



HAL
open science

Approche préventive pour une réduction des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les fours à pyrolyse : application à la cémentation gazeuse à basse pression

Tsilla Bensabath

► **To cite this version:**

Tsilla Bensabath. Approche préventive pour une réduction des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les fours à pyrolyse : application à la cémentation gazeuse à basse pression. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0064 . tel-01710271

HAL Id: tel-01710271

<https://theses.hal.science/tel-01710271>

Submitted on 15 Feb 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Université de Lorraine
Ecole doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

THESE

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du grade de

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

Par M^{me} Tsilla BENSABATH

**Approche préventive pour une réduction des Hydrocarbures Aromatiques
Polycycliques (HAP) dans les fours à pyrolyse**
Application à la cémentation gazeuse à basse pression

Soutenance le 19 juin 2017

Composition du jury :

Rapporteurs :	M. Guillaume DAYMA	Professeur, Université d'Orléans
	M ^{me} Valérie TSCHAMBER	Professeur, Université de Haute-Alsace
Examineurs :	M. Thierry BELMONTE	Directeur de Recherche, Université de Lorraine
	M. Pierre-Alexandre GLAUDE	Directeur de Recherche, Université de Lorraine (directeur de thèse)
	M. Xavier MERCIER	Chargé de Recherche, Université Lille1 Sciences et Technologies
	M ^{me} Isabelle ZIEGLER	Maître de Conférences, Université de Lorraine
Membre invité :	M. Hubert MONNIER	Responsable d'Etudes, Institut National de Recherche et de Sécurité (co-directeur de thèse)

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Groupe de Cinétique Radicalaire (GCR) du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP – UMR 7274 CNRS) de l'Université de Lorraine et du laboratoire Procédé et Epuration des polluants (ProcEp) de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS).

Je remercie très chaleureusement mes directeurs de thèse, M. Pierre-Alexandre Glaude et M. Hubert Monnier, pour m'avoir donné la possibilité de réaliser cette thèse, pour les connaissances et l'expérience qu'ils m'ont apportées ainsi que pour leur soutien, leur disponibilité et leur sympathie tout au long de ces trois années.

Je souhaite exprimer ma gratitude à M. Guillaume Dayma, M^{me} Valérie Tschamber, M. Thierry Belmonte, M. Xavier Mercier et M^{me} Isabelle Ziegler pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer à mon jury de thèse.

Un grand merci à M^{me} Juliette Kunz-Iffli et M^{me} Thérèse Nicot, analystes à l'INRS, pour leur expertise et pour avoir effectué l'analyse d'un grand nombre d'échantillons dans l'urgence, malgré tout le travail qu'elles avaient par ailleurs. Merci également aux différents membres de l'atelier de l'INRS pour leur disponibilité et leur aide.

Je voudrais également remercier tous les membres de l'équipe GCR du LRGP ainsi que tous les membres du laboratoire ProcEp de l'INRS pour leur accueil chaleureux et pour tous les bons moments partagés au cours de ces trois ans.

Enfin, je remercie du fond du cœur mes parents, ma sœur Léore et mon frère Uriel pour m'avoir soutenue et encouragée tout au long de ces travaux et sans qui je ne serais pas arrivée jusque-là. Merci également aux autres membres de ma famille ainsi qu'à mes amis pour leur présence et leurs encouragements.

Table des matières

INTRODUCTION ET CONTEXTE.....	1
❖ <i>Cémentation gazeuse et cémentation gazeuse à basse pression</i>	3
❖ <i>Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques</i>	7
❖ <i>Objectifs de la thèse</i>	11
CHAPITRE I – ETAT DE L’ART.....	13
I - Etudes expérimentales	15
1) La pyrolyse de l’acétylène au fil du temps	15
2) Quelques études sur la formation des HAP en pyrolyse.....	22
II - Modélisation.....	30
1) Modèles cinétiques de la littérature	30
2) Voies de formation des premiers cycles aromatiques	33
3) Voies de formation des HAP	36
III - Bilan.....	41
CHAPITRE II – INSTALLATION EXPERIMENTALE	43
I - Description du banc d’essais HAPPY-END.....	45
1) Gaz	47
2) Régulateurs de débit.....	47
3) Raccords.....	48
4) Système réactionnel	48
5) Récupération des produits de la pyrolyse	53
6) Régulation de la pression et de la température	54
7) Automate.....	56
8) Sécurité	56

II - Protocole expérimental.....	57
1) Chromatographie en phase gazeuse des produits légers	58
2) Récupération des HAP sur le filtre et la résine	58
3) Récupération des produits dans le piège cryogénique	59
III - Dispositifs analytiques	60
1) Analyse en ligne des produits légers.....	60
2) Analyse en différé des produits lourds.....	67
IV - Mise au point et limites du banc d'essais HAPPY-END.....	75
1) Gestion de la pression	75
2) Débits	77
3) Température dans les canalisations.....	78
4) Encrassement	78
5) Prélèvements	80
6) Analyses	84
7) Reproductibilité.....	86
8) Bilan sur les conditions opératoires étudiées et sur les résultats exploités	89
CHAPITRE III – MODELISATION CINETIQUE.....	91
I - Description générale du modèle	93
1) Eléments atomiques	93
2) Espèces impliquées dans le mécanisme	93
3) Paramètres thermodynamiques	94
4) Mécanisme réactionnel	99
II - Construction du modèle	103
1) Réactions des espèces légères linéaires	105
2) Formation des premiers cycles.....	109
3) Formation des HAP.....	113
4) Bilan sur la mise au point du modèle.....	118
III - Outils de simulation	119

CHAPITRE IV – RESULTATS ET DISCUSSION	123
I - Résultats expérimentaux.....	125
1) Calcul de la conversion du réactif.....	127
2) Considérations générales	130
3) Influence du temps de passage.....	134
4) Influence du type de réacteur.....	141
5) Influence de la dilution	142
II - Validation du modèle	144
1) Pyrolyse de l'acétylène (ce travail).....	144
2) Autres pyrolyses (littérature)	151
III - Analyses de flux.....	155
1) Consommation du réactif.....	155
2) Production des premiers cycles.....	158
3) Production des HAP.....	163
IV - Perspectives de prévention	174
1) Influence du réactif	174
2) Influence de la pression.....	177
3) Influence de la présence de fer.....	179
 CONCLUSION ET PERSPECTIVES	 183
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 189
 ANNEXE A – Etalonnage des dispositifs d'analyse	 205
ANNEXE B – Modélisation cinétique	213
ANNEXE C – Résultats expérimentaux comparés aux simulations.....	265
ANNEXE D – Validation du modèle par des données expérimentales de la littérature	279

INTRODUCTION ET CONTEXTE

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des composés chimiques qui posent des problèmes environnementaux et de santé au travail dans de nombreux domaines industriels. Cette thèse vise à augmenter les connaissances sur ces molécules et leur formation, notamment dans les procédés de cémentation gazeuse à basse pression. Dans la suite, le principe de fonctionnement de ces procédés est brièvement expliqué. Il est suivi par une présentation des HAP et de leur toxicité. Enfin, les objectifs ainsi que le plan de la thèse sont détaillés.

❖ *Cémentation gazeuse et cémentation gazeuse à basse pression*

La cémentation est un traitement thermochimique de surface qui consiste à enrichir en carbone la surface de pièces en acier. Un durcissement superficiel des pièces est obtenu après refroidissement par trempe. Ce procédé trouve des applications dans de nombreux secteurs industriels tels que l'automobile, l'aéronautique, le machinisme agricole ou les équipements industriels. La cémentation s'effectue à des températures généralement comprises entre 900 et 1050°C (1173 et 1323 K) [1]. A ces températures, l'austénite est la structure cristalline stable de l'acier dès lors que la concentration en carbone dans l'acier ne dépasse pas 1,2% (Figure 1). Cette structure présente une solubilité importante pour le carbone. Ainsi, la concentration surfacique en carbone peut être augmentée de 0,2% à plus de 1% en fonction de la température. L'ajout de carbone suivi d'un refroidissement rapide permet la formation en surface de martensite [2] qui a une bonne tenue et une bonne résistance à la fatigue, tandis que le cœur de l'acier reste ductile, évitant ainsi de rendre la pièce cassante. La cémentation permet d'obtenir un durcissement sur une profondeur de 0,1 à 6 mm [3]. La dureté dépend des conditions de refroidissement et des éléments d'alliages présents dans l'acier [4]. Le carbone transféré peut provenir d'une phase solide, liquide ou gazeuse. Cependant, depuis plusieurs dizaines d'années, seules les phases gazeuses sont utilisées.

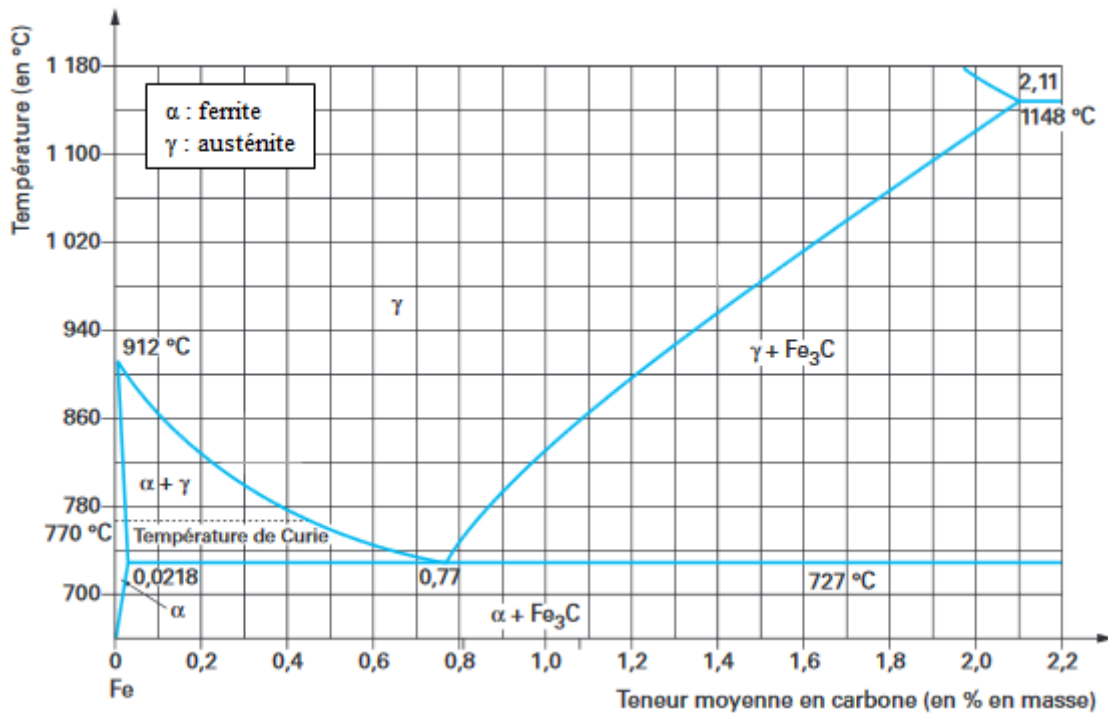


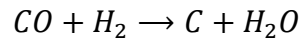
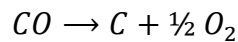
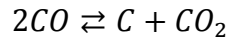
Figure 1 : Diagramme d'équilibre fer-carbone [5]

Les trois étapes de la cémentation sont :

- la production des espèces génératrices de carbone (réactions homogènes en phase gazeuse) ;
- l'adsorption du carbone à la surface de la pièce (réactions hétérogènes gaz-solide) ;
- la diffusion du carbone dans l'acier.

Le passage de la première à la deuxième étape nécessite le transport en phase gazeuse des espèces carbonées vers la surface de l'acier. La résistance de transfert limitant ce transport dépend du comportement hydrodynamique du réacteur, donc, entre autres, de la géométrie du réacteur, de la charge et du débit volumique de gaz en entrée. Si ce comportement hydrodynamique se rapproche de celui d'un réacteur parfaitement agité, cela permet une homogénéisation du transfert du carbone à la surface des pièces. La troisième étape est la plus lente. La quantité de carbone disponible dans la phase gazeuse doit être suffisante à tout instant afin de maximiser la diffusion du carbone en phase solide. Cela est lié au débit d'hydrocarbure entrant dans le réacteur mais surtout au temps de passage [6].

Le premier procédé de cémentation gazeuse a été la cémentation à pression atmosphérique, ou cémentation atmosphérique. Dans ce procédé, toujours utilisé dans l'industrie, le carbone provient de réactions impliquant le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H₂) :



Les quantités relatives de ces deux réactifs dépendent du mode d'élaboration de l'atmosphère [4]. Le contrôle de l'équilibre de la première réaction, l'équilibre de Boudouard, permet le contrôle de l'apport de carbone. Un léger excès de CO est ajouté afin de déplacer cet équilibre vers la production de carbone. La constante d'équilibre K_p de cette réaction s'écrit alors :

$$K_p = \frac{a_c \cdot p_{CO_2}}{p_{CO}^2}$$

où p_{CO_2} et p_{CO} représentent les pressions partielles de CO_2 et de CO, respectivement, et où a_c représente l'activité du carbone, souhaitée inférieure à 1. Une relation permet de relier cette activité à la température ainsi qu'au potentiel carbone de l'atmosphère de cémentation. Il s'agit de la teneur en carbone de l'acier lorsqu'il est en équilibre thermodynamique avec l'atmosphère considérée dans les conditions de traitement [6]. Un avantage de la cémentation atmosphérique réside dans la possibilité de contrôler le procédé par le contrôle de ce potentiel carbone. Ce type de cémentation présente néanmoins certains inconvénients. D'une part, l'adsorption de l'oxygène sur l'acier ou la formation d'une couche d'oxyde, voire l'oxydation des gaz, augmente la résistance de transfert du carbone de la phase gazeuse à la surface solide. D'autre part, du dioxyde de carbone (CO_2) est formé et rejeté dans l'environnement.

Dans les années 1970, des procédés de cémentation alternatifs sont apparus afin de pallier ces inconvénients [7, 8]. Le carbone est obtenu par pyrolyse d'un hydrocarbure gazeux, c'est-à-dire par dissociation de cet hydrocarbure sous l'effet de la température en l'absence d'oxygène. Deux techniques peuvent être mises en œuvre [6] : soit l'hydrocarbure est dilué dans un gaz inerte et la pression totale dans le réacteur correspond à la pression atmosphérique, soit l'hydrocarbure est utilisé pur mais la pression dans le réacteur est faible (jusqu'à quelques dizaines de millibars). Dans ce dernier cas, le procédé porte le nom de cémentation gazeuse à basse pression ou cémentation sous vide.

Dans le procédé de cémentation gazeuse à basse pression, les pièces sont chargées dans le four puis chauffées jusqu'à la température de cémentation sous une atmosphère d'azote qui passe d'une pression initiale de 2 bar à la pression de cémentation, soit sous vide. L'hydrocarbure commence à circuler lorsque la température et la pression de consigne sont atteintes. Ce procédé comporte généralement deux phases qui peuvent être répétées plusieurs fois : une phase d'enrichissement durant laquelle la surface de l'acier se sature en carbone et

une phase de diffusion permettant l'augmentation de la teneur superficielle en carbone, phase durant laquelle un gaz inerte circule à la place de l'hydrocarbure dans le four de cémentation. La vitesse de pénétration du carbone dans l'acier est de 0,1 à 0,4 mm.h⁻¹ [2]. La pression de travail dépend de l'hydrocarbure utilisé mais également de la géométrie des pièces à traiter et du profil carbone souhaité (teneur en carbone en fonction de la distance à la surface de la pièce).

Le gaz le plus utilisé pour la cémentation gazeuse à basse pression est le propane. Cet hydrocarbure peut produire jusqu'à 60% d'espèces cémentantes, c'est-à-dire d'espèces qui contribuent à l'enrichissement en carbone de la pièce. Cependant, la production de carbone à partir du propane se fait via la décomposition de ce gaz et le passage par des hydrocarbures à deux atomes de carbone. C'est pourquoi des industriels utilisent directement de l'éthylène ou de l'acétylène [9].

Le procédé de cémentation gazeuse à basse pression permet, à la différence du procédé atmosphérique, d'éviter l'oxydation en surface. Il paraît également plus respectueux de l'environnement que le procédé classique de cémentation car il produit moins de dioxyde de carbone. Il présente néanmoins certains inconvénients. Le premier est l'impossibilité de calculer le potentiel carbone de l'atmosphère de cémentation afin de contrôler le procédé, comme c'est le cas pour la cémentation atmosphérique. La gestion des cycles d'enrichissement et de diffusion se fait donc à l'aide de corrélations qui sont propres aux constructeurs couplées aux conditions de température, de pression et de débit d'hydrocarbure. Le deuxième inconvénient est la présence de suies et de leurs précurseurs, les HAP, qui proviennent des réactions de pyrolyse de l'hydrocarbure en phase gazeuse.

❖ *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques*

Les HAP sont des hydrocarbures (composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène) constitués d'au moins deux cycles aromatiques condensés. Ce sont des composés toxiques pouvant présenter divers effets néfastes pour la santé : effets systémiques, reprotoxiques, génotoxiques et cancérigènes lorsqu'ils entrent dans l'organisme par voie pulmonaire, orale ou cutanée. Plus de 130 HAP sont aujourd'hui identifiés [10]. Néanmoins, une liste restreinte contenant les HAP les plus étudiés et dont la toxicité est la plus importante est généralement considérée. Il s'agit de 16 HAP contenant de deux à six cycles aromatiques et considérés comme des polluants prioritaires par l'Agence de Protection de l'Environnement aux Etats-Unis (US EPA) : le naphthalène, l'acénaphtylène, l'acénaphthène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo[*a*]anthracène (B[*a*]A), le chrysène, le benzo[*b*]fluoranthène (B[*b*]F), le benzo[*k*]fluoranthène (B[*k*]F), le benzo[*a*]pyrène (B[*a*]P), l'indéno[1,2,3-*cd*]pyrène (I[1,2,3-*cd*]P), le dibenzo[*a,h*]anthracène (DB[*a,h*]A) et le benzo[*ghi*]pérylène (B[*ghi*]P) [11]. La structure de ces HAP est représentée dans le tableau 1. Parmi eux, le B[*a*]A, le chrysène, le B[*b*]F, le B[*k*]F, le B[*a*]P, l'I[1,2,3-*cd*]P et le DB[*a,h*]A ont des effets cancérigènes avérés sur les animaux, selon le Département de la Santé et des Services Sociaux des États-Unis (DHHS) [12]. D'après le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), le B[*a*]P est cancérigène pour l'Homme (groupe 1), le DB[*a,h*]A est probablement cancérigène pour l'Homme (groupe 2A), le naphthalène, le B[*a*]A, le chrysène, le B[*b*]F, le B[*k*]F et l'I[1,2,3-*cd*]P sont possiblement cancérigènes pour l'Homme (groupe 2B) et les HAP restants, à l'exception de l'acénaphtylène qui ne figure pas sur la liste des agents catégorisés par le CIRC, ne sont pas classifiables quant à leur cancérogénicité pour l'Homme (groupe 3) [13]. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande de considérer particulièrement six HAP : le fluoranthène, le B[*b*]F, le B[*k*]F, le B[*a*]P, l'I[1,2,3-*cd*]P et le B[*ghi*]P [10].

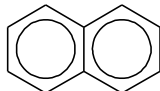

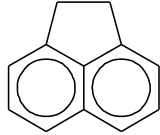
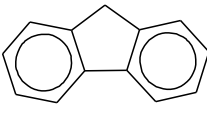
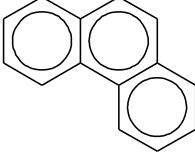
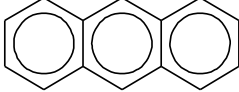
Parmi les 16 HAP de la liste de l'EPA, le B[*a*]P est celui dont les effets toxiques sont les mieux connus et le seul cancérigène avéré pour l'Homme. Il sert donc de référence pour évaluer le caractère cancérigène des autres HAP à travers le Facteur Equivalent de Toxicité (FET), dont la valeur est toujours prise égale à 1 pour le B[*a*]P. Différentes valeurs de FET ont été proposées pour les différents HAP. La liste la plus utilisée est celle de Nisbet et Lagoy [14]. Néanmoins, l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) préconise l'utilisation de cette liste avec une valeur du FET de 1 pour le DB[*a,h*]A au lieu de 5 [15]. Les valeurs pour les 16 HAP de l'EPA, comprises alors entre 0,001 et 1, sont reportées

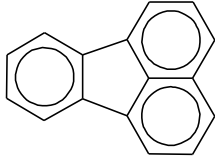
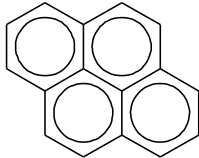
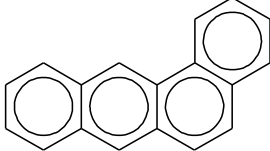
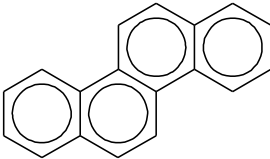
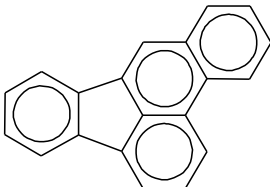
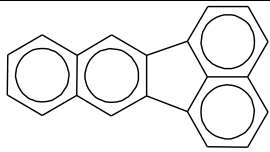
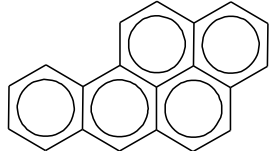
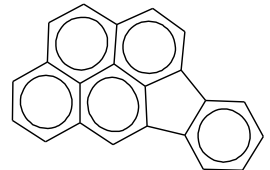
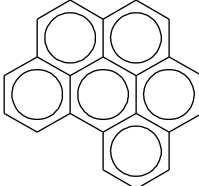
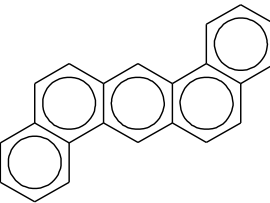
dans le tableau 1. A partir des valeurs du FET et en considérant que la toxicité des HAP est additive, il est possible de déterminer la toxicité que présenterait l'inhalation d'un mélange de HAP grâce à la somme équivalente de cancérogénicité (KE) [16]. Pour un mélange de n HAP, cette somme se calcule grâce à la relation suivante :

$$KE = \sum_{i=1}^n FET_i \cdot [i]$$

où FET_i représente le FET du HAP i et $[i]$ sa concentration dans le mélange. A titre indicatif, dans les études sur l'évaluation des HAP dans l'air intérieur, la « dose pratiquement sûre » et le « risque accepté » selon la définition de l'EPA correspondent respectivement à des sommes équivalentes de cancérogénicité de 0,02 et de 2. Dans le cadre de l'exposition des salariés, le B[a]P fait l'objet d'une recommandation de la Caisse Nationale de l'Assurance Maladie des Travailleurs Salariés (CNAMTS) qui préconise une valeur limite atmosphérique de 150 ng.m^{-3} sur la durée d'un poste (8 h) [17].

