AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITE DE LORRAINE – LRGP – ENSIC – NANCY
THESE

Présentée à l'Université de Lorraine
Ecole Doctorale SIMPPé : Sciences et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'énergie
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS)
Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés, des Produits et des molécules »

par

Nicolas VIN

Etude cinétique de la pyrolyse en phase gazeuse de molécules organiques contenant des hétéroatomes représentatives de composés toxiques présents dans les sols pollués

Soutenue publiquement le 10 janvier 2019 devant la Commission d'Examen

Membres du jury

Présidente du jury :	**Prof. M-O. Simonnot**	**LRGP, CNRS-Université de Lorraine, Nancy**
Rapporteurs :	**Dr. M. Rossi**	**Paul Scherrer Institute, Villigen (Suisse)**
	Prof. R. Gadiou	**IS2M, Université de Haute-Alsace, Mulhouse**
Examinateurs :	**Dr. L. S. Tran**	**PC2A, Université de Lille, Lille**
	Dr. F. Battin-Leclerc	**LRGP, CNRS-Université de Lorraine, Nancy**
	Dr. O. Herbinet	**LRGP, CNRS-Université de Lorraine, Nancy**
Membres invités :	**M. Prendleloup**	**Président de Terbis, Pont Sainte Maxence**
	R. Gourhan	**Expert en environnement et développement durable**

Laboratoire Réactions et Génie des procédés (LRGP) – UMR 7274, 1 rue Grandville, 54001 Nancy

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du Groupe de Cinétique radicalaire (GCR) du Laboratoire Réaction et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS – Université de Lorraine)

Je souhaite dans un premier temps remercier ma directrice de thèse Frédérique BATTIN-LECLERC d'avoir rendu possible ce projet de thèse et pour sa disponibilité ainsi que mon co-directeur de thèse Olivier HERBINET pour sa précieuse aide tout au long du projet que ce soit d'un point de vue expérimental ou modélisation et pour ses qualités humaines. Grâce à leur encadrement de qualité, la thèse s'est bien déroulée.

Je tiens également à remercier Terbis qui a financé ma thèse et en particulier Michel PRENDLELOUP, Rémy GOURHAN, Dominique BALLEUR et Jean-Michel TAUZIA pour leurs conseils avisés au cours du projet.

Je voudrais également exprimer ma gratitude à Mesdames et Messieurs les membres du jury, qui ont eu l'amabilité d'accepter de faire partie de mon jury de thèse, de lire ce travail et de l'enrichir.

Je remercie toutes les personnes que j'ai croisées et qui ont rendu ces 3 années plus qu'agréables : Sylvain, Audrey, Mathieu, Yu, Ludivine, Louise, Laetitia, Yohann, Jean-Patrick, Batuhan, Amal, Asma, Xiangzan, Luc, Anne, Artem, Juan Carlos ainsi que tous ceux que je n'ai pas cités.

Je voudrais remercier Nathalie PETITJEAN pour sa bonne humeur et son aide pour résoudre les problèmes d'ordre administratif. Mes remerciements vont également à Hervé LEGALL et Philippe ARNOUX pour leur aide technique et leur disponibilité. Merci également au service électronique, informatique et à l'atelier du LRGP pour leur aide.

Je souhaite remercier l'ensemble du personnel de l'équipe GCR que je n'ai pas cité pour leur accueil, leur sympathie et leur bonne humeur.

Pour terminer, je tiens à remercier mon oncle, ma grand-mère et mon frère jumeau pour leur soutien tout au long de cette thèse. J'ai une pensée toute particulière pour mon grand-père qui m'a toujours soutenu au cours de mes études.

Nomenclature

Symbole	Grandeur	Unité/ valeur
k	Constante de vitesse d'une réaction élémentaire d'ordre p de la forme Arrhénius modifiée $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$	$(cm^{-3}.mol^{-1})^{p-1}.s^{-1}$
A	Facteur pré-exponentiel dans l'expression de la constante de vitesse	$(cm^{-3}.mol^{-1})^{p-1}.s^{-1}$
Ea	Energie d'activation	$cal.mol^{-1}$
n	Coefficient de température de l'expression de la constante de vitesse	-
P	Pression	Torr, atm ou bar
Q	Débit volumique	$L.min^{-1}$
R	Constante des gaz parfaits	$8,314\ J.K^{-1}.mol^{-1}$ $1,987\ cal.K^{-1}.mol^{-1}$
T	Température	K ou °C
τ	Temps de passage dans le réacteur	s
V	Volume	m^3
x	Fraction molaire	-
J	Nombre de Réacteur Parfaitement Agité en cascade	-
Pe	Critère de Peclet	-
Re	Nombre de Reynolds	-

Abréviations

Abbréviation	Signification
FID	Flame Ionization detector (Détecteur à ionisation de flamme)
GC	Chromatographie en phase gazeuse (gas chromatography)
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse
IRTF	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier
PCBs	Polychlorobiphényles
RDM	Régulateur de débit massique
RP	Réacteur Piston
RPA	Réacteur Parfaitement Agité
RT	Réacteur Tubulaire
TCD	Thermal Conductivity Detector (Détecteur par conductivité thermique ou catharomètre)
CEM	Chambre d'Evaporation et de Mélange
IPN	Isopropyl Nitrate (Nitrate d'isopropyle)
DEE	Diéthyléther

Table des matières

INTRODUCTION 1

I) Les composés toxiques 4

I.1) Polluants hors gaz de combat 5

I.2) Les gaz de combat de la 1ère guerre mondiale 6

II) Procédés de destruction des composés toxiques 8

II.1.1) L'incinération 9

II.1.2) La pyrolyse 9

III) Contexte et objectifs de la thèse 10

CHAPITRE 1 : PYROLYSE DES COMPOSES ORGANIQUES 15

I) Le mécanisme général de pyrolyse des composés organiques 18

I.1) Les réactions d'amorçage 18

I.1.1) Les réactions d'amorçage unimoléculaires 18

I.1.2) Les réactions d'amorçage biomoléculaire 19

I.2) Les réactions de transfert et de propagation 19

I.2.1) Les réactions de métathèse 19

I.2.2) Les réactions d'α-scission et de β-scission 20

I.2.3) Les réactions d'isomérisation 21

I.2.4) Les réactions d'addition de radicaux sur les doubles liaisons 21

I.3) Les réactions de terminaison 22

I.3.1) Réaction de terminaison par combinaison 22

I.3.2) Réaction de terminaison par dismutation 23

I.4) Les réactions moléculaires 23

I.5) Le cas particulier des « roaming reactions » 26

I.6) Un exemple de mécanisme primaire de pyrolyse : le cas du *n*-butane 27

II) Phénomènes particuliers observés lors des réactions de pyrolyse 28

II.1) Effets de parois 28

II.2) Effet de l'oxygène 28

II.3) Phénomènes d'inhibition 29

III) Synthèse bibliographique des études de pyrolyse des composés contenant des hétéroatomes (O, N, Cl, Br) 30

III.1) Les composés organiques oxygénés 30

III.1.1) La pyrolyse des alcools 31

III.1.2) La pyrolyse des éthers et esters 33

III.1.3) La pyrolyse des aldéhydes et des cétones 35

III.1.4) La pyrolyse des acides carboxyliques 36

III.1.5) La pyrolyse des composés furaniques et phénoliques 37
III.2) La pyrolyse des composés organiques azotés 38
III.2.1) La pyrolyse des amines 38
III.2.2) La pyrolyse des composés nitro et nitroso 40
III.2.3) La pyrolyse des hydrazines substitués 41
III.3) La pyrolyse des composés chlorés et bromés 43
III.4) Les études de la pyrolyse des pesticides et des gaz de combat 44

CHAPITRE 2 : MONTAGE EXPERIMENTAL 48

I) Alimentation et mesure du débit massique en réactif liquide 51
II) Alimentation, choix et mesure du débit massique en gaz diluant 52
III) Le système de Contrôle de l'Evaporation et du Mélange 53
IV) Les réacteurs utilisés 53
IV.1) Le Réacteur Parfaitement Agité (RPA) 53
IV.1.1) Description du RPA 54
IV.1.2) Zone de préchauffage annulaire 55
IV.1.3) Contrôle des paramètres au sein du réacteur 55
IV.1.3.1) La température 55
IV.1.3.2) La pression 56
IV.1.3.3) Le temps de passage 57
IV.2) Le Réacteur Tubulaire (RT) 57
IV.2.1) Description du Réacteur Tubulaire et du four utilisé 57
IV.2.2) Profil de température 58
IV.2.3) L'approximation du réacteur Piston, mesure de DTS et calcul du critère de Peclet 59
V) Description du dispositif d'analyse des produits de pyrolyse 60
V.1) Analyse en ligne des produits 60
V.1.1) Chromatographie en phase gazeuse (GC) 61
V.1.1.1) Description de la méthode analytique 61
V.1.1.2) Utilisation dans notre dispositif expérimental 61
V.1.2) Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) 63
V.1.2.1) Description de la méthode analytique 64
V.1.2.1.1) Principe 64
V.1.2.1.2) La loi de Beer-Lambert 66
V.1.2.1.3) Avantages et inconvénients de la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier 67
V.1.2.1.4) Utilisation dans notre dispositif expérimental 68
V.1.2.1.5) Le détecteur 69
V.1.2.1.6) La cellule 69
VI) Validation des techniques expérimentales 70

CHAPITRE 3 : PYROLYSE DU DIETHYL ETHER..... 73

I) Etude de la pyrolyse du diethyl éther 75

I.1) Etat de l'art sur la pyrolyse ou l'oxydation du diethyl éther 75

I.2) Conditions opératoires..... 76

I.3) Description du mécanisme..... 77

I.4) Conversion du réactif 77

I.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité 79

I.6) Analyse des voies de réactions..... 82

I.7) Conclusion 84

CHAPITRE 4 : PYROLYSE DE COMPOSES HALOGENES NON-AROMATIQUES : LE BROMOETHANE ET LE CHLOROACETATE DE METHYLE..... 87

I) Etude de la pyrolyse du bromoéthane..... 89

I.1) Etat de l'art sur la pyrolyse et l'oxydation du bromoéthane 89

I.2) Conditions opératoires..... 92

I.3) Description du mécanisme proposé..... 93

I.4) Conversion du réactif 95

I.4.1) En Réacteur Parfaitement Agité 95

I.4.2) En Réacteur tubulaire 96

I.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité 97

I.5.1) En Réacteur Parfaitement Agité 97

I.5.2) En Réacteur tubulaire 99

I.6) Analyse des voies de réactions..... 102

I.7) Conclusion 104

II) Etude de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle 105

II.1) Etat de l'art sur la pyrolyse et l'oxydation du chloroacétate de méthyle 105

II.2) Conditions opératoires..... 106

II.3) Description du mécanisme proposé..... 107

II.4) Conversion du réactif 109

II.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité 109

II.6) Discussion..... 112

II.7) Conclusion 115

CHAPITRE 5 : PYROLYSE DE COMPOSES AZOTES : LE NITROMETHANE, LE NITRATE D'ISOPROPYLE ET LA DIETHYLAMINE 117

I) Etude de la pyrolyse du nitrométhane 119

I.1) Etat de l'art sur la pyrolyse et l'oxydation du nitrométhane 119

I.2) Conditions opératoires..... 122

I.3) Description du mécanisme proposé 123
I.4) Conversion du réactif 123
I.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité 124
I.6) Discussion 126
I.7) Conclusion 127
II) Etude de la pyrolyse du nitrate d'isopropyle 129
II.1) Etat de l'art sur la pyrolyse ou l'oxydation du nitrate d'isopropyle 129
II.2) Conditions opératoires 133
II.3) Description du mécanisme proposé 134
II.4) Conversion du réactif 136
II.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité 136
II.6) Discussion 140
II.7) Conclusion 142
III) Etude de la pyrolyse de la diéthylamine 143
III.1) Etat de l'art sur la pyrolyse et l'oxydation de la diéthylamine 143
III.2) Conditions opératoires 144
III.3) Description du mécanisme proposé 144
III.4) Conversion du réactif 144
III.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité 145
III.6) Discussion 147
III.7) Conclusion 149

CHAPITRE 6 : PYROLYSE DU CHLOROBENZENE 150

I) Etude de la pyrolyse du chlorobenzène 152
I.1) Etat de l'art sur la pyrolyse et l'oxydation du chlorobenzène 153
I.2) Conditions opératoires 154
I.3) Description du mécanisme proposé 155
I.4) Conversion du réactif 157
I.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité 159
I.6) Influence de l'addition de donneurs d'hydrogène 161
I.7) Discussion 164
I.8) Conclusion 166

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 169

REFERENCES 181

ANNEXES 203

Introduction

Introduction

De nos jours, l'écosystème terrestre est continuellement contaminé par différents polluants dont la grande majorité provient des activités humaines. La pollution des sols est une problématique d'actualité étant donné l'impact que cette pollution peut avoir sur l'environnement et par conséquent sur la santé des hommes, des animaux et des végétaux. Le sol est une ressource non renouvelable dont la nature est influencée par plusieurs paramètres comme la géologie, la végétation, le climat, le temps, l'activité biologique et l'utilisation des terres [1]. Il faut plusieurs milliers d'années pour régénérer des sols tandis que certaines activités humaines peuvent les dégrader en quelques années [1]. C'est pourquoi la dépollution des sols pollués est actuellement un enjeu très important pour préserver l'environnement et réutiliser les zones polluées pour la production de denrées alimentaires ou pour maitriser la pression foncière étant donné l'augmentation de la population mondiale.

Le Ministère de la transition écologique et solidaire définit un site pollué comme étant « *un site qui, du fait d'anciens dépôts de déchets ou d'infiltration de substances polluantes, présente une pollution susceptible de provoquer une nuisance ou un risque pérenne pour les personnes ou l'environnement* » [2]. La notion de risque requiert donc la présence simultanée d'une source de pollution et d'une voie de transfert entre le polluant et la population.

La réhabilitation des sites et sols pollués répond donc à des enjeux environnementaux, sanitaires et économiques. Par exemple, la pollution des sols peut avoir des impacts néfastes sur la santé humaine et l'environnement notamment par émanations gazeuses, par bioaccumulation ou en contaminant les eaux souterraines [1], [3]. Le marché des sites et sols pollués s'est considérablement développé avec le durcissement des réglementations environnementales, de l'existence de nombreux anciens sites industriels mais aussi comme nous l'avions déjà évoqué de la pression foncière très importante en milieu urbain. La recherche a également bien progressé pour trouver de nouvelles techniques de dépollution des sols toujours plus efficaces [4], [5].

La pollution des sols est un élément perturbateur pour de nombreux écosystèmes et ses effets sont variables selon plusieurs facteurs tels que la nature du sol (diffusion des métaux), la dégradabilité du polluant et la toxicité du polluant.

En fonction de la pollution présente et des caractéristiques du site à dépolluer, plusieurs manières de mise en œuvre sont possibles [1], [3] :

- Les traitements in situ : le sol ou les eaux sont traités sur place sans être excavés ou pompés.
- Les traitements sur site : les sols et eaux pollués sont traités, après excavation ou pompage dans une installation présente sur le site.

- Les traitements hors site : les eaux et sols pollués sont excavés et traités dans une installation extérieure.

Il existe de nombreuses techniques de destruction ou d'immobilisation des polluants dans un sol. Le Tableau 1 ci-dessous récapitule les différentes techniques possibles selon leur utilisation possible in-situ, ex-situ ou hors site pour le traitement des sols :

Tableau 1 : Classification des techniques de traitement des sols pollués (d'après M.O Simonnot et V. Croze [3])

Procédés		Sur site (« in situ »)	Sur site (« ex situ)	Hors site
Physiques	Confinement/mise en décharge	+++	+++	+++
	Stabilisation	++	++	+
	Pompage et traitement	o	o	o
	Ecrémage	o	o	o
	Sparging	o	o	o
	Venting	o	o	o
	Désorption thermique	+	+++	+++
	Lavage à l'eau	+	+	++
	Méthodes électriques	o	o	o
Chimiques	Oxydation	+	+	o
	Réduction	+	+	o
	Barrière réactive	o	o	o
	Lavage par solvant	o	+	+
	Lavage par tensioactif	+	+	+
Biologiques	Bioventing	++	o	o
	Biosparging	o	o	o
	Barrière biologique	o	o	o
	Atténuation naturelle	+	o	o
	Phytorémédiation	o	+	o
	Andain	o	+++	+++
	Biotertre	o	+++	+++
	Landfarming	o	+++	+++

+++ : méthode courante ; ++ : méthode employée ; + : méthode anecdotique ; o : non employée/techniquement impossible

Parmi les types de pollution du sol ne pouvant être traités in situ, il y a particulièrement la contamination par les composés toxiques.

I) Les composés toxiques

Etant donné l'utilisation massive de composés organiques pour des applications variées, il existe en France de nombreux stocks inutilisés de ces produits. Par exemple, de nombreux pesticides ont été retirés de la vente ou limités pour l'utilisation dans l'agriculture pour des préoccupations environnementales ou pour leur toxicité comme c'est le cas du lindane (interdit en 1998 en France [6]). Retirer du marché une substance ne résout pas tous les problèmes de santé et de dépollution,

par exemple l'atrazine est encore présente dans les nappes phréatiques à des doses non réglementaires 14 ans après sa prohibition [7]. Ces substances interdites se retrouvent donc stockées temporairement dans des entrepôts et le devenir de ces produits est alors incertain. Une méthode de traitement est donc nécessaire pour traiter ces composés toxiques. De plus, ces polluants peuvent également se retrouver dans les sols pollués lors par exemple de déversements accidentels, ce qui va nécessiter un traitement adapté à la dilution dans la matrice sol.

I.1) Polluants hors gaz de combat

Les causes d'une pollution des sols sont extrêmement variées et ces polluants proviennent principalement de trois ensembles d'activités : industrielles (production d'énergie, métallurgie, industries chimiques …), urbaines (transports, gestion et traitement des déchets) et agricoles (utilisation des produits phytosanitaires). Le Tableau 2 ci-dessous donne une liste des polluants les plus souvent rencontrés dans les sols et la provenance de ces contaminants.

Tableau 2 : Typologie et origine des polluants les plus fréquemment rencontrés dans les sols en France et en Europe (d'après M.O Simonnot et V. Croze [3])

Famille de produits	Exemple	Industrie d'origine
Hydrocarbures pétroliers	Supercarburant Gasoil, fuel, fuel lourd Kérozène White spirit	Industrie pétrolière Industrie chimique Stockage Distribution (station services, aéroports, pipelines…)
BTEX	Benzène Toluène Ethylbenzène Xylènes	Industrie pétrolière Industrie chimique
Hydrocarbures aromatiques polycliques (HAPs)	Naphtalène Acénaphtylène Acénaphtène Fluorène Phénanthrène Anthracène Fluoranthène Pyrène Benzo[a]anthracène Chrysène Benzo[b]fluoranthène Benzo[k]fluoranthène Benzo[a]pyrène Dibenzo[ah]anthracène Benzo[ghi]pérylène Indéno[123cd]pyrène	Usines à gaz Cokeries Industrie du bois Procédés incluant la combustion de charbons et/ou de produits pétroliers
Polychlorobiphényles	209 isomères C12H10-nCln (1 < n < 10)	Fabrication/utilisation de transformateurs électriques Industrie chimique
Solvants chlorés	Ethylène chlorés Méthanes chlorés Ethanes chlorés	Industrie chimique Traitement de surface (industrie mécanique, automobile…) Nettoyage à sec
Métaux lourds	Plomb Zinc Cadmium Nickel Cobalt Mercure…	Sidérurgie Automobile Incinération Combustion Traitement de surface
Autres composés	Arsenic Cyanure Phénol Glycol	Exploitation minière Industrie chimique (pesticides) Sidérurgie Aéroports

Parmi les polluants retrouvés dans les sols, on retrouve bien évidemment des produits phytosanitaires. Les principaux pesticides utilisés appartiennent aux familles suivantes :

- Les organochlorés
- Les organophosphorés
- Les pyréthroïdes
- Les carbamates

Un exemple assez récent de pollution des sols en Martinique et en Guadeloupe par un pesticide concerne la chlordécone ($C_{10}Cl_{10}O$). Ce pesticide, utilisé dans les bananeraies pour éradiquer le charançon, fait l'objet d'une immense inquiétude aux Antilles. Considéré comme très toxique, il a été utilisé entre 1972 et 1993 aux Antilles bien que la substance ait été interdite en 1990 puis définitivement dans le monde en 2011. Les conséquences sanitaires semblent graves puisqu'on estime que 95 % des Guadeloupéens et 92 % des Martiniquais seraient contaminés à la chlordécone. La substance est suspectée de générer de nombreux cancers de la prostate puisque la Martinique détient le record mondial de ce type de cancers [8]. De plus, la chlordécone est très stable et peu mobile dans les sols de par son affinité avec les argiles. On estime entre quelques décennies et 100 ans le temps qu'il faudra pour que les sols se dépolluent naturellement par lessivage. Un colloque est d'ailleurs prévu en octobre 2018 pour faire le point sur les techniques de dépollution possibles des sols contaminés à la chlordécone [9].

I.2) Les gaz de combat de la 1ère guerre mondiale

La mémoire collective conserve quelques symboles immuables caractérisant la Première Guerre Mondiale, parmi lesquels figurent : les tranchées, la boue, Verdun et surtout les gaz de combat. Il n'est pas correct de parler de « gaz de combat » en réalité car la plupart des substances sont employées sous forme solide ou liquide. Il est plus adapté de parler « d'agressif chimique » [10], [11].

Les gaz de combat [10] [11] furent largement utilisés pendant la guerre pour provoquer rapidement un maximum de pertes chez l'adversaire tout en laissant la possibilité de déclencher par la suite une offensive avec l'infanterie dans le cas de l'utilisation d'un gaz non persistant. Au contraire, il était possible d'interdire à l'ennemi l'accès à une zone stratégique avec l'utilisation de gaz persistant.

Ces gaz de combat, malgré les efforts effectués pour obtenir des substances « efficaces » dans leurs œuvres meurtrières, n'ont pas énormément tué relativement aux autres sources létales comme le montre le Tableau 3 ci-dessous. Cependant, les chiffres évoqués dans ce tableau sont largement sous-estimés et de plus ne tiennent pas compte de la tentative des combattants à saper le moral des troupes adverses durant la première guerre mondiale.

Tableau 3 : Estimation des pertes totales de la Première Guerre Mondiale et estimation des pertes occasionnées par l'arme chimique

	Blessés	**Morts**
Gaz	1 000 000 à 7 000 000	17 000 à 27 000
Autres	26 700 000	6 800 000
Comparaison	Entre 2,3 et 3,2 % du total des blessés	Autour de 0,3 % du total des morts

Pour être qualifié de « gaz de combat », la substance chimique devait respecter différents critères :

- Toxicité élevée
- Densité supérieure à celle de l'air afin d'éviter sa dispersion dans l'atmosphère
- Préparation simple et à faible coût pour une production en masse
- Détection à l'odeur difficile
- Difficulté de neutralisation

Les gaz de combat sont classés selon la nature et les effets qu'ils produisent sur l'organisme [10], [11] :

- Les suffocants qui agissent sur les poumons pouvant conduire à la mort par asphyxie. Ils sont responsables de la majorité des décès par l'arme chimique. Le chlore en est le chef de file ainsi que le phosgène et la chloropicrine.
- Les irritants qui ont une action localisée au niveau des yeux et des voies respiratoires comme le bromoacétate d'éthyle, l'acroléine ou les tristement connus chlorure et cyanure de diphénylarsine (Clark 1 et Clark 2).
- Les vésicants qui exercent leur action dans l'organisme et provoquent des lésions souvent irréversibles comme l'ypérite.
- Les toxiques généraux qui traversent la barrière alvéolaire pour pénétrer dans l'organisme comme l'acide cyanhydrique (HCN).

Le plus connu des gaz de combat est l'ypérite (ou gaz moutarde, de formule brute $S(ClCH_2CH_2)_2$) car c'est un des gaz de combat les plus utilisés durant la première guerre mondiale.

Beaucoup de munitions n'ont pas explosé durant la première guerre mondiale et aujourd'hui les obus continuent d'être découverts lors des travaux publics ou par les agriculteurs lors des labours.

Ces munitions, enfouies dans le sol, peuvent se fragiliser avec le temps et déverser leur contenu toxique. Actuellement, le stock de munitions à détruire est entreposé dans le Centre de Coordination sur les Chargements Chimiques (C4) de Suippes en France, représentant une masse d'environ 250 tonnes. Ce stock est complété chaque année par un flux de 10 à 20 tonnes [12]. Les substances toxiques que contiennent ces munitions sont principalement l'ypérite, le phosgène et des composés arséniés sternutatoires. Un procédé de destruction sûr et efficace est nécessaire pour traiter ce stock de munition et notamment les substances toxiques présentes dans les munitions. Cependant, le haut niveau de toxicité de ces composés fait que très peu d'études expérimentales ont été réalisées et il existe par conséquent un manque considérable de connaissances sur le comportement de ces produits aux hautes températures (avec ou sans oxygène). Quelques études expérimentales ont été réalisées et l'une des méthodes les plus efficaces évoquées dans ces travaux est le traitement thermique [13], [14]. Dans ce cadre, la pyrolyse des gaz de combat semble être une voie intéressante pour la destruction de ce type de composés.

II) Procédés de destruction des composés toxiques

Etant donné que les traitements thermiques sont l'une des méthodes les plus adaptées aux composés toxiques, seuls ces procédés seront évoqués dans ce manuscrit. Les autres techniques utilisées dans le domaine de la dépollution sont bien décrites par l'ADEME [1] et dans les techniques de l'ingénieur [3].

Dans le cas où ces composés toxiques sont présents dans les sols pollués, une étape de désorption thermique est nécessaire avant de détruire ces composés. Déjà bien développée aux États-Unis, cette technique consiste au passage des polluants en phase vapeur par l'effet de l'augmentation de la température [1], [3]. Elle est appliquée majoritairement par injection de chaleur sur site (ex situ) ou hors site dans un four. Le sol contaminé est placé dans une unité de désorption (four) avec des températures comprises entre 423 et 813 K. Les polluants sont alors désorbés de la matrice sol et les émissions atmosphériques nécessitent alors un traitement qui peut être assez couteux. Le traitement par désorption thermique in-situ est encore mal maitrisé. Le taux d'humidité dans les sols, l'efficacité du transfert thermique du réacteur et le type du sol vont influencer la température nécessaire dans le four.

Il existe deux types de traitement thermiques : l'incinération et la pyrolyse.

II.1.1) L'incinération

L'incinération [1], [3] correspond au traitement thermique des polluants contenus dans la terre excavée en présence d'oxygène. Les effluents sont des fumées pouvant être nocives (métaux lourds, dioxines et furanes, poussières, CO, HCl, HF, SO_2, NO, NO_2…) qu'il convient de traiter avant rejet dans l'atmosphère. Les températures peuvent atteindre jusqu'à 1473 K. Les polluants traités sont principalement organiques mais l'intégralité des polluants peuvent être traités par l'incinération et à des teneurs très concentrées. La première étape consiste à excaver le sol puis à l'assécher, puis les contaminants se dégradent complètement à partir de 1273 K. Le sol peut ainsi être réutilisé sur le site. Un des inconvénients de l'incinération est l'apport d'un grand volume d'air, ce qui entraîne la production d'une importante quantité de fumées contenant de nombreux polluants (NOx, dioxine …) qui nécessite un traitement des gaz coûteux, impossible à amortir sur de petites unités. En effet, les dioxines, en plus d'être très toxiques [15], possèdent une grande stabilité thermique [16] compte tenu de leur structure (Figure 1) ce qui les rend très difficiles à neutraliser. La formation de dioxines est notablement réduite en l'absence d'un apport d'air ou d'oxygène comme c'est le cas pour la pyrolyse.

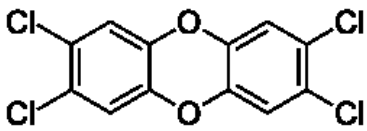


Figure 1 : Structure d'une des dioxines les plus toxiques : la dioxine de Seveso

II.1.2) La pyrolyse

La pyrolyse [1], [3] est un procédé par lequel les polluants des terres excavées sont soumis à de hautes températures allant de 573 K à 1273 K dans un environnement avec très peu ou pas d'oxygène (moins de 2%). La méthode de traitement est donc proche de l'incinération. Les contaminants adsorbés sur la matrice sol sont d'abord désorbés et passent alors en phase gazeuse. La pyrolyse permet la décomposition des polluants organiques en composés plus simples. Les gaz obtenus dépendent de la pollution présente et sont généralement constitués de monoxyde de carbone, d'hydrogène, de méthane et d'hydrocarbures divers. La présence en quantité limitée d'oxygène permet d'éviter la formation de dioxines. Les gaz obtenus doivent ensuite être traités. La pyrolyse génère également un résidu solide formé de cendres et de carbone appelé coke [1], [3]. Ce résidu solide, s'il est peu ou pas pollué, peut être valorisé thermiquement. L'avantage de la pyrolyse est qu'elle permet de traiter des sols fortement pollués ainsi que de nombreux polluants. Elle est également moins onéreuse et demande une installation plus petite que l'incinération car le volume

de gaz à traiter est beaucoup plus faible. Il est également possible de revaloriser énergétiquement les sous-produits solides. En revanche, les débouchés de ces sous-produits doivent être considérés dès le départ du projet car ils peuvent causer des problèmes non négligeables. Les coûts de chauffage à haute température sont souvent importants et le procédé peut nécessiter des installations de traitement lourdes selon la nature des gaz émis et du résidu solide produit au cours de la pyrolyse. La nature du sol, notamment les sols argileux présentant un haut taux d'humidité, peut rendre le procédé plus contraignant en nécessitant un prétraitement par chauffage [1], [3].

Les procédés thermiques comme la pyrolyse ou l'incinération peuvent donc être des options pour traiter la majorité des polluants présents dans les sols pollués. Comme discutée ci-après, la décomposition thermique des pesticides et de certains gaz de combat a déjà fait l'objet de plusieurs études par le passé.

Un projet de destruction des munitions chimiques découvertes sur les champs de bataille de la Première Guerre mondiale nommé SECOIA (Site d'Elimination des Chargements d'Objets Identifiés Anciens) avait débuté en 2003 pour finalement être arrêté en 2008 pour des raisons de surcoûts annoncés liés au développement du procédé de destruction et aux évolutions réglementaires. En 2011, le ministère de la Défense a de nouveau confié la conception, la construction et l'exploitation de l'installation SECOIA à une société privée dans le cadre d'un marché public. Le début de la phase d'exploitation devait d'après le calendrier général du projet débuter en 2016 [12]. Le principe du procédé de destruction consiste à détruire les munitions par explosion contrôlée dans une chambre blindée et étanche à l'aide de charges explosives. La très haute pression et la haute température atteintes lors de l'explosion provoquent la fragmentation totale des munitions et la destruction des agents toxiques de guerre. Cependant, détruire les munitions chimiques ne suffit pas. On retrouve encore dans les sols et les nappes phréatiques des zones de combat le « souvenir », toujours dangereux, de l'époque de guerre. Même si les produits gazeux ont disparu, certains terrains restent lourdement pollués aux agressifs chimiques et aux métaux lourds (plomb, cuivre, zinc, arsenic...).

III) Contexte et objectifs de la thèse

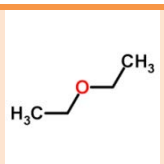
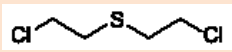
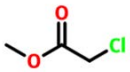
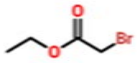
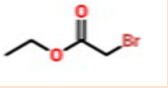
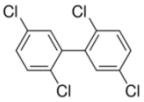
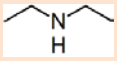
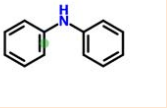
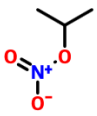
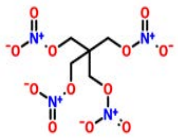
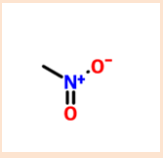
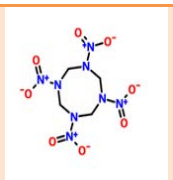
Depuis 25 ans, la société Terbis est un acteur reconnu dans le domaine de l'environnement avec plusieurs réalisations de démantèlement d'usines (le plus gros gazomètre d'Europe à Alfortville), de dépollution de sites (le site AZF à Toulouse) et de traitement de déchets (les déchets récupérés sur les plages suite au naufrage de l'Erika). Sur la base d'un récent brevet [17], la société Terbis a développé un prototype pilote de dépollution des sols basé sur un procédé innovant améliorant sensiblement le potentiel de la désorption thermique. Ce procédé combine une étape de désorption thermique à basse température (< 573 K) dans un dégazeur sous pression réduite à une étape de

destruction pyrolytique des composés polluants grâce à un réacteur à très haute température (jusqu'à 1473 K). Dans le but d'étudier la cinétique des réactions de pyrolyse des composés désorbés à partir des sols pollués et ainsi d'optimiser le réacteur de pyrolyse de leur prototype, la société Terbis s'est proposée de collaborer avec le Groupe de Cinétique Radicalaire (GCR) du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP). Cette thèse se déroule donc dans le cadre de la CIFRE (Conventions Industrielles de Formation par la Recherche) cofinancée par l'ANRT (Association Nationale de la Recherche et de la Technologie).

Même si beaucoup de travaux sont confidentiels, la pyrolyse des hydrocarbures présents dans les pétroles a été largement étudiée pour optimiser les procédés lors du raffinage [18]. Ceci est aussi le cas des sous-produits de la biomasse dans le cadre des procédés de valorisation de cette matière première verte [19]. Les réactions en phase gazeuse des autres composés organiques, particulièrement ceux contenant des hétéroatomes autres que l'oxygène, sont beaucoup moins connues. De par l'importance de leur destruction, il existe néanmoins quelques travaux sur les réactions en phase gazeuse des gaz de combat et des composés phosphorés [20].

La compréhension des mécanismes réactionnels de pyrolyse ayant lieu lors de la pyrolyse des polluants étudiés et la caractérisation des produits générés par le procédé sont donc primordiales. Une liste de polluants, majoritairement des gaz de combats ou des pesticides, a été dressée avec Terbis et est donnée dans le Tableau 4. Etant donné le caractère dangereux de ces molécules, des composés modèles de ces polluants ont été sélectionnés pour être étudiés au LRGP. Le choix a été réalisé en considérant des molécules possédant des groupes fonctionnels similaires à ceux des molécules réelles, de manière à avoir une réactivité proche. Ainsi le chlorobenzène permettra de comprendre la chimie des molécules possédant des noyaux aromatiques avec des atomes de chlore comme les PCBs. Le but du travail de thèse proposé est donc de déterminer les mécanismes réactionnels des processus de dégradation des composés du Tableau 4, de sorte à pouvoir prédire les conditions opératoires nécessaires pour assurer la destruction complète de ces molécules. Pour ce faire, des essais ont été réalisés sur un dispositif de laboratoire (décrit dans le chapitre 2) permettant d'étudier les produits de décomposition d'un composé pur ou d'un mélange ainsi que les cinétiques de dégradation.

Tableau 4 : Listes des molécules modèles étudiées durant la thèse

Formule moléculaire du modèle	Nom chimique du modèle	Polluant(s) associé(s)	Forme moléculaire du polluant
	Diéthyléther	Ypérite	
	Chloroacétate de méthyle	MacétiteBAE	
	Bromoéthane	MacétiteBAE	
	Chlorobenzène	PCBs, Dinitrochlorobenzène, dinoterb, dinoseb	
	Diéthylamine	Diphenylamine	
	Nitrate d'isopropyle	Tetranitrate de pentaérythritol	
	Nitrométhane	Octogène, dinoseb, dinoterb	

Le présent manuscrit a été divisé en 6 parties distinctes :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation générale de la pyrolyse des composés organiques en décrivant le mécanisme général de pyrolyse puis au travers d'une synthèse bibliographique des études de pyrolyse des composés contenant des hétéroatomes (O, N, Cl, Br).
- Le second chapitre est dédié à la présentation du montage expérimental utilisé pour étudier la pyrolyse des composés du Tableau 4.
- Le troisième chapitre présente les résultats obtenus au cours de la pyrolyse du diéthyléther.
- Le quatrième chapitre est consacré à la pyrolyse des composés halogénés linéaires : le bromoéthane et le chloroacétate de méthyle.
- Le cinquième chapitre présente les résultats obtenus au cours de la pyrolyse des composés azotés : la diéthylamine, le nitrate d'isopropyle et le nitrométhane.
- Le sixième chapitre est dédié à la pyrolyse du chlorobenzène.
- Les dernières parties concernent la conclusion et les perspectives envisagées ainsi que les différentes annexes de ce manuscrit.

Chapitre 1 : pyrolyse des composés organiques

Les premières molécules étudiées thermiquement furent les hydrocarbures de par leur importance dans la chimie du pétrole. Les premières études de la pyrolyse des hydrocarbures ont débuté il y a plus d'un siècle mais les études quantitatives n'ont commencé qu'en 1928 avec Pease *et al.* [21]. On sait aujourd'hui que la pyrolyse des hydrocarbures en phase gazeuse a lieu via un mécanisme radicalaire où les premiers radicaux libres sont formés par rupture des liaisons C-C ou C-H. Une liaison C-C simple a une énergie de dissociation d'environ 83-85 kcal/mol (variable selon l'environnement dans la molécule) alors qu'une liaison C-H a une énergie de dissociation de 96-99 kcal/mol [22]. Ceci indique que ces liaisons C-C vont se rompre à des températures plus basses que les liaisons C-H. Plus l'atome de carbone participant à la liaison est substitué, moins l'énergie de dissociation de la liaison est grande. C'est aussi le cas pour les liaisons C-H.

De par leur présence dans les carburants tirés de la distillation fractionnée du pétrole, les alcènes, les cyclanes et les aromatiques ont également été l'objet de nombreuses études. La présence d'une double liaison, d'un cycle aromatique ou d'un cycle a pour conséquence l'implication de processus élémentaires spécifiques rendant la chimie mise en jeu plus complexe que celle des alcanes [23].

Les composés organiques comprenant des hétéroatomes ont également fait l'objet d'études de pyrolyse. Parmi ces hétéroatomes, nous trouvons l'oxygène, le soufre et l'azote que l'on retrouve dans la matière organique issue de la biomasse végétale et animale. Les molécules synthétiques comme les pesticides et les gaz de combat contiennent également ces atomes (O, S et N), mais aussi des halogènes comme le chlore et le brome, du phosphore, de l'arsenic, etc… Selon l'agencement de ces atomes, différents types de groupes fonctionnels sont obtenus. Si on s'en tient à l'exemple des composés oxygénés, on peut avoir des alcools, des aldéhydes, des cétones, des éthers, des acides carboxyliques, etc… La présence de ces groupes fonctionnels va également avoir un effet sur la réactivité des molécules.

Ce premier chapitre est consacré tout d'abord à la description des mécanismes cinétiques de pyrolyse, c'est-à-dire des processus élémentaires mis en jeu dans ces mécanismes, avec les réactions spécifiques que l'on retrouve dans les familles des différents composés étudiés dans ce travail (Tableau 4). Ensuite, nous discuterons dans ce chapitre de quelques phénomènes rencontrés au cours de la pyrolyse de composés organiques, puis nous finirons par une synthèse bibliographique des études de la pyrolyse de certains composés organiques.

I) Le mécanisme général de pyrolyse des composés organiques

Les processus élémentaires mis en jeu lors de la construction du mécanisme de pyrolyse d'un composé organique peuvent être classés en quatre catégories [24]–[26] :

- Les réactions d'amorçage (unimoléculaires ou bimoléculaires),
- Les réactions de propagation et de transfert (β -scission, α -scission, métathèse, isomérisation, addition et ipso-addition...),
- Les réactions de terminaison,
- Les réactions moléculaires.

Les réactions d'amorçage sont à l'origine de la formation des premiers radicaux dans la phase gazeuse. Les réactions de transfert et de propagation transforment les premiers radicaux formés en d'autres radicaux par différents types de processus élémentaires présentés ci-après. Les réactions en chaines sont des réactions de transfert particulières : elles sont impliquées dans des boucles de propagation dans lesquelles un radical consommé en début de chaine est régénéré en fin de chaine. On parle alors de mécanisme en chaine droite (car le bilan en radicaux consommés et créés est neutre) au contraire des mécanismes en chaine branchée à l'origine de la multiplication des radicaux comme dans le cas des réactions de combustion. Les boucles de propagation permettent d'expliquer la réactivité importante observée lors des réactions de pyrolyse en phase gazeuse. Les réactions de terminaison consomment les radicaux pour former des molécules et vont avoir un effet inhibiteur. Les réactions moléculaires sont des réactions concertées non radicalaires. Elles ont souvent lieu par l'intermédiaire d'un état de transition cyclique. Ces réactions et leurs spécificités sont présentées plus en détail dans les paragraphes qui suivent.

I.1) Les réactions d'amorçage

Comme nous l'avons dit précédemment, les réactions d'amorçage forment les premiers radicaux libres du milieu gazeux réactionnel. Il existe deux types d'amorçages : les réactions d'amorçage unimoléculaire et les réactions d'amorçage bimoléculaire.

I.1.1) Les réactions d'amorçage unimoléculaires

Ces réactions d'amorçage unimoléculaires consistent en la rupture d'une liaison simple C-C, C-H ou C-X (X étant un hétéroatome comme l'oxygène, le chlore, le brome, etc…). Dans le cas des alcanes, la rupture d'une liaison C-C est plus facile que celle d'une liaison C-H qui n'est envisagée qu'à haute température (respectivement 87 kcal/mol contre 98 kcal/mol) [22].

Dans le cas du diéthyléther, une des réactions d'amorçage unimoléculaires conduit à la rupture de la liaison C-O (85,4 kcal/mol [22]) selon l'équation suivante (Figure 2) :

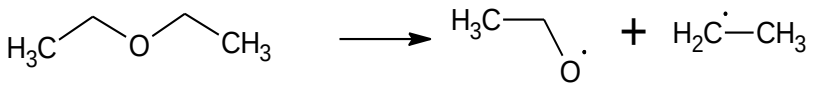


Figure 2 : Une des réactions d'amorçage unimoléculaires ayant lieu lors de la pyrolyse du diéthyléther (rupture de la liaison C-O)

Ce type de réactions d'amorçage est à l'origine de la création de deux radicaux très réactifs qui vont réagir par les réactions de transfert, propagation et de terminaison qui sont décrites un peu plus loin.

I.1.2) Les réactions d'amorçage bimoléculaire

Une réaction d'amorçage bimoléculaire consiste en la réaction de deux molécules organiques, principalement observée dans le cadre des alcènes (l'une des deux molécules doit posséder une double liaison). Elle correspond au transfert d'un atome d'hydrogène entre les deux molécules. Dans le cas du 1-butène [23], une des possibilités est (Figure 3) :

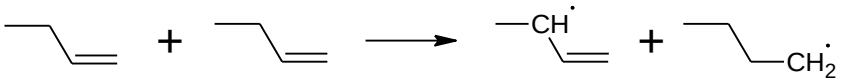


Figure 3 : Une des réactions d'amorçage bimoléculaire lors de la pyrolyse du 1-butène

Un exemple de réaction d'amorçage bimoléculaire en présence d'oxygène est la réaction entre une molécule organique et l'oxygène. Cette réaction est impliquée dans les réactions de combustion.

I.2) Les réactions de transfert et de propagation

Ces réactions correspondent aux réactions de β-scission, α-scission, métathèse, isomérisation et addition. Elles vont mettre en jeu un radical (et éventuellement une molécule) pour former un autre radical (et éventuellement une autre molécule).

I.2.1) Les réactions de métathèse

Les réactions de métathèse consistent en l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur une molécule par un radical ou un atome. On peut considérer ce processus comme un transfert d'hydrogène d'une molécule vers ce radical. Les produits de la réaction sont un nouveau radical (ou un atome) et une nouvelle molécule.

Prenons pour exemple l'une des métathèses par le radical méthyle sur le diéthyléther (Figure 4) :

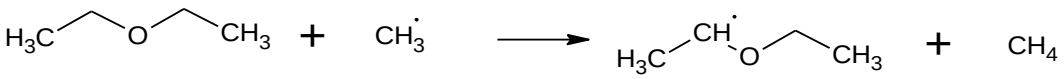


Figure 4 : L'une des réactions de métathèse du radical méthyle sur le diéthyléther

En théorie, n'importe quel radical ou atome de la phase gazeuse peut être impliqué dans une réaction de métathèse. Dans la pratique, ce sont principalement les plus petits d'entre eux qui réagissent préférentiellement, comme $H^{\cdot}$, $Cl^{\cdot}$ et $CH_3^{\cdot}$ par exemple. Selon que le carbone soit primaire, secondaire ou tertiaire, la réaction de métathèse pourra avoir lieu plus ou moins facilement. Par exemple, pour les alcanes linéaires, un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone tertiaire sera plus facilement arrachable par métathèse qu'un atome d'hydrogène porté par un atome de carbone primaire [26].

I.2.2) Les réactions d'α-scission et de β-scission

Ce type de réactions, qui concerne les radicaux de taille plus importante, consiste en la coupure d'une liaison simple C-C, C-H ou C-X en position α d'un centre radicalaire (α-scission) ou en position β (β-scission). Ces réactions sont à l'origine de la formation d'un radical ou d'un atome et d'une molécule présentant une insaturation.

Dans le cadre de la pyrolyse du diéthyléther, on peut écrire une β-scission du radical $C_2H_5OCH^{\cdot}CH_3$ qui conduit à la formation de l'acétaldéhyde (formation d'une double liaison C=O) et d'un radical de plus petite taille : le radical éthyle (Figure 5) :

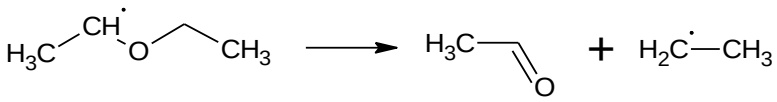


Figure 5 : Réaction de β-scission du radical $C_2H_5OCH^{\cdot}CH_3$

Les réactions d'α-scission sont plus rares et sont souvent observées lorsque celles-ci mènent à la formation de CO comme dans le cas de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle (Figure 6) où le radical $COCH_2Cl$ se décompose en CO et en radical CH_2Cl :

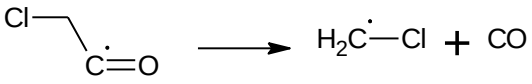


Figure 6 : Réaction d'α-scission du radical COCH2Cl menant à la formation du CO

Dans le cas des radicaux cycliques, une réaction de β-scission par rupture d'une des liaisons du cycle conduira à l'ouverture du cycle et à la formation d'un radical possédant une insaturation.

I.2.3) Les réactions d'isomérisation

Lors d'une réaction d'isomérisation d'un radical, on observe un transfert interne de l'un des atomes d'hydrogène porté par un atome de carbone ou d'oxygène vers le centre radicalaire. Ce processus met en jeu un état de transition cyclique de manière à former un nouveau radical. Un exemple de réactions d'isomérisation est donné ci-après (Figure 7) :

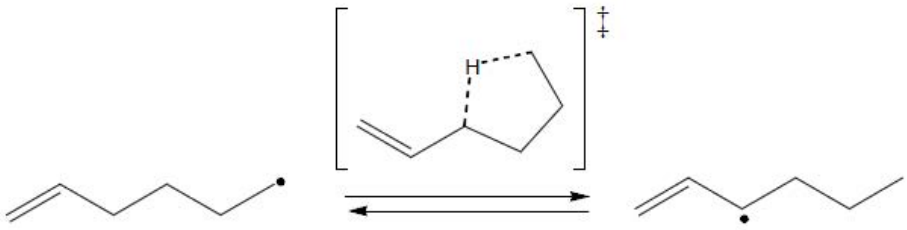


Figure 7 : Isomérisation observée au cours de la pyrolyse du 1-héxène

Généralement, on ne considère que les réactions d'isomérisation faisant intervenir des états de transition cycliques avec des cycles de 4 à 7 atomes car ces structures présentent les tensions de cycle les plus faibles.

I.2.4) Les réactions d'addition de radicaux sur les doubles liaisons

Ces réactions consistent en l'addition d'un atome ou d'un radical sur une molécule comprenant une double liaison, conduisant à la formation d'un nouveau radical. Un exemple simple est l'addition d'un atome d'hydrogène sur la molécule d'éthylène (Figure 8) :

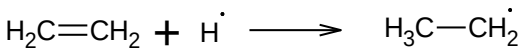


Figure 8 : Addition de l'atome d'hydrogène sur l'éthylène

On peut noter que cette réaction est la réaction inverse d'une réaction de β-scission par rupture d'une liaison C-H.

Dans le cas des composés aromatiques, il existe des réactions d'addition particulières dites « ipso-additions ». On peut considérer ce processus comme l'addition d'un atome ou d'un radical sur une molécule suivie d'une réaction de décomposition par β-scission d'un atome ou d'un groupe porté par l'un des atomes de carbone du cycle aromatique en position β du centre radicalaire. Dans le cas de la pyrolyse de l'éthylbenzène, on observe la réaction d'ipso-addition suivante parmi d'autres [27] (Figure 9) :

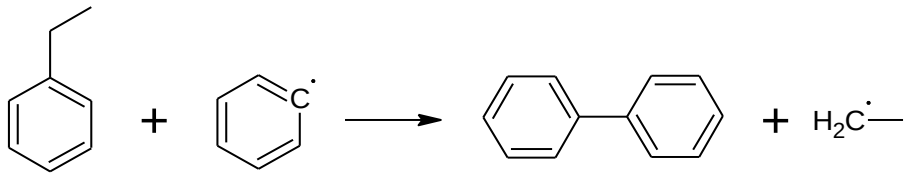


Figure 9 : L'une des réactions d'ipso-addition du radical phényle sur l'éthylbenzène

I.3) Les réactions de terminaison

Les réactions de terminaison consistent en la réaction entre deux radicaux, entre deux atomes, ou entre un atome et un radical, pour former une ou plusieurs espèces moléculaires. Ce sont généralement des petits radicaux et atomes qui ne peuvent se décomposer par β-scission ou des radicaux qui sont stabilisés par résonance comme le radical benzyle formé à partir du toluène. On distingue 3 différentes classes de radicaux possibles [28] :

- Les radicaux β qui ne peuvent pas se décomposer par des processus unimoléculaires (typiquement $H^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$ ou $CH_3^{\cdot}$...).
- Les radicaux μ qui peuvent facilement se décomposer par un processus unimoléculaire mettant en jeu la rupture d'une liaison C-C ou C-O par exemple (typiquement les radicaux propyles, butyles…).
- Les radicaux $\beta\mu$ ayant un comportement β à basse température et un comportement μ à haute température (typiquement les radicaux $^{\cdot}CHO$, $CH_3O^{\cdot}$…).

I.3.1) Réaction de terminaison par combinaison

La réaction de terminaison par combinaison correspond à la réaction entre deux radicaux/atomes menant à la formation d'une molécule (création d'une liaison covalente par la mise en commun de deux électrons), comme c'est le cas pour la réaction de terminaison par combinaison entre deux radicaux méthyles pour former l'éthane (Figure 10) :

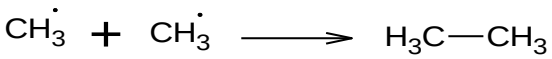


Figure 10 : Réaction de terminaison par combinaison de deux radicaux méthyles pour former l'éthane

Il s'agit de la réaction inverse de la réaction d'amorçage unimoléculaire.

I.3.2) Réaction de terminaison par dismutation

La réaction de terminaison par dismutation entre deux radicaux/atomes donne lieu à la formation de deux nouvelles molécules comme dans l'exemple ci-dessous (Figure 11) :

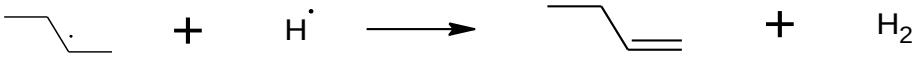


Figure 11 : Réaction de terminaison par dismutation du radical s-butyle avec un atome d'hydrogène

Il s'agit de la réaction inverse de la réaction d'amorçage bimoléculaire.

Il est possible également d'observer des réactions de dismutation interne comme dans le cas particulier de la pyrolyse des cycloalcanes. Par exemple, lors de la pyrolyse du cyclopentane, l'ouverture du cycle par la réaction d'amorçage unimoléculaire donne un biradical qui réagit entre autre par une réaction de terminaison par dismutation interne pour former le 1-pentène à (Figure 12).

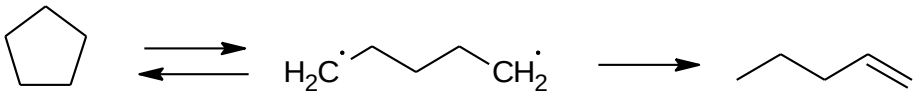


Figure 12 : Réaction de terminaison par dismutation interne du biradical formé par la réaction d'amorçage unimoléculaire du cyclopentane

I.4) Les réactions moléculaires

Les réactions moléculaires ne font intervenir que des molécules et s'effectuent généralement selon un mécanisme concerté (plusieurs réarrangements en une seule étape). Ces réactions sont des processus élémentaires à part entière. On les appelle également réactions péricycliques car elles mettent en jeu des états de transition cycliques.

Prenons pour exemple la réaction moléculaire de décomposition du bromoéthane à l'origine de la formation de l'éthylène et de HBr (Figure 13) :

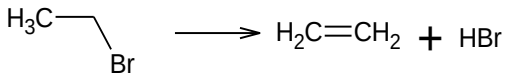


Figure 13 : Réaction moléculaire de décomposition du bromoéthane

Cette réaction a lieu par l'intermédiaire d'un état de transition cyclique à 4 centres.

La pyrolyse des alcènes met également en jeu plusieurs réactions moléculaires qui leur sont spécifiques. On distingue deux types de réactions possibles :

- Les réactions « Alder-ène »
- Les réactions de Diels-Alder

Les réactions « Alder-ène » consistent en l'addition d'une liaison multiple sur un alcène, mettant en jeu dans ce processus un état de transition à six centres (Figure 14) :

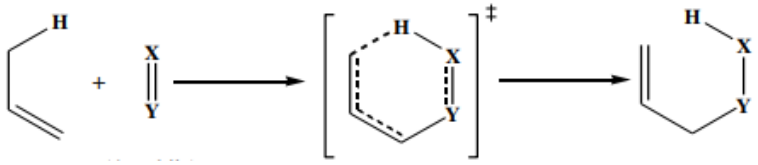


Figure 14 : Réaction « Alder-ène » observée lors de la pyrolyse des alcènes

La réaction inverse de la réaction « Alder-ène » est possible et est appelée réaction « rétroène ».

Les réactions de Diels-Alder, bien connues en chimie organique de synthèse, ont lieu par addition d'un alcène sur un diène conjugué formant un cycle insaturé à 6 atomes (Figure 15).

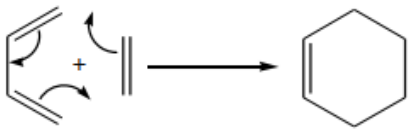


Figure 15 : Réaction de Diels-Alder entre le 1,3-butadiène et l'éthylène formant le cyclohéxène

La réaction de déshydratation des alcools mettant un jeu un état de transition à 4 centres avec l'atome d'hydrogène en β de la fonction -OH formant un alcène et l'eau est un autre exemple de réaction concertée. Des exemples de réactions de déshydratation d'alcools sont montrés sur la Figure 16 ci-après.

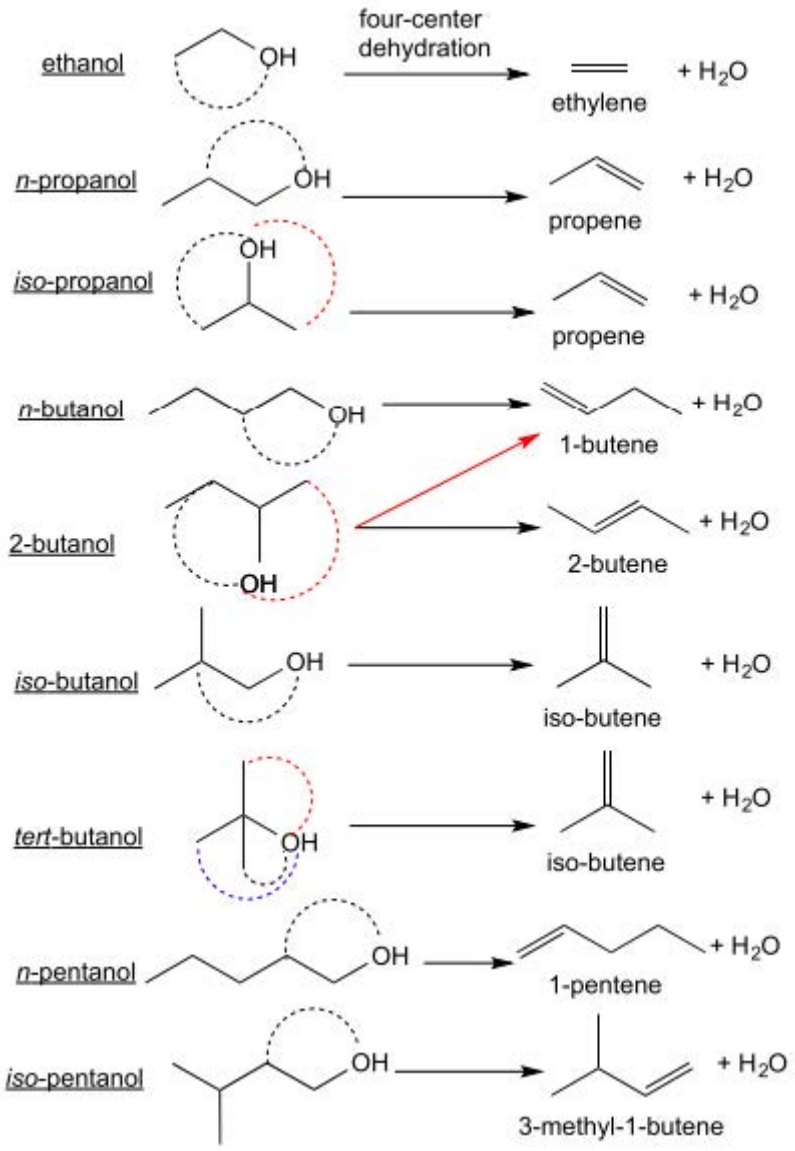


Figure 16 : Réaction de déshydratation pour quelques alcools [29]

Lors de la pyrolyse d'éthers aliphatiques, on observe également des réactions moléculaires. Par exemple le diéthyléther se décompose via une réaction moléculaire menant à la formation de l'éthanol et de l'éthylène [30]. Pour les éthers saturés, il est possible d'observer dans certains cas une réaction formant un aldéhyde/cétone et un hydrocarbure (Figure 17).

$$R-CH_2-O-R' \longrightarrow R-CHO + R'H$$

Figure 17 : Réaction moléculaire possible lors de la pyrolyse d'un éther saturé

C'est le cas par exemple du diméthyléther qui, porté à des températures supérieures à 737 K, forme le méthane et le formaldéhyde comme le montre l'étude de Zhao *et al.* [31] (Figure 18) :

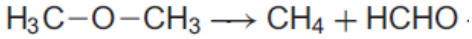


Figure 18 : Réaction moléculaire observée lors de la pyrolyse du diméthyléther

Ce type de réaction est également observé au cours de la pyrolyse du diéthyléther, un des composés étudiés dans le cadre de cette thèse (voir le chapitre 5 sur la pyrolyse du diéthyléther).

Concernant la pyrolyse des esters, des réactions moléculaires ont également lieu. Par exemple, Ren *et al.* [32] ont montré que l'acétate de méthyle se décompose en méthanol et cétène par une réaction moléculaire impliquant un état de transition à 4 centres.

I.5) Le cas particulier des « roaming reactions »

Tous les types de processus cités précédemment sont mis en jeu dans la plupart des réactions de pyrolyse des composés que nous avons étudiés au cours de cette thèse. Ces réactions mettent en jeu un état de transition, structure intermédiaire entre les réactifs et les produits. Il existe également des réactions beaucoup plus rares comme des réactions appelées « roaming reactions » [33]. Ce phénomène, qui a été mis en évidence lors d'études publiées dans la littérature [34], [35], consiste en une réaction « contournant » l'état de transition. Elle se déroule comme si un atome ou un groupe se dissociait de la molécule, mais qu'au lieu de s'éloigner pour aller réagir dans la phase gazeuse en suivant la cordonnée intrinsèque de réaction, il acquérait une certaine liberté lui permettant de venir au voisinage d'autres atomes de la molécule pour y réagir comme le montre le diagramme situé sur la Figure 20 [33]. Un exemple de « roaming reaction » est la décomposition du formaldéhyde en hydrogène et monoxyde de carbone [36]–[38] (Figure 19) :

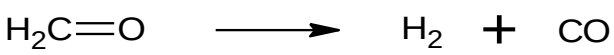


Figure 19 : « Roaming reaction » observée au cours de la pyrolyse du formaldéhyde

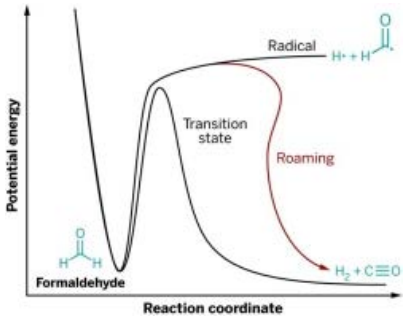


Figure 20 : Diagramme d'énergie potentielle en fonction des coordonnées de réaction pour les trois voies de dissociation du formaldéhyde

La réaction du nitrométhane en nitrite de méthyle est également une « roaming reaction » (Figure 21) :

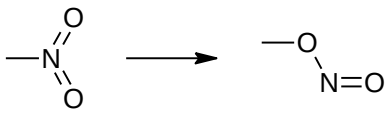


Figure 21 : « Roaming reaction » du nitrométhane en nitrite de méthyle

I.6) Un exemple de mécanisme primaire de pyrolyse : le cas du *n*-butane

Un des mécanismes de pyrolyse le mieux connu depuis 1960 est sans doute celui de la pyrolyse du *n*-butane [39]–[42]. La pyrolyse du *n*-butane mène majoritairement à la formation du propène, de l'éthylène, du méthane et de l'hydrogène ainsi que des traces d'éthane et de plusieurs butènes (isomères) et de particules de suie. La cinétique de formation des produits entre 973 et 1113 K peut être expliquée par le mécanisme primaire ci-dessous.

Dans ces conditions, les deux principales réactions d'amorçage, formant les premiers radicaux dans le système, sont les réactions au cours desquelles sont coupées une des deux liaisons C-C du *n*-butane :

$$C_4H_{10} \longrightarrow C_2H_5 + C_2H_5$$

$$C_4H_{10} \longrightarrow C_3H_7 + CH_3$$

De nombreuses autres réactions de transfert et de propagation vont alors avoir lieu (principalement des réactions de métathèse et de β-scission), transformant les radicaux en d'autres :

$$C_2H_5^{\cdot} + C_4H_{10} \longrightarrow C_2H_6 + C_4H_9^{\cdot}$$

$$CH_3^{\cdot} + C_4H_{10} \longrightarrow CH_4 + C_4H_9^{\cdot}$$

$$H^{\cdot} + C_4H_{10} \longrightarrow H_2 + C_4H_9^{\cdot}$$

$$C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + H^{\cdot}$$

$$C_4H_9^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_5^{\cdot}$$

$$C_4H_9^{\cdot} \longrightarrow C_3H_6 + CH_3^{\cdot}$$

Il est à noter que les réactions de métathèse sur le *n*-butane sont à l'origine de deux radicaux isomères : les radicaux *n*- et *s*-butyles, non différenciés dans les réactions écrites ci-dessus (C_4H_9). La réaction d'isomérisation du radical *n*-butyle en son homologue n'est pas écrite, mais ferait partie des réactions de transfert et de propagation.

Les petits radicaux du système peuvent également se recombiner entre eux par des réactions de terminaison par combinaison :

$$C_2H_5 + C_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10}$$

$$CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6$$

Bien que l'amorçage ait lieu selon deux voies différentes, la décomposition globale de la pyrolyse du butane est une cinétique d'ordre environ 1 (les réactions aussi complexes n'ont théoriquement pas d'ordre). Les mesures effectuées par Purnell *et al.* [42] entre 993 et 1113 K dans un réacteur en inox donnent une constante de vitesse $k = 5{,}68 * 10^{11} e^{-60{,}35/RT} s^{-1}$ (E_a en kcal.mol^{-1}) alors que celles dans un réacteur en quartz donnent une constante de vitesse $k = 5{,}10 * 10^{12} e^{-58{,}70/RT} s^{-1}$. Cette différence montre l'importance des réactions qui ont lieu à la surface du réacteur lors de la pyrolyse du *n*-butane. Les effets dits de paroi sont brièvement discutés dans la partie suivante.

II) Phénomènes particuliers observés lors des réactions de pyrolyse

Certains phénomènes ont été observés au cours des réactions de pyrolyse et sont décrits rapidement dans la suite de cette partie.

II.1) Effets de parois

De nombreux travaux ont montré l'influence des effets de paroi. Ils ont été étudiés par exemple par Voevodsky *et al.* [43] dès 1959 dans le cas de la pyrolyse du propane entre 843 et 883 K et une pression comprise entre 0,03 et 0,13 bar. Les expériences ont montré que la conversion était une fonction du rapport Surface/Volume dans un récipient en quartz et également en recouvrant les parois de perchlorate de magnésium.

Lors de la pyrolyse de l'éthane par Quinn *et al.* [44] à 837, 859 et 881 K, la nature de la surface du réacteur utilisé influence grandement les résultats obtenus, notamment par un traitement à l'eau des parois. Les résultats sont d'après les auteurs non reproductibles et il est donc difficile d'en tirer des conclusions sur l'effet de parois sur la pyrolyse de l'éthane.

Salouhi *et al.* [45] ont étudié la pyrolyse du 1,2 dichloroéthane à 793 et 763 K dans un réacteur parfaitement agité pour des pressions entre 8 et 22,7 mbar. Selon la nature des parois du réacteur (neuves ou conditionnées) et la température, il a été observé une période d'induction pour la réaction de décomposition du dichloroéthane confirmant le rôle des parois au cours de la réaction.

II.2) Effet de l'oxygène

Niclause *et al.* [46] ont étudié en 1965 l'influence de traces d'oxygène sur la pyrolyse des hydrocarbures. Pour des réacteurs fermés en pyrex avec un faible rapport Surface/Volume, la réactivité lors de la pyrolyse du propane, du *n*-butane, de l'*iso*-butane et du *neo*-pentane est meilleure en présence de traces d'oxygène mais l'effet n'est visible qu'en début de conversion. Ils

expliquent l'effet de traces d'oxygène par l'existence de deux chaines radicalaires : une caractéristique de l'oxydation et une autre caractéristique de la pyrolyse. La présence d'oxygène introduit un amorçage supplémentaire et les radicaux oxygénés de la chaine d'oxydation sont vraisemblablement consommés plus efficacement à la surface du réacteur que les radicaux de la chaine pyrolytique.

II.3) Phénomènes d'inhibition

Dès 1937, Staveley *et al.* [47] ont montré que l'ajout de NO et de propène inhibe la décomposition de l'éthane. L'effet d'inhibition par NO est expliqué en 1960 par Wojciechowski *et al.* [48]. Pour l'éthane [49], ils proposent le mécanisme suivant :

$$C_2H_6 + NO \longrightarrow C_2H_5 + HNO$$

$$C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + H$$

$$H + C_2H_6 \longrightarrow C_2H_5 + H_2$$

$$H + NO \rightleftharpoons HNO$$

$$C_2H_5 + HNO \longrightarrow C_2H_6 + NO$$

La formation d'HNO (nitroxyl) conduit à la régénération du réactif, inhibant la conversion de l'éthane.

Billaud *et al.* [39] ont attribué en 1986 l'origine de l'inhibition et de la « self-inhibition » des réactions avec des alcènes. Les auteurs mettent en avant deux mécanismes d'inhibition possibles : l'un par addition de l'atome d'hydrogène sur l'alcène et l'autre par l'arrachage d'un atome d'hydrogène par $H^{\cdot}$ (ou un radical alkyle) sur le carbone juste à côté de la double liaison. Dans le premier cas, il se forme le radical alkyle correspondant qui peut alors réagir par terminaison, inhibant la réactivité. Dans le second cas, l'arrachage d'un hydrogène forme un radical allylique qui est stabilisé par résonance et par conséquent peu réactif. Il peut également participer aux terminaisons et ainsi inhiber la réactivité globale.

On observe également ce phénomène d'inhibition en présence de toluène [50] durant l'oxydation du benzène et toluène en mélange avec le *n*-decane. En effet, le toluène peut former par métathèse le radical benzyle, également stabilisé par résonance, qui peut ensuite réagir par terminaison pour former par exemple le bibenzyl, inhibant ainsi la réactivité.

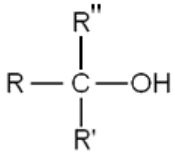
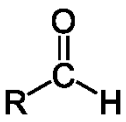
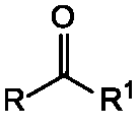
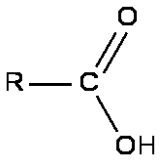
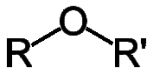
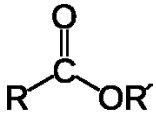
III) Synthèse bibliographique des études de pyrolyse des composés contenant des hétéroatomes (O, N, Cl, Br)

Comme déjà discuté plus haut, la pyrolyse des composés organiques a déjà fait l'objet de nombreuses études et il est impossible de toutes les rappeler dans ce manuscrit. La littérature est extrêmement riche en données sur la pyrolyse des hydrocarbures. Nous ne reviendrons pas dessus pour nous concentrer sur la chimie des familles de molécules étudiées lors de la thèse, des molécules possédant des hétéroatomes. Pour les lecteurs intéressés par des généralités sur les réactions de pyrolyse des composés organiques, nous pouvons recommander l'ouvrage publié par Moldoveanu, « *Pyrolysis of organic molecules with applications to health and environmental issues* » en 2010 [51].

III.1) Les composés organiques oxygénés

Les composés oxygénés présentent une grande variété de molécules de par les groupes fonctionnels que l'on peut former selon l'agencement des atomes. Les principales familles de composés oxygénés sont les suivantes (Tableau 5) :

Tableau 5 : Les différentes familles de composés oxygénés

Alcool	Aldéhyde	Cétone	Acide carboxylique	Ether	Ester
					

Les composés oxygénés, principalement les alcools, ont reçu une attention particulière pour leur utilisation possible en tant que carburants non issus du pétrole. En effet, les propriétés physico-chimiques de ces composés sont compatibles avec les exigences des moteurs modernes les rendant attrayants soit en remplacement des combustibles fossiles, soit comme additifs pour les carburants. Par contre leurs réactions de pyrolyse ont beaucoup moins été étudiées que celles des hydrocarbures.

La grande différence entre les composés oxygénés et hydrocarbonés réside dans les énergies de liaisons (C-O et C-H) due à la présence de l'oxygène qui exerce un effet inducteur en raison de son électronégativité. Dans la molécule du diéthyléther, l'énergie de liaison C-O est de 85,4 kcal/mol contre 88,5 kcal/mol pour la liaison C-C du propane. L'énergie de la liaison C-H en α de l'oxygène est de 93 kcal/mol contre environ 100 kcal/mol pour les liaisons C-H primaires au sein du propane [22].

Les composés oxygénés possédant des liaisons simples C-O seront donc plus réactifs que leurs homologues hydrocarbonés.

III.1.1) La pyrolyse des alcools

La production de biocarburants et leur utilisation (en particulier l'éthanol dans l'essence [52] et les esters méthyliques dans le biodiesel [53]) dans les moteurs à combustion interne ont fait l'objet d'une grande attention. Les carburants à base d'alcool ont été utilisés depuis les premières années de la production automobile, notamment au Brésil. Sarathy *et al.* [29] ont alors présenté en 2014 une vue d'ensemble des travaux effectués sur la combustion et la pyrolyse des alcools (réacteurs, tubes à onde de choc, machines à compression rapide, flamme...) avec le développement de modèles cinétiques détaillés de combustion. En 2013, Tran *et al.* [54] avaient également réalisé un état de l'art des études visant à améliorer la compréhension de la chimie spécifiques des composés oxygénés, notamment des alcools.

Etant donné la grande quantité de travaux effectués sur la pyrolyse des alcools, nous nous limiterons à une synthèse des publications sur la décomposition thermique des alcools depuis la revue de Sarathy *et al.* [29] en 2014.

Les avantages de l'utilisation de l'éthanol en tant qu'additif pour les carburants ont multiplié les études sur la combustion ou la pyrolyse de l'éthanol. Un consensus dans la littérature [55]–[61] est que l'amorçage lors de la pyrolyse de ce biocarburant est gouverné par les trois réactions endothermiques suivantes :

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O \qquad (R1)$$

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3 + CH_2OH \qquad (R2)$$

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5 + OH \qquad (R3)$$

Dans la plupart des conditions opératoires, (R1) est la réaction la plus importante parmi ces trois réactions. Les paramètres cinétiques de ces trois réactions ont été déterminés expérimentalement en tube à onde de choc [55], [60]–[62].

Kiecherer *et al.* [55] ont étudié la pyrolyse de l'éthanol en tube à onde de choc entre 1300 et 1510 K et une pression d'environ 1,1 bar en utilisant un spectromètre de masse à temps de vol pour la détection des produits de pyrolyse. Les produits majoritaires sont l'eau et l'éthylène, confirmant l'importance de la réaction de décomposition moléculaire à haute température. Les paramètres cinétiques de cette réaction moléculaire ont été déterminés en mesurant le profil de fraction molaire

de l'eau en fonction du temps dans le tube à onde de choc. La valeur de la constante cinétique est la suivante :

$$k = 2{,}5 * 10^{10} e^{-23{,}32/RT}\ s^{-1}$$

L'accord entre les résultats expérimentaux de cette étude et le mécanisme cinétique détaillé développé par Marinov *et al.* [56] est très satisfaisant.

La pyrolyse de l'éthanol a été étudiée par Aghsaee *et al.* [63] en tube à onde de choc entre 1047 et 2518 K pour des pressions initiales comprises entre 1,06 et 2,07 bar. Les intermédiaires formés ont été analysés avec un spectromètre de masse à temps de vol. Les espèces identifiées sont H_2O, CO, CO_2, C_2H_2, C_2H_4, CH_4 et CH_3CHO. Les auteurs ont confronté le modèle cinétique détaillé développé par Marinov *et al.* [56], Saxena *et al.* [64] et Ranzi *et al.* [65] avec leurs résultats expérimentaux. L'accord le plus satisfaisant a été trouvé avec le mécanisme de Ranzi *et al.*

La décomposition thermique de l'éthanol a récemment été étudiée par Pinzón *et al.* [66] dans un tube à onde de choc entre 1250 et 1677 K et une pression de 1,31 bar. Les paramètres cinétiques de la déshydratation de l'éthanol en éthylène et l'eau ont été déterminés dans cette étude et sont en accord avec ceux déterminés précédemment par Kiecherer *et al.* [55].

