goudrons en sortie du réacteur à lit fluidisé contrôlée par les réactions chimiques dans ce gazogène. L'objectif de ces travaux était de réaliser des études sur les goudrons à l'échelle du laboratoire (l'expérimentation et la modélisation de la décomposition de goudrons modèles) puis de faire des campagnes d'essais sur les goudrons réels dans un pilote de gazéification.

Il est donc important à moyen terme, d'utiliser les modèles cinétiques développés au cours de cette thèse pour ensuite faire des simulations du réacteur à lit fluidisé. Il faut néanmoins savoir que les modèles cinétiques comptent des milliers de réactions et de composés. Pour les coupler à des modèles de mécanique des fluides, il va falloir tout d'abord prévoir des simplifications pour réduire le nombre de réactions et d'espèces. Le modèle cinétique simplifié pourra finalement être utilisé dans les simulations des gazogènes. A long terme, après avoir étudié la formation, la maturation et la décomposition des goudrons réels, il faudra étendre le modèle cinétique pour pouvoir simuler la décomposition des goudrons réels dans tous les types de gazogènes.

## Annexes

|                                                                                                                                                                         |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Annexe 1 Méthodes permettant la quantification des produits de la réaction : la méthode d'étalonnage interne et la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif ..... | 177 |
| Annexe 2 Etalonnage des composés légers et des phénoliques .....                                                                                                        | 180 |
| Annexe 3 Conception du modèle cinétique .....                                                                                                                           | 182 |
| Annexe 4 Rappel de cinétique chimique : types de réactions élémentaires se produisant en phase gazeuse.....                                                             | 185 |
| Annexe 5 Résultats des simulations sur les données issues de la littérature : oxydation de l'anisole.....                                                               | 190 |
| Annexe 6 Réactions impliquées dans le sous-mécanisme du guaiacol.....                                                                                                   | 191 |
| Annexe 7 Nouveaux composés inclus dans le mécanisme du guaiacol .....                                                                                                   | 198 |
| Annexe 8 Propriétés thermodynamiques pour les espèces ajoutées dans le mécanisme du guaiacol.....                                                                       | 199 |
| Annexe 9 Estimation des énergies de liaison pour les principaux produits de la décomposition du guaiacol .....                                                          | 200 |
| Annexe 10 Réactions impliquées dans le sous-mécanisme du 5-méthylfurfural .....                                                                                         | 201 |
| Annexe 11 Résultats de l'étude de la pyrolyse de l'anisole .....                                                                                                        | 206 |
| Annexe 12 Résultats de l'étude de l'oxydation de l'anisole.....                                                                                                         | 209 |
| Annexe 13 Résultats de l'étude de la pyrolyse du guaiacol.....                                                                                                          | 213 |
| Annexe 14 Résultats de l'étude de l'oxydation du guaiacol .....                                                                                                         | 216 |
| Annexe 15 Résultats de l'étude de la pyrolyse du 5-méthylfurfural.....                                                                                                  | 220 |
| Annexe 16 Résultats de l'étude de l'oxydation du 5-méthylfurfural .....                                                                                                 | 224 |



## **Annexe 1 Méthodes permettant la quantification des produits de la réaction : la méthode d'étalonnage interne et la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif**

### Méthode d'étalonnage interne

Cette méthode consiste à calculer la fraction molaire d'un composé  $i$  grâce à l'étalon interne présent dans le mélange des produits de fraction molaire inconnue.

Nous savons que l'aire du pic obtenu sur un chromatogramme est directement proportionnelle à la masse de composé détecté.

Ceci peut s'exprimer par les équations suivantes :

$$m_i = k_{i,m} \times A_i \quad (\text{pour un composé } i) \quad (\text{A.1})$$

$$m_e = k_{e,m} \times A_e \quad (\text{pour un étalon interne}) \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{m_i}{m_e} = \frac{k_{i,m}}{k_{e,m}} \times \frac{A_i}{A_e} \quad (\text{rapport des équations (A.1) et (A.2)}) \quad (\text{A.3})$$

$A_i$  – aire du pic correspondant à un composé  $i$

$A_e$  – aire du pic correspondant à l'étalon interne

$k_{i,m}$  – facteur de proportionnalité du composé  $i$  (masse en fonction de l'aire)

$k_{e,m}$  – facteur de proportionnalité de l'étalon interne (masse en fonction de l'aire)

$m_i$  – masse du composé  $i$

$m_e$  – masse de l'étalon interne

En connaissant le rapport  $\frac{k_{i,m}}{k_{e,m}}$  et la masse d'étalon interne ( $m_e$ ), il est possible de déterminer la masse du composé  $i$  ( $m_i$ ) et ensuite remonter à la fraction molaire de ce composé.

Le calcul des rapports  $\frac{k_{i,m}}{k_{e,m}}$  est possible pour certains composés dont nous disposons au laboratoire. Pour les autres composés, les rapports peuvent être déterminés grâce à la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif (Tranchant et al., 1982).

### Méthode du nombre d'atomes de carbone effectif

La réponse d'un FID est proportionnel au nombre d'atomes de carbones effectif. Ceci peut se traduire par les équations suivantes :

$$A_i = \frac{1}{k_{i,n}} \times n_i \quad (\text{pour un composé } i) \quad (\text{A.4})$$

$$A_e = \frac{1}{k_{e,n}} \times n_e \quad (\text{pour un étalon interne}) \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{n_i}{n_e} = \frac{k_{i,n}}{k_{e,n}} \times \frac{A_i}{A_e} \quad (\text{rapport des équations (A.4) et (A.5)}) \quad (\text{A.6})$$

$k_{i,n}$  – facteur de proportionnalité du composé  $i$  (mole en fonction de l'aire)

$k_{e,n}$  – facteur de proportionnalité de l'étalon interne (mole en fonction de l'aire)

$n_i$  – nombre de mole du composé  $i$

$n_e$  – nombre de mole de l'étalon interne

En utilisant la définition de la masse molaire ( $M=m/n$ ) nous pouvons exprimer  $\frac{n_i}{n_e}$  avec l'équation suivante :

$$\frac{n_i}{n_e} = \frac{m_i}{M_i} \times \frac{M_e}{m_e} \quad (\text{A.7})$$

Ensuite en combinant les équations (A.3), (A.6) et (A.7) nous arrivons à l'équation (A.8):

$$\frac{k_{i,m}}{k_{e,m}} = \frac{k_{i,n}}{k_{e,n}} \times \frac{M_i}{M_e} \quad (\text{A.8})$$

d'où après l'injection de l'équation (A.3) et (A.7) dans l'équation (A.8) nous avons l'équation (A.9) donnant l'accès à la masse d'un composé  $i$  :

$$m_i = m_e \times \frac{k_{i,n}}{k_{e,n}} \times \frac{M_i}{M_e} \times \frac{A_i}{A_e} \quad (\text{A.9})$$

Les rapports  $\frac{k_{i,n}}{k_{e,n}}$  étant proportionnels au nombre « d'atomes de carbone effectif », ils peuvent être déterminés théoriquement avec la contribution au nombre d'atomes de carbone effectif (Tableau A.1).

**Tableau A.1 Contribution au nombre d'atomes de carbone effectif d'une molécule organique (Tranchant et al., 1982).**

| ATOME | TYPE                      | CONTRIBUTION à ECN                    |
|-------|---------------------------|---------------------------------------|
| C     | Aliphatique               | 1,0                                   |
| C     | Aromatique                | 1,0                                   |
| C     | Oléfinique                | 0,95                                  |
| C     | Acétylénique              | 1,3                                   |
| C     | Carbonyle (C=O)           | 0,0                                   |
| C     | Nitrile                   | 0,3                                   |
| O     | Ether                     | -1                                    |
| O     | Alcool primaire           | -0,6                                  |
| O     | Alcool secondaire         | -0,75                                 |
| O     | Alcool tertiaire ou Ester | -0,25                                 |
| N     | Amine                     | Comme pour O dans les cas des alcools |

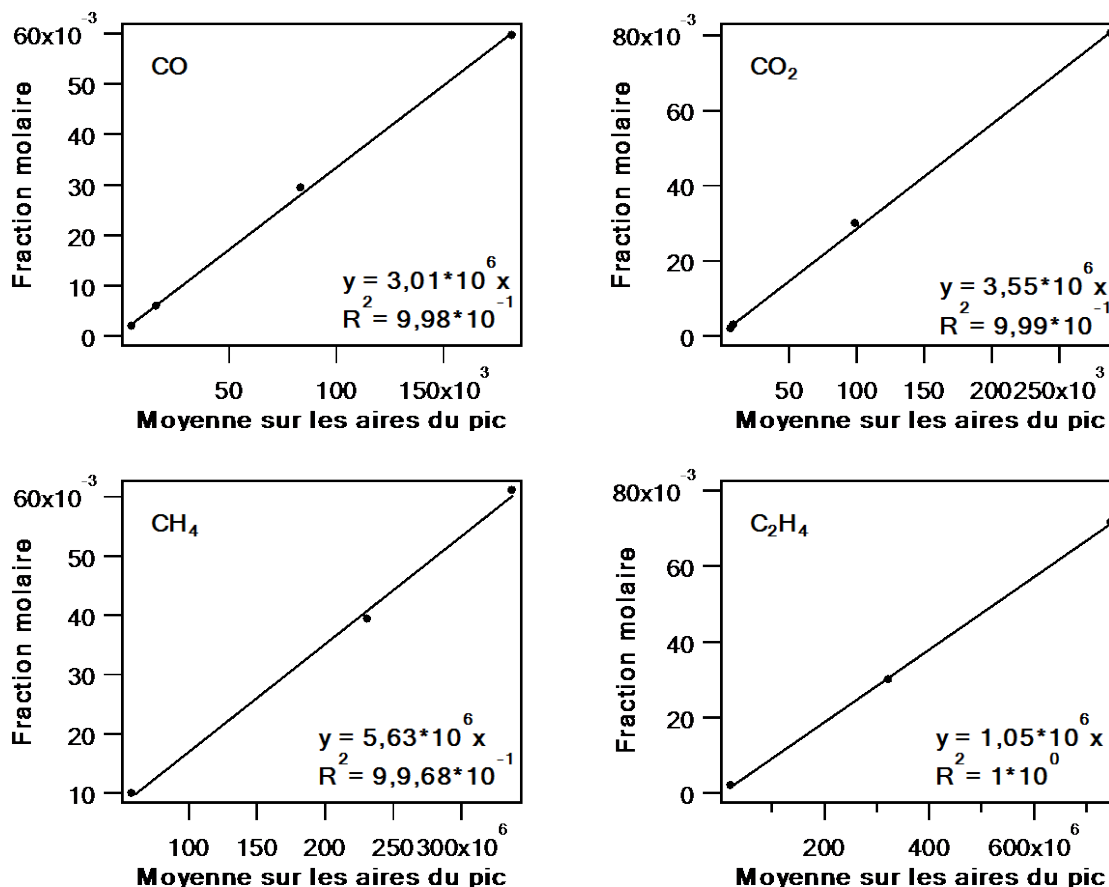
Dans le cadre de ce travail, les facteurs de proportionnalité du composé  $i$  ( $k_{i,n}$ ) qui ont été déterminés expérimentalement sont présentés dans le Tableau A.2. Nous remarquons que dans le cas du toluène et du benzène, les facteurs ( $k_{i,n}$ ) trouvés expérimentalement correspondent parfaitement à l'estimation théorique. Pour le phénol et l'anisole nous avons une petite différence qui peut être due à la difficulté d'estimation de la réponse des atomes d'oxygène présents dans ces deux composés.

**Tableau A.2 Comparaison entre les facteurs de proportionnalité du composé  $i$  déterminé expérimentalement et théoriquement.**

| Nom du composé | $k_{i,n}$<br>(déterminé expérimentalement) | $k_{i,n}$<br>(déterminé théoriquement)<br>(Tranchant et al., 1982) |
|----------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Toluène        | 7,02                                       | 7                                                                  |
| Benzène        | 6,04                                       | 6                                                                  |
| Phénol         | 5,88                                       | 5,4                                                                |
| Anisole        | 6,70                                       | 6                                                                  |

## Annexe 2 Etalonnage des composés légers et des phénoliques

L'étalonnage des composés légers a été effectué à l'aide de différentes bouteilles étalon, contenant des mélanges de gaz à titre connu, pour ensuite tracer les droites d'étalonnage. Sur la Figure A.1. , nous avons représenté quatre droites d'étalonnage qui ont été tracées pour étalonner le chromatographe Shimadzu GC-2014.



**Figure A.1. : Exemples de droites d'étalonnage pour la quantification des produits légers sur Shimadzu GC-2014.**

L'étalonnage des composées phénoliques a été effectué en préparant plusieurs mélanges liquides avec les composés phénoliques dissous dans un solvant organique. Puis ces solutions ont été injectées soit par seringue par le passeur automatique soit dans le réacteur parfaitement agité via le système d'injection/vaporisation pour étalonner l'analyse en continu.

Pour les études sur l'anisole, le mélange contenait : l'ortho-, le para-crésol, le phénol, le benzène et de l'anisole dissous dans du toluène.

Pour les études sur le guaiacol, le mélange a été préparé avec : les 3- et 4-méthylcrésols, le pyrocatechol et le guaiacol. Plusieurs types de solvants ont été testés enfin d'assurer une bonne solubilité du pyrocatechol. Le solvant qui a été finalement choisi était l'isopropanol.

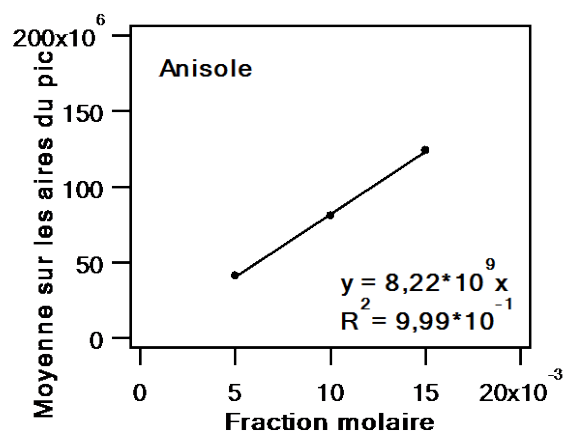
Une fois le mélange préparé, la solution a été mise dans le réservoir d'alimentation, évaporée dans la CEM et puis injectée dans le réacteur parfaitement agité pour ensuite être analysée par la chromatographie gazeuse. La température du réacteur était choisie assez basse (523K) pour ne pas avoir de décomposition des constituants du mélange.

De cette manière, plusieurs points ont été effectués à concentrations variables et les droites d'étalonnage ont été tracées. Les coefficients d'étalonnage établis de cette manière ont permis de réévaluer les quantités de toutes les espèces phénoliques et de corriger le bilan en atome de carbone.

**Tableau A.3 Coefficients d'étalonnage déterminés expérimentalement pour des espèces phénoliques.**

| Nom du composé   | Coefficient d'étalonnage |
|------------------|--------------------------|
| Phénol           | 2.29E+10                 |
| o-Crésol         | 2.15E+10                 |
| p-Crésol         | 2.80E+10                 |
| Pyrocatechol     | 2.23E+10                 |
| 3-Méthylcatéchol | 2.14E+10                 |
| 4-Méthylcatéchol | 2.73E+10                 |

L'étalonnage décrit précédemment a été également employé pour calibrer toutes les molécules modèles étudiées au cours de ce travail (exemple sur la Figure A.2. ) pour ensuite évaluer les quantités d'autres espèces formées grâce à la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif. La seule différence était que, dans le cas des molécules modèles, nous avons travaillé avec les solutions pures qui ensuite servaient pour faire les expériences de pyrolyse ou d'oxydation.



**Figure A.2. : Exemple de droite d'étalonnage pour l'anisole.**

## Annexe 3 Conception du modèle cinétique

La conception du mécanisme cinétique consiste principalement à définir les réactions clés ayant lieu au cours de la transformation chimique. Ensuite, pour chacune de réaction, il faut déterminer les paramètres cinétiques. Il est également indispensable d'introduire les grandeurs thermodynamiques pour tous les composés qui apparaissent dans les réactions écrites.

| Ecriture de la réaction au format Chemkin                    | Spécification des paramètres cinétiques                                    | Remarques                                                   |
|--------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| C6H5O# + R4CH3 = anisole<br>C6H5#OCH2 + R1H = anisole        | <div>5.0E12<br/>1.0E14</div> <div>0.0<br/>0.0</div> <div>0.0<br/>0.0</div> | !estimated (analogie et C6H5)!<br>!estimated R+H Allara1980 |
| !*Bimolecular initiation<br>anisole + O2 = C6H5#OCH2 + R3OOH | <div>2.1E13</div> <div>0.0</div> <div>47.9E3</div>                         | !estimated (analogie et C6H5)!                              |
|                                                              | <div>↑</div> <div>↑</div> <div>↑</div>                                     |                                                             |
|                                                              | A n Ea                                                                     |                                                             |

**Figure A.3. : Ecriture des réactions au format Chemkin avec les données cinétiques correspondantes - extrait du fichier du mécanisme de l'anisole.**

Les données cinétiques nécessaires dans le mécanisme sont les coefficients A, n et E<sub>a</sub> (Figure A.3. ). Ces coefficients permettent de représenter la variation de la constante de vitesse de la réaction (k) avec la température. Grâce à ces coefficients, la constante de vitesse de la réaction peut être calculée selon la loi d'Arrhenius modifiée :

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

avec A – facteur préexponentiel ou facteur de fréquence (dans les mêmes unités que k)

E<sub>a</sub> – énergie d'activation (J. mol<sup>-1</sup> ou kcal.mol<sup>-1</sup>)

R – constante universelle des gaz parfaits

n – coefficient de la température de la réaction

Une fois la constante de vitesse connue, la vitesse de la réaction peut être évaluée.

Pour avoir plus d'informations sur la cinétique chimique des réactions, il est conseillé de consulter les ouvrages dédiés à cette thématique comme par exemple le livre « Cinétique et catalyse » de (Schacchi et al., 1996).

Les données thermodynamiques sont incluses dans le mécanisme sous forme de 14 coefficients (7 pour la basse température et 7 pour la haute température). Ces paramètres correspondent aux coefficients du polynôme NASA pour définir la capacité calorifique à pression constante (C<sub>pj</sub><sup>o</sup>), l'enthalpie standard de formation apparente (Δ<sub>fa</sub>H<sub>j</sub><sup>o</sup>) et l'entropie standard (S<sub>j</sub><sup>o</sup>).

La représentation NASA utilisée dans le logiciel CHEMKIN pour  $C_{pj}$  est un polynôme de degré 4 en température. Pour calculer la capacité calorifique le polynôme NASA s'exprime selon l'équation :

$$\frac{c_{pj}^\circ(T)}{R} = a_{1j} + a_{2j}T + a_{3j}T^2 + a_{4j}T^3 + a_{5j}T^4 \quad (\text{A.10})$$

Ensuite, à partir de l'équation (A.10) on déduit les expressions de l'enthalpie standard de formation apparente ( $\Delta_{fa}H_j^\circ$ ) et l'entropie standard ( $S_j^\circ$ ) que l'on présente sous la forme suivante :

$$\frac{\Delta_{fa}H_j^\circ(T)}{RT} = a_{1j} + a_{2j}\frac{T}{2} + a_{3j}\frac{T^2}{3} + a_{4j}\frac{T^3}{4} + a_{5j}\frac{T^4}{5} + \frac{a_{6j}}{T} \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{S_j^\circ(T)}{RT} = a_{1j}\ln T + a_{2j}T + a_{3j}\frac{T^2}{2} + a_{4j}\frac{T^3}{3} + a_{5j}\frac{T^4}{4} + a_{7j} \quad (\text{A.12})$$

Les coefficients  $a_{1j}, a_{2j}, \dots, a_{7j}$  présentés ci-dessus ont été évalués par le logiciel THERGAS (Muller et al., 1995) et ensuite ont été mis dans le fichier mécanisme pour chaque composé (Figure A.4. ).

| Paramètres thermodynamiques de haute température |                        |                        |                        |                       |                        | Paramètres thermodynamiques de basse température |         |         |  |   |
|--------------------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------------------------------|---------|---------|--|---|
| anisole                                          | 0C                     | 7H                     | 8O                     | 1                     | G                      | 0300.00                                          | 5000.00 | 1000.00 |  | 1 |
|                                                  | <u>0.70653367E+01</u>  | <u>0.40137362E-01</u>  | <u>-0.15948017E-04</u> | <u>0.28403546E-08</u> | <u>-0.18907613E-12</u> |                                                  |         |         |  | 2 |
|                                                  | <u>-0.13118277E+05</u> | <u>-0.98643112E+01</u> | <u>-0.58494267E+01</u> | <u>0.79079218E-01</u> | <u>-0.52401600E-04</u> |                                                  |         |         |  | 3 |
|                                                  | <u>0.12106050E-07</u>  | <u>0.92676333E-12</u>  | <u>-0.10062839E+05</u> | <u>0.55265121E+02</u> |                        |                                                  |         |         |  | 4 |
| C6H5#OCH2                                        | 0C                     | 7H                     | 7O                     | 1                     | G                      | 0300.00                                          | 5000.00 | 1000.00 |  | 1 |
|                                                  | 0.10423429E+02         | 0.30678995E-01         | -0.10676530E-04        | 0.17271368E-08        | -0.10722079E-12        |                                                  |         |         |  | 2 |
|                                                  | 0.86203691E+04         | -0.25813568E+02        | -0.65495462E+01        | 0.86909175E-01        | -0.77541947E-04        |                                                  |         |         |  | 3 |
|                                                  | 0.35875342E-07         | -0.66683451E-11        | 0.12541898E+05         | 0.58891670E+02        |                        |                                                  |         |         |  | 4 |
| bicycle                                          | H                      | 5C                     | 6O                     | 1                     | Og                     | 300.00                                           | 5000.00 | 1000.00 |  | 1 |
|                                                  | 1.34330541E+01         | 1.95454051E-02         | -7.67763385E-06        | 1.37966440E-09        | -9.31263090E-14        |                                                  |         |         |  | 2 |
|                                                  | 2.26264376E+04         | -4.62432675E+01        | -5.50271105E+00        | 7.95797700E-02        | -7.97489967E-05        |                                                  |         |         |  | 3 |
|                                                  | 3.94054294E-08         | -7.19062542E-12        | 2.74673257E+04         | 4.96432974E+01        |                        |                                                  |         |         |  | 4 |

**Figure A.4. Données thermodynamiques : coefficients  $a_{1j}, a_{2j}, \dots, a_{7j}$  pour la haute température (soulignés en bleu) et pour la basse température (soulignés en rouge) - extrait du fichier mécanisme de l'anisole.**

Une fois les données thermodynamiques écrites dans le mécanisme, le calcul de l'enthalpie libre standard de formation apparente (l'équation (A.13)) peut être effectué pour ensuite calculer les constantes d'équilibres de la réaction ( $K_j^\circ(T)$ )

$$\frac{\Delta_{fa}G_j^\circ(T)}{RT} = \frac{\Delta_{fa}H_j^\circ(T)}{RT} - \frac{S_j^\circ(T)}{R} \quad (\text{A.13})$$

Pour avoir plus d'informations sur la thermodynamique chimique, il est conseillé de consulter les ouvrages dédiés à cette thématique comme par exemple le livre « Réactions thermiques en phase gazeuse » de Côme, 1999.