Tableau 1 : Nom, formule chimique, structure et FET selon l'INERIS [15] des 16 HAP de l'EPA [11]

Nom usuel (Abréviation)	Formule brute	Structure	FET
Naphtalène	$C_{10}H_8$		0,001
Acénaphtylène	$C_{12}H_8$		0,001
Acénaphène	$C_{12}H_{10}$		0,001
Fluorène	$C_{13}H_{10}$		0,001
Phénanthrène	$C_{14}H_{10}$		0,001
Anthracène	$C_{14}H_{10}$		0,01

Fluoranthène	$C_{16}H_{10}$		0,001
Pyrène	$C_{16}H_{10}$		0,001
Benzo[<i>a</i>]anthracène (B[<i>a</i>]A)	$C_{18}H_{12}$		0,1
Chrysène	$C_{18}H_{12}$		0,01
Benzo[<i>b</i>]fluoranthène (B[<i>b</i>]F)	$C_{20}H_{12}$		0,1
Benzo[<i>k</i>]fluoranthène (B[<i>k</i>]F)	$C_{20}H_{12}$		0,1
Benzo[<i>a</i>]pyrène (B[<i>a</i>]P)	$C_{20}H_{12}$		1
Indéno[1,2,3- <i>cd</i>]pyrène (I[1,2,3- <i>cd</i>]P)	$C_{22}H_{12}$		0,1
Benzo[<i>ghi</i>]pérylène (B[<i>ghi</i>]P)	$C_{22}H_{12}$		0,01
Dibenzo[<i>a,h</i>]anthracène (DB[<i>a,h</i>]A)	$C_{22}H_{14}$		1

Les HAP sont des précurseurs des suies. Leur formation ainsi que celle des suies lors de la combustion d'hydrocarbures peut être schématisée par le diagramme présenté sur la figure 2 [18]. Lors de l'oxydation d'un hydrocarbure, des radicaux et des petites molécules (notamment de l'acétylène) sont formés. Les molécules et radicaux insaturés conduisent à la formation de cycles aromatiques puis à la croissance de ces cycles qui génère des HAP. Les HAP se condensent pour former les particules primaires de suies : c'est la phase de nucléation. Ces particules de suies grossissent ensuite par réactions avec les molécules de la phase gazeuse (croissance de surface). Après avoir atteint une certaine taille, elles réagissent entre elles par coalescence et coagulation, formant ainsi des agrégats. Ce schéma peut s'appliquer également à la pyrolyse des hydrocarbures, avec pour seule différence l'absence de réactions d'oxydation.

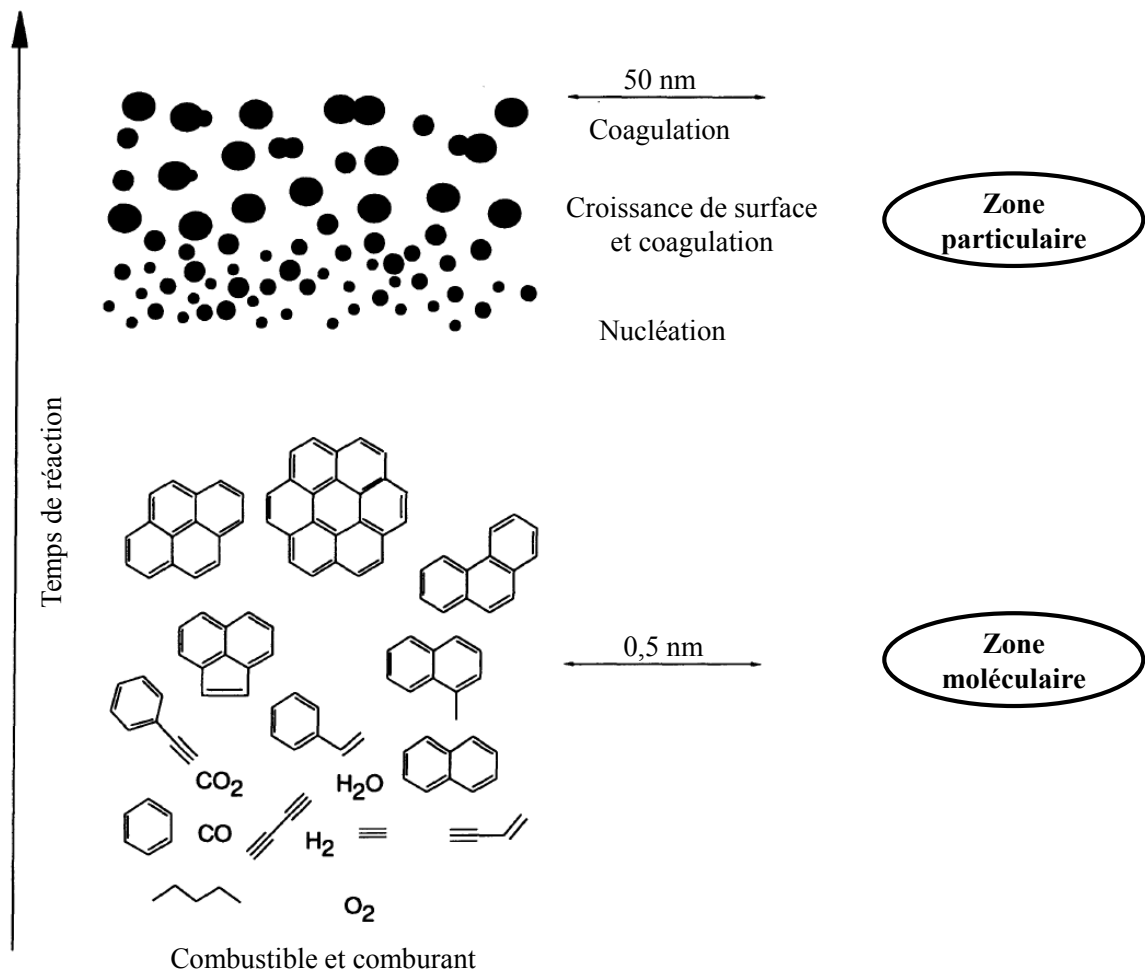


Figure 2 : Diagramme de formation des HAP et des suies [18]

❖ *Objectifs de la thèse*

Dans les installations de cémentation gazeuse à basse pression, les salariés sont exposés aux HAP lors des opérations de maintenance et de nettoyage. En effet, à la sortie des fours en fonctionnement, la température chute brusquement et les HAP formés par la pyrolyse se condensent. Ils se trouvent également adsorbés sur les particules de suies. L'exposition a lieu par inhalation des particules et par voie cutanée [17]. Afin de limiter le risque chimique, l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) souhaite étudier une solution de protection collective en réduisant à *la source* la quantité de HAP générée. Pour cela, il est indispensable de mieux comprendre les phénomènes qui influencent la formation de ces produits. C'est pourquoi une étude de modélisation portant sur les mécanismes réactionnels de formation et de croissance des HAP à partir de petites molécules a été menée. Le but est de pouvoir, par la suite, utiliser le modèle pour contribuer à améliorer les *recettes* industrielles mises en œuvre dans les procédés de cémentation gazeuse à basse pression. Cette étude a été couplée à une étude expérimentale de laboratoire portant sur l'influence de différents paramètres sur la formation des HAP lors de la pyrolyse de l'acétylène dans les conditions opératoires des procédés de cémentation gazeuse à basse pression. Le choix du réactif s'est porté sur l'acétylène car, d'une part, il est beaucoup utilisé comme source de carbone en cémentation et, d'autre part, il joue un rôle important dans le mécanisme de croissance des HAP. De plus, le propane passe par des C_2 pour donner du carbone et la pyrolyse de l'éthylène conduit très rapidement à la formation d'acétylène. Or, ces deux hydrocarbures sont également très utilisés en cémentation. Aussi bien expérimentalement que pour le modèle, l'accent a été mis sur les 16 HAP qui constituent la liste de l'EPA et sont connus pour leur toxicité. En effet, si de nombreuses données expérimentales sont disponibles dans la littérature sur la pyrolyse de l'acétylène, très peu prennent en compte la formation des HAP et aucune ne quantifie les 16 HAP de l'EPA à basse pression. La formation des suies n'a pas été étudiée.

Ce manuscrit se décline en quatre chapitres. Le premier est consacré à une étude bibliographique portant sur la pyrolyse d'hydrocarbures expérimentale et en modélisation, ainsi que sur les voies de formation et de croissance des HAP. Le deuxième chapitre décrit le banc d'essais développé pour les expériences au cours de cette thèse ainsi que les méthodes expérimentales mises en œuvre. Le troisième chapitre détaille la structure et le développement du modèle cinétique. Enfin, le dernier chapitre est consacré aux résultats, obtenus aussi bien expérimentalement que par simulation, ainsi qu'à la validation du modèle.

CHAPITRE I

-

ETAT DE L'ART

De nombreuses études expérimentales, théoriques et de modélisation ont été réalisées sur la pyrolyse et la combustion des hydrocarbures. Ce chapitre a pour but de donner un aperçu (non exhaustif) de ces différentes études et des principaux résultats qu’elles ont apportés. L’accent est mis sur les études portant sur la pyrolyse de l’acétylène, molécule très utilisée en cémentation gazeuse à basse pression, et sur la formation des HAP.

I - Etudes expérimentales

Dans un premier temps, les différentes études expérimentales réalisées sur la pyrolyse de l’acétylène sont répertoriées. Dans un deuxième temps, les études plus directement liées au sujet de cette thèse, centrées sur la formation des HAP ou réalisées en conditions proches des procédés de cémentation gazeuse à basse pression, sont présentées plus en détail.

1) La pyrolyse de l’acétylène au fil du temps

La pyrolyse de l’acétylène suscite beaucoup d’intérêt depuis le début du siècle dernier en raison des nombreuses applications industrielles de cet hydrocarbure, notamment pour les procédés de traitement thermique. De plus, l’acétylène est un intermédiaire important lors de la pyrolyse et de la combustion des hydrocarbures et il s’agit d’un précurseur majeur des HAP et des suies. Sa triple liaison et sa compacité moléculaire le rendent très stable [19].

De l’acétylène est pyrolysé pour la première fois en 1866 par Berthelot qui travaille sur les réactions des composés carbonés [20]. Il théorise les réactions de polymérisation, d’hydrogénation et d’addition bimoléculaire des hydrocarbures ainsi que leur réaction inverse. Il met en avant la formation de benzène comme produit de la pyrolyse de l’acétylène.

En 1929, Pease pyrolyse de l’acétylène en continu, dans un réacteur à écoulement [21]. Il montre que la vitesse du processus est déterminée par la réaction primaire impliquant deux molécules d’acétylène. En 1935, Taylor et Van Hook reproduisent en réacteur statique (*batch*) les expériences de Pease et déterminent la cinétique des réactions de pyrolyse [22].

Par la suite, de nombreux travaux de pyrolyse d’acétylène sont effectués. Trois types de réacteurs sont généralement utilisés [23, 24] :

- les réacteurs statiques, surtout employés pour les basses températures, soit en dessous de 800 K ;

- les réacteurs à écoulement (en continu), surtout employés pour les températures intermédiaires, soit entre 800 et 1500 K ;

- les tubes à ondes de choc, dans lesquels le passage d’une onde de choc provoque l’élévation instantanée de la température et de la pression dans le gaz [25], surtout employés pour les hautes températures, soit au-dessus de 1600 K.

Ces travaux visent généralement à déterminer les produits formés ainsi que les mécanismes en œuvre lors des premières étapes de la pyrolyse de l’acétylène. Deux voies sont privilégiées : un mécanisme moléculaire de polymérisation et un mécanisme radicalaire. La prédominance de l’une ou l’autre de ces voies dépend des conditions expérimentales.

Les études réalisées en réacteur statique ainsi que les conclusions auxquelles elles ont conduit sont détaillées ci-dessous.

- En 1957, Silcocks pyrolyse de l’acétylène dans des tubes en Pyrex avec et sans garnissage à des températures comprises entre 625 et 745 K [26]. Il étudie les réactions homogènes ainsi que les réactions de surface. Il montre que les réactions homogènes sont d’ordre 2 par rapport à l’acétylène et qu’elles comprennent presque uniquement des réactions de polymérisation menant notamment à la formation de vinylacétylène (C_4H_4). Quant aux réactions de surface, elles sont d’ordre 1 par rapport à la concentration d’acétylène dans la phase gazeuse.

- La même année, Minkoff et al. réalisent des expériences similaires à des températures allant jusqu’à 823 K [27]. Les auteurs mesurent une énergie d’activation pour les réactions homogènes de second ordre de $46,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Ils proposent une voie réactionnelle qui consiste en la rupture de la triple liaison de l’acétylène suivie de réactions de polymérisation. Avec le même réacteur en Pyrex fonctionnant en statique, une étude cinétique est réalisée en pyrolyse homogène [28] et en pyrolyse hétérogène en ajoutant entre autres des surfaces métalliques dans le réacteur [29]. Les résultats montrent que la vitesse de décomposition de l’acétylène varie en fonction de la nature de la surface en contact avec le gaz. Cela met en évidence l’importance des processus hétérogènes dans le mécanisme réactionnel.

- En 1960, Badger et al. étudient la formation des HAP lors de la pyrolyse de l’acétylène à 803 K et à 973 K dans un tube en silice [30]. Ils analysent les goudrons formés dans le réacteur et observent de nombreux HAP allant du naphthalène au benzo[*a*]pyrène (B[*a*]P). Ils mènent ces analyses suite aux études de Kennaway [31] sur le pouvoir cancérigène des goudrons produits par pyrolyse d’acétylène, goudrons qui donnent un spectre de fluorescence similaire à celui du B[*a*]P.

- Durán et al. effectuent des expériences à des températures comprises entre 770 et 980 K [32–34]. Leurs résultats les amènent à proposer un mécanisme moléculaire avec le vinylidène ($\text{CH}_2=\text{C}:$) comme intermédiaire.

En ce qui concerne les réacteurs à écoulement, catégorie à laquelle appartiennent les réacteurs utilisés au cours de cette thèse, les différents travaux réalisés sur la pyrolyse de l’acétylène sont présentés ci-dessous.

- Stehling et al. utilisent un tube cylindrique afin d’étudier la formation de carbone solide lors de la pyrolyse d’acétylène et de la comparer à celle qui a lieu lors de la combustion de cet hydrocarbure [35]. Ces auteurs travaillent à différentes températures comprises entre 873 et 1173 K et analysent les produits allant de l’hydrogène aux espèces aromatiques comportant dix atomes de carbone [36]. Plus tard, des membres de la même équipe étudient la pyrolyse de l’acétylène entre 773 et 1123 K afin de mettre en avant le rôle du vinylacétylène dans la formation du carbone [37]. Ils détectent, comme produits gazeux principaux, l’hydrogène, le méthane, l’éthylène et le benzène, ainsi que le vinylacétylène à des concentrations plus faibles. Le fait que cette espèce soit formée puis consommée au cours du temps montre qu’il s’agit probablement d’un intermédiaire dans la formation du benzène et du carbone solide. En revanche, ils n’observent pas de diacétylène (C_4H_2), ce qui tend à prouver que ce composé ne joue pas un rôle important aux températures étudiées. Cela va à l’encontre des résultats obtenus par Kinney et Slysh qui présentent le diacétylène comme un intermédiaire important pour la formation des suies [38]. Néanmoins, cette dernière étude n’est pas menée dans les mêmes conditions opératoires : il s’agit de pyrolyse de benzène à 1473 K. Afin d’approfondir ces résultats, une étude comparative entre la pyrolyse de l’acétylène, du vinylacétylène et du diacétylène est réalisée à des températures comprises entre 773 et 1073 K [39]. Elle confirme qu’à ces températures, le vinylacétylène est un produit réactif alors que le diacétylène n’est probablement pas un intermédiaire de la pyrolyse de l’acétylène.

- En 1964, deux études sont menées. La première se concentre expérimentalement sur des températures comprises entre 773 et 1173 K [40]. Les auteurs proposent qu’un même mécanisme est en œuvre entre 623 et 2773 K. La deuxième étude concerne des températures plus élevées, proches de 1500 K [41].

- En 2000, Krestinin et al. déterminent les températures seuils de formation de suies en pyrolysant de l’acétylène mais également du diacétylène et du benzène [42]. Pour un temps de passage dans le réacteur de 0,17 s, ils obtiennent une température de 1200 K pour l’acétylène,

de 800 K pour le diacétylène et de 1230 K pour le benzène. Le diacétylène a donc la capacité à former des suies la plus élevée.

- La même année, Dimitrijevic et al. étudient la pyrolyse de l'acétylène à de courts temps de passage (entre 3 et 50 ms) afin de mesurer la viscosité de cet hydrocarbure [43]. Ils utilisent des réacteurs tubulaires en quartz et travaillent à des températures comprises entre 914 et 1039 K et à des pressions (absolues) comprises entre 6 et 47 kPa. Les produits primaires trouvés, soit les produits formés directement à partir du réactif ou en passant uniquement par des intermédiaires radicalaires, sont le vinylacétylène et le benzène avec des ordres réactionnels respectifs de 2 et 3 par rapport à l'acétylène. Les auteurs étudient également l'influence de l'acétone et montrent qu'elle accélère la formation de ces deux produits. Ce composé présente un intérêt car l'acétylène est généralement disponible dissout dans de l'acétone. En 2001, des expériences similaires sont réalisées à des températures comprises entre 854 et 970 K et à des pressions comprises entre 3,6 et 17 kPa [44]. De nouveau, les seuls produits primaires observés sont le vinylacétylène et le benzène mais les résultats obtenus montrent que les réactions secondaires consomment le vinylacétylène et produisent le benzène. L'observation d'une période d'induction prouve que, dans ces conditions, la pyrolyse de l'acétylène est dominée par des processus impliquant des radicaux libres. Plus tard, en 2005, Xu et Pacey réalisent de nouvelles pyrolyses d'acétylène aux mêmes températures et à des pressions comprises entre 14 et 54 kPa [45]. Cette fois, 24 produits sont détectés dont 15 sont des produits primaires. Les auteurs se servent de ces résultats pour élaborer un mécanisme radicalaire.

- En 2014, Rokstad et al. utilisent un réacteur tubulaire en graphite pour étudier la pyrolyse de l'acétylène à des températures comprises entre 1123 et 1923 K et à une pression de 13 kPa [24]. Ils observent qu'en dessous de 1273 K, les produits principaux sont le vinylacétylène et le benzène. Quant au diacétylène, sa concentration augmente avec la température. A forte conversion, les produits principaux deviennent le carbone solide et l'hydrogène. La formation de carbone est liée à la concentration d'acétylène dans la phase gazeuse. Elle est inhibée par l'ajout d'hydrogène comme réactif mais la composition de la phase gazeuse en est alors modifiée.

- Trois autres études de pyrolyse d'acétylène en réacteur à écoulement s'intéressant à la formation des HAP, dont deux à basse pression, sont détaillées dans le paragraphe 2. Il s'agit des études de Sánchez et al. (§ 2.a), de Norinaga et al. (§ 2.b) et de Shukla et al. (§ 2.c).

Enfin, les tubes à ondes de choc permettent d’étudier les faibles temps de séjour (inférieurs à quelques millisecondes) et donc d’avoir accès aux étapes initiales des réactions de pyrolyse. Cependant, ils sont généralement utilisés pour travailler à des températures supérieures à celles auxquelles s’intéresse cette thèse. A partir des années 1950, de nombreux travaux de pyrolyse d’acétylène sont réalisés avec ce type de réacteur.

- En 1958, Hooker travaille en milieu dilué (2% et 5% d’acétylène dans de l’argon) à des températures comprises entre 1175 et 2000 K [46]. Il propose des énergies d’activation de 10, 13 et 16 kcal.mol⁻¹ pour les réactions de décomposition de l’acétylène d’ordres 1, 1,5 et 2, respectivement.

- En 1961, Aten et Greene pyrolysent de l’acétylène entre 1400 et 2500 K [47]. Les auteurs suggèrent que le même mécanisme est à l’œuvre entre 600 et 2500 K, ce qui rejoint les conclusions de Cullis et Franklin [40]. Cette étude suit celle de la pyrolyse de différents hydrocarbures qui met en avant l’importance du diacétylène lors de la pyrolyse de l’acétylène entre 1600 et 2500 K [48].

- La même année, Bradley et Kistiakowsky observent la formation d’un dimère qu’ils pensent être le vinylacétylène et de polymères plus lourds en travaillant à des températures comprises entre 1800 et 2700 K [49]. Plus tard, une autre étude apporte plus de détails sur la séquence de formation de ces polymères [50].

- En 1977, Ogura étudie la pyrolyse de l’acétylène entre 1000 et 1670 K [51]. Il montre qu’à des températures inférieures à 1500 K, le produit principal est le vinylacétylène et que la réaction de formation de ce composé est d’ordre 2 par rapport à l’acétylène. En revanche, à partir de 1500 K, le produit principal devient le diacétylène.

- En 1978, Cundall et al. étudient la pyrolyse de l’acétylène mais également celle de l’éthylène à des températures comprises entre 1500 et 2500 K et à des pressions comprises entre 100 et 200 kPa avec entre 0,7 et 2% molaire d’hydrocarbure dilué dans de l’argon [52]. Les auteurs confirment la formation de polyacétylènes et montrent qu’elle est inhibée par l’addition d’hydrogène avec le réactif. Ils trouvent des ordres de réactions pour la formation des polyacétylènes égaux à l’unité par rapport aux deux réactifs. Cette valeur diffère de celle trouvée par Ogura [51] mais les conditions opératoires ne sont pas les mêmes (températures plus élevées).

- En 1986, Colket réalise des expériences à des températures comprises entre 1100 et 2400 K [53]. Il analyse les hydrocarbures comportant jusqu’à dix atomes de carbone. Il met en avant la production importante de vinylacétylène, de benzène et de phénylacétylène.

- En 1996, Hidaka et al. pyrolysent de l’acétylène en présence et en absence d’hydrogène à des températures comprises entre 1100 et 2100 K et à des pressions comprises entre 111 et 263 kPa [54]. En dessous de 1500 K, le seul produit observé est le vinylacétylène. En revanche, entre 1500 et 2100 K, du vinylacétylène, du diacétylène, du triacétylène (C_6H_2) et du tétraacétylène (C_8H_2) sont observés. Ces résultats concordent avec ceux de Colket [53] et ceux de Wu et al. [23].

- En 1997, Kruse et Roth suivent la formation des radicaux comportant un, deux et trois atomes de carbone lors de la pyrolyse d’acétylène à des températures comprises entre 2580 et 4650 K et à une pression proche de 200 kPa [55]. Trois méthodes d’analyse différentes sont utilisées en fonction des radicaux à analyser. En testant différentes concentrations d’acétylène, les auteurs déterminent les constantes de vitesse de réactions impliquant ces radicaux. En 2000, Woiki et al. mesurent les concentrations ainsi que la taille des particules de suies issues de la pyrolyse de l’acétylène à trois températures différentes : 1840, 1900 et 2020 K et à une pression proche de 280 kPa [56].

- En 1998, Böhm et al. étudient la formation des HAP et des suies lors de la pyrolyse de l’acétylène et du benzène à des températures comprises entre 1600 et 2400 K et à une pression de 6000 kPa [57]. Ils montrent que la vitesse de croissance des suies est fortement corrélée avec la formation de HAP. Ils utilisent les résultats obtenus pour travailler sur les mécanismes de grossissement des HAP (cf. § II.3).