L'étude de la décomposition thermique de l'*iso*-propanol a été réalisée par Heyne *et al.* [67] entre 976 et 1000 K dans un réacteur tubulaire à 12,5 atm. Le but de l'étude était d'apporter de nouvelles données pour la réaction de déshydratation de l'*iso*-propanol ainsi que de déterminer les paramètres cinétiques des réactions d'amorçage par rupture des liaisons C-C de la molécule. La valeur de la constante de vitesse cinétique pour la réaction de déshydratation est la suivante (Ea en kcal.mol^{-1}) :

$$k = 8{,}52 * 10^{6} T^{2{,}12} e^{-30{,}67/RT}\ s^{-1}$$

Bui *et al.* [68] ont aussi étudié la pyrolyse de l'*iso*-propanol et ont déterminé la constante de vitesse pour la réaction de déshydratation. Les produits de pyrolyse obtenus sont l'eau, le propène, l'acétaldéhyde, l'éthylène, le méthane et l'acétone.

Jouzdani *et al.* [69] ont étudié la pyrolyse des deux isomères du propanol, l'*iso*-propanol et le *n*-propanol, en tube à onde de choc entre 1150 et 1550 K à des pressions de 3,5, 5,0 et 11 atm. La réactivité du *n*-propanol est supérieure que celle de l'*iso*-propanol. Le profil du CO au cours du temps a été mesuré par les auteurs au sein du tube à onde de choc.

Zhang *et al.* [70] ont étudié la pyrolyse du 2-méthyl-1-butanol à basse pression et pression atmosphérique entre 750 et 1400 K dans un réacteur tubulaire. Beaucoup d'espèces ont été

identifiées et quantifiées par un spectromètre de masse avec photoionisation. Un modèle cinétique détaillé a été développé. La pression a un effet important sur les réactions d'amorçage.

De Bruycker *et al.* [71] ont étudié la pyrolyse du 3-méthyl-2-buténol (prénol) et du 3-méthyl-3-buténol (isoprénol) en réacteur parfaitement agité (températures de 500 à 1100 K, pression de 106,7 kPa et temps de passage de 2 s). Cette étude a montré que la consommation de l'*iso*-prénol faisait intervenir une réaction moléculaire de décomposition en *iso*-butène et formaldéhyde. L'importance des radicaux stabilisés par résonance a également été observée lors de cette étude.

La pyrolyse du 2-pentanol a été étudiée par Parandaman *et al.* [72] en tube à onde de choc entre 1110 et 1325 K. Les produits majeurs sont le méthane, l'éthylène et le propène. Les produits mineurs sont l'éthane, l'acétylène, l'acétaldéhyde, le 1-pentène et le 2-pentène. Parmi les réactions de consommation du 2-pentanol, l'élimination d'eau est décrite par les auteurs comme étant majoritaire. Un modèle cinétique comportant 34 espèces et 39 réactions a été développé dans cette étude, conduisant à des simulations avec un bon accord avec les résultats expérimentaux. La formation du méthane et des autres petits hydrocarbures résulte des réactions d'amorçage par rupture des liaisons C-C au sein du 2-pentanol qui entre en compétition avec la réaction d'élimination d'eau.

III.1.2) La pyrolyse des éthers et esters

Les éthers sont des composés de formule générale R-O-R'. Les éthers aliphatiques possédant une petite chaine carbonée peuvent être utilisés en tant que solvants, aérosols, propergols ou en tant qu'intermédiaires en chimie organique. Les éthers comme les méthyl- et éthyl-tertiobutyl-éthers ont également été l'objet de nombreuses études car ce sont des additifs des carburants essence [73]. Par exemple, le méthyl tert-butyl éther a été beaucoup utilisé en tant qu'additif dans l'essence mais est aujourd'hui interdit à cause de sa toxicité pour l'homme et l'environnement [74]. Les éthers sont formés à partir de l'*iso*-butène et d'alcools comme le méthanol et l'éthanol. Ils leur sont préférés en tant qu'additifs des essences en raison de leur plus faible volatilité. La pyrolyse des éthers en phase gazeuse a également lieu via un mécanisme radicalaire.

De nombreuses études ont porté sur la pyrolyse des éthers et esters et il est par conséquent difficile d'être exhaustif en présentant les travaux sur le sujet. C'est pourquoi nous allons dans cette partie uniquement évoquer quelques études sur les éthers et esters les plus connus.

Dans la littérature, on trouve plusieurs études portant sur la pyrolyse du diméthyléther en réacteur tubulaire. La première étude a été publiée en 2000 par Fischer *et al.* [75]. Les expériences ont été conduites dans deux réacteurs à écoulement à des températures de 1085 et 1118 K et des temps de

séjour allant jusqu'à 300 ms. Les produits de la réaction ont été détectés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les principaux produits de décomposition du diméthyléther sont le formaldéhyde et le méthane. De l'éthylène et de l'éthane ont également été observés mais en quantités plus faibles. Plus récemment, Zhao *et al.* [31] ont aussi publié des données sur la pyrolyse du diméthyléther. Les expériences ont été réalisées en tube à écoulement pour une température de 980 K, des temps de séjour allant jusqu'à 1,6 s, et une pression de 10 bars. Dans ces conditions, les fractions molaires de formaldéhyde sont faibles et une formation importante de CO est observée. Le méthane fait partie des produits majoritaires avec le CO.

Yasunaga *et al.* [76] ont étudié la pyrolyse de différents éthers, dont le méthyl tertiobutyl éther (MTBE) et l'éthyl tertiobutyl éther (ETBE) en tube à onde de choc à des températures entre 1000 et 1500 K. Les produits de la réaction ont été détectés par chromatographie en phase gazeuse. Dans le cas de l'ETBE, les principaux produits de la réaction sont l'*iso*-butène et l'éthanol (les espèces à partir desquelles l'ETBE est synthétisé), de l'hydrogène, du méthane, de l'éthylène. Il a également été observé de l'éthane, de l'acétaldéhyde, du diméthyléther, du propène, et du *tert*-butanol. L'étude a montré que l'ETBE et le MTBE se décomposent principalement par des réactions moléculaires (Figure 22), ce qui explique les quantités importantes d'éthanol et d'*iso*-butène relevées lors de la pyrolyse de l'ETBE. L'étude a également montré que ces deux éthers ont des réactivités similaires à celle de l'*iso*-octane en pyrolyse.

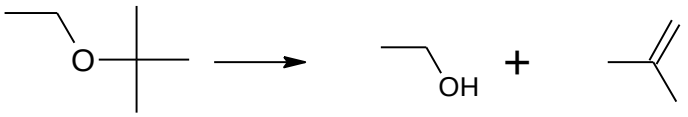


Figure 22 : Décomposition moléculaire de l'ETBE en éthanol et *iso*-butène

La pyrolyse du diéthyléther a également fait l'objet de différentes études. Cette molécule a été étudiée dans le cadre de cette thèse et une synthèse bibliographique approfondie est disponible en préambule du chapitre correspondant.

Les esters ont également été l'objet de différentes études de pyrolyse. Par exemple, Hurd et Blunck [77] ont étudié en 1938 la pyrolyse de sept esters (acétate d'éthyle, de phényle, d'*iso*-propyle, d'*iso*-butyle et de *tert*-butyle ainsi que l'acétate de méthyle et d'éthyl-phényle) dans des tubes scellés (températures entre 633 et 923 K). La nature des produits de la réaction dépend du réactif. Dans le cas de l'acétate d'éthyle, les produits de la réaction sont l'hydrogène, le CO, le CO_2, le méthane, l'éthylène, l'acide acétique, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'anhydride acétique. Le principal enseignement de cette étude est que les esters se décomposent principalement en acides

organiques et en alcènes s'il y a un atome d'hydrogène en position β de la fonction ester sur la chaine alkyle.

Farooq *et al.* [78] ont étudié la décomposition thermique de trois esters (acétate de méthyle, propionate de méthyle et butanoate de méthyle) en tube à onde de choc (températures de 1260 à 1653 K, pressions entre 1.4 et 1.7 atm et fractions molaires de réactifs entre 0,02 et 0,03). Les fractions molaires de CO_2 ont été suivies en fonction du temps et ont donné des profils très similaires quel que soit l'ester étudié.

Herbinet *et al.* [79] ont étudié la pyrolyse du décanoate de méthyle en réacteur parfaitement agité (températures de 773 à 1123 K, temps de passage entre 1 and 4 s, pression de 106,7 kPa). Les produits de la réaction ont été détectés par chromatographie en phase gazeuse ; Les produits principaux étaient : l'hydrogène, CO, CO_2, des petits hydrocarbures de C_1 à C_3, des 1-oléfines du 1-butène au 1-nonène, et des esters insaturés avec une double liaison en bout de chaine du 2-propènoate de méthyle au 8-nonènoate de méthyle. Aux températures les plus élevées, la formation d'espèces polyinsaturées a également été observée : 1,3-butadiène, 1,3-cyclopentadiène, benzène, toluène, indène, and naphtalène. Le modèle cinétique détaillé développé dans cette étude permet de reproduire les résultats expérimentaux obtenus.

Archambault et Billaud [80] ont étudié la pyrolyse d'esters méthyliques de colza (ceux réellement utilisés comme biocarburant) en réacteur tubulaire entre 773 et 973 K (temps de passage entre 0.6 et 1.2 s). Les produits de la réaction ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les produits détectés sont : l'hydrogène, le méthane, le CO, le CO_2, des alcanes et oléfines linéaires de C_2 à C_{18}, des aromatiques (benzène et toluène), des esters insaturés de C_3 à C_{16}, quelques esters à chaine saturée (acétate de méthyle et propanoate d'éthyle), du coke et d'autres produits sous forme de traces (dioléfines, esters polyinsaturés).

Si le lecteur est intéressé par l'oxydation et la pyrolyse des esters, nous recommandons la lecture de la revue publiée en 2013 par Coniglio *et al.* [81] ainsi que l'étude récente de Porterfield *et al.* [82] sur la décomposition thermique de l'acétate de méthyle et le butanoate de méthyle.

III.1.3) La pyrolyse des aldéhydes et des cétones

La pyrolyse du plus petit aldéhyde, le formaldéhyde, conduit majoritairement à la formation de monoxyde de carbone et d'hydrogène comme observé par Chen *et al.* [83] dans un réacteur fermé. Des traces de méthanol ont également été détectées. Deux autres études concernent la pyrolyse du formaldéhyde : celles de Hidaka *et al.* [84], [85] en tube à onde de choc. Toutes les études réalisées

sur le formaldéhyde se rejoignent sur la présence des réactions suivantes dans le mécanisme de pyrolyse :

$$CH_2O + H \rightarrow CHO + H_2,$$
$$CHO + M \rightarrow CO + H + M,$$
$$CHO + H \rightarrow CO + H_2.$$

La pyrolyse de l'acétaldéhyde a été beaucoup étudié dans littérature ces dernières années, que ce soit en réacteur fermé [86], en réacteur ouvert [87], en tube à onde de choc [88]–[92] ou en réacteur microtubulaire [93], [94]. En 2015, Sivaramakrishnan *et al.* [95] ont proposé un mécanisme révisé pour la décomposition thermique de l'acétaldéhyde en tenant compte des différents mécanismes déjà développés et des différentes études expérimentales effectuées.

En 2015, Peluchi *et al.* [96] ont étudié la pyrolyse d'aldéhydes en C_3-C_5 en tube à onde de choc avec détection des produits de la réaction par chromatographie en phase gazeuse. Cette étude a permis de mettre en évidence une constante chez les aldéhydes : le caractère labile de l'atome d'hydrogène porté par la fonction aldéhyde. Celui-ci est facilement arraché par métathèse. Le radical obtenu se décompose facilement par réaction de décomposition par α scission formant du CO et un radical alkyle en C_{n-1}.

La pyrolyse de l'acétone a été l'objet de plusieurs études de pyrolyse essentiellement en réacteur fermé [97]–[101] il y a plusieurs dizaines d'années ou en tube à onde de choc [102]–[104] plus récemment. Une étude a été réalisée en tube à onde de choc par Sato *et al.* [102] en 2000. Des méthodes spectroscopiques ont été utilisées pour suivre la consommation de l'acétone et la formation des produits de la réaction. Les principaux produits détectés sont : le CO, le CO_2, le méthane, l'acétylène, l'éthylène, l'éthane, le cétène. Des traces de produits en C_3-C_4 ont également été détectées.

III.1.4) La pyrolyse des acides carboxyliques

Les acides à petites chaines carbonées ont été assez bien étudiés dans la littérature. Il existe quelques données sur la pyrolyse de l'acide acétique [105]–[110] et l'acide formique [110]–[116]. On peut citer l'étude de Mackie *et al.* [107], concernant la pyrolyse de l'acide acétique en tube à onde de choc, à des températures entre 1300 et 1950 K. Dans ces conditions, deux réactions de décomposition moléculaires interviendraient : une décomposition directe en méthane et dioxyde de carbone, et une décomposition directe en eau et en cétène (CH_2=C=O). Ces auteurs insistent sur le

caractère réactif du cétène à ces températures qui se décompose en radical méthylène ($:CH_2$) et CO étant donné les quantités importantes de CO et d'éthylène observées, mais aussi par des voies radicalaires étant donné la formation de produits mineurs comme le propène, le propyne et plusieurs butènes.

Il n'existe cependant quasiment pas d'étude sur la pyrolyse des acides à plus longues chaines carbonées. L'étude de la pyrolyse de l'acide octanoique a été réalisée en réacteur à écoulement par Gornay *et al.* [117]. Les produits de la réaction ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse et par analyseur en ligne pour CO et CO_2. Le réacteur était fabriqué en acier inoxydable. Des effets catalytiques du matériau et du coke formé à la paroi ont été mis en évidence lors de cette étude.

III.1.5) La pyrolyse des composés furaniques et phénoliques

Les composés furaniques et phénoliques ont fait l'objet de beaucoup d'études de pyrolyse car ils sont des produits de dégradation de la biomasse ligno-cellulosique [118] et il est important de comprendre comment ils réagissent pour former des composés aromatiques. On peut citer les études sur la pyrolyse de l'anisole [119]–[130], du furfural [131]–[135], du catéchol [136]–[140] et du phénol [141]–[143]. Ces études montrent que la chimie pyrolytique de ces espèces est spécifique et très différente de celles des alcanes. Quelques études ont aussi été réalisées sur la pyrolyse du guaiacol [144]–[147], un des composés phénoliques les plus produits durant la pyrolyse de la biomasse. La pyrolyse du guaiacol a également été étudiée récemment par Novakowska *et al.* [148] en réacteur parfaitement agité entre 623 et 923 K avec un temps de passage de 2 s et à une pression de 1,07 bar. Beaucoup d'espèces ont été identifiées et quantifiées par GC-MS. Les produits principaux sont le pyrocatéchol, l'hydroxybenzaldéhyde et plusieurs méthyl-catéchols ainsi que le méthane, le CO, l'éthylène et l'hydrogène. La molécule se décompose principalement par rupture de la liaison O-C comme observé pour le furane.

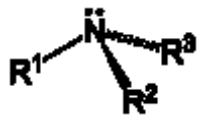
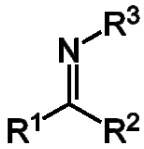
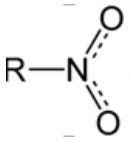
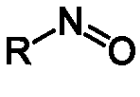
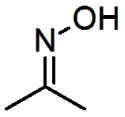
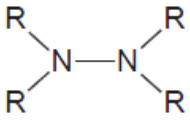
Concernant la pyrolyse du furane, trois études sont disponibles dans la littérature dont deux en tube à onde de choc [149], [150] et une en réacteur tubulaire [151]. Les produits observés en tenant compte des résultats de ces trois études sont le CO, le propyne, l'allène, l'acétylène, le cétène, le 1,3-butadiène, le cyclobutadiène, le butadiyne et le benzène. Organ *et al.* [149] ont développé un mécanisme cinétique détaillé pour la pyrolyse du furane qui donne une bonne prédiction des profils de concentration des espèces majoritaires formées. L'amorçage prépondérant semble être la rupture de la liaison C-O. Plusieurs études ont aussi été réalisées sur la pyrolyse du 2-methylfurane [151]–[153] et du 2,5-dimethylfurane, une molécule aussi proposée comme biocarburant [151], [152], [154]–[157].

III.2) La pyrolyse des composés organiques azotés

Les composés incluant l'azote sont connus depuis l'Antiquité, comme le salpêtre (nitrate de potassium) par exemple. L'azote se retrouve naturellement dans les composés organiques, mais aussi dans de nombreux types de composés synthétiques comme les gaz de combat (chloropicrine), les explosifs (dinitrochlorobenzène, octogène, diphénylamine, penthrite) ou les pesticides (atrazine, simazine, terbuthylazine).

Les principales familles de composés azotés sont les suivantes (Tableau 6) :

Tableau 6 : Les principales familles de composés azotés

Amine	Imine	Nitro	Nitroso	Oximes (famille des imines)	Hydrazines susbtituées
					

La littérature est assez limitée en ce qui concerne les études de pyrolyse ce type de composés. De plus, certaines études sont assez anciennes et peu d'études se sont concentrées sur l'identification et la quantification des produits de réaction.

III.2.1) La pyrolyse des amines

Les amines peuvent être classées en plusieurs sous famille : amines primaires, secondaires, tertiaires, aromatiques, etc. Les amines les plus étudiées sont les amines primaires (R-NH_2) et les amines aromatiques.

La pyrolyse de l'éthylamine a fait l'objet de plusieurs études. Les premiers travauxont été réalisés en réacteur fermé avec suivi de l'évolution de la pression comme diagnostic [158], [159]. Lovas *et al.* [160], [161] ont étudié la pyrolyse de l'éthylamine dans un tube à écoulement chauffé par un bruleur. Les produits de la réaction ont été analysés par spectroscopie infrarouge dans le domaine des micro-ondes. Ils ont observé la formation de CH_3CN, CH_2=NH, cis- et trans-CH_3CH=NH et CH_2=CH-NH_2. Plus récemment, Li *et al.* [162] ont étudié la pyrolyse de l'éthylamine en tube à onde de choc à des températures comprises entre 1200–1448 K. Les concentrations de radicaux NH_2 ont été suivies

par une technique d'absorption laser. La réaction est également à l'origine de la formation de CH_3CN, H_2, C_2H_4 et NH_3. Des traces de HCN et N_2 ont également été détectées. La pyrolyse d'autres amines a aussi été étudiée comme celle de la méthylamine [163]–[165].

Colussi et Benson [166] ont étudié la pyrolyse de la n-méthyl-aniline et de la n,n-diméthyl-aniline à très basse pression, dans un réacteur de Knudsen. Ils ont observé, qu'à haute température, le radical anilino se décomposait en HCN et en radical cyclopentadiényle, relativement stable en raison de la délocalisation des électrons π (Figure 23).

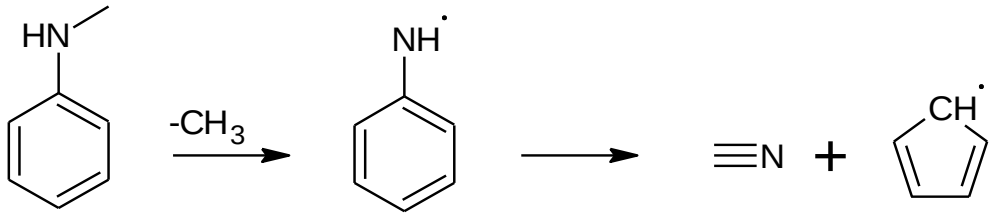


Figure 23 : Formation de HCN et du radical cyclopentadiényle lors de la pyrolyse de la n-méthyl-aniline

La pyrolyse du pyrrole a été étudiée en tube à onde de choc [150], [167], en réacteur ouvert [168], [169] mais aussi au cours d'études théoriques. Parmi les études en tube à onde de choc, Lifshitz *et al.* [150] ont identifié les produits de la réaction par spectrométrie de masse. Ils ont observé de nombreuses espèces : cis-$CH_3CH{=}CHCN$, HCN, $CH_2{=}CH{-}CH_2CN$, trans-$CH_3CH{=}CHCN$, CH_3CN, $CH_2{=}CHCN$, C_2H_5CN, CHΞC-CN et des traces de C_6H_5CN, $C_6H_5CH_2CN$, $CH_2{=}C{=}CHCN$ et $CH_3CΞC{-}CN$. Ils ont également détecté les hydrocarbures suivants : $CH_3CΞCH$, CHΞCH, $CH_2{=}C{=}CH_2$, CH_4, C_2H_4, et des traces de C_4H_6, C_4H_4, C_4H_2, C_6H_6, $C_6H_5CΞCH$ et $C_6H_5CH_3$. Mackie *et al.* [167] se sont également intéressés aux produits formés. Ils ont utilisé la spectrométrie de masse et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Aux températures les plus faibles, les produits principaux étaient des isomères du pyrrole, le cyanure d'allyle, les cis- et trans-crotononitrile, HCN, le propyne et l'allène. Aux hautes températures, les produits principaux étaient l'acétylène, l'acétonitrile, le cyano-acétylène et l'hydrogène.

D'après ces études, la voie majoritaire de décomposition du pyrrole est décrite comme étant la rupture de la liaison C-N au sein du cycle menant à la formation d'un biradical ayant 3 formes de résonances à cause des deux doubles liaisons initiales de la molécule (Figure 24).

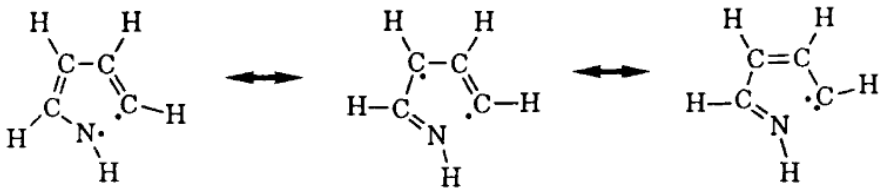


Figure 24 : Les 3 formes de résonances du biradical formé par rupture de la liaison C-N au cours de la pyrolyse du pyrrole

La première forme de résonance peut donner lieu à la formation du crotonitrile ou du cyanure d'allyle.

III.2.2) La pyrolyse des composés nitro et nitroso

La pyrolyse des composés azotés ayant une fonction nitro est similaire à celle du nitrométhane. La pyrolyse du nitrométhane est complexe avec de nombreuses réactions secondaires et de nombreuses compétitions entre différentes voies de décomposition comme en atteste le grand nombre d'espèces observés dans l'étude de Brackmann *et al.* [170]. La pyrolyse du nitrométhane a été étudiée lors de cette thèse. Une étude bibliographique exhaustive des études de pyrolyse de cette molécule est proposée en préambule du chapitre correspondant.

Concernant les autres nitroalcanes, Bock et Zanathy [171] ont étudié la pyrolyse du tétranitrométhane dans un four avec analyse des produits de la réaction par spectroscopie photoélectronique. La conversion du réactif a été observée pour des températures supérieures à 520 K avec une conversion totale pour 610 K. Les produits identifiés sont le NO, le CO_2 et le NO_2. CO est observé à partir de 580 K. Aucune trace d'O_2 et de N_2 n'a été détectée.

Spokes *et al.* [172] ont étudié la pyrolyse à très basse pression du 1 et 2-nitropropane entre 650 et 1100 K. Les produits majoritaires sont des oléfines et HNO_2 formés vraisemblablement via un mécanisme d'élimination concerté. Ceci a été réfuté plus tard par Pola *et al.* [173] qui affirment que la réaction d'amorçage du 2-nitropropane a lieu par rupture de la liaison C-N.

Gray *et al.* [174] puis Glänzer *et al.* [175] ont étudié la pyrolyse de plusieurs nitroalcanes tels que le nitroéthane et le 1- et 2-nitroproprane (entre 473 et 1073 K pour la première étude et entre 900 et 1400 K pour la seconde) et en ont déduit que l'amorçage de ces composés se fait principalement par rupture de la liaison C-N formant NO_2 et les radicaux alkyles correspondant. Le NO_2 formé peut ensuite réagir avec les radicaux alkyles ou leurs produits de décomposition.

Zhang *et al.* [176] ont étudié la pyrolyse du nitroéthane entre 682 et 1423 K dans un réacteur piston à basse pression. Les produits observés sont l'éthylène, NO, NO_2, CO, H_2O, le formaldéhyde, et l'acétaldéhyde. Les auteurs indiquent que le mécanisme d'élimination concerté (formant l'éthylène

et HONO) est prédominant à basse température mais que la rupture de la liaison C-N devient majoritaire à plus haute température. Ce mécanisme d'élimination concerté dans les nitroalcanes ne peut avoir lieu que s'il y a présence d'hydrogène en β de l'atome de carbone portant le groupe nitro, comme c'est le cas pour le nitroéthane et le nitropropane.

La pyrolyse du nitrite de méthyle a été étudiée par Napier et Norrish [177]. D'après cette étude, la liaison qui se coupe est la liaison simple se trouvant entre les atomes d'oxygène et d'azote (liaison N-O). Le radical $CH_3O^{\cdot}$ obtenu réagit par réaction de dismutation avec un radical $CH_3O^{\cdot}$ pour former le formaldéhyde et le méthanol. La formation d'un isomère, non identifié, a été observée lors de la photolyse.

Il n'y a que très peu d'études au sujet de la pyrolyse des nitrosoalcanes. La pyrolyse du 2-nitrosopropène et du nitrosoéthylène a été étudiée par Sakaizumi *et al.* [178], [179]. Les produits de la réaction ont été détectés par spectroscopie infrarouge (micro-ondes). D'après ces auteurs, le nitrosoéthylène se décompose par une réaction moléculaire ayant lieu selon le mécanisme concerté suivant (Figure 25) :

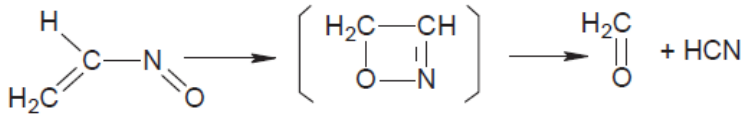


Figure 25 : Décomposition thermique du nitrosoéthylène selon un mécanisme concerté

Brill *et al.* [180] ont analysé les différentes études réalisées sur la décomposition thermique des explosifs nitro-aromatiques pour proposer un mécanisme de pyrolyse global. Généralement, la décomposition thermique des explosifs nitro-aromatiques a lieu selon plusieurs étapes parmi lesquelles la rupture de la liaison C-NO_2 et le réarrangement (roaming reaction) du groupe nitro –NO_2 en nitrite –ONO. L'effet de la pression sur la décomposition de ce type de composé est loin d'être négligeable.

III.2.3) La pyrolyse des hydrazines substitués

Les composés de type hydrazine ont fait l'objet de beaucoup d'études car ils sont utilisés en tant que carburant pour les fusées [51].

Plusieurs études font référence à la décomposition thermique de l'hydrazine, notamment en réacteur fermé [181], [182], en réacteur tubulaire [183]–[185] et surtout en tube à onde de choc [186]–[191]. En 2001, Konnov *et al.* [192] ont développé un mécanisme cinétique détaillé pour le

système N/H en comparant les résultats d'études précédentes (théoriques et expérimentaux). Ce modèle reproduit correctement la décomposition de l'hydrazine et la distribution des produits pour la plupart des études. Les réactions suivantes gouvernent la décomposition de l'hydrazine (Figure 26) :

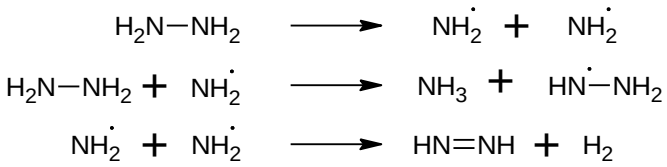


Figure 26 : Les réactions les plus importantes ayant lieu lors de la pyrolyse de l'hydrazine

Concernant les hydrazines substituées, la réaction d'amorçage d'une hydrazine substituée se fait par rupture de la liaison N-N (Figure 27) en raison de la faible valeur de l'énergie de la liaison (66,2 kcal/mol pour l'hydrazine et 62,1 pour la 1,1-dimethylhydrazine [22]) :

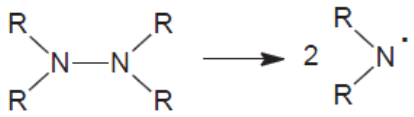


Figure 27 : Amorçage ayant lieu au cours de la pyrolyse d'une hydrazine

Cook *et al.* [193] ont étudié la pyrolyse de la monométhyl-hydrazine (CH_3NHNH_2) en tube à onde de choc entre 941 et 1252 K. Ils ont utilisé une technique d'absorption laser pour suivre l'évolution des fractions molaires en NH_2· et NH_3. Cette étude a permis de déterminer les vitesses de deux réactions importantes : la réaction d'amorçage par rupture de la liaison N-N et la réaction de métathèse $CH_3NHNH_2 + NH_2 \rightarrow CH_3NNH_2 + NH_3$.

La pyrolyse à basse pression de plusieurs hydrazines substituées (methylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine, 1,2-dimethylhydrazine et le tétramethylhydrazine) a été réalisée par Golden *et al.* [194]. L'étude montre que la voie de décomposition de ces hydrazines substituées ne se fait pas uniquement par rupture de la liaison N-N mais aussi via un mécanisme moléculaire concerté formant l'ammoniac et l'hydrogène.

Gaber *et al.* [195] ont réalisé une revue bibliographique sur la pyrolyse des différents types d'hydrazines. La grande diversité des familles de composés formés (isocyanoamines, azomethines, hydrazinocétènes…) montre la complexité des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de la pyrolyse des composés de la famille des hydrazines.

III.3) La pyrolyse des composés chlorés et bromés

Les composés halogénés sont utilisés dans des domaines variés tels que le secteur de l'eau et l'hygiène, les industries chimiques, pharmaceutiques, du textile, du papier, dans les matières plastiques et du pétrole ainsi que de l'armement. On retrouve par exemple le brome et le chlore dans les molécules dites de « gaz de combat » comme le bromure de xylyle (C_8H_9Br), la bertholite (dichlore), le phosgène ($COCl_2$) ou encore la chloropicrine (CCl_3NO_2). Comme on estime à environ 20 % le nombre d'obus non explosé durant la 1ère Guerre Mondiale, il est évident que certains sols sont pollués par ces substances. La chloropicrine a d'ailleurs été utilisée après la 1ère Guerre Mondiale en tant que pesticide (fongicide) et a été interdit à la vente depuis 1989 mais est autorisée dans la composition de préparations. Concernant les pesticides, il en existe beaucoup comportant des atomes de chlore comme le 1,3-dichloropropène utilisé en tant que pesticide sous le nom de Telone® (Dow Agrosciences) ou en mélange avec la chloropicrine jusqu'à 35 %. On peut également citer le DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane), l'hexachlorobenzène et le pentachlorophénol comme pesticides chlorés très utilisés depuis 1940 mais dont l'utilisation est aujourd'hui limitée en France à cause de la persistance de ces composés dans l'environnement et de leurs impacts sanitaires élevés. Les composés bromés ont été beaucoup utilisés en tant qu'inhibiteur de flamme dans les composés électroniques (ordinateurs, télévisions..) mais ils sont suspectés d'avoir des effets délétères pour la santé et l'environnement [196]. De plus, le recyclage de ces déchets électroniques contenant des inhibiteurs de flamme par combustion ou pyrolyse peut mener à la formation de composés de type dioxines ou dibenzofuranes [197]. Puisque de nombreux composés toxiques tels que les pesticides ou de gaz de combats contiennent du chlore ou du brome et se retrouvent dans l'environnement, Il est important de comprendre comment leur présence influence la chimie de la décomposition des composés halogénés pour ensuite mieux détruire thermiquement ces composés présents dans les sols pollués.

Généralités sur les réactions de pyrolyse des composés organiques chlorés et bromés

La première étude de la cinétique de la décomposition thermique des composés organiques chlorés et bromés a été réalisée par Lessig *et al.* [198] en 1932. Ces études furent compliquées par l'activité catalytique du réacteur en pyrex ou en quartz dans laquelle la réaction en phase gazeuse avait lieu. Depuis 1932, la décomposition des hydrocarbures chlorés [198]–[208], [208]–[221] et bromés [199], [200], [222]–[235] a été assez étudiée et plusieurs principes ont été dégagés à propos de leur décomposition en phase gazeuse. Dans sa revue sur les réactions pyrolytiques des composés bromés et chlorés, Swinbourne *et al.* [236] ont dégagé plusieurs principes lors de la pyrolyse des composés halogénés. Les réactions de décomposition de ces composés sont généralement influencées par

l'énergie de la liaison C-X au sein de la molécule (environ 81 kcal/mol pour une liaison C-Cl et 69 kcal/mol pour une liaison C-Br). Par conséquent, la réaction d'amorçage par rupture de la liaison C-X représente une des voies de décomposition majoritaires des composés bromés et chlorés, libérant dans le milieu des atomes de Cl ou de Br qui peuvent ensuite réagir avec le réactif ou d'autres espèces du milieu réactionnel via un mécanisme radicalaire. La plupart des composés halogénés se décomposent aussi par un mécanisme moléculaire avec l'élimination de HBr ou HCl, rentrant en compétition avec le mécanisme radicalaire. Les auteurs affirment également que les réactions des composés chlorés ou bromés peuvent être regroupées en deux classes principales en termes de comportement cinétique :

Classe 1

- La réaction de décomposition dans un réacteur sans effet catalytique est d'ordre 1.
- La réactivité n'est pas affectée par l'addition d'un inhibiteur de chaine radicalaire tel que le propène ou en conditionnant les parois du réacteur.
- La constante pré-exponentielle est de l'ordre de 10^{13} s^{-1}, ce qui est cohérent avec un mécanisme unimoléculaire pour la décomposition des composés chlorés et bromés.

Dans cette classe, on retrouve les composés hydrocarbonés monochlorés saturés ayant un atome d'hydrogène en β tels que le chloropropane, le 2-chloropropane et le chlorure de butyle ainsi que la plupart des produits hydrocarbonés bromés secondaires et tertiaires.

Classe 2

- La réaction de décomposition semble dévier d'une cinétique du premier ordre.
- La vitesse de décomposition est réduite par addition de propène, cyclohéxène, toluène ou un autre inhibiteur de chaine radicalaire et peut être affectée en conditionnant le réacteur.
- La constante pré-exponentielle peut grandement différer de 10^{13} s^{-1}, ce qui est cohérent avec la présence d'une chaine radicalaire dans la décomposition.

On retrouve dans cette classe la plupart des composés hydrocarbonés polyhalogénés. Il est également nécessaire que les alcènes produits par la réaction ne soient pas inhibiteurs car dans le cas contraire, les radicaux notamment $Cl^{\cdot}$ ou $Br^{\cdot}$ seraient rapidement éliminés du système.

III.4) Les études de la pyrolyse des pesticides et des gaz de combat

Les pesticides et gaz de combat sont des molécules aux structures généralement simples mais alliant la combinaison de plusieurs types d'hétéroatomes, rendant leur chimie de décomposition assez complexe. Par exemple, la chloropicrine, un fongicide présent dans certains produits phytosanitaires,

possède une fonction nitro (-NO_2) liée à un atome de carbone portant trois atomes de chlores. Quelques études de pyrolyse ont été réalisées concernant ces molécules.

Etant donné leur grande toxicité, peu d'études ont donc été réalisées sur la pyrolyse des gaz de combat. Plusieurs travaux ont été réalisés sur des produits similaires pour comprendre les mécanismes mis en jeu dans la destruction de ces composés comme c'est le cas de Zheng *et al.* [237] qui ont étudié la pyrolyse du sulfure de diéthyle.

La chloropicrine a fait l'objet de plusieurs études il y a quelques dizaines d'années. En 1935, Radulescu et Zamfirecu [238] ont déterminé une énergie d'activation de 40 kcal/mol pour la réaction de décomposition globale de la chloropicrine entre 400 et 433 K, soit une valeur similaire à celle de l'énergie de la liaison C-N de la chloropicrine (42,1 kcal/mol [22]) laissant supposer que la réaction a lieu majoritairement par décomposition unimoléculaire via la rupture de la liaison C-N. Steacie *et al.* [239] ont étudié en 1938 la décomposition en phase gazeuse de la chloropicrine entre 411 et 443 K et à des pressions comprises entre 80 et 270 mbar. Les auteurs confirment que la réaction est homogène et unimoléculaire (rupture de liaison C-N). Les produits formés sont le phosgène, le chlorure de nitrosyle, le monoxyde d'azote et le dichlore. Dubikhin *et al.* [240] ont également étudié la pyrolyse de la chloropicrine entre 413 et 443 K dans un réacteur fermé et ont confirmé l'amorçage par rupture de la liaison C-N formant le radical $CCl_3^{\cdot}$ et NO_2. L'effet de plusieurs additifs dont le toluène, le formaldéhyde et NO a été étudié en tant que possibles accepteurs du radical $CCl_3^{\cdot}$.

En 1999, Battin-Leclerc *et al.* [13] ont publié une étude sur la pyrolyse de la chloropicrine, du diphosgène et du phosgène dans un réacteur en pyrex statique entre 373 et 803 K. La pression initiale est de 0,03 bar et le temps de séjour au sein du réacteur varie entre 10 et 120 min. La chloropicrine se dégrade à partir de 423 K et une conversion de 99 % est obtenue à partir de 573 K. Les principaux produits de la décomposition de la chloropicrine sont le phosgène, NO et Cl_2 (non quantifié). Le tétrachlorométhane a été identifié comme un produit mineur. Des traces de tétrachloroéthylène ont été détectées par les auteurs. La pyrolyse du phosgène, un produit de décomposition de la chloropicrine, a été étudiée entre 743 et 803 K. Elle se décompose à partir de 773 K et la molécule est détruite à 96 % pour une température de 803 K pour former majoritairement CO et le dichlore (non dosé). Il s'agit de la molécule la plus difficile à détruire parmi les 3 molécules étudiées. Concernant le diphosgène, celui-ci se décompose dès 473 K pour donner majoritairement le phosgène. Le tétrachlorométhane a de nouveau été observé comme produit minoritaire. Etant donné que le phosgène et le diphosgène ne sont pas séparés par GC-MS dans le cadre de cette étude, les auteurs n'ont pas pu déterminer précisément la conversion maximum du diphosgène mais il semble que celui-ci soit détruit à 95 % à partir de 673 K.

La même année, Battin-Leclerc *et al.* [14] ont étudié la pyrolyse d'un autre gaz de combat : l'ypérite. Les conditions opératoires sont proches de l'étude précédente : des températures comprises entre 573 et 773 K, une pression initiale de 0,17 bar et un temps de séjour au sein du réacteur entre 1 et 10 min. A partir de 723 K, la conversion obtenue est de 99 %. Les principaux produits de décomposition de l'ypérite sont l'éthylène et le chlorure de vinyle. Le méthane, l'éthane et l'acétylène sont des produits mineurs. Des traces de propène ont été détectées. Certains produits comme le disulfure de cabone (CS_2), le 1,2 dichloroéthane, le thiophène et le methylthiophène ont été identifiés mais non quantifiés.

Le Tableau 7 ci-dessous regroupe les différentes études évoquées ci-dessus.

Tableau 7 : Récapitulatif des études expérimentales réalisées sur la pyrolyse des gaz de combat

Molécule	Température (K)	Temps de résidence (min)	Conversion maximum obtenu (%)	Produits formés	Référence
Chloropicrine	373 - 773	10	> 99	**NO, $COCl_2$**, CCl_4, CO, Cl_2	Battin-Leclerc *et al.*[13]
Phosgène	743 - 803	5 - 120	> 96	CO, Cl_2	Battin-Leclerc *et al.* [13]
Diphosgène	473 - 773	10	> 95	**$COCl_2$**, CCl_4, CO, Cl_2	Battin-Leclerc *et al.* [13]
Ypérite	573 - 773	10	> 99	C_2H_4, C_2H_3Cl, CH_4, C_2H_2, C_2H_6, C_3H_6, CS_2, thiophène, HCl, S_2	Battin-Leclerc *et al.* [14]
Diphénylaminochloroarsine*	373 - 803	5-90	Non déterminé	Carbazole, As_4, Cl_2	/

*Les essais sur la diphénylaminochloroarsine ont fait l'objet d'un rapport CT 98-21 PROG 255, propriété de la SNPE et de monsieur Rémy Gourhan.

Quelques études théoriques ont également été réalisées [241]–[244] et fournissent des informations complémentaires aux études expérimentales, notamment qu'il n'est pas possible d'utiliser le sulfure de diéthyle comme composé modèle de l'ypérite car les atomes de chlore jouent un rôle important.

Concernant les pesticides, Senneca *et al.* [245] ont réalisé le traitement thermique de différents types de pesticides dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour recueillir des informations sur les voies de processus thermiques mises en jeu.

Au travers de ce chapitre sur la pyrolyse des composés organiques, il est évident que les informations disponibles sur la pyrolyse des composés organiques possédant des hétéroatomes autres que l'oxygène sont insuffisantes pour comprendre l'ensemble des mécanismes réactionnels mis en jeu dans les réactions de pyrolyse de ces composés. Il apparait donc justifié d'étudier expérimentalement la pyrolyse des composés du Tableau 4 présentés dans l'introduction et d'en déduire des informations sur l'influence des différents groupes chimiques en jeu sur la réactivité des composés étudiés et la formation des produits de la réaction. Dans la suite de ce manuscrit, le montage expérimental qui a été utilisé au cours de ses travaux et les résultats obtenus seront présentés.

Chapitre 2 : montage expérimental

Ce chapitre a pour but de présenter les différents dispositifs expérimentaux utilisés lors des études de la pyrolyse des composés listés dans le Tableau 4. Deux types de réacteurs ont été utilisés : un réacteur auto agité par jets gazeux adapté aux études cinétiques en phase gazeuse aux températures modérées et un réacteur tubulaire adapté aux études à plus hautes températures (développé lors de ce travail) et plus proche du type de réacteur qui équipe le pilote industriel de Terbis.

4 zones distinctes sont identifiables sur la Figure 28 :

- Zone 1 : L'hydrocarbure liquide est stocké dans un réservoir pressurisé.
- Zone 2 : Le débit en réactif liquide est contrôlé par un régulateur de débit à effet Coriolis. Le débit d'hélium est contrôlé par un débitmètre massique thermique (RDM). Le réactif pénètre ensuite dans une chambre de mélange dans laquelle il est mis en contact avec le gaz diluant pour former un aérosol qui est évaporé dans un échangeur de chaleur.
- Zone 3 : Les deux types de réacteurs utilisés durant la thèse sont décrits un peu plus loin dans ce manuscrit.
- Zone 4 : L'analyse des produits de pyrolyse se fait en ligne par chromatographie en phase gazeuse (GC) et par Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF).

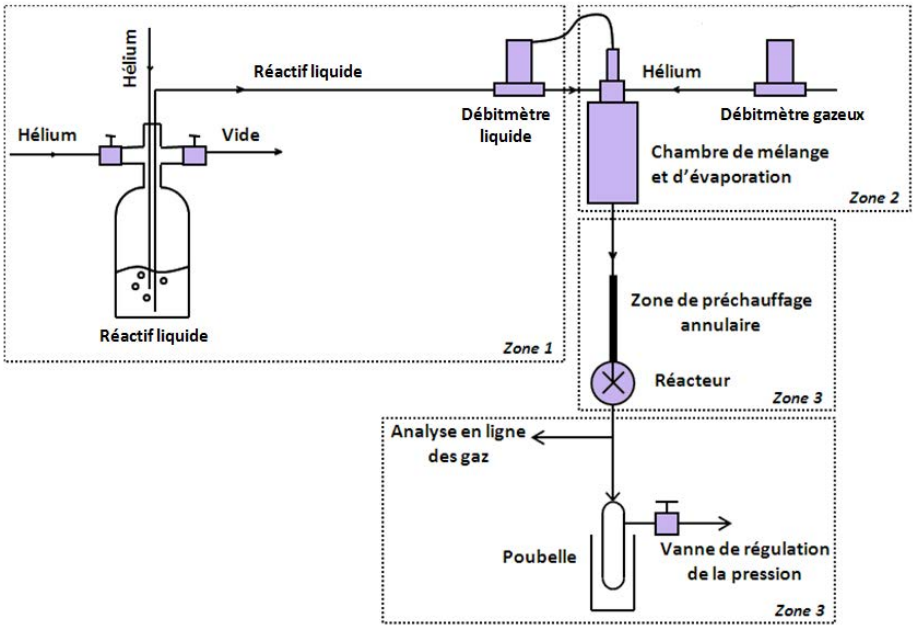


Figure 28 : Dispositif expérimental pour les études de pyrolyse. Sur ce schéma, le réacteur est un réacteur parfaitement agité par jet gazeux précédé d'une zone de préchauffage.

I) Alimentation et mesure du débit massique en réactif liquide

Toutes les molécules étudiées lors de cette thèse sont liquides à pression atmosphérique et à température ambiante.

Le réactif liquide est stocké dans un réservoir en acier pouvant accueillir environ 300 mL de liquide. Un volume de 100 mL est généralement introduit. Ce volume est largement suffisant pour réaliser plusieurs expériences sans craindre de devoir alimenter fréquemment en réactif, tout en stockant un faible volume de produit.

Le réservoir est mis sous pression grâce à de l'hélium entre 2 et 3 bars pour permettre l'alimentation du débitmètre à effet Coriolis (débitmètre liquide). Ce régulateur de débit liquide permet de contrôler le débit de réactif vers la Chambre d'Evaporation et de Mélange (CEM) sur une gamme de 0 à 20 g/hr.

Le fonctionnement de ce type de débitmètre est schématisé sur la Figure 29 ci-dessous :

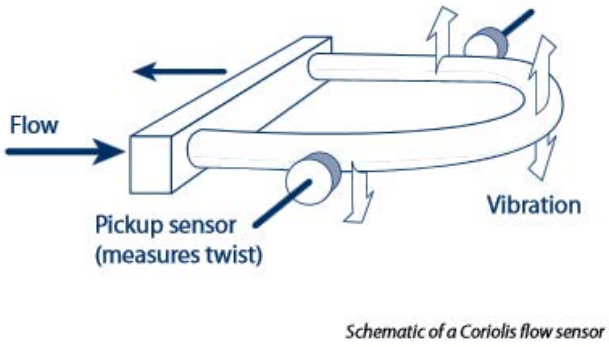


Figure 29 : Fonctionnement d'un RDM-liquide de type Coriolis

Un dispositif met le tube en vibration à une fréquence donnée. En circulant dans ce tube vibrant, le fluide communique sa quantité de mouvement vertical (effet Coriolis). Le degré de torsion alors observé est directement proportionnel au débit massique. Grâce à ce principe de mesure, le débit ne dépend pas de l'espèce liquide ce qui évite de devoir ré-étalonner l'appareil pour chaque molécule étudiée.

II) Alimentation, choix et mesure du débit massique en gaz diluant

Toutes les études expérimentales de pyrolyse des composés choisis s'effectuent sous une forte dilution, allant de 0,5 % en réactif jusqu'à 5 %. L'intérêt de diluer autant le réactif est de mieux contrôler la température dans le réacteur (on réduit ainsi fortement les phénomènes endothermiques lors de la pyrolyse).

Le gaz utilisé pour diluer le réactif est l'hélium. Plusieurs raisons orientent le choix vers ce gaz diluant :

- L'hélium est le gaz vecteur utilisé dans nos appareils chromatographiques.
- L'hélium a l'avantage d'avoir une température de liquéfaction inférieure à celle de l'azote, ce qui en fait un bon candidat pour piéger dans l'azote liquide les produits de la réaction de pyrolyse du composé étudié.

Un RDM-gaz de type EL-FLOW (Bronkhorst) de 0-2 nL/min permet de réguler le débit d'hélium nécessaire à la dilution du réactif étudié. Il se compose d'un tube capillaire en acier inoxydable pourvu de capteurs de température et d'un l'élément chauffant.

Une partie du flux gazeux traverse le capillaire où il est chauffé. Il en résulte un écart de température qui est directement proportionnel au débit massique comme indiqué par la relation présente sur la Figure 30 :

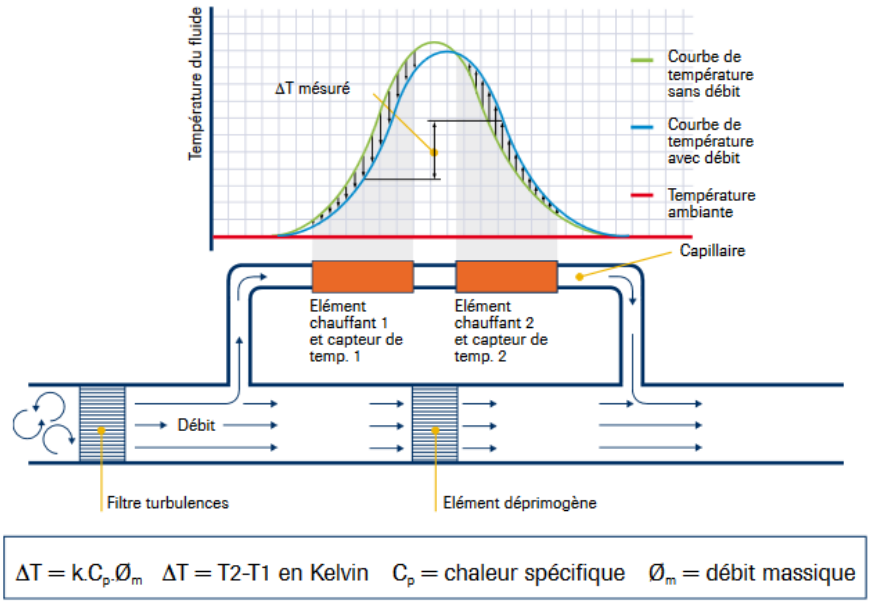


Figure 30 : Fonctionnement d'un RDM-gaz de type thermique [246]

Notons ici qu'un second RDM-gaz du même type sera utilisé pour l'ajout d'hydrogène et de méthane dans l'une des études de la thèse.

III) Le système de Contrôle de l'Evaporation et du Mélange

Le système de Contrôle de l'Evaporation et du Mélange CEM (Bronkhorst) est un moyen de générer des vapeurs de liquide pour des applications à pression atmosphérique ou sous vide. Le CEM comprend un régulateur de débit liquide, un régulateur de débit massique pour le gaz vecteur et une chambre de mélange/évaporation régulée en température. Le système CEM est adapté pour les débits de mélange liquides de 0,25-1200 g/h pour des débits de vapeurs saturantes de 50 ml_n/min à 100 l_n/min

Le CEM est constitué de deux étages :

- Le 1er étage permet le mélange du réactif liquide et du gaz diluant. Le liquide est nébulisé par le jet turbulent du gaz diluant (ici l'hélium), formant ainsi un aérosol.
- Le 2e étage permet l'évaporation de l'aérosol dans un échangeur de chaleur dont la température est maintenue à une valeur supérieure à la température d'évaporation du mélange.

Etant donné que le réactif liquide est dilué dans un gaz inerte, la température d'évaporation du mélange est bien inférieure à celle du réactif liquide pur. Il suffit ainsi de fixer la température de l'échangeur à une température légèrement supérieure à celle de la température d'évaporation du réactif liquide pur pour s'assurer du passage complet en phase vapeur.

IV) Les réacteurs utilisés

Deux types de réacteurs ont été utilisés au cours de la thèse : un Réacteur Parfaitement Agité (RPA) et un Réacteur Tubulaire (RT). Le montage expérimental pour les deux types de réacteur est le même, seuls le réacteur et le moyen de chauffage changent.

IV.1) Le Réacteur Parfaitement Agité (RPA)

Le Réacteur isotherme parfaitement auto-agité par jets gazeux a été élaboré par Matras et Villermaux [247] en 1973. Il a été utilisé de nombreuses fois pour des études cinétiques en phase gazeuse.

IV.1.1) Description du RPA

Il s'agit d'un réacteur de forme sphérique en silice [248] d'un volume environ 85 cm^3 au centre duquel les gaz sont introduits par l'intermédiaire d'un injecteur en forme de croix (Figure 31).

Le faible diamètre des tuyères (0.3 mm) provoque des jets turbulents qui assurent une bonne agitation des gaz et donc une bonne homogénéité du milieu réactionnel.



Figure 31 : Réacteur auto-agité par jets gazeux utilisé au LRGP

Plusieurs critères doivent être respectés pour considérer le réacteur comme idéal [249] :

- Les jets gazeux à l'intérieur du réacteur doivent être turbulents : ce critère impose une vitesse minimale des gaz.
- La vitesse des gaz dans les tuyères de la croix d'injection ne doit pas dépasser la vitesse du son, ce qui impose une vitesse maximale des gaz.
- Le taux de recyclage interne doit être supérieur à 30 (ce qui signifie statistiquement qu'une molécule qui entre dans le réacteur doit en faire 30 fois le tour avant d'en sortir).

Si ces critères sont vérifiés, alors les concentrations peuvent être considérées comme homogènes en tout point du réacteur.

Les deux premiers critères imposent donc une plage de débits et donc une plage de temps de passage possibles tandis que le dernier critère impose un rapport géométrique entre le diamètre interne du réacteur et le diamètre interne des tuyères de la croix d'injection.

IV.1.2) Zone de préchauffage annulaire

Le réacteur est précédé d'une zone de préchauffage annulaire dont le but est de faire monter progressivement le mélange réactionnel à la température de réaction avant d'entrer dans le réacteur [250], [251]. La cinétique des réactions de combustion et de pyrolyse dépend énormément de la température. L'homogénéité thermique au sein du réacteur est donc cruciale et la zone de préchauffage a donc une importance capitale.

Il existe deux zones de préchauffage avant d'entrer dans le réacteur :

- La première zone est chauffée à une température plus faible que la température de réaction (environ 473 K).
- La seconde zone est chauffée à la température de réaction.

La zone de préchauffage annulaire est constituée de deux tubes concentriques en quartz dont l'espace inter annulaire est de 0.5 mm. Le temps de passage dans cette zone de préchauffage est négligeable devant le temps de passage des gaz dans le réacteur (environ 1%) si bien que les réactions qui y ont lieu sont négligeables devant celles qui se déroulent au sein du réacteur.

IV.1.3) Contrôle des paramètres au sein du réacteur

Lors d'études cinétiques, en pyrolyse tout comme en oxydation, trois facteurs doivent être parfaitement contrôlés : la température, la pression et le temps de passage.

IV.1.3.1) La température

Le système de chauffage du RPA est composé de trois parties : les deux zones de préchauffage et le réacteur. L'apport de chaleur provient de résistances Thermocoax (en inconel) directement enroulées autour des trois zones de chauffage comme le montre la Figure 32 :



Figure 32 : Un réacteur équipé de son système de chauffage

La température est contrôlée à l'aide de trois thermocouples de type K (pour chacune des parties). Un thermocouple supplémentaire est inséré au centre de la zone annulaire (doigt de gant) jusqu'au centre du réacteur au niveau de la croix d'injection.

Les résistances chauffantes permettent de réaliser des expériences jusqu'à une température de 1273 K. L'ensemble est calorifugé avec de la laine de quartz et des feuilles d'aluminium permettent de maintenir la laine de quartz autour du réacteur (Figure 33) :

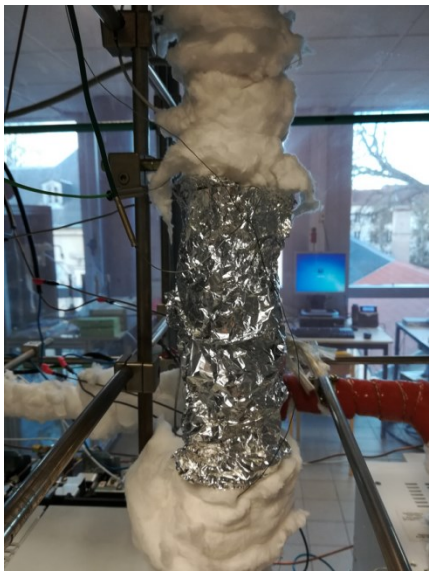


Figure 33 : Le réacteur équipé de son système de calorifugeage

Le réacteur peut supporter des températures jusqu'à 1273 K. Au-delà de cette température, le réacteur en quartz peut se déformer et les résistances en inconel peuvent se détériorer.

IV.1.3.2) La pression

Toutes les expériences sont réalisées à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique (800 Torr = 1,067 bar) pour permettre un balayage de nos appareils analytiques sauf dans le cas de l'étude de la pyrolyse du diéthyléther où l'influence de la pression a été étudiée. Dans notre cas, la pression est régulée par une vanne en aval du réacteur (présente dans la zone 3 de la Figure 28) et mesurée par un capteur de pression situé entre la sortie du réacteur et la vanne.

IV.1.3.3) Le temps de passage

Le temps de passage τ (généralement exprimé en seconde) est défini comme étant le rapport du volume du réacteur V (en m^3) par le débit volumique Q (m^3/s) :

$$\tau = \frac{V}{Q}$$

Le volume du réacteur étant fixé, c'est la valeur du débit volumique qui va permettre de contrôler le temps de passage au sein du réacteur. Il est donc très important de mesurer précisément la valeur des débits en réactif liquide et surtout d'inerte.

IV.2) Le Réacteur Tubulaire (RT)

Le réacteur tubulaire va nous permettre de réaliser des études à plus hautes températures mais également de travailler dans des conditions plus proches des réacteurs de types industriels.

IV.2.1) Description du Réacteur Tubulaire et du four utilisé

Le réacteur utilisé est un tube en alumine recristallisée de 20 mm de diamètre intérieur et de 25 mm de diamètre extérieur (Figure 34). La longueur totale du tube est de 600 mm. Ce tube a été acheté chez SCERAM et peut être utilisé jusqu'à une température de 2000 K.



Figure 34 : Réacteur tubulaire en alumine utilisé dans le cadre de cette thèse

Un four horizontal de marque Vecstar (Figure 35) est utilisé pour chauffer le réacteur en alumine. Il possède une régulation interne mais le profil de température réel est néanmoins mesuré par un thermocouple de type S de diamètre 1 mm. Ce thermocouple peut supporter des températures jusqu'à 1850 K.



Figure 35 : Four utilisé lors de nos études expérimentales en réacteur tubulaire

Les extrémités du tube sont connectées à des unions Swagelok de diamètre 1 pouce. A l'entrée du réacteur, l'étanchéité a été réalisée grâce à une pâte de scellement fournie par la société Final Cotronics. En sortie, elle est assurée par un joint torique de manière à pouvoir démonter le tube.

IV.2.2) Profil de température

Les mesures ont été réalisées avec un thermocouple de type S inséré dans une gaine en céramique comme le montre la Figure 36 :

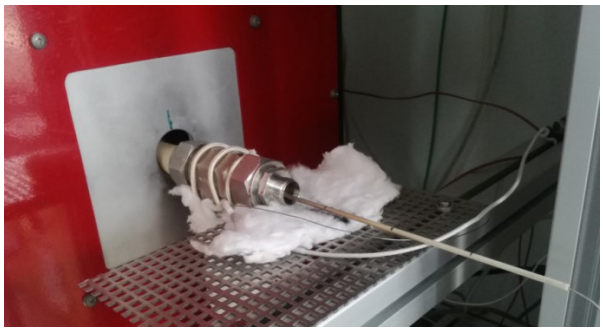


Figure 36 : Mesure des profils de température au sein du réacteur

Des profils de température au sein du réacteur ont été mesurés pour différentes températures de consigne du four, les résultats sont visibles sur la Figure 37 :

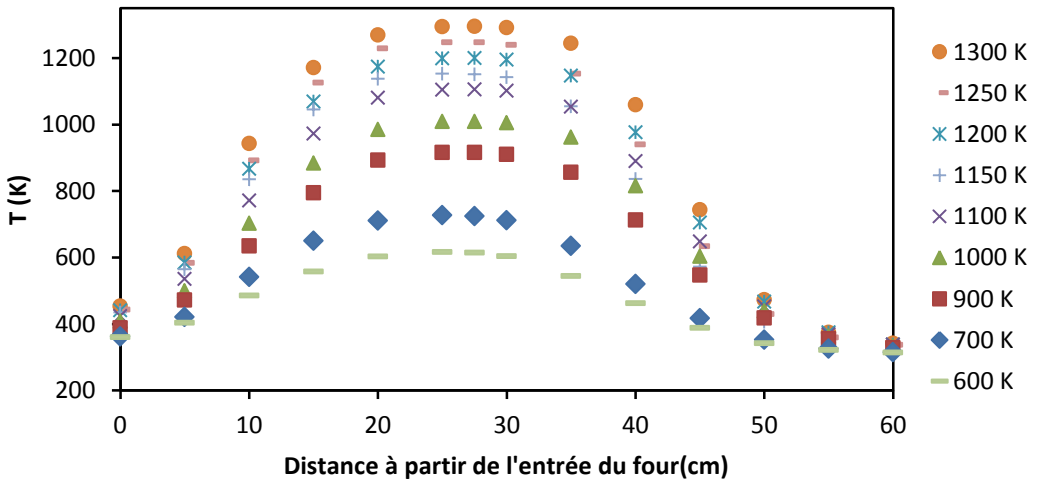


Figure 37 : Profils de température mesurés en fonction de la température de consigne et de la position dans le réacteur

La Figure 37 nous montre que la température de consigne du four et celle mesurée sont identiques sur un palier d'une quinzaine de centimètres (au centre). Il n'est pas possible de négliger les parties

excentrées car elles restent à des températures relativement importantes pour lesquelles la réactivité du mélange gazeux n'est pas toujours nulle.

Ces profils réels de température sont utilisés pour caractériser avec précision la température dans le réacteur lors des simulations. La pression dans le réacteur au cours des études de la pyrolyse dans le Réacteur Tubulaire se font toutes à 1,067 bar. Le temps de passage est également fixé à 2 secondes sauf dans le cas de l'étude de l'influence du temps de passage sur la conversion en Réacteur Tubulaire.

IV.2.3) L'approximation du réacteur Piston, mesure de DTS et calcul du critère de Peclet

Sous certaines conditions de température et de débit des gaz, le réacteur tubulaire peut être considéré comme un réacteur Piston.

Le critère de Peclet, Pe, qui compare l'effet des phénomènes de diffusion et celui des phénomènes de convection, permet de vérifier le caractère piston d'un réacteur ouvert à écoulement.

La formule du critère de Peclet est la suivante :

$$Pe = \frac{L^2}{D\tau + \frac{QL}{48\pi D}}$$

Avec L : longueur du réacteur

τ : temps de passage

D : coefficient de diffusion moléculaire

Q : débit du fluide dans le réacteur

La méthode de calcul du critère de Peclet et du coefficient de diffusion moléculaire D intervenant dans l'estimation du critère de Peclet est présentée dans l'annexe 1.

Il est possible de montrer que pour $Pe \geq 100$, les résultats obtenus avec le réacteur tubulaire sont assez proches des résultats théoriques du réacteur piston [252].

Les valeurs du critère de Peclet en fonction de la température et du temps de passage sont données dans le Tableau 8 suivant :

Tableau 8 : Valeur du critère de Peclet, Pe, en fonction de la température (temps de passage : 2 s ; Pression : 1,067 bar) et en fonction du temps de passage (T=975 K ; Pression : 1,067 bar)

T (K)	Pe
423	484
500	410
600	341
700	293
800	256
900	228
1000	205
1075	190
1250	164

τ (s)	Pe
2	**211**
3	**140**
4	**105**
5	**84**
6	**70**
7	**60**
8	**52**

Des mesures de distribution des temps de séjour (DTS) ont également été réalisées au sein du réacteur tubulaire pour justifier l'approximation du Réacteur Piston. Les résultats obtenus sont donnés dans l'annexe 2. De ces mesures de DTS, nous avons conclu que l'hypothèse du réacteur piston est moins valide lorsque le temps de passage et la température augmentent, ce qui est en accord avec l'évolution du critère de Peclet avec la température et le temps de passage.

Pour réaliser des simulations, nous pourrons donc approximer notre réacteur tubulaire par un réacteur piston. Tout en gardant à l'esprit que pour des temps de passage élevés, cette approximation sera moins évidente.

Le ou les mécanismes utilisés pour l'étude de la pyrolyse de chaque molécule du Tableau 4 sont décrits dans chaque sous chapitre « Description du mécanisme proposé ».

V) Description du dispositif d'analyse des produits de pyrolyse

Cette partie aborde la stratégie utilisée pour l'analyse des composés formés au cours des études de pyrolyse. Compte tenu de la large gamme de produits formés, il est nécessaire d'utiliser différents moyens analytiques dont les spécificités seront présentées.

V.1) Analyse en ligne des produits

Les méthodes analytiques présentées ici sont complémentaires. Chacune d'elles possède différents avantages et inconvénients et est plus ou moins adaptée à l'analyse de différents types de composés.

Certaines espèces pourront être dosées par plusieurs techniques ce qui permettra de vérifier la cohérence des analyses.

V.1.1) Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode séparative permettant l'analyse d'une large gamme de composés [253]. Elle est utilisée dans de nombreux domaines allant de l'industrie agroalimentaire jusqu'à la protection de l'environnement et la médecine.

V.1.1.1) Description de la méthode analytique

La séparation des composés d'un mélange repose sur la différence d'affinité entre deux phases :

- La phase mobile qui représente le gaz vecteur utilisé pour véhiculer les produits à analyser
- La phase stationnaire qui est disposée dans la colonne chromatographique

Si un composé 1 a une grande affinité pour la phase stationnaire et un composé 2 pour la phase mobile, c'est ce dernier qui sera entrainé le plus rapidement à travers la colonne par le mouvement de la phase mobile. On dira alors que le composé 2 est élué plus rapidement que le composé 1 qui est plus retenu par la phase stationnaire.

Les appareils de chromatographie utilisés dans le cadre de cette thèse sont équipés de différentes colonnes et de différents détecteurs permettant de séparer et quantifier un grand nombre de composés.

V.1.1.2) Utilisation dans notre dispositif expérimental

Au sein de notre dispositif expérimental, les produits de pyrolyse sont analysés en ligne directement depuis la sortie réacteur vers deux chromatographes au moyen d'une ligne chauffée (entre 423 et 473 K). La ligne chauffée est connectée à une vanne à six voies munie d'une boucle d'échantillonnage.

Le premier des deux chromatographes utilisés (Agilent 7890 A) est adapté pour doser les composés légers (C_1 à C_4) car il est équipé d'une colonne plot-Q tandis que le second chromatographe (Agilent 6850) est mieux adapté pour doser les composés lourds (> C_4) avec une colonne de type HP-5.

3 types de détecteurs sont branchés à la sortie des colonnes :

- Le FID (Flame Ionization Detector), sensible aux composés possédant des atomes de carbone, pour quantifier la plupart des produits de pyrolyse.

- Le TCD (Thermal Conductivity Detector) pour quantifier les espèces non détectables par FID sans méthaniseur (comme CO, CO_2, O_2…), sensible aux espèces dont la conductivité thermique est sensiblement différente de celle du gaz vecteur.
- La MS (Mass Spectrometry) pour identifier les produits formés.

Le Tableau 9 suivant résume l'équipement des deux chromatographes :

Tableau 9 : Récapitulatif des 3 chromatographes utilisés au cours de la thèse

Chromatographe	Détecteur	Type de colonne	Injection	Espèces analysées
Agilent 7890 A	FID et TCD	Capillaire : Plot-Q (polaire)	Vanne 6 voies	C_1 à C_4
Agilent 6850	FID	Capillaire : HP-5 (apolaire)	Vanne 6 voies	> C_4
Agilent 5975 C	FID, spectrométrie de masse	Capillaire : Plot-Q ou HP-5	Vanne 6 voies	Identification uniquement

Pour identifier et étalonner les hydrocarbures les plus courants sur les deux premiers chromatographes, des bouteilles de gaz étalons ont été utilisées.

La méthode d'étalonnage des appareils chromatographiques est présentée en annexe 3.

Dans le cadre de la thèse, la formation de nombreux composés atypiques a été observée. Pour identifier ces composés particuliers, nous avons utilisé un appareil de chromatographie en phase gazeuse (Agilent 7890 A) couplé à un spectromètre de masse (Agilent 5975 C). Le chromatogramme obtenu n'est pas utilisé pour l'étalonnage car le GC-MS sert uniquement pour l'identification des produits. Une bibliothèque de spectres de masse incluse dans le logiciel d'exploitation des chromatogrammes permet de déterminer à quels produits correspondent les pics détectés.

Dans le cas où nous ne disposons pas de bouteille étalon, il est possible d'utiliser la « règle des atomes de carbone effectifs » dans le cas d'une détection par FID qui va permettre de doser des espèces non préalablement étalonnées à partir d'espèces proches et dont le coefficient d'étalonnage est connu. Cette méthode que l'on peut qualifier d'étalonnage « indirect », possède une incertitude expérimentale légèrement supérieure à celle d'un étalonnage « direct ».

La méthode des atomes de carbone effectifs est présentée en annexe 3 [253].

La chromatographie en phase gazeuse est une technique bien maitrisée au LRGP mais peut parfois posséder des limites, notamment pour le dosage de composés comportant des hétéroatomes (O, N, Cl, Br...). De plus, certains composés importants comme le formaldéhyde ou le monoxyde de carbone ne sont pas détectables (ou difficilement) par le FID sans méthaniseur.

L'utilisation d'une autre technique analytique comme la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier est donc nécessaire pour l'identification et la quantification de ces composés.

V.1.2) Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge [254] est très répandue dans la recherche académique et dans l'industrie en tant que technique simple et sûre de contrôle de qualité et de mesure dynamique. Elle est, par exemple, utilisée en :

- Médecine légale : identification des composés
- Industrie de la micro-électronique : pour la caractérisation des matériaux et/ou quantification du stress subit lors du fonctionnement
- Environnement : pour la caractérisation de polluants ou de contaminants
- Pharmacie : pour la caractérisation des composés et notamment la répartition du principe actif
- Géologie : pour analyse de minéraux par micro-spectrométrie infrarouge
- Agroalimentaire : pour l'identification de contaminants (champignons, bactéries)

Elle a été utilisée pour la première fois dans notre équipe dans le cadre de cette thèse.

Un spectromètre InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) se compose essentiellement en 5 parties distinctes :

- Une source IR.
- Un interféromètre.
- Un compartiment échantillon.
- Un détecteur.
- Un convertisseur qui transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par un système informatique.

Le schéma de principe d'un spectromètre IRTF est donné sur la Figure 38 suivante :

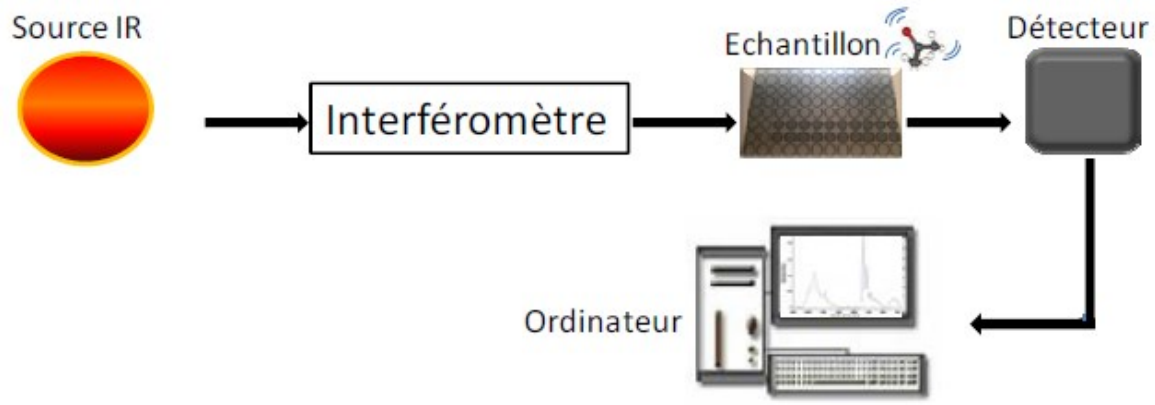


Figure 38 : schéma de principe d'un Spectroscope Infrarouge à Transformée de Fourier

Le principe d'un interféromètre est présenté en annexe 5 [255]

L'interférogramme (intensité en fonction du temps) obtenu grâce à l'interféromètre de Michelson est ensuite converti en un spectre infrarouge (intensité en fonction de la fréquence) par une transformation mathématique appelée transformée de Fourier (TF), d'où la dénomination « spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier ».

V.1.2.1) Description de la méthode analytique

La description de la méthode analytique de la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) est présentée ci-après.

V.1.2.1.1) Principe

Le principe de fonctionnement est basé sur l'absorption infrarouge. En effet, par l'action d'un rayonnement incident, une molécule est capable de passer d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau d'énergie E_2. On parle de spectroscopie infrarouge lorsque le rayonnement a une fréquence comprise entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (Figure 39) :

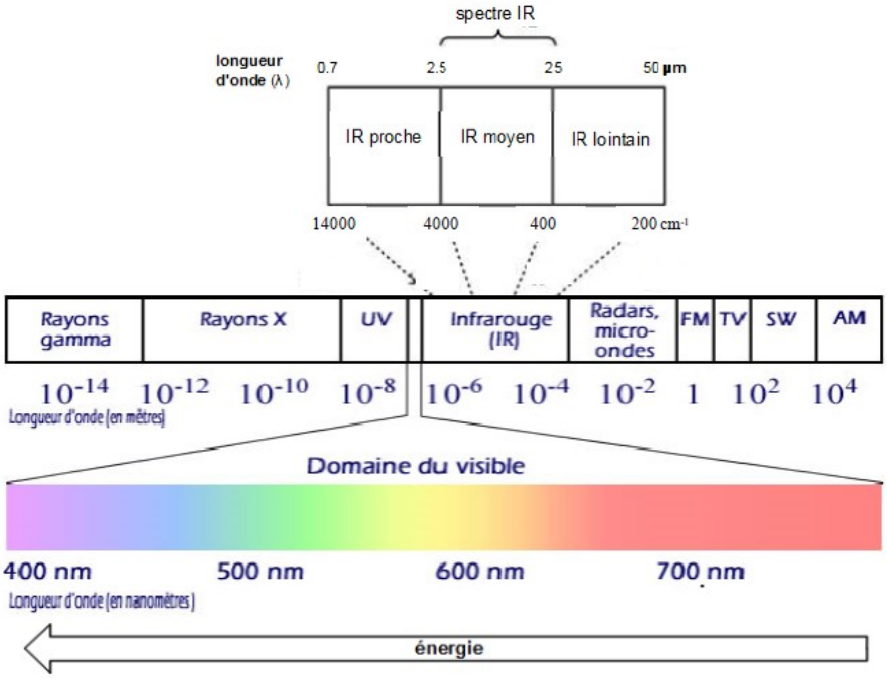


Figure 39 : Domaine du spectre électromagnétique

Dans une molécule, les atomes sont liés entre eux par l'intermédiaire de liaisons (covalentes, de Van Der Waals, ioniques…). Si la molécule est dans son état fondamental (état de stabilité maximale), les atomes sont quasiment figés dans leur position d'équilibre. En revanche, si un facteur extérieur vient perturber la molécule, un photon par exemple, les atomes ont la possibilité de vibrer autour de leur position d'équilibre si ce photon peut être absorbé. Il est également possible d'observer des mouvements de rotation des atomes autour du centre de masse de la molécule.

Les vibrations dépendent de la géométrie de la molécule, des atomes qui la composent et donc de la nature des liaisons entre les atomes. En étudiant ces vibrations, on est capable d'extraire des informations sur la structure de la molécule.

Dans le cadre de l'absorption infrarouge, plusieurs conditions sont nécessaires mais pas suffisantes :

- $h\nu 0 = E_2 - E_1$ avec $\nu 0$ la fréquence du rayonnement incident et h la constante de Planck.
- Pour qu'un mouvement de vibration soit actif en IR, c'est à dire qu'il donne lieu à une absorption, il faut qu'il soit accompagné d'une variation du moment dipolaire de la molécule avec la longueur (distance) de la liaison.