Après avoir préparé le fichier mécanisme, les simulations sont faites grâce au logiciel CHEMKIN. Pour avoir plus d'informations sur le fonctionnement de CHEMKIN, les manuels d'utilisation sont disponibles dans la littérature. Il est recommandé de consulter par exemple «CHEMKIN-II: A FORTRAN chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics » de Kee et al., 1996.

## Annexe 4 Rappel de cinétique chimique : types de réactions élémentaires se produisant en phase gazeuse

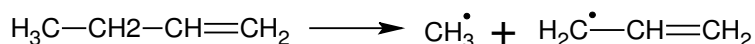
Nous avons vu dans l'annexe précédente que le modèle cinétique est essentiellement basé sur l'écriture des réactions chimiques pour une bonne représentation des résultats expérimentaux. Cette annexe est dédiée aux différents types de réactions pouvant être identifiés au cours de la pyrolyse et de l'oxydation des composés organiques.

Il existe deux familles de réactions élémentaires, les réactions mettant en jeu des molécules et les réactions élémentaires impliquant des radicaux libres (Battin-Leclerc, 2009 ; Schacchi et al., 1996). Voici quelques rappels empruntés à Battin-Leclerc, 2009.

### Réactions élémentaires mettant en jeu des molécules

#### 1. Amorçages unimoléculaires

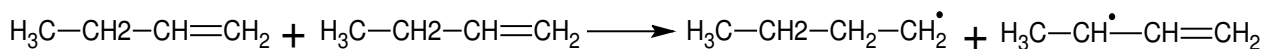
Ces réactions sont possibles pour tous les types de composés organiques et consistent en la coupure homolytique d'une liaison (C-C), (C-H), (C-O), (O-O) ou (O-H) dans une molécule. A cause de la forte énergie d'activation (environ 71-95kcal/mol), ces réactions sont importantes à température élevée (au-dessus de 1000K) ou pour initier la formation des radicaux dans le cas de la pyrolyse.



Ex : Réaction d'amorçage unimoléculaire du 1-butène

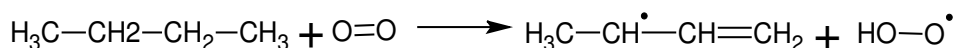
#### 2. Amorçage bimoléculaire

Ils existent deux types d'amorçage biomoléculaires. Le premier type est une réaction entre deux molécules organiques qui après avoir transféré un atome d'hydrogène forment comme produit de la réaction deux radicaux.



Ex : Réaction d'amorçage bimoléculaire entre deux molécules de 1-butène

Le deuxième type est une réaction entre une molécule organique et une molécule d'oxygène. Dans le cas de cette réaction, le transfert d'hydrogène a lieu de la molécule initiale vers l'oxygène moléculaire pour former le radical HO<sub>2</sub>. Les énergies d'activation pour ces réactions sont de l'ordre de 38-57kcal/mol ce qui implique que ce type de réactions est prépondérant pour la création des premiers radicaux lors de l'oxydation des composés organiques à basse température.

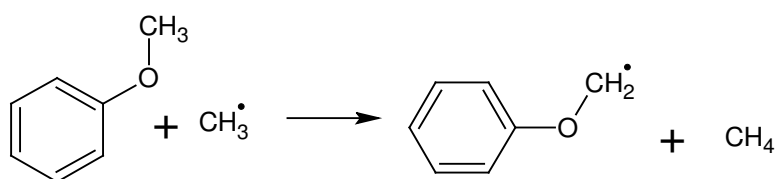


Ex : Amorçage bimoléculaire avec une molécule d'oxygène

### 3. Métathèses

Les métathèses sont les réactions qui consistent en l'arrachage d'un atome d'hydrogène par un radical ou un atome. Les métathèses sont aussi les réactions importantes pour amorcer la décomposition de certains produits organiques.

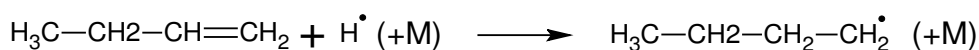
Pour les températures supérieures à 650K, les principaux radicaux impliqués dans les métathèses sont les radicaux qui ne peuvent pas se décomposer par  $\beta$ -scission. Ce sont par exemple : H, O, OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, RO<sub>2</sub>, RO.



Ex : Métathèse sur l'anisole par un radical méthyle

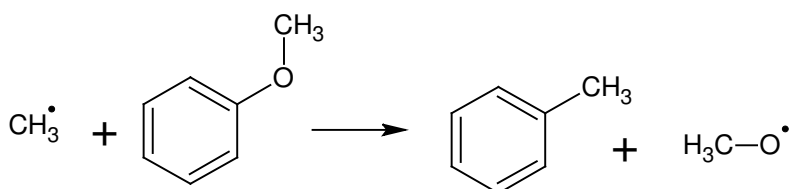
### 4. Additions

Les additions concernant seulement les hydrocarbures insaturés, alcènes, diènes ou pour les composés aromatiques. Elles consistent en l'insertion d'un radical sur la liaison double ou triple ou bien sur le cycle aromatique. Les principales espèces impliquées dans les additions sont des atomes ou des radicaux tels que : O, H, OH, HO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>.



Ex : Réaction d'addition sur le 1-butène

Dans le cas des cycles aromatiques, nous pouvons avoir des réactions d'ipso-addition ou l'addition d'un radical conduit à l'éjection d'un autre radical. Ceci est montré sur l'exemple ci-dessous, où le toluène est formé par une ipso-addition du radical méthyle sur l'anisole.



Ex : Ipso-addition d'un radical méthyle sur l'anisole

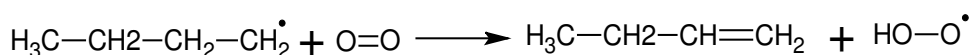
Les énergies d'activation sont faibles pour les réactions de métathèses et les réactions d'addition. Une fois la concentration en radicaux libres suffisante, ces réactions représentent les voies principales de consommation des réactifs moléculaires.

## Réactions élémentaires mettant en jeu les radicaux libres

### 1. Oxydations

Ce type de réactions consiste en une élimination concertée du radical HO<sub>2</sub> pour former un alcène conjugué. Ces réactions ne s'appliquent qu'aux radicaux pour lesquels l'arrachage d'un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone adjacent à celui portant le centre radicalaire est possible.

Les énergies d'activation pour ces réactions varient de 5 kcal/mol pour les composés saturés à 14 kcal/mol pour les composés insaturés.

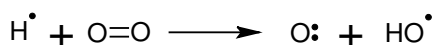


Ex : Réaction d'oxydation

### 2. Réactions de branchement avec de l'oxygène

Les réactions de « branchement vrai » permettent de former trois centres radicalaires à partir de la réaction d'un radical avec un oxygène. La réaction de branchement la plus connue est celle impliquant l'hydrogène, néanmoins les branchements sont possibles avec les radicaux méthyle ou phényle.

Ces réactions sont très importantes puisqu'elles permettent de multiplier le nombre de radicaux.

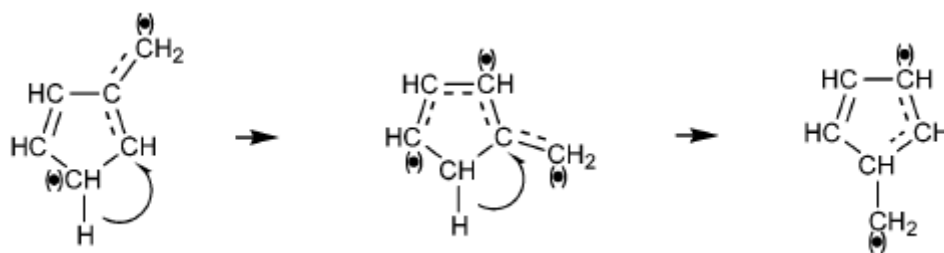


Ex : Réactions de branchement avec un atome d'hydrogène

### 3. Isomérisations

Les isomérisations intramoléculaires concernent tous les radicaux ou le centre actif peut se déplacer d'un atome de carbone ou d'oxygène sur un autre de ces deux éléments, de manière à former un nouveau radical. Pour que la réaction puisse avoir lieu, le radical de départ passe par un état de transition pour se transformer en un autre radical.

Les énergies d'activation des réactions d'isomérisation peuvent fortement varier en fonction du type d'atome d'hydrogène qui est transféré, du type d'atome porteur du centre actif et de la structure du cycle de l'état de transition. Les valeurs les plus faibles sont d'environ 10 kcal/mol et les plus élevées proches de 38 kcal/mol.

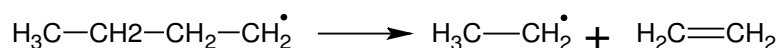


Ex : La réaction d'isomérisation intramoléculaire dans le cas d'un radical 2-méthylène cyclopentadiène en 5-méthylènenecyclopentadiène (Lifshitz et al., 2004)

#### 4. Décomposition par $\beta$ -scission

Les décompositions par  $\beta$ -scission sont possibles pour tous les types de radicaux et consistent en la coupure d'une liaison en position  $\beta$  du point radicalaire. Ces réactions prennent en compte la cassure des liaisons du type (C-C), (C-H), (C-O), (O-O) et comme nous pouvons remarquer elles sont les processus inverses des réactions d'additions décrites auparavant.

Dans le cas des radicaux cycliques, les décompositions par  $\beta$ -scission peuvent conduire à l'ouverture du cycle.



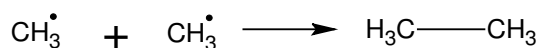
Ex : Décomposition par  $\beta$ -scission du radical  $\text{C}_4\text{H}_9$

Il est également important de remarquer que les décompositions par  $\beta$ -scission conduisent à la formation de petits radicaux qui peuvent réagir sur le réactif par métathèse pour donner des radicaux qui vont à leur tour se décomposer. Cette séquence fermée est appelée « réaction en chaînes », car elle est susceptible de se reproduire à l'identique un grand nombre de fois comme les maillons d'une chaîne. Les petits radicaux réagissant par métathèse sont appelés « les porteurs de chaîne ».

#### 5. Combinaisons

Les réactions de combinaison consistent en la réaction de deux radicaux libres pour donner une molécule. Ce sont les processus inverses des amorçages unimoléculaires

L'énergie d'activation d'une combinaison de radicaux libres est considérée comme nulle et le facteur préexponentiel (A) peut être estimé en faisant le décompte du nombre de collisions, en utilisant la théorie cinétique des gaz et en supposant que les radicaux impliqués sont des sphères rigides. Ces calculs conduisent toujours à des valeurs de A de l'ordre de  $10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

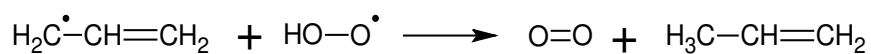


Ex : Réaction de la combinaison de deux radicaux méthyles

## 6. Dismutations

Les dismutations consistent en la réaction de deux radicaux pour donner deux molécules grâce au transfert d'un atome d'hydrogène entre les deux radicaux. Ce sont les processus inverses des amorçages biomoléculaires.

L'énergie d'activation de ces processus est souvent nulle ou proche de 0 et le facteur préexponentiel est plus faible que pour les combinaisons concurrentes.



Ex. Réaction de la dismutation

## Annexe 5 Résultats des simulations sur les données issues de la littérature : oxydation de l'anisole

Comparaison des résultats expérimentaux issus de la littérature (Pecullan et al., 1997) avec la simulation numérique effectuée grâce au modèle cinétique détaillé.

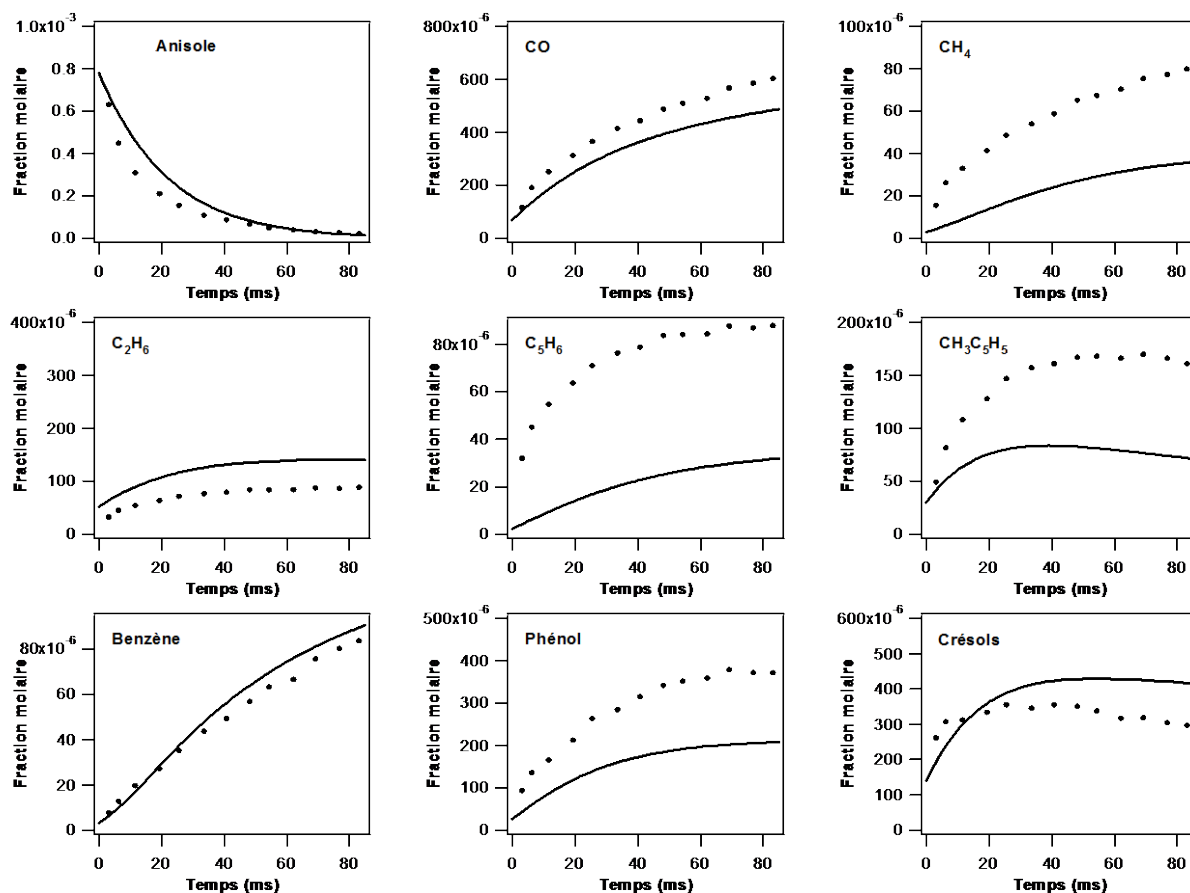


Figure A.5. Oxydation de l'anisole : comparaison entre les données expérimentales (points) issues de la littérature (Pecullan et al., 1997) et les résultats simulés (ligne continue) avec un modèle cinétique développé au cours de cette thèse.

## Annexe 6 Réactions impliquées dans le sous-mécanisme du guaiacol

| Réaction                                          | A        | n    | E <sub>a</sub> | Commentaire                                                |
|---------------------------------------------------|----------|------|----------------|------------------------------------------------------------|
| <b>Amorçages unimoléculaires</b>                  |          |      |                |                                                            |
| OC6H4OH+R4CH3=guaiacol                            | 8.00E+11 | 0    | 0              | estimé                                                     |
| OHC6H4OCH2+R1H=guaiacol                           | 1.00E+14 | 0    | 0              | estimé comme : R+H Allara1980                              |
| OC6H4OCH3+R1H=guaiacol                            | 1.00E+14 | 0    | 0              | estimé                                                     |
| <b>Amorçages bimoléculaires du guaiacol</b>       |          |      |                |                                                            |
| guaiacol+O2=OHC6H4OCH2+R3OOH                      | 2.10E+13 | 0    | 50169          | estimé comme : Delta H reaction à 800K                     |
| guaiacol+O2=OC6H4OCH3+R3OOH                       | 7.00E+12 | 0    | 38410          | estimé comme : Delta H reaction à 800K                     |
| <b>Métathèses sur OCH<sub>3</sub> du guaiacol</b> |          |      |                |                                                            |
| guaiacol+R1H=OHC6H4OCH2+H2                        | 3.60E+08 | 1.5  | 6905           | Evans Polanyi pour guaiacol +1kal A/2                      |
| guaiacol+R4CH3=OHC6H4OCH2+CH4                     | 5.01E+11 | 0    | 1.05E+04       | Mulcahy                                                    |
| guaiacol+R2OH=OHC6H4OCH2+H2O                      | 3.60E+06 | 2    | -855           | Evans Polanyi                                              |
| guaiacol+R3OOH=OHC6H4OCH2+H2O2                    | 4.20E+03 | 2.69 | 16592.2        | Evans Polanyi                                              |
| guaiacol+R11C2H5=OHC6H4OCH2+C2H6                  | 3.00E+11 | 0    | 9.20E+03       | estimé comme : 3 H tertiaire Exgas                         |
| guaiacol+C5H5#=OHC6H4OCH2+C5H6#                   | 5.40E+00 | 3.3  | 1.72E+04       | estimé comme : 3 H tertiaire par Y. Exgas                  |
| guaiacol+C6H5#=OHC6H4OCH2+C6H6                    | 3.00E+11 | 0    | 3851           | estimé comme : 3* H secondary in C3H8+phenyl Park2004 NIST |
| OHC6H4OCH2+pyrocatechol=guaiacol+OC6H4OH          | 1.80E+11 | 0    | 7.70E+03       | estimé comme : C6H5OH+CH3 Mulcahy65 NIST                   |
| guaiacol+B1O=OHC6H4OCH2+R2OH                      | 3.00E+13 | 0    | 3.28E+03       | estimé comme : 3 H tertiaire Exgas                         |
| guaiacol+R7CH3O=CH3OH+OHC6H4OCH2                  | 2.16E+11 | 0    | 4500           | estimé                                                     |
| guaiacol+R8CH3OO=OHC6H4OCH2+CH3OOH                | 4.50E+12 | 0    | 17500          | estimé                                                     |
| C6H4OH#+guaiacol=C6H5OH#+OHC6H4OCH2               | 3.00E+11 | 0    | 3851           | estimé comme : anisole+C6H5#=C6H6#+C6H5#OCH2               |

### Métathèses sur OH du guaiacol

|                                         |          |     |           |                                                                         |
|-----------------------------------------|----------|-----|-----------|-------------------------------------------------------------------------|
| guaiacol+R1H=OC6H4OCH3+H2               | 1.20E+14 | 0   | 1.24E+04  | <ALZUETA00>                                                             |
| guaiacol+R4CH3=OC6H4OCH3+CH4            | 1.80E+11 | 0   | 7.70E+03  | <MULCAHY65>                                                             |
| guaiacol+R2OH=OC6H4OCH3+H2O             | 1.40E+08 | 1.4 | -9.60E+02 | <SHANDROSS96>                                                           |
| guaiacol+R3OOH=OC6H4OCH3+H2O2           | 1.00E+12 | 0   | 1.00E+04  | <ALZUETA00>                                                             |
| guaiacol+C5H5#=OC6H4OCH3+C5H6#          | 2.67E+14 | 0   | 2.52E+04  | <Lovell Int. J. Chem. Kinet.21(1989)547>                                |
| guaiacol+C6H5#=OC6H4OCH3+C6H6#          | 4.90E+12 | 0   | 4.40E+03  | <ALZUETA00>                                                             |
| guaiacol+B1O=OC6H4OCH3+R2OH             | 1.30E+13 | 0   | 2.90E+03  | <ALZUETA00>                                                             |
| guaiacol+C3H5Y=OC6H4OCH3+C3H6Y          | 2.67E+14 | 0   | 2.52E+04  | <Lovell Int. J. Chem. Kinet.21(1989)547>                                |
| guaiacol+iC4H5=OC6H4OCH3+C4H6Z2         | 2.67E+14 | 0   | 2.52E+04  | <Lovell Int. J. Chem. Kinet.21(1989)547>                                |
| guaiacol+OC6H4OH=OC6H4OCH3+pyrocatechol | 1.05E+11 | 0   | 11500     | estimé comme : HOC6H4CH3+C6H5O# = OC6H4CH3+C6H5OH# from Pecullan +2kcal |
| guaiacol+R7CH3O=CH3OH+OC6H4OCH3         | 1.00E+12 | 0   | 0E+00     | estimé                                                                  |
| guaiacol+R8CH3OO=OC6H4OCH3+CH3OOH       | 2.40E+12 | 0   | 9.90E+03  | estimé comme : R8CH3OO+H2O2=CH3OOH+R3OOH                                |
| C6H4OH#+guaiacol=C6H5OH#+OC6H4OCH3      | 4.90E+12 | 0   | 4.40E+03  | estimé comme : C6H5OH#+C6H5#=C6H5O#+C6H6# <ALZUETA00>                   |

### Décomposition de OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>

|                                         |          |   |          |                                                                  |
|-----------------------------------------|----------|---|----------|------------------------------------------------------------------|
| OC6H4OCH3=>B2CO+R4CH3+C5H4O#            | 3.30E+14 | 0 | 58000    | Carstensen 2011                                                  |
| OC6H4OCH3=>B2CO+R4CH3+C5H4O#            | 2.10E+14 | 0 | 59600    | Carstensen 2011                                                  |
| OC6H3OCH3+R1H=>R10C2H3V+pC3H4+2B2CO     | 5.20E+13 | 0 | 3.20E+03 | estimé comme : OC6H4O+R1H=>2B2CO+C2H2+R10C2H3V                   |
| OC6H3OCH3+R1H=>R4CH3+C4H4+2B2CO         | 5.20E+13 | 0 | 3.20E+03 | estimé comme : OC6H4O+R1H=>2B2CO+C2H2+R10C2H3V                   |
| OC6H3OCH3+R2OH=>2B2CO+R4CH3+C4H2+H2O    | 4.40E+06 | 2 | 1.40E+03 | estimé comme : OC6H4O+R2OH=>H2O+2B2CO+C2H2+R9C2H                 |
| OC6H3OCH3+R2OH=>pC3H4+B2CO+R5CHO+CH2COZ | 5.48E+12 | 0 | -1040    | estimé comme l'addition des radicaux sur la double liaison exgas |

### Ipso-additions sur le guaiacol

|                                   |          |      |          |                                                     |
|-----------------------------------|----------|------|----------|-----------------------------------------------------|
| guaiacol+R1H=C6H5OH#+R7CH3O       | 2.23E+13 | 0    | 10930    | estimé comme phenol +3kcal                          |
| guaiacol+R4CH3=HOC6H4CH3+R7CH3O   | 9.64E+10 | 0    | 8.00E+03 | estimé comme l'addition de CH3 sur C=C              |
| guaiacol+R2OH=pyrocatechol+R7CH3O | 7.80E+02 | 2.88 | 3.22E+03 | estimé comme : toluene +OH=phenol+ch3 Seta2006 NIST |