- En 2012, Eremin et al. étudient la croissance des particules de carbone lors de la pyrolyse de l’acétylène en présence et en absence d’hydrogène à des températures comprises entre 1600 et 2400 K et à des pressions comprises entre 550 et 850 kPa [58]. En 2015, une étude porte sur l’énergie générée par la pyrolyse de l’acétylène dans un tube à ondes de choc sous haute pression (entre 405 et 3040 kPa) et ses applications potentielles [59].

- En 2014, une nouvelle étude portant sur l’influence de l’hydrogène sur la pyrolyse de l’acétylène montre que la présence d’hydrogène réduit la consommation de l’acétylène ainsi que la formation de polyacétylènes et de HAP [60]. Elle concerne cette fois une gamme de température allant de 1760 à 2565 K et une gamme de pression allant de 75 à 123 kPa.

Quelques autres études réalisées avec des tubes à ondes de choc sont rassemblées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Etudes de pyrolyse d’acétylène dans des tubes à ondes de choc – T, P et [C₂H₂] représentent respectivement la température, la pression et la fraction d’acétylène en entrée du réacteur

Référence	Conditions opératoires	Objectif
[61]	T = 1150 à 1800 K P = 507 kPa [C ₂ H ₂] = 1,4 à 6,0%	Etude du mécanisme réactionnel
[62]	T = 4860 à 6920 K P = 0,9 à 2,9 kPa [C ₂ H ₂] = 1,0%	Etude du mécanisme réactionnel
[63]	T = 1700 à 3400 K P = 30 à 75 kPa [C ₂ H ₂] = 2,5 à 10%	Etude du mécanisme réactionnel
[64]	T = 1850 à 3000 K P = 150 à 400 kPa [C ₂ H ₂] = 5.10 ⁻⁴ à 0,04%	Etude du mécanisme réactionnel
[65]	T = 1800 à 2600 K P = 51 kPa [C ₂ H ₂] = 3,2%	Etude du mécanisme réactionnel
[66]	T = 1500 à 3100 K P = 30 à 700 kPa [C ₂ H ₂] = 1,09 à 20%	Etude de la formation des suies
[23]	T = 1900 à 2500 K P = 30 à 56 kPa [C ₂ H ₂] = 1,0 à 6,2%	Etude du mécanisme réactionnel
[67]	T = 2700 à 3500 K P = 41 à 166 kPa [C ₂ H ₂] = 0,5 à 3%	Etude du mécanisme réactionnel
[68]	T = 1700 à 2800 K P = 300 à 500 kPa [C ₂ H ₂] = 4,8%	Etude du mécanisme de formation des suies

Pour récapituler, il apparaît globalement qu’à basse température, le produit primaire principal de la pyrolyse de l’acétylène est le vinylacétylène alors qu’à haute température, il s’agit du diacétylène. Deux types de mécanismes sont avancés : un mécanisme moléculaire et un mécanisme radicalaire. Leur importance varie en fonction de la température. Le mécanisme radicalaire semble tout de même privilégié.

Par ailleurs, de nombreuses études de pyrolyse d’acétylène, souvent en présence d’un catalyseur, ont été réalisées afin de fabriquer des nanotubes ou des nanofibres de carbone et des fullerènes. Elles ne sont pas présentées ici car ces thématiques s’éloignent de la problématique de cette thèse.

Quelques études sont davantage détaillées dans le paragraphe suivant car elles portent sur des éléments particulièrement proches des préoccupations de cette thèse. Ces études se concentrent sur la formation des HAP en pyrolyse d’hydrocarbures dans des conditions opératoires voisines de celles des procédés de cémentation gazeuse à basse pression.

2) Quelques études sur la formation des HAP en pyrolyse

Quatre études sont présentées plus en détail. Trois d’entre elles concernent la pyrolyse de l’acétylène mais également d’autres hydrocarbures dans des réacteurs tubulaires. Sur ces trois-là, une a été réalisée à pression atmosphérique en milieu dilué et les deux autres ont été réalisées à basse pression. La quatrième étude présentée porte sur la pyrolyse du propane à basse pression dans un réacteur auto-agité par jets gazeux.

Les méthodes de prélèvement et d’analyse des HAP utilisées par ces équipes sont citées. Celles qui ont servi au cours de cette thèse sont détaillées plus loin (Chapitre II). Il existe d’autres méthodes analytiques pour la quantification des HAP mais elles ont été développées principalement pour les HAP présents dans les eaux et les sols et ne sont donc pas présentées ici. Un certain nombre d’entre elles sont regroupées dans un rapport de l’INERIS [10].

a. Université de Saragosse : 2005 – 2013

Les travaux réalisés à l’institut de recherche en ingénierie d’Aragón (I3A) de l’Université de Saragosse sont les seuls pendant lesquels les 16 HAP de l’EPA (cf. Introduction et contexte, Tableau 1) ont été quantifiés en sortie d’un réacteur de pyrolyse

d’hydrocarbures. Ils portent principalement sur la pyrolyse de l’acétylène, mais des comparaisons avec de la pyrolyse d’éthylène ont également été effectuées. Les auteurs travaillent à pression atmosphérique, en milieu dilué.

Le dispositif expérimental est constitué d’un réacteur tubulaire en quartz de 45 mm de diamètre et de 800 mm de long. Il comporte une zone isotherme de 60 mm de long. Cette longueur est variable afin de permettre des variations du temps de passage. En sortie du réacteur, les suies sont récupérées sur un filtre en fibres de quartz. Les HAP présents dans la phase gazeuse sont adsorbés dans un tube de 10 mm de diamètre extérieur et de 300 mm de long contenant de la résine XAD-2. Les HAP présents sur les parois du réacteur sont collectés par lavage au dichlorométhane. L’ensemble des HAP est extrait par la méthode Soxhlet [69] avant d’être analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (GC-MS). L’analyse des produits légers de la pyrolyse s’effectue en ligne par un chromatographe en phase gazeuse (GC) placé à la sortie du tube contenant la résine. Ce chromatographe comporte deux détecteurs : un détecteur par conductivité thermique (TCD) et un détecteur par ionisation de flamme (FID).

Tous les HAP sont analysés : les HAP gazeux et récupérés sur la résine XAD-2, les HAP adsorbés sur les suies et les HAP récupérés sur les parois du réacteur. Chacun des 16 HAP de l’EPA est quantifié séparément. En revanche, les résultats donnés pour les produits légers concernent la somme des espèces analysées en phase gazeuse, espèces allant de l’hydrogène aux C₈, qui ne sont pas séparées. Seuls le réactif (acétylène ou éthylène), l’hydrogène et le benzène sont présentés indépendamment dans certaines conditions.

Dans un premier temps, la formation et la réactivité des suies ont été étudiées, ainsi que l’influence de différents paramètres tels que la température, la concentration initiale en réactif, le temps de séjour et la présence d’oxygène et d’eau sur la formation de ces suies [70–72]. Les auteurs ont par ailleurs travaillé sur l’influence de la présence d’oxygène sur la formation des HAP [19]. Les conclusions obtenues sur ces sujets ne seront pas détaillées ici.

En ce qui concerne les HAP, les températures étudiées varient entre 873 et 1473 K. Le temps de passage τ (en s) est calculé à partir de la température T (en K) dans le réacteur par la relation : $\tau = 1706 / T$. Il varie donc entre 1,16 et 1,95 s, sauf au cours d’une étude visant à étudier son influence à température fixée. Pendant cette étude, les auteurs ont fait varier ce temps de passage entre 1,28 et 3,88 s en modifiant le débit et la longueur de la zone réactionnelle [73]. La pression de travail est la pression atmosphérique mais le réactif est dilué

dans de l’azote. Les fractions en acétylène en entrée du réacteur varient entre 1% et 3% molaire. Chaque expérience dure 1h30 afin de permettre la collecte d’une quantité suffisante de produits.

Les analyses montrent que les HAP formés se retrouvent principalement adsorbés sur les suies [74]. Parmi les 16 HAP de l’EPA, ceux trouvés majoritairement sont les plus légers, à savoir le naphthalène, l’acénaphthylène, le fluorène, le phénanthrène, l’anthracène, le fluoranthène et le pyrène. La seule exception est l’acénaphthène, très peu présent [73]. L’augmentation de la concentration d’acétylène en entrée du réacteur entraîne une augmentation de la concentration d’hydrogène, de benzène, de HAP et de suies [75].

La conversion de l’acétylène augmente avec la température. La production d’hydrogène augmente également mais la concentration de l’ensemble des espèces gazeuses légères diminue. La production de benzène atteint un maximum vers 1123 K et la production de suies augmente [75]. Concernant les HAP, une première étude qui considère uniquement les HAP adsorbés sur les suies montre que les fractions de naphthalène, d’acénaphthène, de fluorène, d’anthracène et de benzo[*a*]anthracène diminuent avec l’augmentation de la température tandis que celles des autres HAP atteignent un maximum vers 1173 K [76]. Cependant, une étude ultérieure sur l’ensemble des HAP formés (sur les suies, dans la phase gazeuse et sur les parois du réacteur) montre que la quantité totale de HAP atteint un maximum vers 1223 K [75]. La diminution de la quantité de HAP à partir d’une certaine température est expliquée par l’augmentation de la quantité de carbone impliquée dans la formation des suies.

L’étude de l’influence de la température permet également de mettre en avant l’importance des premiers cycles aromatiques dans le processus de formation des HAP. En effet, la concentration en benzène atteint son maximum à la température à laquelle les HAP et les suies commencent à être formés. La production des HAP est donc corrélée avec la consommation du benzène [75].

A basse température, l’effet du temps de passage sur la formation des HAP est faible. Il devient plus important quand la température est plus élevée. De manière générale, la quantité de HAP légers augmente avec le temps de passage tandis que celle des HAP plus lourds atteint un maximum [73].

La comparaison entre la pyrolyse de l’acétylène et de l’éthylène montre que la distribution des HAP est la même quel que soit le réactif. La quantité de HAP atteint également un maximum en fonction de la température lors de la pyrolyse de l’éthylène mais à une température plus élevée que lors de la pyrolyse de l’acétylène [74]. La pyrolyse de l’acétylène conduit à une formation de suies plus importante que la pyrolyse de l’éthylène mais la différence s’amenuise lorsque la température augmente [71]. Cela confirme le rôle de l’acétylène dans la formation des HAP, l’éthylène devant dans un premier temps réagir pour former de l’acétylène.

Enfin, l’étude de la toxicité par l’intermédiaire de la somme équivalente de cancérrogénicité (cf. Introduction et contexte) amène à la conclusion que la quantité totale de HAP dans un mélange n’est pas obligatoirement corrélée avec la toxicité du mélange [73, 76].

b. Université de Karlsruhe : 1998 – 2009

Des expériences ont été menées à l’institut de technologie chimique et de chimie des polymères de l’Université de Karlsruhe sur de la pyrolyse d’hydrocarbures dans des conditions de dépôt chimique à partir de la phase vapeur (CVD). Il s’agit d’un procédé apparenté à la cémentation gazeuse à basse pression qui consiste à obtenir un dépôt de carbone solide à la surface d’un substrat par craquage thermique [77].

Le dispositif expérimental est constitué d’un réacteur vertical de 440 mm de longueur totale. Un espace de dépôt est situé au centre de ce réacteur et constitue la zone isotherme. Il s’agit d’un tube en alumine de 40 mm de long et de 22 mm de diamètre. Deux tubes de 8 mm de diamètre sont connectés à cet espace, un en entrée et un en sortie. Les produits de la phase gazeuse sont analysés en ligne par un GC avec un TCD pour l’hydrogène et un FID pour les hydrocarbures comportant un à quatre atomes de carbone. Les produits plus lourds, à partir du benzène, sont condensés dans un piège cryogénique placé à la sortie du réacteur. Ils sont ensuite analysés par GC-FID.

Différents hydrocarbures ont été pyrolysés dont les principaux sont l’éthylène, l’acétylène et le propylène. Les températures étudiées pour ces trois hydrocarbures sont comprises entre 1073 et 1373 K et les pressions entre 2 et 15 kPa. Le temps de passage dans le réacteur varie entre 0,1 et 1,6 s.

Les produits principaux observés au cours de la pyrolyse de l’acétylène sont l’hydrogène, le méthane, l’éthylène, le vinylacétylène, le benzène et le naphthalène. Un ordre global de réaction de 2,7 a été trouvé par rapport au réactif. Cette valeur est supérieure aux autres valeurs disponibles dans la littérature, plus proches de 2 (cf. § 1). Les HAP identifiés comportent jusqu’à sept cycles aromatiques [78, 79].

Lors de la pyrolyse de l’éthylène, de l’acétylène et du propylène, la conversion du réactif augmente avec le temps de passage. Cette augmentation est plus marquée lorsque la pression est plus importante, en particulier dans le cas de la pyrolyse de l’acétylène. L’augmentation du temps de passage entraîne également une augmentation de la sélectivité de chaque produit, y compris pour les HAP. Seules quelques exceptions, pour lesquelles un maximum est observé, sont rapportées : le 1,3-butadiène pour l’éthylène ; le vinylacétylène pour l’acétylène ; le propyne, le 1,3-butadiène et le propadiène pour le propylène. La sélectivité du benzène et des HAP augmente avec la pression [78].

Concernant le dépôt de carbone, il est faible lorsque le réactif est l’éthylène ou le propylène. Il est plus important lorsqu’il s’agit de l’acétylène. Cela s’explique par l’inhibition des sites actifs à la paroi par les atomes d’hydrogène, plus nombreux dans les alcènes que dans les alcynes. Le rendement en carbone déposé augmente avec la pression et le temps de passage [78]. Ces deux paramètres opératoires ainsi que la température ont une influence sur le mécanisme en œuvre lors du dépôt de carbone [80].

Le dépôt du carbone ainsi que la formation des espèces légères de la phase gazeuse ont également été étudiés en détail au cours de la pyrolyse d’autres hydrocarbures : le butadiène [81], le benzène [82] et surtout le méthane [83–85]. L’installation a également servi à étudier la pyrolyse du propane, l’un des hydrocarbures utilisés en cémentation gazeuse, à des températures comprises entre 973 et 1283 K [86].

c. Université de Tokyo : 2007 – 2012

A l’Université de Tokyo, des expériences de pyrolyse d’acétylène et d’éthylène mais également d’aromatiques (benzène, toluène) ont été réalisées à basse pression afin d’étudier les voies réactionnelles de formation des HAP.

Le dispositif expérimental est constitué d’un réacteur tubulaire en quartz de 14 mm de diamètre et de 560 mm de long. Afin de permettre une analyse *in situ*, ce tube comporte au

centre un orifice de 0,15 mm de diamètre. L'analyse est réalisée par spectrométrie de masse à temps de vol (TOF-MS).

La pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène est étudiée à des températures comprises entre 1100 et 1500 K et pour un temps de passage dans le réacteur de 0,69 s. La pression est de 3,22 kPa pour l'acétylène et de 1,64 kPa pour l'éthylène. La teneur en réactif en entrée du réacteur est de 40% dans de l'hélium [87]. Les produits observés lors de la réaction de l'acétylène en fonction de la température rejoignent les résultats d'autres études présentées précédemment. A basse température (vers 1186 K), les principaux produits sont le vinylacétylène et le benzène. Lorsque la température augmente, le diacétylène apparaît puis devient majoritaire. A partir de 1347 K, des polymères de l'acétylène, le triacétylène et le tétraacétylène, sont visibles. Lors de la pyrolyse de l'éthylène, le produit majoritairement formé est le 1,3-butadiène jusqu'à 1277 K où une brusque augmentation de la production de vinylacétylène et de benzène est observée. Les spectres de masse montrent une plus grande variété de produits pour l'éthylène que pour l'acétylène. Des hypothèses sont formulées quant au rôle de différents radicaux et quant aux voies réactionnelles qu'ils impliquent. Plus la température augmente, plus des produits lourds sont formés. La croissance des produits aromatiques commence à une température de 1274 K pour l'acétylène et de 1134 K pour l'éthylène. Cela semble en contradiction avec les résultats de Sánchez et al. qui observent que l'acétylène forme un maximum de HAP à une température plus basse que l'éthylène.

Mis à part ces deux hydrocarbures légers, la pyrolyse du toluène est étudiée à des températures comprises entre 1136 et 1507 K, à des pressions comprises entre 1,10 et 2,01 kPa et pour un temps de passage de 0,56 s. Elle est comparée à la pyrolyse d'un mélange de toluène et d'acétylène [88] et à celle d'un mélange de toluène et de benzène [89]. Les concentrations sont de 40% de toluène quand cet aromatique est le seul réactif et de 20% de toluène et 20% de l'autre espèce lorsqu'il y a deux réactifs. Le gaz inerte est l'hélium. Lors de la pyrolyse du toluène, le nombre de produits formés ainsi que les fractions des produits lourds augmentent avec la pression. L'étude de l'influence de la température indique que la production la plus importante de HAP a lieu autour de 1373 K. L'analyse des spectres de masse permet de mettre en avant l'importance des réactions entre deux radicaux aromatiques et entre un radical et une molécule aromatiques dans le processus de croissance des HAP. De façon générale, les espèces radicalaires jouent un rôle plus important dans la formation des HAP lors de la pyrolyse d'aromatiques. Les auteurs arrivent également à la conclusion que la

formation des HAP lourds résulte nécessairement de la combinaison de plusieurs mécanismes réactionnels.

d. Université de Lorraine : 2004 – 2005

L’étude menée au département de chimie physique des réactions (DCPR-CNRS) à Nancy porte sur la pyrolyse du propane à basse pression dans des conditions d’infiltration chimique à partir de la phase vapeur (CVI) [90]. Il s’agit d’un procédé similaire à la CVD pour lequel le substrat plan est remplacé par un milieu fibreux [77].

Le dispositif expérimental est constitué d’un réacteur auto-agité par jets gazeux en quartz de 87 cm³ de volume. La zone chauffée est de 300 mm de long. Il est possible de déposer au centre du réacteur une préforme fibreuse d’une épaisseur inférieure à 10 mm afin d’étudier le dépôt de carbone. Les espèces légères sont analysées en ligne par deux GC : l’un avec un TCD et un FID pour les espèces allant de l’hydrogène aux C₂ ; l’autre uniquement avec un FID pour les espèces allant des C₂ aux C₄ [91]. Les espèces condensées sont récupérées en sortie du réacteur dans un piège en Pyrex placé dans un vase Dewar rempli d’azote liquide pendant une durée de 4 h. Elles sont identifiées par GC-MS et quantifiées par GC-FID. Les HAP jusqu’au quatrième cycle aromatique sont analysés [92].

Les températures étudiées varient entre 1173 et 1323 K, la pression est de 2,6 kPa et le temps de passage varie entre 0,5 et 4 s. La concentration du propane est de 13% dans l’azote. Des expériences ont été réalisées avec et sans préforme fibreuse.

Sans préforme, l’augmentation de la température entraîne une augmentation de la concentration en hydrogène, en acétylène et en diacétylène et une diminution de la concentration des autres produits légers. La concentration des espèces lourdes diminue avec la température pour les espèces pouvant conduire facilement à la formation de radicaux stabilisés par résonance telles que le cyclopentadiène ou le toluène. Elle augmente pour les espèces plus stables telles que le benzène, le naphthalène ou le pyrène. L’augmentation du temps de passage conduit à une diminution de la concentration de la plupart des produits légers à l’exception de l’hydrogène et de l’acétylène dont la concentration augmente, et du diacétylène dont la concentration évolue peu. La concentration des produits lourds stables n’évolue pas tandis que celle des produits moins stables diminue.

L’ajout de la préforme fibreuse ne modifie pas les évolutions des différentes espèces légères en fonction de la température et du temps de passage. Cependant, les quantités d’hydrocarbures diminuent, ce qui est cohérent avec leur conversion en pyrocarbone. A l’inverse, la quantité d’hydrogène est plus importante du fait de la déshydrogénation des molécules carbonées lors du dépôt de carbone. La durée d’infiltration n’influe pas sur la concentration des produits de la phase gazeuse.

La vitesse de dépôt du carbone sur la préforme fibreuse augmente avec une augmentation de la température et avec une diminution du temps de passage. L’influence de la surface disponible et de la durée d’infiltration sur ce dépôt est également étudiée [93], ainsi que l’influence de l’ajout d’un co-réactif (propadiène, butadiène, éthylène ou méthane).

II - Modélisation

Les études expérimentales ainsi que de nombreuses études théoriques de la littérature ont permis le développement de modèles cinétiques détaillés dont les principaux sont présentés ici. Ensuite, les principales voies réactionnelles de formation des premiers cycles aromatiques et de croissance des HAP proposées dans la littérature sont détaillées.

1) Modèles cinétiques de la littérature

Les nombreuses expériences réalisées sur la pyrolyse de l’acétylène ont permis l’analyse des voies réactionnelles en jeu et donné lieu assez tôt à la proposition de mécanismes. Il est possible de citer parmi les précurseurs celui de Back qui considère uniquement des espèces linéaires [94] ou celui de Fields et Meyerson qui prend en compte des voies de cyclisation et de croissance des HAP [95]. Cependant, c’est dans les années 1980 que les premiers modèles cinétiques détaillés, qui prennent en compte les vitesses de réactions, se développent.

Tanzawa et Gardiner proposent un mécanisme pour décrire la pyrolyse de l’acétylène entre 625 et 3400 K [96]. Ce mécanisme reproduit bien les données expérimentales de décomposition de l’acétylène mais ne décrit pas bien la formation du benzène et des espèces plus lourdes.

Par la suite, de nombreux modèles ont été proposés pour décrire les voies réactionnelles de la pyrolyse de l’acétylène [23, 54, 55, 67, 97, 98]. Cependant, les modèles présentés ici sont ceux qui tiennent compte de la formation des HAP, qu’ils aient été développés pour modéliser la pyrolyse de l’acétylène, ou la pyrolyse ou la combustion d’autres hydrocarbures.

En 1984, Frenklach et al. reprennent le modèle de Tanzawa et Gardiner afin de décrire la pyrolyse de l’acétylène en y ajoutant la formation des molécules et des radicaux plus lourds ainsi que la croissance des cycles aromatiques et la formation des suies [99]. Ces auteurs assimilent aux suies tous les HAP à partir du septième cycle aromatique. La validation du modèle est faite en s’appuyant sur des données expérimentales réalisées en tube à ondes de choc entre 1500 et 2100 K. Les auteurs montrent que la formation des HAP passe principalement par des réactions irréversibles et que l’étape limitante est la formation des premiers cycles aromatiques. Ce modèle est ensuite complété afin de prendre en compte

également la combustion de l’acétylène. Les mécanismes de croissance plane des HAP et de formation des particules sphériques sont développés [100]. Ces étapes sont amorcées par les espèces à quatre cycles aromatiques. Par la suite, un nouveau modèle plus complet est proposé, qui prend en compte notamment des voies supplémentaires pour la formation des premiers cycles et pour la croissance des HAP à partir de cycles aromatiques [101, 102]. Des validations sont réalisées à partir d’expériences de combustion d’acétylène, d’éthylène et d’éthane.