La fréquence des radiations absorbées dépend de la fréquence propre de vibration de la molécule. L'intensité d'absorption dépend de la variation du moment dipolaire. Par conséquent, seules les

liaisons polarisées (ayant un moment dipolaire) absorbent dans l'infrarouge. Les molécules diatomiques (comme H_2, N_2, O_2) ne présentent pas de moment dipolaire. Ces molécules ne peuvent donc pas être détectées par cette technique.

La détection des niveaux énergétiques roto-vibrationnels des molécules nous a permis alors d'identifier et de quantifier des espèces telles que le monoxyde de carbone, le monoxyde d'azote, la vapeur d'eau, le formaldéhyde, HCN, l'ammoniac, HBr, et quelques hydrocarbures comme le méthane et l'éthylène.

V.1.2.1.2) La loi de Beer-Lambert

Le spectre infrarouge obtenu après Transformée de Fourier permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur l'échantillon analysé :

- Qualitativement : L'échantillon absorbe à des longueurs d'ondes précises et qui sont caractéristiques des groupements chimiques qui le composent, il est donc simple d'obtenir l'empreinte de chaque molécule en obtenant le spectre infrarouge de chaque espèce pure.
- Quantitativement : L'intensité d'absorption à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration du groupement chimique qui est à l'origine de cette absorption. C'est la loi de Beer-Lambert.

La loi de Beer-Lambert [256] définit l'absorption lumineuse par une substance dans un quelconque domaine spectroscopique par la relation suivante :

$$A(\lambda) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_\lambda * l * C$$

Avec : ε_λ le coefficient d'extinction molaire du composé à la longueur d'onde λ

l la longueur du chemin optique dans l'échantillon à analyser

C la concentration du composé

$\frac{I}{I_0}$ le rapport des intensités infrarouges transmise et incidente à la longueur d'onde λ.

La concentration d'un composé peut ainsi être calculée grâce à la relation de Beer-Lambert en mesurant l'absorbance pour une longueur d'onde λ.

Pour déterminer l'étalonnage du dispositif d'analyse, il est nécessaire de mesurer l'absorbance de plusieurs étalons à différentes concentrations (A=f(C)).

Les relations entre la fraction molaire du composé à doser et l'absorbance (déterminées dans le cadre de ces travaux) sont données en annexe 4.

V.1.2.1.3) Avantages et inconvénients de la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier

Les avantages de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier sont nombreux et sont principalement :

- Obtention de Spectres rapides.
- Possibilité d'analyser des gaz, liquides et solides.
- Méthode non destructrice.
- Les composés organiques et inorganiques peuvent être facilement identifiés.
- Des problèmes mécaniques sont peu fréquents car la seule pièce mobile est l'un des miroirs au sein de l'interféromètre de Michelson.
- L'information de toutes les longueurs d'ondes est collectée simultanément. Il en résulte un rapport signal/bruit élevé.
- Bonne sensibilité
- Une analyse en temps réel est possible

Comme toutes techniques analytiques, celle-ci présente quelques inconvénients :

- Les molécules ne possédant pas de moment dipolaire ne peuvent être identifiées.
- La présence de nombreux composés dans l'échantillon peut mener à de nombreuses interférences (notamment en présence d'une grande quantité d'eau), nécessitant de se placer à des longueurs d'ondes spécifiques pour effectuer la mesure de l'absorbance.
- Les procédures de manipulation et de la maintenance des cellules d'échantillonnage comme le nettoyage peuvent être difficiles.
- L'étalonnage dans des conditions de température, de pression et de concentration proches de celles de l'analyse de l'analyte est requis en raison de la sensibilité des spectres à ces paramètres.

La prise en compte de ces avantages et inconvénients est primordiale pour utiliser l'IRTF comme technique complémentaire à la chromatographie en phase gazeuse.

V.1.2.1.4) Utilisation dans notre dispositif expérimental

De la même manière que pour la chromatographie en phase gazeuse, les produits de pyrolyse sont acheminés grâce à une ligne chauffée à environ 423 K jusqu'à l'appareil, un spectromètre d'absorption IRTF de chez Thermo Scientific Antaris (Figure 40) :



Figure 40 : Photo du spectromètre IRTF utilisé au cours de la thèse

Le spectromètre IRTF possède une résolution de 0,5 cm^{-1}. Pour des résolutions plus basses (1 cm^{-1} ou 2 cm^{-1}), les bandes d'absorption de l'eau peuvent créer des interférences qui affectent la limite de détection de nombreux composés.

Le schéma de l'appareil est donné sur la Figure 41 suivante :

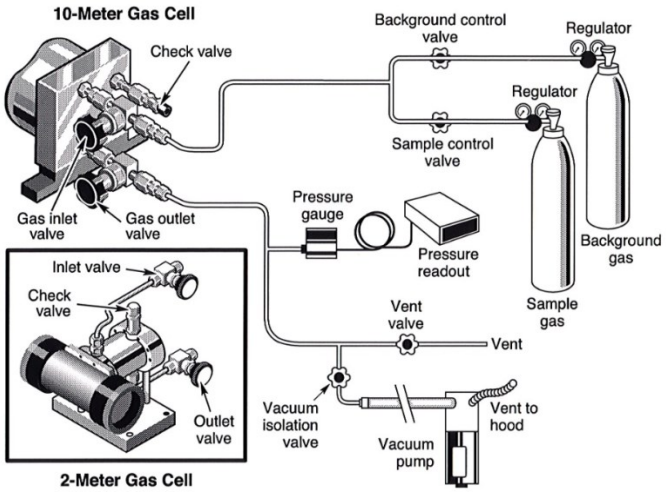


Figure 41 : Schéma du spectromètre IRTF

V.1.2.1.5) Le détecteur

Le détecteur utilisé ici est un détecteur photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) Mercure Cadmium Tellure (MCT), recommandé pour de meilleures performances. Ce détecteur MCT répond très rapidement et est très sensible aux faibles signaux infrarouges. Il peut détecter des concentrations de l'ordre de quelques ppm.

Cependant, il nécessite l'utilisation d'azote liquide pour le refroidir à sa température de fonctionnement (1 litre par jour est largement suffisant). De plus, la réponse de ce détecteur n'est pas toujours linéaire (c'est le cas pour CO, CO_2 et NO par exemple).

D'autres détecteurs comme le Deuterated Triglycine Sulfate (DTGS) sont aussi utilisés mais ne sont pas aussi performants que le MCT (les limites de détection sont entre 3 et 10 fois plus importantes). L'avantage de ce dernier est qu'il travaille à température ambiante et que la réponse du détecteur est linéaire. Par exemple, la limite de détection pour NO peut atteindre 1-2 ppm avec le MCT tandis que celle-ci monte jusque 10-15 ppm avec le DTGS.

V.1.2.1.6) La cellule

Le corps de la cellule recevant l'échantillon de gaz est constitué d'aluminium recouvert de nickel. La température d'utilisation est comprise entre 293 et 458 K et la pression peut atteindre dans la cellule jusqu'à 13 bars. Elle possède un volume de 2 L. Un manteau chauffant équipé d'un contrôleur de température de chez Thermo Electron permet de fixer la température de la cellule à une consigne donnée.

La longueur du trajet optique dans la cellule doit être adaptée aux concentrations des différentes espèces à analyser. Un trajet optique plus long augmente la sensibilité de l'appareil et permet d'analyser des composés en concentrations plus faibles. Dans notre cas, le chemin optique de la cellule est de 10 m et permet de travailler avec des échantillons très dilués.

Pour obtenir un chemin optique aussi long, le rayon infrarouge est introduit dans la cellule où il passe ensuite entre deux miroirs, l'un convergeant l'autre divergeant. 40 allers-retours sont nécessaires pour atteindre 10 mètres.

Des raccords VCR® 1/4" standards de chez Swagelok sont utilisés pour fournir des connexions étanches aux gaz provenant de la ligne d'échantillonnage.

VI) Validation des techniques expérimentales

Cette partie décrit l'estimation de l'erreur sur les résultats expérimpentaux ainsi que le calcul des bilans en atomes de carbone et autres hétéroatomes (O,N,Cl, Br).

L'erreur expérimentale lors de nos analyses provient de plusieurs facteurs :

- La pureté des gaz et des réactifs utilisés : les gaz sont fournis par Messer (pureté > 99,999 % pour l'hélium et l'hydrogène, > 99,995 % pour le méthane). La pureté des réactifs liquides utilisés dans ces travaux ont quant à eux une pureté supérieure à 98 %.
- Les Incertitudes de mesure : les incertitudes liées à la mesure du débit de réactif liquide et du débit gazeux sont estimés à 0,5 % par le constructeur (Bronkhorst). Celles liées à la mesure de la température avec les thermocouples sont estimées à ± 2 K.
- L'Incertitude sur les analyses : les incertitudes sur les espèces préalablement étalonnées avec une bouteille étalon sont de ± 5 %. Celles sur les espèces quantifiées grâce à la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif sont de ± 10 %.

Les bilans en atomes de carbone et en hétéroatomes ont été effectués pour chaque étude expérimentale menée afin de s'assurer que la majorité des produits formés a été dosée

La formule pour le calcul de ces bilans est la suivante :

$$Bilan = \left(\frac{n_{entrée} - n_{sortie}}{n_{entrée}}\right) * 100 \ (Exprimé\ en\ \%)$$

Avec $n_{entrée}$ = nombre de moles d'atomes de l'élément X dont on souhaite faire le bilan à l'entrée du réacteur.

n_{sortie} = nombre de moles d'atomes de l'élément X dont on souhaite faire le bilan à la sortie du réacteur.

En tenant compte des incertitudes expérimentales, on estime que le bilan est correct pour des valeurs inférieures à 15 %. Une valeur positive du bilan indique un déficit en atome X en sortie du réacteur. Des valeurs négatives, bien qu'impossibles en théorie, peuvent être relevées et proviennent des imprécisions sur les mesures notamment dans les zones de températures où il y a peu ou pas de réactivité.

Tous les résultats des bilans en atomes de carbone et hétéroatomes sont exposés et commentés en annexe 7.

Toutes les données expérimentales obtenues sont regroupées dans l'annexe 8.

Les expériences menées en RPA ont été réalisées avec la Chromatographie en Phase gazeuse comme méthode analytique. Celles menées en RP ont bénéficié de l'utilisation de l'IRTF pour doser certains composés.

Le Tableau 10 reprend l'ensemble des molécules étudiées ainsi que les conditions expérimentales associées. Les simulations de la pyrolyse de ces composés ont été réalisées en utilisant majoritairement OpenSMOKE [257] ou CHEMKIN [258].

Tableau 10 : Conditions expérimentales utilisées lors de la pyrolyse des molécules étudiées au cours de la thèse

Molécule	Fraction molaire x	Temps de passage (s)*	Température (K)	Pression (bar)	Appareil analytique	Type de réacteur
Diéthyl éther	0,05-0,02-0,01	2 et 4	600-1100	0,27-1,07	GC	RPA
Chlorobenzène	0,005	2	800-1300	1,07	GC / IRTF	RPA et RT
Bromoéthane	0,01	2	600-1000	1,07	GC / IRTF	RPA et RT
Nitrométhane	0,01	2	500-1100	1,07	GC / IRTF	RPA et RT
Diethylamine	0,02	2	500-1000	1,07	GC / IRTF	RT
Chloroacétate de méthyle	0,01	2	573-1048	1,07	GC/IRTF	RT
Nitrate d'isopropyle	0,01	2	373-773	1,07	GC/IRTF	RT

*Hormis pour le nitrométhane, l' étude de l'influence du temps de passage a été réalisée à une seule température

Chapitre 3 : pyrolyse du diéthyl éther

I) Etude de la pyrolyse du diéthyl éther

Les motivations de l'étude de la pyrolyse du diéthyl éther (DEE) sont d'une part que la pyrolyse de cette molécule n'a jamais été étudiée auparavant dans un RPA et d'autre part que cette molécule non toxique a une structure proche de celle de l'ypérite, un des constituants des gaz de combat (Figure 42).

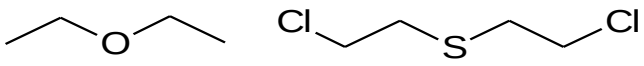


Figure 42 : formule semi développée du DEE et de l'ypérite.

Les travaux de ce chapitre ont fait l'objet d'une publication : N. Vin, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, Diethyl ether pyrolysis study in a jet-stirred reactor, *J. Anal. Appl. Pyrol.,* 121 (2016) 173-176.

I.1) Etat de l'art sur la pyrolyse ou l'oxydation du diethyl éther

Dès 1997, le DEE a été proposé en tant que carburant Diesel prometteur [259] mais également pour améliorer l'auto-inflammation du biogaz dans les moteurs HCCI (homogeneous charge compression ignition)[260]–[262].

Le diéthyléther (DEE, $C_2H_5OC_2H_5$), tout comme le diméthyléther (DME) [263], a des propriétés intéressantes pour une utilisation dans les moteurs Diesel. Il possède en effet un indice de cétane élevé (85-96) [264], une bonne miscibilité avec les carburants et une plus grande densité énergétique que le méthanol ou le DME [265], [266].

La pyrolyse du DEE a été étudiée pour la première fois en 1958 par Freeman [267], [268] à 798 K dans un réacteur fermé en silice. Les principaux produits identifiés sont l'éthanol, l'éthylène, l'acétaldéhyde et l'éthane. La réaction générant l'éthanol est décrite comme un processus de décomposition unimoléculaire du DEE ayant lieu via un complexe activé à 4 centres.

En 1959, Waddington *et al.* [269] ont réalisé l'étude de l'oxydation du DEE entre 393 et 493 K dans un réacteur fermé en pyrex. Les principaux produits obtenus sont l'acétaldéhyde, l'acide acétique et l'éthanol.

D'autres études en pyrolyse dans un réacteur cylindrique en quartz vont suivre en 1964 par Laidler *et al.* [270], [271] à plus haute température (833 K < T < 893) confirmant la réaction unimoléculaire de décomposition du DEE en éthanol et éthylène et mettant en évidence la présence de méthane, CO et d'hydrogène. Ils proposent un mécanisme faisant intervenir les différentes étapes cinétiques ayant lieu au cours de la pyrolyse du DEE.

En 1978, Foucault *et al.* [272] ont étudié la pyrolyse du DEE entre 763 et 798 K, à des pressions initiales comprises entre 50 et 100 Torr et dans un réacteur statique en pyrex. La vitesse initiale de formation de la plupart des produits ainsi que leurs caractéristiques cinétiques à faible conversion (ordre et énergie d'activation) ont été déterminées. Les constantes de vitesse de nombreuses étapes élémentaires de la réaction ainsi que l'enthalpie standard de formation du radical libre C_2H_5O ont été évaluées.

Tranter *et al.* [273] ont estimés en 2001 dans un réacteur fermé cylindrique en pyrex les paramètres cinétiques des réactions DEE + H et DEE + OH à 753 K en présence de O_2 et H_2.

Etant donné ses propriétés intéressantes, le DEE a aussi été étudié en tant que carburant prometteur [265], [266]. Des délais d'auto-inflammation ont été mesurés [274], [275], des études en flammes pré-mélangées [276], mélangées [30], non mélangées [277] ont été réalisées et des vitesses de flamme ont été mesurées [278]–[280]. Des profils d'espèces formées au cours de la combustion du DEE ont été mesurés en flamme et en tube à onde de choc [274], [277] mais jamais dans un réacteur parfaitement agité.

Deux modèles cinétiques récents ont été développés par Yasunaga *et al.* [274] ainsi que par Tran *et al.* [30] pour la pyrolyse et l'oxydation du DEE.

I.2) Conditions opératoires

L'ensemble des conditions opératoires pour chaque série d'expériences réalisée sur le DEE est regroupé dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la pyrolyse de la du DEE

Etude	Temps de passage (s)	Fraction molaire en réactif	T (K)	P (bar)
1	2	0,01	600 - 1100	1,07
2	2	0,02	600-1100	1,07
3	2	0,05	600-1100	1,07
4	4	0,05	600-1100	1,07
5	4	0,05	600-1100	0,27
6	1, 2, 4, 6, 8,10	0,05	925	1,07

L'influence de trois paramètres a été étudiée lors de nos travaux :

- La composition en entrée du réacteur (études 1, 2 et 3).
- Le temps de passage (études 4 et 6).
- La pression (étude 5).

Le DEE ainsi que l'ensemble des produits de pyrolyse ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Les simulations de la pyrolyse du DEE ont été réalisées en utilisant les logiciels OpenSMOKE++ [257] et Chemkin [258].

I.3) Description du mécanisme

Deux modèles cinétiques détaillés provenant de la littérature sont utilisés dans cette étude :

- Le modèle de Yasunaga *et al.* [274] développé en 2010 pour simuler les données obtenues en tube à onde de choc pour la pyrolyse et l'oxydation du DEE, construit sur le mécanisme de la combustion des hydrocarbures en C_1-C_4 développé à l'université de Galway [281].
- Le modèle de Tran *et al.* [30] développé en 2017 pour simuler les profils des espèces obtenus dans une flamme laminaire à basse pression, construit à partir du mécanisme de l'oxydation du tétrahydrofurane développé à Nancy au LRGP incluant les réactions des espèces insaturées en C_1-C_4 et du benzène.

I.4) Conversion du réactif

La Figure 43 montre l'évolution de la conversion du réactif en fonction de la température pour différentes fractions molaires en réactif, temps de passage et pressions.

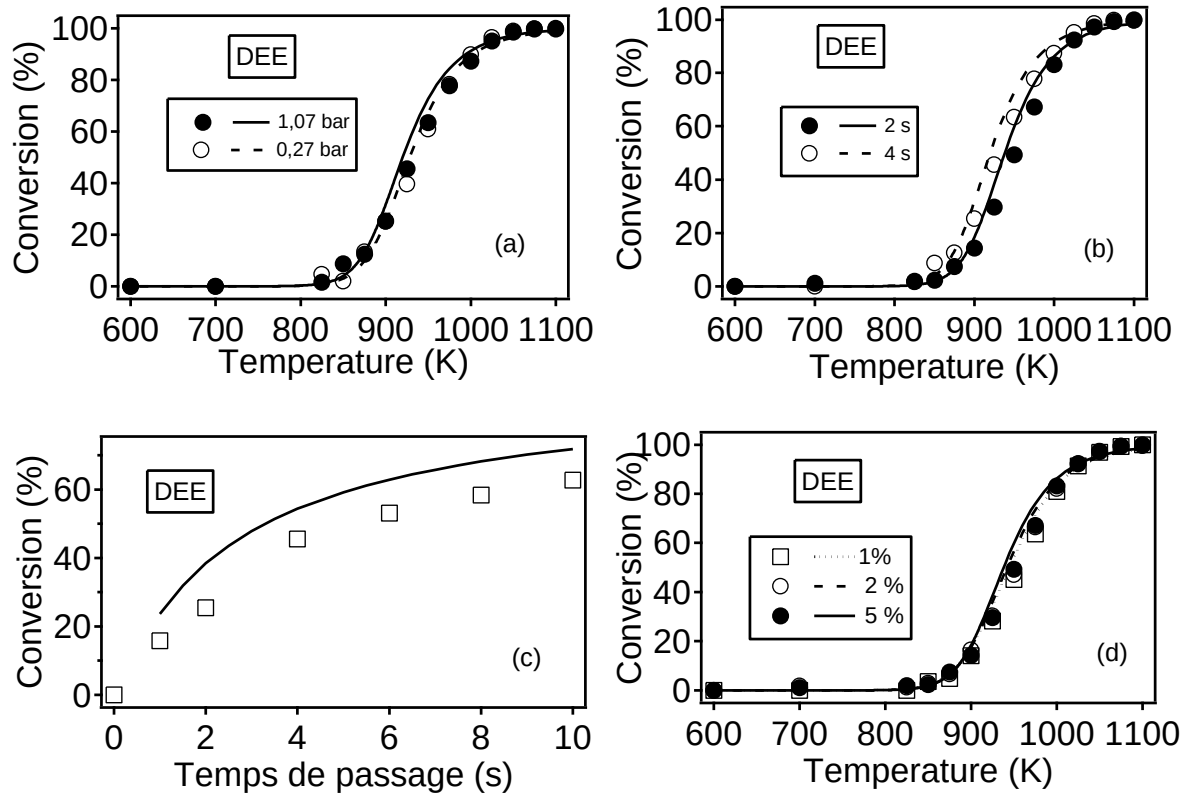


Figure 43 : Evolution de la conversion du diéthyl éther en fonction de la température pour différentes valeurs de pression (a), temps de passage (b) et (c) et fraction molaire en réactif (d). Les symboles représentent les points expérimentaux, les courbes représentent les données calculées avec le modèle de Tran *et al.* [30].

La consommation du DEE est observée à partir de 825 K et est totale à partir de 1100 K, quelles que soient les conditions opératoires du Tableau 11 utilisées.

La Figure 43 nous montre que les paramètres présentant un effet significatif sur la conversion sont la température et le temps de passage. Ceci est confirmé par la Figure 43 (c) qui montre qu'une augmentation de 1 à 10 secondes du temps de passage provoque une augmentation de la conversion du DEE de 16 à 63 % à 925 K. Le temps de passage est donc un paramètre clé dans la pyrolyse des composés étudiés dans le cadre de la thèse et il est donc important de bien étudier l'effet de ce paramètre sur la réactivité au cours de nos études.

Dans les conditions opératoires de l'étude 5 du Tableau 11, à 925 K, une diminution de la pression de 1,07 bar à 0,27 bar mène juste à une légère diminution de la conversion du DEE (Figure 43 (a)) passant de 45 % à 40 %.

I.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité

Dans cette partie, nous allons discuter des différentes espèces formées au cours de la pyrolyse du DEE en RPA.

La Figure 44 présente la sélectivité à 1000 K des produits de la pyrolyse du DEE. Elle montre que les produits majoritaires sont le monoxyde de carbone, le méthane, l'éthylène et l'acétaldéhyde. Le dihydrogène H_2 n'a pas été dosé et identifié au cours de cette étude.

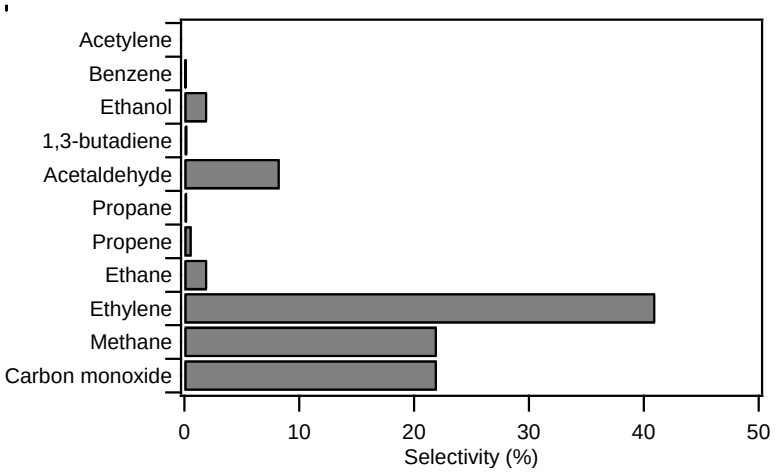


Figure 44 : Diagramme de sélectivité des produits obtenus au cours de la pyrolyse du DEE (1000 K, fraction molaire de DEE en entrée de 0,02, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar)

La Figure 45 regroupe respectivement l'évolution avec la température des fractions molaires des produits obtenus durant la pyrolyse du DEE (résultats expérimentaux et simulations) avec le modèle de Tran *et al.* [30] et celui de Yasunaga *et al.* [274]. Deux types de produits sont distingués : ceux présentant un maximum vers 1000 K (éthylène, propane, propène, acétaldéhyde, éthanol) et ceux dont la fraction molaire continue à croître avec la température (monoxyde de carbone, méthane, 1,3-butadiène, benzène). Notons ici que le formaldéhyde, un des produits attendus de la pyrolyse du DEE, n'a pas été observé et est très certainement en dessous de la limite de détection de nos appareils analytiques.

L'accord entre les résultats expérimentaux et ceux de la modélisation en utilisant les deux modèles sont satisfaisants pour la conversion du DEE ainsi que pour la plupart des produits de pyrolyse comme le montre la Figure 45. Dans le modèle de Yasunaga *et al.*, les réactions liées à la consommation du DEE ont été principalement estimées. Celles du modèle de Tran *et al.* ont été calculées en utilisant des méthodes de chimie quantique. Le modèle de Tran *et al.* prédit bien la diminution de réactivité lorsque la pression diminue pour une température donnée. Concernant les produits, le model de Tran *et al.* [30] reproduit bien la formation des espèces observées.

Le 1,3-butadiène et le benzène ne sont pas considérés dans le modèle de Yasunaga *et al.* et ne sont donc pas présents sur la Figure 45.

Le seul produit pour lequel on observe un écart entre les résultats expérimentaux et les simulations avec le modèle de Tran *et al.* est le propène. Le profil de cette espèce est cependant bien prédit par le modèle de Yasunaga *et al.* (Figure 45) même si ce dernier surestime la formation d'acétylène, de propane et d'acétaldéhyde (Figure 45).

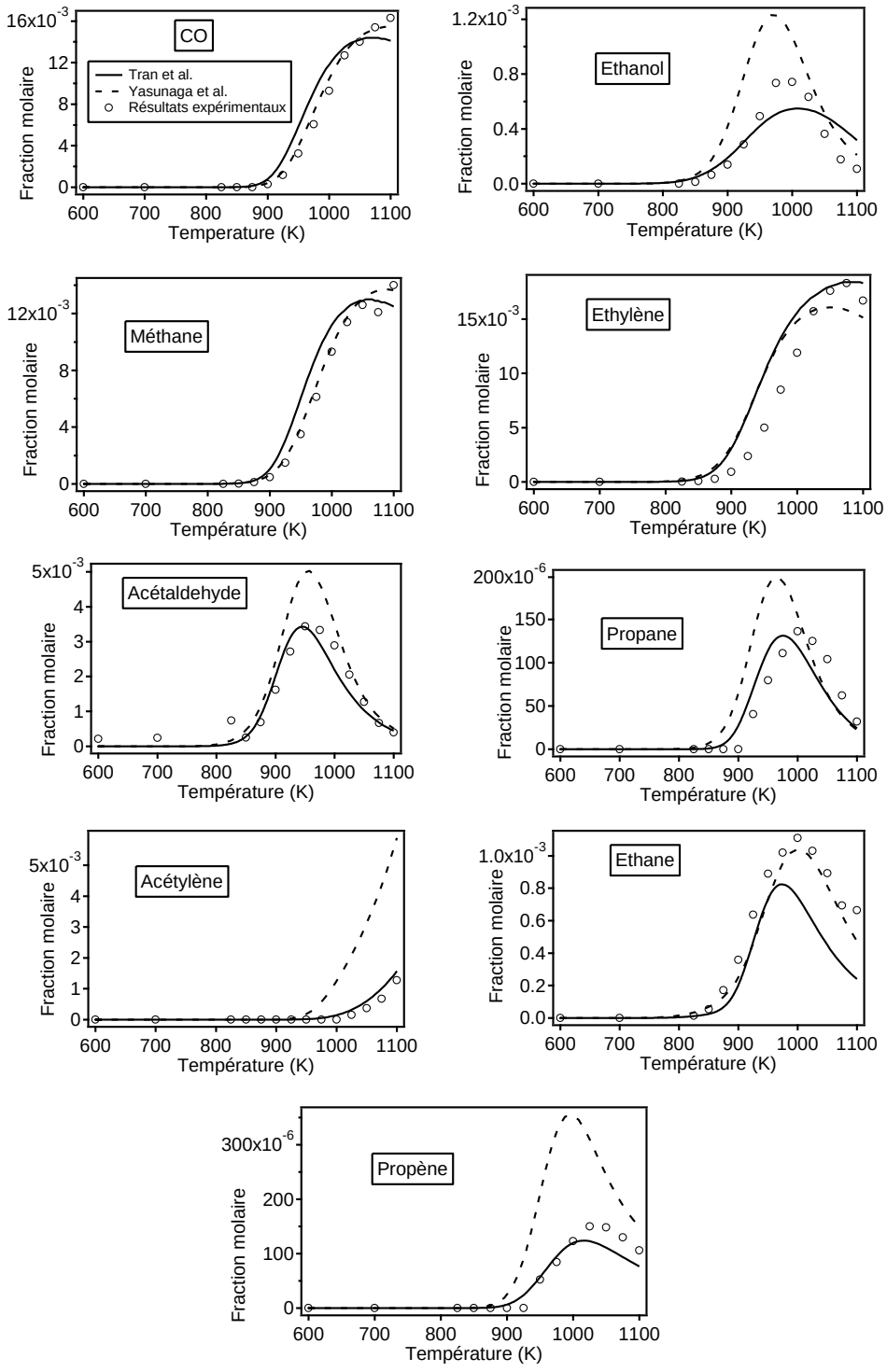


Figure 45 : Evolution des fractions molaires des produits de la pyrolyse du DEE en fonction de la température (fraction molaire en DEE : 0,02 ; temps de passage : 2 s ; P = 1.07 bar). Les symboles représentent les points expérimentaux, les courbes représentent les données calculées avec le modèle de Tran *et al.*[30] et avec le modèle de Yasunaga *et al.* [274].

Dans cette étude, le bilan en atome de carbone entre l'entrée et la sortie du réacteur, quelles que soient les conditions opératoires, reste globalement autour de 10 %.

I.6) Analyse des voies de réactions

Pour analyser les voies de réactions de la pyrolyse du DEE, une analyse de vitesse réalisée grâce à OpenSMOKE est donnée sur la Figure 46. La molécule de DEE est principalement consommée par métathèse avec les radicaux méthyles et les atomes d'hydrogène, donnant le radical $C_2H_5OCH^{\cdot}CH_3$ (60 %) ainsi que le radical $C_2H_5OCH_2CH_2^{\cdot}$ (15%). 19 % du réactif est également consommé par une réaction moléculaire donnant l'éthanol et l'éthylène. 8 % du réactif sont enfin consommés par la réaction d'amorçage unimoléculaire donnant le radical éthyloxy ($C_2H_5O^{\cdot}$) et le radical éthyle.



Figure 46 : Analyse de flux réalisée à partir du modèle de Tran *et al.* [30] pour la consommation du réactif (1000 K, fraction molaire en DEE de 0,02, temps de passage de 2 s, P=1.07 bar). Les produits en gras sont les produits majoritaires.

Parmi les radicaux formés :

- $C_2H_5OCH^{\cdot}CH_3$ se décompose facilement par β-scission pour donner l'acétaldéhyde et le radical éthyle.
- La voie de décomposition majeure du radical $C_2H_5OCH_2CH_2^{\cdot}$ est également la réaction de β-scission pour donner l'éthylène et le radical éthoxy. Notons également que 15 % de ce radical s'isomérisent pour donner $C_2H_5OCH^{\cdot}CH_3$.
- le radical éthyle réagit principalement pour donner l'éthylène mais peut également se recombiner avec le radical méthyle pour donner le propane ou réagir par métathèse pour former l'éthane.
- Le radical éthoxy se décompose principalement par β-scission pour donner le formaldéhyde et le radical méthyle.
- Le radical méthyle réagit par des réactions de métathèses sur le DEE ou se combine avec l'atome d'hydrogène pour former le méthane.

Parmi les produits de pyrolyse :

- L'éthylène mène à la formation du radical vinyle, du propène par addition du radical méthyle suivi d'une élimination d'un atome d'hydrogène et du 1,3-butadiène par addition du radical vinyle suivi d'une élimination d'un atome d'hydrogène.
- L'acétaldéhyde réagit par réaction de métathèse avec les radicaux libres du milieu aux basses températures et se décompose à partir de 1000 K pour donner le radical HCO (menant au monoxyde de carbone) et le radical méthyle.
- La réaction d'un radical propargyle avec lui-même forme le benzène [282].

Une analyse de sensibilité à 1000 K, réalisée avec OpenSMOKE, est présentée sur la Figure 47. Les réactions les plus sensibles sont, excepté les réactions de métathèses avec H sur le DEE, des réactions dépendantes de la pression telles que la réaction d'amorçage unimoléculaire par rupture de la liaison C-O ou C-C ainsi que la réaction moléculaire donnant lieu à la formation de l'éthylène et de l'éthanol. Les réactions de terminaison ont un effet inhibiteur en consommant les radicaux du milieu réactionnel.

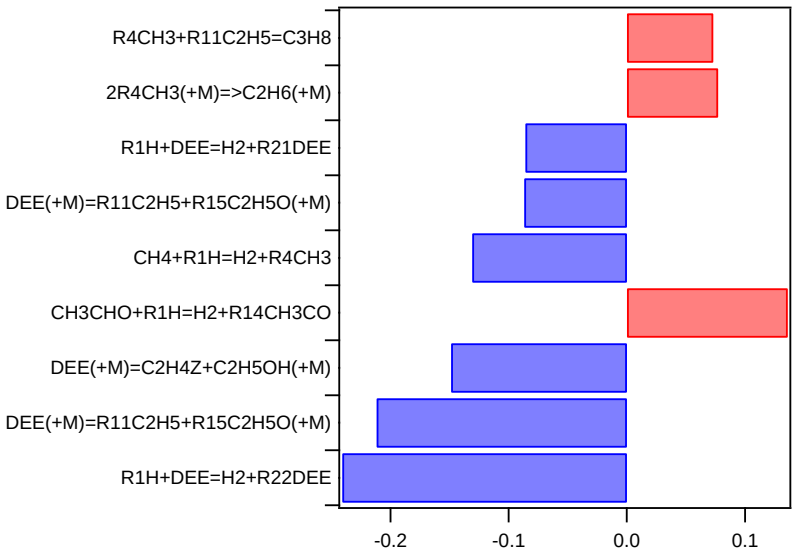


Figure 47 : Analyse de sensibilité pour la consommation du DEE en utilisant le modèle de Tran *et al.* (1000 K, fraction molaire de DEE en entrée de 0,02, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar) réalisée avec le package OpenSMOKE++. Les réactions avec un coefficient négatif ont un effet promoteur sur la réactivité.

I.7) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les résultats obtenus lors de l'étude de la pyrolyse du DEE. De nombreuses études ont été réalisées sur la décomposition thermique du DEE mais jamais dans un Réacteur Parfaitement Agité. Une étude de l'influence de plusieurs paramètres (température, pression, concentration du réactif en entrée et temps de passage) a été effectuée.

Dans nos conditions opératoires, la pression et la fraction molaire en réactif à l'entrée du réacteur ont une influence limitée sur la cinétique de la réaction. En revanche, la température et le temps de passage sont deux paramètres à maitriser au sein de notre dispositif tant leur effet est important sur la conversion.

La molécule de DEE commence à être consommée à partir de 825 K et est complètement détruite à partir de 1100 K quelles que soient les conditions opératoires utilisées dans le cadre de l'étude de la pyrolyse du DEE.

Au cours de la pyrolyse du DEE, les produits majoritaires sont le monoxyde de carbone, le méthane, l'éthylène et l'acétaldéhyde.

Les deux mécanismes cinétiques de pyrolyse de la littérature présentés dans ce chapitre reproduisent relativement bien l'évolution de la conversion du réactif et les profils des produits de pyrolyse en fonction de la température.

L'analyse de flux réalisée à partir du modèle de Tran *et al.* permet de voir que la réaction de métathèse d'un atome d'hydrogène porté en α du carbone lié à l'oxygène est la voie majoritaire de décomposition du DEE à 1000 K (57 %). Le radical formé se décompose alors pour donner en une ou plusieurs étapes l'éthylène, le CO et l'acétaldéhyde. La formation d'éthanol se fait directement à partir du DEE par une réaction moléculaire de décomposition.

L'analyse de sensibilité à 1000 K révèle que les réactions les plus sensibles sont les réactions de métathèse avec H sur le DEE ainsi que les réactions d'amorçage unimoléculaire telles que la rupture de la liaison C-O ou des liaisons C-C du DEE.

Chapitre 4 : pyrolyse de composés halogénés non-aromatiques : le bromoéthane et le chloroacétate de méthyle

I) Etude de la pyrolyse du bromoéthane

L'étude de la décomposition thermique du bromoéthane a pour but de comprendre la chimie de la pyrolyse de molécules possédant un atome de brome, élément présent dans la macétite (gaz de combat irritant lacrymogène). Les formules semi-développées de ces deux composés sont visibles sur la Figure 48.



Figure 48 : Formules semi développées du bromoéthane et de la macétite

La pyrolyse du bromoéthane n'a jamais été étudiée auparavant en Réacteur Parfaitement Agité.

Les travaux de cette partie ont fait l'objet d'une publication : N. Vin, F. Battin-Leclerc, O. Herbinet, « A study of thermal decomposition of bromoethane » acceptée dans le *Journal of Analytical and Applied pyrolysis (JAAP).*

I.1) Etat de l'art sur la pyrolyse et l'oxydation du bromoéthane

Le bromoéthane (C_2H_5Br) est un halogénoalcane utilisé dans la fabrication de produits organiques et également en tant qu'agent réfrigérant.

La décomposition pyrolytique du bromoéthane a été étudiée dès 1931 par Lessig [198] entre 573 et 673 K. Sa décomposition fut suivie en mesurant la pression augmentant au sein d'un réacteur fermé en verre et en quartz. La pyrolyse donne lieu à la formation de HBr et d'éthylène probablement selon une réaction unimoléculaire selon Lessig :

$$C_2H_5Br \longrightarrow C_2H_4 + HBr \qquad \text{Réaction (1)}$$

En 1933, Vernon *et al.* [283] ont étudié la dissociation du bromoéthane dans un ballon en pyrex et ont proposé une première expression pour la constante de vitesse de la réaction 1 entre 670 et 693 K et pour des pressions comprises entre 0,016 et 0,48 bar. L'influence de traces d'air au cours de la réaction a été étudiée. La valeur de la constante cinétique pour la réaction (1) commence à diminuer pour des pressions inférieures à 0,13 bar et semble suivre à basse pression une cinétique du second ordre. La valeur de la constante de vitesse en dessous de 0,13 bar s'exprime de la manière suivante : $k = 3{,}85 * 10^{14} e^{-54{,}80/RT}$ s^{-1} (avec Ea en $kcal.mol^{-1}$).

En 1938, Fugassi *et al.* [284] confirment les résultats obtenus lors des précédentes et étudient l'influence de l'addition d'hydrogène et d'azote sur la décomposition du bromoéthane dans un

réacteur fermé en verre à 670 K et 0,46 bar. Une augmentation de la quantité de ces deux additifs provoque une diminution de la constante de vitesse cinétique de la décomposition du bromoéthane. La présence d'hydrogène, d'éthane, de propane et de butane a été identifiée par les auteurs, indiquant qu'un mécanisme radicalaire est envisageable au cours de la pyrolyse du bromoéthane. L'énergie d'activation de la réaction (1) est estimée à environ 55 kcal/mol. D'autres étapes de la décomposition du bromoéthane sont mises en avant comme les réactions d'amorçage par rupture de la liaison C-Br, C-H ou C-C au sein de la molécule. Un mécanisme est proposé par les auteurs.

Daniels *et al.* en 1939 [285] proposent une autre valeur pour la constante de vitesse cinétique de la décomposition du bromoéthane en éthylène et HBr sans oxygène en dessous de 0,13 bar : $k = 1{,}16 * 10^{14} e^{-53{,}80/RT}$ s^{-1} pour des températures entre 643 et 693 K. L'utilisation d'un ballon en pyrex entre 643 et 693 K (pour des pressions initiales entre 0,03 et 0,17 bar) semble avoir un effet catalytique sur la réaction de décomposition unimoléculaire. L'ajout d'oxygène, tout comme celui du brome, accélère la réaction de décomposition du bromoéthane. En revanche, l'ajout de NO inhibe la réactivité. En présence d'oxygène, un des produits observés est l'acétaldéhyde à 623 K.

En 1952, Blades *et al.* [286] ont étudié la décomposition du bromoéthane avec le toluène comme gaz diluant. Ils proposent la valeur de $k = 7{,}3 * 10^{12} e^{-52{,}30/RT}$ s^{-1} pour la réaction (1) (déterminée pour 900 < T < 800 K) dans un réacteur tubulaire. A 0,05 bar, l'expression devient : $k = 8{,}5 \pm 1{,}6 * 10^{12} e^{-52{,}20/RT}$ s^{-1}. Seul l'éthylène et HBr ont été identifiés dans les produits de décomposition.

Goldberg *et al.* [287] ont étudié en 1956 la cinétique de la pyrolyse du bromoéthane dans un réacteur fermé entre 583 et 749 K (0,4 bar) et ont déterminé une valeur pour la constante de vitesse de la réaction (1) : $k = 6 * 10^{11} e^{-46.40/RT} s^{-1}$.

Une autre valeur de la constante de vitesse cinétique de la réaction (1) a été déterminée pour des températures comprises entre 653 et 703 K dans un réacteur fermé par Thomas [223] en 1959 : $k = 2{,}8 * 10^{13} e^{-53{,}90/RT}$ s^{-1}. Comme d'autres auteurs auparavant [288], la possibilité d'une réaction en chaine initiée par la formation de HBr et réagissant avec le bromoéthane est discutée :

$$C_2H_5Br + HBr \longrightarrow C_2H_6 + Br_2$$

En 1964, Tsang [289] a étudié la décomposition thermique de plusieurs halogénoalcanes dont le bromoéthane dans un tube à onde de choc entre 740 et 940 K et à des pressions comprises entre 0,7 et 1,7 bar. La valeur de la constante cinétique pour la réaction est la suivante : $k = 10^{13{,}19} e^{-53{,}70/RT}$ s^{-1}.

En 1980, Park *et al.* [290] ont étudié la décomposition thermique du bromoéthane entre 724 et 755 K dans un réacteur fermé. Une augmentation de la pression, allant de 0,001 bar à 0,076 bar selon la température étudiée (724, 744 et 755 K) entraine une augmentation de la constante cinétique de la réaction (1).

Enfin, Jung *et al.* [291] en 1987 ont étudié la décomposition unimoléculaire du bromoéthane entre 660 et 706 K en réacteur fermé en présence d'hélium en tant que gaz vecteur et à une pression de 0,07 bar. La valeur de la constante cinétique pour la réaction moléculaire, déterminée par les auteurs, est : $k = 4{,}17 * 10^{13} e^{-54{,}10/RT} s^{-1}$.

Dans le cadre de notre étude, les paramètres cinétiques utilisés pour la réaction 1 proviennent des travaux d'Ahubelem *et al.* [292] en 2014. Grâce à des méthodes de calculs quantiques, les auteurs ont déterminé la valeur pour la constante cinétique entre 300 et 2000 K : $k = 5{,}7 * 10^{13}\, T^{1.03}\, e^{-54{,}60/RT}\, s^{-1}$.

Le Tableau 12 récapitule l'ensemble des études expérimentales effectuées sur la décomposition du bromoéthane.

Tableau 12 : Récapitulatif des études réalisées sur la décomposition du bromoéthane

Instrument	Conditions expérimentales	Reference
Réacteur fermé	T = 573-673 K ; P = 0,3- 0,5 bar	Lessig *et al.* [198]
Réacteur fermé	T = 670-693 K ; P = 0,016-0,48 bar	Vernon *et al.* [283]
Réacteur fermé	T = 670 K ; P = 0,46 bar	Fugassi *et al.* [284]
Réacteur fermé	T = 643-693 K ; P = 0,03 – 0,17 bar	Daniels *et al.* [285]
Réacteur tubulaire	T = 800-900 K ; P = 1 bar	Blades *et al.* [286]
Réacteur fermé	T = 583-749 K ; 0,4 bar	Goldberg *et al.* [287]
Réacteur fermé	T = 653-703 K	Thomas *et al.* [223]
Tube à onde de choc	T = 740-940 K ; P = 0,7 -1,7 bar	Tsang *et al.* [289]
Réacteur fermé	T = 724-755 K ; P = 0,001- 0,076 bar	Park *et al.* [290]
Réacteur fermé	T = 660-706 K ; P = 0,07 bar	Jung *et al.* [291]

La Figure 49 montre la variation avec la température des constantes de vitesse de la réaction 1 déterminées depuis 1959. Les constantes de vitesse mesurées avant 1959 sont plus hautes d'un facteur d'au moins 11 par rapport à celles mesurées après 1959. Ces écarts pourraient être dus à des effets catalytiques.

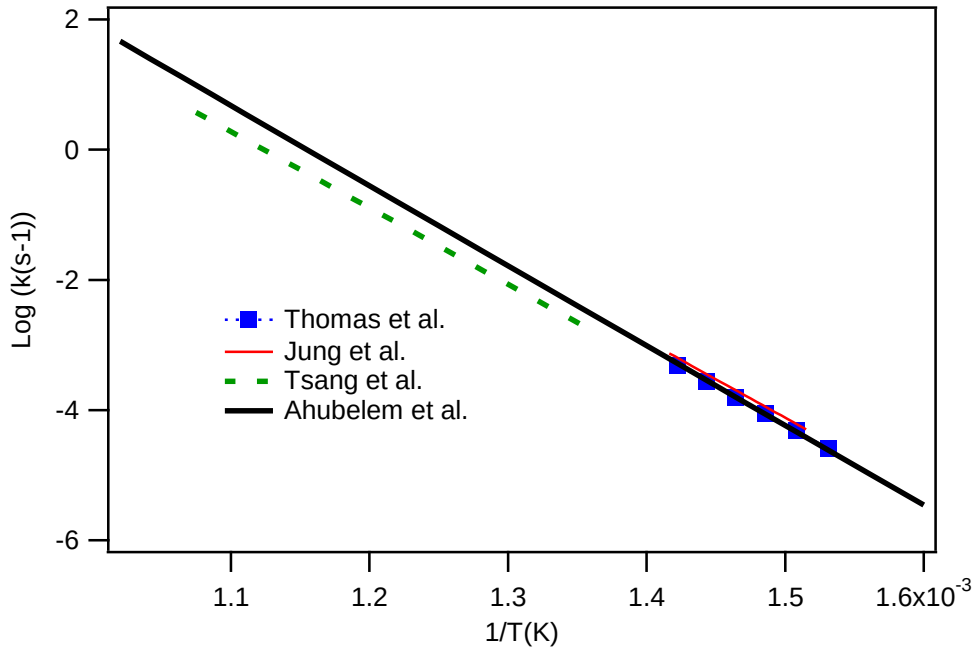


Figure 49 : Dépendance en température de la constante cinétique de la réaction 1 au cours de la pyrolyse du bromoéthane

Entre 650 et 700 K, il y a un excellent accord entre les expressions déterminées par Jung *et al.* [291] (P = 0,07 bar), Thomas *et al.* [223] (P = 0,48 bar) et l'expression calculée par Ahubelem *et al.* [292]. A plus hautes températures, l'expression mesurée par Tsang *et al.* [289] (0,7 < P < 1,7 bar) mène à des valeurs pour la constante de vitesse plus faible d'un facteur 2 par rapport à celle calculées par Ahubelem *et al.*

I.2) Conditions opératoires

Dans cette étude, nous avons étudié la pyrolyse du bromoéthane en réacteur parfaitement agité (RPA) et en réacteur tubulaire (RT) en faisant varier plusieurs paramètres présentés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la pyrolyse du bromoéthane

Etude	Temps de passage (s)	Fraction molaire du réactif	T (K)	P (bar)	Réacteur utilisé
1	2	0,01	600 - 1000	1,07	RPA
2	2	0,03	600-1000	1,07	RPA
3	2	0,01	600-1000	1,07	RT
4	2, 3, 4, 5, 6, 7,8	0,01	775	1,07	RPA

L'influence de trois paramètres a été étudiée lors de nos travaux :

- La composition en entrée du réacteur (études 1 et 2).
- Le temps de passage (étude 4).
- Le type de réacteur (étude 3).

Le bromoéthane ainsi que l'ensemble des produits de pyrolyse ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie IRTF.

I.3) Description du mécanisme proposé

Le mécanisme utilisé pour représenter la chimie de la pyrolyse du bromoéthane en RPA et en RT est divisé en deux parties :

- Le mécanisme pour l'oxydation de l'éthylbenzène développé par Husson *et al.* [27], qui contient l'ensemble des réactions liées aux hydrocarbures de C_1 à C_8.
- L'ensemble des réactions liées à la décomposition du bromoéthane et des radicaux formés.

Les paramètres cinétiques des réactions importantes ont été calculés par Olivier Herbinet (Maître de Conférences à l'Université de Lorraine).

Les calculs ont été éffectués avec le logiciel Gaussian 09 (révision B.01). Les structures électroniques ont été calculées avec la méthode composite CBS-QB3 qui est implémentée dans ce logiciel. Les conformations ont a été réalisée pour vérifier que les structures optimisées correspondaient bien aux structures les plus stables (calculs réalisés au niveau B3LYP/6-31G(d)). Les rotations internes autour des liaisons simples ont été traitées comme des rotors empêchés. Les calculs de coordonnée intrinsèque de réaction ont été réalisés pour vérifier que les états de transition trouvés étaient bien liés aux réactifs et aux produits de la réaction considérée. Les constantes cinétiques ont été

déterminées grâce à la théorie de l'état de transition à partir des énergies de Gibbs calculées pour les structures impliquées dans la réaction considérée. Elles ont été corrigées pour prendre en compte l'effet tunnel en utilisant l'approche proposée par Eckart. La suite de logiciels de post-traitement gpop de Miyoshi [293] a été utilisée pour réaliser ces calculs.

Les autres paramètres cinétiques ont été estimés avec des réactions analogues ou tirés de la littérature.

A notre connaissance, il s'agit du premier modèle cinétique détaillé de la pyrolyse du bromoéthane.

Le Tableau 14 regroupe les paramètres cinétiques des réactions liées à la pyrolyse du bromoéthane

Tableau 14 : Paramètres cinétiques pour les réactions de la pyrolyse du bromoéthane

Réaction	*A*	*n*	E_a	Footnote	No.
Réactions du bromoéthane					
Amorçages unimoléculaires					
CH_3+CH_2Br = Bromoéthane	$3,6 \times 10^{13}$	0,0	0,0	a	(1)
C_2H_5 + Br = Bromoéthane	$3,6 \times 10^{13}$	0,0	0 ,0	a	(2)
CH_3CHBr + H = Bromoéthane	$1,0 \times 10^{14}$	0,0	0 ,0	a	(3)
CH_2CH_2Br + H = Bromoéthane	$1,0 \times 10^{14}$	0,0	0 ,0	a	(5)
Réactions moléculaires					
C_2H_5Br = C_2H_4 + HBr	$5,7 \times 10^{10}$	1,03	54600	b	(6)
CH_2CHBr => C_2H_2 + HBr	$1,86 \times 10^{12}$	3,71	63308	c	(7)
C_2H_2 + HBr => CH_2CHBr	$1,422 \times 10^{-02}$	4,40	34306	c	(8)
Métathèses					
Bromoéthane + H => HBr + C_2H_5	$2,94 \times 10^{09}$	1,68	5594	c	(9)
HBr + C_2H_5 => Bromoéthane + H	$1,74 \times 10^{07}$	1,89	22737	c	(10)
Bromoéthane + H => H_2 + CH_3CHBr	$7,18 \times 10^{08}$	1,58	9555.7	c	(11)
H_2 + CH_3CHBr => Bromoéthane + H	$5,94 \times 10^{02}$	2,78	12191	c	(12)
Bromoéthane + H => H_2 + CH_2CH_2Br	$2,24 \times 10^{04}$	2,94	8477	c	(13)
H_2 + CH_2CH_2Br => Bromoéthane + H	$1,01 \times 10^{03}$	2,75	6760	c	(14)
Bromoéthane + CH_3 => CH_3Br + C_2H_5	$9,76 \times 10^{06}$	1,84	15508	c	(15)
CH_3Br + C_2H_5 => Bromoéthane + CH_3	$2,12 \times 10^{07}$	1,97	14956	c	(16)
Bromoéthane + CH_3 => CH_4 + CH_3CHBr	$1,52 \times 10^{07}$	1,78	16797	c	(17)
CH_4 + CH_3CHBr => Bromoéthane + CH_3	$6,40 \times 10^{06}$	1,82	21603	c	(18)
Bromoéthane + CH_3 => CH_4 + CH_2CH_2Br	$6,39 \times 10^{07}$	1,96	16602	c	(19)
CH_4 + CH_2CH_2Br => Bromoéthane + CH_3	$8,12 \times 10^{07}$	1,90	20456	c	(20)
Bromoéthane + C_2H_5 => C_2H_6 + CH_3CHBr	$1,52 \times 10^{07}$	1,78	16797	d	(21)
C_2H_6 + CH_3CHBr => Bromoéthane + C_2H_5	$9,60 \times 10^{06}$	1,82	21603	d	(22)
Bromoéthane + C_2H_5 = C_2H_6 + CH_2CH_2Br	$6,39 \times 10^{07}$	1,96	16602	d	(23)
C_2H_6 + CH_2CH_2Br => Bromoéthane + C_2H_5	$1,02 \times 10^{08}$	1,90	20456	d	(24)
Bromoéthane + Br = Br_2 + C_2H_5	$0,15 \times 10^{13}$	0,0	20800	c	(25)
Bromoéthane + Br = HBr + CH_2CH_2Br	$0,36 \times 10^{06}$	2,73	9983	c	(26)
HBr + CH_2CH_2Br = Bromoéthane + Br	$0,71 \times 10^{03}$	2,69	-4036	c	(27)
Bromoéthane + Br = HBr + CH_3CHBr	$0,58 \times 10^{13}$	0,26	13700	c	(28)

β-scission					
$CH_2CH_2Br = C_2H_4 + Br$	$0{,}58 \times 10^{13}$	0,26	13700	c	(29)
$CH_2CH_2Br = CH_2CHBr + H$	$9{,}94 \times 10^{13}$	-0,039	42704	c	(30)
$CH_2CHBr + H = CH_2CH_2Br$	$1{,}96 \times 10^{08}$	1,89	2853	c	(31)
$CH_3CHBr = CH_2CHBr + H$	$3{,}39 \times 10^{08}$	1,70	36648	c	(32)
$CH_2CHBr + H = CH_3CHBr$	$1{,}72 \times 10^{08}$	2,06	50 ,7	c	(33)
Terminaisons					
$H + Br = HBr$	$2{,}90 \times 10^{16}$	-1,50	0 ,0	e	(34)
$Br + Br = Br_2$	$1{,}48 \times 10^{14}$	0,0	-1701	f	(35)

Note : Les paramètres cinétiques sont donnés sous la forme suivante $k = A\,T^n \exp(-E_a/RT)$ avec A en $(cm^{-3}.mol^{-1})^{p-1}.s^{-1}$ avec p l'ordre de la réaction, T en K, et E_a en cal/mol.

[a] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec ceux obtenus pour des alcanes générés par le logiciel EXGAS.
[b] Paramètres cinétiques pris égaux à ceux proposés par Ahubelem *et al.* [292].
[c] Paramètres cinétiques calculés par des méthodes de calcul quantiques.
[d] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec les réactions de métathèse de CH_3 sur le bromoéthane.
[e] Paramètres cinétiques pris égaux à ceux proposés par Campbell *et al.* [294].
[f] Paramètres cinétiques pris égaux à ceux proposés par Baulch *et al.* [295].

I.4) Conversion du réactif

Comme évoqué précédemment, la pyrolyse du bromoéthane a été réalisée dans deux types de réacteurs différents, le Réacteur Parfaitement Agité et le Réacteur Tubulaire.

I.4.1) En Réacteur Parfaitement Agité

La Figure 50 montre l'évolution de la conversion du réactif en fonction de la température en RPA

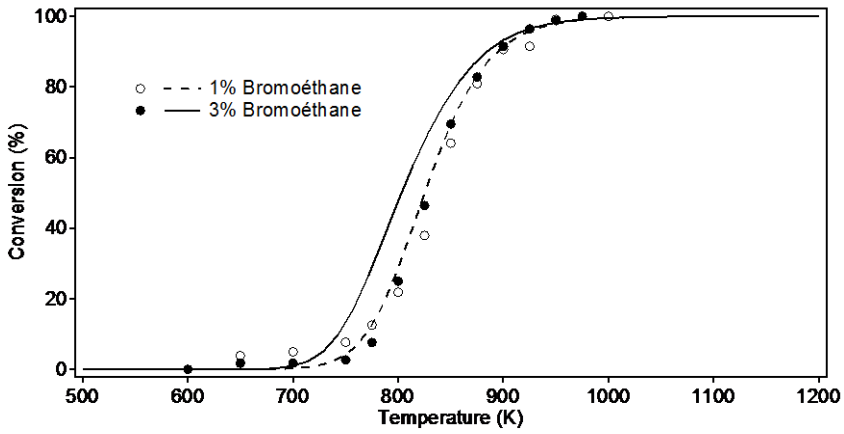


Figure 50 : Evolution de la conversion en bromoéthane en fonction de la température en RPA. Les symboles représentent les points expérimentaux et les courbes représentent les données calculées à partir du modèle développé.

Le bromoéthane commence à être consommé à partir de 650 K et est complètement détruit à partir de 975 K, quelles que soient les conditions opératoires du Tableau 13 utilisées (hors étude du temps de passage).

L'effet de la fraction molaire en réactif a une légère influence sur la conversion du bromoéthane comme le montre la Figure 50. Nous n'avions pas observé cet effet lors de la pyrolyse du DEE en RPA.

Le modèle cinétique développé prédit correctement l'évolution de la conversion en fonction de la température pour une fraction molaire en entrée du réacteur de 1 % mais la surestime légèrement pour une fraction molaire de 3 %.

I.4.2) En Réacteur tubulaire

La Figure 51 (a) montre la comparaison de la conversion du bromoéthane en fonction de la température pour les deux types de réacteurs utilisés au cours de la thèse. La Figure 51 (b) montre l'évolution de la conversion du bromoéthane en fonction du temps de passage en réacteur tubulaire

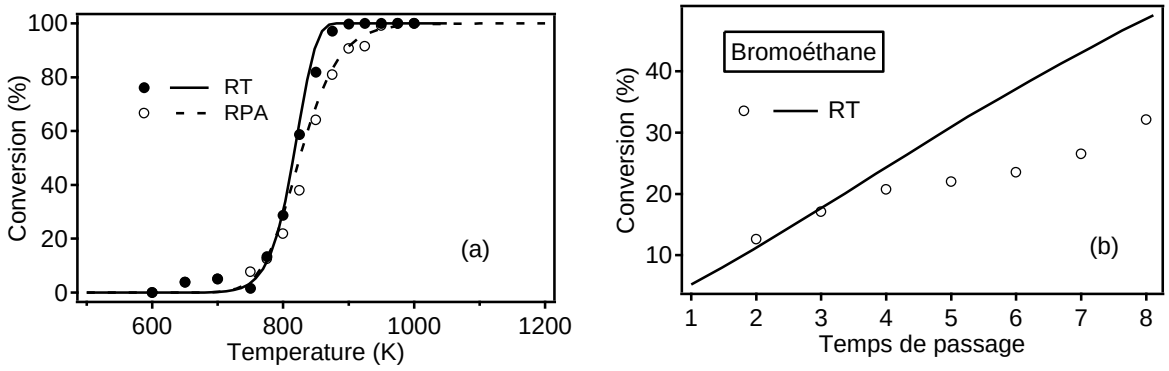


Figure 51 : Evolution de la conversion du réactif en fonction (a) de la température en RPA et en RT (fraction molaire de bromoéthane en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar) et (b) en fonction du temps de passage (775 K, fraction molaire de bromoéthane en entrée de 0,01, P = 1,07 bar, réacteur tubulaire) Les symboles représentent les points expérimentaux et les courbes représentent les données calculées à partir du modèle développé.

Dans les mêmes conditions opératoires, on observe que la conversion est meilleure dans le RT que dans le RPA pour la pyrolyse du bromoéthane. Ceci est conforme à la théorie puisque il est connu que la conversion dans un réacteur piston, à conditions opératoires égales, pour une réaction d'ordre 1, est meilleure que dans un réacteur parfaitement agité [252]. Rappelons que dans nos conditions opératoires, nous pouvons approximer notre réacteur tubulaire à un réacteur piston.

Une augmentation de 2 à 8 secondes du temps de passage provoque une augmentation de la conversion du bromoéthane de 12,6 à 32,1 % à 775 K en RT. Cela prouve une nouvelle fois l'importance de ce paramètre sur la cinétique de la réaction.

Le modèle cinétique développé prédit bien la conversion du réactif dans les deux réacteurs. Il prédit bien également l'évolution de la conversion pour des temps de passage allant de 2 à 4 s (Figure 51 (b)). Au-delà, le modèle surestime la conversion obtenu dans le RT. Comme le montre l'annexe 2, le critère de Peclet diminue lorsque le temps de passage augmente signifiant que l'approximation du réacteur tubulaire en réacteur piston est moins vérifiée pour des grands temps de passage, expliquant la déviation observée du modèle cinétique sur la Figure 51 b.

I.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité

Dans cette partie, nous allons discuter des différentes espèces formées au cours de la pyrolyse du bromoéthane.

I.5.1) En Réacteur Parfaitement Agité

La Figure 52 présente la sélectivité des produits carbonés à 950 K lors de la pyrolyse du bromoéthane en RPA.

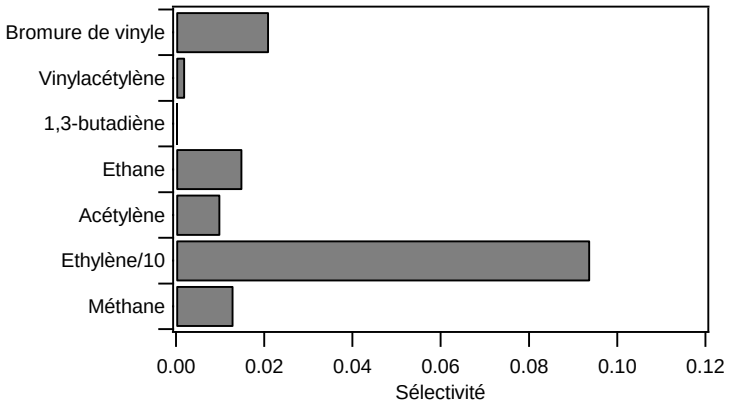


Figure 52 : Diagramme de sélectivité des produits carbonés obtenus au cours de la pyrolyse du bromoéthane en RPA (950 K, fraction molaire de bromoéthane en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar).

Nous avons tracé un diagramme de sélectivité uniquement pour les produits carbonés car HBr n'a pas été dosé lors de l'étude en RPA. En revanche, la molécule a été identifiée et dosée lors de l'étude en RT grâce à l'utilisation de la spectroscopie IRTF.

D'après la Figure 52, Le produit majoritaire est l'éthylène. La Figure 53 regroupe l'évolution avec la température des fractions molaires des produits obtenus durant la pyrolyse du bromoéthane (résultats expérimentaux et simulations).

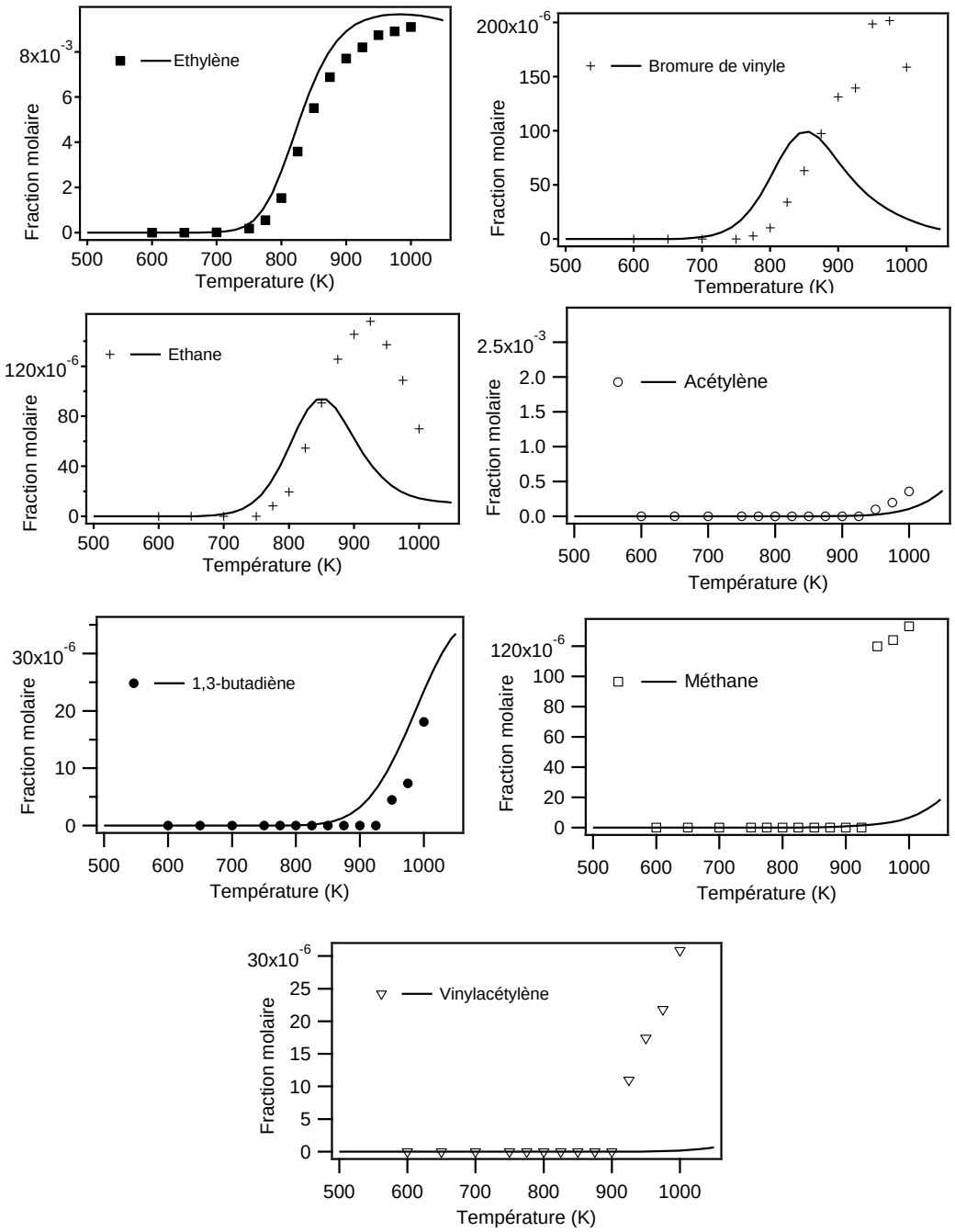


Figure 53 : Evolution avec la température de la fraction molaire en (a) éthane/méthane/1,3-butadiène, (b) bromure de vinyle/vinylacétylène/acétylène, (c) éthylène, en RPA (les symboles correspondent aux résultats expérimentaux, les courbes à ceux de la modélisation).

En RPA, le modèle cinétique prédit bien la formation de l'éthylène, et du 1,3-butadiène. La formation d'éthane et de bromure de vinyle est surestimée à basse température puis sous-estimée à haute température. La formation de méthane est sous-estimée alors que les résultats expérimentaux montrent une augmentation brutale de la fraction molaire.

I.5.2) En Réacteur tubulaire

En RT, HBr a pu être identifié et dosé grâce à l'utilisation de la spectroscopie IRTF. Pour doser cette molécule, une hypothèse a été faite : nous avons supposé que toutes les espèces bromées formées en quantité non négligeable, excepté HBr, avaient été dosées, hypothèse réaliste étant donnés les moyens analytiques utilisés lors de ces travaux. Par conséquent, à l'aide du bilan atomique en brome, nous avons pu calculer la fraction molaire en HBr formé pour chaque température de l'étude.

La Figure 54 représente le spectre obtenu par analyse IRTF lors de la pyrolyse du bromoéthane en RT à 825 K. On y retrouve la présence du bromoéthane ainsi que des produits majoritaires : HBr et l'éthylène.

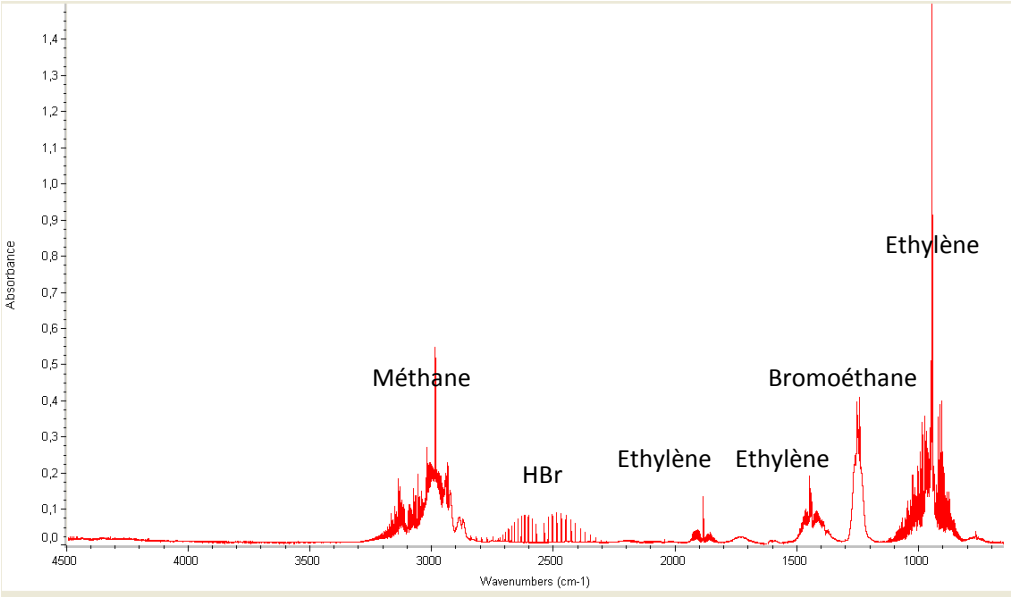


Figure 54 : spectre infrarouge obtenu par analyse IRTF lors de la pyrolyse du bromoéthane en RT (825 K, fraction molaire de bromoéthane en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar).

De par le calcul de la fraction molaire en HBr, nous avons pu alors étalonner la molécule sur notre appareil. La relation entre la fraction molaire et l'absorbance est disponible en annexe 4. La Figure 55 présente la sélectivité à 950 K des produits de la pyrolyse du bromoéthane en RT. Elle montre que les produits majoritaires sont bien l'éthylène et HBr.

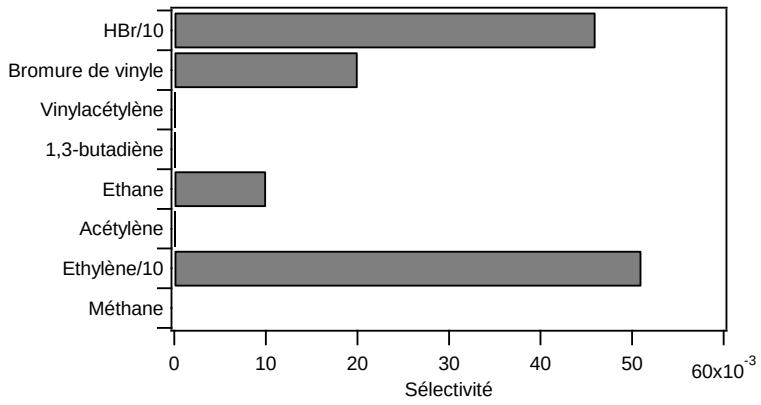


Figure 55 : Diagramme de sélectivité des produits obtenus au cours de la pyrolyse du bromoéthane en RT (950 K, fraction molaire de bromoéthane en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar). La sélectivité de HBr et de l'éthylène a été divisée par 10 pour des raisons d'échelle.

Ce diagramme de sélectivité nous montre bien l'importance de la réaction moléculaire formant l'éthylène et HBr lors de la pyrolyse du bromoéthane. Cependant, ce n'est pas la seule réaction à jouer un rôle dans la formation de ces deux produits, comme le montre l'analyse de vitesse présentée plus loin.

La Figure 56 présente les profils expérimentaux des produits formés au cours de la pyrolyse du bromoéthane en RT, ainsi que ceux obtenus avec le modèle cinétique développé lors de cette étude.

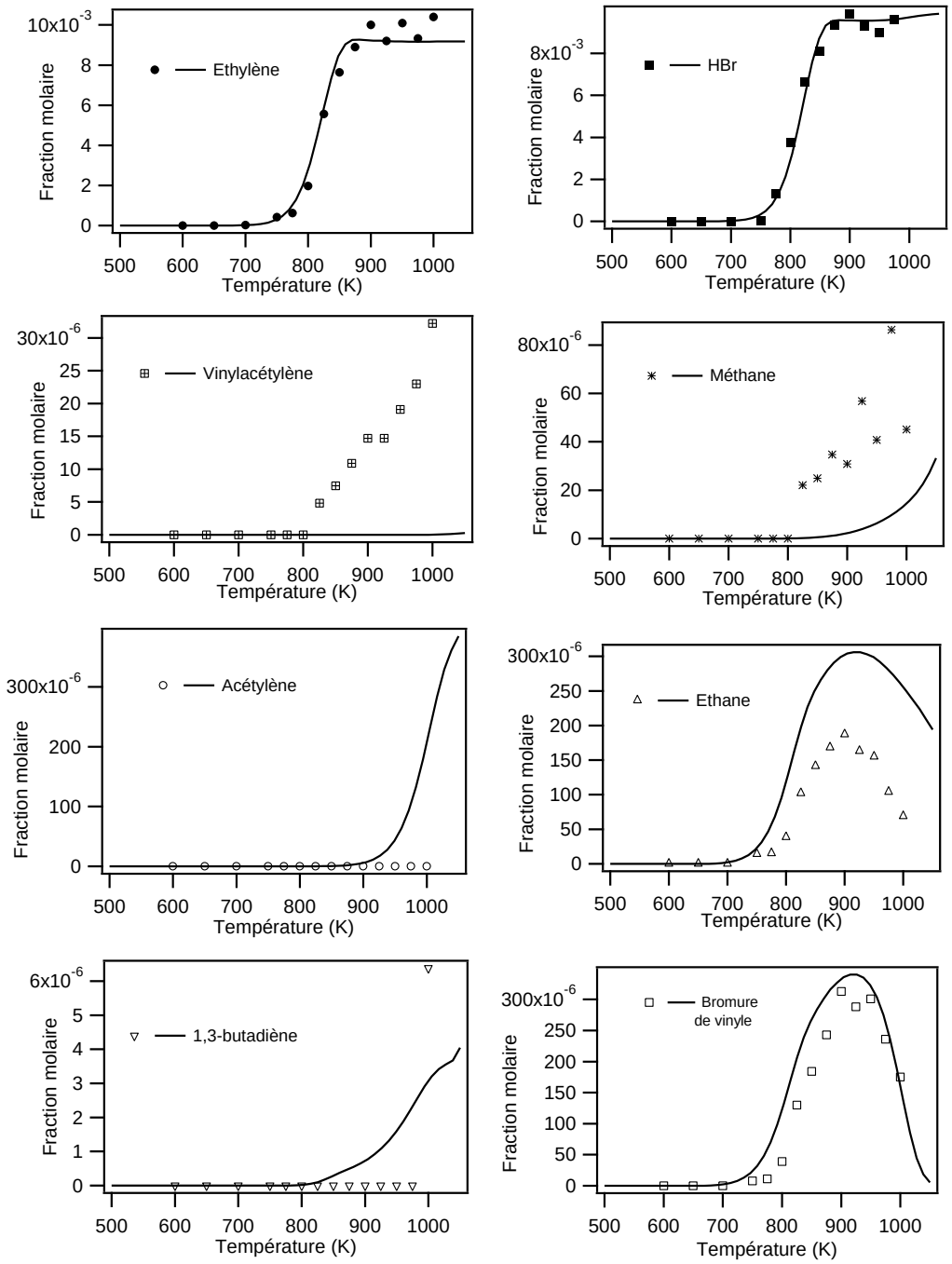


Figure 56 : Evolution avec la température de la fraction molaire en (a) vinylacétylène/méthane/1,3-butadiène, (b) bromure de vinyle/éthane/acétylène, (c) éthylène et HBr, en RP (les symboles correspondent aux résultats expérimentaux, les courbes à ceux de la modélisation). Les carrés noirs pleins correspondent aux résultats expérimentaux obtenus par analyse IRTF, les autres symboles à ceux obtenus en GC.