### Formation de pyrocatéchol

|                          |          |   |   |        |
|--------------------------|----------|---|---|--------|
| OC6H4OH+R1H=pyrocatéchol | 1.00E+14 | 0 | 0 | estimé |
|--------------------------|----------|---|---|--------|

### Métathèses sur le pyrocatéchol/Décomposition de OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH via formation de C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>OH#

|                                     |          |        |           |                                                        |
|-------------------------------------|----------|--------|-----------|--------------------------------------------------------|
| pyrocatechol+O2=OC6H4OH+R3OOH       | 1.40E+12 | 0      | 30441     | estimé comme : Delta H réaction à 298K A/10            |
| pyrocatechol+R1H=OC6H4OH+H2         | 2.40E+14 | 0      | 1.24E+04  | <ALZUETA00>A*2                                         |
| pyrocatechol+B1O=OC6H4OH+R2OH       | 2.60E+13 | 0      | 2.90E+03  | <ALZUETA00>A*2                                         |
| pyrocatechol+R2OH=OC6H4OH+H2O       | 2.80E+08 | 1.4    | -9.60E+02 | <SHANDROSS96>A*2                                       |
| pyrocatechol+R3OOH=OC6H4OH+H2O2     | 2.00E+12 | 0      | 7.00E+03  | <ALZUETA00>A*2 -3kcal                                  |
| pyrocatechol+R4CH3=OC6H4OH+CH4      | 3.60E+11 | 0      | 7.70E+03  | <MULCAHY65>A*2                                         |
| pyrocatechol+C6H5#=OC6H4OH+C6H6#    | 9.80E+12 | 0      | 4.40E+03  | <ALZUETA00>A*2                                         |
| pyrocatechol+C5H5#=OC6H4OH+C5H6#    | 5.34E+14 | 0      | 2.52E+04  | <Lovell(1989)>A*2                                      |
| pyrocatechol+C3H5Y=OC6H4OH+C3H6Y    | 5.34E+14 | 0      | 2.52E+04  | <Lovell(1989)>A*2                                      |
| pyrocatechol+iC4H5=OC6H4OH+C4H6Z2   | 5.34E+14 | 0      | 2.52E+04  | <Lovell(1989)>A*2                                      |
| pyrocatechol+R8CH3OO=OC6H4OH+CH3OOH | 4.80E+12 | 0      | 9.90E+03  | estimé comme : R8CH3OO+H2O2=CH3OOH+R3OOH avec A*2      |
| OC6H4OH+B1O=C5H4OH#+CO2             | 1.00E+13 | 0      | 0         | estimé comme : C6H5O#+B1O=C5H5#+CO2                    |
| OC6H4OH=B2CO+C5H4OH#                | 6.17E+78 | 18.794 | 90504     | estimé comme : C6H5O#=bicycle                          |
| C5H4O#+R1H=C5H4OH#                  | 1.10E+69 | 16.018 | 40130     | estimé au Massachusetts Institute of Technology +3kcal |
| C5H5OH#+R1H=C5H6#+R2OH              | 2.23E+13 | 0      | 7929      | estimé comme : Phenol+R1H=c6h6+oh                      |

### Formation du méthylcatéchol

|                                 |          |        |          |                                          |
|---------------------------------|----------|--------|----------|------------------------------------------|
| OC6H4OH+R4CH3=méthylcatechol-4  | 2.31E+73 | -17.37 | 4.18E+04 | Pecullan_1997 +3kcal                     |
| OC6H4OH+R4CH3=OC6H3OHCH3+R1H    | 3.33E+39 | -7.78  | 3.17E+04 | estimé comme : C6H5O#+R4CH3=OC6H4CH3+R1H |
| OC6H4OH+R4CH3=HOC6H3OCH3+R1H    | 3.33E+39 | -7.78  | 3.17E+04 | estimé comme : C6H5O#+R4CH3=OC6H4CH3+R1H |
| OC6H3OHCH3+R1H=méthylcatechol-4 | 1.00E+14 | 0      | 0        | estimé comme les cresols                 |
| HOC6H3OCH3+R1H=méthylcatechol-4 | 1.00E+14 | 0      | 0        | estimé comme les cresols                 |

### Métathèses sur OH du méthylcatéchol

|                                                  |          |     |           |                                                   |
|--------------------------------------------------|----------|-----|-----------|---------------------------------------------------|
| méthylcatechol-4+O2=OC6H3OHCH3+R3OOH             | 7.00E+11 | 0   | 29281     | estimé comme : drH réaction à 298K A/10           |
| méthylcatechol-4+R1H=OC6H3OHCH3+H2               | 2.40E+14 | 0   | 9.40E+03  | estimé                                            |
| méthylcatechol-4+B1O=OC6H3OHCH3+R2OH             | 2.60E+13 | 0   | 2.90E+03  | estimé                                            |
| méthylcatechol-4+R2OH=OC6H3OHCH3+H2O             | 2.80E+08 | 1.4 | -9.60E+02 | estimé                                            |
| méthylcatechol-4+R3OOH=OC6H3OHCH3+H2O2           | 2.00E+12 | 0   | 7.00E+03  | estimé                                            |
| méthylcatechol-4+R4CH3=OC6H3OHCH3+CH4            | 3.60E+11 | 0   | 4.70E+03  | estimé                                            |
| méthylcatechol-4+C6H5#=OC6H3OHCH3+C6H6#          | 9.80E+12 | 0   | 4.40E+03  | estimé                                            |
| méthylcatechol-4+C5H5#=OC6H3OHCH3+C5H6#          | 9.80E+11 | 0   | 9.40E+03  | estimé                                            |
| méthylcatechol-4+C3H5Y=OC6H3OHCH3+C3H6Y          | 9.80E+11 | 0   | 9.40E+03  | estimé                                            |
| méthylcatechol-4+iC4H5=OC6H3OHCH3+C4H6Z2         | 9.80E+11 | 0   | 9.40E+03  | estimé                                            |
| méthylcatechol-4+C6H5O#=OC6H3OHCH3+C6H5OH#       | 9.80E+11 | 0   | 9.40E+03  | estimé                                            |
| méthylcatechol-4+OC6H4OH=OC6H3OHCH3+pyrocatechol | 9.80E+11 | 0   | 9.40E+03  | estimé                                            |
| méthylcatechol-4+R8CH3OO=OC6H3OHCH3+CH3OOH       | 4.80E+12 | 0   | 9.90E+03  | estimé comme : R8CH3OO+H2O2=CH3OOH+R3OOH avec A*2 |

### Métathèses sur le deuxième OH du méthylcatéchol

|                                                  |          |     |           |                                         |
|--------------------------------------------------|----------|-----|-----------|-----------------------------------------|
| méthylcatechol-4+O2=HOC6H3OCH3+R3OOH             | 7.00E+11 | 0   | 28561     | estimé comme : drH réaction à 298K A/10 |
| méthylcatechol-4+R1H=HOC6H3OCH3+H2               | 2.40E+14 | 0   | 9.40E+03  | estimé                                  |
| méthylcatechol-4+B1O=HOC6H3OCH3+R2OH             | 2.60E+13 | 0   | 2.90E+03  | estimé                                  |
| méthylcatechol-4+R2OH=HOC6H3OCH3+H2O             | 2.80E+08 | 1.4 | -9.60E+02 | estimé                                  |
| méthylcatechol-4+R3OOH=HOC6H3OCH3+H2O2           | 2.00E+12 | 0   | 7.00E+03  | estimé                                  |
| méthylcatechol-4+R4CH3=HOC6H3OCH3+CH4            | 3.60E+11 | 0   | 4.70E+03  | estimé                                  |
| méthylcatechol-4+C6H5#=HOC6H3OCH3+C6H6#          | 9.80E+12 | 0   | 4.40E+03  | estimé                                  |
| méthylcatechol-4+C5H5#=HOC6H3OCH3+C5H6#          | 9.80E+11 | 0   | 9.40E+03  | estimé                                  |
| méthylcatechol-4+C3H5Y=HOC6H3OCH3+C3H6Y          | 9.80E+11 | 0   | 9.40E+03  | estimé                                  |
| méthylcatechol-4+iC4H5=HOC6H3OCH3+C4H6Z2         | 9.80E+11 | 0   | 9.40E+03  | estimé                                  |
| méthylcatechol-4+C6H5O#=HOC6H3OCH3+C6H5OH#       | 9.80E+11 | 0   | 9.40E+03  | estimé                                  |
| méthylcatechol-4+OC6H4OH=HOC6H3OCH3+pyrocatechol | 9.80E+11 | 0   | 9.40E+03  | estimé                                  |

---

|                                            |          |   |          |                                                   |
|--------------------------------------------|----------|---|----------|---------------------------------------------------|
| méthylcatechol-4+R8CH3OO=HOC6H3OCH3+CH3OOH | 4.80E+12 | 0 | 9.90E+03 | estimé comme : R8CH3OO+H2O2=CH3OOH+R3OOH avec A*2 |
|--------------------------------------------|----------|---|----------|---------------------------------------------------|

#### Décomposition du HOC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> et OC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>OHCH<sub>3</sub>

|                              |          |         |       |                                     |
|------------------------------|----------|---------|-------|-------------------------------------|
| HOC6H3OCH3+B1O=C5H3OHCH3+CO2 | 1.00E+13 | 0       | 0     | estimé comme : C6H5O#+B1O=C5H5#+CO2 |
| OC6H3OHCH3+B1O=C5H3OHCH3+CO2 | 1.00E+13 | 0       | 0     | estimé comme : C6H5O#+B1O=C5H5#+CO2 |
| HOC6H3OCH3=C5H3OHCH3+B2CO    | 6.17E+78 | -18.794 | 90504 | estimé comme : C6H5O#=bicycle       |
| OC6H3OHCH3=C5H3OHCH3+B2CO    | 6.17E+78 | -18.794 | 90504 | estimé comme : C6H5O#=bicycle       |

#### Ipso-addition sur le méthylcatéchol

|                                         |          |   |          |                                            |
|-----------------------------------------|----------|---|----------|--------------------------------------------|
| méthylcatechol-4+R1H=pyrocatechol+R4CH3 | 5.80E+13 | 0 | 8.10E+03 | estimé comme : HOC6H4CH3+R1H=C6H5OH#+R4CH3 |
|-----------------------------------------|----------|---|----------|--------------------------------------------|

#### Formation du 2-hydroxybenzaldéhyde

|                                  |          |        |          |                                          |
|----------------------------------|----------|--------|----------|------------------------------------------|
| OC6H4OCH3=OHC6H4OCH2             | 5.02E+09 | 1      | 2.50E+04 | estimation avec la corrélation de Benson |
| C6H4OCHO=C6H4OHCO                | 5.02E+09 | 1      | 2.50E+04 | estimé comme : OC6H4OCH3=OHC6H4OCH2      |
| C6H4OHCO=C6H4OH#+B2CO            | 2.0E13   | 0      | 30.5E3   | estimé                                   |
| OHC6H4OCH2=HCHO+C6H4OH#          | 2.61E+14 | 0.054  | 3.93E+04 | Silva et Bozzelli 2009                   |
| OHC6H4OCH2=HOC6H4CH2O            | 8.78E+10 | 0.442  | 1.90E+04 | Silva et Bozzelli 2009                   |
| HOC6H4CH2O=C6H4OHCHO+R1H         | 5.26E+28 | -5.081 | 2.23E+04 | Silva et Bozzelli 2009                   |
| HOC6H4CH2O=C6H5OH#+R5CHO         | 2.37E+32 | -6.095 | 2.88E+04 | Silva et Bozzelli 2009                   |
| HOC6H4CH2O=HCHO+C6H4OH#          | 7.21E+33 | -6.21  | 3.69E+04 | Silva et Bozzelli 2009                   |
| HOC6H4CH2O+R1H=C6H4OHCHO+H2      | 1.00E+13 | 0      | 0        | estimé                                   |
| HOC6H4CH2O+R4CH3=C6H4OHCHO+CH4   | 1.00E+12 | 0      | 0        | estimé                                   |
| HOC6H4CH2O+C6H5#=C6H4OHCHO+C6H6# | 1.00E+12 | 0      | 0        | estimé                                   |

---

---

**Décomposition du 2-hydroxybenzaldéhyde par la perte de H sur OH**

|                                              |          |         |          |                                                                         |
|----------------------------------------------|----------|---------|----------|-------------------------------------------------------------------------|
| $C_6H_4OHCHO + R_1H = C_6H_4OCHO + H_2$      | 2.40E+08 | 1.5     | 7.08E+04 | estimé comme : $C_6H_4OHCHO + R_1H = C_6H_4OHCO + H_2$ Evans-Polany     |
| $C_6H_4OHCHO + R_4CH_3 = C_6H_4OCHO + CH_4$  | 8.10E+05 | 1.87    | 6.60E+03 | estimé comme : $C_6H_4OHCHO + R_4CH_3 = C_6H_4OHCO + CH_4$ Evans-Polany |
| $C_6H_4OHCHO + B_1O = C_6H_4OCHO + R_2OH$    | 1.3E13   | 0.0     | 2.9E3    | estimé comme sur le guaiacol                                            |
| $C_6H_4OHCHO + R_2OH = C_6H_4OCHO + H_2O$    | 1.4E8    | 1.4     | -0.96E3  | estimé comme sur le guaiacol                                            |
| $C_6H_4OHCHO + R_3OOH = C_6H_4OCHO + H_2O_2$ | 1.0E12   | 0.0     | 10.0E3   | estimé comme sur le guaiacol                                            |
| $C_6H_4OCHO = C_5H_4CHO + B_2CO$             | 6.17E+78 | -18.794 | 90504    | estimé comme : $C_6H_5O\# = bicycle$                                    |
| $C_5H_4CHO = C_5H_5CO$                       | 2.00E+13 | 0       | 4.00E+04 | estimé                                                                  |
| $C_5H_5CO = C_5H_5\# + B_2CO$                | 5.27E+14 | 0       | 2.90E+04 | estimé comme : $C_6H_5CO = C_6H_5\# + B_2CO$                            |

**Décomposition du 2-hydroxybenzaldéhyde par la perte de H sur CHO**

|                                                   |          |      |        |                                         |
|---------------------------------------------------|----------|------|--------|-----------------------------------------|
| $C_6H_4OHCHO + R_1H = C_6H_4OHCO + H_2$           | 2.4e8    | 1.5  | 7.08e4 | Evans-Polany                            |
| $C_6H_4OHCHO + B_1O = C_6H_4OHCO + R_2OH$         | 6.0E12   | 0.0  | 1.8E3  | estimé                                  |
| $C_6H_4OHCHO + R_2OH = C_6H_4OHCO + H_2O$         | 7.8E12   | 0.0  | 0.0    | estimé                                  |
| $C_6H_4OHCHO + R_3OOH = C_6H_4OHCO + H_2O$        | 3.0E12   | 0.0  | 11.0E3 | estimé                                  |
| $C_6H_4OHCHO + R_4CH_3 = C_6H_4OHCO + CH_4$       | 8.1e5    | 1.87 | 6.6e3  | Evans-Polany                            |
| méthylcatechol-4 + $O_2 = HOC_6H_3OCH_3 + R_3OOH$ | 7.00E+11 | 0    | 28561  | estimé comme : drH réaction à 298K A/10 |

**Décomposition de  $OC_6H_4OH$ ,  $HOC_6H_3OCH_3$ ,  $OC_6H_3OHCH_3$  via formation des quinones**

|                                               |          |   |          |                                                                     |
|-----------------------------------------------|----------|---|----------|---------------------------------------------------------------------|
| $OC_6H_4OH + O_2 = OC_6H_4O + R_3OOH$         | 1.00E+13 | 0 | 19051    | estimé comme : drH réaction à 298K                                  |
| $OC_6H_4OH + R_3OOH = OC_6H_4O + H_2O_2$      | 3.00E+11 | 0 | 0        | estimé comme : $C_2H_5 + HO_2 = C_2H_4 + H_2O_2$ (nist)             |
| $OC_6H_4OH + R_4CH_3 = OC_6H_4O + CH_4$       | 3.00E+11 | 0 | 0        | estimé comme la réaction avec OOH                                   |
| $HOC_6H_3OCH_3 + O_2 = OC_6H_3OCH_3 + R_3OOH$ | 1.00E+13 | 0 | 21872    | estimé comme : drH réaction à 298K                                  |
| $OC_6H_3OHCH_3 + O_2 = OC_6H_3OCH_3 + R_3OOH$ | 1.00E+13 | 0 | 21152    | estimé comme : drH réaction à 298K                                  |
| $OC_6H_3OCH_3 = C_5H_3OCH_3 + B_2CO$          | 1.00E+12 | 0 | 4.00E+04 | estimé comme : $OC_6H_4O \Rightarrow C_5H_4O\# + B_2CO$ <ALZUETA00> |

---

---

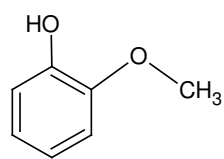
### Décomposition de C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>

|                                   |          |         |          |                                      |
|-----------------------------------|----------|---------|----------|--------------------------------------|
| C5H3OCH3=>C2H2+B2CO+pC3H4         | 5.70E+32 | -6.76   | 6.85E+04 | estimé comme : C5H4O#=>2C2H2+B2CO    |
| C5H3OCH3+R1H=C5H3OHCH3            | 1.10E+69 | -16.018 | 37130    | estimé comme : C5H4O#+R1H=C5H4OH#    |
| C5H3OCH3+R1H=>R4CH3+C4H4+B2CO     | 2.60E+13 | 0       | 3.20E+03 | estimé comme : C5H4O#+R1H=B2CO+nC4H5 |
| C5H3OCH3+R1H=>R10C2H3V+pC3H4+B2CO | 2.60E+13 | 0       | 3.20E+03 | estimé comme : C5H4O#+R1H=B2CO+nC4H5 |
| C5H3OCH3+B1O=>C2H2+pC3H4+CO2      | 1.00E+13 | 0       | 2.00E+03 | estimé comme : C5H4O#+B1O=C4H4+CO2   |

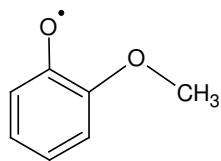
---

Les unités : A en unité de k (mole-cm-sec-K); Ea en cal/mol

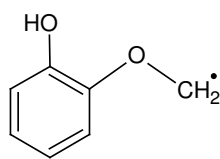
## Annexe 7 Nouveaux composés inclus dans le mécanisme du guaiacol