En 1996, Marinov et al. développent un modèle de combustion d’hydrocarbures qui décrit la formation des HAP jusqu’à cinq cycles aromatiques. Ce modèle est validé à partir de données expérimentales pour des flammes de méthane [103, 104], d’éthane [103], d’éthylène [105], de propane [106] et de butane [107]. Les voies réactionnelles de formation des premiers cycles aromatiques et des HAP sont discutées dans chaque cas, en particulier l’importance des réactions de combinaison de radicaux stabilisés par résonance et de radicaux cyclopentadiényles.

En 1998, D’Anna et Violi proposent un modèle qui prend en compte les HAP jusqu’à trois cycles aromatiques [108]. Ils l’améliorent et le valident à partir de données expérimentales de combustion d’éthylène et de benzène [109, 110].

En 1999, Böhm et Jander décrivent la croissance des HAP jusqu’à une masse d’environ 700 u dans un modèle qu’ils valident à partir d’expériences de pyrolyse d’acétylène et de benzène à haute température (entre 1509 et 2584 K) et haute pression (entre 5000 et 6400 kPa) [111]. A partir de 24 atomes de carbone, les espèces sont globalisées : une espèce représente un ensemble d’isomères ayant des caractéristiques et des réactions identiques.

La même année, Richter et al. proposent un modèle qui décrit la croissance des HAP jusqu’à sept cycles aromatiques ainsi que la formation de fullerènes dans les flammes de benzène à basse pression [112]. Ce modèle est ensuite étendu à la combustion d’acétylène et d’éthylène [113], puis la formation des suies est développée [114].

En 2004, Ziegler met au point un modèle qui décrit la pyrolyse du propane et la formation des HAP jusqu’à quatre cycles aromatiques à basse pression [90]. Afin de se rapprocher des conditions de CVI (cf. § I.2.d), le modèle prend également en compte les dépôts de pyrocarbone par une approche pseudo-homogène.

En complément de l’obtention des résultats expérimentaux détaillés précédemment (§ I.2.b), Norinaga et Deutschmann développent un modèle pour décrire la pyrolyse de l’acétylène, de l’éthylène et du propylène dans des conditions opératoires de CVD [115, 116]. Ce modèle résulte d’une compilation de différents mécanismes de la littérature. Il comporte le mécanisme détaillé de la formation des HAP jusqu’à sept cycles aromatiques. L’évolution en fonction du temps de passage des espèces majoritaires (fraction molaire supérieure à 10^{-2}) obtenues expérimentalement lors des différentes pyrolyses est bien décrite. Il en est de même pour certaines espèces minoritaires (fraction molaire comprise entre 10^{-5} et 10^{-2}), malgré quelques écarts. En revanche, le modèle sous-estime la formation des HAP. La différence observée entre les points expérimentaux et les résultats de modélisation est d’autant plus importante que le HAP a une masse molaire élevée. Un mécanisme réduit comportant sept espèces et neuf réactions est proposé afin de pouvoir coupler l’étude cinétique à une étude de mécanique des fluides [117]. Par la suite, le mécanisme détaillé est complété par des voies supplémentaires de formation des HAP [79]. Sa validation pour la pyrolyse du propane est également effectuée [86].

En 2009, Slavinskaya et Frank mettent au point un modèle pour décrire la formation des HAP dans les flammes de méthane et d’éthylène [118]. Ce modèle prend en compte les molécules et radicaux comportant jusqu’à cinq cycles aromatiques. Il est ensuite repris afin de décrire la quantité de suies formées [119] et étendu aux flammes d’éthane [120]. Les écarts observés au niveau de la validation entre la combustion du méthane et celle de l’éthane sont améliorés dans une nouvelle version qui prend également en compte de nouvelles voies de formation des HAP [121].

En 2012, El Bakali et al. proposent un modèle pour décrire la combustion du méthane à basse pression (entre 21,4 et 26,6 kPa) [122]. Ce modèle tient compte de la formation des HAP jusqu’au quatrième cycle aromatique. Il vise à décrire la croissance de ces HAP en condition de formation de suies. Il est ensuite étendu à la combustion du butane [123] ainsi qu’à la combustion du méthane à pression atmosphérique [124].

En 2013, Matsugi et Miyoshi complètent le modèle de Richter et al. [114] et l’utilisent pour étudier la pyrolyse du toluène à basse pression et la formation des HAP à trois cycles aromatiques [125]. Les données expérimentales obtenues à l’Université de Tokyo pour la pyrolyse du toluène, d’un mélange de toluène et de benzène et d’un mélange de toluène et d’acétylène (cf. § I.2.c) sont utilisées pour valider le modèle entre 1100 et 1500 K. Les

résultats expérimentaux à basse température sont bien reproduits mais la disparition des espèces lourdes à haute température n’est pas bien prise en compte.

En 2014, Saggese et al. utilisent de nombreuses données expérimentales de pyrolyse d’acétylène, de vinylacétylène et de diacétylène afin de valider un modèle de pyrolyse d’acétylène [126]. Ce modèle combine un mécanisme pour les réactions de la phase gazeuse avec un mécanisme de formation des suies. Le mécanisme en phase gazeuse comprend la croissance des HAP jusqu’aux C₂₀. Cette étude souligne l’importance de l’acétylène comme précurseur des HAP et des suies.

En 2015, Wang et al. publient un modèle de pyrolyse du propène [127] basé sur un modèle écrit pour la pyrolyse de l’éthane [128]. Ce modèle décrit uniquement la formation des HAP les plus légers (jusqu’à 12 atomes de carbone) et met l’accent sur la formation des premiers cycles aromatiques comme le benzène, le styrène et le naphthalène.

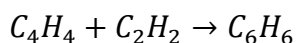
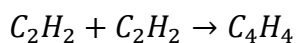
Un modèle de combustion d’hydrocarbures légers et aromatiques est développé à l’Université de Lorraine (LRGP-CNRS) [129, 130]. Il prend en compte les HAP comportant jusqu’à quatre cycles aromatiques. Ce mécanisme a servi de point de départ pour la mise en œuvre du modèle réalisé pendant cette thèse. Il est davantage détaillé par la suite (Chapitre III).

Par ailleurs, des modèles centrés sur la formation des suies existent, mais ils ne sont pas répertoriés ici. Généralement, ils comprennent également un mécanisme de réaction des hydrocarbures en phase gazeuse. Parmi eux, il est possible de citer les modèles de Krestinin [131], de D’Anna et al. [132, 133], de Chen et al. [134], de Saffaripour et al. [135] et d’Agafonov et al. [68].

2) Voies de formation des premiers cycles aromatiques

La formation du premier cycle aromatique, le benzène ou le radical phényle, est perçue par beaucoup comme l’étape limitante dans la séquence de réactions qui mène à des aromatiques plus lourds [136].

Dès 1866, Berthelot propose une voie de formation du benzène (C₆H₆) par polymérisation directe d’acétylène (C₂H₂) :



Par la suite, de nombreux mécanismes moléculaires sont suggérés mais les études expérimentales disponibles montrent que les voies radicalaires sont prédominantes [137].

La première étude qui s’appuie sur une comparaison avec des données expérimentales est proposée en 1984 par Cole et al. [138]. Les auteurs se réfèrent à des expériences de combustion de 1,3-butadiène. Ils avancent une voie de formation du benzène qui consiste en une réaction d’addition d’un radical 1,3-butadiényle sur une molécule d’acétylène suivie d’une cyclisation puis de l’élimination d’un atome d’hydrogène. Cette voie est présentée sur la figure 3.

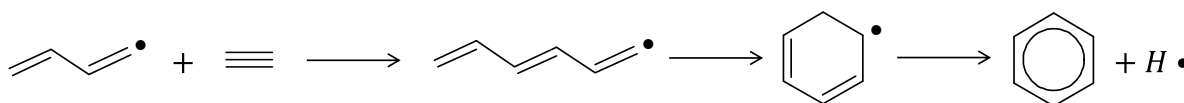
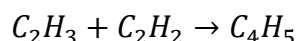


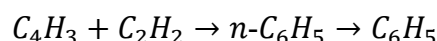
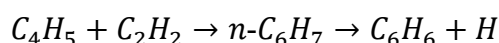
Figure 3 : Voie de formation du benzène à partir de l’addition d’un radical 1,3-butadiényle sur l’acétylène [138]

De façon similaire, cette étude propose des voies de formation d’autres espèces cycliques sans passage par le benzène, par addition du radical 1,3-butadiényle sur une molécule comportant une triple liaison : le propyne, le diacétylène et le vinylacétylène pour produire respectivement le toluène, le phénylacétylène et le styrène. Dans le cas où l’hydrocarbure de départ n’est pas le 1,3-butadiène, les auteurs estiment que le radical 1,3-butadiényle (C_4H_5) est formé principalement par la réaction d’addition du radical vinyle (C_2H_3) sur l’acétylène :



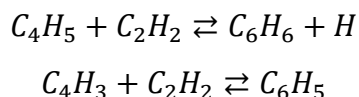
Par la suite, deux voies principales sont proposées pour la formation du benzène et du radical phényle (C_6H_5) : la voie $C_2 - C_4$ et la voie $C_3 - C_3$ [101, 139]. De nombreuses études sont réalisées pour déterminer laquelle de ces deux voies est prédominante mais les conclusions obtenues diffèrent en fonction des réactifs et des conditions étudiées [137].

La voie $C_2 - C_4$ consiste en l’addition de radicaux C_4H_5 ou C_4H_3 sur une molécule d’acétylène. Bien qu’elle ait déjà été évoquée précédemment [140], elle est présentée en 1987 par Frenklach et Warnatz sous la forme suivante [141] :

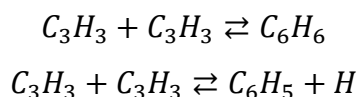


La première réaction reprend la séquence de Cole et al. (Figure 3) mais la cyclisation et la perte d’un atome d’hydrogène ont lieu simultanément. Colket montre qu’en pyrolyse d’acétylène, la première réaction est majoritaire en dessous de 1500 K tandis que la deuxième

(formation du radical phényle) est majoritaire à des températures plus élevées [53]. Par la suite, une voie directe est préférée par Westmoreland et al. qui avancent que les aromatiques sont formés directement à partir des réactifs, sans passer par des intermédiaires observables, selon les réactions suivantes [142] :

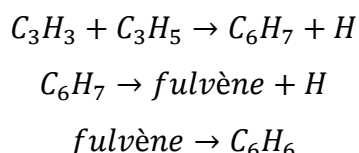


En 1992, Miller et Melius proposent la voie $C_3 - C_3$ car ils estiment que les radicaux linéaires C_4H_5 et C_4H_3 se décomposent trop rapidement en leurs isomères respectifs $i-C_4H_5$ et $i-C_4H_3$, plus stables [143]. Ils ne peuvent donc pas être les seuls responsables de la formation du benzène et des radicaux phényles. Cette voie consiste en la combinaison de deux radicaux propargyles (C_3H_3) :

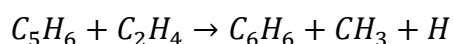


Le rôle des radicaux propargyles dans la formation des premiers cycles est suggéré pour la première fois en 1962 par Hurd et al. [144]. La combinaison de ces radicaux est évoquée par Wu et Kern en 1987 [145] et son rôle dans la formation du benzène est confirmé par Hidaka et al. en 1989 [146].

Une autre voie de formation du benzène à partir de C_3 consiste à passer par le fulvène, un isomère du benzène comportant un cycle à cinq atomes de carbone [103, 106]. Le fulvène s’isomérisse ensuite pour former le benzène [147] :

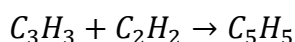


D’autres réactions de formation du benzène à partir de cycles à cinq atomes de carbone ont été proposées. En 1979, Dente et al. suggèrent pour la première fois que ces C_5 contribuent à former les premiers cycles aromatiques [148]. Ils proposent une réaction de formation du benzène à partir du cyclopentadiène (C_5H_6) et de l’éthylène (C_2H_4) :



ainsi que d’autres réactions du cyclopentadiène avec des C_2 ou des C_3 pour former le toluène et les xylènes. La contribution de cette voie pour former du benzène est démontrée en 1998 par Faravelli et al. dans une étude sur la pyrolyse et la combustion de l’éthylène [149]. La réaction de combinaison des radicaux cyclopentadiényles et méthyles pour donner du fulvène

et donc du benzène est également étudiée théoriquement [147, 150]. Cette voie combine les voies $C_2 - C_4$ et $C_3 - C_3$ car le radical cyclopentadiényle (C_5H_5) est présenté comme provenant de la réaction d’addition d’un radical propargyle sur une molécule d’acétylène :



La séquence de réaction menant au benzène est présentée sur la figure 4.

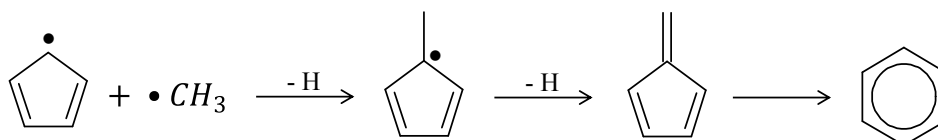
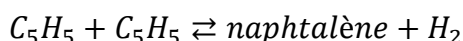


Figure 4 : Voie de formation du benzène à partir de la combinaison de radicaux cyclopentadiényles et méthyles [150]

Des aromatiques polycycliques peuvent être formés sans passer par un premier cycle aromatique. Cette constatation va à l’encontre de la théorie selon laquelle la formation du benzène est l’étape limitante de la formation des HAP [151]. Ainsi, de nombreuses études ont été menées sur la réaction de combinaison de deux radicaux cyclopentadiényles pour former le naphthalène. Cette voie est présentée par Dean en 1990 sous la forme [152] :



Elle est reprise plus tard mais, au lieu de donner une molécule de dihydrogène, la réaction produit deux atomes d’hydrogène en plus du naphthalène [103, 105] :



Cette réaction n’est cependant pas élémentaire et plusieurs études théoriques tentent de décrire les étapes intermédiaires qu’elle implique [153, 154].

3) Voies de formation des HAP

La formation et la croissance des HAP sont dues à différentes voies réactionnelles en compétition. Dès 1953, Porter propose l’acétylène comme un intermédiaire commun à la pyrolyse des hydrocarbures [155]. D’un côté, il subit une déshydrogénation et une condensation afin de produire du carbone solide et, d’un autre côté, c’est un précurseur important dans la formation des HAP.

Le mécanisme de croissance des HAP le plus connu est le mécanisme HACA. Il est présenté par Frenklach et al. en 1984 [99] bien que l’acronyme HACA (*Hydrogen Abstraction C_2H_2 Addition*) n’apparaisse qu’en 1991 [156]. Ce mécanisme consiste en la répétition d’une séquence comportant deux étapes : l’élimination d’un atome d’hydrogène du HAP initial par

une réaction de métathèse (généralement par un autre atome d’hydrogène) suivie de l’addition d’une ou de plusieurs molécules d’acétylène sur le site radicalaire formé. Le HAP comportant un cycle supplémentaire est finalement formé par une réaction de cyclisation. Deux schémas possibles existent pour l’addition de la deuxième molécule d’acétylène. Le premier, présenté par Frenklach et al., stipule que cette molécule vient s’ajouter sur le cycle aromatique existant à la suite de l’élimination d’un atome d’hydrogène [99, 102, 157]. Dans le deuxième schéma, présenté par Bittner et Howard, la deuxième molécule d’acétylène vient s’ajouter sur la première [140]. La figure 5 présente les différentes étapes de la formation du naphthalène à partir du benzène par le mécanisme HACA. Les deux additions possibles de la deuxième molécule d’acétylène sont représentées.

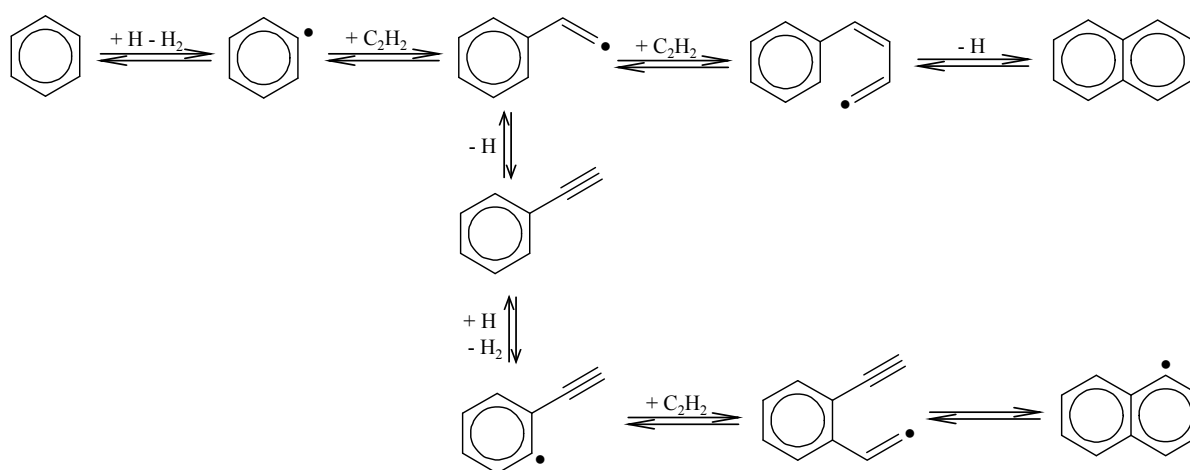


Figure 5 : Voies de formation du naphthalène à partir du benzène par le mécanisme HACA [99]

Des études théoriques ont été réalisées afin de comparer ces deux versions du mécanisme HACA mais elles n’ont pas réussi à déterminer laquelle était la plus favorable [158, 159]. En 2000, Bauschlicher et Ricca trouvent que les deux voies ont une faible barrière énergétique. Ils proposent alors un mécanisme similaire au mécanisme HACA mais qui fait intervenir des additions d’acétylène sur des HAP cationiques [158]. Ce nouveau mécanisme n’a pas de barrière énergétique et les auteurs estiment qu’il joue un rôle important dans la formation des HAP présents dans les nuages interstellaires. La pertinence du mécanisme HACA est unanimement reconnue bien qu’il apparaisse aujourd’hui qu’il ne peut pas être le seul mécanisme en œuvre dans la croissance des HAP [160]. Il reste néanmoins une voie principale en raison de sa faible barrière énergétique et de sa forte exothermicité [161].

En 1998, Frenklach et al. effectuent une étude théorique sur les mécanismes de croissance des HAP impliquant la migration d’un atome d’hydrogène [162]. Cela peut survenir dans quatre cas de figure :

- la formation d’un cycle à six atomes de carbone ;
- la formation d’un cycle à cinq atomes de carbone ;
- la conversion d’un cycle à cinq atomes de carbone en un cycle à six atomes de carbone ;
- la migration d’un cycle à cinq atomes de carbone le long de la bordure en zigzag d’un HAP.

Dans les trois premiers cas, la migration de l’atome d’hydrogène suit l’addition d’une molécule d’acétylène sur le site radicalaire d’un HAP. La figure 6 présente la séquence de réactions menant du phénanthrène au pyrène par formation d’un cycle à six atomes de carbone.

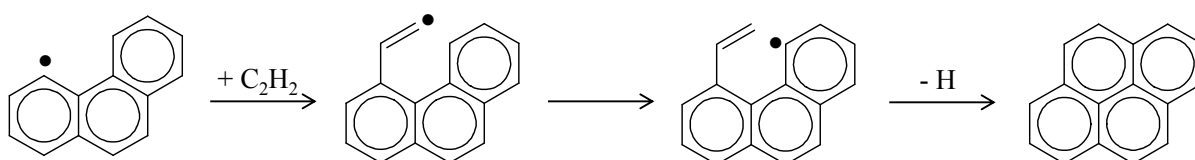


Figure 6 : Formation du pyrène à partir d’un radical phénanthrényle par une voie réactionnelle comportant une réaction de migration d’un atome d’hydrogène [162]

Une autre voie proposée dans la littérature pour la croissance des HAP est le mécanisme de Diels-Alder [163]. Ce mécanisme ne fait pas intervenir d’espèces radicalaires. Il consiste en la cyclo-addition d’une molécule d’acétylène sur un HAP suivie de la perte d’une molécule d’hydrogène. La figure 7 présente les étapes de formation du pyrène à partir du phénanthrène par ce mécanisme.

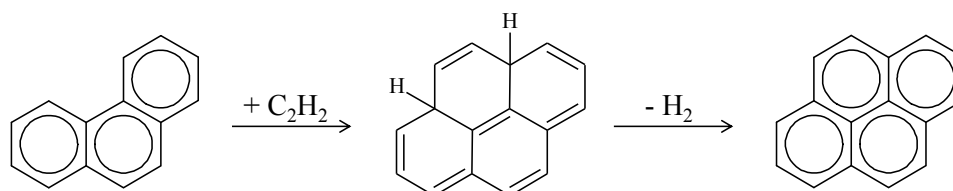
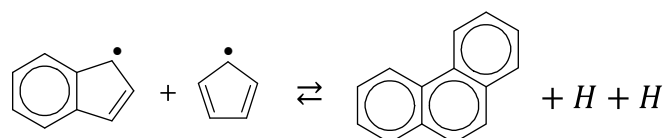


Figure 7 : Formation du pyrène à partir du phénanthrène par le mécanisme Diels-Alder [163]

Kislov et al. ont étudié théoriquement le mécanisme Diels-Alder et ont montré qu’il n’était pas compétitif avec le mécanisme HACA car il a une barrière énergétique plus élevée et une faible constante de vitesse de réaction [164].

Les réactions présentées pour la formation des premiers cycles à partir des cycles à cinq atomes de carbone peuvent aussi conduire à la formation de HAP plus grands. Ainsi, le naphthalène peut être formé par la réaction de combinaison des radicaux indényles et méthyles par une voie similaire à celle représentée sur la figure 4 pour le benzène [165]. De même, le phénanthrène peut être formé à partir de la combinaison des radicaux indényles et cyclopentadiényles [105] :



Cette réaction est similaire à la réaction présentée précédemment qui conduit à la formation de naphthalène à partir de la combinaison de deux radicaux cyclopentadiényles. Des mécanismes de croissance des HAP à partir de radicaux propargyles ont également été explorés [108, 125].

En 2002, Dong et Hüttinger [166] mettent en avant l’importance du mécanisme de croissance combinatoire [111]. Il s’agit de la formation des HAP par la combinaison de radicaux aryles suivie d’une cyclisation. Cette voie réactionnelle est évoquée précédemment dans plusieurs études [167, 168]. Par la suite, une forme de ce mécanisme, l’addition d’un radical phényle suivie d’une cyclisation (mécanisme PAC), est étudiée plus en détail [160]. L’exemple de la formation du fluoranthène à partir du naphthalène par ce mécanisme est représenté sur la figure 8.