En RP, Le modèle cinétique prédit bien la formation de l'éthylène, HBr, bromure de vinyle et du 1,3-butadiène. Les fractions molaires d'acétylène et d'éthane sont surestimées tandis que celles de méthane et de vinylacétylène sont sous-estimées.

I.6) Analyse des voies de réactions

Dans les études précédentes sur la décomposition thermique du bromoéthane, Blades *et al.* [286] ont postulé que la décomposition du bromoéthane a lieu par une réaction moléculaire, ce qui a été confirmé par Thomas *et al.* [223]. Cependant, Daniels *et al.* [285] ont détecté dans leur étude de faibles quantités d'hydrogène, d'éthane, de propane et de butane. Ils émettent l'hypothèse dans leurs travaux que la dissociation du bromoéthane en radical éthyle et en atome de brome est possible et proposent trois mécanismes différents dont deux sont des mécanismes radicalaires. Goldberg *et al.* [287] ont aussi montré dans leur étude que la décomposition thermique du bromoéthane ne peut être seulement expliquée par une simple réaction moléculaire.

Dans le cadre de cette étude, plusieurs produits de réaction, dont la formation est difficilement explicable par des réactions moléculaires seules, ont été détectés et quantifiés confirmant que le mécanisme radicalaire joue un rôle non négligeable. La formation du bromure de vinyle, du vinylacétylène et du 1,3-butadiène a été détectée pour la première fois au cours de la pyrolyse du bromoéthane dans les conditions opératoires de l'étude.

Pour analyser les voies de réactions de la pyrolyse du bromoéthane, une analyse de vitesse réalisée grâce à CHEMKIN [258] est présentée sur la Figure 57 (analyse réalisée à 833 K). Le mécanisme de la décomposition du bromoéthane est relativement simple puisque il se décompose selon deux voies majoritaires :

- Par réaction moléculaire donnant l'éthylène et HBr (43,0 %).
- Par réaction de métathèse avec l'atome de brome sur le réactif (51,3 %), formant HBr et le radical issu du bromoéthane (CH_2CH_2Br).

Les autres voies minoritaires de consommation du réactif sont la réaction de métathèse avec Br donnant l'autre radical bromoéthyle (CH_3CHBr) et HBr (1,6 %), la réaction de métathèse avec C_2H_5 donnant CH_2CH_2Br et l'éthane (1,5 %) et la réaction de métathèse avec H donnant le radical éthyle et HBr (2,4 %). La formation du bromure de vinyle (CH_2CHBr) s'explique par la réaction de β-scission de la liaison C-H du radical CH_3CHBr.

Ceci confirme l'importance du mécanisme radicalaire puisque la réaction de métathèse avec l'atome de brome sur le réactif représente la voie de décomposition la plus importante dans les conditions opératoires de cette étude.

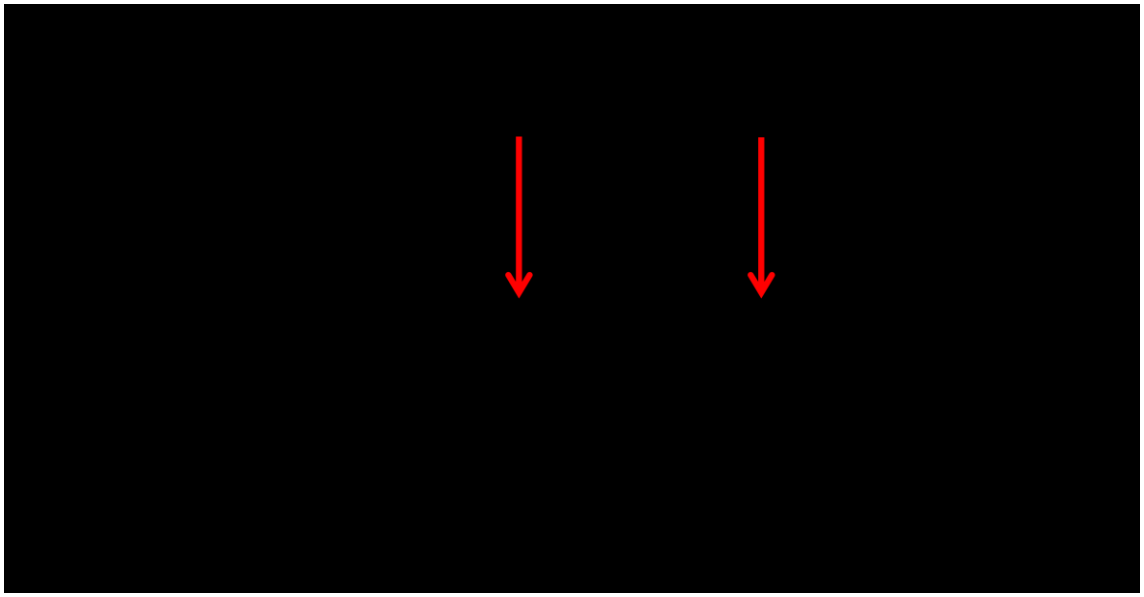


Figure 57 : Analyse de flux, réalisée à partir du modèle développé pour la pyrolyse du bromoéthane, pour la consommation du réactif en RPA (833 K, fraction molaire de bromoéthane en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P=1,07 bar). Les nombres sur les flèches représentent le taux de consommation normalisé par le taux de consommation totale de bromoéthane. Les produits en gras sont les produits majoritaires. Les voies majoritaires de décomposition du réactif sont représentées par des flèches rouges

Pour mieux comprendre les réactions les plus influentes, une analyse de sensibilité à 833 K dans les conditions du diagramme de flux de la Figure 57 est visible sur la Figure 58.

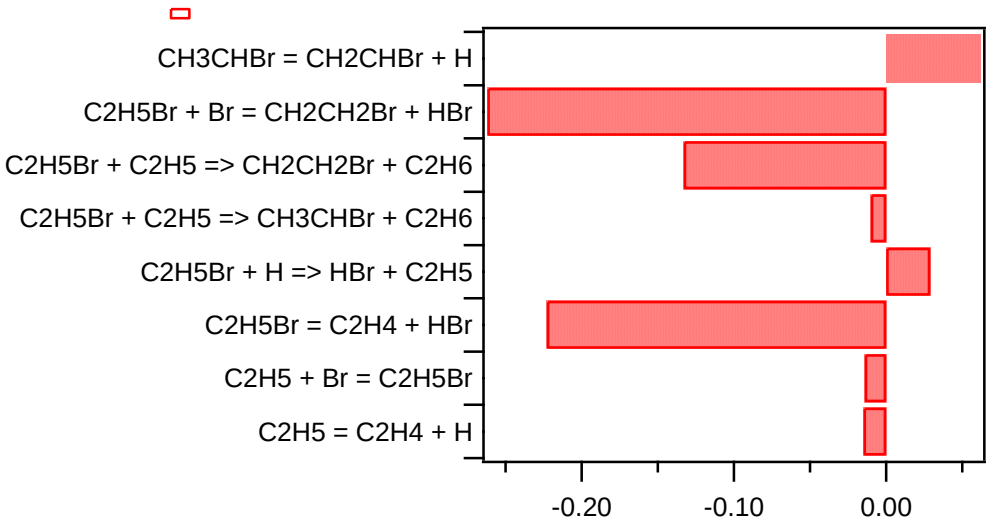


Figure 58 : Analyse de sensibilité pour la fraction molaire du bromoéthane en RPA à 833 K dans les conditions de la Figure 57. Les réactions avec un coefficient négatif ont un effet promoteur sur la réactivité.

les réactions ayant l'effet le plus positif sur la réactivité à 833 K sont :

- La réaction de métathèse avec l'atome de brome sur le réactif donnant le radical bromoéthyle (CH_2CH_2Br)

- La réaction moléculaire donnant les deux produits majoritaires, HBr et l'éthylène
- La réaction de métathèse avec le radical éthyle donnant le radical CH_2CH_2Br et l'éthane

L'analyse de sensibilité et l'analyse de vitesse sont cruciales pour comprendre la chimie de pyrolyse du bromoéthane. En analysant uniquement les produits de réaction, il est facile de se tromper et d'en déduire que le mécanisme est réduit à la réaction moléculaire du bromoéthane en éthylène et HBr. En regardant de plus près les deux analyses cinétiques, on s'aperçoit que la réaction de métathèse de l'atome de brome donne lieu à la formation de HBr et d'éthylène (par β-scission du radical CH_2CH_2Br), les mêmes produits que la réaction moléculaire.

En revanche, la décomposition du radical CH_3CHBr en CH_2CHBr inhibe la réactivité.

I.7) Conclusion

L'étude de la pyrolyse du bromoéthane a été réalisée dans deux réacteurs différents : le RPA et le RT. Les températures d'étude étaient comprises entre 600 et 1000 K dans les deux réacteurs. Le temps de passage était fixé à 2 s avec une fraction molaire en réactif de 0,01. Toutes les expériences ont été réalisées à la pression de 1,07 bar. Les produits suivants ont été identifiés : **éthylène**, **HBr**, méthane, éthane, bromure de vinyle, 1,3-butadiène et le vinylacétylène. HBr a été identifié et dosé uniquement durant l'étude en RT grâce à l'utilisation de la spectroscopie IRTF.

Le bromoéthane est consommé majoritairement par une réaction de métathèse de l'atome de brome sur le réactif et par une réaction moléculaire donnant directement l'éthylène et HBr.

Etant donné le peu de données cinétiques disponibles dans la littérature, le premier modèle cinétique détaillé pour la pyrolyse du bromoéthane a été développé, en se basant sur des calculs théoriques de paramètres cinétiques. Le modèle prédit convenablement la réactivité, la formation des produits majoritaires et celle du 1,3-butadiène dans les deux réacteurs. En revanche, les profils des fractions molaires de bromure de vinyle et de l'éthane sont mieux prédits par le modèle en RT qu'en RPA. Des améliorations sont nécéssaires pour mieux tenir compte de la formation des produits minoritaires tels que le méthane, le vinylacétylène et l'acétylène. L'analyse de flux et l'analyse de sensibilité à 833 K ont permis de démontrer l'importance du mécanisme radicalaire.

II) Etude de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle

Le chloroacétate de méthyle a été choisi comme autre molécule modèle de la macétite (gaz de combat irritant lacrymogène). Les formules semi-développées de ces deux composés sont visibles sur la Figure 59. Il s'agit de deux esters halogénés.

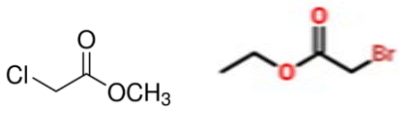


Figure 59 : Formules semi-développées du chloroacétate de méthyle et de la macétite

II.1) Etat de l'art sur la pyrolyse et l'oxydation du chloroacétate de méthyle

La littérature, sauf erreur de notre part, ne contient aucune étude sur la pyrolyse ou l'oxydation du chloroacétate de méthyle. En revanche, on retrouve plusieurs publications sur la décomposition thermique de l'acétate de méthyle [32], [34], [78], [296]–[301]. Les publications les plus récentes sont détaillées ci-dessous.

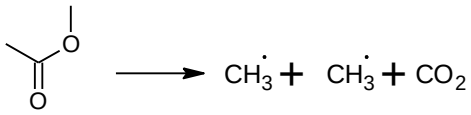
En 2012, Peukert *et al.* [297] ont travaillé sur la décomposition thermique de l'acétate de méthyle en tube à onde de choc entre 1194 et 1371 K à une pression de 0,5 bar. L'étude montre que les deux amorçages majoritaires sont les suivants :

$$CH_3OC(O)CH_3 \rightarrow CH_3 + OC(O)CH_3$$
$$CH_3OC(O)CH_3 \rightarrow CH_3 + CH_3OCO$$

Les auteurs ont également mis en évidence la présence de deux voies de décomposition moléculaire de l'acétate de méthyle menant à la formation des deux mêmes produits qui sont le méthanol et le cétène. Les réactions de métathèses avec H sont également des réactions importantes dans le système.

Yang *et al.* [296] ont étudié en 2015 la chimie de la combustion de l'acétate de méthyle dans un réacteur ouvert à pression atmosphérique et à l'aide d'une flamme plate à basse pression. Les constantes cinétiques des réactions de métathèse sur l'acétate de méthyle par O, H, OH, CH_3 et HO_2 ont été déterminées par des calculs *ab initio*. Un nouveau modèle cinétique pour l'oxydation et la pyrolyse de l'acétate de méthyle a été développé par les auteurs. En réacteur ouvert, les deux voies principales de décomposition sont celles donnant lieu à la formation de CH_3+CH_3+CO_2 et CH_3OH + CH_2CO. Les produits observés sont l'éthane, le formaldéhyde, le méthanol, CO et CO_2. Les expériences en flamme plate suggèrent un chemin unique de décomposition de l'acétate de méthyle pour former des aldéhydes, cétones et plusieurs acides.

En 2016, Ren *et al.* [32] ont étudié la pyrolyse (entre 1401 et 1605 K) et l'oxydation (entre 1423 et 1674 K) de l'acétate de méthyle à haute température en tube à onde de choc à 1,5 bar. Au travers de leur étude, ils ont mis en évidence la réaction unimoléculaire de la décomposition de l'acétate de méthyle la plus importante comme étant :



Les autres amorçages possibles sont la rupture de la liaison C-O menant à la formation des radicaux $CH_3OCO^{\cdot}$ et $CH_3^{\cdot}$ ainsi qu'une voie de décomposition moléculaire formant le méthanol et le cétène. Le mécanisme de Yang *et al.* [296] reproduit bien la formation de la majorité des produits formés au cours de cette dernière étude expérimentale.

II.2) Conditions opératoires

Les conditions opératoires pour l'étude de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle sont données dans le Tableau 15 ci-dessous.

Tableau 15 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle

Etude	Temps de passage (s)	Fraction molaire de réactif	T (K)	P (bar)	Réacteur
1	2	0,01	573-1048	1,07	RT
2	1, 2, 3, 4, 5	0,01	948	1,07	RT

Le chloroacétate de méthyle ainsi que l'ensemble des produits de pyrolyse ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie IRTF.

II.3) Description du mécanisme proposé

Le mécanisme utilisé pour simuler la pyrolyse du chloroacétate de méthyle en RT est basé sur le mécanisme AramcoMech 2.0 développé en 2017 par le Combustion Chemistry Centre (C^3) à l'Université Nationale d'Irlande à Galway, étude financée par Saudi Aramco [281], [302]–[307]. Ce mécanisme caractérise la cinétique et les propriétés thermochimiques de nombreux carburants oxygénés et hydrocarbonés en C_1-C_4 sur une large gamme de conditions expérimentales. Les sous mécanismes suivants ont été ajoutés au mécanisme AramcoMech :

- Les réactions du système H/Cl, tirées des travaux de Pelucchi *et al.* [308].
- Le mécanisme de la pyrolyse et l'oxydation de l'acétate de méthyle [32].

A ce mécanisme global, plusieurs réactions ont été ajoutées pour tenir compte de la décomposition thermique du chloroacétate de méthyle. Ces réactions figurent dans le Tableau 16 ci-dessous.

Tableau 16 : Paramètres cinétiques des réactions ajoutées au mécanisme AramcoMech

Réaction	*A*	*n*	E_a	Footnote	No.
Réactions du chloroacétate de méthyle					
Amorçages unimoléculaires					
$CH_3OCOCH_2Cl = CH_3 + COOCH_2Cl$	$4,6 \times 10^{35}$	-19,6	126000	a	(1)
$CH_3OCOCH_2Cl = Cl + CH_3OCOCH_2$	$1,0 \times 10^{15}$	0,0	738000	b	(2)
$CH_3OCOCH_2Cl = CH_2Cl + CH_3OCO$	$1,9 \times 10^{77}$	-17,8	126064	c	(3)
$CH_3OCOCH_2Cl = COCH_2Cl + CH_3O$	$0,7 \times 10^{16}$	0,0	193645	d	(4)
$CH_3OCOCH_2Cl = CH_3 + CH_2Cl + CO_2$	$2,0 \times 10^{79}$	-18,0	123552	c	(4)
Métathèses avec H					
$CH_3OCOCH_2Cl + H => CH_3OCOCH_2 + HCl$	$5,2 \times 10^{07}$	2,03	8061	e	(9)
$CH_3OCOCH_2 + HCl => CH_3OCOCH_2Cl + H$	$4,8 \times 10^{05}$	2,18	33748	e	(10)
$CH_3OCOCH_2Cl + H => CH_3OCOCHCl + H_2$	$2,0 \times 10^{06}$	2,36	5838	e	(11)
$CH_3OCOCHCl + H_2 => CH_3OCOCH_2Cl + H$	$6,2\times 10^{06}$	1,93	19184	e	(12)
$CH_3OCOCH_2Cl + H => CH_2OCOCH_2Cl + H$	$7,3 \times 10^{02}$	2,60	8563	e	(13)
$CH_2OCOCH_2Cl + H => CH_3OCOCH_2Cl + H$	$7,0 \times 10^{06}$	1,60	13352	e	(14)
Métathèses avec CH_3					
$CH_3OCOCH_2Cl + CH_3 => CH_3OCOCH_2+CH_3Cl$	$4,5 \times 10^{03}$	2,88	12523	e	(15)
$CH_3OCOCH_2+CH_3Cl => CH_3OCOCH_2Cl + CH_3$	$2,0 \times 10^{05}$	2,42	19971	e	(16)
$CH_3OCOCH_2Cl + CH_3 => CH_3OCOCHCl + CH_4$	$7,5 \times 10^{01}$	3,24	5937	e	(17)
$CH_3OCOCHCl + CH_4 => CH_3OCOCH_2Cl + CH_3$	$1,8 \times 10^{03}$	3,12	19477	e	(18)
$CH_3OCOCH_2Cl + CH_3 => CH_2OCOCH_2Cl + CH_4$	$8,0 \times 10^{01}$	3,42	10091	e	(19)
$CH_2OCOCH_2Cl + CH_4 =>CH_3OCOCH_2Cl + CH_3$	6.1×10^{03}	2,73	15077	e	(20)
Métathèses avec Cl					
$CH_3OCOCH_2Cl + Cl = CH_3OCOCH_2 + Cl_2$	$1,2 \times 10^{09}$	1 ,63	25400	f	(21)
$CH_3OCOCH_2Cl + Cl => CH_3OCOCHCl + HCl$	$9,0 \times 10^{03}$	3,04	-3929	e	(22)
$CH_3OCOCHCl + HCl => CH_3OCOCH_2Cl + Cl$	$6,5 \times 10^{03}$	2,51	8474	e	(23)

$CH_3OCOCH_2Cl + Cl => CH_2OCOCH_2Cl + HCl$	$1,1 \times 10^{02}$	3 ,72	-3958	e	(24)
$CH_2OCOCH_2Cl + HCl => CH_3OCOCH_2Cl + Cl$	$2,4 \times 10^{02}$	2,63	-113	e	(25)
Métathèses avec CH_2Cl					
$CH_3OCOCH_2Cl + CH_2Cl => CH_3OCOCH_2+CH_2Cl_2$	$0,4 \times 10^{03}$	2,88	12523	f	(26)
$CH_3OCOCH_2+CH_2Cl_2 => CH_3OCOCH_2Cl + CH_2Cl$	$0,5 \times 10^{05}$	2,42	19971	f	(27)
$CH_3OCOCH_2Cl + CH_2Cl => CH_3OCOCHCl + CH_3Cl$	$1,9 \times 10^{01}$	3,24	5935	f	(28)
$CH_3OCOCHCl + CH_3Cl => CH_3OCOCH_2Cl + CH_2Cl$	$0,3 \times 10^{03}$	3,12	19477	f	(29)
$CH_3OCOCH_2Cl + CH_2Cl => CH_2OCOCH_2Cl + CH_3Cl$	$2,0 \times 10^{03}$	3,42	10091	f	(30)
$CH_2OCOCH_2Cl + CH_3Cl => CH_3OCOCH_2Cl + CH_2Cl$	$1,1 \times 10^{03}$	2,73	15077	f	(31)
β-scission					
$CH_3OCOCHCl = COCHCl + CH_3O$	$5,5 \times 10^{13}$	0,66	49300	g	(32)
$COOCH_2Cl => CH_2Cl + CO_2$	$8,7 \times 10^{17}$	-1,81	13657	h	(33)
$CH_2OCOCH_2Cl => CH_2O + COCH_2Cl$	$5,5 \times 10^{07}$	1 ,57	28908	e	(34)
$CH_2O + COCH_2Cl => CH_2OCOCH_2Cl$	$6,4\times 10^{-02}$	3,65	7304	e	(35)
α-scission					
$COCH_2Cl => CO + CH_2Cl$	$2,3 \times 10^{15}$	-0,33	14186	e	(36)
$CO + CH_2Cl => COCH_2Cl$	$1,5 \times 10^{06}$	1,71	7410	e	(37)
Isomérisations					
$CH_3OCOCHCl => CH_2OCOCH_2Cl$	$4,7\times 10^{06}$	1,84	30594	e	(38)
$CH_2OCOCH_2Cl => CH_3OCOCHCl$	$2,2 \times 10^{07}$	1,27	22037	e	(39)
Terminaisons					
$CH_2Cl + H = CH_3Cl$	$1,0 \times 10^{14}$	0,0	0,0	i	(40)
$CH_2Cl + Cl = CH_2Cl_2$	$1,0 \times 10^{13}$	0,0	0,0	i	(41)
Autres réactions					
$COCHCl + Cl => CO + CHCl_2$	$1,5 \times 10^{14}$	0,0	0,0	j	(42)
$COCHCl + H => CO + CH_2Cl$	$7,8 \times 10^{08}$	1,45	2780	k	(43)

Note Les paramètres cinétiques sont donnés sous la forme suivante $k = A\,T^n \exp(-E_a/RT)$ avec A en $(cm^{-3}.mol^{-1})^{p-1}.s^{-1}$ avec p l'ordre de la réaction, T en K, et E_a en cal/mol.

[a] Paramètres cinétiques estimés par ceux pour la réaction $CH_3OCOCH_3 = CH_3 + CH_3OCO$ [297]
[b] Paramètres cinétiques estimés par ceux pour la réaction $CH_3Cl = CH_3 + Cl$ [309]
[c] Paramètres cinétiques estimés par ceux pour l'amorçage de l'acétate d'éthyle [32]
[d] Paramètres cinétiques estimés par ceux pour l'amorçage sur le undécanoate de méthyle générés par KINGAS [310]
[e] Paramètres cinétiques calculés par des méthodes de calcul quantiques
[f] Paramètres cinétiques estimés par ceux pour les réactions de métathèses avec CH_3
[g] Paramètres cinétiques estimés par ceux pour la réaction $CH_2OCOCH_3 = CH_2CO + CH_3O$ [311]
[h] Paramètres cinétiques estimés par ceux pour la réaction $CH_3OCO = CH_3 + CO_2$ [312]
[i] Paramètres cinétiques estimés par ceux pour les terminaisons générés par KINGAS [310]
[j] Paramètres cinétiques estimés par ceux pour la réaction $COCH_2 + Cl = CO + CH_2Cl$ [313]
[k] Paramètres cinétiques estimés par ceux pour la réaction $COCH_2 + H = CO + CH_3$ [314]

II.4) Conversion du réactif

La pyrolyse du chloroacétate de méthyle a été réalisée dans le Réacteur Tubulaire. La Figure 60 (a) montre l'évolution de la conversion en fonction de la température tandis que la Figure 60 (b) montre l'évolution de la conversion en chloroacétate de méthyle en fonction du temps de passage en sortie du RT.

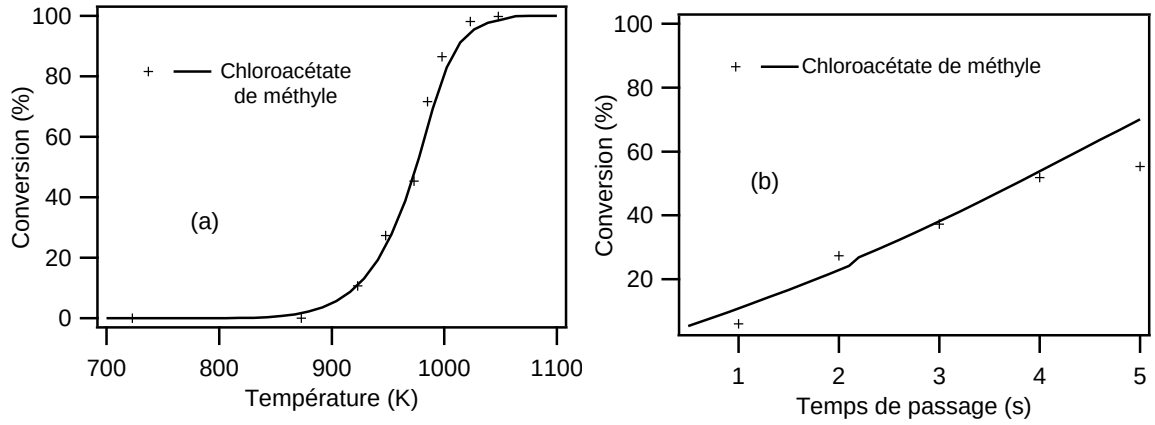


Figure 60 : Evolution de la conversion en chloroacétate de méthyle en fonction de (a) la température en RT (fraction molaire en chloroacétate de méthyle de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar), (b) en fonction du temps de passage en RT (948 K, fraction molaire de chloroacétate de méthyle en entrée de 0,01, P = 1,07 bar). Les symboles représentent les points expérimentaux et les courbes représentent les données calculées à partir du modèle développé.

Le chloroacétate de méthyle se dégrade à partir de 873 K et est complètement détruit à partir de 1048 K. A 948 K, le temps de passage influence grandement la conversion puisqu'une évolution du temps de passage de 1 à 5 secondes fait passer la conversion de 6,1 à 55,3 %.

Le modèle cinétique prédit bien l'évolution de la conversion en fonction de la température en RT ainsi que l'évolution en fonction du temps de passage comme le montre la Figure 60.

II.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité

De nombreux produits ont été observés au cours de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle et l'utilisation de la spectroscopie IRTF a été nécessaire pour doser certains composés tels que HCl, le formaldéhyde, CO et CO_2. La Figure 61 montre un spectre IRTF obtenu au cours de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle et les régions spectrales associées à l'identification des espèces citées ci-dessus.

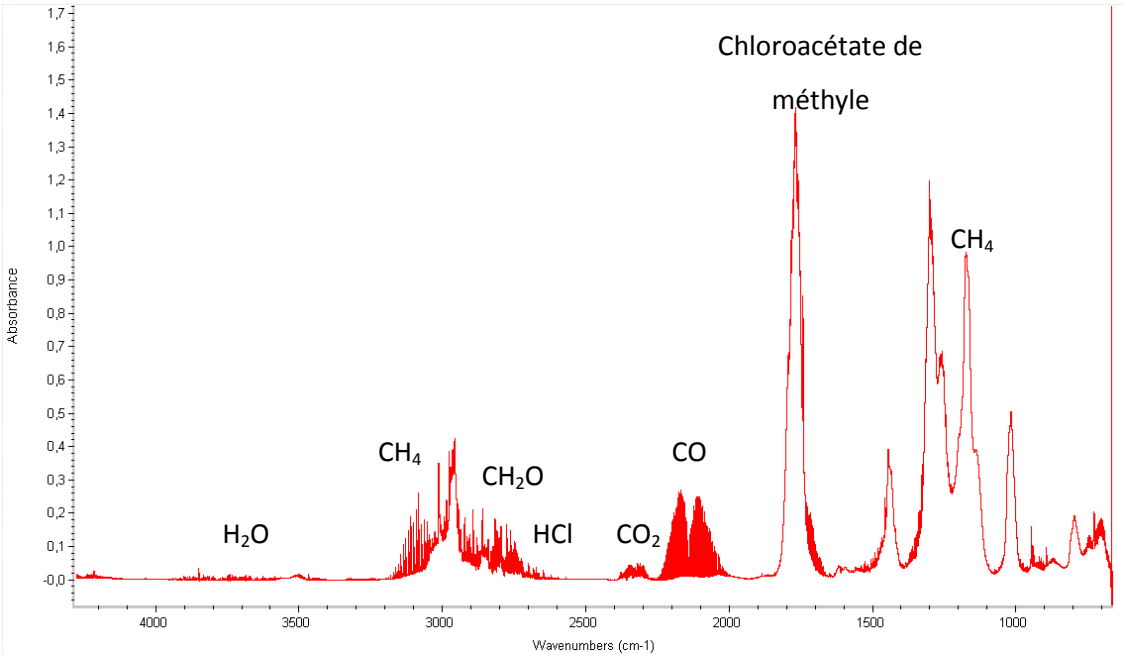


Figure 61 : Spectre IRTF obtenu lors de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle (973 K, fraction molaire de chloroacétate de méthyle en entrée de 0,01, temps de passage de 2 secondes, P = 1,07 bar)

Pour mieux cerner la proportion des produits formés, un diagramme de sélectivité est présenté sur la Figure 62. Les produits majoritaires sont CO, le chlorométhane, le méthane et HCl.

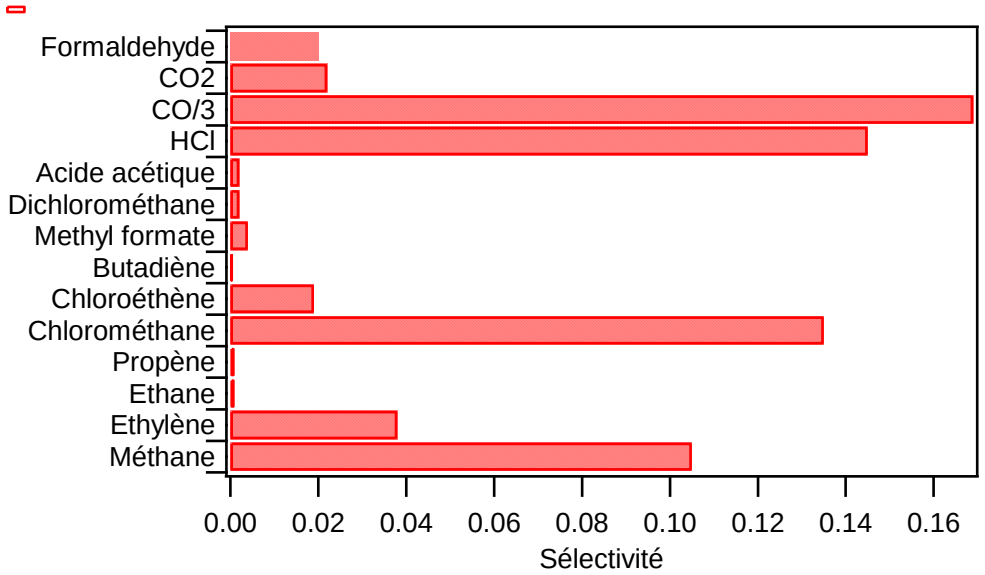


Figure 62 : Diagramme de sélectivité des produits obtenus au cours de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle en RT (998 K, fraction molaire de chloroacétate de méthyle en entrée de 0,01, temps de passage de 2 secondes, P = 1,07 bar). La sélectivité du CO a été divisée par 3 pour ne pas écraser les sélectivités des autres produits.

Les profils de fraction molaire des produits formés au cours de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle accompagnés des résultats des simulations sont visibles sur la Figure 63.

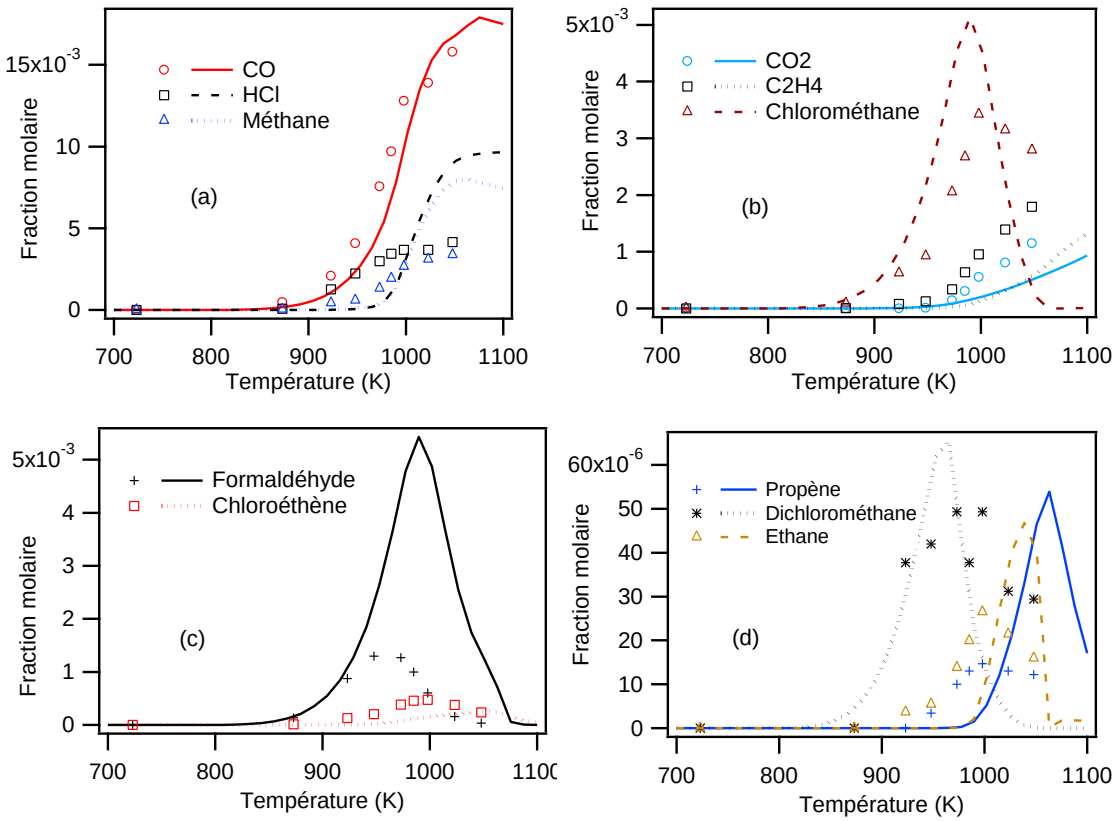


Figure 63 : Evolution avec la température de la fraction molaire en (a) CO/méthane/HCl, (b) CO_2/éthylène/chlorométhane, (c) formaldéhyde/chloroéthène (d) propène/dichlorométhane/éthane en RT (fraction molaire de chloroacétate de méthyle en entrée de 0,01, temps de passage de 2 secondes, P = 1,07 bar). Les symboles correspondent aux résultats expérimentaux, les courbes à ceux de la modélisation.

Des traces de dichloroéthane, de dichloroéthène, d'acétate d'éthyle, de méthanol, d'acétaldéhyde, de 1,3-butadiène, de chlorure d'allyle, de formiate de méthyle et d'eau ont également été identifiées. Les bilans en atomes de carbone, d'oxygène et de chlore sont corrects jusqu'à 973 K comme le montre le Tableau 38 de l'annexe 7. Au-delà, on observe une légère déviation notamment pour le bilan en atomes de chlore à haute température. Il est possible qu'une espèce chlorée se formant à haute température n'ait pas été identifiée.

En Réacteur Tubulaire, le modèle cinétique prédit correctement la formation de CO, du chlorométhane, du dichlorométhane et du CO_2. En revanche, le modèle cinétique surestime grandement la formation du formaldéhyde ainsi que celle du méthane et du propène à partir de 1000 K dans une moindre mesure. Les fractions molaires d'éthylène et du chloroéthène sont sous-estimées. Le modèle ne reproduit pas convenablement l'allure des fractions molaires de HCl et d'éthane en fonction de la température dans les conditions opératoires étudiées. Les déviations du modèle cinétique par rapport aux résultats expérimentaux, notamment pour les produits minoritaires, s'expliquent par le grand nombre de paramètres cinétiques qui ont dû être estimés dans le mécanisme développé pour la pyrolyse du chloroacétate de méthyle.

II.6) Discussion

Une analyse de vitesse a été réalisée sur la Figure 64 à 950 K grâce à OpenSMOKE [257] pour analyser les voies de réactions de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle en RT. Les flux inférieurs à 1 % ne sont pas représentés sur le diagramme.

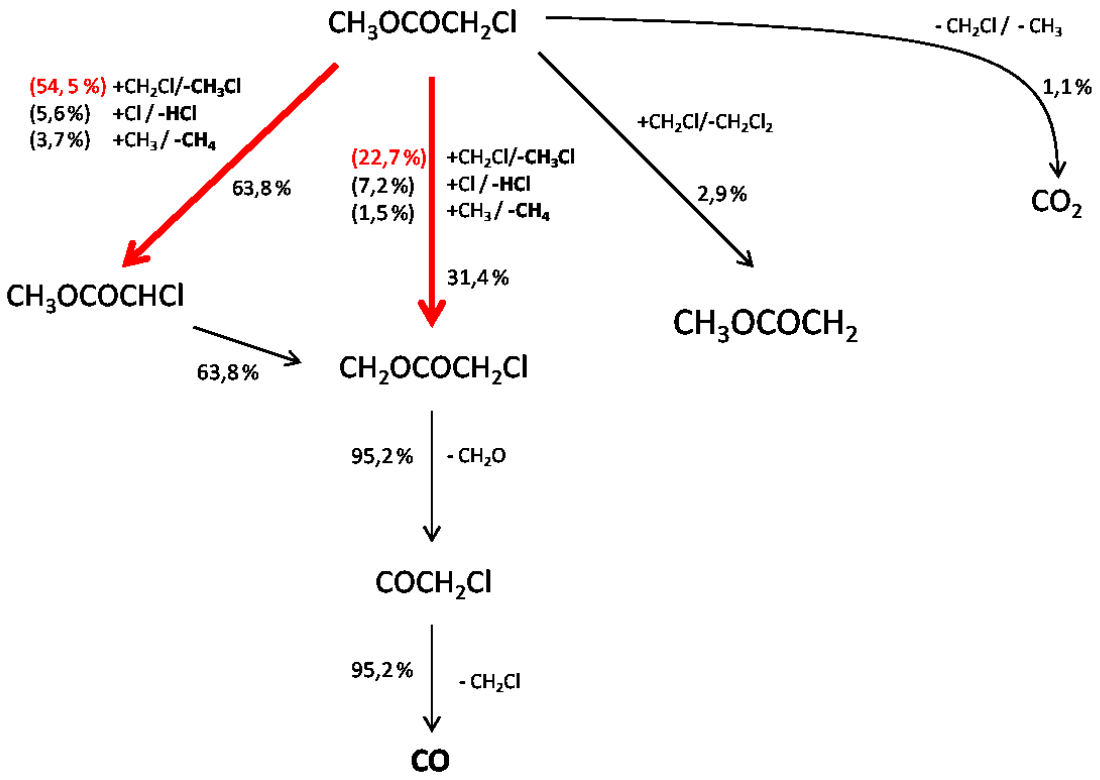


Figure 64 : Analyse de flux du modèle développé pour la pyrolyse du chloroacétate de méthyle pour la consommation du réactif en RT (950 K, fraction molaire de chloroacétate de méthyle en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P=1,07 bar). Les nombres sur les flèches représentent le taux de consommation normalisé par le taux de consommation totale du réactif. Les produits en gras sont les produits majoritaires. Les voies majoritaires de décomposition du réactif sont représentées par des flèches rouges.

La décomposition du chloroacétate de méthyle a lieu majoritairement selon deux voies :

- Par réaction de métathèse des radicaux CH_2Cl, CH_3 et Cl sur le réactif donnant le radical $CH_3OCOCHCl$ et le chlorométhane, le méthane et HCl (63,8 %).
- Egalement par réaction de métathèse de ces radicaux sur le réactif mais en arrachant l'hydrogène en α de l'atome chlore produisant le radical CH_2OCOCH_2Cl et le chlorométhane, le méthane et HCl (31,4 %).

Les réactions de métathèse les plus importantes sont celles du radical CH_2Cl à 950 K (conversion faible) représentant 77,2 % de la décomposition du chloroacétate de méthyle.

Le radical $CH_3OCOCHCl$ se décompose totalement par isomérisation pour donner le radical $CH_2OCOCHCl$ comme le montre la Figure 64. Ce dernier réagit ensuite par une réaction de β-scission pour former le formaldéhyde et le radical $COCH_2Cl$ qui lui-même se décompose par une réaction d'α-scission pour former CO et le radical CH_2Cl.

Les voies minoritaires de décomposition sont la réaction de métathèse par CH_2Cl (2,9 %) sur le réactif arrachant l'atome Cl (formant le dichlorométhane et le radical CH_3OCOCH_2) ainsi que la réaction de décomposition du réactif donnant lieu à la formation du CO_2 et des radicaux CH_2Cl et CH_3 (1,1 %). Non présent sur le diagramme, la formation du dichloroéthane résulte de la réaction de terminaison de deux radicaux CH_2Cl. Celle du chloroéthène résulte de la réaction d'élimination de HCl du dichloroéthane.

A 1000 K (forte conversion), l'analyse de flux pour la consommation du réactif est similaire au niveau des voies de décomposition, excepté que les réactions de métathèse du radical CH_2Cl sont beaucoup moins importantes (4,0 %). Les réactions de métathèse avec CH_3 (33,6 %) et surtout avec l'atome de chlore (59,5 %) deviennent prépondérantes à haute température comme le confirme le diagramme de flux de la Figure 65.

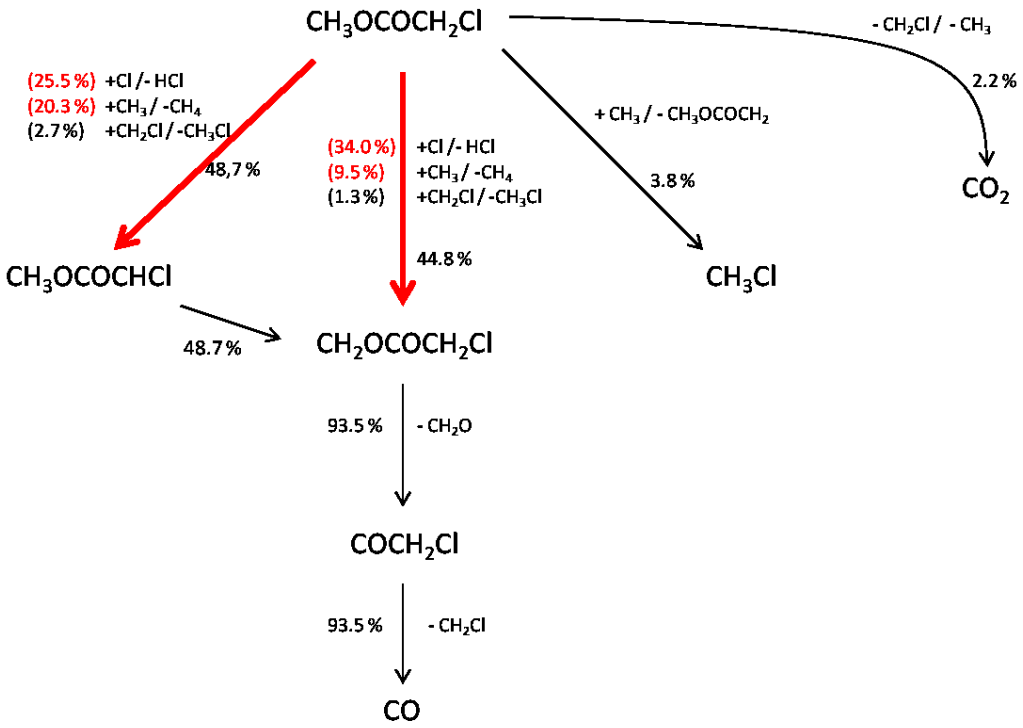


Figure 65 : Analyse de flux du modèle développé pour la pyrolyse du chloroacétate de méthyle pour la consommation du réactif en RT (1000 K, fraction molaire de chloroacétate de méthyle en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P=1,07 bar). Les nombres sur les flèches représentent le taux de consommation normalisé par le taux de consommation totale du réactif. Les produits en gras sont les produits majoritaires. Les voies majoritaires de décomposition du réactif sont représentées par des flèches rouges.

Concernant les produits minoritaires, le propène se forme par la réaction entre le radical méthyle et l'éthylène tandis que le dichlorométhane se forme par une réaction de métathèse de l'atome de chlore sur le réactif par le radical CH_2Cl. L'éthane est produit par la réaction de métathèse du radical éthyle sur le chlorométhane. Le chloroéthène est formé principalement par la réaction d'élimination de HCl du dichloroéthane.

La Figure 66 permet de mettre en évidence les réactions les plus influentes sur la décomposition du chloroacétate de méthyle à 950 K grâce à une analyse de sensibilité.

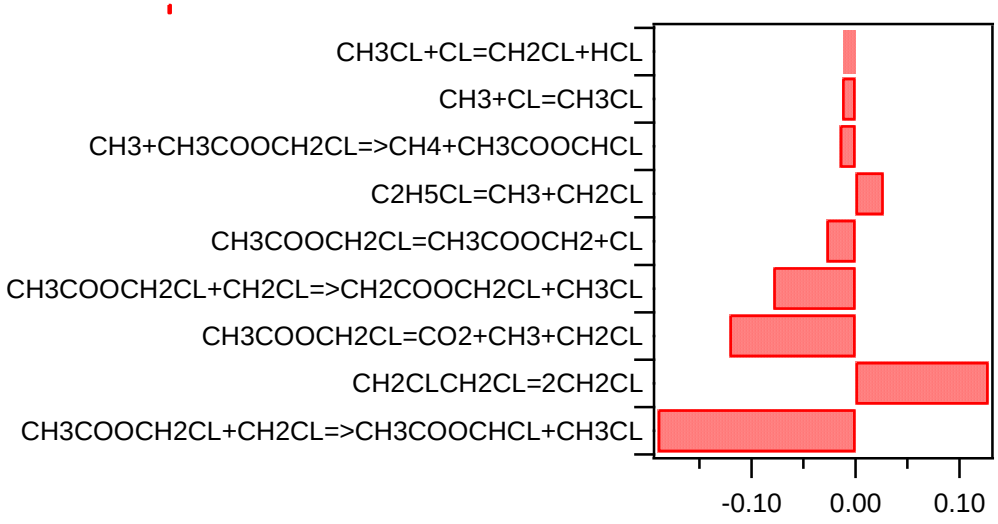


Figure 66 : Analyse de sensibilité pour la fraction molaire de chloroacétate de méthyle en RPA à 950 K dans les conditions de la Figure 63. Les réactions avec un coefficient négatif ont un effet promoteur sur la réactivité.

Ainsi, les réactions qui ont un effet promoteur sur la réactivité sont :

- La réaction de métathèse de CH_2Cl sur le réactif donnant le chlorométhane et le radical $CH_3COOCHCl$
- La réaction de décomposition du réactif en CO_2, radical méthyle et radical CH_2Cl
- L'autre réaction de métathèse de CH_2Cl sur le réactif donnant le chlorométhane et l'autre radical issu du réactif CH_2COOCH_2Cl

On retrouve également la réaction d'amorcage unimoléculaire par rupture de la liaison C-Cl donnant le radical CH_3COOCH_2 et Cl ainsi que la réaction métathèse du radical méthyle sur le réactif.

La réaction de terminaison par recombinaison de deux radicaux CH_2Cl en dichloroéthane est la réaction qui inhibe le plus la réactivité car elle consomme des radicaux libres du milieu réactionnel. La réaction de terminaison des radicaux CH_3 et CH_2Cl, menant au chloroéthane, inhibe également la cinétique de décomposition du chloroacétate de méthyle.

II.7) Conclusion

L'étude de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle a été réalisée en RT. Les températures d'étude étaient comprises entre 573 et 1048 K. Le temps de passage était fixé à 2 s avec une fraction molaire de réactif en entrée du réacteur de 0,01. Toutes les expériences ont été réalisées à la pression de 1,07 bar. Les produits suivants ont été identifiés : **CO, HCl, méthane, CO_2,** C_2H_4, chlorométhane, formaldéhyde, chloroéthène, propène, dichlorométhane et éthane. Des traces de dichloroéthane, d'acétate d'éthyle, de méthanol (ou d'acétaldéhyde), de 1,3-butadiène, de 1-chloropropène, de formiate de méthyle et d'eau ont été identifiées.

De nombreux produits ont été identifiés grâce à l'utilisation de la spectroscopie IRTF. La décomposition du chloroacétate de méthyle a lieu majoritairement par réaction de métathèse des radicaux CH_2Cl, CH_3 et Cl sur le réactif. A basse conversion (950 K), ce sont les réactions de métathèse avec CH_2Cl qui sont prépondérantes, tandis qu'à forte conversion (1000 K) celles avec CH_3 et Cl deviennent majoritaires. La littérature, sauf erreur de notre part, ne contient aucune référence sur la pyrolyse ou l'oxydation du chloroacétate de méthyle en phase gazeuse. Malgré cela, un modèle cinétique détaillé a été développé en se basant sur des calculs théoriques de paramètres cinétiques de la littérature ainsi que des estimations. Le modèle prédit très bien la réactivité ainsi que la formation du CO. La formation du chlorométhane, du dichlorométhane et du CO_2 est prédite convenablement par le modèle. En revanche, les profils de fraction molaire des produits minoritaires ne sont pas correctement prédits. Les écarts sont facilement explicables par le grand nombre de paramètres cinétiques estimés dans le mécanisme développé. Une perspective serait le calcul des paramètres cinétiques manquants. Cela représente un travail conséquent.

Chapitre 5 : pyrolyse de composés azotés : le nitrométhane, le nitrate d'isopropyle et la diéthylamine

I) Etude de la pyrolyse du nitrométhane

L'étude de la décomposition thermique du nitrométhane a pour but de comprendre la chimie de la pyrolyse en présence du groupement nitro $-NO_2$, groupe présent dans la molécule octogène également appelé HMX (puissant explosif). Les formules semi-développées de ces deux composés sont visibles sur la Figure 67 .

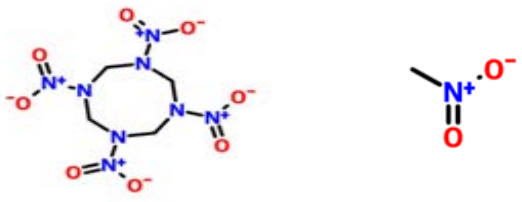


Figure 67 : formule semi développé de l'octogène et du nitrométhane

I.1) Etat de l'art sur la pyrolyse et l'oxydation du nitrométhane

Le nitrométhane (CH_3NO_2) est un liquide à température ambiante habituellement utilisé comme solvant pour les extractions ou en tant que solvant de nettoyage. Il est également utilisé comme intermédiaire de synthèse et dans la fabrication de produits pharmaceutiques, pesticides, fibres et explosifs. On le retrouve aussi en tant que carburant pour les véhicules de course (dragsters) ou en tant que comburant dans les moteurs thermiques de voitures ou avions [315]. L'avantage du nitrométhane en tant que carburant est qu'il nécessite moins d'apport d'oxygène atmosphérique que d'autres hydrocarbures comme l'essence par exemple. Il possède cependant une densité énergétique inférieure à ce dernier (11,3 MJ/Kg contre 43 MJ/Kg). Il peut aussi être utilisé en tant que monergol selon la réaction suivante :

$$4\ CH_3NO_2 \rightarrow 4\ CO + 4\ H_2O + 2\ H_2 + 2\ N_2$$

La pyrolyse ou l'oxydation du nitrométhane a été beaucoup étudiée et dans des conditions très variées. Cependant, aucune étude n'a été recensée sur la pyrolyse du nitrométhane en RPA. Le Tableau 17 ci-dessous récapitule l'ensemble de ces études expérimentales.

Tableau 17 : Récapitulatif des études réalisées sur la réaction en phase gazeuse du nitrométhane

Dispositif	Température (K)	Pression (bar)	Référence
Réacteur fermé	663, 673, 683 et 693	0,26	Taylor et Vesselovsky [316]
Réacteur fermé	653 - 703	0,26 – 0,53	Cotrell *et al.* [317]
Réacteur fermé	578 - 713	> 0,20	Crawforth *et al.* [318]
Réacteur fermé	700 - 740	0,10	Tricot *et al.* [319]
Tube à onde de choc	900 - 1500	/	Glänzer et Troe [320]
Tube à onde de choc	1000 - 1600	1 - 10	Guirguis *et al.* [321]
Tube à onde de choc	1000 -1400	0,5 – 6,0	Glarborg *et al* [322]
Réacteur ouvert	673 - 753	1	Hillenbrand *et al.* [323]
Flamme prémélangée	600 - 1865	0,04	Tian *et al.* [324]
Flamme prémélangée	1200 - 1800	0,04	Zhang *et al.* [325]

Les premiers travaux concernant la pyrolyse du nitrométhane datent de 1934 [316] par Taylor et Vesselovsky et par Hirschaff et Norrish [326] en 1936. Ils mettent en évidence un mécanisme complexe dont la première étape pourrait être la réaction suivante :

$$CH_3NO_2 \longrightarrow CH_3NO + O$$

Beaucoup plus tard, d'autres voies d'amorçage plausibles pour la pyrolyse du nitrométhane furent déduites par Cotrell *et al.* [317] telle que la rupture de la liaison C-N au sein de la molécule, avec une constante de vitesse donnée par la relation $k = 10^{14.6}\, e^{(-53,60/RT)}\, s^{-1}$ (avec Ea en kcal/mol). L'énergie de dissociation de cette liaison est estimée à 53 kcal/mol [22]. Les produits majoritaires identifiés étaient NO, le méthane, CO et l'eau. Le CO_2, l'éthane, l'éthylène et N_2O ont également été identifiés mais en quantité moindre. La seule étude sur la décomposition du nitrométhane en réacteur ouvert a été réalisée par Hillenbrand *et al.* [323] en 1953 avec N_2 comme gaz diluant.

En 1968, Crawforth *et al.* [318] ont étudié la pyrolyse du nitrométhane dans un réacteur fermé. Ils affirment que l'ordre de la réaction dépend de la pression au-dessous de 0,20 bar. Au-dessus de 0,20 bar, ils ont déterminé la valeur de la constante de vitesse comme étant $k = 10^{14.1}\, e^{(-55,20/RT)} s^{-1}$.

Les principaux produits identifiés sont le méthane, CO, N_2, NO, HCN et l'eau. Certaines réactions avec le radical méthyle ont été considérées pour expliquer la formation des produits observés, comme le méthane :

$$CH_3+CH_3NO_2 \longrightarrow CH_4 + CH_2NO_2$$

$$CH_3+NO_2 \longrightarrow CH_3NO_2$$

$$CH_3+NO_2 \longrightarrow CH_3O + NO$$

$$CH_3+NO \longrightarrow CH_3NO$$

Les premières mesures pour la vitesse de décomposition du nitrométhane en tube à onde de choc ont été réalisées par Glänzer et Troe [320]. Dans cette étude, il a été établi que la réaction d'amorçage la plus plausible pour la décomposition du nitrométhane est la rupture C-N. Les auteurs ont postulé que cette réaction avait lieu dans la zone de fall-off et ont par conséquent déterminé des valeurs pour k_0 et k_{inf} : k_0 = [Ar]* $10^{17,1}\ e^{(-42/RT)} s^{-1}$ et k_{inf}=$10^{16,25}\ e^{(-58,5/RT)}\ s^{-1}$. En 1981, Tricot *et al.* [319] ont tenté une première approche pour construire un modèle cinétique détaillé pour la décomposition du nitrométhane comportant 121 réactions. Leurs travaux ont été réalisés à basse température (entre 700 et 740 K) dans un réacteur statique en présence d'oxygène et à très basse pression (0,01 bar). Par chromatographie en phase gazeuse, ils ont identifié les produits comme étant H_2, H_2O, CH_4, C_2H_6, CH_3OH, CO, CO_2, CH_2O, HCN, N_2 et NO. Plus tard en 1985, Guirguis *et al.* [321] ont également proposé un mécanisme cinétique détaillé pour décrire la décomposition à haute température du nitrométhane à l'aide des expériences en tube à onde de choc. En plus des espèces citées ci-dessous, l'acétylène et l'éthylène ont été identifiées dans le cadre de cette étude.

Depuis 1985, le nitrométhane a été beaucoup étudié notamment pour améliorer les modèles cinétiques détaillés de décomposition thermique de cette molécule. Des études en tube à onde de choc [35], [322], [327] ont été réalisées ainsi que des études en flammes prémélangées [324], [325]. Glarborg *et al.* [322] confirment dans leur étude de pyrolyse du nitrométhane en tube à onde de choc que la réaction clé de décomposition à haute température (1000 – 1400 K) est la rupture de la liaison C-N avec une constante de vitesse $k = 1.8 * 10^{16}\ e^{(-58,50/RT)} s^{-1}$:

$$CH_3NO_2\ (+M) = CH_3 + NO_2\ (+M)$$

Les auteurs évoquent également d'autres réactions possibles telles que la réaction de l'isomérisation du nitrométhane en nitrite de méthyle (CH_3ONO) et des réactions entre le pool de radicaux disponibles (H, CH_3, OH...) et le réactif. Des études théoriques [328], [329] ont indiqué une barrière d'énergie élevée pour cette réaction d'isomérisation, la rendant potentiellement négligeable dans des conditions de basse température. Tian *et al.* [324] ont également développé un mécanisme

détaillé de l'oxydation du nitrométhane comportant 314 réactions et 69 espèces validé avec leurs résultats en flamme pré-mélangée de nitrométhane/O_2/Ar à basse pression (0,04 bar) pour une seule richesse de 1,39. Des intermédiaires tels que HONO, HNO, HCO ont été identifiés et quantifiés par MB-MS (spectromètre de masse à jet moléculaire). Zhang *et al.* [325] ont ensuite étendu ces résultats expérimentaux en flammes pré-mélangées de nitrométhane/O_2/Ar à basse pression (0,4 bar) pour trois richesses différentes. Un nouveau modèle cinétique a ainsi été développé contenant 88 espèces et 701 réactions.

Dans le cadre de cette thèse, la pyrolyse du nitrométhane a été réalisée en RPA et en RT dans les conditions décrites ci-après.

I.2) Conditions opératoires

Les conditions opératoires pour l'étude de la pyrolyse du nitrométhane sont visibles dans le Tableau 18 ci-dessous.

Tableau 18 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la pyrolyse du nitrométhane

Etude	Temps de passage (s)	Fraction molaire de réactif	T (K)	P (bar)	Réacteur
1	2	0,01	500-1100	1,07	RPA
2	2	0,01	500-1100	1,07	RT
2	1, 2, 3, 4, 5	0,01	775	1,07	RPA

L'influence de trois paramètres a été étudiée lors de nos travaux :

- la température (étude 1),
- le type de réacteur (études 1 et 2),
- le temps de passage (étude 3).

Le nitrométhane ainsi que l'ensemble des produits de pyrolyse ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse durant l'étude en RPA. L'étude en RT a bénéficié de l'apport de la spectroscopie IRTF pour doser certains composés non identifiables par GC.

I.3) Description du mécanisme proposé

Le mécanisme utilisé pour simuler la pyrolyse du nitrométhane en RPA et en RT est le même que celui qui a été utilisé pour simuler la pyrolyse du nitrate d'isopropyle. La description de ce mécanisme figure dans la partie II) de ce chapitre.

I.4) Conversion du réactif

Comme évoqué précédemment, la pyrolyse du nitrométhane a été réalisée dans deux types de réacteurs, le Réacteur Parfaitement Agité (RPA) et le Réacteur Tubulaire (RT)

La Figure 68 montre l'évolution de la conversion du réactif en fonction de la température dans les deux réacteurs, ainsi que l'influence du temps de passage à 775 K sur la conversion du nitrométhane en RPA.

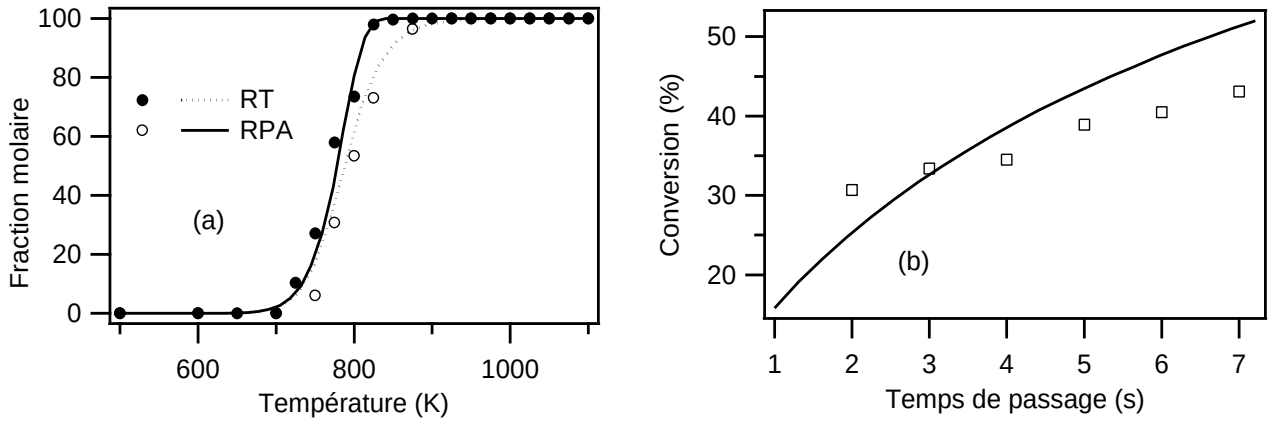


Figure 68 : Evolution de la conversion en nitrométhane en fonction de (a) la température en RPA et en RT (fraction molaire de nitrométhane en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar), (b) en fonction du temps de passage en RPA (775 K, fraction molaire de nitrométhane en entrée de 0,01, P = 1,07 bar). Les symboles représentent les points expérimentaux et les courbes représentent les données calculées avec le modèle développé.

Le nitrométhane se dégrade à partir de 700 K et est complètement détruit à partir de 925 K, quelles que soient les conditions opératoires du Tableau 18 utilisées (hors étude du temps de passage). A 775 K et en RPA, une évolution du temps de passage de 2 à 7 secondes provoque une augmentation de la conversion en nitrométhane de 30,7 à 43,1 %.

Dans les mêmes conditions opératoires, on observe une nouvelle fois une meilleure conversion du nitrométhane en RT qu'en RPA. Ce résultat avait déjà été observé au cours de l'étude de la pyrolyse du bromoéthane.

Le modèle cinétique utilisé prédit correctement l'évolution de la conversion en fonction de la température quel que soit le réacteur utilisé. En revanche, l'évolution de la conversion en

nitrométhane en fonction du temps de passage à 775 K est légèrement surestimée par le modèle cinétique à partir d'un temps de passage de 3 secondes.

I.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité

Rappelons ici que la plupart des produits majoritaires qui se sont formés au cours de la pyrolyse du nitrométhane n'ont pas été observés en RPA mais l'ont été en RT grâce à l'utilisation de la spectroscopie IRTF.

La Figure 69 ci-dessous montre un spectre IRTF obtenu au cours de la pyrolyse en RT à 950 K.

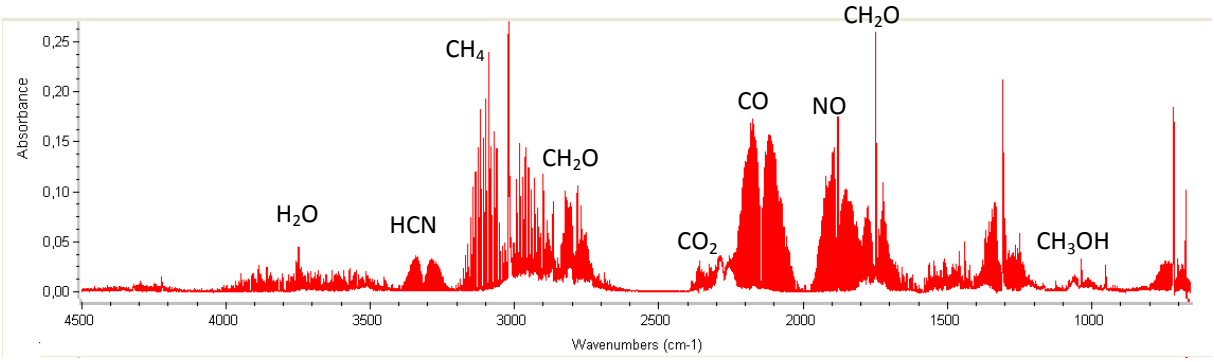


Figure 69 : Spectre IRTF obtenu au cours de la pyrolyse du nitrométhane en RT (950 K, fraction molaire de nitrométhane en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar).

De nombreux produits présents sur ce spectre (H_2O, CH_2O, CO, NO, CO_2) ne sont pas dosables par les GC utilisés dans notre dispositif expérimental et ont par conséquent été identifiés et dosés par spectroscopie IRTF.

La Figure 70 présente la sélectivité à 875 K des produits de la pyrolyse du nitrométhane en RT. Elle montre que les produits majoritaires sont NO, CO, l'eau et le méthane.

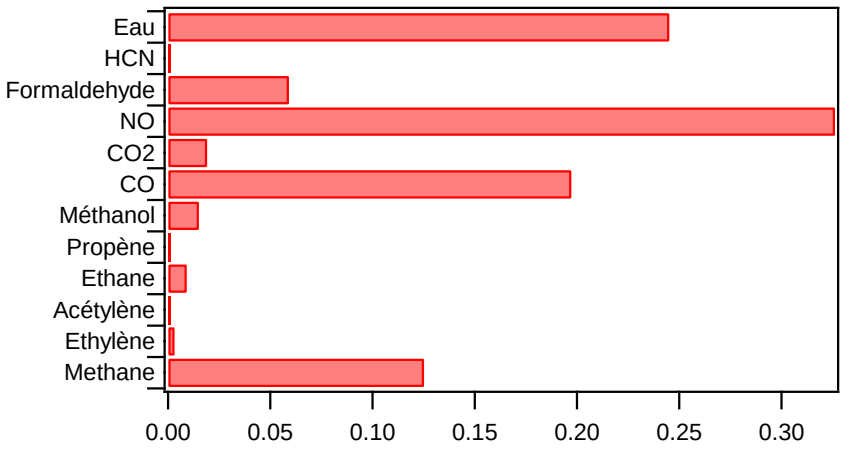


Figure 70 : Diagramme de sélectivité des produits obtenus au cours de la pyrolyse du nitrométhane en RT (875 K, fraction molaire de nitrométhane en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar).

Les profils de fraction molaire des produits obtenus expérimentalement ainsi que le résultat des simulations réalisées sont visibles sur la Figure 71 ci-dessous.

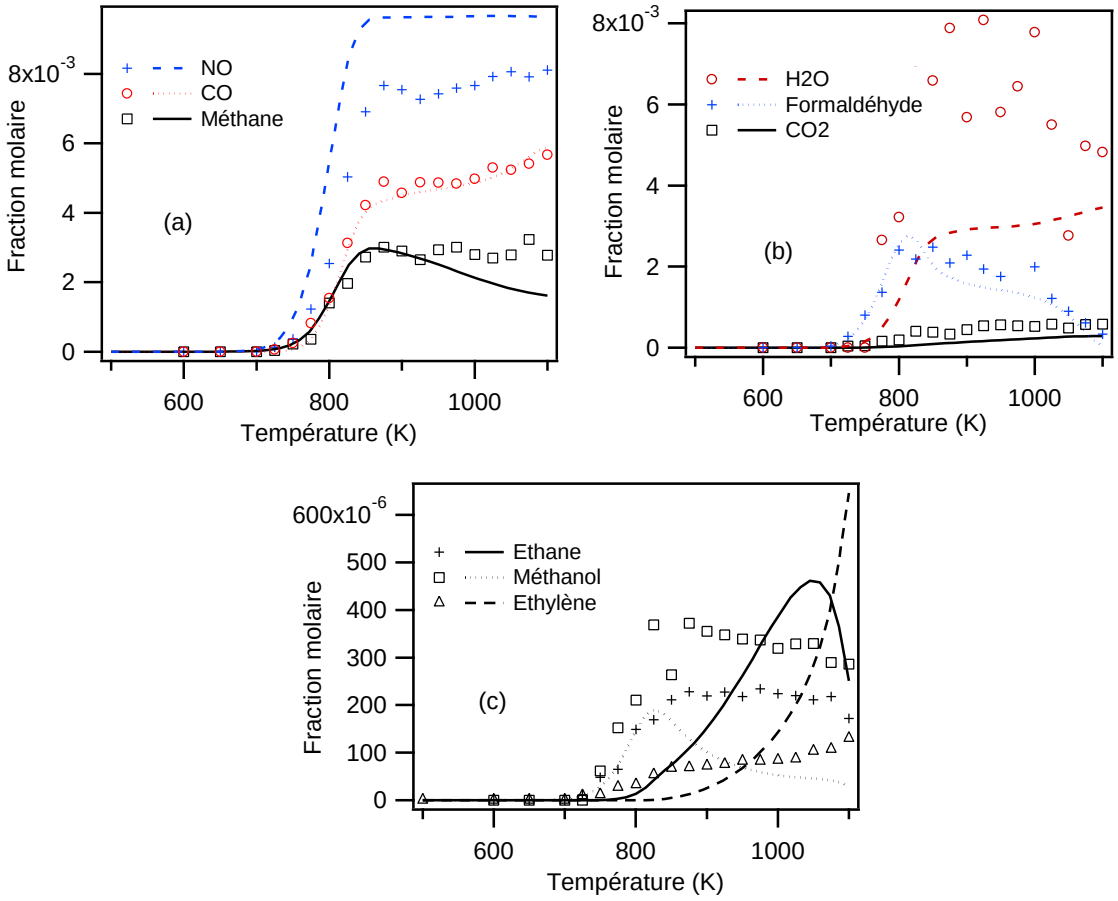


Figure 71 : Evolution avec la température de la fraction molaire en (a) CO/méthane/NO, (b) CO_2/formaldéhyde/H_2O, (c) éthane/Propène/méthanol en RT (fraction molaire de nitrométhane en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar). Les symboles correspondent aux résultats expérimentaux, les courbes à ceux de la modélisation.

En RT, Le modèle cinétique prédit correctement la formation de CO, de NO, du méthane, du CO_2 et du formaldéhyde. En revanche, La formation d'eau est légèrement sous-estimée même s'il faut garder à l'esprit que l'eau est une espèce difficile à doser puisqu'elle peut s'adsorber facilement dans notre dispositif expérimental. De plus, le modèle ne prédit pas correctement la formation des produits minoritaires que sont l'éthane, le propène, l'éthylène et le méthanol.

NO_2 a été identifié en faible quantité mais n'a pas pu être quantifié par spectroscopie IRTF pour cause d'interférences avec d'autres espèces formées en quantité importante.

I.6) Discussion

Pour analyser les voies de réactions de la pyrolyse du nitrométhane, une analyse de vitesse réalisée grâce à OpenSMOKE [257] est présentée sur la Figure 72.

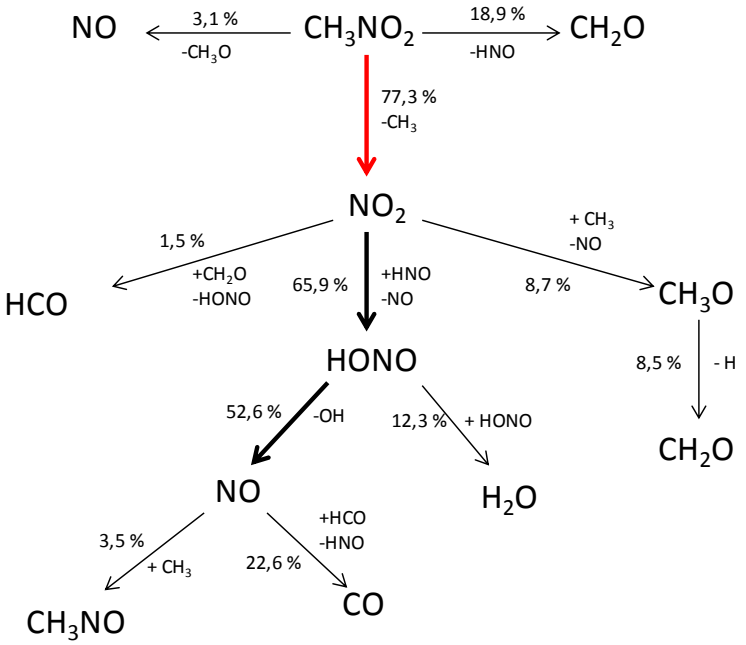


Figure 72 : Analyse de flux simplifié réalisée à partir du modèle développé pour la pyrolyse du nitrométhane pour la consommation du réactif en RT (850 K, fraction molaire de nitrométhane en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P=1,07 bar). Les nombres sur les flèches représentent le taux de consommation normalisé par le taux de consommation totale de nitrométhane. La voie majoritaire de décomposition du réactif est représentée par une flèche rouge.

A 850 K, la décomposition pyrolytique du nitrométhane a lieu selon une voie principale : la rupture de la liaison C-N donnant le radical CH_3 et NO_2 (77,3 %).

Les autres voies minoritaires de consommation du réactif sont :

- La décomposition du nitrométhane en formaldéhyde et HNO (18,9 %).
- La décomposition du nitrométhane en NO et le radical CH_3O (3,1 %).

La formation de CO provient majoritairement de la réaction de métathèse de NO sur le radical HCO. Le méthane est formé par plusieurs réactions dont la réaction de métathèse du radical méthyle sur le réactif ainsi que la réaction de dismutation entre le radical méthyle et le radical HNO. La formation d'eau provient majoritairement de la réaction de l'acide nitreux HONO avec lui-même pour former également NO et NO_2. La formation de NO tient lieu majoritairement à deux chemins réactionnels : la décomposition de HONO en OH et NO ainsi que la réaction du radical méthyle avec NO_2 formant le radical CH_3O. Ce dernier se décompose ensuite pour former le formaldéhyde. La formation de CO_2,

non visible sur l'analyse de flux, se fait majoritairement par réaction entre le radical HCO et NO_2 donnant CO_2, NO et un atome d'hydrogène.

Concernant la formation des produits minoritaires, l'éthane se forme par la réaction de terminaison entre deux radicaux méthyles, l'éthylène par rupture de la liaison C-H du radical C_2H_5 et le méthanol par la réaction de métathèse du radical CH_3O sur le formaldéhyde.

La Figure 73 met en avant les réactions les plus sensibles pour la décomposition du réactif à 850 K en RP.