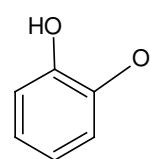
**Guaiacol**



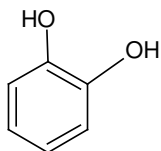
**OC6H4OCH3**



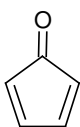
**OHC6H4OCH2**



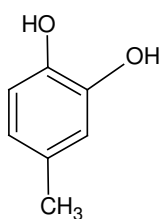
**OC6H4OH**



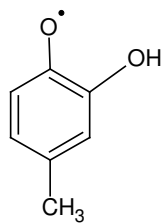
**Pyrocatechol**



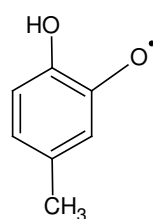
**C5H4O**



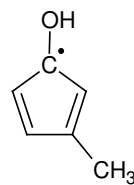
**4-Méthylcatéchol**



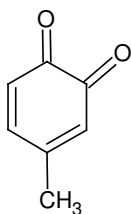
**OC6H3OHCH3**



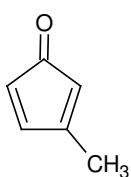
**HOC6H3OCH3**



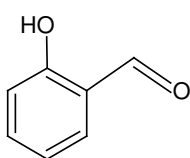
**C5H3OHCH3**



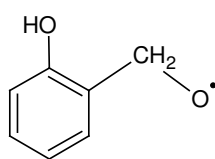
**OC6H3OCH3**



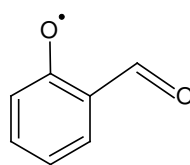
**C5H3OCH3**



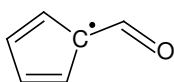
**C6H4OHCHO**



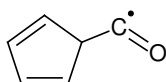
**HOC6H4CH2O**



**C6H4OCHO**



**C5H4OCHO**

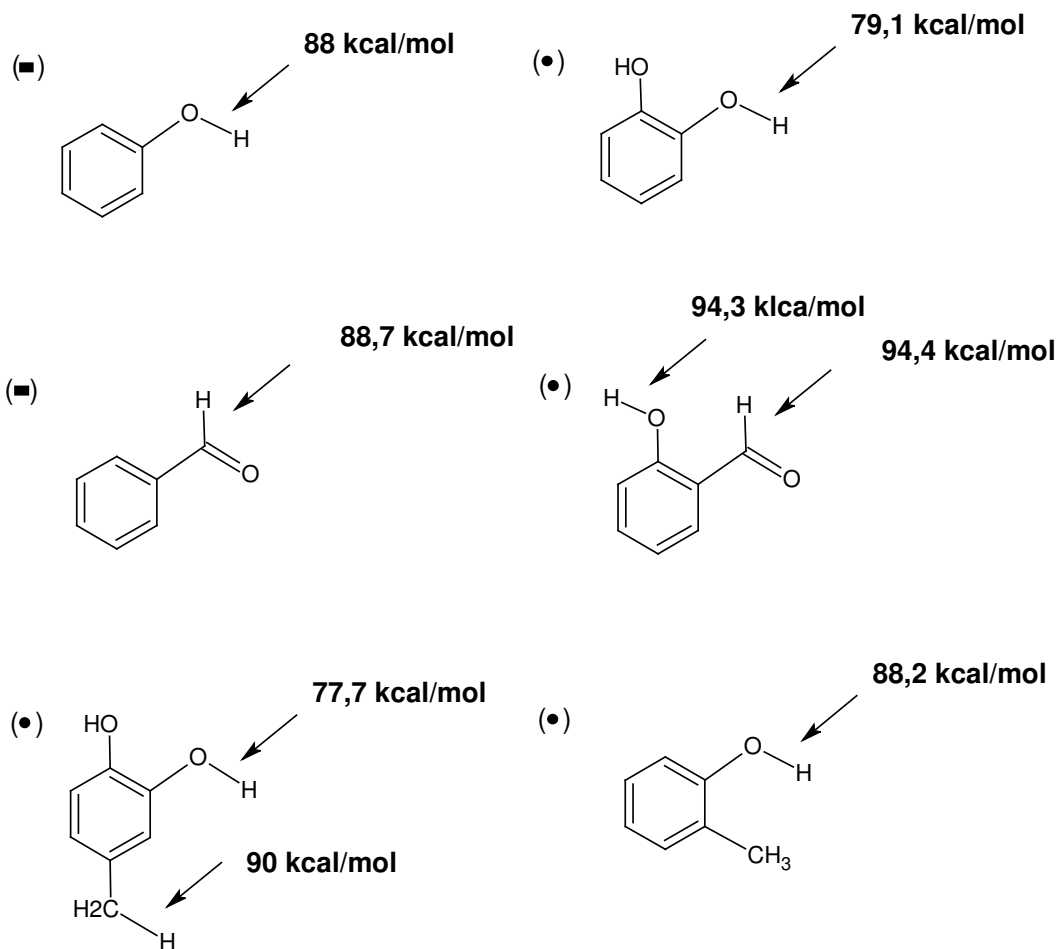


**C5H5CO**

## Annexe 8 Propriétés thermodynamiques pour les espèces ajoutées dans le mécanisme du guaiacol

| Espèces          | H<br>(cal/mol) | S<br>(cal/mol/K) | Cp (cal/mol*K) |          |          |          |          |          |          |
|------------------|----------------|------------------|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                  | 298K           | 298K             | 300K           | 500K     | 800K     | 1000K    | 1500K    | 1700K    | 2000K    |
| Guaiacol         | -6.06E+04      | 8.74E+01         | 3.30E+01       | 5.03E+01 | 6.66E+01 | 7.34E+01 | 9.47E+01 | 8.58E+01 | 8.87E+01 |
| OC6H4OH          | -3.80E+04      | 7.80E+01         | 2.60E+01       | 4.00E+01 | 5.22E+01 | 5.71E+01 | 7.05E+01 | 6.57E+01 | 6.77E+01 |
| Pyrocatéchol     | -6.50E+04      | 8.06E+01         | 2.88E+01       | 4.31E+01 | 5.58E+01 | 6.09E+01 | 7.46E+01 | 7.04E+01 | 7.26E+01 |
| OHC6H4OCH2       | -1.39E+04      | 8.69E+01         | 3.34E+01       | 4.98E+01 | 6.43E+01 | 7.03E+01 | 8.52E+01 | 8.12E+01 | 8.37E+01 |
| HOC6H4CH2O       | -1.30E+04      | 8.69E+01         | 3.17E+01       | 4.87E+01 | 6.41E+01 | 7.03E+01 | 8.86E+01 | 8.15E+01 | 8.40E+01 |
| C6H4OHCHO        | -5.70E+04      | 8.23E+01         | 2.93E+01       | 4.52E+01 | 5.98E+01 | 6.57E+01 | 8.34E+01 | 7.62E+01 | 7.85E+01 |
| 3-Méthylcatéchol | -7.31E+04      | 8.99E+01         | 3.49E+01       | 5.16E+01 | 6.72E+01 | 7.37E+01 | 9.31E+01 | 8.58E+01 | 8.86E+01 |
| 4-Méthylcatéchol | -7.21E+04      | 9.13E+01         | 3.49E+01       | 5.16E+01 | 6.72E+01 | 7.37E+01 | 9.28E+01 | 8.58E+01 | 8.86E+01 |
| Ethylphenol      | -3.36E+04      | 8.89E+01         | 3.48E+01       | 5.42E+01 | 7.29E+01 | 8.08E+01 | 1.07E+02 | 9.56E+01 | 9.90E+01 |
| OC6H4OCH3        | -2.56E+04      | 8.64E+01         | 3.16E+01       | 4.80E+01 | 6.34E+01 | 6.98E+01 | 9.07E+01 | 8.12E+01 | 8.38E+01 |
| OC6H3OHCH3       | -4.63E+04      | 8.68E+01         | 3.22E+01       | 4.84E+01 | 6.36E+01 | 6.99E+01 | 8.85E+01 | 8.12E+01 | 8.37E+01 |
| HOC6H3OCH3       | -4.70E+04      | 8.80E+01         | 3.21E+01       | 4.84E+01 | 6.36E+01 | 6.99E+01 | 8.87E+01 | 8.12E+01 | 8.37E+01 |
| OC6H3OCH3        | -2.86E+04      | 8.76E+01         | 3.14E+01       | 4.62E+01 | 6.01E+01 | 6.59E+01 | 8.19E+01 | 7.63E+01 | 7.86E+01 |
| C5H3OCH3         | 4.85E+03       | 7.85E+01         | 2.55E+01       | 3.84E+01 | 5.06E+01 | 5.57E+01 | 6.98E+01 | 6.50E+01 | 6.72E+01 |
| C5H3OHCH3        | 8.68E+03       | 8.02E+01         | 2.77E+01       | 4.16E+01 | 5.44E+01 | 5.98E+01 | 7.46E+01 | 6.99E+01 | 7.23E+01 |
| C5H4CHO          | 3.41E+04       | 7.73E+01         | 2.45E+01       | 3.68E+01 | 4.79E+01 | 5.23E+01 | 6.47E+01 | 6.04E+01 | 6.22E+01 |
| C5H5CO           | 4.73E+04       | 7.96E+01         | 2.41E+01       | 3.66E+01 | 4.77E+01 | 5.22E+01 | 6.45E+01 | 6.03E+01 | 6.21E+01 |
| C6H4OCHO         | -1.48E+04      | 8.44E+01         | 2.92E+01       | 4.38E+01 | 5.71E+01 | 6.24E+01 | 7.89E+01 | 7.15E+01 | 7.36E+01 |
| C6H4OHCO         | -1.47E+04      | 8.38E+01         | 2.97E+01       | 4.42E+01 | 5.70E+01 | 6.22E+01 | 7.55E+01 | 7.13E+01 | 7.33E+01 |
| C5H4OH#          | 1.77E+04       | 7.14E+01         | 2.16E+01       | 3.33E+01 | 4.31E+01 | 4.71E+01 | 5.62E+01 | 5.45E+01 | 5.62E+01 |

## Annexe 9 Estimation des énergies de liaison pour les principaux produits de la décomposition du guaiacol



- Calculs théoriques CBS-QB3
- Données de la littérature (Luo, 2002)

## Annexe 10 Réactions impliquées dans le sous-mécanisme du 5-méthylfurfural

| <i>Réaction</i>                   | <i>A</i>  | <i>n</i> | <i>E<sub>a</sub></i> | <i>Référence</i>                                              |
|-----------------------------------|-----------|----------|----------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>Amorçages unimoléculaires</b>  |           |          |                      |                                                               |
| M5F=ffl-4yl+R4CH3                 | 1.30E+16  | 0.00     | 110532.10            | estimé comme : DMF=M5F-2yl+R4CH3                              |
| M5F=M5F-2yl+R5CHO                 | 1.30E+16  | 0.00     | 103532.10            | estimé comme : DMF=M5F-2yl+R4CH3 avec Ea-7kcal/mol            |
| M5F-1yl+R1H(+M)=M5F(+M)           | 6.550E+13 | 0.070    | -51.50               | Harding et al.                                                |
| M5F-4yl+R1H(+M)=M5F(+M)           | 6.550E+13 | 0.070    | -51.50               | Harding et al.                                                |
| <b>Amorçages bimoléculaires</b>   |           |          |                      |                                                               |
| M5F+O2=M5F-1yl+R3OOH              | 2.100E+12 | 0.000    | 36800.00             | estimé comme : DMF+O2=R1C6H7O+R3OOH avec A/2                  |
| M5F+O2=M5F-4yl+R3OOH              | 2.000E+13 | 0.000    | 43800.00             | estimé comme : M5F+O2=M5F-1yl+R3OOH avec A*10 et Ea+7kcal/mol |
| <b>Amorçages par les carbènes</b> |           |          |                      |                                                               |
| M5F=M7C6H6O2                      | 4.310E+72 | -16.85   | 108602.00            | estimé comme : DMF=M4C6H8O avec A/2                           |
| M5F=M8C6H6O2                      | 4.310E+72 | -16.85   | 108602.00            | estimé comme : DMF=M4C6H8O avec A/2                           |

---

**Ipsso-additions sur M7 et M8**

|                                      |           |       |         |                                        |
|--------------------------------------|-----------|-------|---------|----------------------------------------|
| M7C6H6O2+R1H=>B2CO+C2H2T+RCH3COCH2   | 0.600e+11 | 0.690 | 3000.00 | estimé comme : ch2cch2+h=c3h5 avec A/2 |
| M7C6H6O2+R1H=>CH2COZ+C2H2T+R13CH2CHO | 0.600e+11 | 0.690 | 3000.00 | estimé comme : ch2cch2+h=c3h5 avec A/2 |
| M8C6H6O2+R1H=>B2CO+B2CO+C4H7-1       | 1.200e+11 | 0.690 | 3000.00 | estimé comme : ch2cch2+h=c3h5          |

**Amorçages unimoléculaires de M7 et M8**

|                                    |           |         |          |                                                 |
|------------------------------------|-----------|---------|----------|-------------------------------------------------|
| M7C6H6O2(+M)=R14CH3CO+CHCCHCHO(+M) | 4.354E+24 | -2.2305 | 75879.37 | estimé comme : M9C5H4O2(+M)=R5CHO+CHCCHCHO(+M)  |
| M8C6H6O2(+M)=>nC4H5+B2CO+R5CHO(+M) | 4.354E+24 | -2.2305 | 75879.37 | estimé comme : M10C5H4O2(+M)=>R5CHO+CO+C3H3(+M) |

**Métathèses le sur M7 et M8**

|                                  |           |       |         |                                    |
|----------------------------------|-----------|-------|---------|------------------------------------|
| M7C6H6O2+R1H=>H2+B2CO+B2CO+nC4H5 | 1.340e+13 | 0.000 | 3300.00 | estimé comme : CH3CHO+R1H=CH3CO+H2 |
| M8C6H6O2+R1H=>H2+B2CO+furylCH2   | 1.340e+13 | 0.000 | 3300.00 | estimé comme : CH3CHO+R1H=CH3CO+H2 |

**Métathèses sur 5-méthylfurfural**

|                            |           |       |         |                                            |
|----------------------------|-----------|-------|---------|--------------------------------------------|
| M5F+R1H=M5F-1yl+H2         | 1.340e+13 | 0.000 | 3300.00 | estimé comme : CH3CHO+R1H=CH3CO+H2         |
| M5F+R4CH3=M5F-1yl+CH4      | 7.080e-04 | 4.580 | 1966.00 | estimé comme : CH3CHO+R4CH3=CH3CO+CH4      |
| M5F+R10C2H3V=M5F-1yl+C2H4Z | 8.130E+10 | 0.000 | 3680.00 | estimé comme : CH3CHO+R10C2H3V=CH3CO+C2H4Z |
| M5F+RC3H5Y=M5F-1yl+C3H6Y   | 3.800E+11 | 0.000 | 7210.00 | estimé comme : CH3CHO+RC3H5Y=CH3CO+C3H6    |

---

|                             |           |       |          |                                                    |
|-----------------------------|-----------|-------|----------|----------------------------------------------------|
| M5F+R5CHO=M5F-1yl+HCHO      | 1.080E+07 | 1.900 | 17010.00 | estimé comme : propene+HCO=CH2O+CH2CHCH2           |
| M5F+R12CHCOV=M5F-1yl+CH2COZ | 8.130E+11 | 0.000 | 3680.00  | estimé comme : CH3CHO+R12CHCOV=CH3CO+CH2COZ        |
| M5F+C5H5#=M5F-1yl+C5H6#     | 0.680E+00 | 3.852 | 14370.00 | estimé comme : DMF+C5H5#=R1C6H7O+C5H6# avec A/2    |
| M5F+B4CH=M5F-1yl+B5CH2      | 1.100e+14 | 0.000 | -260.00  | estimé comme : C2H6+CH=C2H5+CH2                    |
| M5F+B5CH2=M5F-1yl+R4CH3     | 6.460e+12 | 0.000 | 7910.00  | estimé comme : C2H6+CH2 C2H5+CH3                   |
| M5F+R1H=M5F-4yl+H2          | 1.550E+05 | 2.700 | 3434.00  | estimé comme : DMF+R1H=R1C6H7O+H2 avec A/2         |
| M5F+R4CH3=M5F-4yl+CH4       | 3.500E+01 | 3.365 | 7083.60  | estimé comme : DMF+R4CH3=R1C6H7O+CH avec A/2       |
| M5F+R10C2H3V=M5F-4yl+C2H4Z  | 2.210E+00 | 3.500 | 4690.00  | estimé comme : DMF+R10C2H3V=R1C6H7O+C2H4Z avec A/2 |
| M5F+RC3H5Y=M5F-4yl+C3H6Y    | 0.680E+00 | 3.852 | 14370.00 | estimé comme : DMF+RC3H5Y=R1C6H7O+C3H6Y avec A/2   |
| M5F+R5CHO=M5F-4yl+HCHO      | 1.080E+07 | 1.900 | 17010.00 | estimé comme : propene+HCO=CH2O+CH2CHCH2           |
| M5F+R12CHCOV=M5F-4yl+CH2COZ | 2.210E+00 | 3.500 | 4690.00  | estimé comme : DMF+R10C2H3V=R1C6H7O+C2H4Z avec A/2 |
| M5F+C5H5#=M5F-4yl+C5H6#     | 0.680E+00 | 3.852 | 14370.00 | estimé comme : DMF+C5H5#=R1C6H7O+C5H6# avec A/2    |
| M5F+B4CH=M5F-4yl+B5CH2      | 1.100e+14 | 0.000 | -260.00  | estimé comme : C2H6+CH=C2H5+CH2                    |
| M5F+B5CH2=M5F-4yl+R4CH3     | 6.460e+12 | 0.000 | 7910.00  | estimé comme : C2H6+CH2= C2H5+CH3                  |

|                              |           |       |          |                                                        |
|------------------------------|-----------|-------|----------|--------------------------------------------------------|
| M5F+B1O=M5F-4yl+R2OH         | 1.750E+11 | 0.700 | 5900.00  | estimé comme : C3H6Y+B1O=C3H5Y+R2OH                    |
| M5F+R2OH=M5F-4yl+H2O         | 0.500E+04 | 3.133 | 2155.90  | Simmie 2011                                            |
| M5F+R3OOH=M5F-4yl+H2O2       | 0.950E+04 | 2.600 | 13900.00 | estimé comme : C3H6Y+R3OOH=C3H5Y+H2O2                  |
| M5F+R4C6H7O=M5F-4yl+C6H8O#   | 0.690E+00 | 3.852 | 14370.00 | estimé comme : DMF+C6H7O=C6H7O+C6H8O avec A/2          |
| M5F+B1O=M5F-1yl+R2OH         | 5.940e+12 | 0.000 | 1868.00  | estimé comme : CH3CHO+B1O=CH3CO+R2OH                   |
| M5F+R2OH=M5F-1yl+H2O         | 3.370e+12 | 0.000 | 0.00     | estimé comme : CH3CHO+R2OH=CH3CO+H2O avec A/2          |
| M5F+R3OOH=M5F-1yl+H2O2       | 3.010e+12 | 0.000 | 15920.00 | estimé comme : CH3CHO+R3OOH=CH3CO+H2O2 avec +4kcal/mol |
| M5F+R4C6H7O=M5F-1yl+C6H8O#   | 0.690E+00 | 3.852 | 14370.00 | estimé comme : DMF+C6H7O=C6H7O+C6H8O avec A/2          |
| M5F+RCH3COCH2=M5F-1yl+C2H6CO | 3.800E+11 | 0.000 | 7210.00  | estimé comme : CH3CHO+RC3H5Y=CH3CO+C3H6Y               |
| M5F+RCH3COCH2=M5F-4yl+C2H6CO | 0.680E+00 | 3.852 | 14370.00 | estimé comme : DMF+R=R1C6H7O+RH avec A/2               |
| M5F+R14CH3CO=M5F-1yl+CH3CHO  | 1.080E+07 | 1.900 | 17010.00 | estimé comme : propene+HCO=CH2O+CH2CHCH2               |
| M5F+R14CH3CO=M5F-4yl+CH3CHO  | 1.080E+07 | 1.900 | 17010.00 | estimé comme : propene+HCO=CH2O+CH2CHCH2               |
| M5F+M5F-2yl=M5F-1yl+MF       | 0.340E+00 | 3.852 | 14370.00 | estimé comme : MF+ C3H5= furylCH2 +C3H6 avec A/2       |
| M5F+M5F-2yl=M5F-4yl+MF       | 0.340E+00 | 3.852 | 14370.00 | estimé comme : MF+ C3H5= furylCH2 +C3H6 avec A/2       |

---

**Ipsso-additions sur le 5-méthylfurfural**

|                                  |           |         |          |                                                |
|----------------------------------|-----------|---------|----------|------------------------------------------------|
| M5F+R1H=MF+R5CHO                 | 2.320E+22 | -2.270  | 13215.50 | estimé comme : DMF+R1H=MF+R4CH3                |
| M5F+R1H=furylCHO+R4CH3           | 2.320E+22 | -2.270  | 13215.50 | estimé comme : DMF+R1H=MF+R4CH3                |
| M5F+R1H=>B2CO+B2CO+C2H2T+R11C2H5 | 1.720E+53 | -11.040 | 35043.00 | estimé comme : DMF+R1H=R14CH3CO+C4H6Z2         |
| M5F+R1H=>B2CO+C2H2T+RCH3COCH2    | 1.720E+53 | -11.040 | 35043.00 | estimé comme : DMF+R1H=R14CH3CO+C4H6Z2         |
| M5F+R4CH3=DMF+R5CHO              | 7.658E+15 | -0.963  | 18197.00 | estimé comme la réaction inverse: DMF+H=MF+CH3 |

**Décomposition des radicaux**

|                                |           |         |          |                                |
|--------------------------------|-----------|---------|----------|--------------------------------|
| M5F-1yl=B2CO+M5F-2yl           | 1.070E+12 | 0.630   | 16900.00 | estimé comme :CH3CO=CH3+CO     |
| M5F-4yl=M5F-1yl                | 1.000e+12 | 0.000   | 30000.00 | estimé                         |
| M5F-4yl=>B2CO+B2CO+nC4H5       | 2.260E+70 | -16.301 | 72605.00 | estimé comme : R1C6H7O=R2C6H7O |
| M5F-1yl=>C2H2T+CH2COZ+R12CHCOV | 2.260E+70 | -16.301 | 72605.00 | estimé comme : R1C6H7O=R2C6H7O |
| ffl-4yl=furylCO                | 1.000e+12 | 0.000   | 20000.00 | estimé                         |

---

Les unités : A en unité de k (mole-cm-sec-K); Ea en cal/mol

## Annexe 11 Résultats de l'étude de la pyrolyse de l'anisole

Fractions molaires de l'anisole et des produits de pyrolyse ( $\tau=2\text{sec}$ ;  $P=800\text{ Torr}$ ;  $T: 673\text{-}1173\text{K}$ )