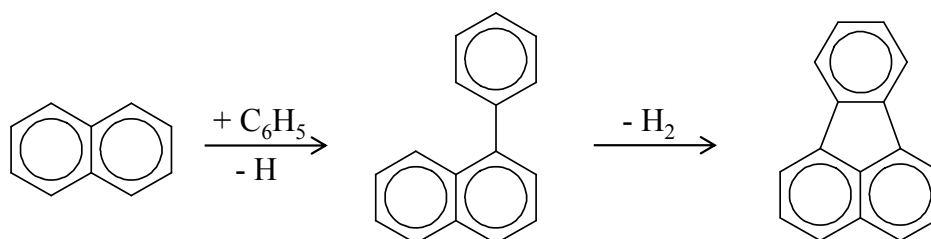


Figure 8 : Formation du fluoranthène à partir du naphthalène par le mécanisme PAC [160]

Une voie proche du mécanisme de croissance combinatoire est présentée en 2004 par Unterreiner et al. [169]. Il s’agit des réactions d’addition d’un radical aromatique sur une molécule aromatique. L’article détaille par exemple les résultats de calculs théoriques pour les réactions entre le radical naphthyle et le naphthalène.

Un autre mécanisme étudié par Shukla et al. consiste en l’addition d’un ou de plusieurs radicaux méthyles suivie d’une cyclisation (mécanisme MAC) [170]. La figure 9

présente l’exemple de la formation de l’acénaphène à partir du naphthalène par cette voie réactionnelle.

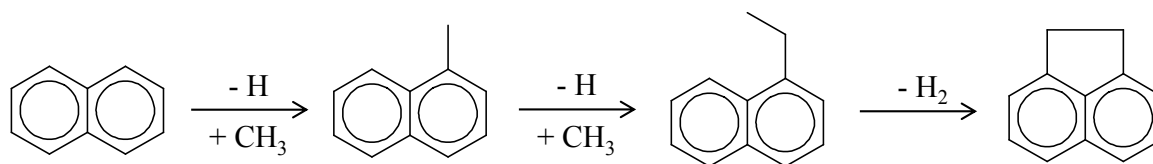


Figure 9 : Formation de l’acénaphène à partir du naphthalène par le mécanisme MAC [170]

Il apparaît cependant que le mécanisme MAC n’est pas aussi efficace que les mécanismes HACA et PAC.

Plus récemment, Shukla et Koshi présentent une voie réactionnelle de croissance des HAP alternative au mécanisme HACA [87]. Il s’agit du mécanisme HAVA (*Hydrogen Abstraction Vinyl Addition*) qui consiste en l’élimination d’un atome d’hydrogène et l’addition d’un radical vinyle. Cette séquence peut être répétée deux fois (en fonction des HAP mis en jeu) et est suivie d’une cyclisation. La figure 10 présente les étapes de formation du fluoranthène à partir de l’acénaphthylène par ce mécanisme.

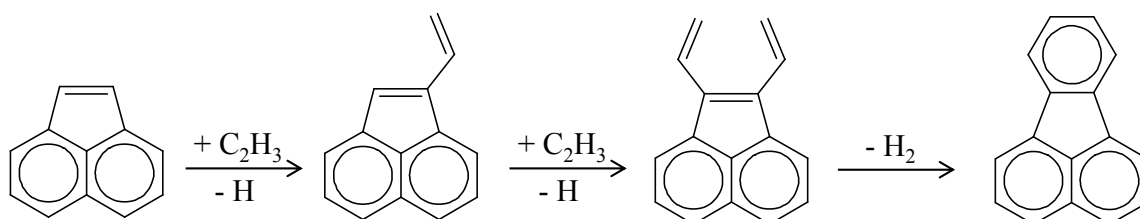


Figure 10 : Formation du fluoranthène à partir de l’acénaphthylène par le mécanisme HAVA [87]

Les différents mécanismes sont interdépendants [121]. Ils se combinent en fonction de la nature du réactif, des conditions opératoires et de la structure des HAP. A titre d’exemple, la figure 11 présente la formation du phénanthrène à partir du benzène par la combinaison des mécanismes PAC et HACA.

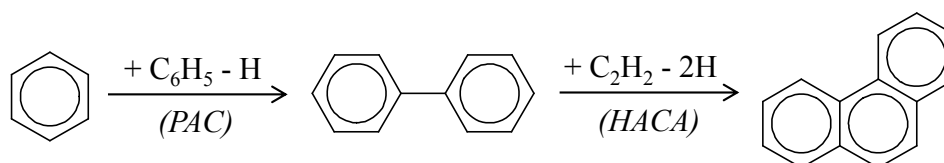


Figure 11 : Formation du phénanthrène à partir du benzène par les mécanismes PAC et HACA [160]

III - Bilan

Malgré les nombreuses expériences réalisées sur la pyrolyse de l’acétylène, assez peu se concentrent sur la formation des HAP lourds. Sánchez et al. ont dosé les 16 HAP de l’EPA à pression atmosphérique en milieu dilué (cf. § I.2.a) et Norinaga et al. ont dosé une partie de ces HAP à basse pression pour de l’acétylène pur (cf. § I.2.b). L’objectif visé au cours de cette thèse, en ce qui concerne la partie expérimentale, est de quantifier les 16 HAP de l’EPA formés au cours d’expériences de pyrolyse d’acétylène à basse pression en milieux dilué et non dilué.

Les mécanismes réactionnels de formation et de croissance des HAP ont été beaucoup étudiés. Les modèles cinétiques détaillés sont cependant en constante évolution car chaque modèle est valable sur certaines plages de conditions opératoires. C’est particulièrement vrai lors de la prise en compte du grossissement des HAP. En effet, les voies réactionnelles sont souvent globalisées car il est difficile de connaître avec certitude les réactions élémentaires qui les composent ainsi que leur constante de vitesse. De plus, la validation des modèles est dépendante des données expérimentales disponibles. Le modèle cinétique détaillé développé au cours de cette thèse s’inscrit donc dans une optique de progression vers un mécanisme de pyrolyse plus exhaustif. L’accent est mis sur les voies réactionnelles de formation des premiers cycles aromatiques ainsi que sur la formation des 16 HAP de l’EPA.

CHAPITRE II

-

INSTALLATION EXPERIMENTALE

Au cours de cette thèse, des expériences ont été réalisées dans le but d'étudier l'influence de différents paramètres (concentration initiale du réactif, temps de passage, type de réacteur, présence de fer) sur la pyrolyse de l'acétylène à basse pression et, plus particulièrement, sur la formation des HAP. Les résultats obtenus ont également servi à valider le modèle cinétique développé (cf. Chapitre IV § II.1). Le banc d'essais, les techniques d'échantillonnage et d'analyse des produits ainsi que les méthodes expérimentales mises en œuvre sont détaillés dans ce chapitre. Il comprend également une analyse des erreurs et incertitudes que peuvent entraîner les différentes étapes effectuées lors des expériences sur les résultats ainsi que d'éventuelles pistes d'amélioration.

I - Description du banc d'essais HAPPY-END

Le banc d'essais porte le nom de HAPPY-END pour « Hap Anthropiques Produits en PYrolyse – Elimination des Nocifs et des Dangereux ». Le procédé dans son ensemble est schématisé sur la figure 12. Les régulateurs de débit sont indiqués par la lettre D, les capteurs de pression par la lettre P et les capteurs de température par la lettre T. Les vannes représentées sont toutes des électrovannes (notées EV), à l'exception d'une vanne manuelle (VMR) située juste avant la pompe en sortie et servant parfois à réguler la pression dans le procédé en ajustant le débit à la place de l'électrovanne de régulation (EVR). Toutes les électrovannes sont fermées lorsque l'installation est à l'arrêt (vannes normalement fermées) à l'exception de EV1 et EV7 qui sont des vannes de sécurité et sont donc ouvertes lorsqu'elles ne sont pas soumises à un courant électrique (vannes normalement ouvertes). Le réacteur en quartz placé dans le four est choisi en fonction de l'expérience : deux réacteurs tubulaires et un réacteur sphérique sont disponibles. Le piège à azote liquide en sortie du four n'est installé sur le procédé que lors des expériences où il est utilisé. Le reste du temps, il est remplacé par un simple conduit. Chaque élément est décrit en détail dans ce qui suit.

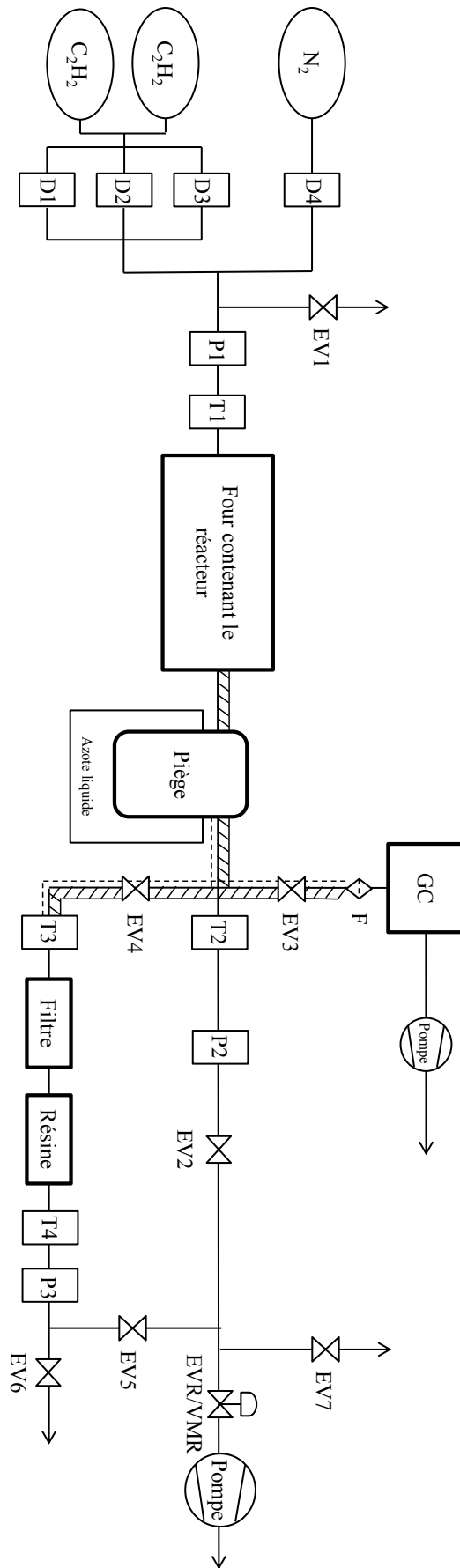


Figure 12 : Schéma général du banc d'essais HAPPY-END
 ----- cordon chauffant ; ㄱㄱㄱㄱ calorifuge

1) Gaz

Le réactif utilisé pour les expériences est l'acétylène. Il est stocké dans des bouteilles de gaz à une pression de 15 bar (Air Products, série X5S). Sa concentration volumique dans les bouteilles est de 99,6% (avec quelques ppm de PH₃ et de H₂S) et il est dissout dans de l'acétone afin d'éviter sa décomposition spontanée. Une centrale d'inversion automatique (Air Liquide, série CLSA-A) permet de passer automatiquement d'une bouteille à une autre lorsque la pression devient inférieure à 1,5 bar dans le conduit en sortie de la bouteille afin d'éviter une diminution de débit dans le procédé en cours d'expérience. Cette valeur de 1,5 bar est fixée sachant que le risque de décomposition explosive de l'acétylène croît avec la pression. C'est la valeur maximale généralement considérée comme acceptable quelles que soient la température, la forme et les dimensions du récipient contenant l'acétylène [171]. Cette pression ne peut cependant pas être plus faible pour permettre le bon fonctionnement des régulateurs de débit en entrée du procédé.

L'autre gaz employé dans le procédé est l'azote (Air Liquide, série AlphagazTM1 en B50). Il est utilisé pour l'inertage du procédé, ainsi que pour diluer l'acétylène dans certaines expériences afin de faire varier sa concentration initiale.

Les autres gaz présents sur l'installation (Air Liquide, série AlphagazTM1 en B50) sont ceux nécessaires au bon fonctionnement du chromatographe en phase gazeuse (GC) en ligne servant à l'analyse de la phase gazeuse. En effet, de l'hélium et de l'argon sont utilisés comme gaz vecteurs dans les colonnes du GC. De l'hydrogène et de l'air comprimé sont nécessaires au fonctionnement du détecteur à ionisation de flamme (FID). L'hélium est aussi utilisé comme référence pour le détecteur à conductivité thermique (TCD). Enfin, de l'azote est employé afin de remettre les boucles d'injection à une pression choisie quelle que soit la pression dans le procédé. Le fonctionnement du GC est détaillé par la suite (§ III.1).

2) Régulateurs de débit

L'acétylène alimente le procédé via trois régulateurs thermiques de débit massique (série SLA5850S Brooks) étalonnés pour des débits allant respectivement jusqu'à 30 NmL.min⁻¹, 600 NmL.min⁻¹ et 12 000 NmL.min⁻¹ (Figure 12 : D1, D2 et D3). Cela permet de balayer une large gamme de débits. En effet, les régulateurs sont suffisamment précis à partir de 1/20^{ème} de leur valeur maximale. Le régulateur de débit pour l'azote (série

SLA5850S Brooks) permet d'atteindre $12\,000\text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure 12 : D4). La différence de pression entre l'entrée et la sortie du régulateur doit être de l'ordre de 1,5 bar.

3) Raccords

Les liens entre les différents éléments du banc d'essais sont assurés par des raccords Swagelok double bague et par des raccords Pneurop. Ces derniers sont spécifiques à la tenue au vide et sont utilisés sur les parties du banc à démonter régulièrement (réacteurs, systèmes de prélèvement). Ils comportent un joint torique acier-Viton pour les raccords acier-acier et Teflon-Viton pour les raccords quartz-acier.

4) Système réactionnel

Deux types de réacteurs ont été utilisés pour la pyrolyse de l'acétylène : des réacteurs tubulaires et un réacteur sphérique (société Veral, Colombes), assimilés respectivement à des réacteurs *pistons* et à un réacteur parfaitement agité (RPA).

a. *Réacteurs tubulaires*

Les réacteurs tubulaires sont des tubes en quartz de 1200 mm de long. Seulement 600 mm sont chauffés au centre et constituent la zone réactionnelle. Une longueur de 300 mm est nécessaire de part et d'autre de la zone réactionnelle afin de se rapprocher d'un régime d'écoulement *piston* et de permettre une décroissance en température pour le maintien des joints. Pour des raisons techniques (cf. § IV), deux tubes de diamètre intérieur différent ont été utilisés afin d'avoir accès à une large gamme de temps de passage : un tube de 16 mm de diamètre et un tube de 80 mm de diamètre.

L'écart à l'idéalité des réacteurs tubulaires par rapport à un réacteur *piston* est quantifié par le nombre de Péclet (Pe) :

$$Pe = \frac{u \cdot L}{D_a}$$

où u représente la vitesse du gaz, L la longueur du réacteur et D_a le coefficient de dispersion axiale. Ce dernier peut être calculé en régime laminaire par la relation de Taylor et Aris [172, 173] :

$$D_a = D_m + \frac{1}{192} \frac{u^2 \cdot D^2}{D_m}$$

où D représente le diamètre du réacteur et D_m la diffusion moléculaire. Dans le cas présent, la diffusion moléculaire considérée est celle de l'acétylène dans l'azote. A basse pression, elle peut être estimée (en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) par la relation suivante [174] :

$$D_m = a \cdot \left(\frac{T}{\sqrt{T_c(C_2H_2) \cdot T_c(N_2)}} \right)^b \cdot (T_c(C_2H_2) \cdot T_c(N_2))^{5/12} \cdot \frac{(P_c(C_2H_2) \cdot P_c(N_2))^{1/3}}{P} \cdot \sqrt{\frac{1}{M(C_2H_2)} + \frac{1}{M(N_2)}}$$

avec T la température (en K) ; P la pression (en atm) ; T_c les températures critiques de l'acétylène et de l'azote (en K) ; P_c les pressions critiques de l'acétylène et de l'azote (en atm) ; M les masses molaires de l'acétylène et de l'azote (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) ; a et b des constantes. Pour des gaz non polaires, comme c'est le cas ici : $a = 2,745 \cdot 10^{-4}$ et $b = 1,823$. Par application numérique à 900°C (1173 K) et 8 kPa : $D_m = 25,3 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Un réacteur tubulaire peut être représenté par une cascade de réacteurs parfaitement agités. Le nombre de RPA nécessaire (N) permet également de quantifier l'écart entre le tube et un réacteur *piston* idéal. Il est relié au nombre de Péclet par la relation suivante [172] :

$$Pe = 2 \cdot (N - 1)$$

Les expériences ont été réalisées pour des temps de passage dans le réacteur variant de 0,5 à 1,75 s pour le tube de 16 mm de diamètre et de 1,5 à 3 s pour le tube de 80 mm de diamètre. Le tableau 3 regroupe les valeurs numériques du coefficient de dispersion axiale et du nombre de Péclet pour les différents temps de passage étudiés, ainsi que les valeurs de N correspondantes.

Tableau 3 : Nombre de Péclet Pe et nombre de RPA en série N correspondant en fonction du temps de passage τ dans les réacteurs tubulaires ($L = 600 \text{ mm}$)

	Tube de 16 mm de diamètre				Tube de 80 mm de diamètre				
τ (s)	0,5	1	1,5	1,75	1,5	2,1	2,4	2,7	3
D_a ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	32,9	27,2	26,1	25,9	46,4	36,1	33,5	31,8	30,6
Pe	219	132	92	79	52	48	45	42	39
N	111	67	47	41	27	25	23	22	21

Le nombre de Péclet varie entre 39 et 219, ce qui correspond à un nombre de RPA en cascade variant entre 21 et 111. Pour donner des ordres de grandeur, lorsque le nombre de Péclet est inférieur à 10, le réacteur est dispersif ; lorsqu'il est supérieur à 50, le réacteur est peu dispersif ; à partir de 100, le réacteur peut être considéré comme un *piston* idéal [175]. Au regard de ces valeurs, les réacteurs tubulaires utilisés dans ce travail fonctionnent en

écoulement situé entre un régime dispersif et un régime *piston*. Cependant, pour un nombre de RPA en cascade supérieur à 20, ce qui est toujours le cas ici, le réacteur tubulaire peut être considéré comme assez proche d'un réacteur *piston* [176]. Des simulations de séries de RPA ont été réalisées avec Chemkin II afin de vérifier l'erreur effectuée en considérant les tubes comme des réacteurs *pistons* (cf. Chapitre III § III). Elles montrent qu'à partir de $N = 50$, le réacteur peut être considéré comme *piston*. Pour $N = 20$, l'écart à l'idéalité est visible mais faible. Ces résultats corroborent les corrélations.

b. Réacteur sphérique

Pour s'approcher des conditions d'un réacteur parfaitement agité, le réacteur auto-agité par jets gazeux développé par Matras et Villiermaux [177] a été utilisé. Il est représenté figure 13. Il s'agit d'une sphère en quartz de 58 mm de diamètre. Le gaz arrive et ressort par un espace annulaire. Il est injecté dans la sphère par quatre tuyères de 0,3 mm de diamètre disposées en croix et orientées dans des directions différentes. Les espaces annulaires sont utilisés afin d'augmenter la vitesse des gaz et ainsi réduire au maximum leur temps de passage dans les tubes d'arrivée et de sortie qui se situent en zone chauffée. L'injection par les tuyères permet l'homogénéisation du mélange gazeux en tout point du réacteur. Bien que cela ne soit pas visible sur le schéma, le plan de la croix supportant les tuyères est orienté suivant un angle de 45° par rapport à l'axe horizontal (direction d'arrivée du gaz). Un support a été ajouté dans le réacteur pour contenir une pièce en fer afin de pouvoir tester l'influence de la cémentation sur les produits de la pyrolyse. Ce support est ajouré pour éviter de créer une zone morte.

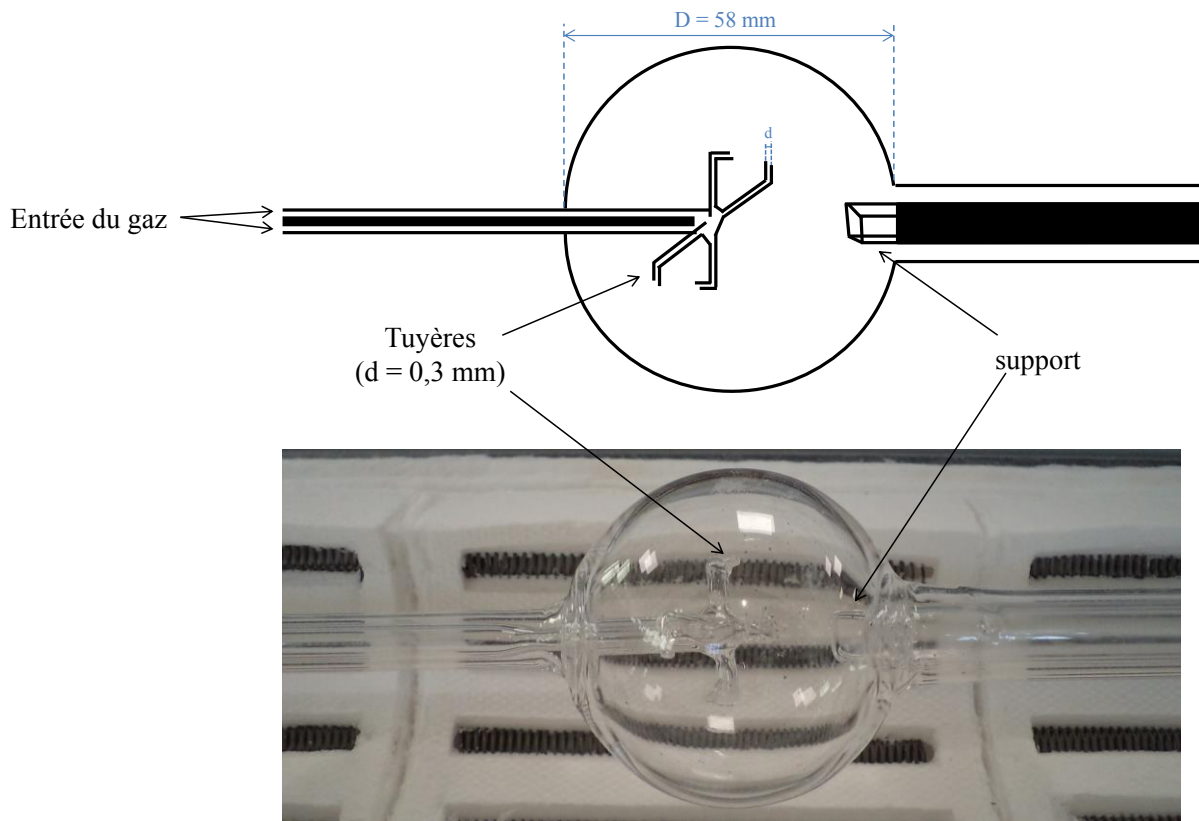


Figure 13 : Schéma et photo (dans le four) du réacteur auto-agité par jets gazeux

Pour pouvoir être considéré comme parfaitement agité, le réacteur doit être dimensionné de manière à vérifier trois critères [178].

- Premier critère : le jet à la sortie de chaque tuyère doit être turbulent. Cela se traduit par une limite inférieure du nombre de Reynolds qui peut s'exprimer par l'inégalité suivante :

$$\frac{A.R^3.\rho}{d.\tau.\eta} \geq 230$$

où A est une constante adimensionnelle, R représente le rayon du réacteur, ρ la masse volumique du gaz, d le diamètre d'une tuyère, τ le temps de passage dans le réacteur et η la viscosité dynamique du gaz. Cette formule est valable en considérant que le jet en sortie de tuyère se développe selon un cône d'angle au sommet égal à 11° [179]. Ce critère permet de fixer le temps de passage maximal à considérer pour s'assurer que le mélange dans le réacteur est homogène.