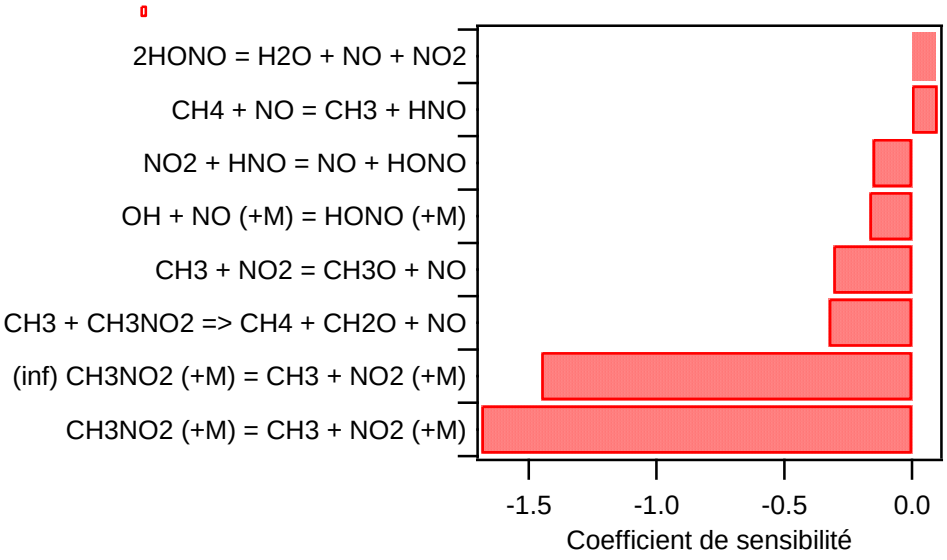


Figure 73 : Analyse de sensibilité pour la fraction molaire du nitrométhane en RT (850 K, fraction molaire de nitrométhane en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P=1,07 bar). Les réactions avec un coefficient négatif ont un effet promoteur sur la réactivité.

Il est clair que la réaction qui a l'effet le plus positif à 850 K sur la réactivité est la rupture de la liaison C-N. Notons aussi que la réaction de métathèse du radical méthyle sur le nitrométhane et la réaction entre le radical méthyle et NO_2 ont un effet promoteur sur la réactivité. En revanche, les réactions consommatrices de radicaux telles que la réaction entre deux acides nitreux HONO et la réaction entre le radical méthyle et le radical HNO inhibent la réactivité puisqu'elles mènent à la formation de produits stables en consommant des espèces réactives.

I.7) Conclusion

L'étude de la pyrolyse du nitrométhane a été réalisée dans deux réacteurs différents : le RPA et le RT. Les températures d'étude étaient comprises entre 500 et 1100 K dans les deux réacteurs. Le temps de passage est fixé à 2 s avec une fraction molaire en réactif de 0,01. Toutes les expériences ont été réalisées à la pression de 1,07 bar. Les produits suivants ont été identifiés : **NO**, **CO**, **méthane**, CO_2, formaldéhyde, H_2O, ethane, propène et le méthanol. Le nitrométhane est complétement détruit à

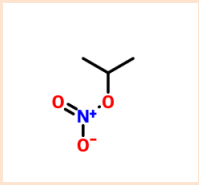
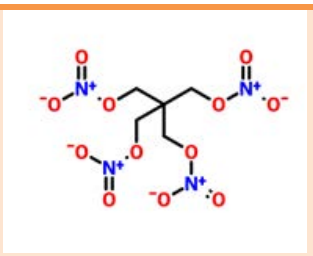
partir de 925 K, peu importe le réacteur utilisé. Le nitrométhane se décompose majoritairement par rupture de la liaison C-N.

Il existe un grand nombre de données cinétiques disponibles dans la littérature concernant la pyrolyse du nitrométhane. Le modèle utilisé prédit convenablement la réactivité et la formation des produits majoritaires. En revanche, la formation des produits minoritaires tels que le méthanol, l'éthane et le propène n'est pas bien prédit par le modèle cinétique. Des améliorations sont nécessaires pour mieux tenir compte de la formation de ces produits minoritaires.

II) Etude de la pyrolyse du nitrate d'isopropyle

L'étude du nitrate d'isopropyle a pour but de comprendre la chimie des composés ayant une fonction -O-NO_2 (nitrate) comme c'est le cas pour le tétranitrate de pentaérythritol (également appelé penthrite), l'un des plus puissants explosifs connus principalement utilisé dans les cordeaux détonants pour les mines ou les carrières. Il est plus sensible aux chocs ou à la friction que le TNT. Les formules semi-développées du nitrate d'isopropyle et de la penthrite sont données dans le Tableau 19 ci-dessous :

Tableau 19 : formules semi-développées du nitrate d'isopropyle et de la penthrite

Formule semi développée du modèle	Nom chimique du modèle	Polluant associé	Formule semi développée du polluant
	Nitrate d'isopropyle (IPN)	Tétranitrate de pentaérythritol	

II.1) Etat de l'art sur la pyrolyse ou l'oxydation du nitrate d'isopropyle

Les propergols sont des produits de propulsion, constitués d'un mélange de comburant et de combustible. Parmi les propergols, les monergols ont la propriété de se suffire à eux-mêmes pour assurer la propulsion comme par exemple dans les moteurs-fusées. Les monergols les plus utilisés actuellement sont l'hydrazine et ses dérivés, mais ils sont cependant toxiques et de nature cancérigène. Des alternatives sont possibles comme les nitrates d'alkyles et parmi eux le nitrate d'isopropyle (IPN). Ce composé combine un grand nombre de propriétés lui permettant d'être un candidat potentiel pour de nombreuses applications. Une faible énergie d'activation de décomposition et la présence d'oxygène dans la molécule rendent capable son auto-inflammation, même en l'absence d'oxydant. L'IPN est également un carburant prometteur de par le faible apport en oxygène nécessaire pour sa combustion et sa densité assez haute. De plus, ce composé n'est pas classé en tant qu'explosif.

On retrouve dans la littérature diverses publications sur l'étude cinétique et la combustion du nitrate d'isopropyle. En effet, il a été nécessaire d'obtenir des informations sur la combustion de cette

molécule sur une large gamme de températures et de pressions pour savoir s'il représente un candidat prometteur en tant qu'additif et carburant à la fois.

La première étude sur la décomposition thermique du nitrate d'isopropyle a été réalisée par Powling *et al.* [330] en 1957. Les auteurs ont étudié une flamme (entre 373 et 793 K) d'IPN à pression atmosphérique et ont identifié certains produits de combustion. Les produits identifiés sont l'acétaldéhyde, le NO, le nitrométhane, le méthanol, le formaldéhyde, le CO et le méthane par ordre décroissant de concentration à 533 K.

En 1975, Griffiths *et al.* [331] ont étudié la décomposition thermique de l'IPN dans un réacteur fermé entre 423 et 473 K et une pression de 0,45 bar. Les expériences ont été menées pour des temps de séjour compris entre 0 et 15 min. Le taux de conversion maximum atteint est de 90 % à 446 K et un temps de séjour de 15 min. La réaction est décrite comme étant d'ordre 1 et l'addition de NO n'influence pas la cinétique de décomposition du réactif. L'amorçage est décrit comme étant vraisemblablement la rupture de la liaison O-NO_2 au sein de la molécule donnant lieu à la formation du radical isopropoxy ($C_3H_7O^{\cdot}$) et NO_2. Ce radical isopropoxy se décompose ensuite en radical méthyle et en acétaldéhyde. Les principaux produits identifiés sont le nitrate de méthyle, le nitrite de méthyle, le nitrométhane, l'acétaldéhyde, l'acétone, NO, NO_2 et CO_2.

Un an plus tard, Griffiths *et al.* [332] ont de nouveau étudié la décomposition thermique de l'IPN mais à plus haute température (1300 - 1500 K) et pression (14 bar) dans un réacteur fermé et un réacteur tubulaire. Les produits identifiés sont H_2, N_2, CO, CO_2, CH_4, NO et H_2O. Le temps de passage va de quelques millisecondes (réacteur tubulaire) à plusieurs minutes (réacteur fermé).

En 1980, la décomposition de l'IPN dans un gaz inerte ou dans un mélange contenant de l'oxygène en machine à compression rapide a été étudiée par Beeley *et al.* [333], [334]. La pression initiale est fixée à 0,5 bar pour ensuite varier au cours de la réaction entre 7 et 16 bar. Les auteurs ont montré que sous l'effet de la compression, l'IPN liquide s'enflamme spontanément uniquement en présence d'oxygène en excès. De leurs études, ils suggèrent trois principes pour éviter l'auto-inflammation de l'IPN :

- Stockage dans un endroit sans volume libre
- Diluer l'IPN dans un composé volatile
- Remplir l'endroit de stockage d'un gaz neutre pour éviter la présence d'air

Jullien *et al.* [335] ont étudié en 1983 la décomposition thermique en phase gazeuse homogène de l'IPN dans un tube à onde de choc. La première étape est décrite comme étant la rupture de la liaison

O-NO_2 comme déjà évoqué par d'autres auteurs ci-dessus. L'expression de la constante de vitesse pour la décomposition du nitrate d'isopropyle obéit à la relation : $k = 8{,}5 * 10^{16,5} e^{-40,39/RT}\ s^{-1}$.

En 1989, Hansson *et al.* [336] ont étudié la pyrolyse de l'IPN en présence de NO dans un réacteur tubulaire équipé d'un spectromètre de masse avec échantillonnage par jet moléculaire pour des pressions comprises entre 0,2 et 0,3 bar. L'étude est réalisée avec un temps de séjour de 30 ms et une température ne dépassant pas 700 K. Les produits observés sont le nitrite d'isopropyle, l'acétaldéhyde, le nitrite de méthyle, le nitrométhane, NO, NO_2, l'acétone, l'alcool isopropylique, l'eau et probablement HCN. Le nitrosométhane a été identifié dans cette étude à 453 K. L'addition de NO inhibe la réactivité notamment en bloquant la dissociation du radical isopropoxy primaire.

Zaslonko *et al.* [337] ont ensuite étudié la décomposition de l'IPN entre 700 et 1200 K à 1 bar en tube à onde de choc et ont également conclu que la décomposition avait lieu par rupture de la liaison -O-NO_2. Un mécanisme détaillé pour la décomposition à haute température de plusieurs nitrates (nitrate de méthyle, éthyle et isopropyle) a été développé par les auteurs.

Toland *et al.* [338] ont étudié en 2002 l'auto-inflammation de plusieurs nitrates d'alkyles avec O_2/Ar dont le nitrate d'isopropyle dans un tube à onde de choc entre 710 et 1660 K à 3,5 bar. L'IPN se décompose comme tous les nitrates d'alkyles pour former le radical alkoxy correspondant (isopropoxy dans le cas de l'IPN) par rupture de la liaison O-NO_2. Le délai d'auto-inflammation est influencé par la présence ou non d'oxygène.

Plus récemment en 2015, Borisov *et al.* [339] ont mesuré les délais d'auto-inflammation pour des mélanges d'IPN dans l'air et l'argon dans un réacteur fermé à injection rapide à 1 bar et dans un tube à onde de choc entre 2 et 3 bars. Le délai d'auto-inflammation, dans l'argon, est uniquement déterminé par la décomposition unimoléculaire de l'IPN entre 500 et 730 K. Dans l'air, le délai d'auto-inflammation est contrôlé par des réactions secondaires d'oxydation des hydrocarbures produits au cours de la réaction de l'IPN.

En 2016, Morin *et al.* [340] ont étudié la cinétique et les produits de la décomposition thermique de l'IPN dans un réacteur tubulaire entre 473 et 658 K entre 1 et 16 mbar. La constante de vitesse de la décomposition de l'IPN a été mesurée en fonction de la pression, donnant les expressions suivantes pour les constantes de vitesse à haute et basse pression : $k_0 = 6{,}6 \times 10^{18,0} e^{-30,18/RT} s^{-1}$ et $k_\infty = 1{,}0 \times 10^{16,0} e^{-39,44/RT}\ s^{-1}$. L'étude confirme l'amorçage unimoléculaire de l'IPN via la rupture de la liaison -O-NO_2. L'énergie de cette liaison a été déterminée par les auteurs comme étant égale à 38,2 kcal/mol.

Le Tableau 20 ci-dessous récapitule l'ensemble des études réalisées sur la réaction en phase gazeuse du nitrate d'isopropyle.

Tableau 20 : Récapitulatif des études réalisées sur la réaction en phase gazeuse du nitrate d'isopropyle.

Dispositif	Température (K)	Pression (bar)	Présence d'air	Référence
Flamme	373 - 793	1	Oui	Powling *et al.* [330]
Réacteur fermé	423 - 473	0,45	Non	Griffiths *et al.* [331]
Réacteur fermé	440 - 680	0,2 – 0,3	Non	Hansson *et al.* [336]
Réacteur fermé et tubulaire	1300 - 1550	14	Non	Griffiths *et al.* [332]
Machine à compression rapide	600 - 1000	0,5	Oui et non	Beeley *et al.* [334]
Tube à onde de choc	533 - 635	$0.001*P_{atm} > P > 1000\ P_{atm}$	Non	Jullien *et al.* [335]
Tube à onde de choc	700 - 1200	1	Non	Zaslonko *et al.* [337]
Tube à onde de choc	710 - 1660	3,5	Oui	Toland *et al.* [338]
Tube à onde de choc	500 - 730	2-3	Oui et non	Borisov *et al.* [339]
Réacteur tubulaire	473 - 658	0,001 – 0,0016	Non	Morin *et al.* [340]

Aucune étude n'a été réalisée auparavant sur la pyrolyse de l'IPN en réacteur tubulaire à une pression proche de la pression atmosphérique (1,07 bar).

II.2) Conditions opératoires

Lors de cette étude, nous avons étudié la pyrolyse du nitrate d'isopropyle en RT en faisant varier plusieurs paramètres comme présenté dans le Tableau 21 ci-dessous :

Tableau 21 : Conditions opératoires lors de la pyrolyse du nitrate d'isopropyle

Etude	Temps de passage (s)	Fraction molaire de réactif	T (K)	P (bar)	Réacteur
1	2	0,01	373 - 773	1,07	RT
2	2, 3, 4, 5	0,01	498	1,07	RT

Des modifications ont été apportées sur notre dispositif de laboratoire suite à un incident. Un incendie s'est déclaré lors de l'étude de la pyrolyse du nitrate d'isopropyle. Une fuite au niveau d'une vanne défectueuse située au-dessus d'un point chaud est à l'origine de ce départ d'incendie (Figure 74).

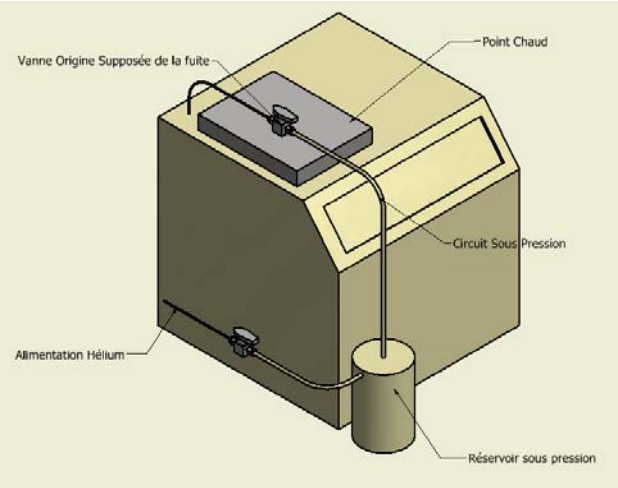


Figure 74 : Schéma du dispositif d'alimentation du réservoir contenant le réactif avant l'incident (schéma dessiné par Richard Lainé).

Le circuit d'alimentation était constitué d'un tuyau Rilsan et d'une vanne à boisseau sphérique. La pression dans le réservoir était la pression du réseau (5 bars). Une fuite (supposée au niveau du pointeau de la vanne) a laissé échapper du liquide sur la partie supérieure du chromatographe qui comporte des éléments chauffés à environ 473 K (injecteur, vanne d'échantillonnage, détecteurs).

Pour améliorer le circuit d'alimentation et empêcher que ce type d'incident ne se répète, le réservoir d'alimentation ainsi que la connexion entre ce dernier et le débitmètre Coriolis ont été modifiés.

Nous avons ajouté un manodétendeur en amont du réservoir pour contrôler finement la pression ainsi qu'une soupape de sécurité (connectée au ciel du réservoir) qui s'ouvre pour une pression relative supérieure à 3 bars (Figure 75). Toutes les connexions en polymère ont été remplacées par des connexions en acier inoxydable pour supprimer les éventuelles fuites et la vanne à l'origine de la propagation des flammes a été supprimée.

Au niveau de l'appareil de chromatographie en phase gazeuse, des pièces ont été endommagées notamment le ventilateur dont le rôle est de refroidir la partie supérieure de l'injecteur. Les autres pièces endommagées sont des pièces en plastique n'ayant qu'un caractère esthétique. L'appareil a redémarré normalement une fois le ventilateur changé.



Figure 75 : Mesure de la pression dans le réservoir avec ajout d'une soupape de sécurité tarée à 3 bars.

L'étude de la pyrolyse du nitrate d'isopropyle a pu ensuite être réalisée en RT après inspection du responsable sécurité du laboratoire.

II.3) Description du mécanisme proposé

Le mécanisme utilisé pour simuler la pyrolyse du nitrate d'isopropyle en RT est basé sur le mécanisme POLIMI, décrivant la pyrolyse et l'oxydation de plusieurs carburants [65]. Le cœur du mécanisme a été récemment amélioré en ajoutant les réactions du système H_2/O_2 et les sous mécanismes en C_1/C_2 de Metcalfe *et al.* [341], en C_3 provenant de Burke *et al.* [342] ainsi qu'un sous-modèle pour les carburants plus lourds de Ranzi *et al.* [343]. A ce mécanisme, plusieurs réactions ont été ajoutées. Ces réactions figurent dans le Tableau 22 ci-dessous. Les paramètres cinétiques de certaines réactions du mécanisme POLIMI ont été ajustés (Réactions No. (13) à (17)).

Tableau 22 : Paramètres cinétiques des réactions ajoutées au mécanisme POLIMI

Réaction	*A*	*n*	E_a	Footnote	No.
Réactions du nitrate d'isopropyle					
Amorçages unimoléculaires					
IPN = $IC_3H_7O + NO_2$	3 ,98 × 10^{13}	0 ,0	32600	a	(1)
Métathèses					
IPN + H = $CH_2CHCH_3ONO_2 + H_2$	1,86 × 10^{15}	0 ,0	6359	b	(2)
IPN + H => $CH_3COCH_3 + H_2 + NO_2$	1,0 × 10^{11}	0 ,0	0 ,0	c	(3)
IPN + CH_3 = $CH_2CHCH_3ONO_2 + CH_4$	6,39 × 10^{13}	0 ,0	10200	d	(4)
IPN + CH_3 => $CH_3COCH_3 + CH_4 + NO_2$	3,16 × 10^{11}	0,0	9799	a	(5)
IPN + OH => $CH_3COCH_3 + NO_2 + H_2O$	3,16 × 10^{14}	0,0	4995	e	(6)
IPN + CH_3O = $CH_3COCH_3 + NO_2 + CH_3OH$	3,16 × 10^{11}	0,0	9799	f	(7)
β -scission					
$CH_2CHCH_3ONO_2$ = $C_3H_6 + NO_3$	2,48 × 10^{12}	0,52	16200	g	(8)
Autres					
CH_3NO_2 = CH_3ONO	6,03 × 10^{27}	-10,94	63400	h	(9)
CH_2NO_2 = CH_2O+NO	3,81 × 10^{12}	0,004	36422	i	(10)
HCO + HNO = CH_2NO_2	2,92 × 10^{06}	1,64	-2444	j	(11)
$CH_3CHO + CH_3O = CH_3OH + CH_3CO$	4,79 × 10^{11}	0,6	7312	k	(12)
Réactions ajustées par rapport au mécanisme POLIMI					
$CH_3O + NO = CH_2O + HNO$	2,41× 10^{12}	-0,7	0,0	l	(13)
$CH_3 + NO_2 = CH_3O + NO$	5,5×10^{13}	0,0	0,0	m	(14)
$CH_3O + CH_3NO2 = CH_3OH + NO + CH_2O$	1,1×10^{06}	2,0	1583	n	(15)
$CH_3CHO + CH_3 = CH_3CO + CH_4$	4,79×10^{11}	0,6	7312	o	(16)
$CH_2O+CH_3O = HCO + CH_3OH$	1,02×10^{11}	0,0	2981	p	(17)

Note : Les paramètres cinétiques sont donnés sous la forme suivante k = A T^n exp(-E_a/RT) avec A en $(cm^{-3}.mol^{-1})^{p-1}.s^{-1}$ avec p l'ordre de la réaction, T en K, et E_a en cal/mol.

[a] Paramètres cinétiques pris égaux à ceux proposés par Zaslonko et *al.* [337].

[b] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec les réactions de métathèse de l'atome d'hydrogène sur l'acétone, où le facteur pré -exponentiel a été multiplié par 100.

[c] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec les réactions de métathèse de l'atome d'hydrogène sur le nitrate d'éthyle [337].

[d] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec les réactions de métathèse du radical méthyle sur l'acétone, où le facteur pré - exponentiel a été multiplié par 100.

[e] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec les réactions de métathèse du radical OH sur le nitrate d'éthyle [337].

[f] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec les réactions de métathèse du radical CH_3 sur le nitrate d'isopropyle.

[g] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec la réaction de β-scission du radical CH_2CH_2OOH en C_2H_4 et HO_2 [344].

[h] Paramètres cinétiques pris égaux à ceux proposés par Zhu et *al.* [345].

[i] Paramètres cinétiques calculés par des méthodes de calcul quantiques.

[j] Paramètres cinétiques pris égaux à ceux proposés par Xu et *al.* [346].

[k] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec les réactions de métathèse du radical méthyle sur l'acétaldéhyde présent dans le mécanisme POLIMI [65].

[l] Paramètres cinétiques du mécanisme POLIMI remplacés par ceux de Atkinson *et al.* [347].

[m] Facteur pré-exponentiel multiplié par 5.

[n] Facteur pré-exponentiel multiplié par 10.

[o] Paramètres cinétiques pris égaux à ceux obtenus par un fit de plusieurs jeux de paramètres cinétiques de la littérature [86], [348]–[356].

[p] Paramètres cinétiques pris égaux à ceux proposés par Tsang *et al.* [357].

II.4) Conversion du réactif

La pyrolyse du nitrate d'isopropyle a été réalisée dans le Réacteur Tubulaire. La Figure 76 (a) montre l'évolution de la conversion en fonction de la température tandis que la Figure 76 (b) montre l'évolution de la conversion en fonction du temps de passage au sein du RT à 498 K.

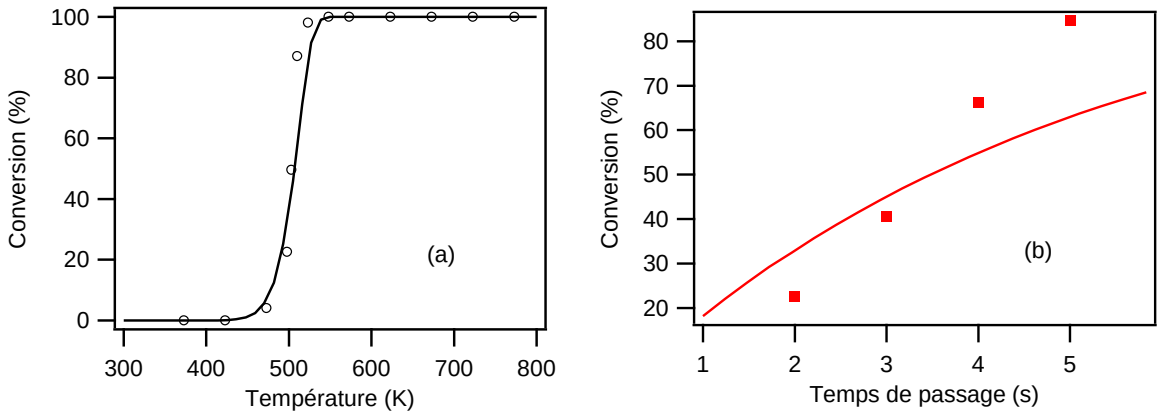


Figure 76 : Evolution de la conversion du nitrate d'isopropyle en fonction de (a) la température en RT (fraction molaire de nitrate d'isopropyle en entrée de 0,01, temps de passage de 2s, P = 1,07 bar), (b) en fonction du temps de passage en RT (498 K, fraction molaire de nitrate d'isopropyle en entrée de 0,01, P = 1,07 bar). Les symboles représentent les points expérimentaux et les courbes représentent les données calculées avec le modèle développé.

Le nitrate d'isopropyle se dégrade à très basse température (dès 423 K) et est complètement détruit à partir de 548 K. La Figure 76 (b) montre que la conversion dépend grandement du temps de passage au sein du RT puisqu'une évolution du temps de passage de 2 à 5 s entraine l'augmentation de la conversion de 23 à 85 %.

Le modèle cinétique utilisé prédit bien l'évolution de la conversion en fonction de la température (Figure 76 (a)). Pour de faibles temps de passage, le modèle prédit correctement l'évolution de la conversion mais la sous-estime pour des temps de passage plus grand comme le montre la Figure 76 (b). Ceci est logique puisque l'idéalité du réacteur piston est moins vérifiée lorsque le temps de passage augmente.

II.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité

Au cours de la pyrolyse du nitrate d'isopropyle, de nombreux produits ont été observés et quantifiés. L'utilisation de la spectroscopie IRTF a permis de doser des composés tels que le méthanol, NO, CO, CO_2 et le formaldéhyde comme le montre la Figure 77 ci-dessous :

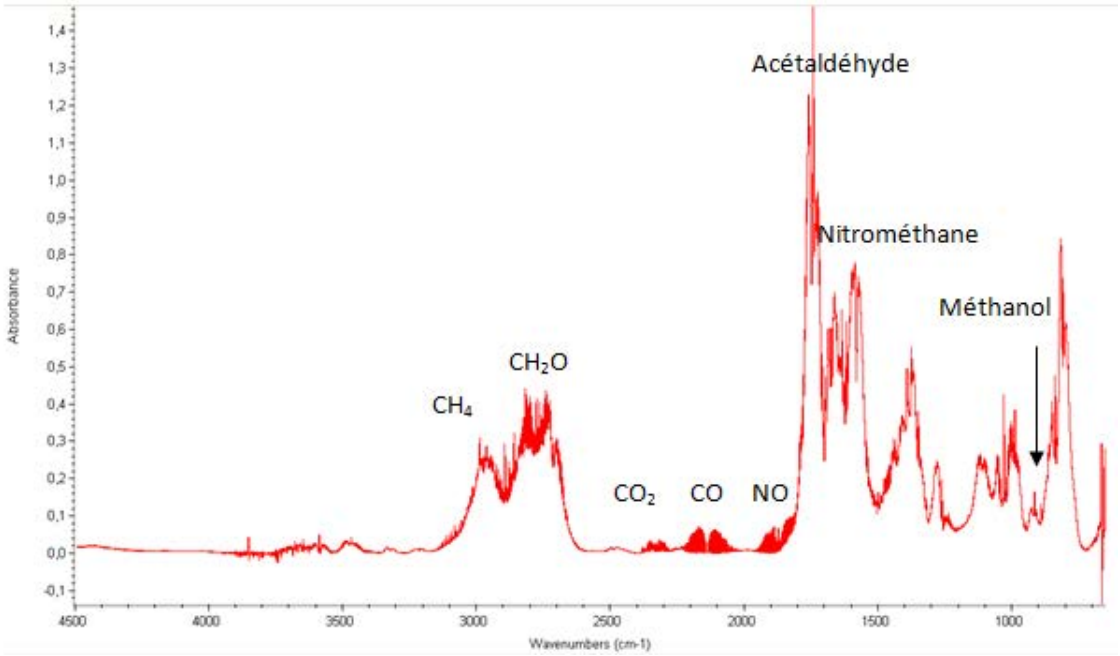


Figure 77 : Spectre IRTF obtenu au cours de la pyrolyse du nitrate d'isopropyle en RT (523 K, fraction molaire de nitrate d'isopropyle en entrée de 0,01, temps de passage de 2 secondes, P = 1,07 bar).

Un diagramme de sélectivité à 548 K est donné sur la Figure 78. A 548 K, les produits majoritaires sont donc l'acétaldéhyde, le formaldéhyde, le méthanol, le nitrométhane, le NO et le CO. La présence de nitrite de méthyle, de NO_2 et de N_2 a été identifiée en GC-MS mais ces molécules n'ont pas été quantifiées. Des traces de HCN, d'alcool isopropylique et de diméthylnitrosoamine ont également été identifiées. La majorité des espèces carbonées et oxygénées a été dosée comme en atteste le bilan en atomes de carbone et d'oxygène présenté en annexe 7. En revanche, le bilan en atomes d'azote ne boucle pas et cela est probablement dû au fait que NO_2 et N_2 n'ont pas été quantifiés dans cette étude.

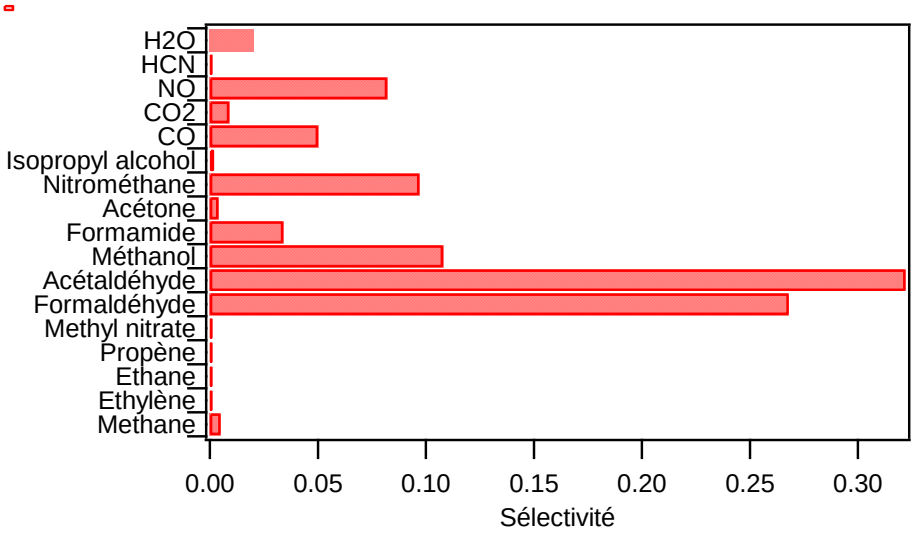


Figure 78 : Diagramme de sélectivité des produits obtenus au cours de la pyrolyse du nitrate d'isopropyle en RT (548 K, fraction molaire de nitrate d'isopropyle en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar).

Les profils de fraction molaire des produits formés au cours de la pyrolyse du nitrate d'isopropyle en RT accompagnés des résultats des simulations sont visibles sur la Figure 79 ci-dessous.

Le modèle cinétique prédit correctement la formation des produits majoritaires (l'acétaldéhyde, le méthanol, le nitrométhane, le NO, le méthane, le CO et le formamide) excepté pour le formaldéhyde dont la fraction molaire est sous-estimée par le modèle d'un facteur 3 environ. Parmi les produits minoritaires, la fraction molaire du propène est bien prédite par le modèle cinétique contrairement à celles de l'acétone, du nitrate de méthyle, de l'éthylène et de l'éthane.

Les déviations du modèle par rapport aux résultats expérimentaux, notamment pour les produits minoritaires, s'expliquent par le grand nombre de paramètres cinétiques qui ont dû être estimés dans le mécanisme développé pour la pyrolyse du nitrate d'isopropyle.

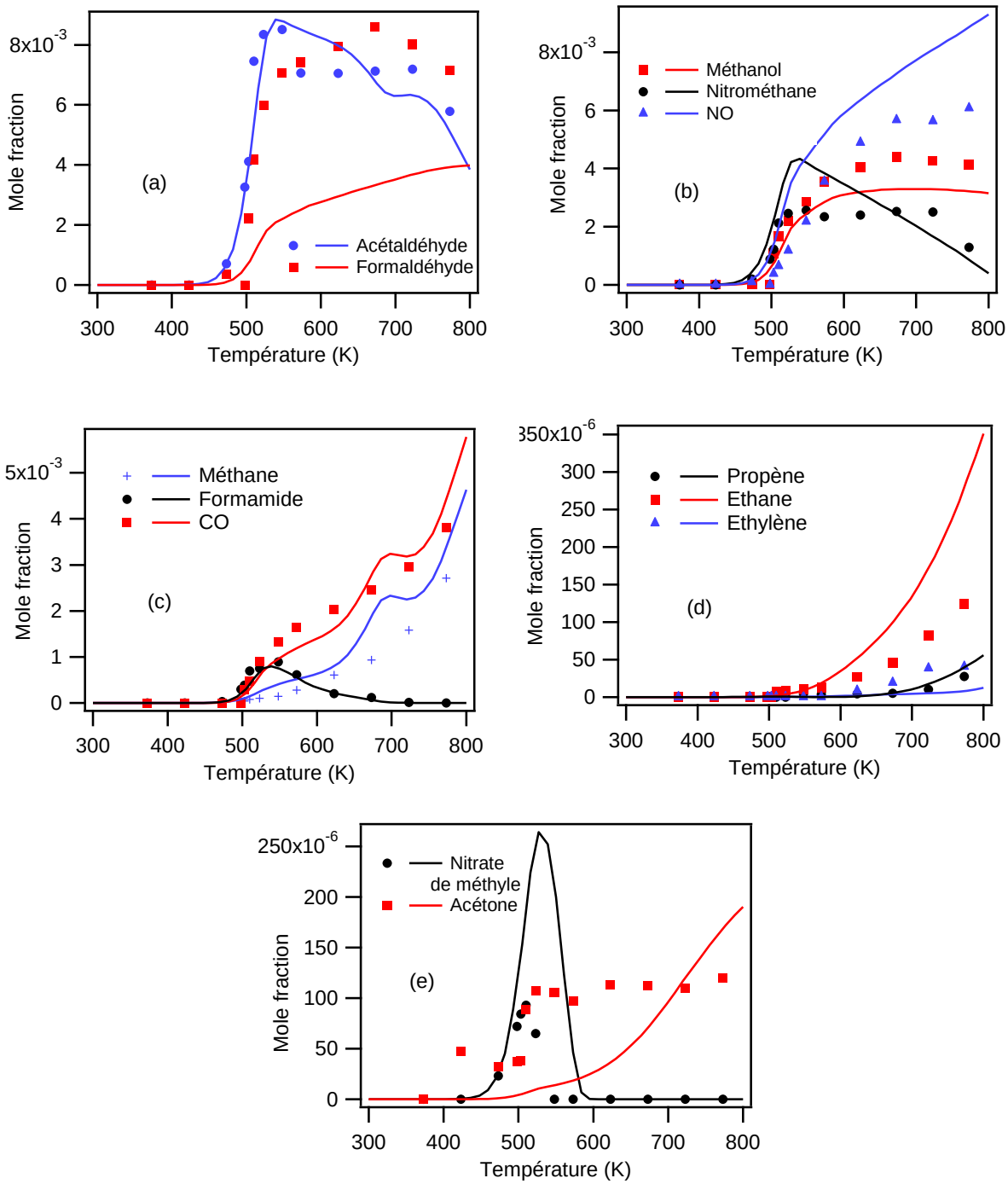


Figure 79 : Evolution avec la température de la fraction molaire en (a) acétaldéhyde/formaldéhyde, (b) méthanol/nitrométhane/NO, (c) méthane/formamide/CO, (d) propène/éthane/éthylène et (e) nitrate de méthyle/acétone en RT (fraction molaire de nitrate d'isopropyle en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar). Les symboles correspondent aux résultats expérimentaux, les courbes à ceux de la modélisation.

II.6) Discussion

Pour analyser les voies de réactions de la pyrolyse du nitrate d'isopropyle, une analyse de vitesse réalisée grâce à OpenSMOKE [257] est présentée sur la Figure 80 ci-dessous :

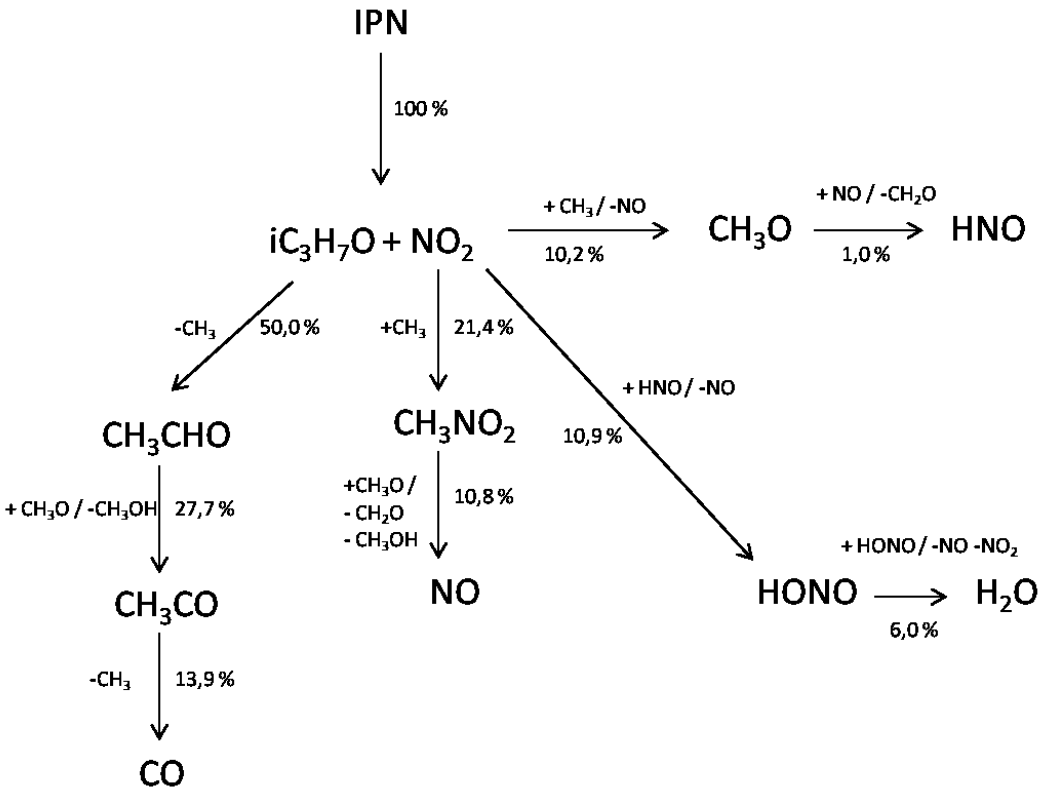


Figure 80 : Analyse de flux simplifié réalisée à partir du modèle développé pour la pyrolyse du nitrate d'isopropyle pour la consommation du réactif en RT (550 K, fraction molaire de nitrate d'isopropyle en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P=1,07 bar). Les nombres sur les flèches représentent le taux de consommation normalisé par le taux de consommation totale du réactif.

Grâce à cette analyse de vitesse, il est clair que la seule voie de décomposition du nitrate d'isopropyle ayant lieu à 550 K est la rupture de la liaison O-NO_2 (100 %) comme l'indique la plupart des précédentes études de la littérature [331], [335]–[338], [340].

La rupture de la liaison O-NO_2 provoque la formation du radical *iso*-C_3H_7O et de NO_2. Le radical se décompose instantanément par réaction de β-scission en acétaldéhyde et en radical méthyle. L'acétaldéhyde réagit ensuite par réaction de métathèse avec le radical CH_3O pour former le méthanol et le radical CH_3CO. Ce dernier se décompose ensuite par réaction d'α-scission pour former CO et le radical méthyle. Le radical méthyle peut réagir avec NO_2 pour former le nitrométhane ou pour former le radical CH_3O et NO. Le rapport de branchement entre ces deux dernières réactions est très important car cela va grandement influencer la formation du nitrométhane, du NO et celle du radical CH_3O. Les radicaux CH_3O du milieu réactionnel peuvent ensuite réagir par réaction de métathèse avec le nitrométhane pour former le méthanol et un radical qui se décompose

immédiatement en formaldéhyde et NO. Dans une moindre mesure, les radicaux CH_3O du milieu peuvent également réagir avec NO pour former le radical HNO et le formaldéhyde. La voie de formation de l'eau provient de la réaction de HONO avec lui-même, formant également NO et NO_2. La formation de HONO se fait par la réaction entre NO_2 et HNO. La formation du méthane, non visible sur la Figure 80, est attribuée à la réaction de métathèse du radical méthyle sur l'acétaldéhyde ainsi qu'à la réaction de dismutation entre le radical méthyle et le radical HNO. La formation du radical CH_3O est importante ici car il est impliqué dans des réactions menant à la formation de plusieurs produits majoritaires tels que l'acétaldéhyde, le méthanol, le formaldéhyde et NO.

La formation des produits minoritaires n'est pas présentée sur la Figure 80 par soucis de clarté. L'éthane se forme par réaction de terminaison entre deux radicaux méthyles. La formation d'acétone se fait principalement par une réaction de β-scission du radical *iso*-C_3H_7O par rupture de la liaison C-H et non par rupture C-C. Le propène est formé par la réaction de β-scission du radical $CH_2CHCH_3ONO_2$ (radical issu du réactif par réaction de métathèse). La formation du nitrate de méthyle provient de la réaction entre le radical CH_3O et NO_2.

Pour mieux mettre en évidence l'importance cruciale de la décomposition unimoléculaire par rupture de la liaison O-NO_2 lors de la pyrolyse nitrate d'isopropyle, une analyse de sensibilité a été réalisée à 550 K (Figure 81).

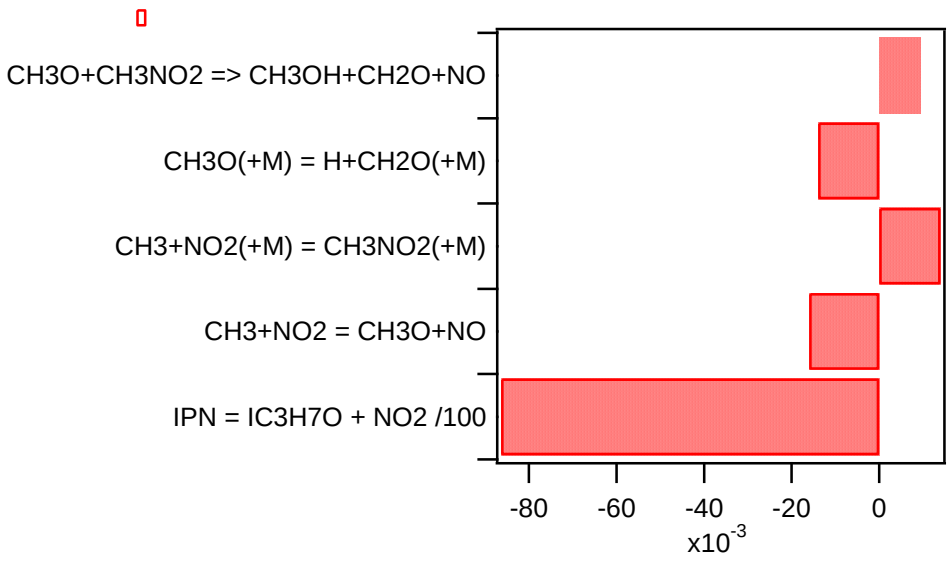


Figure 81 : Analyse de sensibilité pour la fraction molaire du nitrate d'isopropyle en RT (550 K, fraction molaire de nitrate d'isopropyle en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P=1,07 bar). Les réactions avec un coefficient négatif ont un effet promoteur sur la réactivité. Le coefficient de sensibilité pour la réaction IPN = IC3H7O + NO2 a été divisé par 100.

La Figure 81 montre clairement que la décomposition du nitrate d'isopropyle est très largement gouvernée par la rupture de la liaison O-NO_2 (le coefficient de sensibilité de la réaction a été divisé par 100). Les réactions produisant des radicaux promeuvent la réactivité tandis que celles

consommatrices de radicaux libres pour former des produits stables, comme la métathèse de CH_3O sur le nitrométhane ou la réaction entre le radical méthyle et NO_2 pour former le nitrométhane, inhibent la réactivité.

II.7) Conclusion

L'étude de la pyrolyse du nitrate d'isopropyle a été réalisée en réacteur tubulaire. Les températures de l'étude étaient comprises entre 373 et 773 K. Le temps de passage est fixé à 2 s avec une fraction molaire en réactif de 0,01. Toutes les expériences ont été réalisées à la pression de 1,07 bar. Les produits suivants ont été identifiés : **acétaldéhyde**, **formaldéhyde**, **méthane**, **CO**, **NO**, **méthanol**, **nitrométhane**, NO_2, formamide, nitrate de méthyle, nitrite de méthyle, acétone, H_2O, CO_2, éthane, alcool isopropylique, éthylène, propène et HCN. Le nitrate d'isopropyle est une molécule très réactive qui se dégrade dès 423 K et qui est complétement détruite à partir de 548 K.

L'analyse du modèle cinétique développé dans cette étude a permis de mieux comprendre les réactions de décomposition du nitrate d'isopropyle ainsi que la formation des produits obtenus. La chimie de la pyrolyse des nitrates est ainsi mieux comprise. L'importance de la réaction de décomposition de l'IPN par rupture de la liaison O-NO_2 a été mise en évidence par l'analyse de flux et l'analyse de sensibilité du modèle cinétique développé dans cette étude.

Le modèle prédit bien la réactivité et la formation des produits majoritaires excepté le formaldéhyde. Des améliorations sont nécéssaires pour mieux tenir compte de la formation des produits minoritaires, notamment au niveau des paramètres cinétiques estimés au sein du modèle développé.

III) Etude de la pyrolyse de la diéthylamine

L'étude de la diéthylamine a pour but de comprendre la chimie de la pyrolyse de composés azotés et en particulier la diphénylamine (DPA), un pesticide (fongicide) utilisé pour la régulation de croissance des plantes et pour contrôler l'échaudure des pommes par exemple [358]. La molécule a été retrouvée dans l'air de Poitiers en 2014 alors que son usage agricole est interdit depuis 1998. Elle est toxique par ingestion, par contact cutané ou par inhalation. Des risques présumés d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée sont également possibles. La molécule est également hautement toxique pour les organismes aquatiques.

Les formules semi-développées de ces deux composés sont représentées sur la Figure 82.

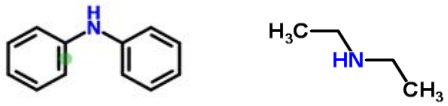


Figure 82 : formules semi-développées de la diphénylamine et de la diéthylamine

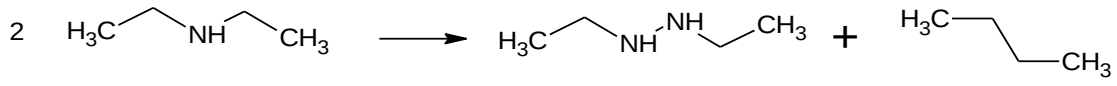
III.1) Etat de l'art sur la pyrolyse et l'oxydation de la diéthylamine

La diéthylamine est principalement utilisée dans les applications suivantes :

- Inhibiteur de corrosion dans l'industrie des métaux
- Solvant d'extraction, notamment dans les industries pétrolières et pharmaceutiques
- Catalyseur dans la fabrication de caoutchoucs
- Intermédiaire de synthèse organique
- Dispersant pour peintures et vernis

La seule étude expérimentale traitant de la décomposition thermique de la diéthylamine a été réalisée en 1934 par Taylor *et al.* [359] entre 783 et 813 K dans un réacteur statique pour des pressions entre 0,05 et 0,53 bar. Les auteurs décrivent la réaction de décomposition de la molécule comme homogène avec une énergie d'activation globale de 49 kcal/mol. Les produits intermédiaires analysés sont la diéthylhydrazine et le butane. Les auteurs n'ont pas détecté la présence de HCN.

Les auteurs envisagent également une réaction bimoléculaire :



III.2) Conditions opératoires

Dans cette étude, nous avons étudié la pyrolyse du chlorobenzène en RT en faisant varier plusieurs paramètres présentés dans le Tableau 23 ci-dessous :

Tableau 23 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la pyrolyse de la diéthylamine

Etude	Temps de passage (s)	Fraction molaire de réactif	T (K)	P (bar)	Réacteur
1	2	0,01	500-1000	1,07	RT
2	1, 2, 3, 4, 5	0,01	825	1,07	RT

L'influence de deux paramètres a été étudiée lors de nos travaux :

- la température (étude 1),
- le temps de passage (étude 2),

La diéthylamine ainsi que l'ensemble des produits de pyrolyse ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et par spectroscopie IRTF.

III.3) Description du mécanisme proposé

Etant donné le nombre important de composés formés au cours de la pyrolyse de la diéthylamine en RT ainsi que le manque de données dans la littérature, un mécanisme ne pourra pas être développé à temps pour la rédaction de ce manuscrit. Le développement du mécanisme se fera à l'occasion d'une collaboration avec l'université de Gand sur l'étude de l'oxydation de ce composé.

III.4) Conversion du réactif

La Figure 83 présente l'évolution de la conversion au cours de la pyrolyse de la diéthylamine en fonction de la température et du temps de passage.

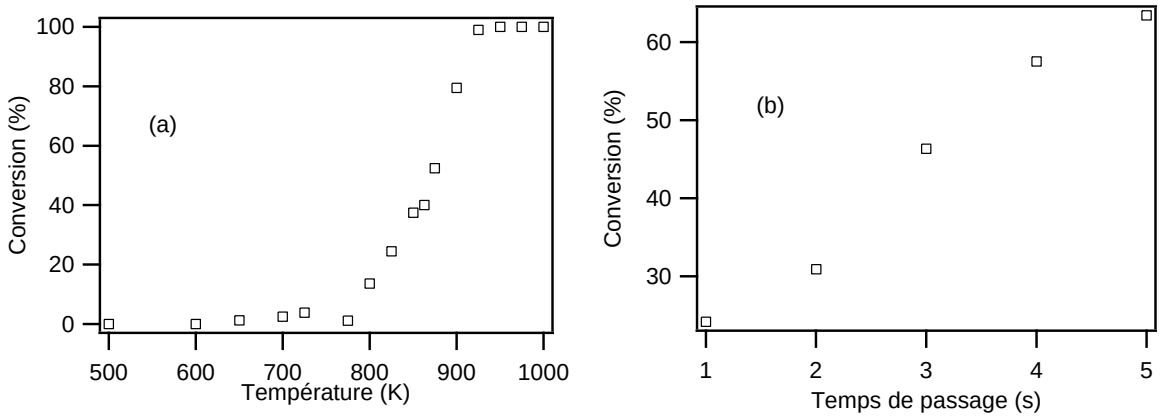


Figure 83 : Evolution de la conversion en diéthylamine en fonction de (a) la température en RT (fraction molaire de diéthylamine en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar), (b) en fonction du temps de passage en RT en alumine (825 K, fraction molaire diéthylamine de 0,01, P = 1,07 bar).

On observe un début de réactivité à 775 K et une conversion maximale de 100 % à partir de 950 K.

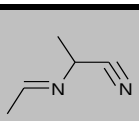
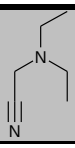
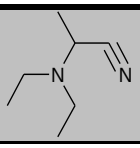
L'effet du temps de passage est significatif sur la conversion de la diéthylamine à 825 K. Nous passons en effet de 21,6 % de conversion pour un temps de passage de 1 s à 63,4 % à 5 secondes, montrant bien l'effet important du temps de passage sur la conversion de la diéthylamine en RT.

III.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité

Les produits de réaction observés sont des hydrocarbures et des produits azotés dont la liste suit :

- Hydrocarbures : méthane, acétylène, éthylène, éthane, propène, propane, 1-butène, 1,3-butadiène, *n*-butane.
- Azotés : cyanure d'hydrogène (HCN), ammoniac (NH_3), acétonitrile (CH_3CN), acrylonitrile (CH_2CHCN), propionitrile (CH_3CH_2CN) et des azotés en $C_5H_8N_2$, $C_6H_{12}N_2$ et $C_7H_{14}N_2$ dont les structures sont données dans le Tableau 24.

Tableau 24 : formules semi-développées des espèces lourdes formées au cours de la pyrolyse de la diéthylamine

$C_5H_8N_2$	$C_6H_{12}N_2$	$C_7H_{14}N_2$
		

Les profils de fraction molaire des espèces citées ci-dessus sont donnés sur la Figure 84.

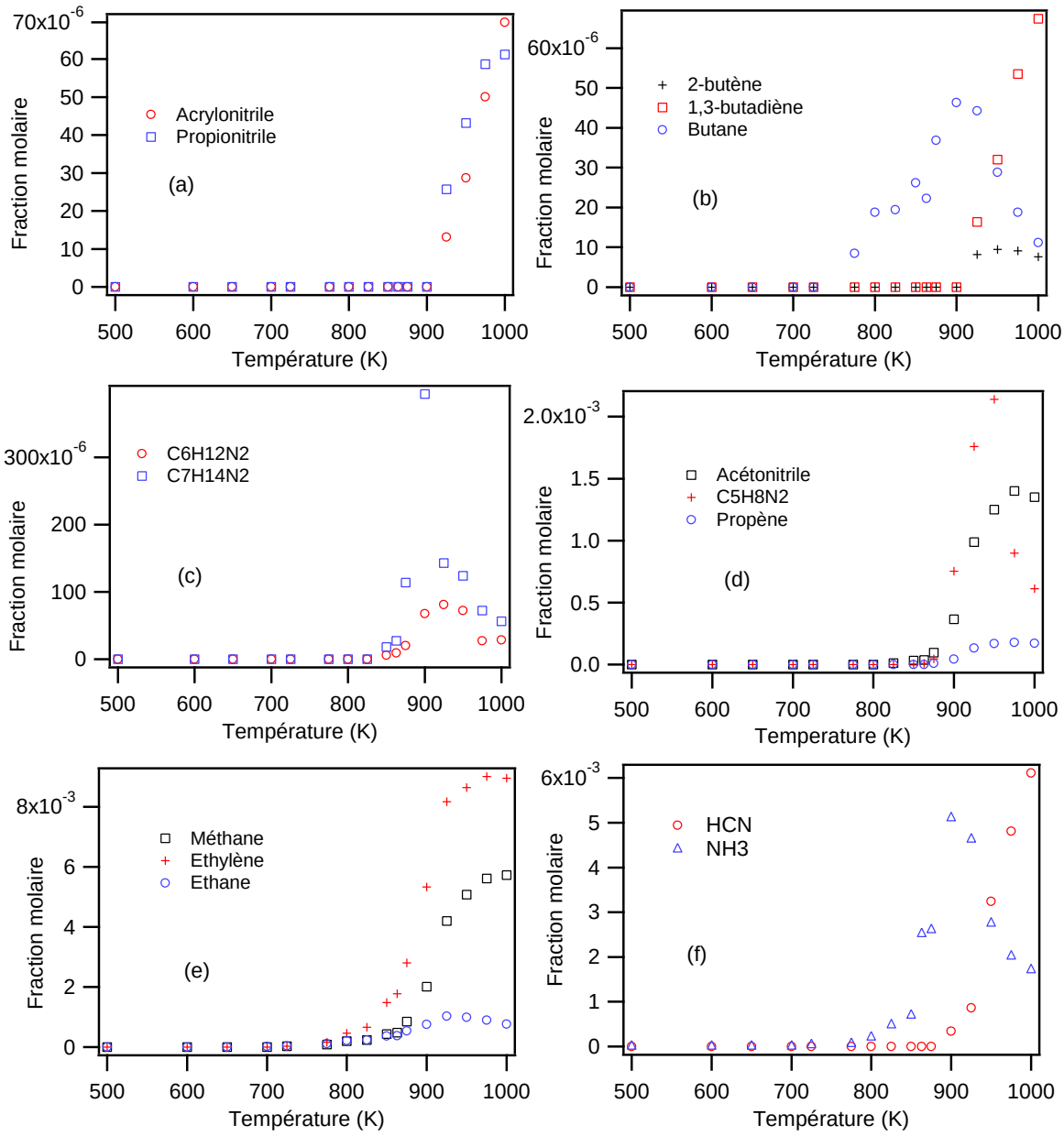


Figure 84 : Evolution avec la température de la fraction molaire en (a) 2-propène nitrile et propane nitrile (b) 2-butène, 1,3-butadiène et butane (c) $C_6H_{12}N_2$, $C_7H_{14}N_2$ (d) acétonitrile, $C_5H_8N_2$ et propène (e) méthane, éthylène et éthane (f) HCN et NH_3 en RT en alumine (les symboles correspondent aux résultats expérimentaux)

Parmi les produits de la pyrolyse de la diéthylamine, une quantité non négligeable de cyanure d'hydrogène (HCN) est formée (jusqu'à environ 6000 ppm). C'est un produit hautement toxique et rapidement mortel par asphyxie. Un détecteur portatif a été acheté. Nous formons également des composés azotés assez lourds possédant jusqu'à 6/7 atomes de carbone ($C_5H_8N_2$, $C_6H_{12}N_2$, $C_7H_{14}N_2$), qui sont dégradés à partir de 925 K. Notons également la formation d'ammoniac jusqu'à 5000 ppm environ.

Pour mieux illustrer la proportion des produits formés, un diagramme de sélectivité à 925 K (conversion complète) est donné sur la Figure 85 :

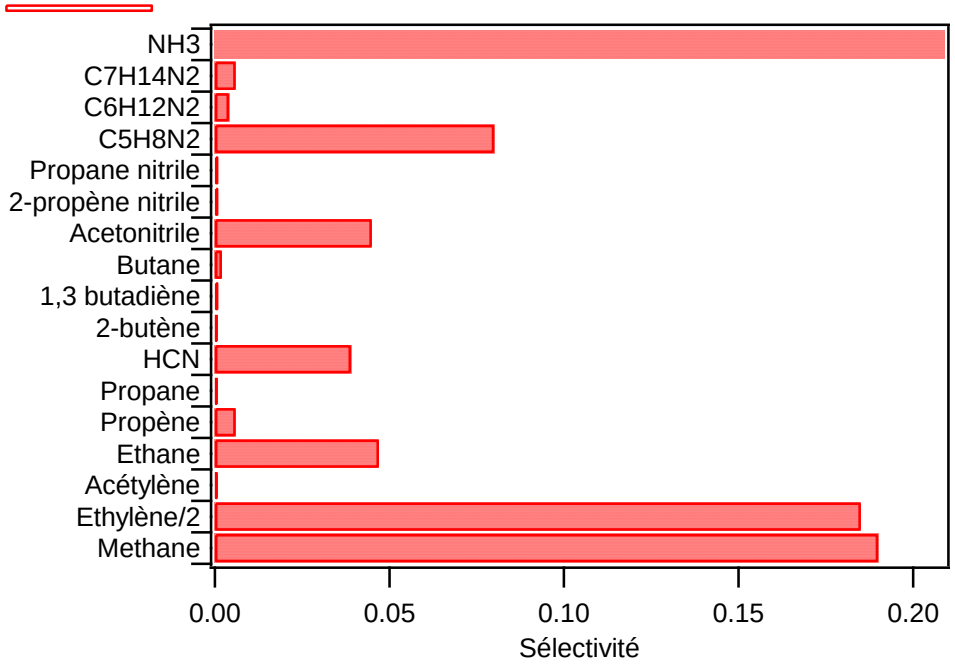


Figure 85 : Diagramme de sélectivité des produits obtenus au cours de la pyrolyse de la diéthylamine en RT (925 K, fraction molaire de diéthylamine en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar). La sélectivité de l'éthylène a été divisée par 2.

Les produits majoritaires à conversion complète sont donc l'ammoniac, le méthane, l'éthylène, l'éthane, le cyanure d'hydrogène et la molécule $C_5H_8N_2$. Comme indiqué en annexe 7, la déviation du bilan en azote (>15 %) s'explique en partie par le fait que N_2 n'a pas été dosé dans le cadre de cette étude. Il reste cependant au moins une molécule intermédiaire carbonée et azotée qui n'a pas été identifiée au cours de la pyrolyse de la diéthylamine. Cette molécule se forme dès 800 K et se dégrade dès 900 K.

III.6) Discussion

Au cours de cette étude, la présence de HCN et de NH_3 a été détectée contrairement aux travaux de Taylor *et al.* [359]. En revanche, la formation de la diéthylhydrazine et du *n*-butane n'a pas été identifiée. Ces deux produits semblent provenir d'après les auteurs d'une réaction bimoléculaire entre le réactif et lui-même. Etant donné que ces deux produits n'ont pas été identifiés au cours de notre étude de la pyrolyse de la diéthylamine en RT, il est probable que cette réaction n'ait pas lieu dans nos conditions opératoires.

Il peut être intéressant de comparer la réactivité de la diéthylamine avec celle du pyrrole que l'on peut considérer comme une forme cyclique insaturée de la diéthylamine (Figure 86).

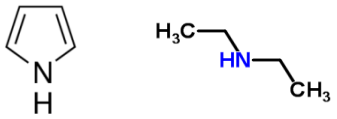


Figure 86 : Structure du pyrrole et de la diéthylamine

Plus de détails sur l'étude expérimentale de la pyrolyse du pyrrole en RT figurent en annexe 6.

La Figure 87 ci-dessous montre la conversion de la diéthylamine et du pyrrole en fonction de la température en RT dans des conditions similaires. La réactivité des deux molécules est très différente puisque la diéthylamine se dégrade thermiquement dès 775 K tandis que le pyrrole se dégrade seulement à partir de 950 K environ. La présence du cycle aromatique du pyrrole le rend plus difficile à décomposer qu'une amine secondaire linéaire comme la diéthylamine comme le montre la Figure 87. Lors de l'étude de la pyrolyse du pyrrole dans trois réacteurs tubulaires faits de matériaux différents (silice, alumine et inox), des effets de parois ont été mis en évidence. La dégradation thermique du pyrrole est moins importante dans le réacteur en silice que dans les autres réacteurs. Par conséquent, il est envisageable que des effets de parois aient également lieu lors de la pyrolyse de la diéthylamine dans notre réacteur tubulaire. Cependant il ne faut pas oublier que les profils de température au sein des tubes présentent de légères différences selon le matériau employé pour fabriquer le tube.

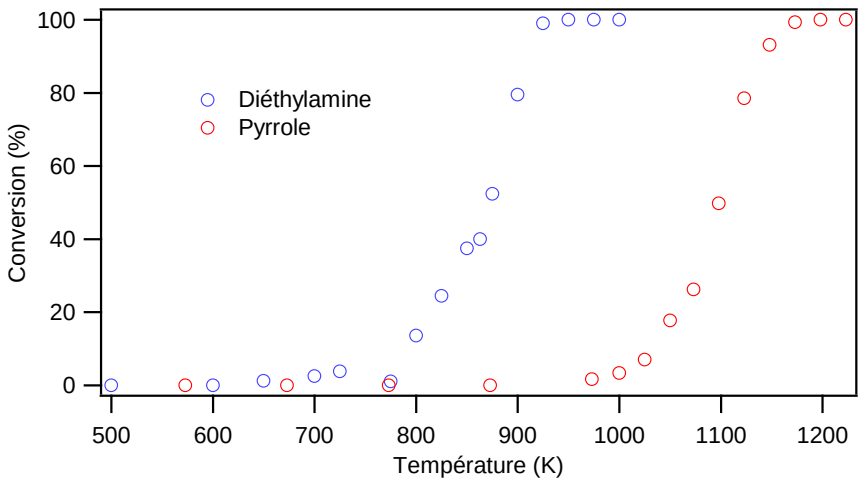


Figure 87 : Comparaison de la réactivité lors de la pyrolyse de la diéthylamine (RT en alumine, fraction molaire de diéthylamine en entrée de 0,01, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar) et du pyrrole (RT en alumine, fraction molaire de pyrrole en entrée de 0,005, temps de passage de 1,5 secondes, P = 1,07 bar).

Concernant les produits de décomposition du pyrrole et de la diéthylamine, on retrouve des composés identiques tels que HCN, le propane nitrile, le 2-propène nitrile, l'acétonitrile. Ces composés semblent être des produits typiques de la décomposition d'amines secondaires, notamment HCN.

III.7) Conclusion

A notre connaissance, une seule étude expérimentale de la pyrolyse de la diethylamine a été réalisée depuis 1934. Dans cette partie, l'étude de la pyrolyse de la diethylamine a été réalisée en Réacteur Tubulaire. Les températures d'étude étaient comprises entre 500 et 1000 K. Le temps de passage est fixé à 2 s (hors étude du temps de passage) avec une fraction molaire en réactif de 0,01. Toutes les expériences ont été réalisées à la pression de 1,07 bar. Cette étude montre la grande influence du temps de passage sur la pyrolyse de la diethylamine à 825 K en RT. La molécule est complétement détruite à partir de 950 K en RT. Les produits suivants ont été identifiés : **méthane**, **éthylène**, **éthane**, **HCN**, **$C_5H_8N_2$**, acétylène, propène, propane, 2-butène, 1,3-butadiène, butane, acétonitrile, 2-propène nitrile, propane nitrile, $C_6H_{12}N_2$, $C_7H_{14}N_2$. N_2 n'a pas été dosé lors de cette étude, ce qui explique en partie la déviation du bilan en atome d'azote au cours des expériences réalisées. Cependant, on observe aussi une déviation du bilan en carbone à des températures intermédiaires (entre 800 et 900 K) signifiant qu'une ou plusieurs espèces intermédiaires carbonées et azotées, se dégradant à haute température, n'ont pas été identifiées au cours de cette étude. La décomposition de composé azoté tel que la diéthylamine mène très souvent à la formation de HCN et requiert par conséquent des précautions nécéssaires à la manipulation de ce composé.

Chapitre 6 : pyrolyse du chlorobenzène

I) Etude de la pyrolyse du chlorobenzène

Cette étude vise à mieux comprendre la chimie de la décomposition en phase gazeuse des composés aromatiques polycycliques chlorés. Pour se faire, le chlorobenzène a été choisi comme molécule modèle (Figure 88)

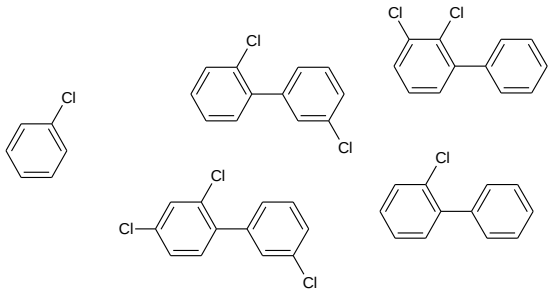


Figure 88 : le chlorobenzène comme molécule modèle pour étudier la pyrolyse des PCBs

Les composés chlorés ont été largement utilisés dans l'industrie chimique. La valeur industrielle des polychlorobiphenyles (PCBs) provient de leur haute stabilité thermique, leur inertie chimique et leur non-inflammabilité, couplées à d'excellentes propriétés électriques. La production de PCBs a débuté en 1929 mais leur utilisation a été interdite ou sévèrement réduite dans beaucoup de pays depuis les années 1970, notamment à cause des possibles risques pour la santé humaine et l'environnement.

Depuis 1929, environ 2 millions de tonnes de PCBs ont été produites et environ 10 % sont encore présentes dans l'environnement aujourd'hui. Les sources de PCBs sont principalement les décharges contenant des transformateurs, des condensateurs ou d'autres appareils utilisant des PCBs. Actuellement, la technique principale pour traiter les déchets contaminés par des PCBs est l'incinération mais elle est source de dioxines. Une alternative sans oxygène serait intéréssante pour éviter la formation de dioxines.

Dans ce cadre, il est crucial de comprendre la chimie de décomposition pyrolytique des PCBs pour prédire l'influence des conditions opératoires sur la nature et la concentration des produits de réaction. C'est pourquoi le chlorobenzène a été choisi comme molécule modèle pour étudier la pyrolyse des PCBs.

I.1) Etat de l'art sur la pyrolyse et l'oxydation du chlorobenzène

Plusieurs études ont été réalisées sur la décomposition thermique du chlorobenzène.

On retrouve dès 1984 une étude en tube à onde de choc de Rao *et al.* [360] puis une autre en 1988 [361]. Cui *et al.* [362] en 1989 ont également étudié la pyrolyse du chlorobenzène en tube à onde de choc anisi que Kern *et al.* [363] en 1992 pour des températures supérieures à 1500 K.

Pour des températures plus basses, Ross *et al.* [364] en 1984 ont étudié la pyrolyse du chlorobenzène en réacteur piston, puis Ballschmiter *et al.* [365], Louw *et al.* [366], et Ritter *et al.* [367] respectivement en 1986, 1989, et 1990.

Dans toutes ces études, le benzène et HCl se révèlent être les produits majoritaires de dégradation du chlorobenzène. Concernant les produits formés avec une masse molaire élevée, le naphtalène, le chloronaphtalène, l'acénaphtylène, le biphényle ainsi que tous les isomères des chlorobiphényles et dichlorobiphényles ont été trouvés en faible quantité [364]–[368]. Des traces de cyclopentadiènes et de benzènes substitués ont été détectées par Ritter *et al.* [367]. Plusieurs études ont été réalisées en présence d'un donneur d'hydrogène, généralement H_2 [361], [367], favorisant la destruction du chlorobenzène en benzène et HCl.

Le Tableau 25 récapitule ces études sur la pyrolyse du chlorobenzène

Tableau 25 : Récapitulatif des études réalisées sur la décomposition du chlorobenzène

Type de réacteur	Conditions opératoires	Référence
Tube à onde de choc	T=1570-2100 K ; P=2-3 atm	Rao *et al.* 1984 [360]
Tube à onde de choc	T=1450-1900 K ; P=0,4 atm;	Rao *et al.*, 1988 [361]
Tube à onde de choc	T=1050-1150 K ; P=2,5-3,2 atm	Cui *et al.*, 1989 [362]
Tube à onde de choc	T=1580-2000 K ; P=0,30-0,50 atm	Kern *et al.* 1992 [363]
Réacteur piston	T=1050-1275 K ; P=1 atm	Ritter *et al.* 1990 [367]
Réacteur piston	T=1073-1473 K ; P=1 atm	Rouzet *et al.* 2001 [368]

Aucune étude n'a été réalisée sur la pyrolyse du chlorobenzène en RPA.

I.2) Conditions opératoires

Dans cette étude, nous avons étudié la pyrolyse du chlorobenzène en RPA et en RT en faisant varier plusieurs paramètres présentés dans le Tableau 26 ci-dessous :

Tableau 26 : Etudes réalisées sur le chlorobenzène

Etude	Temps de passage (s)	Fraction molaire de réactif	T (K)	P (bar)	Additif	Réacteur
1	2	0,005	800-1150	1,07	Aucun	RPA
2	2	0,005	800-1150	1,07	H_2	RPA
3	2	0,005	800-1150	1,07	Méthane	RPA
4	2	0,005	800-1250	1,07	Aucun	RT
5	2	0,005	800-1250	1,07	H_2	RT
6	1, 2, 3,4	0,005	1125	1,07	Sans	RT

L'influence de plusieurs paramètres a été étudiée lors de nos travaux :

- L'ajout d'un donneur d'hydrogène (additif) dans le mélange réactionnel gazeux (études 2, 3 et 5).
- Le temps de passage (étude 6).
- Le type de réacteur (études 1 et 4).

Le chlorobenzène ainsi que l'ensemble des produits de pyrolyse ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et par IRTF.

Les travaux de ce chapitre ont fait l'objet d'une présentation orale « A study of chlorobenzene pyrolysis » dans le cadre du « 37th International Symposium on Combustion » qui a eu lieu à Dublin du 29 juillet au 3 août 2018. Ces travaux ont également fait l'objet d'une publication éponyme dans un journal international à comité de lecture « Proceedings of the Combustion Institute ».

I.3) Description du mécanisme proposé

Les simulations ont été effectuées avec OpenSMOKE [257] et un nouveau mécanisme cinétique détaillé pour la pyrolyse du chlorobenzène incluant 224 espèces dans 1455 réactions a été développé. Les paramètres cinétiques ont été tirés de la littérature quand ils étaient disponibles. Lorsqu'aucune donnée n'était disponible, des calculs basés sur des méthodes quantiques ont été réalisés. Ces calculs ont été effectués par Nadia Sebbar de l'Université de Karlsruhe. Le modèle cinétique est basé sur celui de Husson *et al.* [27] pour l'oxydation de l'éthylbenzène. Le système de réactions impliquant HCl, Cl_2, et les atomes de Cl, tiré des travaux de Pelucchi *et al.* [308], a été ajouté. Les réactions figurant dans le Tableau 27 ont également été ajoutées à l'ensemble.

Tableau 27 : Paramètres cinétiques des réactions ajoutées au mécanisme de Husson et al. [27]

Réaction	*A*	*n*	E_a	Footnote	No.
Réactions du chlorobenzène					
Amorçage unimoléculaire					
PHICl = C_6H_5+Cl	$3{,}0 \times 10^{15}$	0,0	95600	a	(1)
Réaction moléculaire					
PHICl + H_2 = C_6H_6 + HCl	$1{,}4 \times 10^{06}$	2,18	73174	b	(2)
Ipso-additions					
PHICl + H = C_6H_6 + Cl	$4{,}26 \times 10^{07}$	1,772	7951	b	(3)
PHICl + Cl = PHI12Cl_2 + H	$1{,}17 \times 10^{04}$	2,992	22576	b	(4)
PHICl + Cl = PHI13Cl_2 + H	$8{,}57 \times 10^{03}$	3,057	21927	b	(5)
PHICl + Cl = PHI14Cl_2 + H	$5{,}48 \times 10^{03}$	3,027	21829	b	(6)
PHICl + C_6H_5 = BPNL3Cl + H	$1{,}26 \times 10^{12}$	0	8505	c	(7)
PHICl + C_6H_5 = BPNL4Cl + H	$0{,}63 \times 10^{12}$	0	8505	c	(8)
PHICl + C_6H_5 = BPNL2Cl + H	$1{,}26 \times 10^{12}$	0	8505	c	(9)
PHICl + C_6H_5 = biphenyl + Cl	$5{,}60 \times 10^{12}$	-0,074	7500	c	(10)
R2PHICl + C_6H_6 = BPNL2Cl + H	$5{,}60 \times 10^{12}$	-0,074	7500	c	(11)
R3PHICl + C_6H_6 = BPNL3Cl + H	$5{,}60 \times 10^{12}$	-0,074	7500	c	(12)
R4PHICl + C_6H_6 = BPNL4Cl + H	$5{,}60 \times 10^{12}$	-0,074	7500	c	(13)
R4PHICl + PHICl =BB44Cl_2 + H	$3{,}16 \times 10^{12}$	0	8505	c	(14)
R4PHICl + PHICl =BB43Cl_2 + H	$6{,}32 \times 10^{12}$	0	8505	c	(15)
R4PHICl + PHICl =BB42Cl_2 + H	$6{,}32 \times 10^{12}$	0	8505	c	(16)
R4PHICl + PHICl =BB33Cl_2 + H	$6{,}32 \times 10^{12}$	0	8505	c	(17)
R4PHICl + PHICl =BB32Cl_2 + H	$6{,}32 \times 10^{12}$	0	8505	c	(18)
R4PHICl + PHICl =BB22Cl_2 + H	$6{,}32 \times 10^{12}$	0	8505	c	(19)
PHICl + CH_3 = toluene + Cl	$1{,}20 \times 10^{12}$	0	15774	d	(20)
Métathèses					
PHICl + H = R2PHICl + H_2	$1{,}49 \times 10^{08}$	1,79	12328	b	(21)
PHICl + H = R3PHICl + H_2	$1{,}22 \times 10^{08}$	1,81	10930	b	(22)
PHICl + H = R4PHICl + H_2	$1{,}35 \times 10^{08}$	1,81	11748	b	(23)
PHICl + H = C_6H_5 + HCl	$1{,}61 \times 10^{09}$	1,57	10988	b	(24)
PHICl + Cl = C_6H_5 + Cl_2	$2{,}34 \times 10^{09}$	1,743	12484	b	(25)
PHICl + Cl = R2PHICl + HCl	$1{,}49 \times 10^{08}$	1,79	12328	e	(26)
PHICl + Cl = R3PHICl + HCl	$1{,}23 \times 10^{08}$	1,81	10930	e	(27)
PHICl + Cl = R4PHICl + HCl	$1{,}35 \times 10^{08}$	1,81	11748	e	(28)
PHICl + C_6H_5 = R2PHICl + HCl	$1{,}49 \times 10^{08}$	1,79	12328	e	(29)
PHICl + C_6H_5 = R3PHICl + HCl	$1{,}22 \times 10^{08}$	1,81	10930	e	(30)

PHICl + C_6H_5 = R4PHICl + HCl	$1{,}35 \times 10^{08}$	1,81	11748	e	(31)
Terminaisons					
C_6H_5 + R2PHICl = BPNL2Cl	$1{,}55 \times 10^{14}$	-0,45	-550	f	(32)
C_6H_5 + R3PHICl = BPNL3Cl	$1{,}55 \times 10^{14}$	-0,45	-550	f	(33)
C_6H_5 + R4PHICl = BPNL4Cl	$1{,}55 \times 10^{14}$	-0,45	-550	f	(34)
R4PHICl + R4PHICl = BB44Cl2	$1{,}55 \times 10^{14}$	-0,45	-550	f	(35)
R4PHICl + R3PHICl = BB43Cl2	$1{,}55 \times 10^{14}$	-0,45	-550	f	(36)
R4PHICl + R2PHICl = BB42Cl2	$1{,}55 \times 10^{14}$	-0,45	-550	f	(37)
R3PHICl + R3PHICl = BB33Cl2	$1{,}55 \times 10^{14}$	-0,45	-550	f	(38)
R3PHICl + R2PHICl = BB32Cl2	$1{,}55 \times 10^{14}$	-0,45	-550	f	(39)
R2PHICl + R2PHICl = BB22Cl2	$1{,}55 \times 10^{14}$	-0,45	-550	f	(40)

Note : Les paramètres cinétiques sont donnés sous la forme suivante $k = A\,T^{n} \exp(-E_a/RT)$ avec A en $(cm^{-3}.mol^{-1})^{p-1}.s^{-1}$ avec p l'ordre de la réaction, T en K, et E_a en cal/mol.