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |                     |          |          |          |           |           |          |          |
|------|--------------------------------------------------------|---------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|
| T(K) | Hydrogène                                              | Monoxyde de carbone | Méthane  | Ethylène | Ethane   | Acétylène | Propylène | Propane  | Allène   |
| 1173 | 5.78E-03                                               | 7.85E-03            | 3.74E-03 | 9.44E-04 | 1.08E-04 | 6.19E-04  | 1.01E-05  | 0.00E+00 | 8.50E-06 |
| 1148 | 4.43E-03                                               | 7.43E-03            | 3.64E-03 | 9.11E-04 | 2.47E-04 | 3.78E-04  | 1.44E-05  | 0.00E+00 | 8.92E-06 |
| 1123 | 3.47E-03                                               | 6.65E-03            | 3.27E-03 | 8.84E-04 | 4.51E-04 | 2.38E-04  | 2.23E-05  | 0.00E+00 | 8.93E-06 |
| 1098 | 2.62E-03                                               | 5.69E-03            | 2.86E-03 | 6.49E-04 | 5.61E-04 | 1.28E-04  | 1.87E-05  | 0.00E+00 | 6.25E-06 |
| 1073 | 2.06E-03                                               | 5.07E-03            | 2.68E-03 | 5.85E-04 | 7.25E-04 | 8.16E-05  | 1.95E-05  | 4.22E-06 | 6.60E-06 |
| 1048 | 1.57E-03                                               | 4.26E-03            | 2.47E-03 | 5.32E-04 | 8.58E-04 | 5.24E-05  | 2.17E-05  | 3.94E-06 | 6.24E-06 |
| 1023 | 1.25E-03                                               | 3.61E-03            | 2.27E-03 | 4.63E-04 | 9.54E-04 | 3.42E-05  | 2.42E-05  | 4.45E-06 | 3.67E-06 |
| 998  | 1.09E-03                                               | 3.14E-03            | 2.06E-03 | 3.96E-04 | 1.01E-03 | 2.31E-05  | 1.97E-05  | 7.01E-06 | 3.45E-06 |
| 973  | 8.75E-04                                               | 2.73E-03            | 2.00E-03 | 3.97E-04 | 1.01E-03 | 2.11E-05  | 1.87E-05  | 6.38E-06 | 3.43E-06 |
| 948  | 7.07E-04                                               | 2.44E-03            | 2.15E-03 | 3.21E-04 | 9.19E-04 | 1.28E-05  | 1.54E-05  | 6.74E-06 | 2.14E-06 |
| 923  | 5.28E-04                                               | 1.68E-03            | 2.22E-03 | 2.70E-04 | 7.35E-04 | 7.67E-07  | 1.35E-05  | 7.15E-06 | 1.25E-06 |
| 898  | 3.29E-04                                               | 9.92E-04            | 1.83E-03 | 1.89E-04 | 5.39E-04 | 3.35E-06  | 1.12E-05  | 7.95E-06 | 9.12E-07 |
| 873  | 2.21E-04                                               | 4.96E-04            | 9.91E-04 | 9.74E-05 | 3.26E-04 | 1.65E-06  | 6.24E-06  | 4.73E-06 | 0.00E+00 |
| 848  | 1.12E-04                                               | 2.23E-04            | 4.58E-04 | 3.48E-05 | 1.52E-04 | 3.48E-07  | 1.99E-06  | 2.50E-06 | 0.00E+00 |
| 823  | 3.34E-05                                               | 7.69E-05            | 1.86E-04 | 9.17E-06 | 5.74E-05 | 0.00E+00  | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 798  | 0.00E+00                                               | 1.85E-05            | 6.14E-05 | 8.12E-08 | 5.75E-07 | 0.00E+00  | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 773  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00            | 2.28E-05 | 0.00E+00 | 8.53E-06 | 0.00E+00  | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 748  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00            | 8.29E-06 | 0.00E+00 | 1.41E-06 | 0.00E+00  | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00            | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |              |               |                 |                              |          |          |              |          |
|------|--------------------------------------------------------|--------------|---------------|-----------------|------------------------------|----------|----------|--------------|----------|
| T(K) | Propyne                                                | 1-butèn-3yne | 1.3 butadiène | Cyclopentadiène | 5-Méthyl-1,3-cyclopentadiène | Benzène  | Toluène  | Ethylbenzène | p-xylène |
| 1173 | 2.06E-05                                               | 8.64E-06     | 2.90E-06      | 1.75E-04        | 2.91E-06                     | 2.59E-03 | 1.90E-04 | 0.00E+00     | 4.35E-06 |
| 1148 | 2.06E-05                                               | 8.65E-06     | 5.13E-06      | 2.90E-04        | 8.00E-06                     | 2.82E-03 | 2.70E-04 | 1.59E-06     | 8.09E-06 |
| 1123 | 1.98E-05                                               | 8.40E-06     | 7.92E-06      | 3.83E-04        | 1.35E-05                     | 2.58E-03 | 3.01E-04 | 2.13E-06     | 9.67E-06 |
| 1098 | 1.40E-05                                               | 7.53E-06     | 1.01E-05      | 3.92E-04        | 1.66E-05                     | 2.14E-03 | 2.65E-04 | 4.23E-06     | 1.00E-05 |
| 1073 | 1.27E-05                                               | 7.09E-06     | 9.36E-06      | 4.08E-04        | 3.61E-05                     | 2.06E-03 | 3.13E-04 | 4.34E-06     | 1.33E-05 |
| 1048 | 1.17E-05                                               | 5.85E-06     | 1.00E-05      | 3.75E-04        | 5.38E-05                     | 1.63E-03 | 2.77E-04 | 9.43E-06     | 1.19E-05 |
| 1023 | 9.13E-06                                               | 5.85E-06     | 1.05E-05      | 3.15E-04        | 1.16E-04                     | 1.31E-03 | 2.49E-04 | 1.58E-05     | 1.29E-05 |
| 998  | 8.99E-06                                               | 4.37E-06     | 9.52E-06      | 2.51E-04        | 1.60E-04                     | 1.00E-03 | 2.14E-04 | 2.08E-05     | 1.10E-05 |
| 973  | 8.79E-06                                               | 4.43E-06     | 8.33E-06      | 2.45E-04        | 2.38E-04                     | 1.03E-03 | 2.14E-04 | 2.41E-05     | 1.10E-05 |
| 948  | 7.63E-06                                               | 3.12E-06     | 7.93E-06      | 1.13E-04        | 2.97E-04                     | 7.52E-04 | 1.77E-04 | 2.07E-05     | 8.86E-06 |
| 923  | 5.23E-06                                               | 1.20E-06     | 4.86E-06      | 5.67E-05        | 1.35E-04                     | 5.71E-04 | 1.54E-04 | 3.54E-05     | 1.31E-05 |
| 898  | 3.15E-06                                               | 4.02E-07     | 3.32E-06      | 3.90E-05        | 8.11E-05                     | 3.67E-04 | 8.46E-05 | 1.86E-05     | 7.32E-06 |
| 873  | 2.29E-06                                               | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 2.40E-05        | 4.84E-05                     | 2.27E-04 | 4.03E-05 | 9.21E-06     | 4.21E-06 |
| 848  | 1.48E-06                                               | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 1.14E-05        | 0.00E+00                     | 1.37E-04 | 1.56E-05 | 2.76E-06     | 0.00E+00 |
| 823  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 4.84E-06        | 0.00E+00                     | 4.35E-05 | 3.48E-06 | 6.64E-07     | 0.00E+00 |
| 798  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 2.65E-06                     | 2.05E-05 | 1.42E-06 | 0.00E+00     | 0.00E+00 |
| 773  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 0.00E+00                     | 8.24E-06 | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00 |
| 748  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 0.00E+00                     | 3.44E-06 | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00 |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 0.00E+00                     | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00 |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |          |          |              |          |             |          |            |                |
|------|--------------------------------------------------------|----------|----------|--------------|----------|-------------|----------|------------|----------------|
| T(K) | Styrène                                                | o-xylène | Anisole  | Benzaldéhyde | Phénol   | Benzofurane | Crésols  | Naphtalène | Acénaphthylène |
| 1173 | 6.36E-05                                               | 2.03E-06 | 0.00E+00 | 4.35E-06     | 6.03E-04 | 5.89E-05    | 2.11E-05 | 1.11E-03   | 0.00E+00       |
| 1148 | 6.65E-05                                               | 3.63E-06 | 0.00E+00 | 1.34E-05     | 1.21E-03 | 1.21E-04    | 6.26E-05 | 1.12E-03   | 9.65E-05       |
| 1123 | 5.73E-05                                               | 5.00E-06 | 0.00E+00 | 2.77E-05     | 1.94E-03 | 1.86E-04    | 1.70E-04 | 1.02E-03   | 7.35E-05       |
| 1098 | 4.68E-05                                               | 6.91E-06 | 3.77E-07 | 4.39E-05     | 2.56E-03 | 2.51E-04    | 3.38E-04 | 7.64E-04   | 7.12E-06       |
| 1073 | 4.09E-05                                               | 7.96E-06 | 3.98E-07 | 6.70E-05     | 3.49E-03 | 3.41E-04    | 5.54E-04 | 6.14E-04   | 3.53E-05       |
| 1048 | 3.12E-05                                               | 8.43E-06 | 6.82E-07 | 7.02E-05     | 3.92E-03 | 4.11E-04    | 7.76E-04 | 3.92E-04   | 4.99E-06       |
| 1023 | 2.48E-05                                               | 9.64E-06 | 8.66E-07 | 8.42E-05     | 4.58E-03 | 5.40E-04    | 1.10E-03 | 2.38E-04   | 4.18E-06       |
| 998  | 2.03E-05                                               | 8.78E-06 | 1.45E-06 | 1.15E-04     | 4.83E-03 | 5.74E-04    | 1.23E-03 | 1.32E-04   | 3.57E-06       |
| 973  | 2.08E-05                                               | 5.56E-06 | 9.98E-06 | 1.19E-04     | 5.04E-03 | 6.33E-04    | 1.24E-03 | 7.67E-05   | 2.55E-06       |
| 948  | 1.37E-05                                               | 6.52E-06 | 3.22E-05 | 1.26E-04     | 4.72E-03 | 5.33E-04    | 1.37E-03 | 4.87E-05   | 3.61E-06       |
| 923  | 1.68E-05                                               | 5.37E-06 | 9.40E-04 | 1.47E-04     | 5.20E-03 | 7.25E-04    | 1.11E-03 | 2.53E-05   | 2.43E-06       |
| 898  | 9.43E-06                                               | 3.89E-06 | 2.77E-03 | 2.39E-04     | 3.86E-03 | 5.01E-04    | 9.37E-04 | 9.33E-06   | 0.00E+00       |
| 873  | 2.97E-06                                               | 1.86E-06 | 5.00E-03 | 2.36E-04     | 2.21E-03 | 2.51E-04    | 6.25E-04 | 2.62E-06   | 0.00E+00       |
| 848  | 7.15E-07                                               | 4.82E-07 | 7.12E-03 | 2.12E-04     | 1.02E-03 | 8.88E-05    | 3.56E-04 | 5.84E-07   | 0.00E+00       |
| 823  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 7.89E-03 | 1.11E-04     | 3.44E-04 | 2.17E-05    | 1.62E-04 | 4.99E-07   | 0.00E+00       |
| 798  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 8.80E-03 | 5.65E-05     | 1.32E-04 | 4.22E-06    | 8.57E-05 | 0.00E+00   | 0.00E+00       |
| 773  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 9.66E-03 | 2.40E-05     | 4.37E-05 | 0.00E+00    | 1.85E-05 | 0.00E+00   | 0.00E+00       |
| 748  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 1.02E-02 | 1.15E-05     | 2.03E-05 | 0.00E+00    | 5.96E-06 | 0.00E+00   | 0.00E+00       |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 9.90E-03 | 0.00E+00     | 0.00E+00 | 0.00E+00    | 0.00E+00 | 0.00E+00   | 0.00E+00       |

## Annexe 12 Résultats de l'étude de l'oxydation de l'anisole

Bilan en atome de carbone pour l'étude de l'oxydation de l'anisole ( $\tau=2\text{sec}$ ;  $P=800\text{ Torr}$ ;  $T: 673\text{-}1098\text{K}$ ;  $\Phi=1$ )

| Température (K)               | 673 | 723 | 748 | 773 | 798 | 823 | 848 | 873 | 898 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Bilan en atome de carbone (%) | 94  | 96  | 88  | 92  | 88  | 105 | 89  | 85  | 97  |

| Température (K)               | 923 | 948 | 973 | 998 | 1023 | 1048 | 1073 | 1098 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|
| Bilan en atome de carbone (%) | 87  | 101 | 93  | 95  | 88   | 93   | 106  | 97   |

Pourcentage molaire des produits de l'oxydation de l'anisole ( $\tau=2\text{sec}$ ;  $P=800\text{ Torr}$ ;  $T: 673\text{-}1098\text{K}$ ;  $\Phi=1$ )

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |          |                     |                    |          |          |          |           |           |
|------|--------------------------------------------------------|----------|---------------------|--------------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| T(K) | Hydrogène                                              | Oxygène  | Monoxyde de carbone | Dioxyde de carbone | Méthane  | Ethylène | Ethane   | Acétylène | Propylène |
| 1098 | -                                                      | -        | -                   | 3.38E-02           | 1.06E-04 | 4.41E-05 | 0.00E+00 | 2.75E-05  | 0.00E+00  |
| 1073 | 2.09E-04                                               | -        | 3.68E-03            | 3.17E-02           | 1.07E-04 | 1.37E-04 | 4.23E-06 | 7.13E-05  | 2.67E-06  |
| 1048 | 6.78E-04                                               | 7.21E-03 | 7.21E-03            | 2.25E-02           | 2.28E-04 | 2.05E-04 | 1.48E-05 | 1.03E-04  | 5.34E-06  |
| 1023 | 8.65E-04                                               | 1.48E-02 | 8.14E-03            | 1.77E-02           | 3.41E-04 | 3.50E-04 | 2.36E-05 | 1.40E-04  | 1.13E-05  |
| 998  | 1.63E-03                                               | 2.71E-02 | 1.86E-02            | 2.87E-03           | 9.42E-04 | 7.93E-04 | 5.17E-05 | 2.60E-04  | 2.71E-05  |
| 973  | 9.49E-04                                               | 2.94E-02 | 1.33E-02            | 2.20E-03           | 9.10E-04 | 7.60E-04 | 1.21E-04 | 2.54E-04  | 4.48E-05  |
| 948  | 6.60E-04                                               | 3.66E-02 | 9.90E-03            | 1.68E-03           | 8.98E-04 | 5.69E-04 | 2.32E-04 | 1.85E-04  | 4.74E-05  |
| 923  | 3.90E-04                                               | 3.57E-02 | 7.04E-03            | 1.30E-03           | 8.28E-04 | 3.62E-04 | 3.16E-04 | 1.13E-04  | 3.86E-05  |
| 898  | 3.10E-04                                               | 4.05E-02 | 5.20E-03            | 9.24E-04           | 7.03E-04 | 2.23E-04 | 2.75E-04 | 6.27E-05  | 2.92E-05  |
| 873  | 1.97E-04                                               | 4.02E-02 | 2.96E-03            | 6.50E-04           | 4.36E-04 | 1.10E-04 | 2.09E-04 | 3.13E-05  | 1.66E-05  |
| 848  | 1.25E-04                                               | 4.23E-02 | 1.37E-03            | 5.09E-04           | 2.22E-04 | 3.96E-05 | 1.29E-04 | 1.24E-05  | 6.57E-06  |
| 823  | 3.56E-05                                               | 4.21E-02 | 4.91E-04            | 4.54E-04           | 8.89E-05 | 9.27E-06 | 7.04E-05 | 4.78E-06  | 1.70E-06  |
| 798  | 0.00E+00                                               | 4.09E-02 | 8.81E-05            | 2.91E-04           | 2.31E-05 | 0.00E+00 | 8.16E-06 | 0.00E+00  | 0.00E+00  |
| 773  | 0.00E+00                                               | 4.13E-02 | 4.76E-05            | 3.20E-04           | 5.93E-06 | 0.00E+00 | 1.93E-06 | 0.00E+00  | 0.00E+00  |
| 748  | 0.00E+00                                               | 4.08E-02 | 0.00E+00            | 2.37E-04           | 1.51E-06 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00  |
| 723  | 0.00E+00                                               | 4.25E-02 | 0.00E+00            | 0.00E+00           | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00  |

|     |          |   |          |          |          |          |          |          |          |
|-----|----------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 673 | 0.00E+00 | - | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
|-----|----------|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |          |          |               |               |                 |            |          |          |          |
|------|--------------------------------------------------------|----------|----------|---------------|---------------|-----------------|------------|----------|----------|----------|
| T(K) | Allène                                                 | Propyne  | 1-butène | 1-butèn-3 yne | 1.3 butadiène | Cyclopentadiène | 2-propenal | C6H8     | Benzène  | Toluène  |
| 1098 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.50E-06      | 8.97E-07      | 2.90E-06        | 0.00E+00   | 0.00E+00 | 4.32E-06 | 0.00E+00 |
| 1073 | 0.00E+00                                               | 1.56E-06 | 0.00E+00 | 2.27E-06      | 2.39E-06      | 4.95E-06        | 0.00E+00   | 0.00E+00 | 7.58E-05 | 0.00E+00 |
| 048  | 1.80E-06                                               | 4.14E-06 | 0.00E+00 | 4.08E-06      | 4.78E-06      | 6.16E-06        | 8.63E-06   | 4.05E-06 | 7.98E-05 | 7.36E-06 |
| 1023 | 3.59E-06                                               | 8.68E-06 | 1.36E-06 | 5.59E-06      | 1.02E-05      | 1.29E-05        | 1.60E-05   | 4.87E-06 | 1.81E-04 | 9.94E-06 |
| 998  | 7.18E-06                                               | 1.81E-05 | 4.31E-06 | 8.76E-06      | 1.85E-05      | 2.67E-05        | 3.63E-05   | 1.12E-05 | 3.19E-04 | 1.71E-05 |
| 973  | 1.26E-05                                               | 3.39E-05 | 7.83E-06 | 1.34E-05      | 3.18E-05      | 5.09E-05        | 7.29E-05   | 2.49E-05 | 3.65E-04 | 3.30E-05 |
| 948  | 1.34E-05                                               | 3.65E-05 | 1.13E-05 | 1.30E-05      | 3.31E-05      | 6.07E-05        | 8.45E-05   | 3.31E-05 | 3.04E-04 | 4.06E-05 |
| 923  | 9.98E-06                                               | 2.37E-05 | 1.17E-05 | 7.55E-06      | 2.25E-05      | 4.88E-05        | 6.56E-05   | 3.18E-05 | 2.06E-04 | 2.75E-05 |
| 898  | 6.38E-06                                               | 1.50E-05 | 9.74E-06 | 4.08E-06      | 1.42E-05      | 3.07E-05        | 6.04E-05   | 2.25E-05 | 1.54E-04 | 2.24E-05 |
| 873  | 3.59E-06                                               | 8.88E-06 | 5.11E-06 | 1.96E-06      | 7.30E-06      | 1.41E-05        | 4.31E-05   | 1.12E-05 | 1.07E-04 | 9.43E-06 |
| 848  | 1.70E-06                                               | 3.75E-06 | 2.40E-06 | 8.61E-07      | 3.11E-06      | 6.04E-06        | 0.00E+00   | 4.39E-06 | 7.63E-05 | 5.00E-06 |
| 823  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 9.57E-07      | 2.30E-06        | 0.00E+00   | 3.25E-06 | 4.10E-05 | 2.61E-06 |
| 798  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 0.00E+00   | 1.87E-06 | 1.32E-05 | 2.20E-06 |
| 773  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 0.00E+00   | 0.00E+00 | 3.98E-06 | 0.00E+00 |
| 748  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 0.00E+00   | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 723  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 0.00E+00   | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 0.00E+00   | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |          |          |              |          |             |                       |          |                          |
|------|--------------------------------------------------------|----------|----------|--------------|----------|-------------|-----------------------|----------|--------------------------|
| T(K) | Ethylbenzène                                           | Styrène  | Anisole  | Benzaldéhyde | Phénol   | Benzofurane | 2-Hydroxybenzaldéhyde | Crésols  | Benzofuran, 2,3-dihydro- |
| 1098 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 3.23E-06 | 0.00E+00    | 0.00E+00              | 0.00E+00 | 0.00E+00                 |
| 1073 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 3.32E-05 | 0.00E+00    | 0.00E+00              | 0.00E+00 | 0.00E+00                 |
| 1048 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 4.68E-06     | 1.13E-04 | 1.25E-05    | 0.00E+00              | 1.11E-05 | 0.00E+00                 |
| 1023 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 7.76E-06     | 1.49E-04 | 1.75E-05    | 0.00E+00              | 1.89E-05 | 5.62E-06                 |
| 998  | 6.00E-06                                               | 4.05E-06 | 3.69E-06 | 2.08E-05     | 5.04E-04 | 4.65E-05    | 2.78E-06              | 6.83E-05 | 3.40E-09                 |
| 973  | 4.63E-06                                               | 7.01E-06 | 7.30E-06 | 5.93E-05     | 8.28E-04 | 9.73E-05    | 6.08E-06              | 1.31E-04 | 3.41E-05                 |
| 948  | 5.99E-06                                               | 1.03E-05 | 2.91E-05 | 1.04E-04     | 1.33E-03 | 1.55E-04    | 1.56E-05              | 2.54E-04 | 6.35E-05                 |
| 923  | 4.09E-06                                               | 6.55E-06 | 2.36E-04 | 1.43E-04     | 1.31E-03 | 1.44E-04    | 2.21E-05              | 2.85E-04 | 7.44E-05                 |
| 898  | 0.00E+00                                               | 4.21E-06 | 9.69E-04 | 2.22E-04     | 1.31E-03 | 1.07E-04    | 2.70E-05              | 3.11E-04 | 7.78E-05                 |
| 873  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 1.90E-03 | 2.64E-04     | 8.04E-04 | 4.71E-05    | 1.49E-05              | 2.06E-04 | 0.00E+00                 |
| 848  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 3.06E-03 | 2.27E-04     | 4.72E-04 | 1.42E-05    | 6.58E-06              | 1.28E-04 | 0.00E+00                 |
| 823  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 4.43E-03 | 1.86E-04     | 2.72E-04 | 0.00E+00    | 0.00E+00              | 8.29E-05 | 0.00E+00                 |
| 798  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 4.16E-03 | 6.35E-05     | 7.33E-05 | 0.00E+00    | 0.00E+00              | 2.65E-05 | 0.00E+00                 |
| 773  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 4.50E-03 | 2.11E-05     | 2.21E-05 | 0.00E+00    | 0.00E+00              | 8.27E-06 | 0.00E+00                 |
| 748  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 4.37E-03 | 5.69E-06     | 6.52E-06 | 0.00E+00    | 0.00E+00              | 0.00E+00 | 0.00E+00                 |
| 723  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 4.79E-03 | 0.00E+00     | 2.21E-06 | 0.00E+00    | 0.00E+00              | 0.00E+00 | 0.00E+00                 |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 4.70E-03 | 0.00E+00     | 0.00E+00 | 0.00E+00    | 0.00E+00              | 0.00E+00 | 0.00E+00                 |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |            |              |
|------|--------------------------------------------------------|------------|--------------|
| T(K) | Naphtalène                                             | m-guaiacol | Dibenzofuran |
| 1098 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00     |
| 1073 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00   | 2.77E-05     |
| 1048 | 6.44E-06                                               | 0.00E+00   | 6.74E-05     |
| 1023 | 5.95E-06                                               | 0.00E+00   | 8.01E-05     |
| 998  | 1.60E-05                                               | 0.00E+00   | 1.45E-04     |
| 973  | 1.97E-05                                               | 0.00E+00   | 2.08E-04     |
| 948  | 2.24E-05                                               | 0.00E+00   | 3.75E-04     |
| 923  | 1.39E-05                                               | 9.91E-06   | 2.31E-04     |
| 898  | 9.33E-06                                               | 5.83E-05   | 2.98E-04     |
| 873  | 0.00E+00                                               | 9.07E-05   | 1.06E-04     |
| 848  | 0.00E+00                                               | 8.95E-05   | 4.46E-05     |
| 823  | 0.00E+00                                               | 7.45E-05   | 2.28E-05     |
| 798  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00     |
| 773  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00     |
| 748  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00     |
| 723  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00     |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00     |

## Annexe 13 Résultats de l'étude de la pyrolyse du guaiacol

Bilan en atome de carbone pour l'étude de la pyrolyse du guaiacol ( $\tau=2\text{sec}$ ; P=800 Torr; T: 623-898K)

| Température (K)               | 598 | 623 | 648 | 673 | 698 | 723 | 748 | 773 | 798 | 823 | 848 | 873 | 898 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Bilan en atome de carbone (%) | 99  | 100 | 98  | 97  | 102 | 97  | 102 | 97  | 103 | 109 | 103 | 91  | 25  |

Fractions molaires du guaiacol et des produits de pyrolyse ( $\tau=2\text{sec}$ ; P=800 Torr; T: 623-898K)