- Deuxième critère : les quatre jets doivent entraîner tout le volume gazeux du réacteur. Cela s'exprime par une condition sur le taux de recyclage entraînant l'inégalité :

$$\frac{A.R}{d} > 19$$

• Troisième critère : la vitesse du gaz en sortie des tuyères ne doit pas dépasser la vitesse du son, ce qui conduit à :

$$\frac{4}{3} \frac{R^3}{d^2 \cdot \tau} \leq u_l$$

où u_l représente la vitesse du son qui peut être calculée par l'équation de Newton-Laplace :

$$u_l = \sqrt{\frac{\gamma \cdot P}{\rho}}$$

avec γ le coefficient isentropique et P la pression. En approximant le coefficient isentropique à celui de l'acétylène à 25°C et à pression atmosphérique ($\gamma = 1,27$) et en prenant la masse volumique dans les conditions réelles d'expérimentation, soit à 900°C et 8 kPa ($\rho = 2,13 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$), cette équation donne : $u_l = 690 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Etant données les dimensions du réacteur utilisé, ce troisième critère impose de travailler avec un temps de passage dans le réacteur supérieur à 0,52 s pour ne pas risquer d'endommager le réacteur.

Concernant les deux premiers critères, leur vérification nécessite de connaître la valeur de la constante A qui dépend du gaz et des conditions de pression et de température. Or, cette valeur n'est pas connue pour l'acétylène à 900°C et 8 kPa. Il n'est donc pas possible de les vérifier rigoureusement et ainsi de connaître le temps de passage maximal pour lequel il est possible de travailler. Cependant, l'étude expérimentale de distribution de temps de séjour d'Ayass et al. sur les RPA [180] préconise qu'à haute température, un réacteur ayant 56 mm de diamètre et des tuyères croisées de 0,3 mm de diamètre, soit des dimensions similaires au réacteur utilisé ici, est approprié (parfaitement agité) pour des temps de passage compris entre 0,5 et 5 s. Bien que ces valeurs aient été obtenues pour de l'argon à 450°C et à pression atmosphérique, il s'agit du cas de figure disponible dans la littérature le plus proche des conditions de cette thèse.

Dans les faits, les expériences ont été réalisées à des temps de passage compris entre 0,5 et 1,75 s. Les temps de passage plus longs ont posé des problèmes de régulation du débit (cf. § IV.2).

5) Récupération des produits de la pyrolyse

En sortie du réacteur, un système de vannes permet d'orienter le courant de sortie soit vers le chromatographe en phase gazeuse où les produits légers de la pyrolyse sont analysés en ligne, soit vers le système de récupération des produits lourds qui permet de récupérer les HAP afin de les analyser en différé. Deux méthodes de récupération des HAP ont été utilisées.

La première méthode consiste à refroidir le courant en sortie du réacteur afin de condenser les HAP. Les phases solide et liquide sont récupérées sur un filtre Swagelok (référence SS-8TF-2) contenant des pores de 2 μm de diamètre. En aval du filtre, un tube en quartz (Sigma-Aldrich OrboTM 43 SupelpakTM) contenant une résine Amberlite XAD-2 permet de récupérer par adsorption gaz-solide les HAP restant en phase gazeuse. Il est représenté sur la figure 14. Le tube mesure 110 mm de long et 8 mm de diamètre. Il comporte deux sections avec de la résine (100 mg pour la première et 50 mg pour la deuxième), ce qui permet de s'assurer que la grande majorité des HAP a été récupérée.

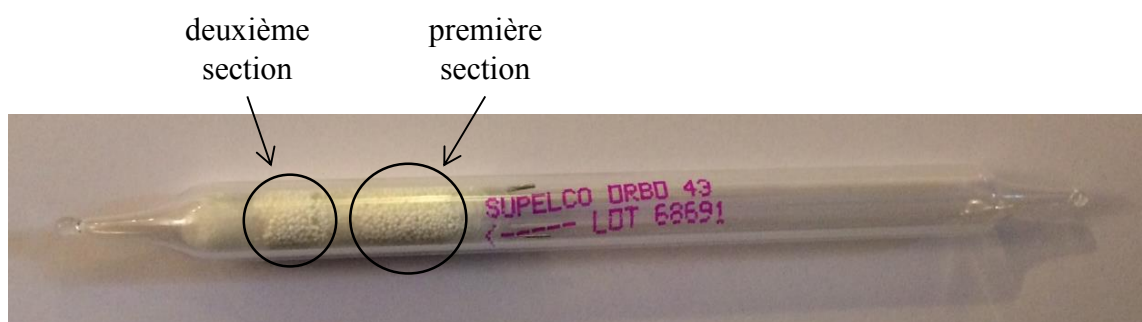


Figure 14 : Photo de tube contenant la résine d'adsorption

En raison de la forte perte de charge qu'entraînent le filtre et le tube, il n'est pas possible de récupérer la totalité du courant de sortie du réacteur mais uniquement une fraction non connue du débit. De ce fait, même en faisant l'hypothèse que cette fraction contient les différents produits dans les mêmes proportions que le courant total de sortie du réacteur, cette méthode ne permet qu'une analyse relative des HAP les uns par rapport aux autres. Elle présente également d'autres inconvénients qui sont détaillés par la suite (§ IV.5.a). Elle a été testée sur le banc d'essais HAPPY-END car elle est utilisée par l'INRS lors de campagnes de prélèvements d'ambiance de HAP sur sites industriels [18, 181].

La deuxième méthode consiste à placer un piège cryogénique en quartz à la sortie du réacteur. Ce piège, représenté figure 15, est placé dans un vase Dewar de 150 mL (KGW-

Isotherm, réf. KF29-NW16) contenant de l'azote liquide. Les produits de la pyrolyse sont refroidis et la quasi-totalité d'entre eux se condense sur les parois du piège.

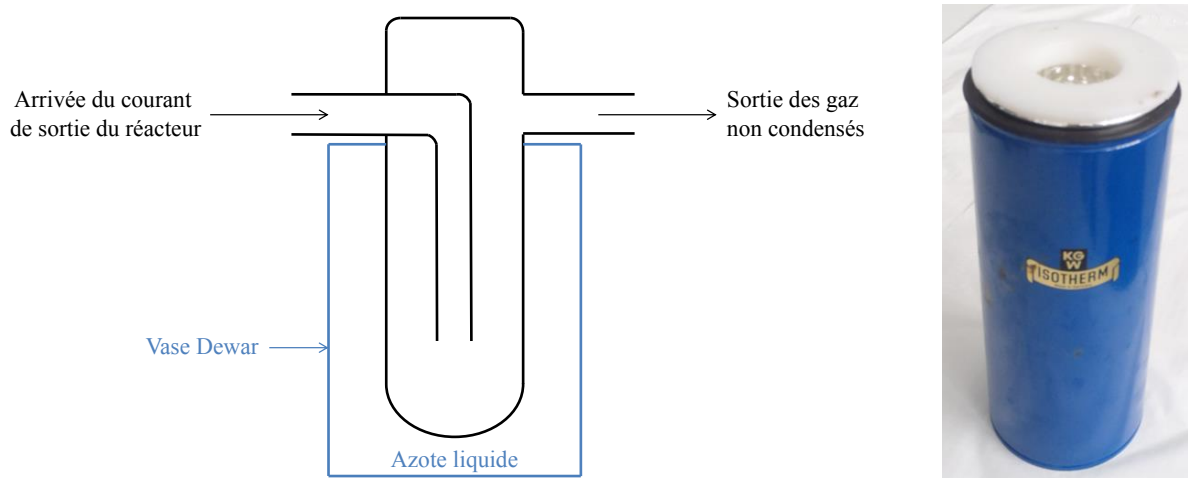


Figure 15 : Schéma du piège cryogénique en quartz (volume 100 mL) dans le vase Dewar et photo du vase Dewar

Cette méthode présente l'avantage de récupérer la totalité des HAP formés dans le réacteur pendant un temps de prélèvement connu, ce qui rend possible la détermination de la quantité de matière formée pour chaque HAP. Elle permet aussi la récupération et donc l'analyse de produits plus légers. Elle introduit cependant une source d'erreur. En effet, contrairement au système de récupération sur le filtre et la résine, il n'y a pas de by-pass entre la sortie du réacteur et le piège. Ainsi, une quantité de produits se condense dans le piège avant que le régime permanent soit atteint.

6) Régulation de la pression et de la température

La basse pression est atteinte dans le procédé grâce à une pompe à palettes (Edwards, E1M18 Atex 3). Elle est mesurée par des capteurs de pression Baratron 622B12TBE de la société MKS étalonnés pour des pressions pouvant aller jusqu'à 110 Torr (14,7 kPa) et situés à divers endroits du procédé (Figure 12) : en entrée du réacteur (P1), en sortie du réacteur ou du piège cryogénique lorsque celui-ci est présent (P2) et après la zone de récupération des HAP par le système de filtre et de résine (P3). La pression peut être réglée soit par une électrovanne de régulation solénoïde (MKS 0278A-50000RV contrôlée par MKS 1249A contrôleur) (EVR), soit manuellement par le biais d'une vanne à pointeau (VMR). Dans les deux cas, la vanne est placée en fin de procédé, en amont de la pompe. Le capteur servant de référence pour la régulation est P1 ou P2 en fonction du type de réacteur et de la présence ou

non du piège cryogénique. Le choix se porte sur le capteur donnant la pression la plus proche de celle à l'intérieur du réacteur. Toutes les expériences ont été réalisées à la pression de 8 kPa.

Le réacteur est placé dans un four tubulaire trois zones horizontal sandwich (Carbolite HZS 12/600) de 600 mm de longueur. Il comporte trois résistances chauffantes qui permettent d'assurer l'homogénéité de la température sur la longueur de la zone chauffée : la résistance centrale est réglée pour atteindre la température de consigne et les deux résistances latérales sont programmées pour réduire au maximum l'écart entre leur température et celle de la résistance centrale, permettant ainsi de réduire au maximum les effets de bords. Toutes les expériences ont été réalisées à 900°C, température généralement utilisée en cémentation gazeuse à basse pression (cf. Introduction et contexte). Des mesures effectuées à l'aide de thermocouples (Reckmann, type K) au sein du réacteur ont permis de montrer que l'écart relatif entre la température réelle dans le réacteur et cette température de consigne ne dépasse pas 1% ($\pm 9^\circ\text{C}$) pour le réacteur tubulaire et 2% ($\pm 11^\circ\text{C}$) pour le réacteur sphérique (Justine Padova, stagiaire CPP, 2015). Pour les réacteurs tubulaires, une tige contenant des panneaux rayonnants en métal (Figure 16) est placée à chaque extrémité de la partie chauffée. Elle permet de réduire le gradient de température en entrée et en sortie de la zone réactionnelle.



Figure 16 : Photo de panneaux rayonnants pour le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre

En sortie du réacteur, trois cordons chauffants (Flexelec, cordon CV/I 125W) sont utilisés pour maintenir la température du gaz aux alentours de 180°C afin de limiter la condensation des produits formés dans les canalisations. Ces dernières sont également calorifugées pour éviter les pertes thermiques et pour des raisons de sécurité. Pour permettre la condensation des composés lourds sur le filtre, celui-ci n'est ni chauffé ni calorifugé. De même, afin d'éviter l'encrassement du GC en ligne, le prélèvement gazeux à analyser est dans un premier temps refroidi puis filtré (Figure 12 : F). Il est ensuite réchauffé à 60°C, la température maximale acceptable dans les vannes en entrée du GC. La température est mesurée en quatre endroits du procédé par des capteurs PT100 (CITEC, série 2000). Le capteur T2 est utilisé comme référence pour la régulation des cordons chauffants.

7) Automate

Un automate réalisé par la société Actemium permet le contrôle des régulateurs de débit, des électrovannes (Bürkert), de la régulation de la pression (par EVR), de la pompe, du four et des cordons chauffants depuis un ordinateur grâce à une interface graphique. Il donne également accès aux valeurs de pression et de température mesurées par les différents capteurs. Enfin, il permet de mettre au point des séquences automatiques pour faciliter le déroulement des expériences.

8) Sécurité

Deux détecteurs de gaz sont installés à proximité du banc d'essais pour alerter en cas de fuite : un pour l'acétylène et un pour l'hydrogène.

Sur le procédé, deux électrovannes, EV1 et EV7, permettent une ouverture sur l'extérieur en cas de problème. L'automate comporte une séquence d'arrêt rapide entraînant l'arrêt du flux d'acétylène, un balayage du procédé par un flux d'azote de $12\ 000\ \text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}$, puis l'ouverture de ces deux vannes de sécurité pour remettre le procédé à la pression atmosphérique.

Par ailleurs, deux boutons d'arrêt d'urgence disposés autour du banc d'essais entraînent, lorsqu'ils sont actionnés, l'arrêt de l'alimentation électrique. Toutes les vannes se retrouvent alors dans leur position normale et le débit d'aspiration de l'enceinte ventilée augmente jusqu'à sa valeur maximale.

II - Protocole expérimental

Quelle que soit la manipulation réalisée, les premières étapes du protocole expérimental sont similaires. Il s'agit, dans un premier temps, de régler la température du four à la température souhaitée (900°C) et, dans un deuxième temps, de mettre l'installation sous vide. Pour cela, les vannes EV1, EV3, EV6 et EV7 sont fermées et tous les régulateurs de débit sont réglés à 0 afin qu'aucune matière ne passe (Figure 12). La pompe est mise en route. Il faut alors attendre que la pression dans le procédé soit au plus bas (inférieure à 0,03 kPa). Pour vérifier l'absence de fuite dans le procédé, la vanne de régulation (EVR ou VMR) est fermée et la remontée en pression est mesurée. Elle est considérée comme acceptable en dessous de 0,06 kPa.h⁻¹.

Une fois ces étapes réalisées, toutes les vannes, à l'exception de EV2 et de la vanne de régulation, sont fermées. Le débit total en entrée du procédé est calculé en fonction du temps de séjour, de la température et de la pression souhaités dans le réacteur. Le procédé est alimenté en azote à ce débit. L'ouverture de la vanne de régulation est alors réglée (automatiquement avec EVR ou manuellement avec VMR) afin d'atteindre la pression voulue dans le procédé (8 kPa). Une fois que cette pression est stabilisée, les débits d'acétylène et d'azote (si nécessaire) sont injectés en continu dans le procédé. Ces débits sont réglés de sorte à avoir la concentration d'acétylène en entrée et le débit volumique total souhaités. Tout au long de l'expérience, la pression est régulée à l'aide de la vanne de régulation.

Avant de débiter une analyse ou d'effectuer un prélèvement, il est nécessaire d'attendre que le régime permanent soit établi dans le réacteur. Cela n'est pas possible lors du prélèvement par le piège à azote liquide. Les produits générés dans le réacteur en régime transitoire sont donc comptabilisés dans le prélèvement. En revanche, lors de l'analyse en ligne des produits légers ou lors de la récupération des produits lourds par le filtre et la résine, un système de vannes permet de ne pas commencer le prélèvement dès le début de la réaction et donc d'attendre l'établissement du régime permanent. Par ailleurs, dans ces deux cas, seule une partie du débit total circulant dans le procédé est récupérée pour analyse. La vanne EV2 reste donc toujours ouverte.

1) Chromatographie en phase gazeuse des produits légers

Pour l'analyse en ligne par le chromatographe en phase gazeuse, la vanne EV3 est ouverte. Elle le reste pendant une dizaine de minutes, le temps que le circuit du GC soit entièrement rempli par le gaz provenant du réacteur. Une fois ce temps passé, l'analyse est lancée et EV3 est refermée.

Une analyse à blanc (uniquement avec de l'azote) est réalisée en début de journée afin de purger les boucles d'échantillonnage et les colonnes du GC.

2) Récupération des HAP sur le filtre et la résine

Le prélèvement sur filtre et résine s'effectue avec les vannes EV4 et EV5 ouvertes. Elles le restent pendant le temps de prélèvement voulu (10 à 20 min). Ce temps doit être assez important pour récupérer une quantité de produits suffisante à l'analyse du filtre mais pas trop long pour éviter que la résine se sature et qu'une partie des produits soit perdue. EV4 et EV5 sont ensuite refermées et le débit d'acétylène en entrée du procédé est arrêté. Le circuit central du procédé (allant de l'entrée à la pompe en passant par EV2) est inerté avec de l'azote afin d'arrêter toute réaction dans le four, puis les vannes EV4 et EV5 sont ré-ouvertes pour inerte le circuit de récupération (contenant le filtre et la résine). Une fois ces vannes refermées, EV6 est ouverte pour ramener le circuit de récupération à la pression atmosphérique. Le filtre et le tube contenant la résine sont alors enlevés de l'installation. Ils sont remplacés pour l'expérience suivante et le vide est de nouveau fait dans le procédé. Le filtre récupéré est placé dans un flacon dans lequel 20 mL de dichlorométhane sont ajoutés. Le flacon ne doit pas être transparent car les HAP sont photosensibles. Ce flacon est ensuite placé dans un bain à ultrasons pendant environ 30 min afin de récupérer dans le solvant les HAP présents sur le filtre et les particules de suies. Le tube avec la résine est simplement bouché et placé dans une boîte (à l'abri de la lumière). Tous les échantillons (filtres et résines) sont conservés au frais (5°C) en attendant d'être analysés.

3) Récupération des produits dans le piège cryogénique

Lors d'une récupération des produits par piégeage avec l'azote liquide, les vannes EV3 et EV4 restent fermées car seul le circuit central est utilisé. Une fois l'ouverture de la vanne de régulation fixée avec un courant d'azote, les débits d'acétylène et d'azote voulus sont envoyés dans le procédé pendant un temps donné (généralement 5 min). Comme les produits sont piégés dès le début de la réaction, le temps de prélèvement doit être assez long pour que les produits générés au cours du régime transitoire soient négligeables devant ceux obtenus en régime permanent. Il ne peut cependant pas être trop long car la quantité de produits piégés à récupérer par la suite devient alors très importante.

Afin de s'assurer que tous les produits restent bien dans le piège cryogénique, quelques expériences ont été réalisées en ouvrant EV3 afin de réaliser une analyse chromatographique du courant en sortie du piège (cf. § IV.5.b).

Une fois le temps de prélèvement achevé, le circuit est inerté avec de l'azote. Le piège cryogénique est ensuite récupéré et lavé avec une quantité connue de dichlorométhane (de 25 à 120 mL selon la quantité de produits présumée). Les échantillons récupérés sont conservés au frais (5°C) et à l'abri de la lumière avant l'analyse.

III - Dispositifs analytiques

1) Analyse en ligne des produits légers

Les produits légers de la pyrolyse ont été analysés en ligne en sortie du procédé par chromatographie en phase gazeuse. Ils regroupent l'hydrogène ainsi que tous les hydrocarbures en phase gazeuse comportant jusqu'à sept atomes de carbone, soit du méthane au toluène.

a. Description et fonctionnement du chromatographe en phase gazeuse

Le GC (PerkinElmer, Clarus 580 GC adapté par la société Antelia) comporte deux boucles d'échantillonnage, cinq colonnes de séparation, trois vannes de commutation, un système de compression *piston* à l'azote et deux détecteurs. En plus d'un filtre en microfibrilles de verre placé en amont de l'entrée dans l'analyseur (Figure 12 : F), des filtres sont également présents à l'intérieur du GC pour éviter d'endommager les colonnes de séparation. Le schéma détaillé de l'appareil est présenté sur la figure 17.

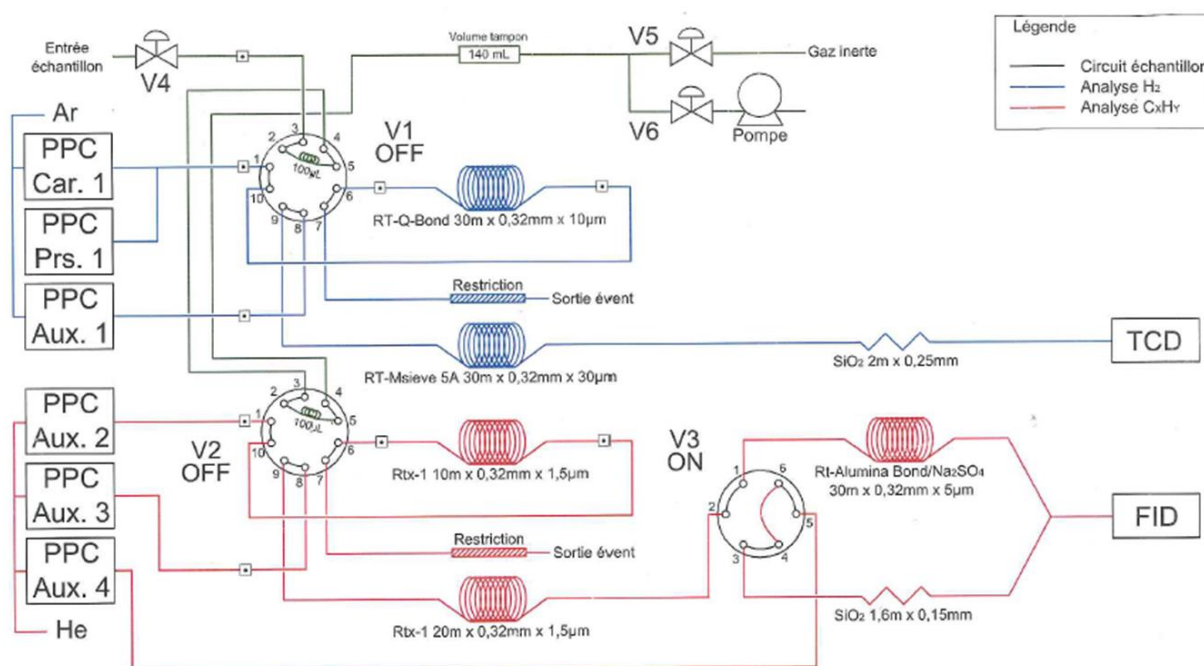


Figure 17 : Schéma de fonctionnement du GC en ligne (société PerkinElmer modèle GC Clarus 580 adapté par la société Antelia) en mode prélèvement

Lors du prélèvement du gaz, les vannes V4 et V6 sont ouvertes (V5 est fermée). Les deux boucles d'échantillonnage de 100 μL sont disposées en série (V1 et V2 sont en position OFF) et se remplissent grâce à la pompe à palettes située en sortie du GC qui aspire une partie du courant du procédé (Figure 12). V4 et V6 sont ensuite fermées et un gaz inerte, l'azote, entre dans le GC par la vanne V5 à une pression absolue de 1,1 bar. Il permet, grâce au caractère *piston* des conduits et au volume tampon de 140 mL, de ramener la pression dans les boucles d'échantillonnage à cette valeur de 1,1 bar sans qu'il y ait de mélange entre le gaz à analyser et l'azote. L'objectif de cette opération est de s'assurer que la quantité de matière présente dans les boucles est la même à chaque analyse quelles que soient les conditions de fonctionnement du procédé, le volume et la température des boucles étant constants. Une fois les deux boucles remplies, les vannes dix voies V1 et V2 sont commutées (en position ON) afin d'envoyer le mélange à analyser vers les colonnes et les détecteurs. L'analyse commence à ce moment-là. Il y a alors deux circuits en parallèle, chacun partant de l'une des boucles d'échantillonnage et arrivant à l'un des détecteurs.