[a] Paramètres cinétiques pris égaux à ceux proposés par Ritter *et al.* [367].
[b] Paramètres cinétiques calculés par des méthodes de calcul quantiques.
[c] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec les réactions d'ipso-additions du radical phényle sur le benzène [369]
[d] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec les réactions d'ipso-additions du radical méthyle sur le benzène [370]
[e] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec les réactions de métathèse de l'atome d'hydrogène sur le chlorobenzène
[f] Paramètres cinétiques estimés par analogie avec les réactions de terminaison du radical phényle avec un autre radical phényle [371]

Les réactions suivantes ont été ajoutées à l'ensemble pour tenir compte de la consommation du chlorobenzène :

- La réaction d'amorçage unimoléculaire par rupture de la liaison C-Cl (No. 1). Cette dernière est la plus faible dans la molécule (énergie de liaison de 95 kcal/mol [22]). Dans le Tableau 27, PHICl correspond au chlorobenzène.
- Les réactions de métathèse par $H^{\cdot}$ (No. 21 à 24), par $Cl^{\cdot}$ (No. 25 à 28) et par le radical phényle (No. 29 à 31). Les paramètres cinétiques pour les réactions de métathèse avec $Cl^{\cdot}$ et le radical phényle ont été pris égaux à ceux des réactions de métathèse avec $H^{\cdot}$. RxPHICl représente le radical chlorobenzène avec x=1 (ortho), 2 (meta) ou 3 (para) selon la position du centre radicalaire sur le cycle.
- Une réaction moléculaire (No. 2) pour mieux tenir compte de la consommation du réactif en présence d'hydrogène, même si l'effet de cette réaction semble limité dans nos conditions opératoires.
- Les réactions d'ipso-addition par $H^{\cdot}$ et $Cl^{\cdot}$ (No. 3 à 6), menant à la formation du benzène (C_6H_6) et du dichlorobenzène ($PHI1xCl_2$ avec x=2,3 ou 4 selon la position ortho, meta ou para du chlore sur le cycle).

- Les réactions d'ipso-addition du radical phényle (No. 7 à 10) menant à la formation des 3 isomères ortho, para et meta des chlorobiphényles (BPNLxCl). Cela peut aussi mener à la formation du biphényle.

$$C_6H_5Cl + C_6H_5. = o/m/p\ C_{12}H_9Cl + H.$$

$$C_6H_5Cl + C_6H_5. = C_{12}H_{10} + Cl.$$

- Les réactions d'ipso-addition des radicaux chlorophényles sur le benzène (No. 11 à 13)
- Les réactions d'ipso-addition des radicaux chlorophényles sur le chlorobenzène (No. 14 à 19) menant à la formation des 6 isomères ortho, para et meta des dichlorobiphényles ($BBxyCl_2$)

$$C_6H_5Cl + C_6H_4Cl. = o/m/p\ C_{12}H_9Cl + Cl.$$

$$C_6H_5Cl + C_6H_4Cl. = C_{12}H_8Cl_2 + H.$$

- Les réactions de terminaison entre les radicaux (No. 32 à 40) produisant notamment les isomères des chlorobiphényles et des dichlorobiphényles.

La présence de chlore dans la plupart des produits formés au cours de la pyrolyse du chlorobenzène rend les calculs de paramètres cinétiques difficiles. De nombreuses estimations ont été réalisées, notamment pour les réactions d'ipso-addition ci-dessus pour lesquelles les paramètres cinétiques ont été estimés à partir de ceux de la réaction de l'ipso-addition du radical phényle sur le benzène [369]. Les paramètres cinétiques des réactions de terminaison entre les radicaux chlorophényles et les radicaux phényles ont été estimés à partir de la réaction de terminaison entre deux radicaux phényles.

Pour modéliser les résultats obtenus en présence de méthane, la réaction d'ipso-addition du radical méthyle sur le chlorobenzène a été ajoutée au modèle (No. 20) :

$$C_6H_5Cl + CH_3 = C_7H_8 + Cl$$

Les paramètres cinétiques de cette réaction ont été estimés à partir de ceux de la réaction d'ipso-addition du radical méthyle sur le benzène [370].

I.4) Conversion du réactif

La Figure 89 montre l'évolution de la conversion du réactif en fonction de la température pour les deux types de réacteurs ainsi que l'évolution de la conversion du chlorobenzène en fonction du temps de passage en RT (à 1125 K) :

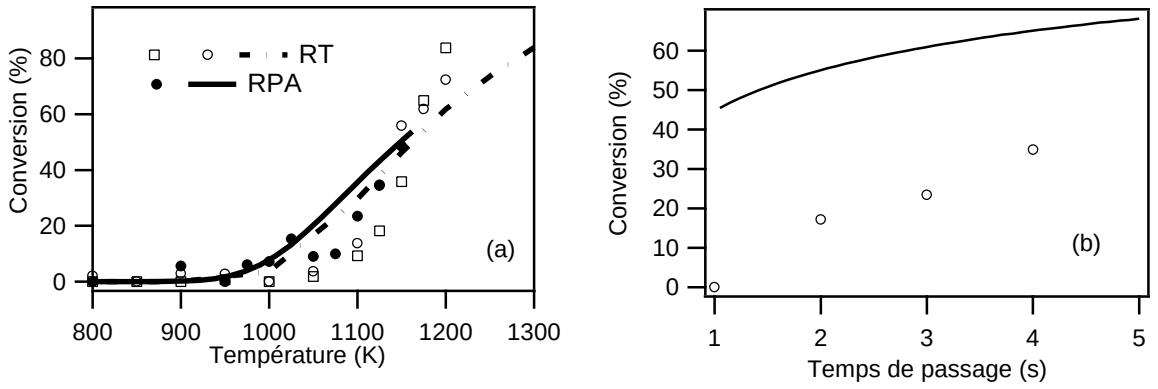


Figure 89 : Evolution de la conversion au cours de la pyrolyse du chlorobenzène en fonction de (a) la température en RPA et en RT (fraction molaire de chlorobenzène en entrée de 0,005, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar), (b) du temps de passage en RT (fraction molaire de chlorobenzène en entrée de 0,005, 1125 K, P = 1,07 bar) Les symboles correspondent aux résultats expérimentaux, les courbes à ceux de la modélisation. Les symboles carrés correspondent aux points expérimentaux obtenus par analyse IRTF et les symboles ronds à ceux obtenus en GC.

La Figure 89 montre que la molécule de chlorobenzène, à cause de sa structure aromatique lui conférant une certaine stabilité, n'est pas complètement détruite dans les conditions opératoires utilisées dans cette étude.

Tout d'abord, nous observons un bon accord entre les résultats expérimentaux obtenus par analyse en GC et en IRTF pour la conversion du chlorobenzène en réacteur tubulaire.

Les contraintes en température d'utilisation du RPA nous ont forcés à restreindre notre étude pour des températures inférieures à 1150 K. En RT, les mesures pour des températures supérieures à 1250 K n'ont pas été possibles. Nous avons en effet observé une importante montée de la pression dans le réacteur pour des températures supérieures à 1250 K, malgré la dilution importante du mélange réactionnel dans l'hélium, ne rendant pas les mesures fiables puisque l'analyse en GC dépend de la pression au moment de l'injection.

La molécule se dégrade dès 900 K dans les deux réacteurs. La conversion maximum atteinte en RPA est de 49 % à 1150 K et de 95 % en RT à 1250 K.

Nous pouvons voir également que le type de réacteur semble avoir peu d'influence sur la conversion au cours de la pyrolyse du chlorobenzène. Le modèle cinétique reproduit correctement la conversion du chlorobenzène dans les deux réacteurs.

Dans approximativement les mêmes conditions opératoires, Ritter *et al.* [367] dans un RT ont obtenu une conversion de 60 % à 1128 K. Les travaux de Rouzet *et al.* [368] montrent que pour un temps de passage de 1,2 s à 1273 K, la conversion est de 95 %. Ces résultats semblent en accord avec ceux que nous avons obtenu pour la pyrolyse du chlorobenzène en RT.

Le temps de passage influence grandement la conversion du chlorobenzène à 1125 K en RT comme le montre la Figure 89. Le modèle cinétique n'est en revanche pas capable de reproduire les résultats expérimentaux obtenus. Comme nous l'avions déjà évoqué dans le chapitre 4 sur la pyrolyse du bromoéthane, le critère de Peclet diminue lorsque le temps de passage et la température augmentent (voir annexe 2), rendant l'approximation du réacteur piston moins valide. La déviation observée entre les résultats expérimentaux et ceux de la modélisation peut être en partie expliquée par ce phénomène, notamment pour des grands temps de passage.

I.5) Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité

Avant de discuter des résultats expérimentaux obtenus pour la formation des produits de pyrolyse, il nous faut préciser qu'une importante fraction de chlorobenzène est convertie à haute température en un dépôt noir, notamment observé sur les parois du réacteur. Ce dépôt a donné lieu à plusieurs problèmes analytiques et augmente par conséquent l'incertitude sur les résultats expérimentaux lorsque la température augmente. Il a été possible de retirer ce dépôt sur les parois du réacteur en envoyant un débit d'oxygène au sein du réacteur à haute température (1200 K). Ce dépôt solide a été prélevé à la sortie du réacteur tubulaire et est visible sur la Figure 90.



Figure 90 : dépôt solide retiré des parois du réacteur après décokage à l'oxygène à 1200 K

Les expériences de Rouzet *et al.* [368] ont montré que la conversion de chlorobenzène en suie n'est pas importante en dessous de 1123 K mais augmente jusqu'à 50 % à 1443 K. Ritter *et al.* [367] dans un RT ont trouvé que la conversion du réactif en suie était de 30 % à 1283 K en absence de donneur d'hydrogène.

La Figure 91 présente les résultats expérimentaux et simulés obtenus pour les fractions molaires en chlorobiphényles, benzène, dichlorobiphényles et HCl (produits majoritaires)

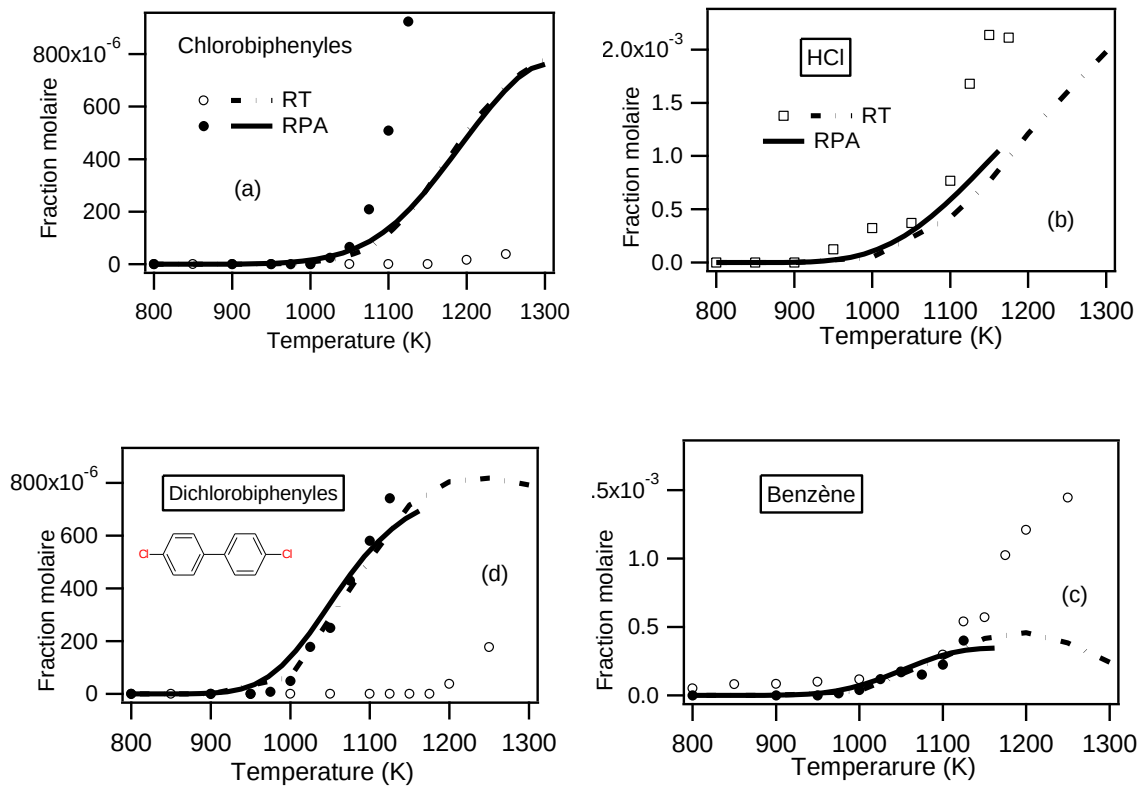


Figure 91 : Evolution avec la température de la fraction molaire en (a) chlorobiphényles, (b) HCl, (c) benzène, (d) dichlorobiphényles en RPA et en RT (les symboles correspondent aux résultats expérimentaux, les courbes à ceux de la modélisation). Les carrés correspondent aux points expérimentaux obtenus par analyse IRTF et les ronds à ceux obtenus en GC.

D'un point de vue expérimental, le type de réacteur influence grandement la formation des produits de la pyrolyse du chlorobenzène. On observe en effet que la formation des composés lourds aromatiques chlorés est réduite dans le RT si l'on compare aux résultats obtenus en RPA, ainsi qu'une plus formation plus importante de benzène. Concernant HCl, le composé n'a pas été dosé en RPA.

Du point de vue de la modélisation, entre 800 et 1130 K, l'influence du type de réacteur sur la formation du benzène et des isomères du dichlorobiphényle est limitée. A partir de 1130 K, le modèle prédit une plus grande formation de benzène et dichlorobiphényles dans le RT que dans le RPA.

Le modèle prédit bien la formation des dichlorobiphényles en RPA mais surestime grandement leur formation en RT. Avant 1130 K, les fractions molaires en benzène et HCl sont bien prédites, quel que soit le type de réacteurs. Après 1130 K, on observe un écart entre résultats expérimentaux et ceux de la modélisation.

La formation importante de composés aromatiques lourds chlorés et de suie à partir de 1130 K peut expliquer les écarts observés entre les résultats expérimentaux et ceux de la modélisation. De plus,

les bilans en atomes de carbone et de chlore se détériorent à partir de cette température (voir annexe 7)

Pour mieux comprendre la distribution des produits formés, un diagramme de sélectivité a été tracé sur la Figure 92 à la température de 1125 K.

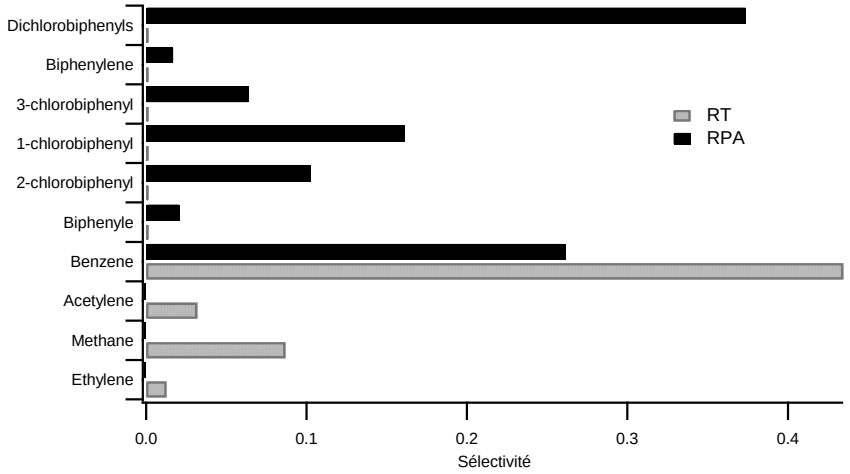


Figure 92 : Sélectivité en atome de carbone pour la pyrolyse du chlorobenzène dans les deux réacteurs (1125 K, fraction molaire de chlorobenzène en entrée de 0,005, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar). La sélectivité du benzène a été divisée par deux en RT.

Ce diagramme de sélectivité nous permet de voir que la formation de benzène, d'acétylène, de méthane et d'éthylène est plus abondante en RT qu'en RPA. En revanche, la formation de polychlorobiphényles est fortement réduite en RT. Ceci tend à indiquer que les PCBs sont des produits secondaires et que par conséquent leur formation est réduite dans un réacteur tubulaire de part la nature du réacteur.

I.6) Influence de l'addition de donneurs d'hydrogène

Dans cette partie, l'influence de l'ajout de deux donneurs d'hydrogène est étudiée : l'hydrogène et le méthane. Dans ce qui suit, la fraction molaire en additif est égale à celle du chlorobenzène. L'effet de l'ajout de méthane n'a pas été étudié en RT, cet additif n'ayant pas fourni de bons résultats en RPA. Les résultats de l'influence de l'hydrogène en RT ne seront pas présentés car la formation de PCBs est déjà très limitée au cours de la pyrolyse du chlorobenzène en réacteur piston comme le montre la Figure 92. L'effet de l'hydrogène sur la formation des PCBs n'est donc pas très représentatif et celui sur la conversion du réactif est le même qu'en RPA.

La Figure 93 représente l'influence de l'ajout de ces deux donneurs d'hydrogène sur la conversion du chlorobenzène en RPA.

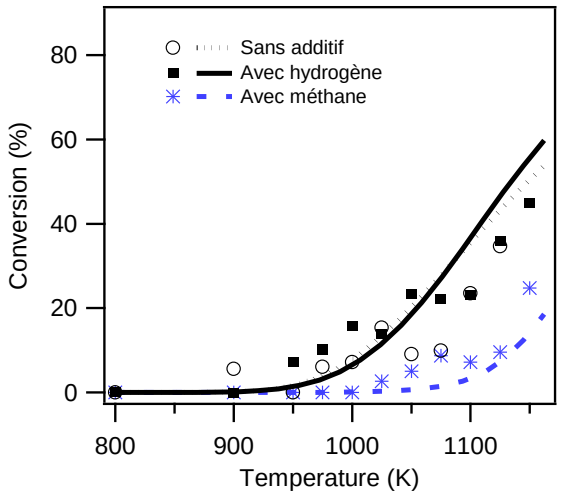


Figure 93 : Influence de l'ajout de deux donneurs d'hydrogène, H_2 et le méthane, sur la conversion lors de la pyrolyse du chlorobenzène en RPA (fraction molaire de réactif en entrée de 0,005, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar).

La Figure 93 montre que, d'un point de vue expérimental ou théorique, l'effet de l'addition d'hydrogène sur la conversion du chlorobenzène en RPA semble limité. En revanche, l'addition de méthane semble inhiber la conversion du réactif.

Dans des conditions opératoires similaires, Cullis *et al.* [372] ont montré que l'addition d'hydrogène accélérait la décomposition du chlorobenzène. Ritter *et al.* [367] ont obtenu une conversion de 99 % dans un RT à 1228 K dans un mélange hélium/hydrogène (excès d'hydrogène), ce qui confirme l'effet observé par Cullis *et al.* [372].

La Figure 94 ci-dessous montre l'influence de l'addition des deux donneurs d'hydrogène sur les fractions molaires des produits majoritaires formés au cours de la pyrolyse du chlorobenzène.

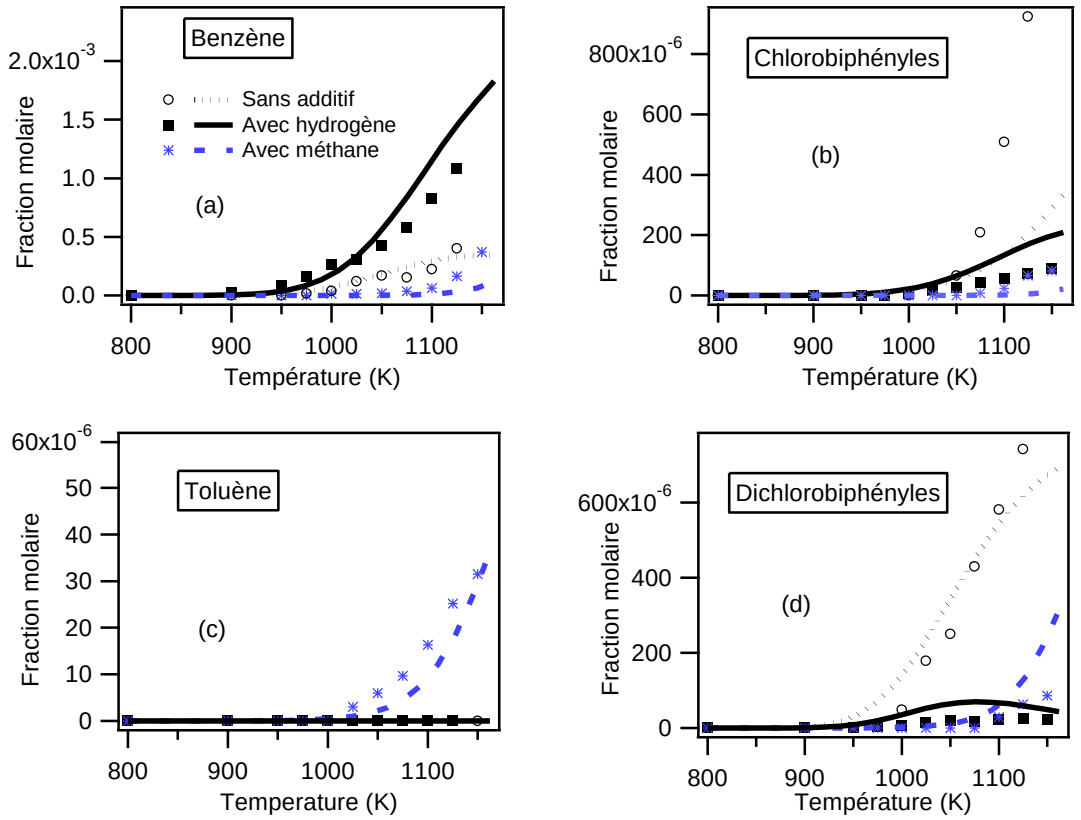


Figure 94 : Influence de l'ajout de deux donneurs d'hydrogène, H_2 et le méthane, sur la formation de (a) benzène (b) chlorobiphényles (c) toluène (d) dichlorobiphényles lors de la pyrolyse du chlorobenzène en RPA (fraction molaire de réactif en entrée de 0,005, temps de passage de 2 s, P = 1,07 bar).

Nous pouvons voir sur la Figure 94 que l'influence expérimentale de H_2 et du méthane est très importante sur les produits de pyrolyse. L'ajout d'hydrogène favorise la formation du benzène et inhibe fortement la formation des chlorobiphényles et dichlorobiphényles. Cet effet est bien reproduit par notre modèle cinétique.

L'addition de méthane inhibe également la formation des chlorobiphényles et dichlorobiphényles mais aussi celui du benzène. Cependant, elle inhibe également la réactivité et conduit à une conversion du chlorobenzène plus faible (cf. Figure 93), notamment au-dessus de 1000 K. La Figure 94 (c) montre les fractions molaires de toluène formé lors de l'addition de méthane, une molécule bien connue pour réagir avec les radicaux du milieu réactionnel et former le radical benzyle, stabilisé par résonance, qui peut ensuite réagir par terminaison avec les radicaux du milieu. Ceci a pour effet d'inhiber la conversion du réactif comme nous pouvons le constater sur la Figure 93, phénomène qui est bien reproduit par le modèle.

Louw *et al.* [366] avaient déjà mis en évidence que l'addition de H_2, en excès, inhibait la formation des composés aromatiques chlorés tels que les chlorobiphényles et les dichlorobiphényles.

I.7) Discussion

Etant donné que notre modèle cinétique est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus en RPA, nous avons réalisé une analyse de flux à 1100 K dans les conditions de la Figure 94. Le diagramme de flux est visible sur la Figure 95 ci-dessous :

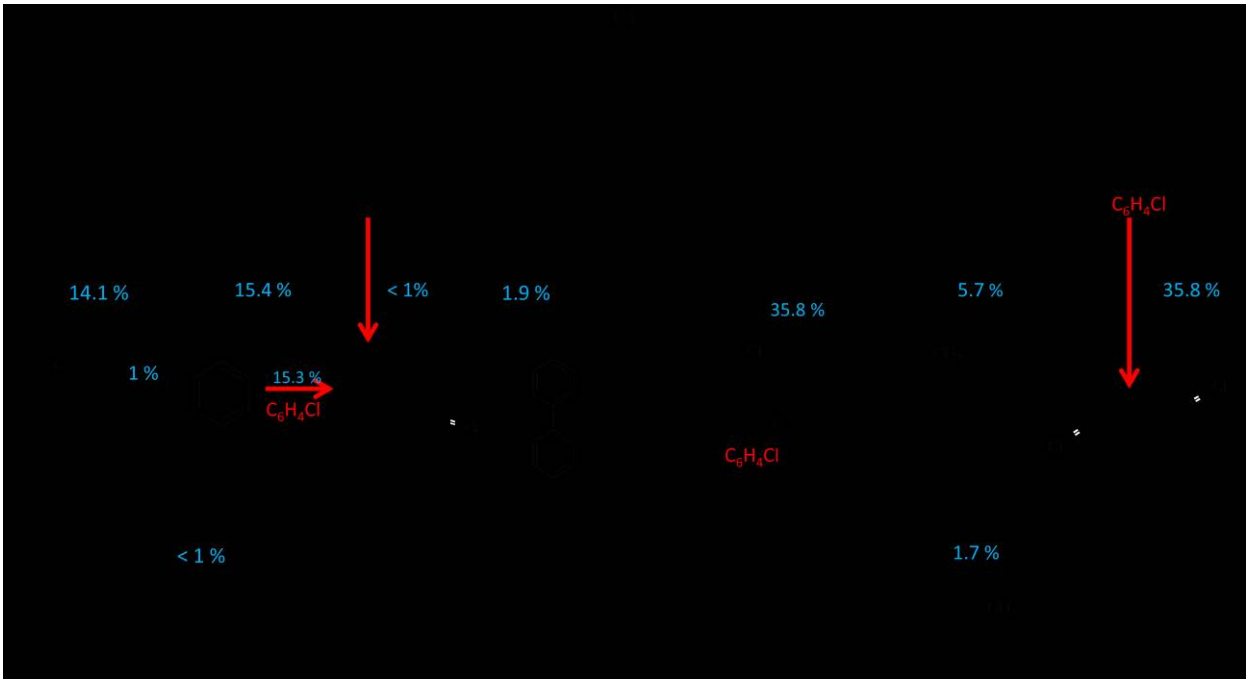


Figure 95 : Analyse de flux lors de la pyrolyse du chlorobenzène dans les conditions de la figure 34. Les nombres sur les flèches (noir en gras pour le chlorobenzène sans additif, noir en italique pour l'ajout de H_2, bleu pour l'ajout de méthane) représentent le taux de consommation normalisé par le taux de consommation totale du chlorobenzène. Les flèches rouges correspondent aux voies majoritaires de formations des PCBs.

Seul l'un seul des isomères du radical chlorophényle est montré pour plus de clarté mais le pourcentage indiqué correspond à la formation de tous les isomères. Pour les composés comme les chlorobiphényles et les dichlorobiphényles, l'atome de chlore peut être porté par chaque atome du cycle.

La Figure 95 montre que, dans le cas de l'étude du chlorobenzène sans additif, la voie principale de consommation du réactif (33,3 %) se fait par réaction de métathèse avec l'atome d'hydrogène menant à la formation du radical chlorophényle. Les radicaux chlorophényles peuvent réagir avec le chlorobenzène par réaction d'ipso-addition pour donner les isomères du dichlorobiphényle, représentant la seconde voie majoritaire de consommation du réactif (30,5 %). La troisième voie majoritaire (19,0 %) est l'arrachage de l'atome de chlore par l'atome d'hydrogène, produisant le radical phényle. Les voies de consommation mineures (moins de 10 % chacune) comprennent des réactions d'ipso-addition avec $H^{\cdot}$ (formation de benzène) et le radical phényle (menant à la formation du biphényle et d'un des isomères du chlorobiphényle selon le départ d'un H ou de Cl). Il est

intéressant de noter que les radicaux chlorophényles sont la principale source de dichlorobiphényles. De plus, les réactions d'ipso-addition sur le chlorobenzène avec départ de l'atome de chlore par ces radicaux peuvent aussi former des chlorobiphényles.

Avec ajout d'hydrogène, la formation des radicaux phényles (42,8 %) et du benzène (18,7 %) est favorisée, tandis que la production des dichlorobiphényles est presque complètement inhibée (correspondant à moins de 6 % de la consommation du réactif). De plus, les radicaux chlorophényles peuvent facilement réagir avec l'hydrogène pour reformer le chlorobenzène. Par conséquent, leur vitesse globale de formation est significativement réduite. Ceci explique pourquoi la formation des dichlorobiphényles est fortement réduite en RPA avec ajout d'hydrogène dans le milieu réactionnel, comme nous pouvons le voir sur la Figure 94 (d). En revanche, puisque la formation de benzène et de radicaux phényles est favorisée, l'impact de l'addition d'hydrogène sur la formation des chlorobiphényles est plus limité.

Avec ajout de méthane, l'une des seules modifications des voies de décomposition du chlorobenzène est l'apparition d'une nouvelle voie : la production de toluène par réaction d'ipso-addition du radical méthyle.

Pour mieux comprendre les réactions les plus influentes, un diagramme de sensibilité tracé à 1100 K dans les conditions du diagramme de flux de la Figure 95 est visible sur la Figure 96 :

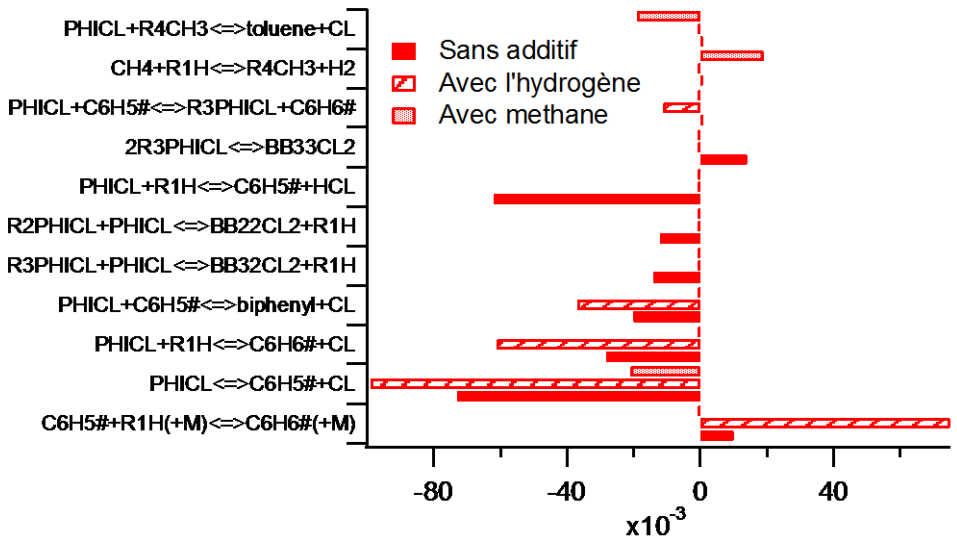


Figure 96 : analyse de sensibilité pour la fraction molaire du chlorobenzène à 1100 K dans les conditions de la Figure 95 . Les réactions avec un coefficient négatif ont un effet promoteur sur la réactivité.

Les espèces R1H et $R4CH_3$ correspondent à l'atome d'hydrogène et au radical méthyle.

Sans additif, les réactions ayant l'effet le plus positif sur la réactivité sont :

- l'arrachage du chlore au sein du chlorobenzène conduisant à la formation du radical phényle,
- les réactions d'ipso-addition par $H^{\cdot}$ et le radical phényle, donnant respectivement le benzène et le biphényle,
- la réaction d'amorcage unimoléculaire du chlorobenzène, donnant le radical phényle et l'atome de chlore.

On observe également un léger effet promoteur des réactions d'ipso-addition des radicaux chlorophényles sur le chlorobenzène, donnant les isomères du dichlorobiphényles. En revanche, la réaction de terminaison de deux radicaux chlorophényles a un effet inhibiteur sur la réactivité, puisque ces derniers ne réagissent pas par réaction d'ipso-addition sur le réactif.

Avec ajout d'hydrogène, les réactions promotrices sont les mêmes que sans aucun additif. On observe cependant que la réaction de terminaison entre l'atome d'hydrogène et le radical phényle est beaucoup plus inhibitrice. Le fait que le coefficient de sensibilité des réactions avec le radical chlorophényle soit proche de zéro confirme la réduction significative de leur voie de formation, comme évoqué déjà précédemment.

Avec ajout de méthane, la seule réaction promotrice qui garde une influence, même si réduite, est la réaction d'amorcage unimoléculaire. Ceci montre que l'influence de tout les radicaux est significativement réduite. La réaction d'ipso-addition du radical méthyle sur le chlorobenzène produisant le toluène et l'atome de chlore a également un effet positif sur la réactivité. En revanche, la réaction de métathèse sur le méthane réduit la réactivité du chlorobenzène.

I.8) Conclusion

L'étude de la pyrolyse du chlorobenzène a été réalisée dans deux réacteurs différents : le RPA et le RT. Les températures d'étude étaient comprises entre 800 et 1125 K dans le RPA et entre 800 et 1250 dans le RT. Le temps de passage était fixé à 2 s avec une fraction molaire en réactif de 0,005. Toutes les expériences ont été réalisées à la pression de 1,07 bar. Les produits suivants ont été identifiés : **HCl**, méthane, éthylène, acétylène, éthane, **benzène**, biphényle, biphénylène, chlorobiphenyles et les **dichlorobiphényles** ainsi que leurs isomères (les produits en gras sont des produits majoritaires). La formation importante d'un dépôt solide noir sur les parois des réacteurs a été observée et a mené à de nombreux problèmes analytiques, augmentant l'incertitude expérimentale sur les fractions molaires mesurées à haute température.

Les études avec ajout d'un donneur d'hydrogène (H_2 ou CH_4) avaient pour but de limiter la formation des composés aromatiques lourds. L'ajout d'hydrogène en RPA mène à une augmentation de la fraction molaire en benzène et inhibe significativement la formation des dichlorobiphényles. L'ajout

de méthane inhibe également la formation des dichlorobiphényles mais diminue également la réactivité à cause de la formation du toluène.

Etant donné le peu de données cinétiques disponibles dans la littérature, un premièr modèle cinétique détaillé a été développé, basé sur des calculs théoriques de paramètres cinétiques. Compte tenu des incertitudes sur les résultats expérimentaux, le modèle prédit convenablement la réactivité et la formation des produits majoritaires. L'effet de l'ajout d'hydrogène et de méthane, en RPA, est également bien prédit par le modèle. Cependant, des améliorations sont nécessaires pour mieux tenir compte de la formation des produits minoritaires et des résultats obtenus en RT.

Conclusions et perspectives

Conclusion

Dans le but de mieux comprendre le comportement pyrolytique des gaz de combat et autres polluants dans un prototype pilote de dépollution, la pyrolyse de sept molécules modèles (le diéthyléther, le bromoéthane, le chloroacétate de méthyle, le nitrométhane, le nitrate d'isopropyle, la diéthylamine et le chlorobenzène) a été étudiée lors de cette thèse conformément à la stratégie mise en place avec le partenaire industriel, Terbis, lors de la première année de thèse. Pour ce faire, deux réacteurs ont été utilisés : un réacteur parfaitement agité (RPA) en silice et un réacteur tubulaire (RT) en alumine.

Dans le cadre de la thèse, un nouveau pilote a été développé à l'échelle du laboratoire pour réaliser les études au dessus de 1200 K. Il est constitué d'un réacteur tubulaire en alumine placé dans un four, se rapprochant plus du procédé industriel que le RPA. Les profils axiaux de température ont été mesurés à l'aide d'un thermocouple pour en tenir compte lors des simulations. Parallèlement à ce nouveau développement, une nouvelle technique analytique a été utilisée au laboratoire : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Une méthode d'analyse appropriée a été développée.

Des mesures de distribution de temps de séjour ont été réalisées pour caractériser l'écoulement dans le réacteur tubulaire. Ces mesures ont nécessité le développement d'un protocole adapté et l'utilisation d'une technique de détection avancée pour le suivi en ligne de la concentration de traceur en sortie du réacteur. Ces mesures nous ont montré que le réacteur tubulaire s'écarte du réacteur piston « parfait » lorsque la température ou le temps de passage augmente. L'effet du temps de passage est nettement plus sensible que celui de la température.

La pyrolyse du diéthyl éther en RPA est totale à partir de 1100 K et conduit majoritairement à la formation d'éthylène, de méthane, de monoxyde de carbone et d'acétaldéhyde. La pression et la concentration en entrée du réacteur en DEE ont très peu d'influence sur la conversion contrairement au temps de passage. Des simulations utilisant le modèle développé par Tran *et al.* [30] sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Les réactions de métathèse avec $H^{\cdot}$ et $CH_3^{\cdot}$ sont les principales voies de décomposition du réactif. On peut noter l'existence d'une réaction moléculaire non négligeable produisant l'éthanol et l'éthylène.

L'étude de la pyrolyse du bromoéthane a été réalisée en RPA et en RT. La dégradation du réactif débute vers 623 K et sa destruction complète est atteinte à partir de 973 K. L'éthylène et HBr sont les produits majoritaires. Leur formation pourrait être attribuée au premier abord à la réaction moléculaire du réactif en éthylène et HBr. Cependant, cette étude a montré que le mécanisme

radicalaire est également très important, notamment à cause des radicaux $Br^{\cdot}$. La seule analyse des produits de la réaction est trompeuse puisque les deux mécanismes (moléculaire et radicalaire) mènent majoritairement aux mêmes composés.

La pyrolyse du chloroacétate de méthyle a été réalisée en réacteur tubulaire. De nombreuses espèces ont été identifiées et quantifiées par IRTF. Le début de réactivité a été observé vers 873 K avec une conversion totale à partir de 1073 K. Parmi les intermédiaires formés, des quantités importantes de CO, de HCl, de méthane, de chlorométhane et d'éthylène ont été observées. Le temps de passage a un effet significatif sur la conversion. Les réactions de métathèse par CH_2Cl, CH_3 et Cl sur le réactif sont prépondérantes. La littérature ne disposant pas d'études sur la pyrolyse ou l'oxydation du chloroacétate de méthyle, un modèle cinétique détaillé a été développée en se basant sur des calculs théoriques de paramètres cinétiques ainsi que sur des estimations. La réactivité et la formation du produit majoritaire CO sont bien prédites par le modèle ainsi que dans une moindre mesure la formation du chlorométhane, du dichlorométhane et du CO_2. Cependant, la formation de certains produits minoritaires n'est pas correctement reproduite. Les écarts observés proviennent en partie du grand nombre de paramètres cinétiques estimés dans le mécanisme développé.

L'étude de la pyrolyse du nitrométhane a été réalisée dans deux réacteurs différents : le RPA et le RT. La conversion du réactif est totale dès 925 K. On observe une meilleure réactivité en RT qu'en RPA. Les produits majoritaires sont NO, CO et le méthane. Le nitrométhane se décompose majoritairement par rupture de la liaison C-N formant le radical méthyle et NO_2. Le modèle cinétique développé dans cette étude a été utilisé pour simuler la pyrolyse du nitrométhane dans les deux réacteurs. Le modèle prédit convenablement la réactivité et la formation des produits majoritaires en RT. En revanche, la formation des produits minoritaires tels que le méthanol, l'éthane et le propène n'est pas correctement prédite par le modèle cinétique. Des améliorations du modèle seront nécéssaires pour mieux tenir compte de la formation de ces produits.

Le nitrate d'isopropyle commence à se dégrader à très basse température (dès 423 K environ) dans le réacteur tubulaire et la conversion totale est atteinte dès 573 K. Ceci en fait la molécule la plus réactive parmi celles que nous avons étudiées. De nombreux produits intermédiaires, hydrocarbures et azotés, ont été détectés. Le temps de passage a, comme pour les autres molécules, un effet significatif sur la conversion. L'analyse du modèle cinétique développé dans cette étude a permis de mieux comprendre les réactions de décomposition du nitrate d'isopropyle ainsi que la formation des produits obtenus. La chimie de la pyrolyse des nitrates est ainsi mieux comprise. L'importance de la réaction de décomposition de l'IPN par rupture de la liaison $O\text{-}NO_2$ a été mise en évidence par l'analyse de flux et l'analyse de sensibilité du modèle cinétique développé dans cette étude.

Le modèle prédit bien la réactivité et la formation des produits majoritaires excepté le formaldéhyde. Des améliorations seront néanmoins nécéssaires pour mieux tenir compte de la formation de certains produits minoritaires, notamment au niveau des paramètres cinétiques estimés au sein du modèle développé.

L'étude de la pyrolyse de la diéthylamine en RT a montré que la réactivité est observée à partir de 773 K avec une conversion totale à partir de 950 K. De nombreux intermédiaires ont été détectés : des hydrocarbures de C_1 à C_7 et des azotés comme l'acétonitrile, le propionitrile et l'acrylonitrile. A noter la présence de HCN et de NH_3 parmi les produits principaux de la réaction. Cette étude a été compliquée par des problèmes techniques de corrosion et de bouchage vraisemblablement liés à la nature du réactif. Un modèle cinétique n'a pas pu être développé dans le cadre de cette thèse étant donné le peu de données dans la littérature et le nombre d'intermédiaires formés.

La pyrolyse du chlorobenzène a été réalisée en RPA et en RT. La présence d'un cycle aromatique rend la conversion complète de la molécule beaucoup plus difficle à atteindre : 95 % de conversion est atteint à 1250 K en RT. En RPA, cette pyrolyse conduit majoritairement à la formation de benzène et de composés aromatiques chlorés alors que la formation de ces derniers est limitée dans le RT. La littérature montre que l'ajout d'hydrogène moléculaire a un effet positif sur la réactivité mais cet effet n'a pas été observé dans nos conditions opératoires. En revanche, l'ajout d'hydrogène limite fortement la formation des composés aromatiques chlorés confirmant ce qui avait déjà été observé expérimentalement dans la littérature. Le méthane n'est pas un choix judicieux puisqu'il inhibe la conversion du chlorobenzène. La sélectivité en RT est assez différente de celle observée en RPA : la formation des composés aromatiques chlorés est défavorisée au profit de celle d'hydrocarbures comme le benzène et l'acétylène. Ceci est dû au fait que ces composés aromatiques chlorés proviennent du radical issu du chlorobenzène ce qui en fait des produits secondaires dont la formation est défavorisée en RT. Ceci est une bonne chose pour l'application industrielle si les réacteurs du pilote se comportent comme des réacteurs pistons. Etant donné le peu de données cinétiques disponibles dans la littérature, un premier modèle cinétique détaillé a été développé, basé sur des calculs théoriques de paramètres cinétiques. Compte tenu des incertitudes sur les résultats expérimentaux, le modèle prédit convenablement la réactivité et la formation des produits majoritaires. L'effet de l'ajout d'hydrogène et de méthane, en RPA, est également bien prédit par le modèle. Cependant, des améliorations seront nécéssaires pour mieux tenir compte de la formation des produits minoritaires et des résultats obtenus en réacteur tubulaire.

D'un point de vue théorique, des modèles cinétiques ont été développés pour reproduire la chimie spécifique de toutes les molécules étudiées lors de la thèse sauf pour la diéthylamine. Ces travaux

nous ont permis de nous familiariser encore plus avec la chimie spécifique de pyrolyse des éthers, des composés aromatiques, des esters chlorés, des hydrocarbures bromés, et des composés azotés (amines, nitrates et nitro-hydrocarbures). Des calculs de constantes cinétiques ont dû être réalisés pour pallier le manque de données dans la littérature. Une partie des calculs a été réalisée en collaboration avec une collègue de l'université de Karlsruhe. Cette collaboration, ainsi que d'autres, nous ont permis de développer nous-mêmes des stratégies pour le calcul de telles données, mises en pratique dans le cas du bromoéthane. Nous leur en sommes extrêmement reconnaissants. Ce type de calculs reste néanmoins complexe et très chronophage, mais des solutions informatiques automatisées en cours de développement permettront les prochaines années de les réaliser avec plus de facilité.

Perspectives

Les sept molécules étudiées sont des molécules modèles choisies d'un commun accord avec Terbis pour mimer des molécules réelles dont l'étude au laboratoire serait extrêmement compliquée étant donnés les problèmes de sécurité que cela pose. Il serait intéressant de poursuivre les investigations avec d'autres molécules modèles tels que le nitrophénol, le N-methylnitramide ou l'arsénobétaïne ($C_5H_{11}AsO_2$) par exemple pour confirmer les tendances déjà observées avec les sept molécules modèles étudiées.

Les molécules toxiques que l'on peut retrouver dans les sols pollués sont d'une grande variété et il serait intéressant d'étudier d'autres types de groupes fonctionnels et d'autres types d'hétéroatomes comme par exemple le phosphore, le soufre ou l'arsenic. D'autres groupes chimiques comme les composés nitroso, oximes et hydrazines méritent également une attention particulière. Il y a en effet très peu de données sur la pyrolyse de ces types de molécules dans la littérature et il existe encore de nombreuses zones d'ombre dans leur chimie de décomposition thermique.

La vérification de la transposition des résultats obtenus au laboratoire au pilote industriel était prévue au cours de la thèse mais cela n'a pas pu être réalisée, cela fait également partie des perpectives possibles. Il serait intéressant de caractériser l'écoulement dans le pilote industriel par des mesures de distribution de temps de séjour ainsi que de mesurer les profils de température axial et radial. Nous avons vu que le temps de passage était un paramètre sensible et il serait intéressant de trouver un moyen de contrôler ce paramètre. Une perspective intéréssante serait le développement d'un modèle du pilote industriel prenant en compte l'hydrodynamique et les transferts de chaleur, en plus de la cinétique chimique.

Publications et communications au cours de la thèse

Publications et communications au cours de la thèse

Publications dans des journaux internationaux à comité de lecture

N. Vin, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, Diethyl ether pyrolysis study in a jet-stirred reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 121, 2016, 173-176.

N. Vin, F. Battin-Leclerc, H. Le Gall, N. Sebbar, H. Bockhorn, D. Trimis, O. Herbinet, A study of chlorobenzene pyrolysis, *Proceedings of the Combustion Institute,* 2018. Article publié en ligne.

Y. Song, L. Marrodan, N. Vin, O. Herbinet, E. Assaf, C. Fittschen, A. Stagni, T. Faravelli, M. U. Alzueta, F. Battin-Leclerc. The sensitizing effects of NO_2 and NO on methane low temperature oxidation in a jet stirred reactor, *Proceedings of the Combustion Institute,* 2018. Article publié en ligne.

N. Vin, F. Battin-Leclerc, O. Herbinet, A study of thermal decomposition of bromoethane, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 2018, Article publié en ligne

Communication orale

A study of chlorobenzene pyrolysis*, 37th International Symposium on Combustion (Dublin), Ireland, 29 july – 3 august 2018.* N. Vin, F. Battin-Leclerc, H. Le Gall, N. Sebbar, H. Bockhorn, D. Trimis, O. Herbinet

Communications par poster

Diethyl ether pyrolysis study in a jet-stirred reactor, N. Vin, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, *21st International Symposium on Analtycal and Applied Pyrolysis , Nancy (France), Mai 2016.*

A study of chlorobenzene pyrolysis, N. Vin, F. Battin-Leclerc, H. Le Gall, N. Sebbar, H. Bockhorn, D. Trimis, O. Herbinet. *8th European Combustion Meeting,Dubrovnik (Croatia), april 2017.*

Réhabilitation des sols pollués : étude de la pyrolyse des composés organiques. N. Vin, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, *16ème Congrès de la Société Francaise de Génie des Procédés, Nancy (France), juillet 2017.*

A study of chlorobenzene pyrolysis, N. Vin, F. Battin-Leclerc, H. Le Gall, N. Sebbar, H. Bockhorn, D. Trimis, O. Herbinet. *25th International Symposium on Gas Kinetics, Lille (France), July 2018.*

Références bibliographiques

Références

[1] ADEME, « La dépollution des sols et des eaux souterraines », 2011.

[2] « BASOL - Ministère de la Transition écologique et solidaire ». [En ligne]. Disponible sur: https://basol.developpement-durable.gouv.fr/faq.htm. [Consulté le: 22-août-2018].

[3] M. O. Simonnot et V. Croze, « Procédés de traitements physiques et chimiques des sols pollués », 2008.

[4] A. Bordenave, « Traitement in situ des HAPs par co-injection air-vapeur : mécanismes physico-chimiques et optimisation énergétique », thesis, Michèle de Montaigne, Bordeaux 3, 2015.

[5] A. Ayangbenro, O. Babalola, A. S. Ayangbenro, et O. O. Babalola, « A New Strategy for Heavy Metal Polluted Environments: A Review of Microbial Biosorbents », *Int. J. Environ. Res. Public. Health*, vol. 14, n° 1, p. 94, 2017.

[6] M.-P. Sauviat et N. Pages, « Cardiotoxicité du lindane, un isomère γ de l'hexachlorocyclohexane », *J. Société Biol.*, vol. 196, n° 4, p. 339‑348, 2002.

[7] « Exclusif : le palmarès des pesticides interdits… les plus vendus en France », *Le Lanceur*, 02-mai-2016. .

[8] L. Multigner *et al.*, « Chlordecone Exposure and Risk of Prostate Cancer », *J. Clin. Oncol.*, vol. 28, n° 21, p. 3457‑3462, 2010.

[9] M. Fintz, « L'autorisation du chlordécone en France, 1968-1981 », report, août 2010.

[10] « La Guerre des Gaz ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.guerredesgaz.fr/. [Consulté le: 28-juin-2018].

[11] O. Lepick, *La Grande Guerre chimique 1914 - 1918*, PUF. 1998.

[12] *SECOIA. Installation d'éliminations des munitions chimiques anciennes*. 2011.

[13] F. Battin-Leclerc, F. Baronnet, G. Paternotte, J. P. Leclerc, et R. Gourhan, « Thermal decomposition of chloropicrin, diphosgene and phosgene between 100 and 530°C », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 53, n° 1, p. 95‑105, 2000.

[14] F. Battin-Leclerc, F. Baronnet, G. Paternotte, J. P. Leclerc, et R. Gourhan, « Thermal decomposition of bis (2-chloroethyl) sulphide and bis (2-chloroethyl) ether between 300 and 500°C », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 55, n° 2, p. 203‑216, 2000.

[15] M. Van den Berg *et al.*, « The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds », *Toxicol. Sci.*, vol. 93, n° 2, p. 223‑241, 2006.

[16] B. F. Rordorf et E. Marti, « Thermal destruction of polychlorinated compounds: Flow tube kinetics of ten dibenzo-para-dioxins », *Thermochim. Acta*, vol. 85, p. 443‑446, 1985.

[17] R. Gourhan, « Brevet français pour un procédé et dispositif pour traiter par pyrolyse des déchets fluides », 01 12783, 2001.

[18] E. Ranzi, M. Dente, A. Goldaniga, G. Bozzano, et T. Faravelli, « Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 27, n° 1, p. 99‑139, 2001.

[19] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, et A. Gómez-Barea, « Characterization and prediction of biomass pyrolysis products », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 37, n° 5, p. 611‑630, 2011.

[20] O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, A. G. Shmakov, D. A. Knyazkov, et I. V. Rybitskaya, « Inhibition of atmospheric lean and rich CH4/O2/Ar flames by phosphorus-containing compound », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, n° 2, p. 2741‑2748, 2007.

[21] R. N. Pease, « The thermal dissociation of ethane, propane, normal butane and isobutane. Preliminary study. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 50, n° 6, p. 1779‑1785, 1928.
[22] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*. CRC Press, 2007.
[23] J. C. Lizardo-Huerta, « Étude théorique des mécanismes de combustion des alcènes à basse température », thesis, Université de Lorraine, 2015.
[24] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*, 3rd ed. New York, 1987.
[25] W. Tsang, « Chemical kinetic data base for hydrocarbon pyrolysis », 01-mai-2002. [En ligne]. Disponible sur: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00001a001. [Consulté le: 04-oct-2018].
[26] F. Battin-Leclerc, « Chimie de la combustion - Auto-inflammation des carburants », *Ref : TIP201WEB - « Physique énergétique »*, 10-oct-2009. [En ligne]. Disponible sur: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/energies-th4/fluides-et-combustion-42213210/chimie-de-la-combustion-be8318/. [Consulté le: 04-oct-2018].
[27] B. Husson, M. Ferrari, O. Herbinet, S. S. Ahmed, P.-A. Glaude, et F. Battin-Leclerc, « New experimental evidence and modeling study of the ethylbenzene oxidation », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, n° 1, p. 325‑333, 2013.
[28] V. Warth, N. Stef, P. A. Glaude, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, et G. M. Côme, « Computer-Aided Derivation of Gas-Phase Oxidation Mechanisms: Application to the Modeling of the Oxidation of n-Butane », *Combust. Flame*, vol. 114, n° 1, p. 81‑102, 1998.
[29] S. M. Sarathy, P. Oßwald, N. Hansen, et K. Kohse-Höinghaus, « Alcohol combustion chemistry », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 44, p. 40‑102, 2014.
[30] L. S. Tran *et al.*, « Experimental and kinetic modeling study of diethyl ether flames », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, n° 1, p. 1165‑1173, 2017.
[31] Z. Zhao, M. Chaos, A. Kazakov, et F. L. Dryer, « Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 40, n° 1, p. 1‑18, 2008.
[32] W. Ren, K.-Y. Lam, D. F. Davidson, R. K. Hanson, et X. Yang, « Pyrolysis and oxidation of methyl acetate in a shock tube: A multi-species time-history study », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, n° 1, p. 255‑264, 2017.
[33] J. Kemsley, « Reactions by Roaming », *Chem. Eng. News*, vol. 90, n° 12, p. 42‑43, 2012.
[34] C. J. Annesley *et al.*, « Thermal Dissociation and Roaming Isomerization of Nitromethane: Experiment and Theory », *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, n° 28, p. 7872‑7893, 2015.
[35] N. M. Kuznetsov, Y. P. Petrov, et S. V. Turetskii, « Analysis of nitromethane thermal decomposition at low temperatures », *Kinet. Catal.*, vol. 54, n° 2, p. 131‑138, 2013.
[36] V. Goncharov, S. A. Lahankar, J. D. Farnum, J. M. Bowman, et A. G. Suits, « Roaming Dynamics in Formaldehyde-d2 Dissociation », *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, n° 52, p. 15315‑15319, 2009.
[37] F. A. L. Mauguière *et al.*, « Phase Space Structures Explain Hydrogen Atom Roaming in Formaldehyde Decomposition », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 6, n° 20, p. 4123‑4128, 2015.
[38] D. Townsend *et al.*, « The Roaming Atom: Straying from the Reaction Path in Formaldehyde Decomposition », *Science*, vol. 306, n° 5699, p. 1158‑1161, 2004.
[39] F. Billaud et F. Baronnet, « Order and self-inhibition of the pyrolysis of isobutane », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 10, n° 3, p. 181‑197, 1987.

[40] A. Kuppermann et J. G. Larson, « Nonmolecular Nature of Nitric-Oxide-Inhibited Thermal Decomposition of n-Butane », *J. Chem. Phys.*, vol. 33, n° 4, p. 1264‑1265, 1960.
[41] J. H. Purnell et C. P. Quinn, « Nature of the Reactions involved in the Pyrolysis of n-Butane inhibited by Propylene », *Nature*, vol. 189, n° 4765, p. 656‑658, 1961.
[42] J. H. Purnell et C. P. Quinn, « The pyrolysis of n-butane », *Proc R Soc Lond A*, vol. 270, n° 1341, p. 267‑284, 1962.
[43] V. V. Voevodsky, « The thermal decomposition of paraffin hydrocarbons », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 55, n° 0, p. 65‑71, 1959.
[44] C. P. Quinn, « The thermal dissociation and pyrolysis of ethane », *Proc R Soc Lond A*, vol. 275, n° 1361, p. 190‑199, 1963.
[45] M. Salouhi, P. M. Marquaire, et G. M. Côme, « Pyrolyse du 1,2-dichloroéthane vers 500 °C », *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, vol. 96, n° 5, p. 797‑809, 1999.
[46] M. Niclause, R. Martin, A. Combes, et M. Dzierzynski, « La pyrolyse du propane et de l'isopentane : influence de traces d'oxygène et effets de parois », *Can. J. Chem.*, vol. 43, n° 5, p. 1120‑1129, 1965.
[47] L. a. K. Staveley, « The inhibition by nitric oxide of the decomposition of ethane », *Proc R Soc Lond A*, vol. 162, n° 911, p. 557‑568, 1937.
[48] B. W. Wojciechowski et K. J. Laidler, « Free Radical Mechanisms for Inhibited Organic Decompositions », *Can. J. Chem.*, vol. 38, n° 7, p. 1027‑1034, 1960.
[49] K. J. Laidler et B. W. Wojciechowski, « Kinetics and mechanisms of the thermal decomposition of ethane - II. The reaction inhibited by nitric oxide », *Proc R Soc Lond A*, vol. 260, n° 1300, p. 103‑113, 1961.
[50] O. Herbinet, B. Husson, M. Ferrari, P.-A. Glaude, et F. Battin-Leclerc, « Low temperature oxidation of benzene and toluene in mixture with n-decane », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, n° 1, p. 297‑305, 2013.
[51] S. C. Moldoveanu, *Pyrolysis of organic molecules with applications to health and environmental issues*, Elsevier., vol. 28. 2010.
[52] F. Yüksel et B. Yüksel, « The use of ethanol–gasoline blend as a fuel in an SI engine », *Renew. Energy*, vol. 29, n° 7, p. 1181‑1191, 2004.
[53] T. Rao Venkateswara, G. Rao Prabhakar, et K. Hema Chandra Reddy, « Experimental investigation of Pongomia, Jatropha and Neem methyl esters as biodiesel on C.I. engine », *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, vol. 2, n° 2, p. 117‑122, 2008.
[54] L. S. Tran, B. Sirjean, P.-A. Glaude, R. Fournet, et F. Battin-Leclerc, « Progress in detailed kinetic modeling of the combustion of oxygenated components of biofuels », *Energy*, vol. 43, n° 1, p. 4‑18, 2012.
[55] J. Kiecherer, C. Bänsch, T. Bentz, et M. Olzmann, « Pyrolysis of ethanol: A shock-tube/TOF-MS and modeling study », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, n° 1, p. 465‑472, 2015.
[56] N. M. Marinov, « A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 31, n° 3, p. 183‑220, 1999.
[57] J. Li, A. Kazakov, et F. L. Dryer, « Ethanol pyrolysis experiments in a variable pressure flow reactor », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 33, n° 12, p. 859‑867, 2001.
[58] J. Park, R. S. Zhu, et M. C. Lin, « Thermal decomposition of ethanol. I. Ab Initio molecular orbital/Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus prediction of rate constant and product branching ratios », *J. Chem. Phys.*, vol. 117, n° 7, p. 3224‑3231, 2002.

[59] W. Tsang, « Energy transfer effects during the multichannel decomposition of ethanol », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 36, n° 8, p. 456‑465, 2004.
[60] R. Sivaramakrishnan, M.-C. Su, J. V. Michael, S. J. Klippenstein, L. B. Harding, et B. Ruscic, « Rate Constants for the Thermal Decomposition of Ethanol and Its Bimolecular Reactions with OH and D: Reflected Shock Tube and Theoretical Studies », *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, n° 35, p. 9425‑9439, 2010.
[61] C.-W. Wu, H. Matsui, N.-S. Wang, et M. C. Lin, « Shock Tube Study on the Thermal Decomposition of Ethanol », *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, n° 28, p. 8086‑8092, 2011.
[62] N. I. Butkovskaya, Y. Zhao, et D. W. Setser, « Decomposition of Chemically Activated Ethanol », *J. Phys. Chem.*, vol. 98, n° 42, p. 10779‑10786, 1994.
[63] M. Aghsaee, D. Nativel, M. Bozkurt, M. Fikri, N. Chaumeix, et C. Schulz, « Experimental study of the kinetics of ethanol pyrolysis and oxidation behind reflected shock waves and in laminar flames », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, n° 1, p. 393‑400, 2015.
[64] P. Saxena et F. A. Williams, « Numerical and experimental studies of ethanol flames », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, n° 1, p. 1149‑1156, 2007.
[65] E. Ranzi *et al.*, « Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, n° 4, p. 468‑501, 2012.
[66] L. T. Pinzón, O. Mathieu, C. R. Mulvihill, I. Schoegl, et E. L. Petersen, « Ethanol pyrolysis kinetics using H2O time history measurements behind reflected shock waves », *Proc. Combust. Inst.*, 2018.
[67] J. S. Heyne, S. Dooley, Z. Serinyel, F. L. Dryer, et H. Curran, « Decomposition Studies of Isopropanol in a Variable Pressure Flow Reactor », *Z. Phys. Chem.*, vol. 229, n° 6, p. 881–907, 2015.
[68] B. H. Bui, R. S. Zhu, et M. C. Lin, « Thermal decomposition of iso-propanol: First-principles prediction of total and product-branching rate constants », *J. Chem. Phys.*, vol. 117, n° 24, p. 11188‑11195, 2002.
[69] S. Jouzdani, A. Zhou, et B. Akih-Kumgeh, « Propanol isomers: Investigation of ignition and pyrolysis time scales », *Combust. Flame*, vol. 176, p. 229‑244, févr. 2017.
[70] X. Zhang *et al.*, « Pyrolysis of 2-methyl-1-butanol at low and atmospheric pressures: Mass spectrometry and modeling studies », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, n° 1, p. 409‑417, 2015.
[71] R. De Bruycker, O. Herbinet, H.-H. Carstensen, F. Battin-Leclerc, et K. M. Van Geem, « Understanding the reactivity of unsaturated alcohols: Experimental and kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of 3-methyl-2-butenol and 3-methyl-3-butenol », *Combust. Flame*, vol. 171, p. 237‑251, 2016.
[72] A. Parandaman et B. Rajakumar, « Thermal Decomposition of 2-Pentanol: A Shock Tube Study and RRKM Calculations », *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, n° 41, p. 8024‑8036, 2016.
[73] J. C. Brocard, F. Baronnet, et H. E. O'Neal, « Chemical kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) », *Combust. Flame*, vol. 52, p. 25‑35, 1983.
[74] J. H. Mennear, « Carcinogenicity Studies on MTBE: Critical Review and Interpretation », *Risk Anal.*, vol. 17, n° 6, p. 673‑681, 1997.
[75] S. L. Fischer, F. L. Dryer, et H. J. Curran, « The reaction kinetics of dimethyl ether. I: High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 32, n° 12, p. 713‑740, 2000.

[76] K. Yasunaga *et al.*, « Detailed chemical kinetic mechanisms of ethyl methyl, methyl tert-butyl and ethyl tert-butyl ethers: The importance of uni-molecular elimination reactions », *Combust. Flame*, vol. 158, n° 6, p. 1032‑1036, 2011.

[77] C. D. Hurd et F. H. Blunck, « The Pyrolysis of Esters », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n° 10, p. 2419‑2425, 1938.

[78] A. Farooq, D. F. Davidson, R. K. Hanson, L. K. Huynh, et A. Violi, « An experimental and computational study of methyl ester decomposition pathways using shock tubes », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, n° 1, p. 247‑253, 2009.

[79] O. Herbinet, W. J. Pitz, et C. K. Westbrook, « Detailed chemical kinetic oxidation mechanism for a biodiesel surrogate », *Combust. Flame*, vol. 154, n° 3, p. 507‑528, 2008.

[80] D. Archambault et F. Billaud, « Non alimentary rapeseed oil upgrading: a parametric study of methyl oleate pyrolysis », *Ind. Crops Prod.*, vol. 7, n° 2, p. 329‑334, 1998.

[81] L. Coniglio, H. Bennadji, P. A. Glaude, O. Herbinet, et F. Billaud, « Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): Experiments and modeling – Advances and future refinements », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 39, n° 4, p. 340‑382, 2013.

[82] J. P. Porterfield *et al.*, « Thermal Decomposition of Potential Ester Biofuels. Part I: Methyl Acetate and Methyl Butanoate », *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, n° 24, p. 4658‑4677, 2017.

[83] C. J. Chen et D. J. McKenney, « Kinetic Study of the Pyrolysis of Formaldehyde », *Can. J. Chem.*, vol. 50, n° 7, p. 992‑998, 1972.

[84] Y. Hidaka, T. Taniguchi, H. Tanaka, T. Kamesawa, K. Inami, et H. Kawano, « Shock-tube study of CH2O pyrolysis and oxidation », *Combust. Flame*, vol. 92, n° 4, p. 365‑376, 1993.

[85] Y. Hidaka, T. Taniguchi, T. Kamesawa, H. Masaoka, K. Inami, et H. Kawano, « High temperature pyrolysis of formaldehyde in shock waves », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 25, n° 4, p. 305‑322, 1993.

[86] K. J. Laidler et M. T. H. Liu, « The mechanism of the acetaldehyde pyrolysis », *Proc R Soc Lond A*, vol. 297, n° 1450, p. 365‑375, 1967.

[87] M. B. Colket III, D. W. Naegeli, et I. Glassman, « High-temperature pyrolysis of acetaldehyde », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 7, n° 2, p. 223‑247, 1975.

[88] R. D. Kern, H. J. Singh, et K. Xie, « A shock tube study of the thermal decompositions of acetaldehyde and ethylene oxide », *AIP Conf. Proc.*, vol. 208, n° 1, p. 487‑492, 1990.

[89] K. S. Gupte, J. H. Kiefer, R. S. Tranter, S. J. Klippenstein, et L. B. Harding, « Decomposition of acetaldehyde: Experiment and detailed theory », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 31, n° 1, p. 167‑174, 2007.

[90] K. Yasunaga, S. Kubo, H. Hoshikawa, T. Kamesawa, et Y. Hidaka, « Shock-tube and modeling study of acetaldehyde pyrolysis and oxidation », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 40, n° 2, p. 73‑102, 2008.

[91] T. Bentz, F. Striebel, et M. Olzmann, « Shock-Tube Study of the Thermal Decomposition of CH 3CHO and CH 3CHO + H Reaction », *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, n° 27, p. 6120‑6124, 2008.

[92] S. Wang, D. F. Davidson, et R. K. Hanson, « Shock Tube Measurement for the Dissociation Rate Constant of Acetaldehyde Using Sensitive CO Diagnostics », *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, n° 35, p. 6895‑6901, 2016.

[93] A. Vasiliou *et al.*, « The products of the thermal decomposition of CH3CHO », *J. Chem. Phys.*, vol. 135, n° 1, p. 014306, 2011.
[94] A. K. Vasiliou *et al.*, « Thermal decomposition of CH3CHO studied by matrix infrared spectroscopy and photoionization mass spectroscopy », *J. Chem. Phys.*, vol. 137, n° 16, p. 164308, 2012.
[95] R. Sivaramakrishnan, J. V. Michael, L. B. Harding, et S. J. Klippenstein, « Resolving Some Paradoxes in the Thermal Decomposition Mechanism of Acetaldehyde », *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, n° 28, p. 7724‑7733, 2015.
[96] M. Pelucchi *et al.*, « An experimental and kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of n-C3C5 aldehydes in shock tubes », *Combust. Flame*, vol. 162, n° 2, p. 265‑286, 2015.
[97] J. R. E. Smith et C. N. Hinshelwood, « The thermal decomposition of acetone », *Proc R Soc Lond A*, vol. 183, n° 992, p. 33‑37, 1944.
[98] M. Szwarc et J. W. Taylor, « Pyrolysis of Acetone and the Heat of Formation of Acetyl Radicals », *J. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 12, p. 2310‑2314, 1955.
[99] F. O. Rice et R. E. Vollrath, « The thermal decomposition of acetone in the gaseous state », *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 15, n° 9, p. 702‑705, 1929.
[100] J. R. McNesby, T. W. Davis, et A. S. Gordon, « Pyrolysis of Mixtures of Acetone and Acetone-d6 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, n° 3, p. 823‑827, 1954.
[101] J. R. McNesby et A. S. Gordon, « The Pyrolysis and Photolysis of Acetone-d6 in the Presence of Methane », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, n° 16, p. 4196‑4198, 1954.
[102] K. Sato et Y. Hidaka, « Shock-tube and modeling study of acetone pyrolysis and oxidation », *Combust. Flame*, vol. 122, n° 3, p. 291‑311, 2000.
[103] K.-Y. Lam, W. Ren, S. H. Pyun, A. Farooq, D. F. Davidson, et R. K. Hanson, « Multi-species time-history measurements during high-temperature acetone and 2-butanone pyrolysis », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, n° 1, p. 607‑615, 2013.
[104] S. Saxena, J. H. Kiefer, et S. J. Klippenstein, « A shock-tube and theory study of the dissociation of acetone and subsequent recombination of methyl radicals », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, n° 1, p. 123‑130, 2009.
[105] C. H. Bamford et M. J. S. Dewar, « 608. The thermal decomposition of acetic acid », *J. Chem. Soc.*, vol. 0, n° 0, p. 2877‑2882, 1949.
[106] P. G. Blake et G. E. Jackson, « The thermal decomposition of acetic acid », *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, vol. 0, n° 0, p. 1153‑1155, 1968.
[107] J. C. Mackie et K. R. Doolan, « High-temperature kinetics of thermal decomposition of acetic acid and its products », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 16, n° 5, p. 525‑541, 1984.
[108] N. I. Butkovskaya, G. Manke, et D. W. Setser, « Observation of the Unimolecular Decomposition Pathways of Chemically Activated Acetic Acid by Fourier Transform Infrared Emission Spectrometry », *J. Phys. Chem.*, vol. 99, n° 28, p. 11115‑11121, 1995.
[109] D. Vimal et P. S. Stevens, « Experimental and Theoretical Studies of the Kinetics of the Reactions of OH Radicals with Acetic Acid, Acetic Acid-d3 and Acetic Acid-d4 at Low Pressure », *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, n° 40, p. 11509‑11516, 2006.
[110] A. Elwardany, E. F. Nasir, E. Es-sebbar, et A. Farooq, « Unimolecular decomposition of formic and acetic acids: A shock tube/laser absorption study », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, n° 1, p. 429‑436, 2015.
[111] P. G. Blake et C. N. Hinshelwood, « The homogeneous decomposition reactions of gaseous formic acid », *Proc R Soc Lond A*, vol. 255, n° 1283, p. 444‑455, 1960.

[112] P. G. Blake, H. H. Davies, et G. E. Jackson, « Dehydration mechanisms in the thermal decomposition of gaseous formic acid », *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, vol. 0, n° 0, p. 1923‑1925, 1971.
[113] D. S. Y. Hsu, W. M. Shaub, M. Blackburn, et M. C. Lin, « Thermal decomposition of formic acid at high temperatures in shock waves », *Symp. Int. Combust.*, vol. 19, n° 1, p. 89‑96, 1982.
[114] K. Saito, T. Kakumoto, H. Kuroda, S. Torii, et A. Imamura, « Thermal unimolecular decomposition of formic acid », *J. Chem. Phys.*, vol. 80, n° 10, p. 4989‑4996, 1984.
[115] K. Saito, T. Shiose, O. Takahashi, Y. Hidaka, F. Aiba, et K. Tabayashi, « Unimolecular decomposition of formic acid in the gas phase--on the ratio of the competing reaction channels », *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, n° 24, p. 5352‑5357, 2005.
[116] M. Klatt, M. Röhrig, et H. G. Wagner, « About the Radical Formation in the Pyrolysis of Formic Acid at High Temperatures », *Z. Für Naturforschung A*, vol. 47, n° 11, p. 1138–1140, 2014.
[117] J. Gornay, L. Coniglio, F. Billaud, et G. Wild, « Octanoic acid pyrolysis in a stainless-steel tube: What is the role of the coke formed on the wall? », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 87, n° 1, p. 78‑84, 2010.
[118] L. Negahdar *et al.*, « Characterization and Comparison of Fast Pyrolysis Bio-oils from Pinewood, Rapeseed Cake, and Wheat Straw Using 13C NMR and Comprehensive GC × GC », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, n° 9, p. 4974‑4985, 2016.
[119] I. W. C. E. Arends, R. Louw, et P. Mulder, « Kinetic study of the thermolysis of anisole in a hydrogen atmosphere », *J. Phys. Chem.*, vol. 97, n° 30, p. 7914‑7925, 1993.
[120] M. H. Back, « Comment on the thermal decomposition of anisole and the heat of formation of the phenoxy radical », *J. Phys. Chem.*, vol. 93, n° 18, p. 6880‑6881, 1989.
[121] A. V. Friderichsen, E.-J. Shin, R. J. Evans, M. R. Nimlos, D. C. Dayton, et G. B. Ellison, « The pyrolysis of anisole (C6H5OCH3) using a hyperthermal nozzle », *Fuel*, vol. 80, n° 12, p. 1747‑1755, 2001.
[122] J. C. Mackie, K. R. Doolan, et P. F. Nelson, « Kinetics of the thermal decomposition of methoxybenzene (anisole) », *J. Phys. Chem.*, vol. 93, n° 2, p. 664‑670, 1989.
[123] M. Nowakowska, O. Herbinet, A. Dufour, et P.-A. Glaude, « Detailed kinetic study of anisole pyrolysis and oxidation to understand tar formation during biomass combustion and gasification », *Combust. Flame*, vol. 161, n° 6, p. 1474‑1488, 2014.
[124] S. Paul et M. H. Back, « A Kinetic Determination of the Dissociation Energy of the C—O Bond in Anisole », *Can. J. Chem.*, vol. 53, n° 22, p. 3330‑3338, 1975.
[125] M. Pecullan, K. Brezinsky, et I. Glassman, « Pyrolysis and Oxidation of Anisole near 1000 K », *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, n° 18, p. 3305‑3316, 1997.
[126] V. V. Platonov, V. A. Proskuryakov, S. V. Ryl'tsova, et Y. N. Popova, « Homogeneous Pyrolysis of Anisole », *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 74, n° 6, p. 1047‑1052, 2001.
[127] A. M. Scheer, C. Mukarakate, D. J. Robichaud, G. B. Ellison, et M. R. Nimlos, « Radical Chemistry in the Thermal Decomposition of Anisole and Deuterated Anisoles: An Investigation of Aromatic Growth », *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, n° 34, p. 9043‑9056, 2010.
[128] B. Shu, J. Herzler, S. Peukert, M. Fikri, et C. Schulz, « A Shock Tube and Modeling Study about Anisole Pyrolysis Using Time-Resolved CO Absorption Measurements », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 49, n° 9, p. 656‑667, 2017.
[129] Y. Tsujino, Y. Yasaka, N. Matubayasi, et M. Nakahara, « Pathways and Kinetics of Anisole Pyrolysis Studied by NMR and Selective 13C Labeling. Heterolytic Carbon Monoxide Generation », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 85, n° 1, p. 124‑132, 2011.