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |           |          |          |           |          |           |          |          |
|------|--------------------------------------------------------|-----------|----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|----------|
| T(K) | Monoxyde de carbone                                    | Hydrogène | Méthane  | Ethylène | Acétylène | Ethane   | Propylène | Propane  | Allène   |
| 898  | 3.80E-03                                               | 2.18E-04  | 8.67E-04 | 1.80E-04 | 2.15E-05  | 5.94E-04 | 2.96E-05  | 5.44E-06 | 5.99E-06 |
| 873  | 3.55E-03                                               | 1.68E-04  | 9.93E-04 | 1.52E-04 | 1.46E-05  | 5.25E-04 | 2.73E-05  | 5.64E-06 | 3.39E-06 |
| 848  | 3.15E-03                                               | 1.29E-04  | 9.81E-04 | 1.07E-04 | 1.03E-05  | 4.04E-04 | 2.18E-05  | 5.24E-06 | 1.82E-06 |
| 823  | 2.06E-03                                               | 8.65E-05  | 7.95E-04 | 6.07E-05 | 4.31E-06  | 2.91E-04 | 1.54E-05  | 4.43E-06 | 9.78E-07 |
| 798  | 9.87E-04                                               | 6.69E-05  | 5.50E-04 | 2.75E-05 | 9.81E-07  | 1.95E-04 | 7.80E-06  | 2.22E-06 | 0.00E+00 |
| 773  | 3.49E-04                                               | 0.00E+00  | 3.05E-04 | 9.58E-06 | 0.00E+00  | 1.21E-04 | 0.00E+00  | 1.13E-06 | 0.00E+00 |
| 748  | 9.48E-05                                               | 0.00E+00  | 1.31E-04 | 2.84E-06 | 0.00E+00  | 5.98E-05 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 723  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00  | 4.71E-05 | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 2.15E-05 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 698  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00  | 1.36E-05 | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 4.83E-06 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00  | 3.14E-06 | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 648  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00  | 9.68E-07 | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 623  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |          |              |               |                 |          |          |                       |                |
|------|--------------------------------------------------------|----------|--------------|---------------|-----------------|----------|----------|-----------------------|----------------|
| T(K) | Propyne                                                | 1-butène | 1-butèn-3yne | 1.3-butadiène | Cyclopentadiène | Anisole  | Phénol   | 2-Hydroxybenzaldéhyde | 2-méthylphénol |
| 898  | 2.39E-05                                               | 1.28E-05 | 1.04E-04     | 8.29E-05      | 1.49E-04        | -        | -        | -                     |                |
| 873  | 1.76E-05                                               | 1.15E-05 | 7.75E-05     | 7.21E-05      | 1.49E-04        | 8.33E-06 | 7.78E-05 | 4.41E-04              | 2.03E-05       |
| 848  | 1.08E-05                                               | 9.42E-06 | 4.64E-05     | 4.90E-05      | 9.38E-05        | 1.15E-05 | 7.86E-05 | 4.80E-04              | 2.53E-05       |
| 823  | 4.93E-06                                               | 6.07E-06 | 1.83E-05     | 1.45E-05      | 4.85E-05        | 1.21E-05 | 7.14E-05 | 6.00E-04              | 2.97E-05       |
| 798  | 0.00E+00                                               | 4.47E-06 | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 2.07E-05        | 1.14E-05 | 5.40E-05 | 5.89E-04              | 3.00E-05       |
| 773  | 0.00E+00                                               | 8.79E-07 | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 3.87E-06        | 8.92E-06 | 3.20E-05 | 4.42E-04              | 2.81E-05       |
| 748  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 5.55E-06 | 1.49E-05 | 2.37E-04              | 2.01E-05       |
| 723  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 2.90E-06 | 5.06E-06 | 9.86E-05              | 1.06E-05       |
| 698  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 1.66E-06 | 2.11E-06 | 4.41E-05              | 5.98E-06       |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.72E-05              | 1.89E-06       |
| 648  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 6.91E-06              | 8.44E-07       |
| 623  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00      | 0.00E+00        | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00              | 0.00E+00       |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |               |                          |              |                  |                  |          |
|------|--------------------------------------------------------|---------------|--------------------------|--------------|------------------|------------------|----------|
| T(K) | 4-méthylphénol                                         | 2-éthylphénol | Benzofuran, 2,3-dihydro- | Pyrocatechol | 3-méthylcatechol | 4-méthylcatechol | Guaiacol |
| 873  | 4.39E-06                                               | 2.93E-05      | 0.00E+00                 | 3.16E-03     | 1.27E-04         | 1.14E-04         | 4.31E-05 |
| 848  | 4.07E-06                                               | 4.54E-05      | 2.52E-05                 | 3.59E-03     | 1.66E-04         | 1.62E-04         | 2.49E-04 |
| 823  | 3.28E-06                                               | 7.02E-05      | 3.36E-05                 | 3.35E-03     | 1.99E-04         | 2.14E-04         | 8.23E-04 |
| 798  | 3.41E-06                                               | 8.10E-05      | 3.27E-05                 | 2.23E-03     | 1.59E-04         | 1.77E-04         | 1.83E-03 |
| 773  | 1.69E-06                                               | 6.40E-05      | 3.61E-05                 | 1.05E-03     | 8.30E-05         | 9.97E-05         | 3.01E-03 |
| 748  | 1.80E-06                                               | 3.93E-05      | 2.84E-05                 | 5.53E-04     | 3.45E-05         | 5.02E-05         | 4.15E-03 |
| 723  | 0.00E+00                                               | 1.75E-05      | 1.49E-05                 | 1.93E-04     | 8.95E-06         | 1.27E-05         | 4.51E-03 |
| 698  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00      | 0.00E+00                 | 7.46E-05     | 0.00E+00         | 0.00E+00         | 5.00E-03 |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00      | 0.00E+00                 | 2.09E-05     | 0.00E+00         | 0.00E+00         | 4.83E-03 |
| 648  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00      | 0.00E+00                 | 4.65E-06     | 0.00E+00         | 0.00E+00         | 4.89E-03 |
| 623  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00      | 0.00E+00                 | 0.00E+00     | 0.00E+00         | 0.00E+00         | 5.00E-03 |
| 598  | -                                                      | -             | -                        | -            | -                | -                | 4.94E-03 |
| 573  | -                                                      | -             | -                        | -            | -                | -                | 5.03E-03 |
| 548  | -                                                      | -             | -                        | -            | -                | -                | 4.92E-03 |
| 523  | -                                                      | -             | -                        | -            | -                | -                | 5.19E-03 |

## Annexe 14 Résultats de l'étude de l'oxydation du guaïacol

Bilan en atome de carbone pour l'étude de l'oxydation du guaïacol ( $\tau=2\text{sec}$ ;  $P=800\text{ Torr}$ ;  $T: 673\text{-}1098\text{K}$ ;  $\Phi=1$ )

| Température (K)               | 573   | 598  | 623   | 648   | 673   | 698   | 723  | 748   | 773   | 798  | 823  | 848  | 873  | 898  | 923   |
|-------------------------------|-------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| Bilan en atome de carbone (%) | 100.6 | 99.1 | 104.7 | 103.1 | 108.3 | 103.0 | 99.8 | 106.2 | 104.9 | 94.8 | 99.8 | 96.1 | 93.7 | 94.5 | 103.1 |

Fractions molaires du guaïacol et des produits de l'oxydation ( $\tau=2\text{sec}$ ;  $P=800\text{ Torr}$ ;  $T: 673\text{-}923\text{K}$ )

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |                     |           |          |                    |          |           |          |           |
|------|--------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------|--------------------|----------|-----------|----------|-----------|
| T(K) | Oxygène                                                | Monoxyde de carbone | Hydrogène | Méthane  | Dioxyde de carbone | Ethylène | Acétylène | Ethane   | Propylène |
| 923  | 2.42E-02                                               | 2.25E-02            | 8.51E-04  | 7.86E-04 | 4.80E-03           | 6.60E-04 | 1.92E-04  | 2.38E-04 | 7.95E-05  |
| 898  | 2.70E-02                                               | 1.82E-02            | 5.90E-04  | 6.08E-04 | 4.02E-03           | 4.76E-04 | 1.67E-04  | 2.17E-04 | 7.78E-05  |
| 873  | 2.76E-02                                               | 1.54E-02            | 4.45E-04  | 5.46E-04 | 3.43E-03           | 3.40E-04 | 1.36E-04  | 1.71E-04 | 6.59E-05  |
| 848  | 3.11E-02                                               | 1.27E-02            | 3.28E-04  | 5.16E-04 | 2.85E-03           | 2.64E-04 | 1.06E-04  | 1.27E-04 | 5.65E-05  |
| 823  | 3.18E-02                                               | 1.01E-02            | 2.55E-04  | 4.15E-04 | 2.74E-03           | 1.67E-04 | 6.79E-05  | 7.25E-05 | 3.55E-05  |
| 798  | 3.33E-02                                               | 5.43E-03            | 1.59E-04  | 2.50E-04 | 1.96E-03           | 9.17E-05 | 3.88E-05  | 3.29E-05 | 1.68E-05  |
| 773  | 3.49E-02                                               | 3.20E-03            | 1.01E-04  | 1.13E-04 | 1.46E-03           | 4.06E-05 | 1.79E-05  | 1.06E-05 | 5.75E-06  |
| 748  | 3.83E-02                                               | 1.44E-03            | 4.83E-05  | 3.46E-05 | 1.13E-03           | 1.25E-05 | 7.18E-06  | 2.36E-06 | 1.64E-06  |
| 723  | 3.85E-02                                               | 5.81E-04            | 0.00E+00  | 7.36E-06 | 8.07E-04           | 2.36E-06 | 2.63E-06  | 0.00E+00 | 0.00E+00  |
| 698  | 3.99E-02                                               | 2.52E-04            | 0.00E+00  | 1.10E-06 | 5.94E-04           | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00  |
| 673  | 3.96E-02                                               | 1.48E-04            | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 4.38E-04           | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00  |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |          |              |          |          |               |               |          |          |
|------|--------------------------------------------------------|----------|--------------|----------|----------|---------------|---------------|----------|----------|
| T(K) | Allène                                                 | Propyne  | Acétaldéhyde | Méthanol | 1-butène | 1-butèn-3-yne | 1.3-butadiène | Furane   | Propanal |
| 923  | 1.74E-05                                               | 4.50E-05 | 2.25E-04     | 8.61E-05 | 1.50E-05 | 5.89E-06      | 3.56E-05      | 1.70E-04 | 9.97E-06 |
| 898  | 1.90E-05                                               | 4.97E-05 | 2.77E-04     | 1.44E-04 | 1.81E-05 | 5.59E-06      | 3.76E-05      | 2.26E-04 | 1.45E-05 |
| 873  | 1.66E-05                                               | 4.44E-05 | 2.89E-04     | 2.10E-04 | 2.03E-05 | 4.68E-06      | 3.33E-05      | 2.33E-04 | 1.75E-05 |
| 848  | 1.28E-05                                               | 3.61E-05 | 2.78E-04     | 2.78E-04 | 1.65E-05 | 2.57E-06      | 2.78E-05      | 2.11E-04 | 2.02E-05 |
| 823  | 7.18E-06                                               | 2.21E-05 | 2.18E-04     | 3.25E-04 | 1.05E-05 | 1.30E-06      | 1.85E-05      | 1.30E-04 | 1.81E-05 |
| 798  | 3.39E-06                                               | 1.08E-05 | 1.62E-04     | 6.00E-04 | 5.27E-06 | 7.10E-07      | 1.03E-05      | 1.18E-04 | 1.84E-05 |
| 773  | 1.58E-06                                               | 4.73E-06 | 1.05E-04     | 6.63E-04 | 1.42E-06 | 0.00E+00      | 4.31E-06      | 9.81E-05 | 1.39E-05 |
| 748  | 0.00E+00                                               | 1.66E-06 | 4.22E-05     | 4.27E-04 | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 0.00E+00      | 4.36E-05 | 4.53E-06 |
| 723  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 1.39E-05     | 2.22E-04 | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 0.00E+00      | 1.86E-05 | 0.00E+00 |
| 698  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 5.42E-06     | 1.10E-04 | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 0.00E+00      | 7.84E-06 | 0.00E+00 |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 4.52E-06     | 4.98E-05 | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 0.00E+00      | 3.60E-06 | 0.00E+00 |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |                |                |               |                |           |          |          |              |
|------|--------------------------------------------------------|----------------|----------------|---------------|----------------|-----------|----------|----------|--------------|
| T(K) | Cyclopentadiène                                        | 1,3-pentadiène | 1,4-pentadiène | Méthacroléine | 2-méthylfurane | 2-buténal | Benzène  | Anisole  | Benzaldéhyde |
| 923  | 4.47E-05                                               | 4.53E-06       | 2.52E-06       | 1.44E-05      | 1.96E-05       | 7.52E-05  | 6.66E-05 | 3.87E-06 | 3.09E-05     |
| 898  | 5.95E-05                                               | 6.17E-06       | 3.27E-06       | 2.08E-05      | 3.09E-05       | 1.35E-04  | 5.38E-05 | 5.12E-06 | 3.61E-05     |
| 873  | 5.02E-05                                               | 7.18E-06       | 3.40E-06       | 2.29E-05      | 2.72E-05       | 1.68E-04  | 4.48E-05 | 8.22E-06 | 4.11E-05     |
| 848  | 4.16E-05                                               | 7.05E-06       | 3.27E-06       | 2.21E-05      | 2.56E-05       | 1.74E-04  | 3.70E-05 | 9.78E-06 | 3.76E-05     |
| 823  | 2.44E-05                                               | 5.54E-06       | 2.39E-06       | 1.40E-05      | 1.40E-05       | 1.01E-04  | 2.85E-05 | 1.04E-05 | 3.23E-05     |
| 798  | 1.02E-05                                               | 3.53E-06       | 1.26E-06       | 1.19E-05      | 1.65E-05       | 1.78E-04  | 1.96E-05 | 1.06E-05 | 2.67E-05     |
| 773  | 3.99E-06                                               | 1.64E-06       | 5.16E-07       | 7.08E-06      | 9.10E-06       | 1.59E-04  | 1.03E-05 | 9.96E-06 | 1.78E-05     |
| 748  | 1.21E-06                                               | 0.00E+00       | 0.00E+00       | 2.08E-06      | 1.88E-06       | 4.96E-05  | 4.12E-06 | 6.00E-06 | 9.27E-06     |
| 723  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00       | 0.00E+00       | 0.00E+00      | 0.00E+00       | 2.08E-05  | 0.00E+00 | 2.50E-06 | 0.00E+00     |
| 698  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00       | 0.00E+00       | 0.00E+00      | 0.00E+00       | 4.66E-06  | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00     |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00       | 0.00E+00       | 0.00E+00      | 0.00E+00       | 1.59E-06  | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00     |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |          |                       |                |               |                             |                |            |
|------|--------------------------------------------------------|----------|-----------------------|----------------|---------------|-----------------------------|----------------|------------|
| T(K) | Alpha pyrone                                           | Phénol   | 2-hydroxybenzaldéhyde | 2-méthylphénol | 2-éthylphénol | Benzofurane-<br>2,3-dihydro | 2-éthoxyphénol | Naphtalène |
| 923  | 4.11E-05                                               | 6.49E-05 | 8.81E-05              | 8.21E-06       | 0.00E+00      | 6.14E-06                    | 0.00E+00       | 1.87E-06   |
| 898  | 5.65E-05                                               | 6.65E-05 | 2.00E-04              | 1.14E-05       | 0.00E+00      | 1.08E-05                    | 2.16E-06       | 1.53E-06   |
| 873  | 7.12E-05                                               | 6.90E-05 | 3.82E-04              | 1.86E-05       | 7.65E-06      | 2.04E-05                    | 2.63E-06       | 1.24E-06   |
| 848  | 6.80E-05                                               | 6.65E-05 | 5.88E-04              | 2.28E-05       | 1.56E-05      | 3.06E-05                    | 4.08E-06       | 9.20E-07   |
| 823  | 6.18E-05                                               | 6.33E-05 | 7.82E-04              | 2.57E-05       | 2.03E-05      | 3.34E-05                    | 3.43E-06       | 6.27E-07   |
| 798  | 6.10E-05                                               | 5.17E-05 | 9.02E-04              | 2.68E-05       | 2.20E-05      | 2.60E-05                    | 9.93E-06       | 3.94E-07   |
| 773  | 5.54E-05                                               | 4.10E-05 | 9.01E-04              | 2.77E-05       | 2.00E-05      | 2.01E-05                    | 1.83E-05       | 2.49E-07   |
| 748  | 3.58E-05                                               | 2.52E-05 | 6.12E-04              | 2.26E-05       | 1.39E-05      | 9.07E-06                    | 1.92E-05       | 0.00E+00   |
| 723  | 0.00E+00                                               | 9.17E-06 | 2.88E-04              | 1.24E-05       | 4.99E-06      | 3.96E-06                    | 1.36E-05       | 0.00E+00   |
| 698  | 0.00E+00                                               | 3.24E-06 | 9.93E-05              | 4.45E-06       | 1.68E-06      | 0.00E+00                    | 9.07E-06       | 0.00E+00   |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00 | 2.54E-05              | 1.25E-06       | 0.00E+00      | 0.00E+00                    | 0.00E+00       | 0.00E+00   |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |                  |            |                  |                     |           |          |                  |          |
|------|--------------------------------------------------------|------------------|------------|------------------|---------------------|-----------|----------|------------------|----------|
| T(K) | Pyrocatechol                                           | 3-méthylcatechol | Résorcinol | 4-méthylcatechol | 2-méthylbenzofurane | 1-indenol | Naphtol  | 2,2-biphényldiol | Guaiacol |
| 923  | 3.44E-06                                               | 0.00E+00         | 1.65E-05   | 0.00E+00         | 4.69E-05            | 2.87E-05  | 3.95E-05 | 0.00E+00         | -        |
| 898  | 1.88E-05                                               | 0.00E+00         | 2.34E-05   | 0.00E+00         | 8.08E-05            | 5.36E-05  | 3.64E-05 | 0.00E+00         | 0.00E+00 |
| 873  | 1.03E-04                                               | 5.39E-06         | 3.92E-05   | 1.58E-07         | 1.27E-04            | 8.36E-05  | 4.18E-05 | 6.98E-06         | 2.17E-05 |
| 848  | 3.93E-04                                               | 2.11E-05         | 4.51E-05   | 1.22E-05         | 1.30E-04            | 8.68E-05  | 3.28E-05 | 1.05E-05         | 1.41E-04 |
| 823  | 7.73E-04                                               | 4.53E-05         | 3.29E-05   | 3.73E-05         | 9.98E-05            | 6.05E-05  | 2.43E-05 | 2.02E-05         | 5.16E-04 |
| 798  | 7.09E-04                                               | 3.36E-05         | 2.18E-05   | 3.01E-05         | 3.73E-05            | 1.62E-05  | 7.99E-06 | 3.04E-05         | 1.19E-03 |
| 773  | 6.25E-04                                               | 1.82E-05         | 1.71E-05   | 1.49E-05         | 1.83E-05            | 8.64E-06  | 4.51E-06 | 7.48E-05         | 2.32E-03 |
| 748  | 5.31E-04                                               | 7.13E-06         | 7.10E-06   | 5.62E-06         | 6.43E-06            | 3.47E-06  | 1.97E-06 | 1.12E-04         | 3.42E-03 |
| 723  | 3.30E-04                                               | 1.75E-06         | 0.00E+00   | 0.00E+00         | 0.00E+00            | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 7.37E-05         | 4.15E-03 |
| 698  | 2.12E-04                                               | 0.00E+00         | 0.00E+00   | 0.00E+00         | 0.00E+00            | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 4.49E-05         | 4.88E-03 |
| 673  | 1.27E-04                                               | 0.00E+00         | 0.00E+00   | 0.00E+00         | 0.00E+00            | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00         | 5.50E-03 |
| 648  | -                                                      | -                | -          | -                | -                   | -         | -        | -                | 5.34E-03 |
| 623  | -                                                      | -                | -          | -                | -                   | -         | -        | -                | 5.49E-03 |
| 598  | -                                                      | -                | -          | -                | -                   | -         | -        | -                | 5.21E-03 |
| 573  | -                                                      | -                | -          | -                | -                   | -         | -        | -                | 5.37E-03 |

## Annexe 15 Résultats de l'étude de la pyrolyse du 5-méthylfurfural

Bilan en atome de carbone pour l'étude de la pyrolyse du 5-méthylfurfural ( $\tau=2\text{sec}$ ;  $P=800\text{ Torr}$ ;  $T: 748\text{-}1123\text{K}$ )

| Température (K)               | 523 | 573 | 598 | 623 | 648 | 673 | 698 | 723 | 748 | 773 | 798 | 823 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Bilan en atome de carbone (%) | 100 | 94  | 87  | 103 | 90  | 91  | 93  | 105 | 91  | 93  | 88  | 91  |

| Température (K)               | 848 | 873 | 898 | 923 | 948 | 973 | 998 | 1023 | 1048 | 1073 | 1098 | 1123 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| Bilan en atome de carbone (%) | 89  | 85  | 91  | 82  | 87  | 85  | 80  | 81   | 84   | 83   | 133  | 130  |

Fractions molaire des produits de la pyrolyse du 5-méthylfurfural ( $\tau=2\text{sec}$ ;  $P=800\text{ Torr}$ ;  $T: 748\text{-}1123\text{K}$ )

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |                     |          |          |           |          |           |          |
|------|--------------------------------------------------------|---------------------|----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
| T(K) | Hydrogène                                              | Monoxyde de carbone | Méthane  | Ethylène | Acétylène | Ethane   | Propylène | Allène   |
| 1123 | 0.00E+00                                               | 9.67E-03            | 1.59E-03 | 3.85E-04 | 3.68E-04  | 4.92E-05 | 1.40E-05  | 3.39E-05 |
| 1098 | 0.00E+00                                               | 9.46E-03            | 1.54E-03 | 7.60E-04 | 8.53E-04  | 1.15E-04 | 4.11E-05  | 9.78E-05 |
| 1073 | 0.00E+00                                               | 8.12E-03            | 1.14E-03 | 6.26E-04 | 7.23E-04  | 1.01E-04 | 4.27E-05  | 1.02E-04 |
| 1048 | 0.00E+00                                               | 7.66E-03            | 1.02E-03 | 4.34E-04 | 4.77E-04  | 6.53E-05 | 3.94E-05  | 9.48E-05 |
| 1023 | 6.32E-04                                               | 5.82E-03            | 7.14E-04 | 2.61E-04 | 2.61E-04  | 3.29E-05 | 2.83E-05  | 6.76E-05 |
| 998  | 5.11E-04                                               | 4.01E-03            | 4.47E-04 | 1.46E-04 | 1.41E-04  | 1.33E-05 | 1.97E-05  | 4.19E-05 |
| 973  | 4.14E-04                                               | 2.64E-03            | 2.82E-04 | 8.88E-05 | 6.24E-05  | 0.00E+00 | 1.40E-05  | 2.29E-05 |
| 948  | 2.26E-04                                               | 1.50E-03            | 1.41E-04 | 4.19E-05 | 2.34E-05  | 0.00E+00 | 7.39E-06  | 8.78E-06 |
| 923  | 1.36E-04                                               | 6.95E-04            | 5.82E-05 | 1.88E-05 | 9.81E-06  | 0.00E+00 | 3.70E-06  | 2.99E-06 |
| 898  | 7.54E-05                                               | 3.37E-04            | 2.85E-05 | -        | -         | -        | -         | -        |
| 873  | 0.00E+00                                               | 1.96E-04            | 1.32E-05 | -        | -         | -        | -         | -        |
| 848  | 0.00E+00                                               | 7.32E-05            | 6.10E-06 | -        | -         | -        | -         | -        |
| 823  | 0.00E+00                                               | 4.65E-05            | 2.83E-06 | -        | -         | -        | -         | -        |
| 823  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00            | 0.00E+00 | -        | -         | -        | -         | -        |
| 798  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00            | 1.69E-06 | -        | -         | -        | -         | -        |
| 773  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00            | 8.89E-07 | -        | -         | -        | -         | -        |

|     |          |          |          |   |   |   |   |   |
|-----|----------|----------|----------|---|---|---|---|---|
| 748 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 5.72E-07 | - | - | - | - | - |
|-----|----------|----------|----------|---|---|---|---|---|