Les deux détecteurs sont :

- un détecteur à conductivité thermique (TCD) utilisé pour l'hydrogène mais permettant également de quantifier le méthane et quelques autres hydrocarbures légers ;
- un détecteur à ionisation de flamme (FID) permettant la quantification de tous les hydrocarbures du méthane au toluène.

Le TCD détecte et quantifie les différentes espèces en mesurant la différence de potentiel entre deux résistances chauffantes. La première est placée dans une cellule dans laquelle seul le gaz vecteur passe. La seconde se situe dans une cellule traversée par le gaz contenant les espèces à analyser. Quant au FID, il brûle les espèces à analyser dans une flamme constituée d'air et d'hydrogène. Les cations générés sont captés par une électrode soumise à une certaine tension. Ils entraînent une modification de cette tension qui est mesurée en continu. Les gaz vecteurs utilisés pour amener les échantillons à analyser au TCD et au FID sont respectivement l'argon et l'hélium.

Avant d'arriver au TCD, le gaz issu de la première boucle passe par deux colonnes :

- une colonne RT-Q-Bond de 30 m de long et contenant un film de 10 μm d'épaisseur pour séparer les composés légers (hydrogène, méthane...) des composés plus lourds ;
- une colonne RT-MSieve 5A de 30 m de long et contenant un film de 30 μm d'épaisseur pour séparer entre eux les composés légers.

Le circuit menant au FID est composé de trois colonnes :

- une colonne RTx-1 de 10 m de long et contenant un film de 1,5 μm d'épaisseur pour séparer les composés légers (du méthane au toluène) des composés plus lourds ;
- une colonne RTx-1 de 20 m de long et contenant un film de 1,5 μm d'épaisseur pour séparer les composés les plus lourds parmi ceux à analyser (benzène et toluène) ;
- une colonne RT-Alumina Bond/ Na_2SO_4 de 30 m de long et contenant un film de 5 μm d'épaisseur pour séparer entre eux les composés plus légers (du méthane aux C_5).

Toutes les colonnes sont des colonnes capillaires de 0,32 mm de diamètre.

Afin d'éviter d'encrasser les colonnes, les vannes V1 et V2 sont de nouveau permutées lorsque tous les composés à analyser ont dépassé la première colonne de chaque ligne d'analyse (*backflush*). Cela permet de se débarrasser des éventuels composés plus lourds. La vanne de commutation six voies V3 permet si besoin de raccourcir le temps d'analyse en évitant aux composés lourds déjà séparés (benzène, toluène) le passage par la colonne à alumine (la troisième colonne) avant d'arriver au FID. Elle n'a cependant pas été utilisée au cours des analyses durant la thèse.

b. Méthode d'analyse

Une méthode d'analyse a été développée pour le GC afin d'obtenir une bonne séparation et une bonne quantification de tous les composés voulus.

Le TCD fonctionne à une température de 150°C. L'hélium donne la conductivité thermique de référence. Il circule à un débit de 3 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le FID fonctionne à une température de 250°C et les débits d'hydrogène et d'air qui alimentent la flamme sont respectivement de 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et 400 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les deux arrivées d'argon comme gaz vecteur pour le TCD (Figure 17 : Car. 1 et Aux. 1) sont à une pression de 35 psi (241 kPa). Pour les arrivées d'hélium comme gaz vecteur pour le FID, Aux. 2 est à 30 psi (207 kPa) et Aux. 3 et Aux. 4 sont à 20 psi (138 kPa).

Au début de l'analyse, le four dans lequel sont placées les colonnes est à une température de 40°C. Il reste à cette température pendant 1 min puis la température augmente de 5°C par minute jusqu'à atteindre 200°C. Elle reste ensuite constante jusqu'à la fin de l'analyse. La durée totale de l'analyse est d'environ 35 min.

A chacune des six vannes du GC sont associées deux positions : ON et OFF. Avant le début de l'analyse, soit pendant le prélèvement et l'échantillonnage du gaz, les vannes V1, V2 et V5 sont en position OFF et les vannes V3, V4 et V6 sont en position ON. Elles sont représentées dans ces conditions initiales sur la figure 17 (pour V1, V2 et V3). La vanne V3 reste en position ON tout au long de l'analyse. L'évolution de la position des autres vannes en fonction du temps d'analyse est décrite dans le tableau 4. Les vannes V4, V5 et V6 sont des vannes tout ou rien. La position ON correspond donc à la position ouverte et la position OFF à la position fermée. Les vannes V1, V2 et V3 sont des vannes de commutations. Pour les vannes V1 et V2, la position OFF correspond à l'échantillonnage et la position ON au passage du gaz dans les colonnes. Elles passent donc en position ON au temps de début d'analyse et repassent en position OFF par la suite, lorsque tous les gaz souhaités ont dépassé la première colonne de chaque circuit. Le temps 0,00 min correspond au début de l'analyse. Les événements se déroulant à des temps négatifs sont antérieurs à l'analyse proprement dite. Ils correspondent à la mise en pression dans les boucles par l'entrée d'azote (le gaz inerte - Figure 17) qui dure 1,80 min (1 min 48 s).

Tableau 4 : Positions des vannes dans le GC en ligne au cours d'une analyse (les changements au cours du temps sont indiqués en bleu)

Vanne Temps (min)	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Etat initial	OFF	OFF	ON	ON	OFF	ON
-1,83	OFF	OFF	ON	ON	OFF	OFF
-1,82	OFF	OFF	ON	OFF	OFF	OFF
-1,81	OFF	OFF	ON	OFF	ON	OFF
-0,01	OFF	OFF	ON	OFF	OFF	OFF
0,00	ON	OFF	ON	OFF	OFF	OFF
0,01	ON	ON	ON	OFF	OFF	OFF
5,00	OFF	ON	ON	OFF	OFF	OFF
5,50	OFF	OFF	ON	OFF	OFF	OFF

L'atténuation du signal au FID est diminuée au bout de 30 min d'analyse afin que le pic de toluène soit suffisamment important pour pouvoir être précisément quantifié. Deux atténuations différentes (-3 et -6 sur une gamme de 0 à -6) ont été utilisées pour ce pic au cours des expériences en fonction des besoins.

c. Etalonnage

L'étalonnage du GC permet de connaître le temps de rétention de chaque produit dans les colonnes ainsi que la relation entre l'aire du pic obtenu et la fraction molaire de produit présente dans l'échantillon (la quantité de matière dans les boucles d'échantillonnage étant toujours la même). Pour ce faire, deux bouteilles de gaz étalons réalisées par la société Air Liquide ont été utilisées. La première, qui contenait uniquement de l'hydrogène dilué dans de l'argon, a été utilisée pour caractériser l'hydrogène détecté au TCD. La seconde, constituée de treize hydrocarbures dans des proportions variées dilués dans de l'hélium, a été utilisée pour des analyses au FID. La constitution de ces deux bouteilles ainsi que des chromatogrammes obtenus au TCD et au FID à partir de leur contenu sont rassemblés dans l'annexe A (Tableau A-1, Figures A-1 et A-2).

A la suite de quelques analyses, différentes remarques peuvent être effectuées. Avant tout, un léger décalage des temps de rétention a parfois été observé au cours des expériences. Ensuite, le pic de propadiène n'est pas discernable car il se confond avec celui d'acétylène (Annexe A, Figure A-2). Cependant, l'erreur effectuée de ce fait sur l'acétylène peut être négligée car la proportion d'acétylène dans le mélange étalon est importante comparée à celle de propadiène. Cette remarque est également justifiée lors de l'analyse de produits de pyrolyse. En effet, les taux de conversion de l'acétylène obtenus font que le réactif est toujours le composé majoritaire dans le mélange (à l'exception de l'inerte dans le cas où les expériences ont lieu en milieu dilué). La quantité de propadiène est généralement couplée en pyrolyse d'acétylène à celle de son isomère, le propyne.

Les droites d'étalonnage de l'aire en fonction de la fraction molaire pour tous les composés quantifiés lors des expériences de pyrolyse sont disponibles dans l'annexe A (Figure A-3). Ces droites ont été obtenues en diluant dans différentes proportions le mélange en sortie des bouteilles étalons. Pour l'acétylène, un étalonnage spécifique a été réalisé en utilisant une bouteille d'acétylène et en la diluant avec de l'azote pour accéder à différentes concentrations. En effet, le réactif utilisé pour la pyrolyse est présent durant les expériences en grande quantité comparé aux différents produits qu'il génère. La droite d'étalonnage de l'acétylène est présentée sur la figure 18. Au-delà des concentrations représentées, le pic sature et la quantité d'acétylène n'est plus mesurable avec précision.

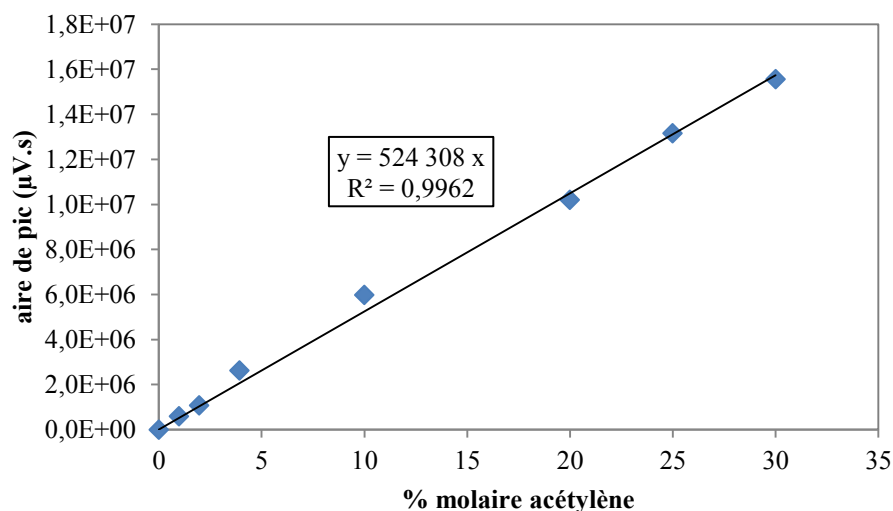


Figure 18 : Droite d'étalonnage de l'acétylène au GC

Le benzène, formé durant les pyrolyses en plus grandes quantités que celles présentes dans la bouteille étalon, a également fait l'objet d'un étalonnage à part. Des quantités connues de ce produit ont été injectées sous forme liquide à l'aide d'une micropipette mécanique dans des sacs Tedlar (Sigma-Aldrich, Tedlar SCV 1 L) contenant de l'azote. Cette méthode n'est pas considérée comme très précise mais l'obtention d'une courbe de tendance linéaire à coefficient de détermination proche de l'unité a permis de la valider.

d. Espèces observées expérimentalement

Les figures 19 et 20 représentent des exemples de chromatogrammes obtenus respectivement avec le TCD et avec le FID dans des conditions réelles d'expérimentation. Ils correspondent à l'analyse des produits formés lors de la pyrolyse d'acétylène dilué à 50% dans le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre à 900°C et 8 kPa pour un temps de passage dans le réacteur de 3 s.

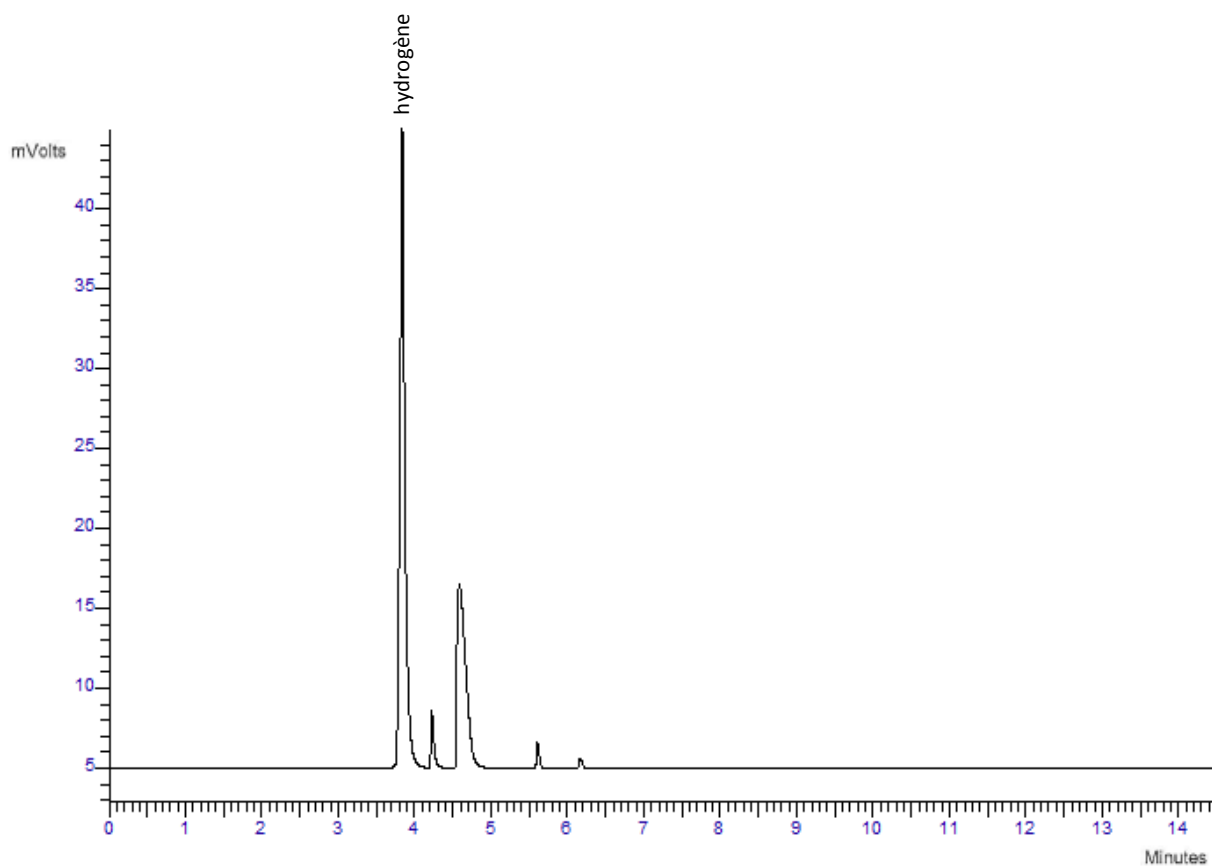


Figure 19 : Exemple de chromatogramme des produits de la pyrolyse obtenu par GC-TCD en ligne – réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 50% d'acétylène en entrée – $\tau = 3$ s

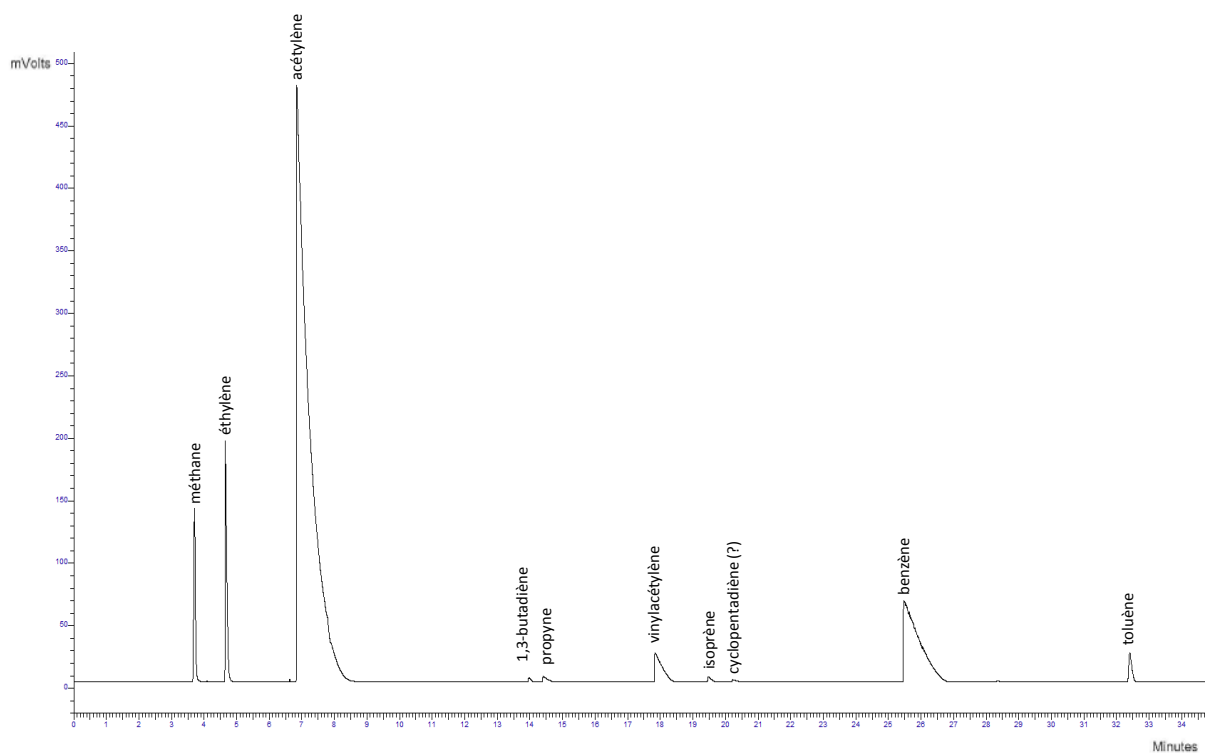


Figure 20 : Exemple de chromatogramme des produits de la pyrolyse obtenu par GC-FID en ligne – réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 50% d'acétylène en entrée – $\tau = 3$ s

Le premier pic observé sur le chromatogramme obtenu avec le TCD (Figure 19) correspond à l'hydrogène, le seul composé qui ait été quantifié par ce détecteur. Sur le chromatogramme obtenu avec le FID (Figure 20), les produits présents dans la bouteille étalon 2 (cf. Annexe A, Tableau A-1) sont discernables à l'exception de l'éthane, du propane et du propylène, généralement très peu formés en pyrolyse d'acétylène. L'éthane apparaît cependant en faible quantité dans certaines conditions de pyrolyse. Le pic qui correspondrait au 1,2-butadiène a en réalité un temps de rétention un peu plus important. Il est donc probable qu'il s'agisse du 1,3-butadiène, isomère plus stable. Du fait de la similitude entre ces deux molécules, l'étalonnage du 1,2-butadiène a été utilisé pour quantifier le 1,3-butadiène. Par ailleurs, un autre pic non identifié apparaît entre l'isoprène et le benzène. Il est possible qu'il s'agisse d'une espèce à cinq atomes de carbone, peut-être le cyclopentadiène (C₅H₆).

2) Analyse en différé des produits lourds

Les produits lourds de la pyrolyse, c'est-à-dire principalement les HAP, récupérés par le système de filtre et de résine ou par le piégeage par l'azote liquide, ont été analysés en différé à l'INRS par M^{mes} Juliette Kunz-Iffli et Thérèse Nicot. Deux techniques analytiques ont été utilisées : la chromatographie en phase gazeuse couplée avec un spectromètre de masse (GC-MS) et la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) avec un détecteur par fluorescence. Les méthodes d'analyse sur ces deux techniques étaient déjà au point suite à des études antérieures réalisées à l'INRS sur les HAP, mais certains ajustements ont dû être faits.

La GC-MS permet d'avoir des résultats sur les 16 HAP de l'EPA ainsi que sur d'autres produits identifiables. La méthode développée pour la HPLC à l'INRS ne permet de quantifier que huit HAP. Cette technique est cependant plus sensible et permet donc de quantifier des HAP dans des échantillons où ils sont à des concentrations trop faibles pour être détectables par la GC-MS. Ces deux techniques sont donc complémentaires et c'est pourquoi elles ont été utilisées en parallèle. Par ailleurs, le recoupement des résultats obtenus par GC-MS et par HPLC permet de s'assurer de leur validité.

En sortie du procédé, les échantillons à analyser provenant de la récupération sur filtres et dans le piège cryogénique contiennent les produits de la pyrolyse dissouts dans une quantité connue mais variable de dichlorométhane. Pour chaque échantillon, deux prélèvements sont effectués. Ils sont ensuite traités pour être analysés, l'un par GC-MS et

l'autre par HPLC. Ces prélèvements s'effectuent avec une seringue à laquelle est fixé un filtre à membrane en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 25 mm de diamètre et de 0,2 µm de porosité afin de filtrer les particules solides éventuellement présentes dans l'échantillon. Les résines XAD-2 ont été analysées uniquement par HPLC. La méthode de récupération des HAP présents sur ces résines est expliquée par la suite, dans le paragraphe consacré à la HPLC.

a. Chromatographie en phase gazeuse – Spectrométrie de masse

La GC-MS a été utilisée pour identifier les HAP mais également des composés plus légers récupérés dans le piège cryogénique : le benzène, le toluène, le styrène, le phénylacétylène et l'indène. Ces composés légers ont ensuite été quantifiés avec un détecteur par ionisation de flamme (FID) pour le toluène, le styrène, le phénylacétylène et l'indène. La concentration en benzène a été déterminée avec le spectromètre de masse (MS). Le FID est moins sensible que le MS mais plus précis et ces composés volatils sont produits en quantité suffisante pour qu'une grande sensibilité ne soit pas nécessaire. Le benzène a été analysé avec le MS car, pour certaines expériences, des tests ont été réalisés en ajoutant du benzène deutéré (C₆D₆) comme étalon interne lors du prélèvement dans le piège cryogénique (cf. § IV.5.b). Or, les pics de benzène et de benzène deutéré ont le même temps de rétention dans le chromatographe en phase gazeuse (GC). Ils ne peuvent donc pas être discernés l'un de l'autre par le FID.

Les échantillons contenant les produits dissouts sont analysés en l'état ou après dilution avec du dichlorométhane pouvant aller du dixième au millième en fonction de la concentration en produits. Le volume final d'un échantillon placé dans le passeur du GC est de 1 mL. A partir de là, pour l'analyse des HAP, 2 µL sont automatiquement prélevés par une seringue pour être envoyés dans un injecteur à 300°C où ils sont vaporisés. Pour les composés plus légers, la seringue prélève 1 µL et l'injecteur est à 250°C. Avant chaque prélèvement, la seringue est rincée au dichlorométhane, puis à trois reprises dans l'échantillon. Après l'injection, seule une partie de l'échantillon est envoyée dans la colonne (split).