[130] S. Zabeti, M. Aghsaee, M. Fikri, O. Welz, et C. Schulz, « Optical properties and pyrolysis of shock-heated gas-phase anisole », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, n° 3, p. 4525‑4532, 2017.
[131] C. D. Hurd, A. R. Goldsby, et E. N. Osborne, « Furan reactions. II. Furan from furfural », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, n° 6, p. 2532‑2536, 1932.
[132] S. Wu, H. Yang, J. Hu, D. Shen, H. Zhang, et R. Xiao, « Pyrolysis of furan and its derivatives at 1100°C: PAH products and DFT study », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 120, p. 252‑257, 2016.
[133] F. H. Vermeire, H.-H. Carstensen, O. Herbinet, F. Battin-Leclerc, G. B. Marin, et K. M. Van Geem, « The thermal decomposition of furfural: molecular chemistry unraveled », *Proc. Combust. Inst.*, 2018.
[134] M. A. Grela et A. J. Colussi, « Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of unsaturated aldehydes: benzaldehyde, 2-butenal, and 2-furaldehyde », *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 3, p. 434‑437, 1986.
[135] A. K. Vasiliou *et al.*, « Biomass pyrolysis: Thermal decomposition mechanisms of furfural and benzaldehyde », *J. Chem. Phys.*, vol. 139, n° 10, p. 104310, 2013.
[136] M. J. Wornat, E. B. Ledesma, et N. D. Marsh, « Polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of catechol (ortho-dihydroxybenzene), a model fuel representative of entities in tobacco, coal, and lignin », *Fuel*, vol. 80, n° 12, p. 1711‑1726, oct. 2001.
[137] E. B. Ledesma, N. D. Marsh, A. K. Sandrowitz, et M. J. Wornat, « An experimental study on the thermal decomposition of catechol », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 29, n° 2, p. 2299‑2306, 2002.
[138] E. B. Ledesma, N. D. Marsh, A. K. Sandrowitz, et M. J. Wornat, « Global Kinetic Rate Parameters for the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Pyrolyis of Catechol, A Model Compound Representative of Solid Fuel Moieties », *Energy Fuels*, vol. 16, n° 6, p. 1331‑1336, 2002.
[139] N. D. Marsh, E. B. Ledesma, A. K. Sandrowitz, et M. J. Wornat, « Yields of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Pyrolysis of Catechol [ortho-Dihydroxybenzene]: Temperature and Residence Time Effects », *Energy Fuels*, vol. 18, n° 1, p. 209‑217, 2004.
[140] S. Lomnicki, H. Truong, et B. Dellinger, « Mechanisms of product formation from the pyrolytic thermal degradation of catechol », *Chemosphere*, vol. 73, n° 4, p. 629‑633, sept. 2008.
[141] A. B. Lovell, K. Brezinsky, et I. Glassman, « The gas phase pyrolysis of phenol », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 21, n° 7, p. 547‑560, 1989.
[142] K. Brezinsky, M. Pecullan, et I. Glassman, « Pyrolysis and Oxidation of Phenol », *J. Phys. Chem. A*, vol. 102, n° 44, p. 8614‑8619, 1998.
[143] C. Horn, K. Roy, P. Frank, et T. Just, « Shock-tube study on the high-temperature pyrolysis of phenol », *Symp. Int. Combust.*, vol. 27, n° 1, p. 321‑328, 1998.
[144] A. Vuori, « Pyrolysis studies of some simple coal related aromatic methyl ethers », *Fuel*, vol. 65, n° 11, p. 1575‑1583, 1986.
[145] M. Asmadi, H. Kawamoto, et S. Saka, « Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 92, n° 1, p. 88‑98, sept. 2011.
[146] H. Cheng, S. Wu, J. Huang, et X. Zhang, « Direct evidence from in situ FTIR spectroscopy that o-quinonemethide is a key intermediate during the pyrolysis of guaiacol », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 409, n° 10, p. 2531‑2537, 2017.

[147] V. B. F. Custodis, P. Hemberger, Z. Ma, et J. A. van Bokhoven, « Mechanism of Fast Pyrolysis of Lignin: Studying Model Compounds », *J. Phys. Chem. B*, vol. 118, n° 29, p. 8524‑8531, 2014.
[148] M. Nowakowska, O. Herbinet, A. Dufour, et P. A. Glaude, « Kinetic Study of the Pyrolysis and Oxidation of Guaiacol », *J. Phys. Chem. A*, . 2018.
[149] P. P. Organ et J. C. Mackie, « Kinetics of pyrolysis of furan », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 87, n° 6, p. 815‑823, 1991.
[150] A. Lifshitz, C. Tamburu, et A. Suslensky, « Isomerization and decomposition of pyrrole at elevated temperatures: studies with a single-pulse shock tube », *J. Phys. Chem.*, vol. 93, n° 15, p. 5802‑5808, 1989.
[151] M. A. Grela, V. T. Amorebieta, et A. J. Colussi, « Very low pressure pyrolysis of furan, 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran. The stability of the furan ring », *J. Phys. Chem.*, vol. 89, n° 1, p. 38‑41, 1985.
[152] A. Lifshitz, M. Bidani, et S. Bidani, « Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. III. Pyrolysis of furan behind reflected shocks », *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 21, p. 5373‑5377, 1986.
[153] K. P. Somers, J. M. Simmie, W. K. Metcalfe, et H. J. Curran, « The pyrolysis of 2-methylfuran: a quantum chemical, statistical rate theory and kinetic modelling study », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, n° 11, p. 5349‑5367, févr. 2014.
[154] K. P. Somers *et al.*, « A comprehensive experimental and detailed chemical kinetic modelling study of 2,5-dimethylfuran pyrolysis and oxidation », *Combust. Flame*, vol. 160, n° 11, p. 2291‑2318, 2013.
[155] M. Djokic, H.-H. Carstensen, K. M. Van Geem, et G. B. Marin, « The thermal decomposition of 2,5-dimethylfuran », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 34, n° 1, p. 251‑258, 2013.
[156] Z. Cheng *et al.*, « Experimental and kinetic modeling study of 2,5-dimethylfuran pyrolysis at various pressures », *Combust. Flame*, vol. 161, n° 10, p. 2496‑2511, 2014.
[157] K. Alexandrino, P. Salvo, Á. Millera, R. Bilbao, et M. U. Alzueta, « Influence of the Temperature and 2,5-Dimethylfuran Concentration on Its Sooting Tendency », *Combust. Sci. Technol.*, vol. 188, n° 4‑5, p. 651‑666, 2016.
[158] H. A. Taylor, « The Decomposition of Ethylamine. A Unimolecular Reaction », *J. Phys. Chem.*, vol. 34, n° 12, p. 2761‑2770, 1929.
[159] H. A. Taylor et J. G. Ditman, « The Decomposition of Ethylamine and Diethylhydrazine », *J. Chem. Phys.*, vol. 4, n° 3, p. 212‑218, 1936.
[160] F. J. Lovas, F. O. Clark, et E. Tiemann, « Pyrolysis of ethylamine. I. Microwave spectrum and molecular constants of vinylamine », *J. Chem. Phys.*, vol. 62, n° 5, p. 1925‑1931, 1975.
[161] F. J. Lovas, R. D. Suenram, D. R. Johnson, F. O. Clark, et E. Tiemann, « Pyrolysis of ethylamine. II. Synthesis and microwave spectrum of ethylidenimine (CH3CH=NH) », *J. Chem. Phys.*, vol. 72, n° 9, p. 4964‑4972, 1980.
[162] S. Li, D. F. Davidson, et R. K. Hanson, « Shock tube study of ethylamine pyrolysis and oxidation », *Combust. Flame*, vol. 161, n° 10, p. 2512‑2518, 2014.
[163] G. W. Meadows et J. J. Kirkland, « Low pressure, fast flow pyrolysis of methylamines », *J. Phys. Chem.*, vol. 65, n° 12, p. 2139‑2143, déc. 1961.
[164] O. I. Smith et R. F. Sawyer, « The Thermal Pyrolysis of Methylamine. », California Univ Berkeley dept of mechanical engineering, UCB/ME-76-2, 1976.

[165] T. Higashihara, W. C. Gardiner, et S. M. Hwang, « Shock tube and modeling study of methylamine thermal decomposition », *J. Phys. Chem.*, vol. 91, n° 7, p. 1900‑1905, 1987.
[166] A. J. Colussi et S. W. Benson, « Very-low-pressure pyrolysis of N-methyl aniline and N,N-dimethyl aniline. Enthalpy of formation of the anilino and N-methyl anilino radicals », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 10, n° 11, p. 1139‑1149, 1978.
[167] J. C. Mackie, M. B. Colket, P. F. Nelson, et M. Esler, « Shock tube pyrolysis of pyrrole and kinetic modeling », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 23, n° 8, p. 733‑760, août 1991.
[168] J. M. Patterson, A. Tsamasfyros, et W. T. Smith, « Pyrolysis of pyrrole », *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 5, n° 5, p. 727‑729, 1968.
[169] X. Hong, L. Zhang, T. Zhang, et F. Qi, « An experimental and theoretical study of pyrrole pyrolysis with tunable synchrotron VUV photoionization and molecular-beam mass spectrometry », *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, n° 18, p. 5397‑5405, 2009.
[170] C. Brackmann *et al.*, « Experimental studies of nitromethane flames and evaluation of kinetic mechanisms », *Combust. Flame*, vol. 190, p. 327‑336, 2018.
[171] H. Bock et L. Zanathy, « The Pyrolysis of Tetranitromethane in the Gas Phase », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 31, n° 7, p. 900‑902, 1992.
[172] G. N. Spokes et S. W. Benson, « Very low pressure pyrolysis. II. Decomposition of nitropropanes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, n° 24, p. 6030‑6035, 1967.
[173] J. Pola, M. Farkačová, P. Kubát, et A. Trka, « Laser-powered homogeneous and heterogeneous pyrolysis of 2-nitropropane », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 80, n° 6, p. 1499‑1506, 1984.
[174] P. Gray, A. D. Yoffe, et L. Roselaar, « Thermal decomposition of the nitroalkanes », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, n° 0, p. 1489‑1497, 1955.
[175] K. Glänzer et J. Troe, « Reactions of Alkyl Radicals in the Shock Wave-Induced Pyrolysis of Nitroalkanes », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 78, n° 2, p. 182‑184, 1974.
[176] K. Zhang, P. Glarborg, X. Zhou, L. Zhang, L. Ye, et G. Dayma, « Experimental and Kinetic Modeling Study of Nitroethane Pyrolysis at a Low Pressure: Competition Reactions in the Primary Decomposition », *Energy Fuels*, vol. 30, n° 9, p. 7738‑7745, 2016.
[177] I. M. Napier, R. G. W. Norrish, et F. R. S, « The photolysis and pyrolysis of nitromethane and methyl nitrite », *Proc R Soc Lond A*, vol. 299, n° 1458, p. 317‑336, 1967.
[178] T. Sakaizumi, H. Imajo, R. Sekiya, N. Kuze, et O. Ohashi, « Microwave spectroscopic and ab initio studies of pyrolysis products of 2-nitrosopropene (syn form) and its pyrolysis mechanism », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 60, n° 2, p. 131‑144, août 2001.
[179] T. Sakaizumi, M. Nishikawa, et O. Ohashi, « Microwave Spectrum of trans-Nitrosoethylene-15N and Pyrolysis Mechanism of Chloroacetaldehyde Oxime », *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 171, n° 2, p. 518‑524, 1995.
[180] T. B. Brill et K. J. James, « Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives », *Chem. Rev.*, vol. 93, n° 8, p. 2667‑2692, 1993.
[181] P. Gray, J. C. Lee, et M. Spencer, « Combustion, flame and explosion of hydrazine and ammonia I—The spontaneous ignition of pure gaseous hydrazine », *Combust. Flame*, vol. 7, p. 315‑321, 1963.
[182] P. Gray et J. C. Lee, « Explosive decomposition and combustion of hydrazine », *Symp. Int. Combust.*, vol. 5, n° 1, p. 692‑700, 1955.

[183] J. A. Kerr, R. C. Sekhar, et A. F. Trotman-Dickenson, « 599. The pyrolyses of hydrazines and benzylamines. C–C and N–N bond dissociation energies », *J. Chem. Soc.*, vol. 0, n° 0, p. 3217‑3225, 1963.
[184] I. J. Eberstein et I. Glassman, « The gas-phase decomposition of hydrazine and its methyl derivatives », *Symp. Int. Combust.*, vol. 10, n° 1, p. 365‑374, 1965.
[185] M. Szwarc, « The dissociation energy of the N-N bond in hydrazine », *Proc R Soc Lond A*, vol. 198, n° 1053, p. 267‑284, 1949.
[186] H. E. Avery et J. N. Bradley, « Shock wave studies in nitrogen + hydrogen systems. Part 2.—Thermal decomposition of hydrazine », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 60, n° 0, p. 850‑856, 1964.
[187] E. T. McHale, B. E. Knox, et H. B. Palmer, « Determination of the decomposition kinetics of hydrazine using a single-pulse shock tube », *Symp. Int. Combust.*, vol. 10, n° 1, p. 341‑351, 1965.
[188] K. W. Michel et H. G. Wagner, « The pyrolysis and oxidation of hydrazine behind shock waves », *Symp. Int. Combust.*, vol. 10, n° 1, p. 353‑364, 1965.
[189] R. W. Diesen, « Mass Spectral Studies of Kinetics behind Shock Waves. II. Thermal Decomposition of Hydrazine », *J. Chem. Phys.*, vol. 39, n° 9, p. 2121‑2128, 1963.
[190] W. H. Moberly, « Shock tube study of hydrazine decomposition », *J. Phys. Chem.*, vol. 66, n° 2, p. 366‑368, 1962.
[191] E. Meyer, H. A. Olschewski, J. Troe, et H. G. Wagner, « Investigation of N2H4 and H2O2 decomposition in low and high pressure shock waves », *Symp. Int. Combust.*, vol. 12, n° 1, p. 345‑355, 1969.
[192] A. A. Konnov et J. De Ruyck, « Kinetic modeling of the decomposition and flames of hydrazine », *Combust. Flame*, vol. 124, n° 1, p. 106‑126, 2001.
[193] R. D. Cook, S. H. Pyun, J. Cho, D. F. Davidson, et R. K. Hanson, « Shock tube measurements of species time-histories in monomethyl hydrazine pyrolysis », *Combust. Flame*, vol. 158, n° 4, p. 790‑795, 2011.
[194] D. M. Golden, R. K. Solly, N. A. Gac, et S. W. Benson, « Very low-pressure pyrolysis. VII. The decomposition of methylhydrazine, 1,1-dimethylhydrazine, 1,2-dimethylhydrazine, and tetramethylhydrazine. Concerted deamination and dehydrogenation of methylhydrazine », *Int. Jour. Chem. Kin.*, vol. 4, n° 4, p. 433‑448, 1972.
[195] A.-A. M. Gaber et C. Wentrup, « Pyrolysis of hydrazine derivatives and related compounds with NN single bonds », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 125, p. 258‑278, 2017.
[196] S. D. Shaw, J. H. Harris, M. L. Berger, B. Subedi, et K. Kannan, « Brominated Flame Retardants and Their Replacements in Food Packaging and Household Products: Uses, Human Exposure, and Health Effects », in *Toxicants in Food Packaging and Household Plastics: Exposure and Health Risks to Consumers*, S. M. Snedeker, Éd. London: Springer London, p. 61‑93.2014,
[197] C. Ma *et al.*, « Chemical recycling of brominated flame retarded plastics from e-waste for clean fuels production: A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 61, p. 433‑450, 2016.
[198] E. T. Lessig, « The Decomposition of Ethyl Bromide, Alkyl Halides, and Acetal in the Gas Phase at 300°-400° », *J. Phys. Chem.*, vol. 36, n° 8, p. 2325‑2337, 1931.
[199] A. Maccoll, « Heterolysis and the Pyrolysis of Alkyl Halides in the Gas Phase », *Chem. Rev.*, vol. 69, n° 1, p. 33‑60, 1969.

[200] P. Cadman et W. J. Engelbrecht, « A shock-wave study of the dehydrohalogenation reactions of vinyl compounds », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 0, n° 7, p. 453a-453a, 1970.
[201] D. H. R. Barton et P. F. Onyon, « The Pyrolysis of 1,1,1-Trichloroethane », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, n° 2, p. 988‑995, févr. 1950.
[202] J. H. S. Green, G. D. Harden, A. Maccoll, et P. J. Thomas, « The Unimolecular Decompositions of Some Alkyl Bromides », *J. Chem. Phys.*, vol. 21, n° 1, p. 178‑178, 1953.
[203] D. Brearley, G. B. Kistiakowsky, et C. H. Stauffer, « The Thermal Decomposition of Tertiary Butyl and Tertiary Amyl Chlorides, Gaseous Homogeneous Unimolecular Reactions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 58, n° 1, p. 43‑47, 1936.
[204] D. H. R. Barton et K. E. Howlett, « 36. The kinetics of the dehydrochlorination of substituted hydrocarbons. Part II. The mechanism of the thermal decomposition of 1 : 2-dichloroethane », *J. Chem. Soc.*, vol. 0, n° 0, p. 155‑164, 1949.
[205] D. H. R. Barton et P. F. Onyon, « The kinetics of the dehydrochlorination of substituted hydrocarbons. Part IV. The mechanism of the thermal decomposition of tert.-butyl chloride », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 45, n° 0, p. 725‑735, 1949.
[206] D. H. R. Barton et A. J. Head, « The kinetics of the dehydrochlorination of substituted hydrocarbons. Part V.—The mechanism of the thermal decompositions of 2-chloropropane and 1 : 2-dichloropropane », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 46, n° 0, p. 114‑124, 1950.
[207] D. H. R. Barton, A. J. Head, et R. J. Williams, « 452. The kinetics of the dehydrochlorination of substituted hydrocarbons. Part VIII. The mechanisms of the thermal decompositions of n-propyl and n-butyl chloride and 2 : 2′-dichlorodiethyl ether », *J. Chem. Soc.*, vol. 0, n° 0, p. 2039‑2046, 1951.
[208] K. E. Howlett, « 859. Studies on unimolecular chlorohydrocarbon decompositions. Part III », *J. Chem. Soc.*, vol. 0, n° 0, p. 4487‑4491, 1952.
[209] R. J. Williams, « 20. The mechanisms of the thermal decompositions of 1 : 4-dichlorobutane and 1 : 1 : 2-trichloroethane », *J. Chem. Soc.*, vol. 0, n° 0, p. 113‑116, 1953.
[210] A. M. Goodall et K. E. Howlett, « The pyrolysis of chloroalkenes. Part I. Allyl chloride », *J. Chem. Soc.*, vol. 0, n° 0, p. 2596‑2599, 1954.
[211] K. H. Anderson et S. W. Benson, « On the Mechanism of the Pyrolysis of Neopentyl Chloride », *J. Chem. Phys.*, vol. 39, n° 7, p. 1673‑1676, 1963.
[212] A. Maccoll et E. S. Swinbourne, « 23. Gas phase eliminations. Part V. The kinetics of the pyrolysis of neopentyl chloride », *J. Chem. Soc.*, vol. 0, n° 0, p. 149‑153, 1964.
[213] K. A. Holbrook et J. J. Rooney, « 38. The role of surface in the pyrolysis of 2-chlorobutane », *J. Chem. Soc.*, vol. 0, n° 0, p. 247‑256, 1965.
[214] N. Capon et R. A. Ross, « Mixed ethyl bromide and ethyl chloride pyrolyses », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 62, n° 0, p. 1560‑1566, 1966.
[215] R. L. Failes et V. R. Stimson, « The thermal decomposition of 1-ethoxyethyl chloride and the reverse combination », *Aust. J. Chem.*, vol. 20, n° 8, p. 1553‑1560, 1967.
[216] M. R. Bridge, D. H. Davies, A. Maccoll, R. A. Ross, B. Stephenson, et O. Banjoko, « Gas-phase eliminations. Part VII. The pyrolysis of substituted 1-phenylethyl chlorides », *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, vol. 0, n° 0, p. 805‑808, 1968.
[217] J. S. Shapiro et E. S. Swinbourne, « Kinetics of neopentyl chloride pyrolysis. II. The radical-chain decomposition », *Can. J. Chem.*, vol. 46, n° 8, p. 1351‑1359, 1968.

[218] H. Heydtmann, B. Dill, et R. Jonas, « The thermal unimolecular decompositions of C2H5Cl, i-C3H7Cl, and t-C4H9Cl », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 7, n° 6, p. 973‑979, 1975.
[219] R. Jonas et H. Heydtmann, « The Thermal Unimolecular Decompositions of CH3CD2Cl, CD3CD2Cl, and CH3CHCl2 », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 82, n° 8, p. 823‑827, 1978.
[220] J. A. Manion et R. Louw, « Gas-phase hydrogenolysis of chloroethene: rates, products, and computer modelling », *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, vol. 0, n° 8, p. 1547‑1555, 1988.
[221] K. Roy, I. A. Awan, J. A. Manion, et W. Tsang, « Thermal decomposition of 2-bromopropene, and 2-chloropropene », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, n° 9, p. 1806‑1810, 2003.
[222] P. J. Agius et A. Maccoll, « Studies in the pyrolysis of organic bromides. Part II. The pyrolysis of n-propyl bromide », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, n° 0, p. 973‑978, 1955.
[223] P. J. Thomas, « 234. Studies in the pyrolysis of organic bromides. Part XII. The unimolecular decompositions of ethyl bromide and 4-bromopent-1-ene », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, n° 0, p. 1192‑1196, 1959.
[224] G. B. Kistiakowsky et C. H. Stauffer, « The Kinetics of Gaseous Addition of Halogen Acids to Isobutene », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, n° 1, p. 165‑170, 1937.
[225] G. B. Kistiakowsky et E. R. Van Artsdalen, « Bromination of Hydrocarbons. I. Photochemical and Thermal Bromination of Methane and Methyl Bromine. Carbon-Hydrogen Bond Strength in Methane », *J. Chem. Phys.*, vol. 12, n° 12, p. 469‑478, 1944.
[226] A. H. Sehon et M. Szwarc, « The C—Br bond dissociation energy in halogenated bromomethanes », *Proc R Soc Lond A*, vol. 209, n° 1096, p. 110‑131, 1951.
[227] G. D. Harden et A. Maccoll, « Studies in the pyrolysis of organic bromides. Part VI. The pyrolysis of tert.-butyl bromide », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, n° 0, p. 2454‑2457, 1955.
[228] M. N. Kale, A. Maccoll, et P. J. Thomas, « 612. Studies in the pyrolysis of organic bromides. Part XI. The maximally inhibited rate of decomposition of sec.-butyl bromide », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, n° 0, p. 3016‑3018, 1958.
[229] B. W. Wojciechowski et K. J. Laidler, « Inhibition of organic decompositions », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 59, n° 0, p. 369‑374, 1963.
[230] N. Capon, A. Maccoll, et R. A. Ross, « Mechanism of the pyrolysis of 3-bromopentane », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 63, n° 0, p. 1152‑1154, 1967.
[231] J. T. D. Cross et V. R. Stimson, « The thermal decomposition of n-propyl bromide », *Aust. J. Chem.*, vol. 21, n° 4, p. 973‑995, 1968.
[232] W. Tsang, « Comparative rate single-pulse shock tube studies on the thermal decomposition of cyclohexene, 2,2,3-trimethylbutane, isopropyl bromide, and ethylcyclobutane », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 2, n° 4, p. 311‑323, 1970.
[233] W. Tsang, « Single-pulse shock-tube studies on the decomposition of 1,2-dibromoperfluoroethane and allyl bromide », *J. Phys. Chem.*, vol. 88, n° 13, p. 2812‑2817, 1984.
[234] P. A. Laws et J. M. Roscoe, « Kinetic Modeling Analysis of the Pyrolysis of Vinyl Bromide », *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, n° 13, p. 3128‑3138, 2002.
[235] J. Nisar et I. A. Awan, « Kinetics of thermal gas-phase decomposition of 2-bromopropene using static system », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 39, n° 1, p. 1‑5, 2007.

[236] E. S. Swinbourne, « Chapter 2 The Decomposition of Halogen Compounds », in *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 5, C. H. Bamford et C. F. H. Tipper, Éd. Elsevier, 1972, p. 149‑233.
[237] X. Zheng, J. W. Bozzelli, E. M. Fisher, F. C. Gouldin, et L. Zhu, « Experimental and computational study of oxidation of diethyl sulfide in a flow reactor », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, n° 1, p. 467‑475, 2011.
[238] D. Radulescu et G. Zamfirecu, « Décompositiopn thermique de la chloropicrine », *Bull Soc Chem Rom.*, vol. 17, p. 87‑92, 1935.
[239] E. W. R. Steacie et W. M. Smith, « The Unimolecular Decomposition of Gaseous Chloropicrin », *J. Chem. Phys.*, vol. 6, n° 3, p. 145‑149, 1938.
[240] V. V. Dubikhin, G. M. Nazin, et G. B. Manelis, « Thermal decomposition of chloropicrin », *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, vol. 20, n° 6, p. 1245‑1246, 1971.
[241] C. J. Montgomery, M. J. Bockelie, A. F. Sarofim, J. Lee, et J. W. Bozzelli, « Thermochemical Properties, Reaction Paths and Kinetic Mechanism for Sulfur-Chloro Hydrocarbon Combustion: Part I: Thermochemistry and Pyrolysis of Chlorosulfides », Reaction engineering international Salt Lake City UT, 2003.
[242] J.-C. Lizardo-Huerta, B. Sirjean, L. Verdier, R. Fournet, et P.-A. Glaude, « Combustion and Pyrolysis Kinetics of Chloropicrin », *J. Phys. Chem. A*, vol. 122, n° 26, p. 5735‑5741, 2018.
[243] J.-C. Lizardo-Huerta, B. Sirjean, L. Verdier, R. Fournet, et P.-A. Glaude, « Thermal Decomposition of Phosgene and Diphosgene », *J. Phys. Chem. A*, vol. 122, n° 1, p. 249‑257, 2018.
[244] B. Sirjean, J.-C. Lizardo-Huerta, L. Verdier, R. Fournet, et P.-A. Glaude, « Kinetic modeling of the thermal destruction of mustard gas », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, n° 1, p. 499‑506, 2017.
[245] O. Senneca, F. Scherillo, et A. Nunziata, « Thermal degradation of pesticides under oxidative conditions », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 80, n° 1, p. 61‑76, 2007.
[246] « Débimètres massiques et régulateurs de débit (gaz et liquide) et de pression par Bronkhorst France - Bronkhorst ».
[247] D. Matras et J. Villermaux, « Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 28, n° 1, p. 129‑137, 1973.
[248] O. Herbinet et G. Dayma, « Jet-Stirred Reactors », in *Cleaner Combustion*, Springer, London, 2013, p. 183‑210, 2013
[249] R. David et D. Matras, « Règies de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agités par jets gazeux », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 53, n° 3, p. 297‑300, 1975.
[250] J.-L. Houzelot et J. Villermaux, « Mass transfer in annular cylindrical reactors in laminar flow », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 32, n° 12, p. 1465‑1470, 1977.
[251] J. L. Houzelot et J. Villermaux, « A novel device for quenching: The cylindrical annular exchanger in laminar flow », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 39, n° 9, p. 1409‑1413, 1984.
[252] J. Villermaux, « Réacteurs chimiques - Principes », *Ref : TIP452WEB - « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique »*, 10--1994. [En ligne]. Disponible sur: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/reacteurs-chimiques-42330210/reacteurs-chimiques-j4010/. [Consulté le: 24-janv-2018].

[253] J. Tranchant, « Chromatographie en phase gazeuse », *Ref : TIP630WEB - « Techniques d'analyse »*, 10-juill-1996. [En ligne]. Disponible sur: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/chromatographie-et-techniques-separatives-42385210/chromatographie-en-phase-gazeuse-p1485/. [Consulté le: 24-janv-2018].

[254] B. Humbert, J.-Y. Mevellec, J. Grausem, M. Dossot, et C. Carteret, « Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge », *Ref : TIP630WEB - « Techniques d'analyse »*, 10-déc-2012. [En ligne]. Disponible sur: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/spectrometries-42390210/spectrometrie-d-absorption-dans-l-infrarouge-p2850/. [Consulté le: 08-févr-2018].

[255] « Interférences de la lumière - Théorie et applications - L'interféromètre de Michelson ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/electronique-photonique-th13/fondamentaux-de-l-optique-42448210/interferences-de-la-lumiere-r6475/l-interferometre-de-michelson-r6475niv10003.html. [Consulté le: 08-févr-2018].

[256] A. Beer, « Determination of the absorption of red light in colored liquids », vol. 86, p. 78‑88, 1852.

[257] A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, et E. Ranzi, « OpenSMOKE++: An object-oriented framework for the numerical modeling of reactive systems with detailed kinetic mechanisms », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 192, p. 237‑264, 2015.

[258] R. J. Kee, F. M. Rupley, et J. A. Miller, « Chemkin II, A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of a Gas-phase Chemical Kinetics SAND89-8009B, Sandia Laboratories », 1993.

[259] B. Bailey, J. Eberhardt, S. Goguen, et J. Erwin, « Diethyl Ether (DEE) as a Renewable Diesel Fuel », SAE International, Warrendale, PA, SAE Technical Paper 972978, 1997.

[260] C. Cinar, Ö. Can, F. Sahin, et H. S. Yucesu, « Effects of premixed diethyl ether (DEE) on combustion and exhaust emissions in a HCCI-DI diesel engine », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 30, n° 4, p. 360‑365, 2010.

[261] J. H. Mack, D. L. Flowers, B. A. Buchholz, et R. W. Dibble, « Investigation of HCCI combustion of diethyl ether and ethanol mixtures using carbon 14 tracing and numerical simulations », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 30, n° 2, p. 2693‑2700, 2005.

[262] N. Vinayagam et G. Nagarajan, « Experimental study of performance and emission characteristics of DEE-assisted minimally processed ethanol fuelled HCCI engine », *Int. J. Automot. Technol.*, vol. 15, n° 4, p. 517‑523, 2014.

[263] Y. Zhao, Y. Wang, D. Li, X. Lei, et S. Liu, « Combustion and emission characteristics of a DME (dimethyl ether)-diesel dual fuel premixed charge compression ignition engine with EGR (exhaust gas recirculation) », *Energy*, vol. 72, p. 608‑617, août 2014.

[264] J. Erwin et D. S. Moulton, « Maintenance and Operation of the U.s. Doe Alternative Fuel Center. Final Subcontract Report, 5 August 1994--4 August 1995 », National Renewable Energy Lab., Golden, CO (United States); Southwest Research Inst., San Antonio, TX (United States), NREL/TP-425-21083, 1996.

[265] D. C. Rakopoulos, C. D. Rakopoulos, E. G. Giakoumis, et A. M. Dimaratos, « Characteristics of performance and emissions in high-speed direct injection diesel engine fueled with diethyl ether/diesel fuel blends », *Energy*, vol. 43, n° 1, p. 214‑224, 2012.

[266] A. Paul, P. K. Bose, R. Panua, et D. Debroy, « Study of performance and emission characteristics of a single cylinder CI engine using diethyl ether and ethanol blends », *J. Energy Inst.*, vol. 88, n° 1, p. 1‑10, 2015.

[267] G. R. Freeman, « The thermal decomposition of diethyl ether. V. The production of ethanol from diethyl ether and the pyrolysis of ethanol », *Proc R Soc Lond A*, vol. 245, n° 1240, p. 75‑83, 1958.
[268] G. R. Freeman, C. J. Danby, S. C. Hinshelwood, et P. R. S, « The thermal decomposition of diethyl ether. I. Rate-pressure relations », *Proc R Soc Lond A*, vol. 245, n° 1240, p. 28‑39, 1958.
[269] D. J. Waddington, « The gaseous oxidation of diethyl ether », *Proc R Soc Lond A*, vol. 252, n° 1269, p. 260‑272, 1959.
[270] K. J. Laidler et D. J. McKenney, « Kinetics and mechanisms of the pyrolysis of diethyl ether I. The uninhibited reaction », *Proc R Soc Lond A*, vol. 278, n° 1375, p. 505‑516, 1964.
[271] K. J. Laidler et D. J. McKenney, « Kinetics and mechanisms of the pyrolysis of diethyl ether II. The reaction inhibited by nitric oxide », *Proc R Soc Lond A*, vol. 278, n° 1375, p. 517‑526, 1964.
[272] J.-F. Foucaut et R. Martin, « Étude analytique et cinétique de la pyrolyse de l'éther éthylique vers 500 °C et à faible avancement », *J. Chim. Phys.*, vol. 75, p. 132‑144, 1978.
[273] R. S. Tranter et R. W. Walker, « Rate constants for the reactions of H atoms and OH radicals with ethers at 753 K », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, n° 21, p. 4722‑4732, 2001.
[274] K. Yasunaga *et al.*, « A Multiple Shock Tube and Chemical Kinetic Modeling Study of Diethyl Ether Pyrolysis and Oxidation », *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, n° 34, p. 9098‑9109, 2010.
[275] M. Werler, L. R. Cancino, R. Schiessl, U. Maas, C. Schulz, et M. Fikri, « Ignition delay times of diethyl ether measured in a high-pressure shock tube and a rapid compression machine », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, n° 1, p. 259‑266, 2015.
[276] N. Zhang, Y. Di, Z. Huang, et Z. Zhang, « Flame instability analysis of diethyl ether-air premixed mixtures at elevated pressures », *Chin. Sci. Bull.*, vol. 55, n° 3, p. 314‑320, 2010.
[277] J. Hashimoto, K. Tanoue, N. Taide, et Y. Nouno, « Extinction limits and flame structures of 1-butanol and Diethyl Ether non-premixed flames », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, n° 1, p. 973‑980, 2015.
[278] Y. Di, Z. Huang, N. Zhang, B. Zheng, X. Wu, et Z. Zhang, « Measurement of Laminar Burning Velocities and Markstein Lengths for Diethyl Ether−Air Mixtures at Different Initial Pressure and Temperature », *Energy Fuels*, vol. 23, n° 5, p. 2490‑2497, 2009.
[279] F. Gillespie *et al.*, « Measurements of flat-flame velocities of diethyl ether in air », *Energy*, vol. 43, n° 1, p. 140‑145, 2012.
[280] N. Zhang, Y. Di, Z. Huang, B. Zheng, et Z. Zhang, « Experimental Study on Combustion Characteristics of N2-Diluted Diethyl Ether−Air Mixtures », *Energy Fuels*, vol. 23, n° 12, p. 5798‑5805, déc. 2009.
[281] C.-W. Zhou *et al.*, « A comprehensive experimental and modeling study of isobutene oxidation », *Combust. Flame*, vol. 167, p. 353‑379, 2016.
[282] H. J. Singh et N. K. Gour, « Recombination of propargyl radicals to form benzene: A computational study », *IJC-B Vol49B11 Novemb. 2010*, 2010.
[283] E. L. Vernon et F. Daniels, « Kinetics of the Unimolecular Dissociation of Gaseous Ethyl Bromide1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 55, n° 3, p. 922‑934, 1933.
[284] P. Fugassi et F. Daniels, « A Study of the Decomposition of Gaseous Ethyl Bromide », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n° 4, p. 771‑778, 1938.

[285] F. Daniels et P. L. Veltman, « The Decomposition of Ethyl Bromide and the Collision Theory of First-Order Reactions », *J. Chem. Phys.*, vol. 7, n° 9, p. 756‑766, 1939.
[286] A. T. Blades et G. W. Murphy, « The Kinetics of the Decompositions of Ethyl, Isopropyl and n-Propyl Bromides », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, n° 24, p. 6219‑6221, 1952.
[287] A. E. Goldberg et F. Daniels, « Kinetics of the Pyrolysis of Ethyl Bromide1 », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, n° 6, p. 1314‑1320, 1957.
[288] M. R. Lane, J. W. Linnett, et H. G. Oswin, « A study of the C2H4+HCl=C2H5Cl and C2H4+HBr=C2H5Br equilibria », *Proc R Soc*, vol. 216, n° 1126, p. 361‑374, 1953.
[289] W. Tsang, « Thermal Decomposition of Some Alkyl Halides by a Shock-Tube Method », *J. Chem. Phys.*, vol. 41, n° 8, p. 2487‑2494, 1964.
[290] T. J. Park et K. H. Jung, « Thermal unimolecular decomposition reactions of ethyl bromide at 724.5-755.1° K », *Bull. Korean. Chem. Soc.,* vol. 1, p. 30‑35, 1980.
[291] K.-H. Jung, S. H. Kang, C. U. Ro, et E. Tschuikow-Roux, « Collisional energy transfer in the two-channel thermal unimolecular reaction of bromoethane-2-d », vol. 91, 1987.
[292] N. Ahubelem, M. Altarawneh, et B. Z. Dlugogorski, « Dehydrohalogenation of ethyl halides », *Tetrahedron Lett.*, vol. 55, n° 35, p. 4860‑4868, 2014.
[293] « GPOP - Distribution & Licensing ». [En ligne]. Disponible sur: http://akrmys.com/gpop/distribution.html. [Consulté le: 16-avr-2018].
[294] E. S. Campbell et R. M. Fristrom, « Reaction Kinetics, Thermodynamics, And Transport In The Hydrogen-Bromine System - A Survey Of Properties For Flame Studies », *Chem. Rev.*, vol. 58, n° 2, p. 173‑234, 1958.
[295] D. L. Baulch, J. Duxbury, S. J. Grant, et D. C. Montague, « Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions. Volume 4. Homogeneous Gas Phase Reactions of Halogen- and Cyanide-Containing Species », NATIONAL STANDARD REFERENCE DATA SYSTEM, 1981.
[296] X. Yang *et al.*, « Kinetic studies of methyl acetate pyrolysis and oxidation in a flow reactor and a low-pressure flat flame using molecular-beam mass spectrometry », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 35, n° 1, p. 491‑498, 2015.
[297] S. L. Peukert, R. Sivaramakrishnan, M.-C. Su, et J. V. Michael, « Experiment and theory on methylformate and methylacetate kinetics at high temperatures: Rate constants for H-atom abstraction and thermal decomposition », *Combust. Flame*, vol. 159, n° 7, p. 2312‑2323, 2012.
[298] K. G. P. Sulzmann, D. E. Baxter, M. Khazra, et T. S. Lund, « Initiation of methyl acetate pyrolysis in argon-diluted mixtures behind reflected shock waves », *J. Phys. Chem.*, vol. 89, n° 16, p. 3561‑3566, 1985.
[299] E. J. Hintsa, A. M. Wodtke, et Y. T. Lee, « Infrared multiphoton dissociation of ethyl and methyl acetate », *J. Phys. Chem.*, vol. 92, n° 19, p. 5379‑5387, 1988.
[300] D. P, S. N, et C. M, « Methyl acetate oxidation in a JSR: Experimental and detailed kinetic modeling study », *Combust. Sci. Technol.*, vol. 127, n° 1‑6, p. 275‑291, 1997.
[301] C. K. Westbrook *et al.*, « A detailed chemical kinetic reaction mechanism for oxidation of four small alkyl esters in laminar premixed flames », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, n° 1, p. 221‑228, 2009.
[302] S. M. Burke *et al.*, « An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements », *Combust. Flame*, vol. 162, n° 2, p. 296‑314, 2015.

[303] S. M. Burke *et al.*, « An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 1: Speciation measurements in jet-stirred and flow reactors », *Combust. Flame*, vol. 161, n° 11, p. 2765‑2784, 2014.
[304] U. Burke, W. K. Metcalfe, S. M. Burke, K. A. Heufer, P. Dagaut, et H. J. Curran, « A detailed chemical kinetic modeling, ignition delay time and jet-stirred reactor study of methanol oxidation », *Combust. Flame*, vol. 165, p. 125‑136, 2016.
[305] A. Kéromnès *et al.*, « An experimental and detailed chemical kinetic modeling study of hydrogen and syngas mixture oxidation at elevated pressures », *Combust. Flame*, vol. 160, n° 6, p. 995‑1011, 2013.
[306] Y. Li, C.-W. Zhou, K. P. Somers, K. Zhang, et H. J. Curran, « The oxidation of 2-butene: A high pressure ignition delay, kinetic modeling study and reactivity comparison with isobutene and 1-butene », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 36, n° 1, p. 403‑411, 2017.
[307] W. K. Metcalfe, S. M. Burke, S. S. Ahmed, et H. J. Curran, « A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C1 − C2 Hydrocarbon and Oxygenated Fuels », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 45, n° 10, p. 638‑675, 2015
[308] M. Pelucchi, A. Frassoldati, T. Faravelli, B. Ruscic, et P. Glarborg, « High-temperature chemistry of HCl and Cl2 », *Combust. Flame*, vol. 162, n° 6, p. 2693‑2704, 2015.
[309] A. E. Shilov et R. D. Sabirova, « Mechanism of the primary act of the thermal decomposition of methane derivatives », vol. 6, 1959.
[310] R. Bounaceur *et al.*, « Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature. Automatic generation of free radicals mechanisms », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 64, n° 1, p. 103‑122, 2002.
[311] L. K. Huynh et A. Violi, « Thermal Decomposition of Methyl Butanoate: Ab Initio Study of a Biodiesel Fuel Surrogate », *J. Org. Chem.*, vol. 73, n° 1, p. 94‑101, 2008.
[312] Y. Z. Zhou, S. Li, Q. S. Li, et S. W. Zhang, « Theoretical investigation of the decarboxylation reaction of CH3CO2 radical », *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 854, n° 1, p. 40‑45, 2008.
[313] M. M. Maricq, J. C. Ball, A. M. Straccia, et J. J. Szente, « A diode laser study of the Cl + CH3CO reaction », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 29, n° 6, p. 421‑429.
[314] J. P. Senosiain, S. J. Klippenstein, et J. A. Miller, « Pathways and Rate Coefficients for the Decomposition of Vinoxy and Acetyl Radicals », *J. Phys. Chem. A*, vol. 110, n° 17, p. 5772‑5781, 2006.
[315] K. Owen et T. Coley, « Automotive fuels reference book. Second edition », déc. 1996.
[316] H. A. Taylor et V. V. Vesselovsky, « The Thermal Decomposition of Nitromethane », *J. Phys. Chem.*, vol. 39, n° 8, p. 1095‑1102, 1934.
[317] T. L. Cottrell, T. E. Graham, et T. J. Reid, « The thermal decomposition of nitromethane », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 47, n° 0, p. 584‑590, 1951.
[318] C. G. Crawforth et D. J. Waddington, « Reactions of nitroalkanes in the gas phase. Part 1.—Pyrolysis of nitromethane », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 65, n° 0, p. 1334‑1349, 1969.
[319] J. C. Tricot, A. Perche, et M. Lucquin, « Gas phase oxidation of nitromethane », *Combust. Flame*, vol. 40, p. 269‑291, 1981.
[320] K. Glänzer et J. Troe, « Thermal-decomposition reactions of nitro-compounds. 1. Dissociation of nitromethane », vol. 55, p. 2884, 1972.
[321] R. Guirguis, D. Hsu, D. Bogan, et E. Oran, « A mechanism for ignition of high-temperature gaseous nitromethane—The key role of the nitro group in chemical explosives », *Combust. Flame*, vol. 61, n° 1, p. 51‑62, 1985.

[322] P. Glarborg, A. B. Bendtsen, et J. A. Miller, « Nitromethane dissociation: Implications for the CH3 + NO2 reaction », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 31, n° 9, p. 591‑602, 1999.
[323] L. J. Hillenbrand et M. L. Kilpatrick, « The Thermal Decomposition of Nitromethane », *J. Chem. Phys.*, vol. 21, n° 3, p. 525‑535, 1953.
[324] Z. Tian, L. Zhang, Y. Li, T. Yuan, et F. Qi, « An experimental and kinetic modeling study of a premixed nitromethane flame at low pressure », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 32, n° 1, p. 311‑318, 2009.
[325] K. Zhang, Y. Li, T. Yuan, J. Cai, P. Glarborg, et F. Qi, « An experimental and kinetic modeling study of premixed nitromethane flames at low pressure », *Proc. Combust. Inst.*, vol. 33, n° 1, p. 407‑414, 2011.
[326] E. Hirschlaff et R. G. W. Norrish, « 348. Primary photochemical processes. Part IX. A preliminary study of the decomposition of nitromethane and nitroethane », *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, n° 0, p. 1580‑1585, 1936.
[327] M. Seljeskog, *Shock Tube Experiments on Nitromethane and Promotion of Chemical Reactions by Non-Thermal Plasma*. Fakultet for ingeniørvitenskap og teknologi, 2002.
[328] M. L. McKee, « Ab initio study of rearrangements on the nitromethane potential energy surface », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, n° 19, p. 5784‑5792, 1986.
[329] R. P. Saxon et M. Yoshimine, « Theoretical study of nitro–nitrite rearrangement of CH3NO2 », *Can. J. Chem.*, vol. 70, n° 2, p. 572‑579, 1992.
[330] J. Powling et W. A. W. Smith, « Flame decomposition of the propyl nitrates », *Combust. Flame*, vol. 1, n° 3, p. 308‑320, 1957.
[331] J. F. Griffiths, M. F. Gilligan, et P. Gray, « Pyrolysis of isopropyl nitrate. I. Decomposition at low temperatures and pressures », *Combust. Flame*, vol. 24, p. 11‑19, 1975.
[332] J. F. Griffiths, M. F. Gilligan, et P. Gray, « Pyrolysis of isopropyl nitrate—II. Decomposition at high temperatures and pressures », *Combust. Flame*, vol. 26, p. 385‑393, 1976.
[333] P. Beeley, J. F. Griffiths, et P. Gray, « Rapid compression studies on spontaneous ignition of isopropyl nitrate Part II: Rapid sampling, intermediate stages and reaction mechanisms », *Combust. Flame*, vol. 39, n° 3, p. 269‑281, 1980.
[334] P. Beeley, J. F. Griffiths, et P. Gray, « Rapid compression studies on spontaneous ignition of isopropyl nitrate art I: Nonexplosive decomposition, explosive oxidation and conditions for safe handling », *Combust. Flame*, vol. 39, n° 3, p. 255‑268, 1980.
[335] J. Jullien, J.-M. Pechine, F. Perez, et M. A. Sadek, « Décomposition thermique en phase gazeuse du nitrate d'isopropyle », *Propellants Explos. Pyrotech.*, vol. 8, n° 4, p. 99‑101, 1983.
[336] T. Hansson, J. B. C. Pettersson, et L. Holmlid, « A molecular beam mass-spectrometric study of isopropyl nitrate pyrolysis reactions at short residence times and temperatures up to 700 K », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.*, vol. 85, n° 9, p. 1413‑1423, 1989.
[337] I. S. Zaslonko, V. N. Smirnov, et A. M. Tereza, « High-temperature decomposition of methyl, ethyl, and isopropyl nitrates in shock waves », vol. 34, n° 4, p. 531‑538, 1993.
[338] A. Toland et J. M. Simmie, « Ignition of alkyl nitrate/oxygen/argon mixtures in shock waves and comparisons with alkanes and amines », *Combust. Flame*, vol. 132, n° 3, p. 556‑564, 2003.
[339] A. A. Borisov, K. Y. Troshin, et V. N. Mikhalkin, « Ignition and combustion of isopropyl nitrate », *Russ. J. Phys. Chem. B*, vol. 10, n° 5, p. 780‑784, 2016.

[340] J. Morin et Y. Bedjanian, « Thermal Decomposition of Isopropyl Nitrate: Kinetics and Products », *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, n° 41, p. 8037‑8043, 2016.
[341] W. K. Metcalfe, S. M. Burke, S. S. Ahmed, et H. J. Curran, « A Hierarchical and Comparative Kinetic Modeling Study of C1 − C2 Hydrocarbon and Oxygenated Fuels », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 45, n° 10, p. 638‑675, 2015
[342] S. M. Burke *et al.*, « An experimental and modeling study of propene oxidation. Part 2: Ignition delay time and flame speed measurements », *Combust. Flame*, vol. 162, n° 2, p. 296‑314, 2015.
[343] E. Ranzi, A. Frassoldati, A. Stagni, M. Pelucchi, A. Cuoci, et T. Faravelli, « Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: Fossil and Biomass-Derived Transportation Fuels », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 46, n° 9, p. 512‑542, 2014
[344] C. Y. Sheng, J. W. Bozzelli, A. M. Dean, et A. Y. Chang, « Detailed kinetics and thermochemistry of C2H5 + O2: reaction kinetics of the chemically-activated and stabilized CH3CH2OO• Adduct », *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, n° 32, p. 7276‑7293, 2002.
[345] R. S. Zhu, P. Raghunath, et M. C. Lin, « Effect of roaming transition states upon product branching in the thermal decomposition of CH3NO2 », *J. Phys. Chem. A*, vol. 117, n° 32, p. 7308‑7313, 2013.
[346] Z. F. Xu et M. C. Lin, « A computational study of the kinetics and mechanism for the reaction of HCO with HNO », *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 36, n° 4, p. 205‑215, 2004.
[347] R. Atkinson *et al.*, « Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V. IUPAC Subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 26, n° 3, p. 521‑1011, 1997.
[348] R. K. Brinton et D. H. Volman, « Induced Decomposition of Acetaldehyde by Radicals », *J. Chem. Phys.*, vol. 20, n° 6, p. 1053‑1054, 1952.
[349] D. H. Volman et R. K. Brinton, « Reactions of Free Radicals with Aldehydes. The Reactions of Methyl and t-Butoxy Radicals with Acetaldehyde and Acrolein », *J. Chem. Phys.*, vol. 20, n° 11, p. 1764‑1768, 1952.
[350] R. E. Dodd, « The Reaction of Methyl Radicals with Acetaldehyde », *Can. J. Chem.*, vol. 33, n° 4, p. 699‑704, 1955.
[351] R. N. Birrell et A. F. Trotman-Dickenson, « 417. The reactions of alkyl radicals. Part VI. The reactions of methyl radicals with aliphatic aldehydes », *J. Chem. Soc.*, vol. 0, n° 0, p. 2059‑2063, 1960.
[352] J. A. Kerr et J. G. Calvert, « The Formation and Decomposition Reactions of the Acetyle Radical and the Heat of Formation of the Acetyl Radical », *J. Phys. Chem.*, vol. 69, n° 3, p. 1022‑1029, 1965.
[353] M. T. H. Liu et K. J. Laidler, « Elementary processes in the acetaldehyde pyrolysis », *Can. J. Chem.*, vol. 46, n° 4, p. 479‑490, févr. 1968.
[354] R. R. Baldwin, M. J. Matchan, et R. W. Walker, « The high-temperature oxidation of acetaldehyde », *Combust. Flame*, vol. 15, n° 2, p. 109‑123, 1970.
[355] J. Warnatz, « Rate Coefficients in the C/H/O System », in *Combustion Chemistry*, W. C. Gardiner, Éd. New York, NY: Springer US, 1984, p. 197‑360.
[356] D. L. Baulch *et al.*, « Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 21, n° 3, p. 411‑734, 1992.
[357] W. Tsang et R. F. Hampson, « Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 15, n° 3, p. 1087‑1279, 1986.

[358] O. US EPA, « Pesticides », *US EPA*, 20-août-2015. [En ligne]. Disponible sur: https://www.epa.gov/pesticides. [Consulté le: 12-juin-2018].
[359] H. A. Taylor et C. R. Herman, « The Thermal Decomposition of Diethylamine », *J. Phys. Chem.*, vol. 39, n° 6, p. 803‑810, 1934.
[360] V. S. Rao et G. B. Skinner, « Formation of deuterium and hydrogen atoms in the pyrolysis of benzene-d6 and chlorobenzene behind shock waves », *J. Phys. Chem.*, vol. 88, n° 24, p. 5990‑5995, 1984.
[361] V. S. Rao et G. B. Skinner, « Formation of hydrogen and deuterium atoms in pyrolysis of benzene-d6, chlorobenzene, bromobenzene, and iodobenzene behind shock waves », *J. Phys. Chem.*, vol. 92, n° 9, p. 2442‑2448, 1988.
[362] J. P. Cui, Y. Z. He, et W. Tsang, « Rate constants for hydrogen atom attack on some chlorinated benzenes at high temperatures », *J. Phys. Chem.*, vol. 93, n° 2, p. 724‑727, 1989.
[363] R. D. Kern, K. Xie, et H. Chen, « A Shock Tube Study of Chlorobenzene Pyrolysis », *Combust. Sci. Technol.*, vol. 85, n° 1‑6, p. 77‑86, 1992.
[364] R. W. Ross, F. C. W. Whitmore, et R. A. Carnes, vol. 1, p. 581‑591, 1984.
[365] K. Ballschmiter, P. Kirschmer, et W. Zoller, « Experiments in high-temperature chemistry of drganohalogens », *Chemosphere*, vol. 15, n° 9, p. 1369‑1372, 1986.
[366] R. Louw, J. Rothulen, et R. Wegman, *J. Phys. Chem.*, vol. 93, p. 724‑727, 1989.
[367] E. R. Ritter, J. W. Bozzelli, et A. M. Dean, « Kinetic study on thermal decomposition of chlorobenzene diluted in hydrogen », *J. Phys. Chem.*, vol. 94, n° 6, p. 2493‑2504, 1990.
[368] G. Rouzet, D. Schwartz, R. Gadiou, et L. Delfosse, « The formation of chlorinated aromatic hydrocarbons during high temperature pyrolysis of chlorobenzene », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 57, n° 2, p. 153‑168, févr. 2001.
[369] H. Wang et M. Frenklach, « A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames », *Combust. Flame*, vol. 110, n° 1, p. 173‑221, 1997.
[370] D. Robaugh et W. Tsang, « Mechanism and rate of hydrogen atom attack on toluene at high temperatures », *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 17, p. 4159‑4163, 1986.
[371] R. S. Tranter, S. J. Klippenstein, L. B. Harding, B. R. Giri, X. Yang, et J. H. Kiefer, « Experimental and Theoretical Investigation of the Self-Reaction of Phenyl Radicals », *J. Phys. Chem. A*, vol. 114, n° 32, p. 8240‑8261, 2010.
[372] C. F. Cullis et J. E. Manton, « The pyrolysis of chlorobenzene », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, n° 0, p. 381‑389, 1958.
[373] « Simulate time response of dynamic system to arbitrary inputs - MATLAB lsim - MathWorks France ». [En ligne]. Disponible sur: https://fr.mathworks.com/help/control/ref/lsim.html. [Consulté le: 30-août-2018].
[374] The MathWorks, Inc. et Natick, *MATLAB and Statistics Toolbox Release*. Massachusetts, United States.
[375] L. R. Snyder, B. E. Buell, et H. E. Howard, « Nitrogen and oxygen compound types in petroleum. Total analysis of a 700-850.deg.F. distillate from a California crude oil », *Anal. Chem.*, vol. 40, n° 8, p. 1303‑1317, 1968.
[376] R. Azargohar, K. L. Jacobson, E. E. Powell, et A. K. Dalai, « Evaluation of properties of fast pyrolysis products obtained, from Canadian waste biomass », *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 104, p. 330‑340, 2013.

ANNEXES

Liste des Annexes

Annexe 1 : Calcul du critère de Peclet

Annexe 2 : Mesures de distribution de temps de séjour

Annexe 3 : Méthode d'étalonnage des appareils chromatographiques

Annexe 4 : Valeurs des coefficients d'étalonnages pour les espèces dosées par IRTF

Annexe 5 : Principe d'un interféromètre

Annexe 6 : La pyrolyse du pyrrole

Annexe 7 : Bilan en atomes de carbone et en hétéroatomes

Annexe 8 : Ensemble des données expérimentales obtenues au cours de la pyrolyse des composés étudiés au cours de la thèse

Annexe 1 : Calcul du critère de Peclet

L'utilisation d'un modèle cinétique pour la réalisation de simulations en réacteur Piston nécessite tout d'abord de vérifier l'idéalité du réacteur utilisé pour réaliser les expériences. Plusieurs conditions sont nécessaires pour satisfaire à l'idéalité du réacteur Piston.

En effet, le réacteur piston est un réacteur idéal, théorique. On considère que le réacteur tubulaire est équivalent au réacteur piston s'il satisfait aux deux conditions suivantes :

$$Re = \frac{ud\rho}{\mu}$$

$$\frac{L}{d} \geq 100$$

Avec Re : critère de Reynolds

u : vitesse moyenne du fluide dans le réacteur tubulaire (m.s^{-1})

d : diamètre du tube (m)

L : longueur du réacteur (m)

ρ : densité du fluide dans le réacteur (kg.m^{-3})

μ : viscosité du fluide dans le réacteur (kg.m^{-1}.s^{-1})

Un réacteur tubulaire peut être modélisé par deux modèles distincts : le modèle à « dispersion axiale » et le modèle de « cascade de réacteurs parfaitement agités ». Dans le cas du premier modèle, le critère de Peclet permet de quantifier l'écart entre le réacteur tubulaire et le réacteur piston.

La relation pour le calcul du critère de Peclet est la suivante :

$$Pe = \frac{uL}{D_{ax}}$$

Où D_{ax} est le coefficient de dispersion axiale.

Pour un réacteur Piston et un réacteur parfaitement agité, on a respectivement $Pe = \infty$ et $Pe = 0$.

Dans le cadre de la thèse, nous avons choisi de caractériser l'écart entre les deux réacteurs par le modèle à dispersion axiale. Dans le cadre d'un régime laminaire, pour $Re \leq 2300$, il existe une formule théorique vérifiée par les résultats expérimentaux (Levenspiel, 1999) :

$$\frac{D_{ax}}{D} = 1 + \frac{1}{192} * \frac{(ud)^2}{D}$$

Avec D : coefficient de diffusion moléculaire.

Annexe 1 : Calcul du critère de Peclet

Le calcul du coefficient D provient de la résolution de l'équation de Boltzmann. Il est possible de montrer la relation suivante dans le cas d'une grande dilution dans l'hélium :

$$D = \frac{0.00266T}{PM_{He}}$$

Avec T : température (K)

P : pression (bar)

M_{He} = masse molaire de l'hélium (g/mol)

On obtient alors la relation suivante pour le calcul du critère de Peclet :

$$Pe = \frac{L^2}{D\tau + \frac{Q}{48\pi D}L}$$

Avec τ : temps de passage

Q : débit du fluide dans le réacteur

Annexe 2 : Mesures de distribution de temps de séjour

Comme nous l'avions déjà évoqué dans ce manuscrit, le réacteur tubulaire est souvent considéré comme un réacteur piston lors des simulations utilisant des modèles cinétiques détaillés. Le but de ces mesures de Distribution de Temps de Séjour (DTS) est de vérifier si cette hypothèse est bien valide dans le cadre de ces travaux. L'effet de deux paramètres importants a été étudié : la température et le temps de passage.

Description des mesures expérimentales

Les mesures de DTS ont été réalisées en injectant un traceur à l'entrée du réacteur tubulaire et en enregistrant la concentration de ce traceur à l'entrée et à la sortie du réacteur. Le traceur utilisé dans cette étude est l'argon. Le gaz vecteur est l'hélium. La concentration en argon est mesurée en utilisant un spectromètre de masse en ligne (Omnistar de chez Pfeiffer). L'échantillonnage est réalisé grâce à un tube capillaire positionné soit à l'entrée soit à la sortie du réacteur tubulaire. Les données brutes obtenues sont ensuite traitées.

Simulations

Les simulations ont été réalisées en considérant que notre réacteur tubulaire est une séquence de J Réacteurs Parfaitement Agités et en utilisant le signal expérimental obtenu en entrée du réacteur tubulaire comme donnée d'entrée. La fonction de transfert utilisée pour la simulation est $H(s) = \left(\frac{1}{1+\frac{\tau}{J}s}\right)^J$ où τ est le temps de passage et s le signal expérimental obtenu en entrée du réacteur. Le nombre J de Réacteur Parfaitement Agité est choisi de façon à ce que la concentration en sortie obtenue expérimentalement et celle obtenue avec la simulation coïncident. La fonction « lsim »[373] du logiciel Matlab [374] a été utilisée pour réaliser les simulations.

Résultats

a) En fonction de la température

La Figure 97 montre les profils expérimentaux de DTS mesurés pour différentes températures (temps de passage fixé à 2 secondes). La courbe grise correspond au profil expérimental de DTS obtenu à

l'entrée du réacteur. Les points rouges correspondent au profil de DTS mesuré expérimentalement à la sortie du réacteur. La courbe bleu est le profil de DTS en sortie du réacteur obtenu avec Matlab. Le nombre de RPA, J, est ensuite déterminé pour chaque température : J = 105 à 800 K, 75 à 900 K, 55 à 1000 K et 40 à 1100 K. On peut voir ici que J diminue avec la température (Figure 98). Ceci signifie que l'hypothèse d'assimiler notre réacteur tubulaire à un réacteur piston est de moins en moins valide lorsque la température augmente. Néanmoins, le nombre J reste égal à 40 à 1100 K, ce qui est suffisant pour assimiler notre réacteur tubulaire à un réacteur piston. Les mêmes conclusions ont été tirées lors de l'analyse de l'évolution du critère de Peclet qui diminue également lorsque la température augmente. On rappelle que plus le nombre de Peclet est grand et plus nous pouvons assimiler notre réacteur tubulaire à un réacteur piston.

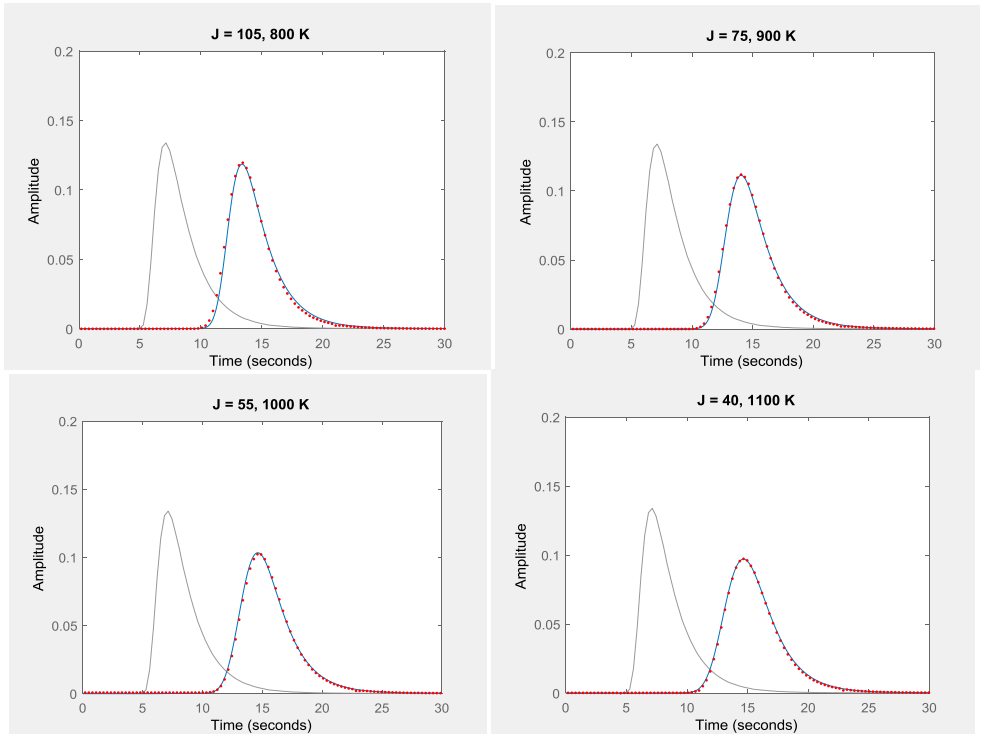


Figure 97 : Courbes de distribution de temps de séjour (P=1,067 bar, temps de passage de 2 s, gaz vecteur : hélium, traceur : argon)

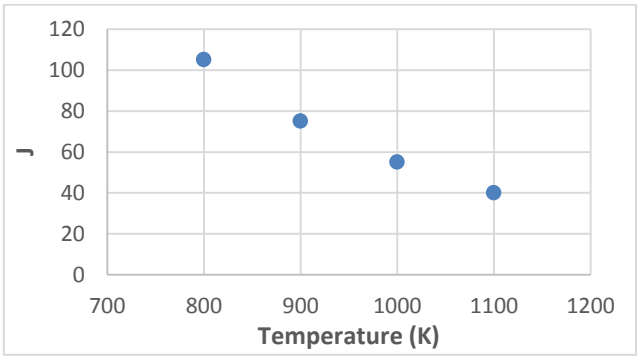


Figure 98 : Evolution de J avec la température (P=1,067 bar, temps de passage de 2 s, gaz vecteur : hélium, traceur : argon)

b) En fonction du temps de passage

La Figure 99 montre les mesures expérimentales de DTS pour différents temps de passage au sein du réacteur (2, 3, 4, 5 ,6 ,7 et 8 s) à 975 K. Le nombre J de RPA est de nouveau déterminé pour chaque cas.

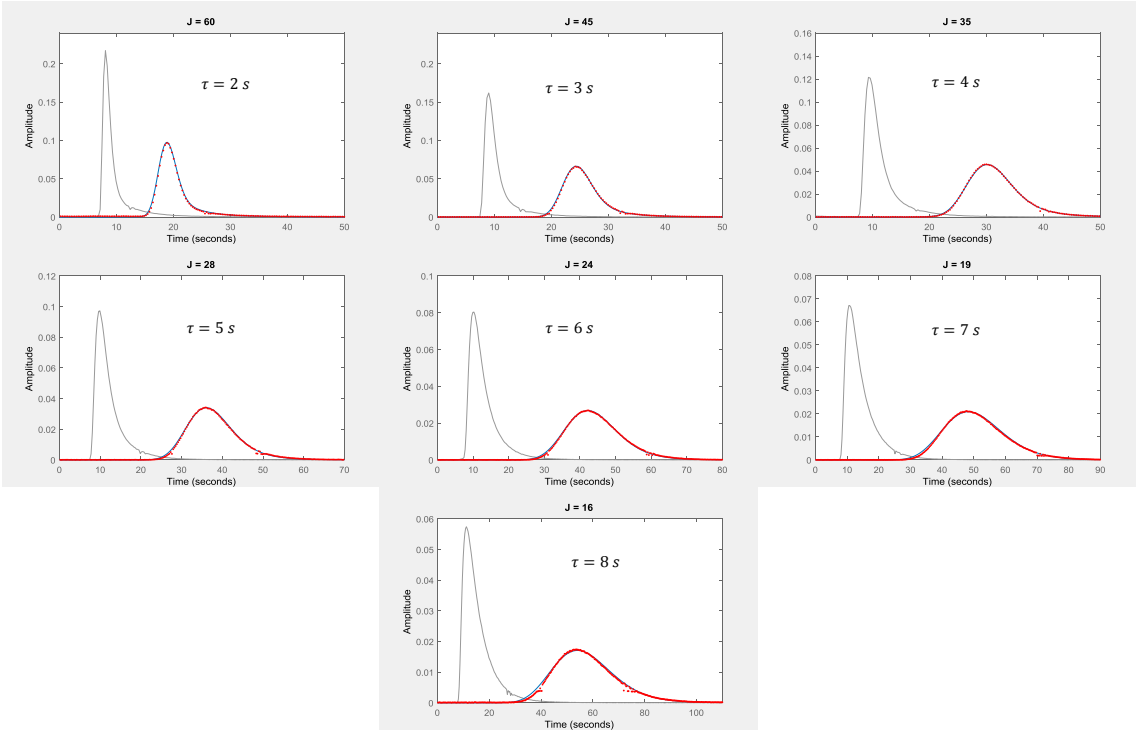


Figure 99 : Courbes de DTS pour des temps de passage entre 2 et 8 s (P=1,067 bar, 975 K gaz vecteur : hélium, traceur : argon

Le temps de passage a un effet considérable sur les distributions de temps de séjour comme nous pouvons le voir sur la forme du signal mesurée en sortie du réacteur. Pour des grands temps de

passage, nous pouvons voir que la simulation du signal en sortie par Matlab ne reproduit pas parfaitement celui mesuré expérimentalement (voir la courbe pour un temps de passage de 8 s), ce qui signifie qu'approximer notre réacteur tubulaire à une cascade de J RPAs n'est plus la meilleure façon de modéliser le réacteur tubulaire. Lorsque le temps de passage augmente, le nombre J de RPAs en cascade diminue rapidement. Ainsi, l'hypothèse du réacteur piston est moins valide pour des grands temps de passage. Ceci permet d'expliquer les déviations observées à temps de passage élevé au cours de l'étude de l'influence du temps de passage sur la conversion de certains des composés étudiés dans le cadre de la thèse.

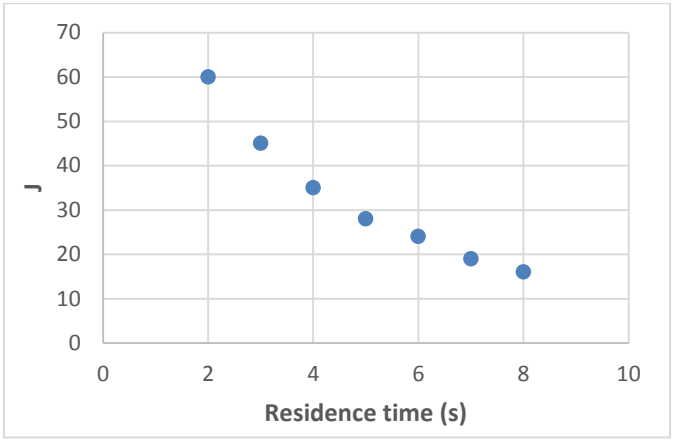


Figure 100 : Evolution de J avec le temps de passage (P=1,067 bar, 950 K, gaz vecteur : hélium, traceur : argon)

Annexe 3 : Méthode d'étalonnage des appareils chromatographiques

Etalonnage direct : utilisation de bouteilles étalons

La chromatographie ne permet d'obtenir une valeur physique concrète qu'après étalonnage des appareils. Dans le cadre de la thèse, c'est la fraction molaire des espèces qui nous intéresse.

Les espèces analysées suivantes ont été étalonnées par l'intermédiaire de bouteilles de gaz étalons et les valeurs des coefficients d'étalonnage pour quelques molécules sont donnés dans le Tableau 28 (ils sont donnés à titre indicatif car ils dépendent des réglages de l'appareil) :

Tableau 28 : Coefficient d'étalonnage en GC (FID) pour quelques molécules

	Chromatogramme	Temps de rétention (min)	Coefficient d'étalonnage
Méthane	Agilent 7890 A	1,45	6,31E-06
Ethylène	Agilent 7890 A	2,08	3,34E-06
Acétylène	Agilent 7890 A	2,20	2,40E-06
Ethane	Agilent 7890 A	2,4	3,2E-06
Benzène	Agilent 6850	4,98	1,15E-06

Pour réaliser l'étalonnage, les bouteilles étalons sont connectées à la boucle d'échantillonnage de chaque chromatographe utilisé pour la quantification des produits de pyrolyse. Après un balayage de la bouche d'échantillonnage, une analyse est effectuée à pression atmosphérique. Le temps de rétention (t_r) et le coefficient de proportionnalité k entre la concentration x et l'aire du pic A sont déterminés.

Dans le cas où un composé n'a pas été étalonné préalablement, la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif est utilisée pour la quantification (pour une détection par FID).

Etalonnage indirect : Méthode de l'étalon interne et des carbones effectifs

Dans le cadre de la chromatographie en phase gazeuse, l'aire d'un pic obtenu sur un chromatogramme est proportionnelle à la masse du composé i correspondant :

$$m_i = k_{i,m} * A_i \quad (1)$$

On peut écrire la même relation avec un composé de référence introduit avec une quantité connue (étalon interne) :

$$m_r = k_{r,m} * A_r \quad (2)$$

En effectuant le rapport de ces deux équations, on obtient (3) :

$$\frac{m_i}{m_r} = \frac{k_{i,m}}{k_{r,m}} * \frac{A_i}{A_r}$$

Avec : A_i : aire du pic correspondant à un composé i

A_r : aire du pic étalon

$K_{i,m}$: facteur massique de proportionnalité du composé i

$K_{r,m}$: facteur massique de proportionnalité de l'étalon

m_i : masse du composé i

m_r : masse de l'étalon interne

On peut ainsi déterminer le rapport $\frac{k_{i,m}}{k_{r,m}}$. Connaissant la masse d'étalon interne m_r, on détermine alors la masse du composé i inconnu et donc la fraction molaire de ce même composé.

Cette méthode requiert des précautions sur le choix et la composition de l'étalon :

- Le pic correspondant à la substance étalon ne doit pas interférer avec les pics des autres constituants du mélange à analyser.
- Le pic de l'étalon ne doit pas être trop éloigné des autres pics.
- La quantité d'étalon ajoutée doit être dans une gamme proche de celles des produits à analyser.

On peut réaliser ceci pour chaque composé dont la solution commerciale est disponible. Pour les autres composés, la méthode du nombre d'atomes de carbone effectif [253] peut être utilisée.

La réponse d'un FID est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone effectifs

De la même manière que l'équation 3, on peut écrire

$$\frac{n_i}{n_r} = \frac{k_{i,n}}{k_{r,n}} * \frac{A_i}{A_r}$$

Avec : n_i : nombre de moles du composé i

n_r : nombres de moles de l'étalon

$K_{i,n}$: facteur molaire de proportionnalité du composé i

$K_{r,n}$: facteur molaire de proportionnalité de l'étalon

En utilisant la définition de la masse molaire, on peut alors écrire :

$$\frac{k_{i,m}}{k_{r,m}} = \frac{k_{i,n}}{k_{r,n}} * \frac{M_i}{M_r}$$

Le rapport $\frac{k_{i,n}}{k_{r,n}}$ étant proportionnel au rapport du nombre d'atomes de carbone effectifs de l'étalon et celui du composé i, on peut alors déterminer le rapport $\frac{k_{i,m}}{k_{r,m}}$ pour chaque molécule.