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |          |               |               |
|------|--------------------------------------------------------|----------|---------------|---------------|
| T(K) | Propyne                                                | 1-butène | 1-butèn-3-yne | 1.3-butadiène |
| 1123 | 8.48E-05                                               | 1.28E-06 | 7.60E-05      | 7.48E-05      |
| 1098 | 2.70E-04                                               | 3.51E-06 | 2.72E-04      | 2.85E-04      |
| 1073 | 3.00E-04                                               | 4.79E-06 | 3.04E-04      | 3.19E-04      |
| 1048 | 3.28E-04                                               | 8.95E-06 | 3.44E-04      | 3.23E-04      |
| 1023 | 2.75E-04                                               | 9.58E-06 | 3.03E-04      | 2.46E-04      |
| 998  | 2.21E-04                                               | 8.15E-06 | 2.58E-04      | 1.85E-04      |
| 973  | 1.55E-04                                               | 5.75E-06 | 1.92E-04      | 1.28E-04      |
| 948  | 8.88E-05                                               | 3.04E-06 | 1.16E-04      | 7.61E-05      |
| 923  | 4.10E-05                                               | 1.39E-06 | 5.73E-05      | 3.70E-05      |
| 898  | -                                                      | -        | -             | -             |
| 873  | -                                                      | -        | -             | -             |
| 848  | -                                                      | -        | -             | -             |
| 823  | -                                                      | -        | -             | -             |
| 823  | -                                                      | -        | -             | -             |
| 798  | -                                                      | -        | -             | -             |
| 773  | -                                                      | -        | -             | -             |
| 748  | -                                                      | -        | -             | -             |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |               |                |          |          |              |                |                |                |          |
|------|--------------------------------------------------------|---------------|----------------|----------|----------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------|
| T(K) | 1-butyne                                               | 1.2-butadiène | Buta-1,3 diyne | 2-butyne | Furan    | Cyclopentène | 1.3-pentadiène | 1.4-pentadiène | 1-pentene-3yne | Furfural |
| 1123 | 4.90E-06                                               | 5.26E-06      | 8.73E-06       | 5.74E-06 | 4.03E-06 | 7.18E-06     | 3.50E-06       | 2.02E-06       | 2.97E-06       | 0.00E+00 |
| 1098 | 1.09E-05                                               | 8.73E-06      | 7.18E-06       | 8.97E-06 | 2.06E-05 | 7.56E-06     | 5.79E-06       | 3.27E-06       | 5.49E-06       | 0.00E+00 |
| 1073 | 1.66E-05                                               | 1.15E-05      | 6.34E-06       | 1.10E-05 | 2.99E-05 | 1.02E-05     | 7.68E-06       | 4.66E-06       | 7.25E-06       | 3.82E-06 |
| 1048 | 2.55E-05                                               | 1.47E-05      | 4.07E-06       | 1.32E-05 | 4.62E-05 | 1.44E-05     | 9.57E-06       | 5.67E-06       | 1.01E-05       | 1.04E-05 |
| 1023 | 2.42E-05                                               | 1.26E-05      | 2.27E-06       | 1.10E-05 | 4.88E-05 | 1.41E-05     | 7.68E-06       | 4.41E-06       | 9.34E-06       | 1.63E-05 |
| 998  | 2.15E-05                                               | 9.33E-06      | 1.17E-06       | 8.85E-06 | 5.02E-05 | 1.15E-05     | 5.29E-06       | 3.02E-06       | 7.69E-06       | 2.46E-05 |
| 973  | 1.69E-05                                               | 6.10E-06      | 0.00E+00       | 7.42E-06 | 4.62E-05 | 9.07E-06     | 3.40E-06       | 2.02E-06       | 5.60E-06       | 2.54E-05 |
| 948  | 8.73E-06                                               | 3.35E-06      | 0.00E+00       | 5.74E-06 | 3.39E-05 | 5.16E-06     | 1.76E-06       | 8.94E-07       | 3.08E-06       | 1.82E-05 |
| 923  | 3.59E-06                                               | 1.79E-06      | 0.00E+00       | 4.19E-06 | 1.89E-05 | 2.14E-06     | 1.02E-06       | 5.29E-07       | 1.43E-06       | 5.94E-06 |

| T(K) | Cyclopentadiène | 2-méthylfuran | C6H8     | Benzène  | 2.5-Diméthylfuran | Toluène  | Ethylbenzène | Styrène  | 5-méthylfurfural |
|------|-----------------|---------------|----------|----------|-------------------|----------|--------------|----------|------------------|
| 1123 | 6.78E-05        | 1.35E-04      | 6.34E-06 | 3.69E-04 | 0.00E+00          | 5.25E-05 | 2.17E-06     | 5.09E-05 | 5.56E-06         |
| 1098 | 8.50E-05        | 2.78E-04      | 1.47E-05 | 3.67E-04 | 7.14E-06          | 6.43E-05 | 5.40E-06     | 5.57E-05 | 2.87E-05         |
| 1073 | 8.44E-05        | 4.24E-04      | 1.70E-05 | 2.73E-04 | 7.62E-06          | 5.90E-05 | 7.53E-06     | 4.72E-05 | 8.45E-05         |
| 1048 | 9.16E-05        | 5.78E-04      | 2.45E-05 | 2.14E-04 | 1.22E-05          | 6.09E-05 | 8.82E-06     | 4.21E-05 | 3.06E-04         |
| 1023 | 7.84E-05        | 5.42E-04      | 2.71E-05 | 1.28E-04 | 1.49E-05          | 4.98E-05 | 7.61E-06     | 2.82E-05 | 8.33E-04         |
| 998  | 5.36E-05        | 3.75E-04      | 1.75E-05 | 6.12E-05 | 1.64E-05          | 2.94E-05 | 5.43E-06     | 1.56E-05 | 1.50E-03         |
| 973  | 3.70E-05        | 2.47E-04      | 1.24E-05 | 3.09E-05 | 1.27E-05          | 2.11E-05 | 3.32E-06     | 1.19E-05 | 2.50E-03         |
| 948  | 1.87E-05        | 1.34E-04      | 7.60E-06 | 1.15E-05 | 1.04E-05          | 1.03E-05 | 2.39E-06     | 4.83E-06 | 3.34E-03         |
| 923  | 9.56E-06        | 7.91E-05      | 3.78E-06 | 5.13E-06 | 5.83E-06          | 6.24E-06 | 0.00E+00     | 0.00E+00 | 3.66E-03         |
| 898  | 4.62E-06        | 3.33E-05      | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00          | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00 | 4.39E-03         |
| 873  | 2.57E-06        | 1.54E-05      | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00          | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00 | 4.18E-03         |
| 848  | 0.00E+00        | 6.97E-06      | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00          | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00 | 4.45E-03         |
| 823  | 0.00E+00        | 4.72E-06      | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00          | 0.00E+00 | 0.00E+00     | 0.00E+00 | 4.54E-03         |

|      |          | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |            |                |              |            |
|------|----------|--------------------------------------------------------|------------|----------------|--------------|------------|
| T(K) | Indène   | Produit B                                              | Naphtalène | Acenaphthylene | Phénanthrène | Anthracène |
| 1123 | 6.86E-05 | 0.00E+00                                               | 1.17E-04   | 1.44E-04       | 8.72E-04     | 3.57E-04   |
| 1098 | 6.84E-05 | 3.79E-05                                               | 1.04E-04   | 1.06E-04       | 6.77E-04     | 2.65E-04   |
| 1073 | 4.78E-05 | 8.73E-05                                               | 4.94E-05   | 2.24E-05       | 5.58E-05     | 1.96E-05   |
| 1048 | 3.71E-05 | 2.45E-04                                               | 3.20E-05   | 0.00E+00       | 0.00E+00     | 0.00E+00   |
| 1023 | 2.54E-05 | 4.07E-04                                               | 1.72E-05   | 0.00E+00       | 0.00E+00     | 0.00E+00   |
| 998  | 1.48E-05 | 5.25E-04                                               | 5.69E-06   | 0.00E+00       | 0.00E+00     | 0.00E+00   |
| 973  | 6.09E-06 | 4.32E-04                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00       | 0.00E+00     | 0.00E+00   |
| 948  | 2.66E-06 | 2.83E-04                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00       | 0.00E+00     | 0.00E+00   |
| 923  | 0.00E+00 | 1.16E-04                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00       | 0.00E+00     | 0.00E+00   |
| 898  | 0.00E+00 | 6.13E-05                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00       | 0.00E+00     | 0.00E+00   |
| 873  | 0.00E+00 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00       | 0.00E+00     | 0.00E+00   |
| 848  | 0.00E+00 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00       | 0.00E+00     | 0.00E+00   |
| 823  | 0.00E+00 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00   | 0.00E+00       | 0.00E+00     | 0.00E+00   |

## Annexe 16 Résultats de l'étude de l'oxydation du 5-méthylfurfural

Bilan en atome de carbone pour l'étude de l'oxydation du 5-méthylfurfural ( $\tau=2\text{sec}$ ;  $P=800\text{ Torr}$ ;  $T: 673\text{-}998\text{K}$  ;  $\Phi=0.81$ )

| Température (K)               | 998 | 973 | 948 | 923 | 898 | 873 | 848 | 823 | 798 | 773 | 748 | 723 | 698 | 673 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Bilan en atome de carbone (%) | 109 | 110 | 109 | 109 | 105 | 99  | 95  | 93  | 92  | 90  | 93  | 95  | 97  | 98  |

Fractions molaire des produits d'oxydation du 5-méthylfurfural ( $\tau=2\text{sec}$ ;  $P=800\text{ Torr}$ ;  $T: 673\text{-}998\text{K}$  ;  $\Phi=0.81$ )

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |                     |           |          |                    |          |           |          |           |
|------|--------------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------|--------------------|----------|-----------|----------|-----------|
| T(K) | Oxygène                                                | Monoxyde de carbone | Hydrogène | Méthane  | Dioxyde de carbone | Ethylène | Acétylène | Ethane   | Propylène |
| 998  | 1.00E-02                                               | 5.50E-03            | 6.10E-05  | 4.98E-05 | 2.69E-02           | 4.15E-05 | 1.36E-05  | 5.44E-06 | 2.87E-06  |
| 973  | 1.39E-02                                               | 1.46E-02            | 1.01E-04  | 2.68E-04 | 1.67E-02           | 2.64E-04 | 8.97E-05  | 2.72E-05 | 1.40E-05  |
| 948  | 1.34E-02                                               | 2.22E-02            | 5.60E-04  | 6.13E-04 | 7.10E-03           | 5.59E-04 | 1.70E-04  | 4.71E-05 | 2.94E-05  |
| 923  | 2.24E-02                                               | 2.12E-02            | 1.29E-03  | 6.51E-04 | 5.86E-03           | 6.80E-04 | 2.49E-04  | 5.59E-05 | 4.44E-05  |
| 898  | 2.58E-02                                               | 1.88E-02            | 1.07E-03  | 6.42E-04 | 4.69E-03           | 7.01E-04 | 3.14E-04  | 6.10E-05 | 5.91E-05  |
| 873  | 2.69E-02                                               | 1.43E-02            | 7.25E-04  | 5.46E-04 | 4.08E-03           | 5.62E-04 | 3.05E-04  | 5.17E-05 | 6.55E-05  |
| 848  | 3.24E-02                                               | 9.31E-03            | 4.04E-04  | 3.75E-04 | 3.36E-03           | 3.36E-04 | 2.28E-04  | 2.99E-05 | 4.85E-05  |
| 823  | 3.44E-02                                               | 5.21E-03            | 2.05E-04  | 2.06E-04 | 2.28E-03           | 1.46E-04 | 9.78E-05  | 1.21E-05 | 2.11E-05  |
| 798  | 3.72E-02                                               | 2.68E-03            | 1.18E-04  | 1.09E-04 | 1.44E-03           | 5.27E-05 | 4.93E-05  | 4.23E-06 | 6.78E-06  |
| 773  | 3.92E-02                                               | 1.20E-03            | 6.07E-05  | 0.00E+00 | 4.16E-04           | 1.92E-05 | 3.42E-05  | 1.51E-06 | 2.26E-06  |
| 748  | 3.95E-02                                               | 4.31E-04            | 2.18E-05  | 0.00E+00 | 6.61E-04           | 3.16E-06 | 6.70E-06  | 0.00E+00 | 0.00E+00  |
| 723  | 4.05E-02                                               | 2.12E-04            | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 5.54E-04           | 0.00E+00 | 3.35E-06  | 0.00E+00 | 0.00E+00  |
| 698  | 4.03E-02                                               | 9.81E-05            | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 4.08E-04           | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00  |
| 673  | 4.09E-02                                               | 6.54E-05            | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 3.96E-04           | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00  |

|      |          | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |              |          |               |          |           |          |          |
|------|----------|--------------------------------------------------------|--------------|----------|---------------|----------|-----------|----------|----------|
| T(K) | Allène   | Propyne                                                | Acétaldéhyde | 1-butène | 1.3-butadiène | Furane   | Acroléine | Propanal | Acétone  |
| 998  | 0.00E+00 | 1.18E-06                                               | 4.05E-06     | 0.00E+00 | 7.78E-07      | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 1.96E-06 |
| 973  | 1.84E-06 | 7.30E-06                                               | 2.05E-05     | 3.67E-06 | 4.55E-06      | 2.76E-06 | 1.02E-05  | 0.00E+00 | 9.06E-06 |
| 948  | 2.99E-06 | 1.46E-05                                               | 4.59E-05     | 8.79E-06 | 7.78E-06      | 6.78E-06 | 2.77E-05  | 2.24E-06 | 1.75E-05 |
| 923  | 3.79E-06 | 2.29E-05                                               | 7.55E-05     | 1.49E-05 | 1.06E-05      | 1.10E-05 | 5.09E-05  | 3.63E-06 | 2.81E-05 |
| 898  | 3.99E-06 | 2.94E-05                                               | 1.08E-04     | 2.48E-05 | 1.40E-05      | 1.53E-05 | 8.14E-05  | 6.04E-06 | 4.11E-05 |
| 873  | 3.39E-06 | 2.90E-05                                               | 1.29E-04     | 3.83E-05 | 1.75E-05      | 1.89E-05 | 1.06E-04  | 7.85E-06 | 5.17E-05 |
| 848  | 1.98E-06 | 1.91E-05                                               | 1.11E-04     | 4.22E-05 | 1.72E-05      | 1.99E-05 | 1.01E-04  | 7.85E-06 | 4.53E-05 |
| 823  | 0.00E+00 | 6.90E-06                                               | 6.34E-05     | 2.48E-05 | 1.06E-05      | 1.57E-05 | 5.95E-05  | 4.83E-06 | 2.69E-05 |
| 798  | 0.00E+00 | 2.76E-06                                               | 3.02E-05     | 9.42E-06 | 5.14E-06      | 9.33E-06 | 2.32E-05  | 2.54E-06 | 1.57E-05 |
| 773  | 0.00E+00 | 1.48E-06                                               | 1.57E-05     | 2.72E-06 | 2.15E-06      | 5.72E-06 | 9.22E-06  | 1.27E-06 | 1.12E-05 |
| 748  | 0.00E+00 | 0.00E+00                                               | 4.05E-06     | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 9.96E-07 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 3.32E-06 |
| 723  | 0.00E+00 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00     | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 1.90E-06 |
| 698  | 0.00E+00 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00     | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 1.39E-06 |
| 673  | 0.00E+00 | 0.00E+00                                               | 0.00E+00     | 0.00E+00 | 0.00E+00      | 0.00E+00 | 0.00E+00  | 0.00E+00 | 0.00E+00 |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |                |               |                |                   |               |           |                   |          |
|------|--------------------------------------------------------|----------------|---------------|----------------|-------------------|---------------|-----------|-------------------|----------|
| T(K) | Cyclopentadiène                                        | 1.3-pentadiène | Méthacroléine | 2-méthylfurane | Méthylvinylcétone | 1.5-hexadiène | 2-buténal | 2.5-diméthylfuran | Furfural |
| 998  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00       | 0.00E+00      | 1.02E-06       | 1.31E-06          | 0.00E+00      | 0.00E+00  | 0.00E+00          | 0.00E+00 |
| 973  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00       | 0.00E+00      | 6.59E-06       | 8.54E-06          | 0.00E+00      | 1.10E-06  | 0.00E+00          | 0.00E+00 |
| 948  | 7.37E-07                                               | 0.00E+00       | 0.00E+00      | 1.51E-05       | 2.15E-05          | 0.00E+00      | 2.97E-06  | 6.23E-07          | 1.70E-05 |
| 923  | 1.18E-06                                               | 0.00E+00       | 0.00E+00      | 2.29E-05       | 4.21E-05          | 5.83E-07      | 4.66E-06  | 1.99E-06          | 3.24E-05 |
| 898  | 1.69E-06                                               | 5.79E-07       | 1.19E-06      | 3.12E-05       | 8.13E-05          | 1.01E-06      | 9.53E-06  | 3.24E-06          | 4.98E-05 |
| 873  | 2.18E-06                                               | 8.56E-07       | 1.75E-06      | 4.19E-05       | 1.22E-04          | 2.50E-06      | 1.36E-05  | 5.61E-06          | 7.34E-05 |
| 848  | 2.30E-06                                               | 1.13E-06       | 1.94E-06      | 4.71E-05       | 1.31E-04          | 4.17E-06      | 1.50E-05  | 9.34E-06          | 7.48E-05 |
| 823  | 1.69E-06                                               | 8.56E-07       | 1.42E-06      | 4.32E-05       | 8.88E-05          | 5.21E-06      | 1.10E-05  | 9.72E-06          | 6.13E-05 |
| 798  | 7.25E-07                                               | 0.00E+00       | 0.00E+00      | 2.68E-05       | 3.96E-05          | 2.92E-06      | 4.66E-06  | 7.60E-06          | 3.65E-05 |
| 773  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00       | 0.00E+00      | 1.62E-05       | 1.88E-05          | 1.14E-06      | 2.82E-06  | 3.96E-06          | 1.59E-05 |

|     |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 748 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 7.38E-06 | 3.75E-06 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.62E-06 | 0.00E+00 |
| 723 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 3.14E-06 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 698 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 2.62E-06 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 673 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 2.13E-06 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |

|      | Fractions molaires des espèces à la sortie du réacteur |                    |                          |                           |                  |           |
|------|--------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------------|------------------|-----------|
| T(K) | Benzène                                                | Anhydride maléique | 2-Cyclopentène-1,4-dione | 2(5H)-Furanone, 5-méthyl- | 5-méthylfurfural | Produit B |
| 998  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00           | 0.00E+00                 | 0.00E+00                  | 0.00E+00         | 0.00E+00  |
| 973  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00           | 0.00E+00                 | 0.00E+00                  | 3.15E-05         | 0.00E+00  |
| 948  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00           | 0.00E+00                 | 0.00E+00                  | 1.04E-04         | 0.00E+00  |
| 923  | 2.74E-06                                               | 0.00E+00           | 0.00E+00                 | 0.00E+00                  | 2.68E-04         | 0.00E+00  |
| 898  | 2.98E-06                                               | 0.00E+00           | 1.58E-05                 | 1.39E-05                  | 5.28E-04         | 1.09E-05  |
| 873  | 3.85E-06                                               | 2.77E-05           | 2.25E-05                 | 1.75E-05                  | 9.83E-04         | 2.71E-05  |
| 848  | 2.67E-06                                               | 4.13E-05           | 3.88E-05                 | 3.07E-05                  | 1.83E-03         | 4.17E-05  |
| 823  | 0.00E+00                                               | 5.08E-05           | 4.29E-05                 | 3.56E-05                  | 2.89E-03         | 2.50E-05  |
| 798  | 0.00E+00                                               | 3.26E-05           | 3.69E-05                 | 3.89E-05                  | 3.63E-03         | 1.30E-05  |
| 773  | 0.00E+00                                               | 1.36E-05           | 2.29E-05                 | 3.02E-05                  | 4.10E-03         | 0.00E+00  |
| 748  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00           | 0.00E+00                 | 0.00E+00                  | 4.44E-03         | 0.00E+00  |
| 723  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00           | 0.00E+00                 | 0.00E+00                  | 4.60E-03         | 0.00E+00  |
| 698  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00           | 0.00E+00                 | 0.00E+00                  | 4.76E-03         | 0.00E+00  |
| 673  | 0.00E+00                                               | 0.00E+00           | 0.00E+00                 | 0.00E+00                  | 4.82E-03         | 0.00E+00  |

## Références bibliographiques

- Agence internationale de l'énergie, 2007. World energy outlook 2007 : China and India insights. IEA, Paris.
- Aguado, R., Olazar, M., San José, M.J., Aguirre, G., Bilbao, J., 2000. Pyrolysis of Sawdust in a Conical Spouted Bed Reactor. Yields and Product Composition. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39, 1925–1933.
- Allara, D.L., Shaw, R., 1980. A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 9, 523–560.
- Altarawneh, M., Al-Muhtaseb, A.H., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M., Mackie, J.C., 2010a. Theoretical Study on the Thermodynamic Properties and Self-Decomposition of Methylbenzenediol Isomers. *J. Phys. Chem. A* 114, 11751–11760.
- Altarawneh, M., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M., Mackie, J.C., 2010b. Thermochemical Properties and Decomposition Pathways of Three Isomeric Semiquinone Radicals. *J. Phys. Chem. A* 114, 1098–1108.
- Arends, I.W.C., Louw, R., Mulder, P., 1993. Kinetic study of the thermolysis of anisole in a hydrogen atmosphere. *The Journal of Physical Chemistry* 97, 7914–7925.
- Baker, E.G., Brown, M.D., Elliott, D.C., Mudge, L.K., 1988. Characterization and treatment of tars and biomass gasifiers.
- Ballerini, D., 2007. Le plein de biocarburants ? : Enjeux et réalités. Éd. Technip.
- Battin-Leclerc, F., 2009. Chimie de la combustion - Auto-inflation des carburants. Ed. Techniques Ingénieur.
- Battin-Leclerc, F., Bounaceur, R., Belmekki, N., Glaude, P.A., 2006. Experimental and modeling study of the oxidation of xylenes. *International Journal of Chemical Kinetics* 38, 284–302.
- Baulch, D., Cobos, C., Cox, R., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J., Murrells, T., Pilling, M., Troe, J., Walker, R., Warnatz, J., 1994. Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling Supplement-I. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 23, 847–1033.
- Branca, C., Giudicianni, P., Di Blasi, C., 2003. GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3190–3202.
- Bridgwater, A., Peacocke, G.V., 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4, 1–73.
- Broido, A., Javier-Son, A.C., Ouano, A.C., Barrall, E.M., 1973. Molecular weight decrease in the early pyrolysis of crystalline and amorphous cellulose. *Journal of Applied Polymer Science* 17, 3627–3635.
- Buda, F., Bounaceur, R., Warth, V., Glaude, P., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2005. Progress toward a unified detailed kinetic model for the autoignition of alkanes from C-4 to C-10 between 600 and 1200 K. *Combust. Flame* 142, 170–186.
- Burcat, A., Goos, E., Ruscic, B., 2013. Ideal gas thermochemical database with updates from active thermochemical tables.
- Cao, Y., Wang, Y., Riley, J.T., Pan, W.P., 2006. A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas. *Fuel processing technology* 87, 343–353.
- Carstensen, H.-H., Dean, A.M., 2012. A quantitative kinetic analysis of CO elimination from phenoxy radicals. *Int. J. Chem. Kinet.* 44, 75–89.