Le Tableau 29 donne la contribution au nombre d'atomes de carbone effectifs pour quelques molécules (FID non précédé d'un méthaniseur).

Tableau 29 : Contribution au nombre d'atomes de carbone effectif pour quelques groupes ou molécules

Atome/Groupe	Type	Contribution
C	Aliphatique	1
C	Aromatique	1
C	Oléfinique	0,95
C	Acétylénique	1,3
C=O	Carbonyle	0
C-O-C	Ether	1
CH_2-OH	Alcool primaire	0,4
CH-OH	Alcool secondaire	0,25
C-OH	Alcool tertiaire	0,75
C-Cl	Chlorés	1
C-Br	Bromés	1

Molécule	Type	Nombre de carbones effectifs
HCN	CN	0,37
CH_3-CN	CN	1,37
Butyl-nitrite	C-ONO	3,03
Butyro-nitrile	CN	3,42
Pyrrole	C-NH	3,5
Nitrométhane	C-NO_2	0,98

Annexe 4 : Valeurs des coefficients d'étalonnages pour les espèces dosées par IRTF

Tableau 30 : Relation entre l'absorbance et la fraction molaire pour différentes molécules à une longueur d'onde donnée en IRTF

Molécule	Longueur d'onde(s) (cm^{-1})	Relation entre la fraction molaire et l'absorbance $x = k * absorbance$
Nitrométhane	1589	$x = 0{,}0096 * \text{absorbance}$
	1378	$x = 0{,}0034 * \text{absorbance}$
CO_2	2339,5	$x = 0{,}0091 * \text{absorbance}^2 + 0{,}0081 * \text{absorbance}$
	2358,5	$x = 0{,}0154 * \text{absorbance}^2 + 0{,}0058 * \text{absorbance}$
	3627,9	$x = 0{,}0091 * \text{absorbance}^2 + 0{,}0081 * \text{absorbance}$
	720,5	$x = 0{,}0091 * \text{absorbance}^2 + 0{,}0081 * \text{absorbance}$
CO	2179,6	$x = 0{,}0774 * \text{absorbance}^2 + 0{,}0092 * \text{absorbance}$
CH_4	3016,3	$x = 0{,}0121 * \text{absorbance}$
	3085	$x = 0{,}0286 * \text{absorbance}$
	3148,7	$x = 0{,}0345 * \text{absorbance}$
	3174,5	$x = 0{,}0778 * \text{absorbance}$
HCl	2727,6	$x = 0{,}0513 * \text{absorbance}$
NO	1875,7	$x = 0{,}0599 * \text{absorbance}^2 + 0{,}0156 * \text{absorbance}$
HCN	3278	$x = 0{,}101 * \text{absorbance}^2 + 0.0012 * \text{absorbance}$
HBr	2620,8	$x = 0{,}0852 * \text{absorbance}$
N_2O	1306,1	$x = 0{,}0416 * \text{absorbance}^2 + 0{,}0161 * \text{absorbance}$
	2237,5	$x = 0{,}0137 * \text{absorbance2} + 0{,}00051 * \text{absorbance}$
Formaldéhyde	1718,5	$x = 0{,}0142 * \text{absorbance}^2 + 0{,}0061 * \text{absorbance}$
	2778,4	$x = 0{,}0144 * \text{absorbance}^2 + 0{,}0055 * \text{absorbance}$
	2747,3	$x = 0{,}0124 * \text{absorbance}^2 + 0{,}0106 * \text{absorbance}$
	2684,9	$x = 0{,}00912 * \text{absorbance}^2$
Méthanol	1033,2	$x = 0{,}0052 * \text{absorbance}$
H_2O	3880,1	$x = 0{,}1782 * \text{absorbance}^2 + 0{,}1253 * \text{absorbance}$
NH_3	3491,2	$x = 2{,}940 * \text{absorbance}^2 + 0{,}0157 * \text{absorbance}$
NO_2	1636	$x = -0.0106 * \text{absorbance}^2 + 0{,}0046 * \text{absorbance}$

Annexe 5 : Principe d'un interféromètre

L'interféromètre représente l'élément essentiel d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Le plus adapté est l'interféromètre de Michelson : une source infrarouge polychromatique est dirigée vers une lame semi-réfléchissante appelée séparatrice. Cette lame va diviser le faisceau lumineux en deux faisceaux perpendiculaire de même amplitude. Chacun des faisceaux est ensuite réfléchi par un miroir puis revient sur la séparatrice.

On obtient alors deux faisceaux se propageant dans la même direction mais présentant une différence de marche qui dépend de la distance et de l'angle entre les miroirs : ils peuvent donc interférer et donner lieu à un interférogramme (intensité en fonction du temps ou de la distance). Le faisceau recombiné traverse alors l'échantillon qui absorbe à différentes longueurs d'ondes, caractéristiques de son spectre. Le faisceau est recueilli par un détecteur qui voit une variation de l'énergie en fonction du temps pour toutes les longueurs d'ondes simultanément.

L'interférogramme final est ensuite converti en un spectre infrarouge par une transformation mathématique appelée transformée de Fourier (TF). Un schéma de l'interféromètre est présenté sur la Figure 101 ci-dessous :

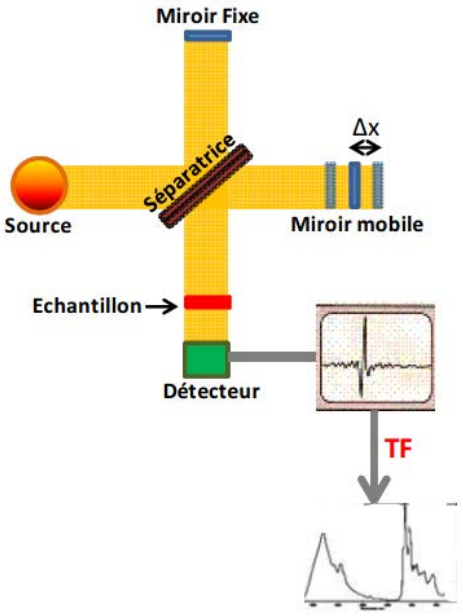


Figure 101 : schéma d'un interféromètre de Michelson

Les différentes étapes d'obtention d'un spectre IRTF sont résumées sur la Figure 102 ci-dessous :

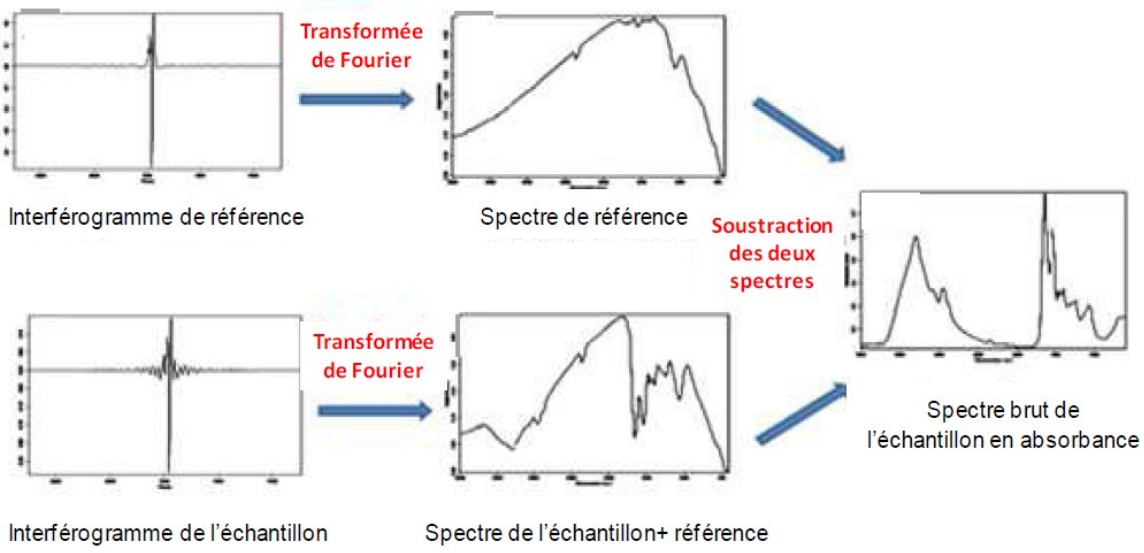


Figure 102 : Schéma montrant les étapes de l'obtention d'un spectre IRTF

L'interférogramme de référence correspond à celui du porte échantillon sans l'échantillon à analyser.

Annexe 6 : La pyrolyse du pyrrole

Les composés azotés aromatiques, comme le pyrrole, sont présents dans certains pétroles bruts jusqu'à 9 % massique environ [375]. On retrouve également ces composés azotés aromatiques dans les bio-huiles produites à partir de la biomasse d'origine animale [376]. Il est donc important de comprendre les caractéristiques fondamentales de la pyrolyse et de la combustion de ces composés azotés aromatiques. C'est pourquoi la pyrolyse du pyrrole, en tant que composé modèle, a été beaucoup étudiée dans la littérature. Les précédentes études sur la pyrolyse du pyrrole ont déjà été évoquées dans le chapitre d'introduction, partie III).

L'étude de la pyrolyse du pyrrole, non prévue au départ dans le cadre de cette thèse, a été réalisée dans plusieurs réacteurs tubulaires faits de matériaux différents (alumine Al_2O_3, silice SiO_2, acier inoxydable), dans le but de mettre en évidence des effets de parois au cours de la pyrolyse du pyrrole en RT.

Conditions opératoires

Dans cette étude, nous avons réalisé la pyrolyse du pyrrole en RT dans les conditions indiquées dans le Tableau 31 ci-dessous.

Tableau 31 : Conditions opératoires utilisées pour l'étude de la pyrolyse du pyrrole

Etude	Temps de passage (s)	Fraction molaire de réactif	T (K)	P (bar)	Réacteur
1	1,5	0,005	573 - 1223	1,07	RT en alumine
2	1,5	0,005	573 - 1223	1,07	RT en silice
3	1,5	0,005	573 - 1223	1,07	RT en inox

L'influence de la température et du matériau du réacteur tubulaire ont été étudiées.

Le pyrrole ainsi que l'ensemble des produits de pyrolyse ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse.

Dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas tenté de développer un modèle cinétique détaillé par manque de temps.

Conversion du réactif

La Figure 103 montre l'évolution de la conversion du pyrrole en fonction de la température dans les trois réacteurs tubulaires utilisés au cours de l'étude.

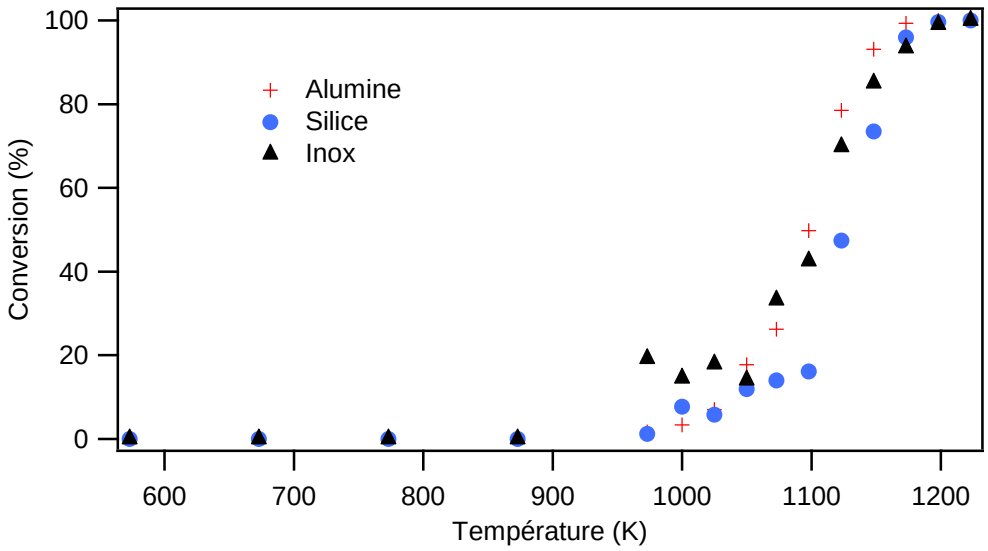


Figure 103 : Evolution de la conversion au cours de la pyrolyse du pyrrole en fonction de la température pour trois réacteur tubulaires de compositions différentes : alumine, silice, inox (fraction molaire de pyrrole en entrée de 0,005, temps de passage de 1,5 s, P = 1,07 bar). Les symboles correspondent aux résultats expérimentaux.

La Figure 103 montre que la nature du matériau qui compose le réacteur tubulaire a une légère influence sur la conversion du pyrrole. Globalement, on observe une meilleure conversion dans le réacteur en alumine à haute température. En revanche, nous pouvons voir une meilleure réactivité à basse température dans le réacteur en inox. Cela montre qu'il est possible que les effets de parois ne soient pas négligeables.

Profils de fraction molaire des espèces formées et sélectivité

La Figure 104 présente la sélectivité des produits de la pyrolyse du pyrrole en RT (alumine). Les produits majoritaires à 1223 K (conversion complète du pyrrole) sont HCN, l'acétylène et le méthane. Les sélectivités mineures ou nulles ne sont pas représentées sur le diagramme pour plus de clarté étant donné le nombre important d'espèces formées.

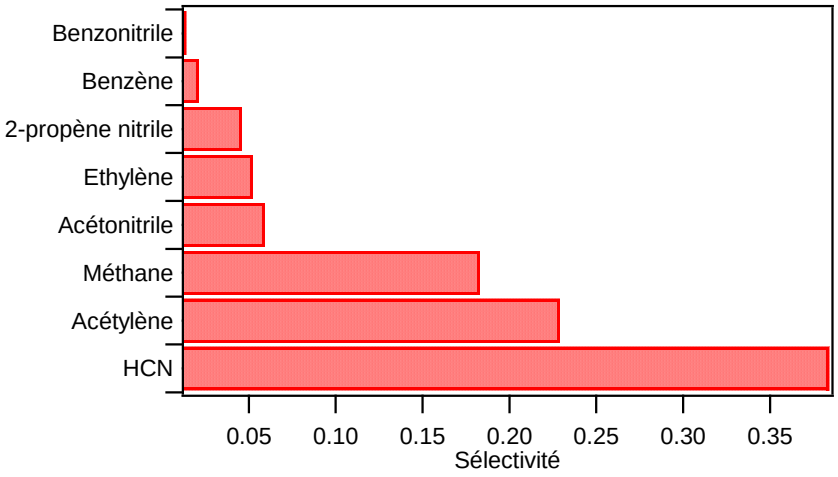


Figure 104 : Diagramme de sélectivité des produits obtenus au cours de la pyrolyse du pyrrole en RT en alumine (fraction molaire de pyrrole en entrée de 0,005, temps de passage de 1,5 secondes, P = 1,07 bar).

La Figure 105 ci-dessous présente les résultats expérimentaux obtenus pour les fractions molaires en fonction de la température des produits formés au cours de la pyrolyse du pyrrole dans le réacteur tubulaire en alumine.

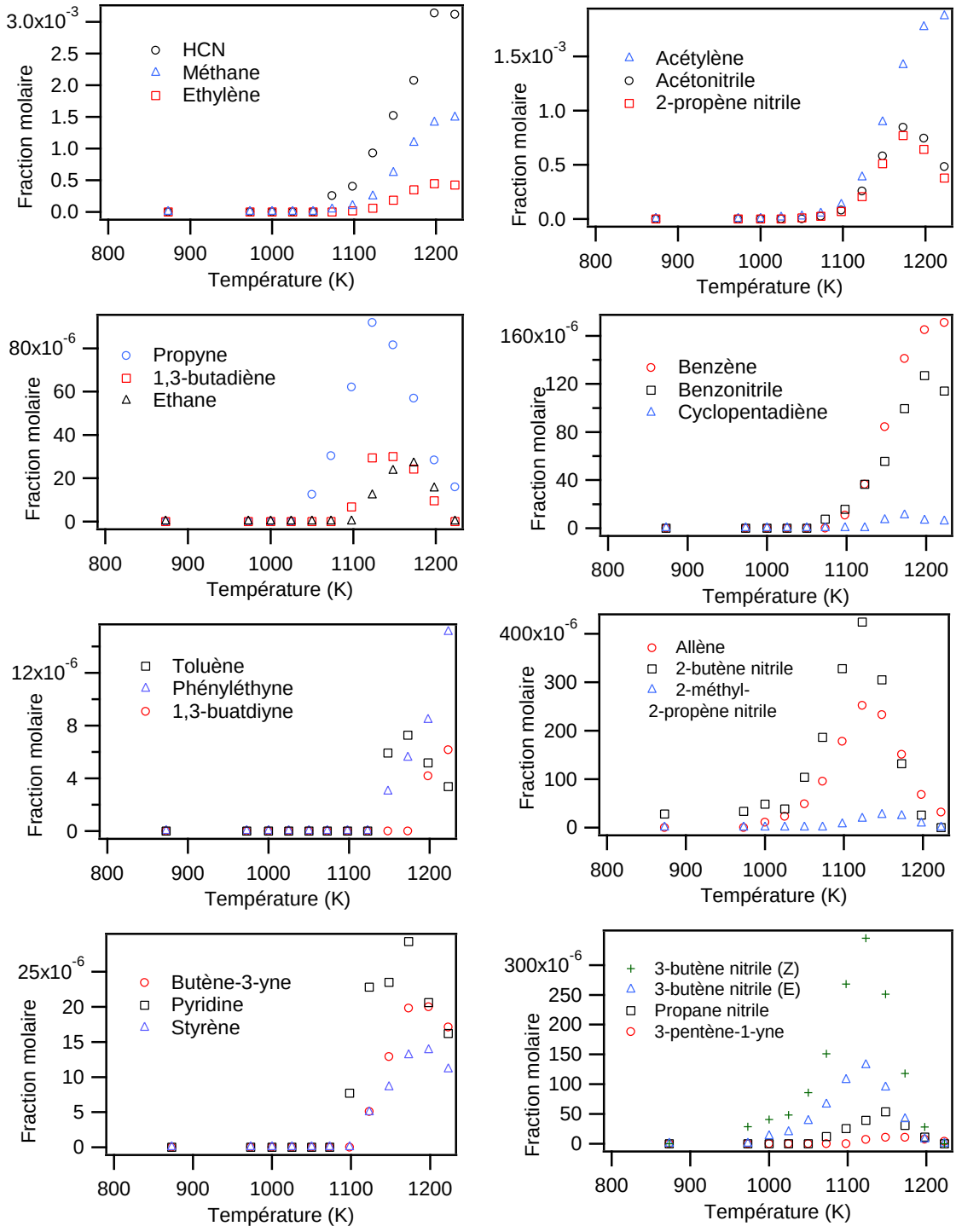


Figure 105 : Evolution avec la température de la fraction molaire des produits formés au cours de la pyrolyse du pyrrole en réacteur tubulaire en alumine (fraction molaire de pyrrole en entrée de 0,005, temps de passage de 1,5 secondes, P = 1,07 bar).

A haute température, HCN est le produit le plus abondamment formé au cours de la pyrolyse du pyrrole en RT. On observe également la formation de composés aromatiques tels que le benzène, le benzonitrile, le toluène et le phényléthyne.

Malgré le grand nombre d'espèces identifiées et quantifiées, on observe un bilan en atomes de carbone et d'azote qui est déficitaire à partir de 1050 K signifiant qu'une ou plusieurs espèces importantes n'ont pas été identifiées comme le montre la Figure 106. Dans cette étude, un dépôt carboné noir a été observé semblable à celui observé au cours de la pyrolyse du chlorobenzène. Il est donc possible que le déficit en atomes de carbone et d'azote provienne de la formation de produits lourds carbonés et azotés non dosés.

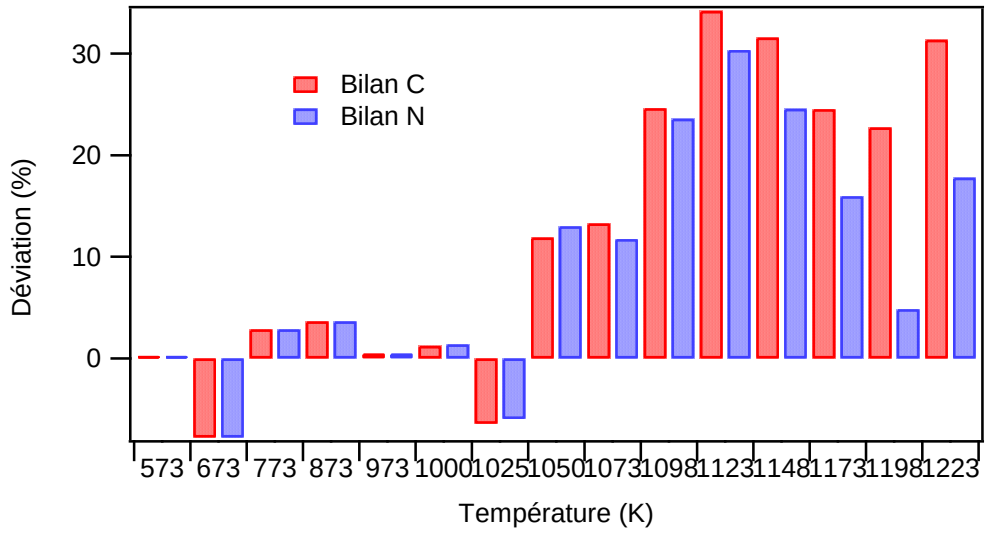


Figure 106 : Bilan en atomes de carbone et d'oxygène pour chaque température lors de l'étude de la pyrolyse du pyrrole (fraction molaire de pyrrole en entrée de 0,005, temps de passage de 1,5 secondes, P = 1,07 bar).

Annexe 7 : Bilans en atomes de carbone et en hétéroatomes

Tableau 32 : Bilan atomique en carbone et en oxygène lors de la pyrolyse du DEE en RPA ($x_{DEE}^{entrée} = 0,01$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ 7bar)

T(°C)	T(K)	Bilan carbone (%)	Bilan oxygène (%)
327	600	0	0
427	700	13,6	-13,6
552	825	2,0	-4,3
577	850	13,45	-16,1
602	875	9,2	-9,0
627	900	16,8	-14,7
652	925	8,2	-4,5
677	950	-3,2	9,8
702	975	3,7	7,6
727	1000	-3,5	15,1
752	1025	3,2	-9,1
777	1050	2,5	-4,8
802	1075	-0,6	-1,4
827	1100	-1,3	4,4

Tableau 33 : Bilan atomique en carbone lors de la pyrolyse du chlorobenzène en RPA ($x^{entrée}_{chlorobenzène} = 0,005$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ 7bar) avec ajout d'hydrogène et de méthane

T(°C)	T(K)	Bilan carbone (%)	Bilan carbone (%) avec ajout d'H_2	Bilan carbone (%) avec ajout de méthane
527	800	0	0	0
627	900	5,6	0,12	-2,8
677	950	-2,6	5,6	-2,0
702	975	4,9	-9,8	-3,6
727	1000	2,8	7,3	4,4
752	1025	3,8	1,5	2,3
777	1050	-7,2	4,1	3,6
802	1075	-21,3	1,1	6,8
827	1100	-30,6	-8,5	3,4
852	1125	-53,9	-0,9	1,4

Le bilan en chlore n'apparait pas ici car HCl n'a pas été dosé au cours de la pyrolyse du chlorobenzène en RPA.

Tableau 34 : Bilan atomique en carbone et en Chlore lors de la pyrolyse du chlorobenzène en RT ($x^{entrée}_{chlorobenzène} = 0,005, \tau = 2\ s, P = 1,06\ 7\text{bar}$) avec ajout d'hydrogène

T(°C)	T(K)	Bilan carbone (%)	Bilan carbone (%) avec ajout d'H_2	Bilan chlore (%)	Bilan chlore (%) avec ajout d'H_2
527	800	-1,0	-3,9	0,0	0,0
577	850	-5,0	-1,8	-3,4	3,4
627	900	-3,5	1,6	-1,8	9,7
677	950	0,3	3,8	-0,1	8,8
727	1000	-9,2	4,2	-13,3	9,8
777	1050	0,8	5,5	-3	4,5
827	1100	-3,2	0,4	-12,4	-3,6
852	1125	6,0	-0,8	-16,4	3,0
877	1150	23,8	11,2	-7,2	8,8
902	1175	48,5	/	27,2	10,7
927	1200	41,9	1,7	18,6	6,1
977	1250	54,7	13,9	23,7	16,4

Tableau 35 : Bilan atomique en carbone et en brome lors de la pyrolyse du bromoéthane en RT ($x^{entrée}_{bromoéthane} = 0,01, \tau = 2\ s, P = 1,06\ 7bar$)

T(°C)	T(K)	Bilan carbone (%)	Bilan brome (%)
327	600	0,0	0,0
377	650	3,8	3,8
427	700	4,8	5,0
477	750	-2,8	1,0
502	775	6,7	0
527	800	8,3	-9,2
552	825	0,5	-9,2
577	850	1,9	-1,0
602	875	3,6	1,4
627	900	-5,6	-2,0
652	925	2,9	4,1
677	950	-5,8	6,9
702	975	2,4	1,3

Tableau 36 : Bilan atomique en carbone, azote et oxygène lors de la pyrolyse du nitrométhane en RT ($x^{entrée}_{nitrométhane} = 0,01, \tau = 2\ s, P = 1,06\ 7bar$)

T(°C)	T(K)	Bilan carbone (%)	Bilan azote (%)	Bilan oxygène
227	500	0,0	0,0	0,0
327	600	0,0	0,0	0,0
377	650	0,6	-0,6	-0,6
427	700	-5,0	-3,3	-4,1
452	725	0,5	6,8	-8,2
477	750	4,6	14,8	-,46
502	775	10,3	32,6	-4,7
527	800	-3,0	23,2	-13,1
552	825	1,6	29,0	-9,8
577	850	-7,2	23,0	-4,2
602	875	-1,9	24,5	-13,9
627	900	-4,9	27,3	-4,4
652	925	-7,7	25,7	-8,4
677	950	-7,4	24,1	-15,0
702	975	-6,0	23,3	-4,4
727	1000	-9,6	20,8	5,5
752	1025	-7,5	19,3	-4,4
777	1050	-13,7	20,9	-4,0
802	1075	-8,8	18,9	-2,1
827	1100	-7,7	20,5	-0,1

La déviation du bilan en azote (>15 %) s'explique car N_2 n'a pas été dosé dans le cadre de cette thèse.

Tableau 37 : Bilan atomique en carbone et azote en RT lors de la pyrolyse de la diéthylamine ($x^{entrée}_{diéthylamine} = 0,01, \tau = 2\ s, P = 1,06\ 7bar$)

T(°C)	T(K)	Bilan carbone (%)	Bilan azote (%)
227	500	0,0	0,0
327	600	8,3	8,3
377	650	1,3	1,3
427	700	2,4	2,5
452	725	3,4	3,5
477	750	-0,5	0,60
502	775	9,6	11,6
527	800	19,2	19,7
552	825	26,3	29,7
577	850	26,9	13,6
602	875	29,8	21,8
627	900	23,2	-2,88
652	925	7,8	-5,8
677	950	-7,8	-19,9
702	975	1,6	-3,3
727	1000	2,9	-6,9

La déviation du bilan en azote (>15 %) s'explique en partie car N_2 n'a pas été dosé dans le cadre de cette thèse. Il reste cependant une molécule intermédiaire carbonée et azotée qui n'a pas été identifiée au cours de la pyrolyse de la diethylamine.

Tableau 38 : Bilan atomique en C, O et Cl en RT lors de la pyrolyse du chloroacétate de méthyle ($x^{entrée}_{chloroacétate} = 0,01, \tau = 2\ s, P = 1,06$ 7bar)

T(°C)	T(K)	Bilan carbone (%)	Bilan oxygène (%)	Bilan chlore
300	573	0,0	0,0	0,0
400	673	0,7	0,7	0,7
450	723	7,3	7,3	7,3
600	873	-4,2	-4,6	-3,8
650	923	-1,6	-0,3	-10,3
675	948	3,7	3,0	-7,1
700	973	-0,3	0,5	-9,7
712	985	12,6	15,6	5,1
725	998	9,8	13,2	9,9
750	1023	14,7	17,5	25,6
775	1048	7,3	6,5	27,3

Tableau 39 : Bilan atomique en C, N et O en RT lors de la pyrolyse du nitrate d'isopropyle ($x^{entrée}_{nitrate\ d'iso} = 0,01, \tau = 2\ s, P = 1,06\ 7bar$)

T(°C)	T(K)	Bilan carbone (%)	Bilan azote (%)	Bilan oxygène
100	373	0,0	0,0	0,0
150	423	-5,7	-5,3	-5,4
200	473	-3,5	-0,4	-2,2
225	498	-7,2	3,0	-0,8
230	503	2,4	18,3	8,5
237	510	0,5	29,0	11,2
250	523	-4,2	28,6	5,1
275	548	-6,2	23,1	-1,1
300	573	8,6	31,8	12,8
350	623	6,4	24,6	6,1
400	673	0,7	16,7	-4,9
450	723	-1,7	18,0	-2,3
500	773	6,9	23,7	9,8

La déviation du bilan en azote (>15 %) s'explique car N_2 et NO_2 n'ont pas été dosés dans le cadre de cette thèse.

Annexe 8 : Ensemble des données expérimentales obtenues au cours de la pyrolyse des composés étudiés au cours de la thèse

Tableau 40 : Evolution de la conversion du réactif (en %) en fonction de la température, de la pression, de la fraction molaire de DEE en entrée et du temps de passage. Réacteur parfaitement agité.

T(°C)	T(K)	$x_{DEE}^{entrée} = 0{,}01, \tau = 2$ s, $P = 1{,}067$ bar	$x_{DEE}^{entrée} = 0{,}02, \tau = 2$ s, $P = 1{,}067$ bar	$x_{DEE}^{entrée} = 0{,}05, \tau = 2$ s, $P = 1{,}067$ bar	$x_{DEE}^{entrée} = 0{,}05, \tau = 4$ s, $P = 1{,}067$ bar	$x_{DEE}^{entrée} = 0{,}05, \tau = 4$ s, $P = 0{,}27$ bar
327	600	0	0	0	0	0
427	700	0	1,8	1,2	0	0
552	825	0	1,2	1,9	1,6	4,7
577	850	3,6	2,9	2,3	8,8	2,0
602	875	4,8	6,7	7,5	12,5	13,3
627	900	14,2	16,5	14,3	25,3	25,1
652	925	28,2	30,3	29,7	45,6	39,6
677	950	45,1	47,1	49,3	63,4	61,0
702	975	63,6	66,5	67,2	77,7	78,3
727	1000	81,0	82,0	83,2	87,3	89,8
752	1025	91,4	92,0	92,4	95,1	96,5
777	1050	96,9	97,2	97,2	98,5	99,0
802	1075	99,2	99,3	99,3	99,7	99,9
827	1100	99,9	99,5	99,9	99,7	100

Tableau 41 : Evolution de la conversion du réactif (en %) en fonction du temps de passage (T =925 K, $x_{DEE}^{entrée} = 0{,}05$, $P = 1{,}067$). Réacteur parfaitement agité.

Temps de passage (s)	1	2	4	6	8	10
Conversion (%)	15,8	25,5	45,6	53,1	58,5	62,8

Tableau 42 : Fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du diéthyléther ($x_{DEE}^{entrée} = 0,05$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ bar). Réacteur parfaitement agité. Détection GC.

T(°C)	T(K)	CO	Methane	Ethylene	Ethane	Acetylene	Propene	Propane	Acetaldehyde	1,3-butadiene	Ethanol	Benzene
327	600	0	6,41E-05	0	0	0	0	0	1,32E-03	0	0	0
427	700	0	0	0	0	0	0	0	1,68E-03	0	0	0
552	825	0	4,85E-05	1,52E-04	1,08E-04	0	0	0	1,06E-03	0	0	0
577	850	0	7,13E-05	5,33E-04	2,73E-04	0	0	0	5,59E-04	0	3,98E-05	0
602	875	9,53E-05	2,86E-04	1,74E-03	6,88E-04	0	0	0	1,49E-03	0	9,83E-05	0
627	900	7,75E-04	1,07E-03	4,48E-03	1,42E-03	0	0	0	3,30E-03	0	3,60E-04	0
652	925	3,14E-03	3,83E-03	1,05E-02	2,83E-03	0	5,51E-05	6,58E-05	6,20E-03	0	7,18E-04	0
677	950	8,31E-03	9,05E-03	1,82E-02	4,02E-03	0	1,85E-04	1,90E-04	7,90E-03	2,73E-05	1,16E-03	0
702	975	1,60E-02	1,57E-02	2,62E-02	4,45E-03	0	4,09E-04	2,76E-04	7,84E-03	9,36E-05	1,48E-03	0
727	1000	2,31E-02	2,12E-02	3,11E-02	4,07E-03	0	6,19E-04	3,00E-04	5,99E-03	2,20E-04	1,44E-03	2,92E-05
752	1025	2,88E-02	2,30E-02	3,07E-02	3,11E-03	1,63E-04	6,64E-04	2,53E-04	3,69E-03	3,63E-04	1,08E-03	1,02E-04
777	1050	3,39E-02	3,17E-02	3,95E-02	3,13E-03	4,79E-04	8,14E-04	2,64E-04	2,85E-03	6,55E-04	9,41E-04	2,52E-04
802	1075	3,66E-02	3,41E-02	4,05E-02	2,57E-03	9,30E-04	7,35E-04	1,98E-04	1,61E-03	8,18E-04	5,36E-04	4,53E-04
827	1100	3,88E-02	3,42E-02	3,98E-02	2,04E-03	1,42E-03	6,17E-04	1,01E-04	8,08E-04	8,93E-04	2,28E-04	6,24E-04

Tableau 43 : Evolution de la conversion du réactif (en %) en fonction de la température, de la fraction molaire de chlorobenzène en entrée et de la présence d'un co-réactif (méthane ou dihydrogène). Réacteur parfaitement agité. ($\tau = 2$ s, $P = 1,067$ bar).

T (°C)	T (K)	$x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}005$,	$x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}005$, $x_{CH4}^{entrée} = 0{,}005$,	$x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}005$, $x_{H2}^{entrée} = 0{,}005$,	$x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}01$,
527	800	0	0	0	0
627	900	5,6	0	0	2,4
677	950	0	0	7,1	6,9
702	975	6,1	0	10,2	9,8
727	1000	7,2	0	15,8	13,1
752	1025	15,4	2,6	13,9	14,5
777	1050	9,0	5,0	23,3	17,3
802	1075	9,9	8,7	22,1	23,6
827	1100	23,5	7,2	23,3	18,3
852	1125	34,7	9,6	35,9	24,6
877	1150	48,5	24,8	45,0	35,3

Tableau 44 : Evolution des fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du chlorobenzène avec la température ($x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}005$, $\tau = 2$ s, $P = 1{,}067$ bar). Réacteur parfaitement agité. Détection GC.

T (°C)	T (K)	Ethylène	Méthane	Acétylène	Toluène	Benzène	Biphényl	2-chlorobiphényl	1-chlorobiphényl	3-chlorobiphényl	Biphénylène	Dichlorobiphényles
527	800	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
627	900	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
677	950	0	0	0	0	1,65E-05	0	0	0	0	0	0
702	975	0	0	0	0	3,99E-05	0	0	0	0	0	7,65E-06
727	1000	0	0	0	0	1,21E-04	0	0	0	0	0	4,88E-05
752	1025	0	0	0	0	1,72E-04	0	2,41E-06	1,43E-05	7,16E-06	0	1,78E-04
777	1050	0	0	0	0	1,54E-04	0	1,41E-05	2,99E-05	2,18E-05	1,39E-05	2,50E-04
802	1075	0	0	0	0	2,26E-04	1,81E-05	8,23E-05	9,13E-05	3,47E-05	1,22E-05	4,29E-04
827	1100	0	0	0	0	4,07E-04	3,23E-05	1,59E-04	2,50E-04	9,90E-05	2,62E-05	5,81E-04
852	1125	0	0	0	0	9,23E-04	5,77E-05	2,46E-04	4,83E-04	1,95E-04	2,98E-05	7,42E-04

Tableau 45 : Evolution des fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du chlorobenzène avec la température ($x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}01$, $\tau = 2$ s, $P = 800$ torr). Réacteur parfaitement agité. Détection GC.

T (°C)	T (K)	Ethylène	Méthane	Acétylène	Toluène	Benzène	Biphényl	2-chlorobiphényl	1-chlorobiphényl	3-chlorobiphényl	Biphénylène	Dichlorobiphényles
527	800	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
627	900	0	0	0	0	1,07E-05	0	0	8,10E-06	5,73E-06	0	0
677	950	0	0	0	0	4,65E-05	2,11E-06	1,53E-05	2,69E-05	9,41E-06	6,64E-06	1,97E-05
702	975	0	0	0	0	8,49E-05	5,89E-06	3,79E-05	7,40E-05	2,72E-05	1,74E-05	6,12E-05
727	1000	0	0	0	0	1,29E-04	8,55E-06	5,40E-05	4,01E-05	1,44E-05	2,31E-05	8,31E-05
752	1025	0	0	0	0	1,89E-04	1,65E-05	1,02E-04	2,09E-04	7,95E-05	4,27E-05	6,15E-04
777	1050	0	0	0	0	2,52E-04	1,98E-05	1,08E-04	1,33E-04	5,05E-05	2,57E-05	6,89E-04
802	1075	0	0	0	0	3,40E-04	2,25E-05	1,23E-04	1,37E-04	5,38E-05	2,44E-05	9,77E-04
827	1100	0	0	0	0	5,99E-04	3,50E-05	2,10E-04	4,64E-04	2,07E-04	7,36E-05	1,98E-03
852	1125	0	0	0	0	1,06E-03	8,50E-05	4,98E-04	1,34E-03	6,12E-04	1,50E-04	4,61E-03

Tableau 46 : Evolution des fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du chlorobenzène avec la température ($x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}005$, $x_{CH4}^{entrée} = 0{,}005$, $\tau = 2$ s, $P = 800$ torr). Réacteur parfaitement agité. Détection GC.

T (°C)	T (K)	Ethylène	Méthane	Acétylène	Toluène	Benzène	Biphényl	2-chlorobiphényl	1-chlorobiphényl	3-chlorobiphényl	Biphénylène	Dichlorobiphényles
527	800	0	5,00E-03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
627	900	0	4,86E-03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
677	950	0	4,72E-03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
702	975	0	4,92E-03	0	0	0	0	0	0	0	0	0
727	1000	0	4,85E-03	0	0	1,39E-05	0	0	0	0	0	0
752	1025	0	4,83E-03	0	3,03E-06	1,35E-05	0	0	0	0	0	0
777	1050	0	5,04E-03	0	5,95E-06	1,96E-05	0	0	0	0	0	0
802	1075	0	4,83E-03	0	9,69E-06	3,53E-05	0	2,66E-06	3,13E-06	1,16E-06	9,53E-07	0
827	1100	0	4,79E-03	0	1,63E-05	6,41E-05	0	4,02E-06	1,38E-05	5,92E-06	2,79E-06	2,85E-05
852	1125	0	4,52E-03	0	2,52E-05	1,65E-04	0	1,06E-05	3,91E-05	1,57E-05	5,65E-06	6,32E-05

Tableau 47 : Evolution des fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du chlorobenzène avec la température ($x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}005$, $x_{H2}^{entrée} = 0{,}005$, $\tau = 2$ s, $P = 800$ torr). Réacteur parfaitement agité. Détection GC.

T (°C)	T (K)	Ethylène	Méthane	Acétylène	Toluène	Benzène	Biphényl	2-chlorobiphényl	1-chlorobiphényl	3-chlorobiphényl	Biphénylène	Dichlorobiphényles
527	800	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
627	900	0	0	0	0	2,26E-05	0	0	0	0	0	0
677	950	0	0	0	0	8,38E-05	0	0	0	0	0	0
702	975	0	0	0	0	1,57E-04	0	0	0	0	0	5,11E-06
727	1000	0	0	0	0	2,63E-04	0	0	6,68E-06	0	0	7,43E-06
752	1025	0	0	0	0	3,12E-04	0	0	9,88E-06	4,84E-06	0	1,54E-05
777	1050	0	0	0	0	4,26E-04	0	3,75E-06	1,52E-05	7,43E-06	9,54E-07	2,12E-05
802	1075	0	0	0	0	5,84E-04	0	6,00E-06	2,34E-05	1,15E-05	1,57E-06	1,76E-05
827	1100	0	0	0	0	8,29E-04	1,50E-06	8,24E-06	3,24E-05	1,57E-05	1,50E-06	2,17E-05
852	1125	0	0	0	0	1,08E-03	2,93E-06	1,08E-05	4,30E-05	2,07E-05	1,50E-06	2,61E-05

Tableau 48 : Evolution de la conversion du réactif (en %) en fonction de la température, de la fraction molaire de chlorobenzène en entrée et de la présence du dihydrogène. Réacteur Tubulaire. ($\tau = 2$ s, $P = 1,067$ bar).

T (°C)	T (K)	$x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}005$,	$x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}005$, $x_{H2}^{entrée} = 0{,}005$,
527	800	0,0	0
577	850	0,0	0
627	900	2,8	2,7
677	950	2,7	3,0
727	1000	0,0	7,3
777	1050	3,6	7,60
827	1100	13,8	16,1
852	1125	34,7	25,7
877	1150	55,9	42,9
902	1175	61,8	54,2
927	1200	72,3	76,1
977	1250	95,2	98,5
1002	1275	/*	99,7
1027	1300	/*	99,9

*Sans présence d'hydrogène, les expériences à 1275 et 1300 K ont engendré une montée en pression importante du réacteur, rendant les analyses délicates.

Tableau 49 : Evolution des fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du chlorobenzène avec la température ($x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}005$, $\tau = 2$ s, $P = 800$ torr). Réacteur tubulaire. Détection GC.

T(°C)	T(K)	Ethylène	Méthane	Acétylène	Toluène	Benzène	Biphényl	2-chlorobiphényl	1-chlorobiphényl	3-chlorobiphényl	Biphénylène	Dichlorobiphényls
527	800	0	0	0	0	5,07E-05	0	0	0	0	0	0
577	850	0	0	0	0	8,24E-05	0	0	0	0	0	0
627	900	0	0	0	0	8,40E-05	0	0	0	0	0	0
677	950	0	1,16E-05	0	0	9,85E-05	0	0	0	0	0	0
727	1000	0	1,82E-05	0	0	1,17E-04	0	0	0	0	0	0
777	1050	6,96E-06	3,06E-05	0	0	1,73E-04	0	0	0	0	0	0
827	1100	4,35E-06	2,98E-05	1,09E-05	0	2,98E-04	0	0	0	0	0	0
852	1125	0	5,46E-05	1,57E-05	0	5,40E-04	0	0	0	0	0	0
877	1150	0	3,39E-05	2,96E-05	0	5,71E-04	0	0	0	0	0	0
902	1175	0	5,54E-05	3,22E-05	0	1,02E-03	0	0	0	0	0	0
927	1200	0	5,21E-05	6,53E-05	0	1,21E-03	0	4,70E-06	8,38E-06	2,72E-06	0	3,72E-05
977	1250	0	8,27E-05	1,32E-04	0	1,45E-03	0	7,42E-06	2,11E-05	9,53E-06	3,41E-06	1,77E-04

Tableau 50 : Evolution des fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du chlorobenzène avec la température ($x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}005$, $x_{H2}^{entrée} = 0{,}005$, $\tau = 2$ s, $P = 800$ torr). Réacteur tubulaire. Détection GC.

T(°C)	T(K)	Ethylène	Méthane	Acétylène	Toluène	Benzène	Biphényl	2-chlorobiphényl	1-chlorobiphényl	3-chlorobiphényl	Biphénylène	Dichlorobiphényls
527	800	0	4,47E-05	0	0	1,92E-04	0	0	0	0	0	0
577	850	4,79E-06	9,18E-05	0	0	3,82E-04	0	0	0	0	0	0
627	900	4,79E-06	8,27E-05	0	0	4,51E-04	0	0	0	0	0	0
677	950	5,22E-06	8,10E-05	0	0	4,70E-04	0	0	0	0	0	0
727	1000	6,09E-06	7,69E-05	0	0	5,12E-04	0	0	0	0	0	0
777	1050	6,09E-06	7,61E-05	0	0	6,35E-04	0	0	0	0	0	0
827	1100	5,22E-06	8,27E-05	8,71E-06	0	1,02E-03	0	0	0	0	0	0
852	1125	0	6,70E-05	1,44E-05	0	1,72E-03	0	0	0	0	0	0
877	1150	5,22E-06	7,77E-05	2,31E-05	0	1,89E-03	0	0	0	0	0	0
902	1175	0	5,79E-05	3,74E-05	0	3,12E-03	0	0	0	0	0	0
927	1200	0	1,07E-04	6,27E-05	0	2,88E-03	0	0	0	0	0	0
952	1225	0	8,02E-05	8,97E-05	0	2,44E-03	0	0	0	0	0	5,04E-06
977	1250	6,53E-06	1,27E-04	1,16E-04	0	1,92E-03	0	1,57E-06	1,84E-06	0	0	4,36E-06
1002	1275	0	3,64E-05	4,87E-05	0	1,95E-03	0	2,04E-06	2,38E-06	1,02E-06	0	1,42E-05
1027	1300	4,79E-06	6,29E-05	2,66E-04	0	2,21E-03	0	2,28E-05	2,89E-05	1,22E-05	0	1,84E-05

Tableau 51 : Evolution de la fraction molaire de HCl avec la température ($x_{\varphi Cl}^{entrée} = 0{,}005$, $\tau = 2$ s, $P = 1{,}067$ bar). Réacteur tubulaire. Détection IRTF.

T(°C)	T(K)	HCl	HCl avec ajout d'hydrogène
527	800	0	0
577	850	0	1,35E-04
627	900	0	5,63E-04
677	950	1,24E-04	2,27E-04
727	1000	3,23E-04	2,44E-04
777	1050	3,71E-04	6,92E-04
827	1100	7,66E-04	1,23E-03
852	1125	1,68E-03	1,54E-03
877	1150	2,13E-03	2,02E-03
902	1175	2,11E-03	2,68E-03
927	1200	2,42E-03	3,32E-03
977	1250	3,10E-03	3,97E-03
1002	1275	/*	3,90E-03
1027	1300	/*	3,33E-03

*Sans présence d'hydrogène, les expériences à 1275 et 1300 K engendrées une montée en pression importante du réacteur, rendant les analyses délicates.

Tableau 42 : Evolution de la conversion du réactif (en %) en fonction de la température et de la fraction molaire de bromoéthane en entrée. Réacteur parfaitement agité.

T (°C)	T (K)	$x_{C2H5Br}^{entrée} = 0{,}01, \tau = 2\ s, P = 1{,}067\ bar$	$x_{C2H5Br}^{entrée} = 0{,}03, \tau = 2\ s, P = 1{,}067\ bar$
327	600	0	0
377	650	3,9	1,7
427	700	5,0	1,8
477	750	7,7	2,7
502	775	12,5	7,6
527	800	21,8	25,0
552	825	37,9	46,4
577	850	64,1	69,5
602	875	80,9	82,8
627	900	90,6	91,5
652	925	91,5	96,4
677	950	99,1	98,8
702	975	100	100

Tableau 52 : Conversion du bromoéthane en fonction du temps de passage ($x_{C2H5Br}^{entrée} = 0,01$, $\tau = 2\ s$, $P = 1,067$ bar).Réacteur parfaitement agité

Temps de passage (s)	2	3	4	5	6	7	8
Conversion (%)	12,6	17,1	20,7	22,0	23,5	26,5	32,1

Tableau 53 : Fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du bromoéthane en fonction de la température ($x_{C2H5Br}^{entrée} = 0,01, \tau = 2\ s, P = 1,067$ bar). Réacteur Tubulaire. Détection GC

T (°C)	T (K)	Méthane	Acétylène	Ethylène	Ethane	C_2H_3Br	1,3-butadiène	Vinylacétylène
327	600	0	0	0	0	0	0	0
377	650	0	0	0	0	0	0	0
427	700	0	0	2,43E-05	0	0	0	0
477	750	0	0	4,22E-04	1,39E-05	7,62E-06	0	0
502	775	0	0	6,30E-04	1,50E-05	1,10E-05	0	0
527	800	0	0	1,97E-03	3,83E-05	3,89E-05	0	0
552	825	2,21E-05	0	5,56E-03	1,02E-04	1,30E-05	0	4,83E-06
577	850	2,49E-05	0	7,64E-03	1,41E-04	1,84E-05	0	7,47E-06
602	875	3,47E-05	0	8,90E-03	1,68E-04	2,43E-05	0	1,09E-05
627	900	3,08E-05	0	1,00E-02	1,87E-04	3,13E-04	0	1,47E-05
652	925	5,68E-05	0	9,20E-03	1,63E-04	2,88E-04	0	1,47E-05
677	950	4,08E-05	0	1,01E-02	1,55E-04	3,01E-04	0	1,91E-05
702	975	8,63E-05	0	9,33E-03	1,04E-04	2,36E-04	0	2,30E-05
727	1000	4,51E-05	0	1,04E-02	6,89E-05	1,75E-04	6,38E-06	3,22E-05

Tableau 54 : Evolution de la fraction molaire de HBr avec la température ($x_{C2H5Br}^{entrée} = 0{,}01$, $\tau = 2$ s, P =1,067 bar). Réacteur tubulaire. Détection IRTF.

T(°C)	T(K)	HBr
327	600	0
377	650	0
427	700	0
477	750	5,19E-05
502	775	1,32E-03
527	800	3,75E-03
552	825	6,65E-03
577	850	8,10E-03
602	875	9,33E-03
627	900	9,87E-03
652	925	9,30E-03
677	950	9,01E-03
702	975	9,64E-03

Tableau 55 : Fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du bromoéthane en fonction de la température ($x_{C2H5Br}^{entrée} = 0,01, \tau = 2$ s, $P = 1,067$ bar). Réacteur Parfaitement Agité. Détection GC

T (°C)	T (K)	Méthane	Acétylène	Ethylène	Ethane	C_2H_3Br	1,3-butadiène	Vinylacétylène
327	600	0	0	0	0	0	0	0
377	650	0	0	0	0	0	0	0
427	700	0	0	9,14E-06	0	0	0	0
477	750	0	0	1,78E-04	0	0	0	0
502	775	0	0	5,47E-04	8,27E-06	2,83E-06	0	0
527	800	0	0	1,53E-03	1,94E-05	1,04E-05	0	0
552	825	0	0	3,58E-03	5,45E-05	3,40E-05	0	0
577	850	0	0	5,51E-03	9,06E-05	6,31E-05	0	0
602	875	0	0	6,88E-03	1,26E-04	9,75E-05	0	0
627	900	0	0	7,70E-03	1,46E-04	1,31E-04	0	0
652	925	0	0	8,20E-03	1,56E-04	1,40E-04	0	1,10E-05
677	950	1,20E-04	9,70E-05	8,74E-03	1,37E-04	1,99E-04	4,46E-06	1,17E-05
702	975	1,24E-04	1,97E-04	8,90E-03	1,09E-04	2,02E-04	7,36E-05	2,18E-05
727	1000	1,33E-04	3,57E-04	9,09E-03	6,99E-05	1,59E-04	1,81E-05	3,09E-05

Tableau 56 : Conversion du nitrométhane et fractions molaires des produits de la réaction en fonction de la température en Réacteur Tubulaire ($x_{CH3NO2}^{entrée} = 0,01$, $\tau = 2$ s, $P = 1,067$ bar). Détection GC

T(°C)	T (K)	Conversion (%)	Méthane	Ethylène	Acétylène
227	500	0	0	0	0
327	600	0	0	0	0
377	700	0	0	0	0
427	725	0	3,62E-05	0	0
452	750	10,4	2,23E-04	9,15E-06	0
477	775	27,1	3,61E-04	1,14E-05	0
502	800	58,0	1,40E-03	2,71E-05	0
527	825	73,5	1,97E-03	3,28E-05	0
552	850	98,0	2,72E-03	5,34E-05	0
577	950	99,6	3,01E-03	6,68E-05	0
602	875	100	2,90E-03	6,82E-05	0
627	900	100	2,65E-03	7,20E-05	0
652	925	100	2,94E-03	7,51E-05	0
677	950	100	3,01E-03	8,19E-05	0
702	975	100	2,80E-03	8,19E-05	0
727	1000	100	2,70E-03	8,38E-05	0
752	1025	100	2,79E-03	8,65E-05	0
777	1050	100	3,23E-03	1,03E-03	0
802	1075	100	2,78E-03	1,07E-03	0
827	1100	100	2,95E-03	1,30E-03	0

Tableau 57 : Fractions molaires du nitrométhane et des produits de la réaction de pyrolyse du nitrométhane en fonction de la température ($x_{CH3NO2}^{entrée} = 0,01, \tau = 2$ s, $P = 1,067$ bar). Détection IRTF

T(°C)	T (K)	Conversion (%)	CO	CO_2	NO	Formaldéhyde	Eau
227	500	0	0	0	0	0	0
327	600	0	0	0	0	0	0
377	700	0	0	0	0	0	0
427	725	0	6,77E-05	4,19E-05	1,32E-04	7,93E-05	0
452	750	10,4	2,51E-04	4,96E-05	3,65E-04	1,98E-04	0
477	775	27,1	8,19E-04	1,56E-04	1,23E-03	5,50E-04	2,65E-03
502	800	58,0	1,54E-03	1,88E-04	2,54E-03	9,16E-04	3,22E-03
527	825	73,5	3,13E-03	4,06E-04	5,03E-03	1,48E-03	6,79E-03
552	850	98,0	4,22E-03	3,80E-04	6,90E-03	1,43E-03	6,59E-03
577	950	99,6	4,90E-03	3,33E-04	7,67E-03	1,49E-03	7,88E-03
602	875	100	4,57E-03	4,42E-04	7,55E-03	1,36E-03	5,68E-03
627	900	100	4,88E-03	5,44E-04	7,27E-03	1,48E-03	8,08E-03
652	925	100	4,87E-03	5,64E-04	7,43E-03	1,47E-03	5,81E-03
677	950	100	4,84E-03	5,41E-04	7,59E-03	1,40E-03	6,44E-03
702	975	100	4,98E-03	5,22E-04	7,67E-03	1,36E-03	7,77E-03
727	1000	100	5,30E-03	5,77E-04	7,92E-03	1,43E-03	5,50E-03
752	1025	100	5,24E-03	4,81E-04	8,07E-03	1,35E-03	2,77E-03
777	1050	100	5,41E-03	5,68E-04	7,91E-03	1,23E-03	4,97E-03
802	1075	100	5,67E-03	5,82E-04	8,11E-03	1,06E-03	4,82E-03
827	1100	100	5,82E-03	6,05E-04	7,95E-03	8,47E-04	4,19E-03

Tableau 58 : Conversion du nitrométhane en fonction du temps de passage ($x_{CH3NO2}^{entrée} = 0,01$, $T = 502°C$, $P = 1,06$ bar). Réacteur parfaitement agité.

Temps de passage (s)	2	3	4	5	6	7
Conversion (%)	30,7	33,4	34,5	38,9	40,5	43,1

Tableau 59 : Fractions molaires du chloroacétate de méthyle et des produits chlorés de la réaction de pyrolyse du chloroacétate de méthyle en fonction de la température ($x_{C3H5O2Cl}^{entrée}$ =0,01, τ=2 s, P=1,06 bar). Réacteur tubulaire. Détection GC.

T (°C)	**T (K)**	**Chloroacétate de méthyle**	**Chlorométhane**	**Chloroéthylène**	**Dichlorométhane**
300	573	1,00E-02	0	0	0
400	673	9,93E-03	0	0	0
450	723	9,27E-03	0	0	0
600	873	1,02E-02	8,99E-05	1,11E-05	0
650	923	8,93E-03	6,21E-04	1,27E-04	3,77E-05
675	948	7,27E-03	9,21E-04	2,01E-04	4,20E-05
700	973	5,47E-03	2,05E-03	3,82E-04	4,93E-05
712	985	2,84E-03	2,67E-03	4,56E-04	3,77E-05
725	998	1,35E-03	3,42E-03	4,75E-04	4,93E-05
750	1023	1,95E-04	3,14E-03	3,75E-04	3,12E-05
775	1048	2,49E-05	2,79E-03	2,36E-04	2,94E-05

Tableau 60 : Fractions molaires des produits hydrocarbonés de la réaction de pyrolyse du chloroacétate de méthyle en fonction de la température ($x_{C3H5O2Cl}^{entrée} = 0,01$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ bar). Réacteur tubulaire. Détection GC.

T (°C)	T (K)	Méthane	Ethylène	Ethane	Propène	1,3-butadiène	Formate de méthyle	Acide acétique
300	573	0	0	0	0	0	0	0
400	673	0	0	0	0	0	0	0
450	723	0	0	0	0	0	0	0
600	873	3,33E-05	4,96E-06	0	0	0	0	0
650	923	4,12E-04	7,71E-05	3,62E-06	0	0	0	0
675	948	5,94E-04	1,29E-04	5,44E-06	3,42E-06	0	0	0
700	973	1,31E-03	3,38E-04	1,38E-05	1,00E-05	0	3,09E-05	0
712	985	1,92E-03	6,39E-04	1,99E-05	1,30E-05	4,01E-06	7,34E-05	2,46E-05
725	998	2,65E-03	9,54E-04	2,65E-05	1,47E-05	8,39E-06	1,19E-04	5,07E-05
750	1023	3,09E-03	1,39E-03	2,14E-05	1,30E-05	1,68E-05	1,51E-04	1,31E-04
775	1048	3,37E-03	1,79E-03	1,59E-05	1,22E-05	2,75E-05	1,31E-04	1,94E-04

Tableau 61 : Fractions molaires du chloroacétate de méthyle et des produits de la réaction de pyrolyse du chloroacétate de méthyle en fonction de la température ($x_{C3H5O2Cl}^{entrée} = 0,01, \tau = 2$ s, $P = 1,06$ bar). Réacteur tubulaire. Détection IRTF.

T (°C)	T(K)	HCl	Méthane	CO	CO_2	Formaldéhyde
300	573	0	0	0	0	0
400	673	0	0	0	0	0
450	723	0	0	0	0	0
600	873	7,18E-05	0	4,72E-04	0	2.37E-05
650	923	1,27E-03	5,45E-05	2,09E-03	0	1,05E-04
675	948	2,24E-03	4,28E-04	4,08E-03	9,57E-06	7,45E-04
700	973	2,98E-03	1,32E-03	7,56E-03	1,41E-04	1,08E-03
712	985	3,44E-03	1,68E-03	9,70E-03	3,05E-04	7,23E-04
725	998	3,67E-03	2,71E-03	1,28E-02	5,52E-04	5,01E-04
750	1023	3,67E-03	3,50E-03	1,39E-02	8,06E-04	1,12E-04
775	1048	4,16E-03	4,08E-03	1,58E-02	1,15E-03	4,42E-06

Tableau 62 : Conversion du réactif et fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du nitrate d'isopropyle en fonction de la température ($x_{C3H7NO3}^{entrée} = 0,01$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ bar). Réacteur tubulaire. Détection GC.

T (°C)	T (K)	Conversion (%)	Méthane	Ethylène	Ethane	Propène	Nitrite de méthyle	Formamide	Acétone	Nitrométhane	Iso-propanol	N-Nitroso-diméthyl-amine
100	373	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
150	423	0	0	0	0	0	0	0	4,71E-05	0	0	0
200	473	4,0	0	0	0	0	1,12E-04	3,27E-05	3,22E-05	0	0	0
225	498	22,6	3,47E-05	0	0	0	7,83E-04	2,97E-04	3,69E-05	8,82E-04	1,01E-04	0
230	503	49,6	4,29E-05	0	0	0	1,15E-03	3,88E-04	3,79E-05	1,22E-03	1,70E-04	0
237	510	87,0	7,96E-05	0	8,18E-06	0	2,33E-03	6,98E-04	8,88E-05	2,13E-03	2,95E-04	0
250	523	98,1	1,04E-04	0	8,74E-06	0	2,57E-03	7,47E-04	1,07E-04	2,46E-03	2,40E-04	0
275	548	100,0	1,43E-04	0	1,10E-05	4,36E-06	2,07E-03	8,94E-04	1,06E-04	2,56E-03	6,48E-05	0
300	573	100,0	2,77E-04	0	1,26E-05	3,70E-06	3,09E-04	6,11E-04	9,73E-05	2,34E-03	5,14E-05	9,16E-06
350	623	100,0	6,06E-04	8,31E-06	2,69E-05	4,33E-06	3,66E-05	2,03E-04	1,13E-04	2,40E-03	5,30E-05	2,68E-05
400	673	100,0	9,31E-04	1,91E-05	4,62E-05	5,23E-06	2,20E-05	1,18E-04	1,12E-04	2,52E-03	5,86E-05	9,00E-05
450	723	100,0	1,58E-03	3,82E-05	8,18E-05	1,02E-05	0	1,18E-05	1,10E-04	2,51E-03	6,08E-05	5,72E-05
500	773	100,0	2,71E-03	4,03E-05	1,24E-04	2,77E-05	0	0	1,20E-04	1,29E-03	4,43E-05	6,63E-06

Tableau 63 : Fractions molaires du nitrate d'isopropyle et des produits de la réaction de pyrolyse du nitrate d'isopropyle en fonction de la température ($x_{C3H7NO3}^{entrée} = 0,01$, $\tau = 2\ s$, $P = 1,06$ bar). Réacteur tubulaire. Détection IRTF.

T(°C)	T(K)	CO	CO_2	Méthane	CH_2O	Méthanol	NO
100	373	0	0	0	0	0	0
150	423	0	0	0	0	0	0
200	473	0	0	0	1,92E-04	0	9,58E-05
225	498	0	0	0	0	0	0
230	503	2,88E-04	0	1,17E-04	1,53E-03	1,08E-03	3,76E-04
237	510	4,77E-04	4,86E-06	0	3,13E-03	1,68E-03	6,47E-04
250	523	8,92E-04	1,83E-04	1,24E-04	4,64E-03	2,20E-03	1,18E-03
275	548	1,33E-03	2,34E-04	3,48E-04	5,80E-03	2,85E-03	2,17E-03
300	573	1,64E-03	2,06E-04	2,41E-04	6,30E-03	3,56E-03	3,55E-03
350	623	2,02E-03	1,83E-04	7,31E-04	6,95E-03	4,06E-03	4,89E-03
400	673	2,46E-03	2,42E-04	1,17E-03	7,55E-03	4,41E-03	5,67E-03
450	723	2,96E-03	2,44E-04	1,68E-03	7,02E-03	4,26E-03	5,63E-03
500	773	3,81E-03	2,52E-04	2,88E-03	6,06E-03	4,13E-03	6,07E-03

Tableau 64 : Conversion de la diéthylamine (DEA) et fraction molaire des produits azotés au cours de la réaction de pyrolyse de la DEA en fonction de la température ($x_{C4H11N}^{entrée} = 0,01$, $\tau = 2$ s, $P = 1,067$ bar). Réacteur tubulaire. Détection GC.

T (°C)	T (K)	Conversion DEA (%)	HCN	Acétonitrile	2-Propènenitrile	Propane nitrile	$C_6H_{12}N_2$	C_5H8N_2	$C_7H_{14}N_2$
227	500	0	0	0	0	0	0	0	0
327	600	0	0	0	0	0	0	0	0
377	650	0	0	0	0	0	0	0	0
427	700	5,0	0	0	0	0	0	0	0
452	725	3,7	0	0	0	0	0	0	0
477	750	16,4	0	0	0	0	0	0	0
502	775	26,0	0	6,76E-06	0	0	0	0	0
527	800	30,7	0	3,10E-05	0	0	1,17E-05	0	0
552	825	49,7	0	1,09E-04	0	0	3,59E-05	3,11E-05	3,01E-05
577	850	77,0	0	2,93E-04	0	3,65E-06	8,13E-05	1,36E-04	9,11E-05
602	875	88,4	2,80E-04	5,34E-04	0	7,31E-06	1,08E-04	1,30E-04	1,71E-04
627	900	99,1	1,12E-03	1,23E-03	1,11E-05	2,30E-05	1,64E-04	1,25E-04	2,92E-04
652	925	100,0	3,82E-03	2,13E-03	2,98E-05	5,70E-05	2,10E-04	7,36E-04	3,15E-04
677	950	100,0	6,62E-03	2,59E-03	7,21E-05	9,24E-05	9,51E-05	2,97E-04	2,25E-04
702	975	100,0	1,01E-02	3,01E-03	1,51E-04	1,21E-04	4,38E-05	1,01E-04	1,77E-04
727	1000	100,0	1,03E-02	3,10E-03	2,15E-04	1,24E-04	4,66E-05	6,38E-05	1,49E-04

Tableau 65 : Fractions molaires des produits hydrocarbonés de la réaction de pyrolyse de la DEA en fonction de la température ($x_{C4H11N}^{entrée} = 0,01$, $\tau = 2$ s, $P = 1,06$ bar). Réacteur tubulaire. Détection GC.

T (°C)	T (K)	Méthane	Ethylène	Acétylène	Ethane	Propène	Propane	1,3-Butadiène	*n*-Butane
227	500	0	0	0	0	0	0	0	0
327	600	0	0	0	0	0	0	0	0
377	650	0	0	0	4,20E-06	0	0	0	0
427	700	5,20E-06	9,57E-06	0	1,17E-05	0	0	0	0
452	725	9,53E-06	2,01E-05	0	1,91E-05	0	0	0	0
477	750	5,20E-05	9,80E-05	0	1,09E-04	0	0	0	0
502	775	1,58E-04	3,94E-04	0	2,94E-04	0	3,75E-06	0	2,38E-06
527	800	5,20E-04	1,47E-03	0	7,23E-04	2,12E-06	1,33E-05	0	2,92E-05
552	825	1,18E-03	3,30E-03	0	1,23E-03	7,76E-06	3,95E-05	0	5,91E-05
577	850	2,34E-03	5,76E-03	0	2,03E-03	2,24E-05	8,14E-05	0	8,44E-05
602	875	3,29E-03	7,72E-03	0	2,14E-03	5,14E-05	1,37E-04	2,23E-06	1,10E-04
627	900	6,20E-03	1,16E-02	0	3,08E-03	1,40E-04	2,29E-04	9,12E-06	1,32E-04
652	925	9,28E-03	1,48E-02	4,63E-05	2,88E-03	2,60E-04	2,92E-04	3,17E-05	1,05E-04
677	950	1,08E-02	1,49E-02	6,36E-05	2,65E-03	3,34E-04	2,45E-04	6,91E-05	6,82E-05
702	975	1,30E-02	1,67E-02	7,23E-05	2,45E-03	3,89E-04	2,16E-04	1,36E-04	4,27E-05
727	1000	1,39E-02	1,82E-02	2,48E-04	1,85E-03	3,68E-04	1,49E-04	1,78E-04	2,29E-05

Tableau 66 : Conversion en réactif au cours de la pyrolyse du pyrrole ($x_{pyrrole}^{entrée} = 0,005$, $\tau = 1,5$ s, $P = 1,067$ bar). Réacteur tubulaire. Détection GC.

T (°C)	T (K)	Conversion (RT en alumine) (%)	Conversion (RT en silice) (%)	Conversion (RT en inox) (%)
300	573	0	0	0
400	673	0	0	0
500	773	0	0	0
600	873	0	0	0
700	973	1,70	1,2	19.2
727	1000	3,40	7,7	14,5
752	1025	7,0	5.8	17,9
777	1050	17,7	11,9	14,1
800	1073	26,2	14,0	33,2
825	1098	49,8	16,1	42,5
850	1123	78,5	47,4	69,8
875	1148	93,1	73,5	85,0
900	1173	99,3	96,0	93,4
925	1198	100	99,6	100
950	1223	100	100	100

Tableau 67 : Fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du pyrrole en fonction de la température ($x_{pyrrole}^{entrée} = 0,005$, $\tau = 1,5$ s, $P = 1,06$ bar). Réacteur tubulaire en alumine. Détection GC.

T (°C)	T (K)	Méthane	Ethylène	Acétylène	Ethane	Propène	HCN	Propyne	Allène
300	573	0	0	0	0	0	0	0	0
400	673	0	0	0	0	0	0	0	0
500	773	0	0	0	0	0	0	0	0
600	873	0	0	0	0	0	0	0	0
700	973	0	0	0	0	0	0	0	0
727	1000	0	0	0	0	0	0	0	1,12E-05
752	1025	0	0	1,25E-05	0	0	0	0	2,29E-05
777	1050	0	0	2,26E-05	0	0	0	1,25E-05	4,88E-05
800	1073	3,94E-05	0	4,97E-05	0	0	2,56E-04	3,04E-05	9,56E-05
825	1098	9,09E-05	1,49E-05	1,31E-04	0	0	4,02E-04	6,22E-05	1,78E-04
850	1123	2,45E-04	5,78E-05	3,82E-04	1,20E-05	9,24E-06	9,28E-04	9,19E-05	2,52E-04
875	1148	6,12E-04	1,85E-05	8,91E-04	2.34E-05	1,76E-05	1,52E-03	8,16E-05	2,33E-04
900	1173	1,09E-03	3,47E-05	1,42E-03	2,68E-05	1,60E-05	2,08E-03	5,69E-05	1,51E-04
925	1198	1,41E-03	4,45E-05	1,77E-03	1,52E-05	9,09E-06	3,14E-03	2,85E-05	6,81E-05
950	1223	1,49E-03	4,24E-05	1,87E-03	0	0	3,12E-03	1,60E-05	3,18E-05

Tableau 68 : Fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du pyrrole en fonction de la température ($x_{pyrrole}^{entrée} = 0,005$, $\tau = 1,5$ s, $P = 1,06$ bar). Réacteur tubulaire en alumine. Détection GC.

T (°C)	T (K)	Butène-3-yne	1,3-butadiène	Butadiyne	Acétonitrile	2-propène nitrile	Cyclopentadiène	Propane nitrile	2-méthyl-2-propène
300	573	0	0	0	0	0	0	0	0
400	673	0	0	0	0	0	0	0	0
500	773	0	0	0	0	0	0	0	0
600	873	0	0	0	0	0	0	0	0
700	973	0	0	0	0	0	0	0	0
727	1000	0	0	0	0	0	0	0	0
752	1025	0	0	0	0	0	0	0	0
777	1050	0	0	0	0	9,82E-06	0	0	0
800	1073	0	0	0	2,35E-05	2,47E-05	0	1,20E-05	0
825	1098	0	6,79E-06	0	8,09E-05	6,91E-05	0	2,53E-05	6,55E-06
850	1123	5,10E-06	2,94E-05	0	2,57E-04	2,06E-04	0	3,95E-05	1,80E-05
875	1148	1,29E-05	3,00E-05	0	5,81E-04	5,11E-04	6,57E-06	5,37E-05	2,57E-05
900	1173	1,98E-05	2,42E-05	0	8,45E-04	7,69E-04	1,06E-05	3,09E-05	2,36E-05
925	1198	2,00E-05	9,54E-06	4,18E-06	7,45E-05	6,43E-04	6,27E-06	1,11E-05	8,43E-06
950	1223	1,71E-05	0	6,17E-06	4,84E-04	3,77E-04	5,58E-06	0	0

Tableau 69 : Fractions molaires des produits de la réaction de pyrolyse du pyrrole en fonction de la température ($x_{pyrrole}^{entrée} = 0,005$, $\tau = 1,5$ s, $P = 1,06$ bar). Réacteur tubulaire en alumine. Détection GC.

T (°C)	T (K)	3-pentène-1-yne	1,3-butadiène	Benzène	Pyridine	Toluène	Phenyl ethyne	Styrène	Benzonitrile
300	573	0	0	0	0	0	0	0	0
400	673	0	0	0	0	0	0	0	0
500	773	0	0	0	0	0	0	0	0
600	873	0	0	0	0	0	0	0	0
700	973	0	0	0	0	0	0	0	0
727	1000	0	0	0	0	0	0	0	0
752	1025	0	0	0	0	0	0	0	0
777	1050	0	0	0	0	0	0	0	0
800	1073	0	0	0	0	0	0	0	7,45E-06
825	1098	0	6,79E-06	1,08E-05	7,69E-06	0	0	0	1,58E-05
850	1123	7,03E-06	2,94E-05	3,65E-05	2,28E-05	0	0	4,99E-06	3,65E-05
875	1148	1,08E-05	3,00E-05	8,43E-05	2,35E-05	5,93E-06	2,99E-06	8,53E-06	5,56E-05
900	1173	1,08E-05	2,42E-05	1,41E-04	2,93E-05	7,28E-06	5,55E-06	1,31E-05	9,94E-05
925	1198	7,61E-06	9,54E-06	1,65E-04	2,06E-05	5,18E-06	8,43E-06	1,38E-05	1,27E-04
950	1223	3,85E-06	0	1,71E-04	1,62E-05	3,38E-06	1,51E-05	1,11E-05	1,14E-04

Etude cinétique de la pyrolyse en phase gazeuse de molécules organiques contenant des hétéroatomes représentatives de composés toxiques présents dans les sols pollués

La pyrolyse de sept molécules modèles de composés toxiques (le diéthyl éther, le bromoéthane, le chloroacétate de méthyle, le nitrométhane, le nitrate d'isopropyle, la diéthylamine, le chlorobenzène) a été étudiée lors de la thèse dans deux types de réacteur à l'échelle du laboratoire : un réacteur parfaitement agité (RPA) en silice et le réacteur tubulaire (RT) en alumine. Ce dernier pilote a été développé durant ce travail pour réaliser des études à des températures supérieures à 1200 K. Les profils axiaux de température dans le réacteur tubulaire ont été mesurés pour en tenir compte lors des simulations. Parallèlement à l'utilisation de la Chromatographie en phase Gazeuse, une nouvelle technique analytique pour notre laboratoire a été utilisée : la spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) pour laquelle une méthode d'analyse a été développée.

Au cours de ces différentes études, des modèles cinétiques détaillés ont été développés à l'exception de la diethylamine. Globalement, ces modèles cinétiques reproduisent bien dans chaque étude la décomposition du réactif en fonction de la température et la formation des produits majoritaires déterminés expérimentalement. Etant donné le manque de données cinétiques dans la littérature pour la pyrolyse ou l'oxydation de composés bromés, chlorés et azotés, de nombreux paramètres cinétiques ont été estimés dans la plupart des modèles cinétiques développés.

Kinetic study of the gas phase pyrolysis of organic molecules containing heteroatomes as surrogates of toxic compounds present in polluted soils

The pyrolysis of seven surrogates of toxic compounds (diethyl ether, bromoethane, methyl chloroacetate, nitromethane, isopropyl nitrate, diethylamine and chlorobenzene) was studied during the thesis in two different types of reactors at the laboratory scale: a silica jet-stirred reactor (JSR) and an alumina tubular reactor (TR) to carry out studies at temperatures above 1200 K. Axial temperature profiles were measured and were used to take into account the temperature gradient in the TR. In addition to gas chromatography, a new analytical technique for our laboratory was used: The Fourier Transform InfraRed Spectroscopy (FTIR), for which an analysis method has been developed.

As part of the study, detailed kinetics models were developed except for the diethylamine. Overall, these kinetics models well predict the reactivity temperature dependence and the formation of the major products determined experimentally. Since there is a lack of kinetic data in the literature for the pyrolysis and oxidation of brominated, chlorinated and nitrogen compounds, many kinetic parameters were estimated in most of the kinetic models developed.