- Cavallotti, C., Polino, D., 2013. On the kinetics of the  $C_5H_5 + C_5H_5$  reaction. *Proc. Combust. Inst.* 34, 557–564.
- Cavallotti, C., Polino, D., Frassoldati, A., Ranzi, E., 2012. Analysis of some reaction pathways active during cyclopentadiene pyrolysis. *J Phys Chem A* 116, 3313–3324.
- Ceylan, R., Bredenbergh, J., 1982. Hydrogenolysis and hydrocracking of the carbon-oxygen bond. 2. Thermal cleavage of the carbon-oxygen bond in guaiacol. *Fuel* 61, 377–382.
- Chambon, M., Marquaire, P.-M., Come, G.-M., 1987. The formation of hydrocarbons in the high temperature reaction of chlorine-methane mixtures. *C1 molecule chemistry* 2, 47–59.
- Cherubini, F., 2010. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management* 51, 1412–1421.
- Côme, G.-M., 1999. Réactions thermiques en phase gazeuse. *Energie et procédés: thermodynamique, cinétique, mécanisme réactionnels*. ellipses.
- Corella, J., Toledo, J., Molina, G., 2006. Calculation of the conditions to get less than 2 g tar/mn<sup>3</sup> in a fluidized bed biomass gasifier. *Fuel Processing Technology* 87, 841–846.
- Da Silva, G., Bozzelli, J.W., 2009. Benzoxyl Radical Decomposition Kinetics: Formation of Benzaldehyde plus H, Phenyl + CH<sub>2</sub>O, and Benzene plus HCO. *J. Phys. Chem. A* 113, 6979–6986.
- Dagaut, P., Cathonnet, M., 1998. A Comparative Study of the Kinetics of Benzene Formation from Unsaturated C<sub>2</sub> to C<sub>4</sub> Hydrocarbons. *Combustion and Flame* 113, 620–623.
- David, R., Matras, D., 1975. Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agités par jets gazeux. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 53, 297–300.
- De Wild, P.J., Huijgen, W.J.J., Heeres, H.J., 2012. Pyrolysis of wheat straw-derived organosolv lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93, 95–103.
- Dean, A.M., Bozzelli, J.W., 2000. Combustion Chemistry of Nitrogen, in: Jr, W.C.G. (Ed.), *Gas-Phase Combustion Chemistry*. Springer New York, pp. 125–341.
- Demirbas, F., 2009. Biorefineries for biofuel upgrading: a critical review. *Applied Energy* 86, S151–S161.
- Devi, L., 2003. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy* 24, 125–140.
- Dorrestijn, E., Laarhoven, L., Arends, I., Mulder, P., 2000. The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 54, 153–192.
- Dufour, A., 2007. Optimisation de la production d'hydrogène par conversion du méthane dans les procédés de pyrolyse/gazéification de la biomasse, Thèse d'Université Henri Pointcaré, Nancy.
- Dufour, A., Girods, P., Masson, E., Normand, S., Rogaume, Y., Zoulalian, A., 2007. Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar. *Journal of Chromatography A* 1164, 240–247.
- Dufour, A., Valin, S., Castelli, P., Thiery, S., Boissonnet, G., Zoulalian, A., Glaude, P.-A., 2009. Mechanisms and Kinetics of Methane Thermal Conversion in a Syngas. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 6564–6572.
- Elliott, D.C., 1988. Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oils. *ACS Symp. Ser.* 376, 55–65.
- Elliott, D.C., Hart, T.R., 2009. Catalytic Hydroprocessing of Chemical Models for Bio-oil. *Energy Fuels* 23, 631–637.
- Evans, R.J., Milne, T.A., 1987. *An Atlas of Pyrolysis-Mass Spectrograms for Selected Pyrolysis Oils*. Solar Energy Research Institute.

- Evans, R.J., Milne, T.A., 1987a. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals. *Energy & Fuels* 1, 123–137.
- Evans, R.J., Milne, T.A., 1987b. Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 2. Applications. *Energy & Fuels* 1, 311–319.
- Evans, R.J., Milne, T.A., 1997. Chemistry of tar formation and maturation in the thermochemical conversion of biomass., in: *Dev. Thermochem. Biomass Convers.* Blackie, pp. 803–816.
- Faix, O., Meier, D., Fortmann, I., 1990a. Thermal degradation products of wood. Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin-derived products. *Holz als Roh- und Werkstoff* 48, 281–285.
- Faix, O., Meier, D., Fortmann, I., 1990b. Thermal degradation products of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff* 48, 351–354.
- Friderichsen, A.V., Shin, E.-J., Evans, R.J., Nimlos, M.R., Dayton, D.C., Ellison, G.B., 2001. The pyrolysis of anisole (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>) by using a hyperthermal nozzle. *Fuel* 80, 1747–1755.
- Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H., Izmaylov, A., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J., Peralta, J., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J., Brothers, E., Kudin, K., Staroverov, V., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J., Iyengar, S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J., Klene, M., Knox, J., Cross, J., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R., Yazyev, O., Austin, A., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J., Martin, R., Morokuma, K., Zakrzewski, V., Voth, G., Salvador, P., Dannenberg, J., Dapprich, S., Daniels, A., Farkas, Foresman, J., Ortiz, J., Cioslowski, J., Fox, D., 2009. Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT.
- He, Y.Z., Mallard, W.G., Tsang, W., 1988. Kinetics of hydrogen and hydroxyl radical attack on phenol at high temperatures. *J. Phys. Chem.* 92, 2196–2201.
- Herbinet, O., Husson, B., Ferrari, M., Glaude, P.-A., Battin-Leclerc, F., 2013. Low temperature oxidation of benzene and toluene in mixture with n-decane. *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 297–305.
- Herdin, G., Robitschko, R., Klausner, J., Wagner, M., 2004. GEJ Experience with Wood Gas Plants.
- Hermann, H., Harrie, K., 2005. Success Stories on Biomass Gasification. BTG Biomass Technology Group, Netherlands.
- Hiblot, H., 2010. Etude cinétique du reformage thermique des produits issus de la gazéification de la biomasse. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Hosoya, T., Kawamoto, H., Saka, S., 2008. Secondary reactions of lignin-derived primary tar components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 83, 78–87.
- Houzelot, J.L., Villermaux, J., 1984. A novel device for quenching: The cylindrical annular exchanger in laminar flow. *Chemical Engineering Science* 39, 1409–1413.
- Houzelot, J.-L., Villermaux, J., 1977. Mass transfer in annular cylindrical reactors in laminar flow. *Chemical Engineering Science* 32, 1465–1470.
- Hu, J., Shen, D., Xiao, R., Wu, S., Zhang, H., 2013. Free-Radical Analysis on Thermochemical Transformation of Lignin to Phenolic Compounds. *Energy Fuels* 27, 285–293.
- Husson, B., 2013. Étude en réacteur auto-agité par jets gazeux de l'oxydation d'hydrocarbures naphténiques et aromatiques présents dans les gazoles (Thèse de doctorat). Laboratoire réactions et génie des procédés, France.

- Husson, B., Ferrari, M., Herbinet, O., Ahmed, S.S., Glaude, P.-A., Battin-Leclerc, F., 2013. New experimental evidence and modeling study of the ethylbenzene oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute* 34, 325–333.
- Ingham, T., Walker, R.W., Woolford, R.E., 1994. Kinetic parameters for the initiation reaction  $\text{RH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{R} + \text{HO}_2$ . *Symposium (International) on Combustion* 25, 767–774.
- Kawamoto, H., Murayama, M., Saka, S., 2003. Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. *J Wood Sci* 49, 469–473.
- Kee, R.J., Rupley, F.M., Meeks, E., Miller, J.A., 1996. CHEMKIN-III : A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics. Sandia National Laboratories Livermore, CA 94551-0969.
- Kim, D.H., Mulholland, J.A., Wang, D., Violi, A., 2010. Pyrolytic Hydrocarbon Growth from Cyclopentadiene. *J. Phys. Chem. A* 114, 12411–12416.
- Kim, U.-J., Eom, S.H., Wada, M., 2010. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. *Polymer Degradation and Stability* 95, 778–781.
- Kislov, V.V., Mebel, A.M., 2007. The formation of naphthalene, azulene, and fulvalene from cyclic C-5 species in combustion: An ab Initio/RRKM study of 9-h-fulvalenyl ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{-C}_5\text{H}_4$ ) radical rearrangements. *J. Phys. Chem. A* 111, 9532–9543.
- Kislov, V.V., Mebel, A.M., 2008. An ab initio G3-type/statistical theory study of the formation of indene in combustion flames. II. The pathways originating from reactions of cyclic C-5 species - Cyclopentadiene and cyclopentadienyl radicals. *J. Phys. Chem. A* 112, 700–716.
- Klein, M., Virk, P., 1980. Model pathways for gas release from lignites. *Amer. Chem.Soc. Div. Fue. Preprints* 25, 180–190.
- Kroon-Batenburg, L.M.J., Kroon, J., 1997. The crystal and molecular structures of cellulose I and II. *Glycoconj J* 14, 677–690.
- Lawson, J.R., Klein, M.T., 1985. Influence of water on guaiacol pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 24, 203–208.
- Lifshitz, A., Tamburu, C., Suslensky, A., Dubnikova, F., 2004. Decomposition, Isomerization, and Ring Expansion in 2-Methylindene: Single-pulse Shock Tube and Modeling Study. *J. Phys. Chem. A* 108, 3430–3438.
- Lin, C.Y., Lin, M.C., 1986. Thermal decomposition of methyl phenyl ether in shock waves: The kinetics of phenoxy radical reactions. *The Journal of Physical Chemistry* 90, 425–431.
- Lin, Y.-C., Cho, J., Tompsett, G.A., Westmoreland, P.R., Huber, G.W., 2009. Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis. *J. Phys. Chem. C* 113, 20097–20107.
- Luo, Y.-R., 2002. *Handbook of Bond Dissociation Energies in Organic Compounds*. CRC Press.
- Luo, Z., Wang, S., Liao, Y., Cen, K., 2004. Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis. *Industrial & engineering chemistry research* 43, 5605–5610.
- Mackie, J.C., Doolan, K.R., Nelson, P.F., 1989. Kinetics of the thermal decomposition of methoxybenzene (anisole). *The Journal of Physical Chemistry* 93, 664–670.
- Marinov, N.M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Vincitore, A.M., Castaldi, M.J., Senkan, S.M., Melius, C.F., 1998. Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n-Butane Flame. *Combustion and Flame* 114, 192–213.
- Matras, D., Villermaux, J., 1973. Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides. *Chemical Engineering Science* 28, 129–137.

- Mebel, A.M., Kislov, V.V., 2009. Can the  $C_5H_5 + C_5H_5 \rightarrow C_{10}H_{10} \rightarrow C_{10}H_9 + H/C_{10}H_8 + H_2$  Reaction Produce Naphthalene? An Ab Initio/RRKM Study. *The journal of physical chemistry. A* 113, 9825–9833.
- Melius, C.F., Colvin, M.E., Marinov, N.M., Pitt, W.J., Senkan, S.M., 1996. Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the  $C_5H_5$  cyclopentadienyl moiety. *Symposium (International) on Combustion* 26, 685–692.
- Miller, J.A., Melius, C.F., 1992. Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels. *Combustion and Flame* 91, 21–39.
- Milne, T., Agblevor, F., Davis, M., 1997. A review of the chemical composition of fast pyrolysis oils from biomass, in: *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, 1997. p. 409.
- Milne, T.A., Abatzoglou, N., Evans, R.J., 1998. Biomass gasifier “tars”: their nature, formation, and conversion. *National Renewable Energy Laboratory*.
- Montgomery, J.A., Frisch, M.J., Ochterski, J.W., Petersson, G.A., 1999. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *J. Chem. Phys.* 110, 2822–2827.
- Moskaleva, L.V., Lin, M.C., 2000. Unimolecular isomerization/decomposition of cyclopentadienyl and related bimolecular reverse process: Ab initio MO/statistical theory study. *J. Comput. Chem.* 21, 415–425.
- Mulcahy, M., Tucker, B., Williams, D., Wilmschurst, J., 1967. Reactions of free radicals with aromatic compounds in the gaseous phase. III. Kinetics of the reaction of methyl radicals with anisole (methoxybenzene). *Aust. J. Chem.* 20, 1155–1171.
- Mulcahy, M., Williams, D., 1965. Reactions of free radicals with aromatic compounds in the gaseous phase. II. Kinetics of the reaction of methyl radicals with phenol. *Aust. J. Chem.* 18, 20–38.
- Muller, C., Michel, V., Scacchi, G., Come, G., 1995. Thergas -a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free-radicals in the gas-phase. *JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE* 1154–1178.
- Nam, G.-J., Xia, W., Park, J., Lin, M.C., 2000. The Reaction of  $C_6H_5$  with CO: Kinetic Measurement and Theoretical Correlation with the Reverse Process. *J. Phys. Chem. A* 104, 1233–1239.
- National Renewable Energy Laboratory, 2013. NREL: Biomass Research - What Is a Biorefinery? [WWW Document]. URL <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html> (accessed 12.18.13).
- Neeft, J.P.A., Knoef, H.A.M., Onaji, P., 1999. Behavior of Tar in Biomass Gasification Systems. *Tar Related Problems and their Solutions*.
- Nishiyama, Y., 2009. Structure and properties of the cellulose microfibril. *Journal of Wood Science* 55, 241–249.
- Nowakowski, D.J., Bridgwater, A.V., Elliott, D.C., Meier, D., de Wild, P., 2010. Lignin fast pyrolysis: Results from an international collaboration. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 88, 53–72.
- Olcese, R., Carré, V., Aubriet, F., Dufour, A., 2013. Selectivity of Bio-oils Catalytic Hydrotreatment Assessed by Petroleomic and GC\*GC/MS-FID Analysis. *Energy Fuels* 27, 2135–2145.
- Park, J., Wang, L.M., Lin, M.C., 2004. Kinetics of phenyl radical reactions with propane, n-butane, n-hexane, and n-octane: Reactivity of  $C_6H_5$  toward the secondary C-H bond of alkanes. *Int. J. Chem. Kinet.* 36, 49–56.

- Parkhurst, H.J.J., Huibers, D.T.A., Jones, M.W., 1980. Production of Phenol from Lignin. Symposium on alternate feedstocks for petrochemicals, San Francisco: American Chemical Society 657–667.
- Patwardhan, P.R., Satrio, J.A., Brown, R.C., Shanks, B.H., 2010. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresource Technology* 101, 4646–4655.
- Pecullan, M., Brezinsky, K., Glassman, I., 1997. Pyrolysis and Oxidation of Anisole near 1000 K. *J. Phys. Chem.* 101, 3305–3316.
- Pickett, J., 2008. Sustainable biofuels: prospects and challenges., The Royal Society.
- Piskorz, J., Radlein, D.S.A.G., Scott, D.S., Czernik, S., 1989. Pretreatment of wood and cellulose for production of sugars by fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16, 127–142.
- Platonov, V.V., Proskuryakov, V.A., Ryl'tsova, S.V., Popova, Y.N., 2001. Homogeneous Pyrolysis of Anisole. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74, 1047–1052.
- Ponder, G.R., Richards, G.N., Stevenson, T.T., 1992. Influence of linkage position and orientation in pyrolysis of polysaccharides: A study of several glucans. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 22, 217–229.
- RECORD, 2009. Techniques de production d'électricité à partir de biogaz et de gaz de synthèse ( No. 07-0226/1A).
- Robinson, R.K., Lindstedt, R.P., 2011. On the chemical kinetics of cyclopentadiene oxidation. *Combust. Flame* 158, 666–686.
- Schacchi, G., Bouchy, M., Foucaut, J.-F., Zahraa, O., 1996. *Cinétique et catalyse*. Tec & Doc Lavoisier, Paris; Londres; New York.
- Scheer, A.M., Mukarakate, C., Robichaud, D.J., Ellison, G.B., Nimlos, M.R., 2010. Radical Chemistry in the Thermal Decomposition of Anisole and Deuterated Anisoles: An Investigation of Aromatic Growth. *J. Phys. Chem. A* 114, 9043–9056.
- Scheer, A.M., Mukarakate, C., Robichaud, D.J., Nimlos, M.R., Ellison, G.B., 2011. Thermal Decomposition Mechanisms of the Methoxyphenols: Formation of Phenol, Cyclopentadienone, Vinylacetylene, and Acetylene. *The Journal of Physical Chemistry A* 115, 13381–13389.
- Schlosberg, R.H., Szajowski, P.F., Dupre, G.D., Danik, J.A., Kurs, A., Ashe, T.R., Olmstead, W.I., 1983. Pyrolysis studies of organic oxygenates: 3. High temperature rearrangement of aryl alkyl ethers. *Fuel* 690–694.
- Seta, T., Nakajima, M., Miyoshi, A., 2006. High-temperature reactions of OH radicals with benzene and toluene. *J. Phys. Chem. A* 110, 5081–5090.
- Shafizadeh, F., Furneaux, R.H., Cochran, T.G., Scholl, J.P., Sakai, Y., 1979. Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials. *Journal of Applied Polymer Science* 23, 3525–3539.
- Shafizadeh, F., Lai, Y.Z., 1972. Thermal degradation of 1,6-anhydro-.beta.-D-glucopyranose. *The Journal of Organic Chemistry* 37, 278–284.
- Shen, D.K., Gu, S., 2009. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology* 100, 6496–6504.
- Shin, E.-J., Nimlos, M.R., Evans, R.J., 2001. Kinetic analysis of the gas-phase pyrolysis of carbohydrates. *Fuel* 80, 1697–1709.
- Siedlecki, M., de Jong, W., Verkooijen, A.H.M., 2011. Fluidized Bed Gasification as a Mature And Reliable Technology for the Production of Bio-Syngas and Applied in the Production of Liquid Transportation Fuels—A Review. *Energies* 4, 389–434.
- Sirjean, B., Dames, E., Sheen, D., You, X., Sung, C., Holley, A., Egolfopoulos, F., Wang, H., Vasu, S., Davidson, D., Hanson, R., Pitsch, H., Bowman, C., Kelley, A., Law, C., Tsang, W.,

- Cernansky, N., Miller, D., Violi, A., Lindstedt, R., 2009. A high-temperature chemical kinetic model of n-alkane oxidation, JetSurF version 1.0 [WWW Document]. URL <http://melchior.usc.edu/JetSurF/JetSurF1.0/Index.html> (accessed 9.1.13).
- Sirjean, B., Fournet, R., Glaude, P.-A., Battin-Leclerc, F., Wang, W., Oehlschlaeger, M.A., 2013a. Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of the Oxidation of 2,5-Dimethylfuran. *J. Phys. Chem. A* 117, 1371–1392.
- Sirjean, B., Fournet, R., Glaude, P.-A., Battin-Leclerc, F., Wang, W., Oehlschlaeger, M.A., 2013b. Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of the Oxidation of 2,5-Dimethylfuran. *J. Phys. Chem. A* 117, 1371–1392.
- Slavinskaya, N.A., Riedel, U., Dworkin, S.B., Thomson, M.J., 2012. Detailed numerical modeling of PAH formation and growth in non-premixed ethylene and ethane flames. *Combustion and Flame* 159, 979–995.
- Spielmann, R., Cramers, C.A., 1972. Cyclopentadienic compounds as intermediates in the thermal degradation of phenols. Kinetics of the thermal decomposition of cyclopentadiene. *Chromatographia* 5, 295–300.
- Streitwieser, A., Heathcock, C.H., 1981. Introduction to organic chemistry. Macmillan.
- Suryan, M.M., Kafafi, S.A., Stein, S.E., 1989. The thermal decomposition of hydroxy- and methoxy-substituted anisoles. *Journal of the American Chemical Society* 111, 1423–1429.
- Tokmakov, I.V., Lin, M.C., 2004. Combined Quantum Chemical/RRKM-ME Computational Study of the Phenyl + Ethylene, Vinyl + Benzene, and H + Styrene Reactions†. *J. Phys. Chem. A* 108, 9697–9714.
- Touchard, S., Buda, F., Dayma, G., Glaude, P.A., Fournet, R., Battin-Leclerc, F., 2005. Experimental and modeling study of the oxidation of 1-pentene at high temperature. *Int. J. Chem. Kinet.* 37, 451–463.
- Tranchant, J., Gardais, J., Gorin, P., Serpinet, J., Untz, G., 1982. Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson. ed. Paris.
- Vasiliou, A.K., Kim, J.H., Ormond, T.K., Piech, K.M., Urness, K.N., Scheer, A.M., Robichaud, D.J., Mukarakate, C., Nimlos, M.R., Daily, J.W., Guan, Q., Carstensen, H.-H., Ellison, G.B., 2013. Biomass pyrolysis: thermal decomposition mechanisms of furfural and benzaldehyde. *J Chem Phys* 139, 104310.
- Virginie, M., Adánez, J., Courson, C., de Diego, L.F., García-Labiano, F., Niznansky, D., Kiennemann, A., Gayán, P., Abad, A., 2012. Effect of Fe-olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed. *Applied Catalysis B: Environmental* 121–122, 214–222.
- Vuori, A., 1986. Pyrolysis studies of some simple coal related aromatic methyl ethers. *Fuel* 65, 1575–1583.
- Vuori, A.I., Bredenberg, J.B., 1987. Thermal chemistry pathways of substituted anisoles. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26, 359–365.
- Wikipedia, 2013. Cellulose. Wikipedia, the free encyclopedia.
- Xu, Z.F., Lin, M.C., 2006. Ab initio kinetics for the unimolecular reaction  $C_6H_5OH \rightarrow CO + C_5H_6$ . *J. Phys. Chem. A* 110, 1672–1677.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86, 1781–1788.
- Zhang, L., Xu, C.C., Champagne, P., 2010. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management* 51, 969–982.
- Zhong, X., Bozzelli, J.W., 1998. Thermochemical and Kinetic Analysis of the H, OH, HO<sub>2</sub>, O, and O<sub>2</sub> Association Reactions with Cyclopentadienyl Radical. *J. Phys. Chem. A* 102, 3537–3555.





# **Conversion thermique des goudrons provenant de la gazéification de la biomasse**

## **Résumé**

Les goudrons, composés lourds limitant le fonctionnement optimal des procédés thermochimiques de valorisation de la biomasse, ont été étudiés pour mieux comprendre leur formation, leur maturation et leur décomposition. L'étude détaillée de la décomposition des trois molécules modèles représentant les goudrons issus de la biomasse a été réalisée en réacteur auto agité par jets gazeux. Les molécules étudiées étaient l'anisole et le guaiacol, représentant les goudrons primaires issus de la lignine ainsi que le 5-méthylfurfural représentant les goudrons primaires issus de la cellulose. L'étude expérimentale de pyrolyse et d'oxydation a été réalisée à pression atmosphérique, pour un temps de passage de 2 s, à haute dilution et sur une large gamme de températures. L'oxydation a été étudiée dans les conditions stœchiométriques ( $\Phi=1$ ). Les produits de réaction pour chacun des composés ont été quantifiés par chromatographie en phase gazeuse et identifiés par couplage avec la spectrométrie de masse. Des mécanismes cinétiques détaillés de pyrolyse et d'oxydation, basés sur un modèle de combustion des aromatiques légers, ont été développés pour toutes les molécules étudiées et validés à partir des résultats expérimentaux. Les trois modèles prédisent correctement la conversion des réactifs et la formation des produits majeurs.

Mots clefs : goudrons, biomasse, pyrolyse, oxydation, modélisation cinétique

## **Thermal conversion of tars from biomass gasification**

### **Abstract**

Tars are compounds limiting the optimal operation of thermochemical processes of biomass conversion. The reactions of these compounds were studied to better understand their formation, maturation and decay. The study of the decomposition of three model compounds from biomass was conducted with a jet stirred reactor. The studied compounds were anisole and guaiacol, representing the primary tars from lignin and the 5-methylfurfural, representing the primary tars from cellulose. The pyrolysis and the oxidation of these compounds were performed at atmospheric pressure, at a residence time of 2 s and at high dilution, and for a wide range of temperatures. The oxidation was carried out in stoichiometric conditions ( $\Phi=1$ ). Reaction products were quantified by gas chromatography and identified using mass spectrometry. Detailed kinetic mechanisms for the pyrolysis and oxidation (based on a combustion model for light aromatics) have been developed for each compound. Models predict well the conversion of reactants and the formation of the main products.

Keywords: tar, biomass, pyrolysis, oxidation, kinetic modeling