Le GC sert à séparer les espèces. Deux types de colonnes de séparation sont utilisés. Pour les 16 HAP, il s'agit d'une colonne spécifique aux HAP, une colonne Rxi-17 Sil/MS de 30 m de long, 0,25 mm de diamètre et contenant un film de 0,25 µm d'épaisseur. Le gaz circule dans la colonne à un débit de 1 mL.min⁻¹. Pour les composés plus légers, la colonne

employée est une colonne Rxi-624 Sil/MS de 60 m de long, 0,32 mm de diamètre et contenant un film de 1,8 μm d'épaisseur. Le débit de gaz circulant dans la colonne est de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour le benzène et de 0,9 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour les autres composés. Dans tous les cas, le gaz vecteur est l'hélium. L'évolution de la température dans le four contenant la colonne au cours de l'analyse dépend des composés analysés :

- pour l'analyse des HAP : le four reste à 60°C pendant 2 min puis la température augmente de 5°C par minute jusqu'à atteindre 300°C ;
- pour l'analyse du benzène : le four reste à 40°C pendant 2 min puis la température augmente de 5°C par minute jusqu'à atteindre 210°C ;
- pour l'analyse des autres composés légers : le four reste à 45°C pendant 2 min puis la température augmente de 15°C par minute jusqu'à atteindre 220°C.

La durée totale de l'analyse est d'environ 60 min.

Après avoir été séparées dans la colonne du GC, les différentes espèces contenues dans l'échantillon entrent dans le MS où elles sont identifiées et quantifiées. Le principe est le suivant : les molécules sont ionisées pour casser leurs liaisons et les fragments obtenus forment un spectre spécifique à chaque molécule, ce qui permet leur identification. A titre d'exemple, le spectre du benzo[*a*]pyrène (B[*a*]P) est représenté figure 21. Le fragment majoritaire, caractéristique de la molécule, permet ensuite de déterminer la quantité de la molécule dans l'échantillon. Dans le cas des HAP où les liaisons sont difficiles à casser du fait du caractère aromatique des espèces, le fragment majoritaire correspond généralement à la masse molaire de la molécule (252 dans le cas du B[*a*]P).

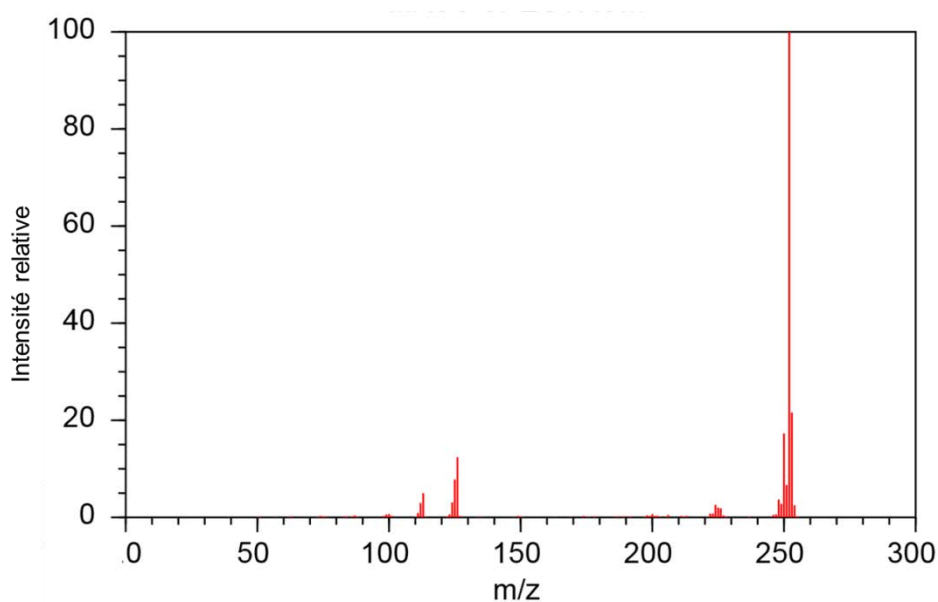


Figure 21 : Spectre de masse du B[*a*]P [182] –
m et *z* représentent respectivement la masse et la charge des ions

Les molécules ayant été préalablement séparées, elles sont analysées par le MS à des temps différents. La connaissance des molécules recherchées et des temps caractéristiques de chaque molécule permet de focaliser l'appareil sur la recherche de domaines de masses correspondant aux spectres de ces molécules. Cette technique d'acquisition est appelée SIR (*Selected Ion Recording*). Elle permet de gagner en résolution et en sensibilité. La méthode détaillée utilisée ici pour la quantification des HAP est inspirée de la norme NF EN 16143 [183]. En revanche, en effectuant une acquisition en SIR, il n'est pas possible de repérer d'éventuels composés non recherchés dans l'échantillon. Certains échantillons ont donc été passés sans prédéfinition de masses spécifiques (en *full-scan*) afin de vérifier qu'aucun composé majoritaire n'était négligé. Un exemple de chromatogramme obtenu par cette méthode sur un prélèvement de pyrolyse est présenté figure 22.

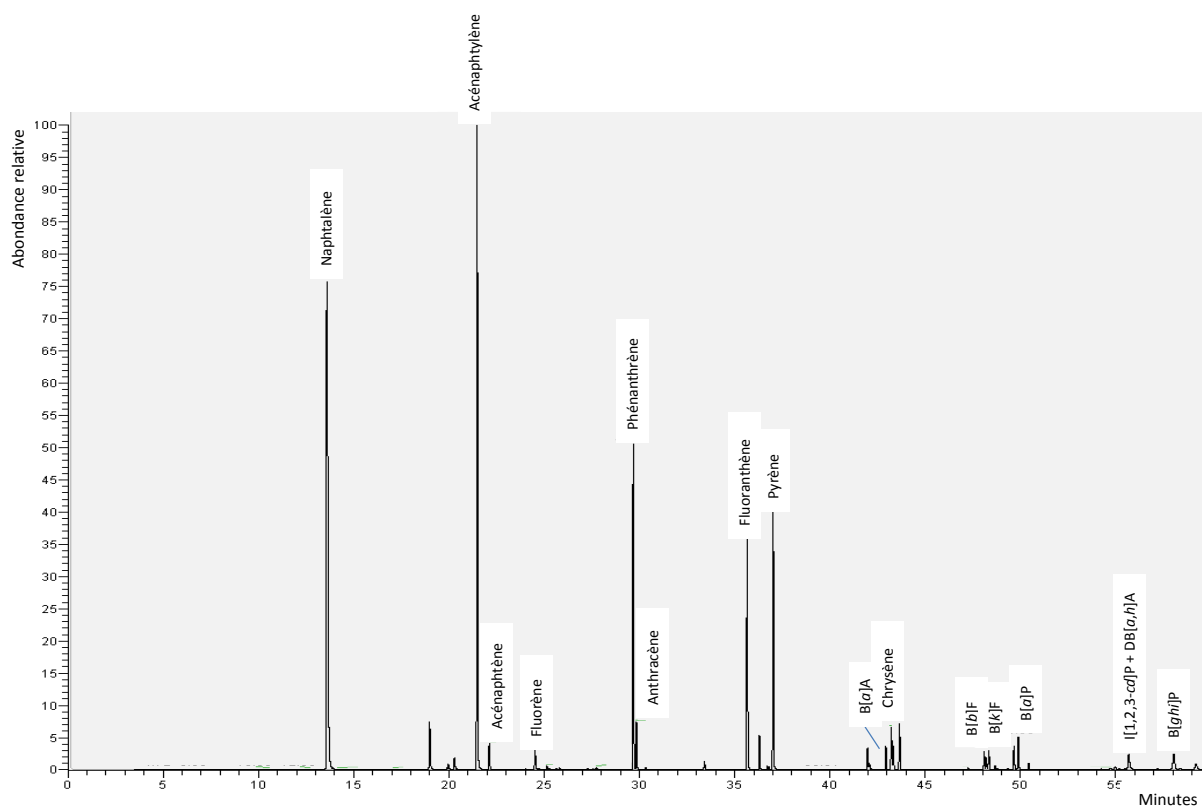


Figure 22 : Exemple de chromatogramme obtenu par GC-MS en full-scan – réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – $\tau = 3$ s

Malgré la présence de petits pics annexes, ce graphe montre que la majorité des HAP formés sont analysés. Le pic qui suit le naphthalène, le plus grand des pics inconnus, correspond probablement à une molécule comportant un branchement linéaire sur un naphthalène (peut-être un éthynylnaphthalène).

L'étalonnage pour les 16 HAP de l'EPA a été réalisé à l'aide d'un mélange étalon (Supelco) contenant ces 16 HAP à des concentrations différentes (Annexe A, Tableau A-2). Ce mélange a été dilué dans du dichlorométhane afin d'obtenir sept gammes de concentrations distinctes, ce qui a permis de tracer des droites d'étalonnage. Un chromatogramme obtenu avec un de ces mélanges est représenté dans l'annexe A (Figure A-4). Les pics d'indéno[1,2,3-*cd*]pyrène (I[1,2,3-*cd*]P) et de dibenzo[*a,h*]anthracène (DB[*a,h*]A) sont confondus car ils ne sont pas séparés par le GC. Comme leur fragment majoritaire a également la même masse spécifique, il n'est pas possible de les quantifier séparément. De la même manière, un mélange étalon a été utilisé pour effectuer l'étalonnage des composés plus légers (Annexe A, Tableau A-3).

Les produits légers ont été quantifiés lorsque leur concentration dans les échantillons analysés était supérieure à 1 µg.mL⁻¹. Pour les HAP, les valeurs limites de quantification sont rassemblées dans le tableau 5. Ces valeurs sont données en µg par échantillon. Tous les échantillons ne contenaient pas le même volume mais ces valeurs ont été calculées par rapport au volume le plus important (soit 120 mL) puis utilisées pour tous les échantillons.

Tableau 5 : Seuils de détection des HAP par GC-MS

HAP	Limite (µg / échantillon)
Naphtalène	1,5
Acénaphthylène	0,5
Acénaphthène	1
Fluorène	0,1
Phénanthrène	0,1
Anthracène	0,1
Fluoranthène	0,2
Pyrène	0,2
B[<i>a</i>]A	0,1
Chrysène	0,1
B[<i>b</i>]F	0,1
B[<i>k</i>]F	0,1
B[<i>a</i>]P	0,1
I[1,2,3- <i>cd</i>]P + DB[<i>a,h</i>]A	0,2
B[<i>ghi</i>]P	0,2

b. Chromatographie en phase liquide à haute performance

La méthode utilisée pour la HPLC permet de quantifier uniquement les huit HAP répertoriés dans la fiche MétroPol n°332 de l'INRS [181] : le pyrène, le benzo[*a*]anthracène (B[*a*]A), le benzo[*b*]fluoranthène (B[*b*]F), le benzo[*k*]fluoranthène (B[*k*]F), le B[*a*]P, le DB[*a,h*]A, le benzo[*ghi*]pérylène (B[*ghi*]P) et l'I[1,2,3-*cd*]P.

Les échantillons provenant de la récupération sur filtres et de la récupération dans le piège cryogénique sont dilués dans un mélange constitué à 50% de méthanol et à 50% de dichlorométhane. L'utilisation de dichlorométhane pur entraîne des problèmes sur la forme des pics (forme non gaussienne). Les échantillons sont dilués du dixième au dix millième en fonction de leur concentration.

En ce qui concerne les tubes contenant la résine pour l'adsorption des HAP gazeux, ils sont cassés et les résines des deux sections de piégeage (Figure 14) sont récupérées séparément dans des flacons. Les deux plages sont analysées afin de vérifier que le tube n'a pas « claqué ». Dit autrement, il faut s'assurer que la grande majorité des produits a bien été adsorbée dans la première section. La deuxième plage, appelée plage de garde, ne doit pas contenir plus de 5% de la concentration trouvée sur la première plage pour que les résultats puissent être considérés comme valides [184]. Après récupération de la résine, 3 mL de toluène sont ajoutés dans les flacons qui sont ensuite placés dans un bain à ultrasons pendant 15 min pour permettre la désorption des HAP. Puis, l'échantillon est dilué en fonction de sa concentration en produits avec au minimum 3 mL de méthanol.

Les échantillons sont disposés dans le passeur du chromatographe où ils sont stockés à une température de 6°C. Au moment de l'analyse, une partie est automatiquement prélevée par une seringue et envoyée dans une boucle d'injection de 10 µL, d'où elle est envoyée vers la colonne. Entre deux injections, la boucle est nettoyée avec le mélange éluant circulant dans la colonne.

La colonne du chromatographe est une colonne Envirosep PP de 125 mm de long, 4,6 mm de diamètre et contenant un garnissage de 5 µm de granulométrie. L'éluant liquide utilisé est un mélange contenant 83% d'acétonitrile, 7% de méthanol et 10% d'eau. La pompe permet une circulation de l'éluant dans la colonne à un débit de 0,7 mL.min⁻¹ et à une pression de 540 psi (3723 kPa). La température du four où se situe la colonne est de 30°C.

Le détecteur utilisé est un détecteur par fluorescence. Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission diffèrent en fonction des molécules à quantifier. Leur évolution tout au long du temps d'analyse ainsi que les molécules correspondantes sont rassemblées dans le tableau 6. Le temps total d'analyse est de 25 min.

Tableau 6 : Evolution des longueurs d'onde d'excitation et d'émission utilisées au cours d'une analyse par HPLC et composés observés

Temps (min)	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	HAP observés
0,01	335	385	Pyrène
5,50	296	405	B[a]A, B[b]F, B[k]F, B[a]P, DB[a,h]A, B[ghi]P
19,00	300	500	I[1,2,3-cd]P

Le chromatographe est piloté par le logiciel VARIAN Star qui permet de transmettre à l'appareil l'ordre et la disposition dans le passeur des échantillons à analyser et de traiter les résultats.

L'étalonnage du chromatographe a été réalisé à l'aide du même mélange étalon contenant les 16 HAP de l'EPA (Supelco) que pour la GC-MS (Annexe A, Tableau A-2). En diluant ce mélange, des courbes d'étalonnage ont ainsi pu être tracées pour les huit HAP souhaités, les huit autres ne répondant pas ou très peu aux longueurs d'onde utilisées. Tout au long des analyses, ce mélange dilué au dix millième a été testé régulièrement afin de vérifier l'absence de déviation par rapport à l'étalonnage initial. Un des chromatogrammes obtenus est disponible dans l'annexe A (Figure A-5).

La figure 23 représente un exemple de chromatogramme obtenu dans des conditions réelles d'expérimentation. Il correspond à l'analyse des HAP formés lors de la pyrolyse d'acétylène pur dans le réacteur sphérique à 900°C et 8 kPa pour un temps de passage de 1 s. Les produits ont été piégés puis récupérés dans le piège cryogénique par lavage avec 95 mL de dichlorométhane. L'échantillon a ensuite été dilué au centième avant l'analyse (Figure 23 - courbe supérieure bleue). Les huit HAP quantifiés sont indiqués sur le graphe. Le pic de pyrène est saturé car ce produit est présent en grande quantité. L'échantillon a donc été

repassé après une nouvelle dilution au dixième (dilution totale au millième) afin de quantifier ce produit (Figure 23 - courbe inférieure rouge).

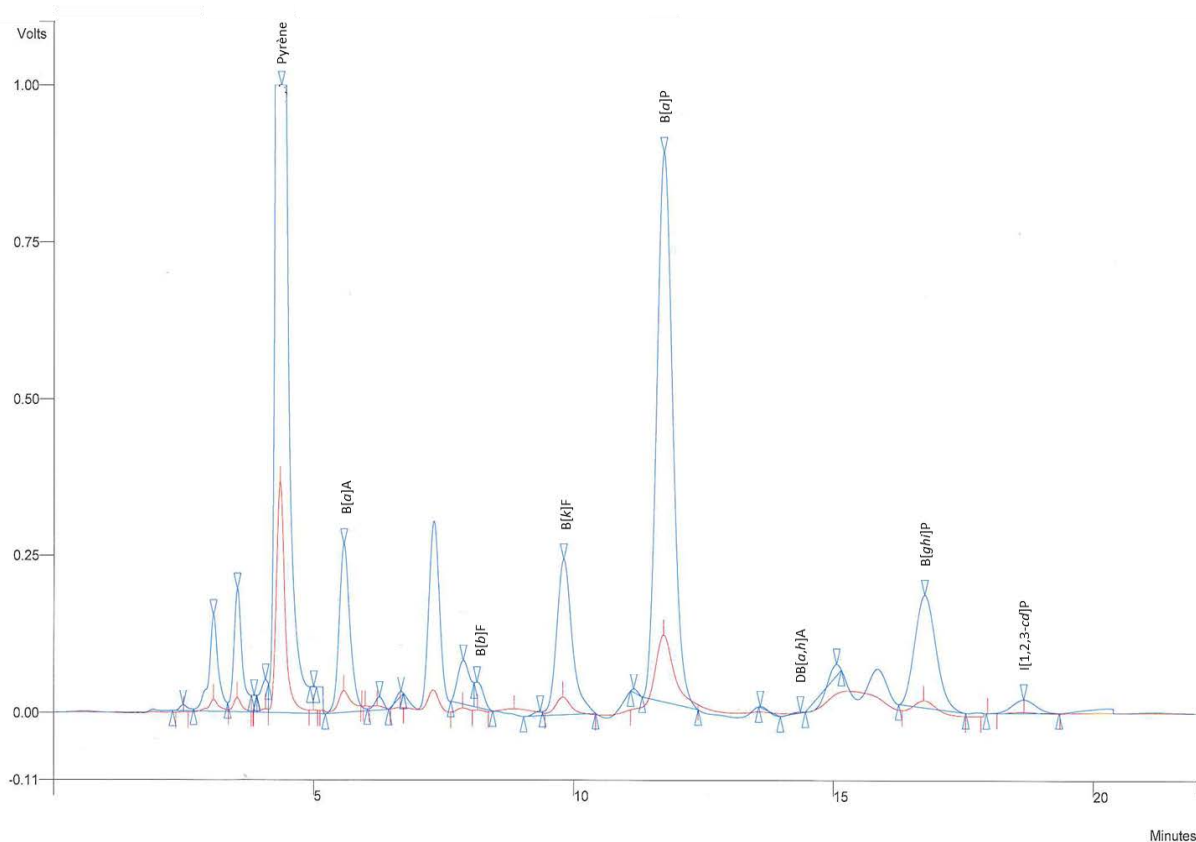


Figure 23 : Exemples de chromatogrammes des produits de la pyrolyse obtenus par HPLC – réacteur sphérique – 100% d’acétylène en entrée – $\tau = 1$ s – dilution de l’échantillon au centième (courbe supérieure bleue) et au millième (courbe inférieure rouge)

Plusieurs pics indéterminés apparaissent sur le graphe. Ils correspondent à d’autres produits dont l’étalonnage n’a pas été effectué et qui ne peuvent donc pas être identifiés et quantifiés. Parmi eux doivent notamment figurer les huit autres HAP de l’EPA pour lesquels la méthode de détection par fluorescence n’a pas été développée.

De la même manière que pour la GC-MS, il existe en HPLC une quantité limite en dessous de laquelle les produits ne sont plus quantifiables de manière suffisamment précise. Cette quantité a été évaluée à $0,12 \mu\text{g}$ par échantillon. Il s’agit d’une valeur majorée par rapport aux différents produits analysés et par rapport aux différents volumes d’échantillon.

IV - Mise au point et limites du banc d'essais HAPPY-END

Le banc d'essais HAPPY-END a été développé au cours de cette étude. Diverses difficultés ont été rencontrées tout au long de la phase d'expérimentation, aussi bien sur la mise au point des différents éléments du banc que lors de la réalisation des expériences ou des analyses. Les plus importantes sont décrites ici avec les limites qu'elles ont imposées, les erreurs qu'elles ont pu engendrer sur les résultats et les solutions apportées ou envisageables pour l'avenir.

1) Gestion de la pression

a. Tenue au vide

La difficulté majeure sur l'installation a concerné sa tenue au vide. En effet, le procédé est complexe et de nombreuses sources de fuite peuvent apparaître. Or, il est impératif qu'il n'y ait pas d'oxygène dans l'installation afin d'éviter tout phénomène de combustion. Ainsi, il a été nécessaire de modifier les capteurs de pression, le porte-tube de la résine et les raccords entre certains éléments comme ceux des réacteurs tubulaires (acier-quartz), et de changer le type de filtre de prélèvement pour atteindre le vide souhaité.

Après s'être assuré de l'étanchéité du procédé, la question du vide se pose une nouvelle fois lors de la remise à pression atmosphérique au cours des différentes manipulations. En effet, cette opération conduit à l'adsorption d'air sur les parois intérieures des canalisations. Cet air se désorbe ensuite dans le procédé lors de la mise au vide. Il faut donc, avant toute expérience, laisser la pompe fonctionner suffisamment longtemps (environ 1 h) sans entrée de matière pour désorber tout l'oxygène et l'eau présents.

b. Pertes de charge

Etant donné la taille de l'installation et le nombre d'éléments qui la constituent, d'importantes pertes de charge sont à prendre en considération.

Avec les réacteurs tubulaires, la différence de pression observée entre les valeurs des capteurs P1 et P2 (Figure 12) est inférieure à 0,5 kPa, soit 6,3% de la valeur de consigne (8 kPa). Ces réacteurs génèrent donc peu de pertes de charge. En revanche, la différence de pression entre P1 et P2 est très importante lorsque le réacteur sphérique est utilisé (jusqu'à

5 kPa, soit 63% de la valeur de consigne). La perte de charge est principalement due au très petit diamètre (0,3 mm) des quatre tuyères qui injectent le gaz dans la sphère. L'espace annulaire de sortie du réacteur, quant à lui, ne génère quasiment pas de pertes de charge. La régulation de la pression a donc été effectuée à partir de la valeur fournie par P2, proche de la valeur dans la sphère.

Le chromatographe en phase gazeuse placé en ligne génère une forte perte de charge puisque les canalisations et les boucles d'échantillonnage ont un diamètre intérieur de 1,5 mm. Cette perte de charge n'a pas d'influence sur la pression dans le procédé car deux pompes à vide indépendantes assurent, d'une part, le vide et l'écoulement dans le procédé et, d'autre part, l'aspiration d'une partie du courant principal vers le GC. Cependant, du fait de la perte de charge et malgré la puissance de la pompe, cette deuxième aspiration n'est plus suffisante lorsque la pression de fonctionnement dans le procédé est trop basse. C'est pourquoi la pression de travail a été fixée à 8 kPa. Les données expérimentales disponibles dans la littérature ont également influencé le choix de cette pression (cf. Chapitre IV § I.2).

Concernant les systèmes de prélèvement, l'ensemble constitué du filtre et du tube contenant la résine XAD-2 induit une importante perte de charge. C'est pourquoi, afin d'éviter une chute de pression dans le réacteur, seule une partie du courant sortant du réacteur est envoyée vers ces éléments : la vanne EV2 (Figure 12) reste ouverte. En revanche, le piège cryogénique génère très peu de pertes de charge.

Un autre élément responsable de l'augmentation de la perte de charge est l'encrassement du procédé (du réacteur et des canalisations) dû aux produits issus de la pyrolyse (cf. § 3).

c. Régulation de la pression

La régulation de la pression dans le procédé a également été problématique. Pour certaines expériences, une électrovanne de régulation (EVR) reliée par l'automate aux valeurs de pression mesurées par P1 ou P2 (au choix) a régulé automatiquement la pression. Mais la gamme de fonctionnement de cette vanne est trop restreinte par rapport aux gammes totales de débits souhaitées. EVR a donc été remplacée dans certains cas par une vanne de régulation manuelle (VMR). Or, notamment en régime transitoire, la pression dans le procédé varie, ce qui demande une grande réactivité de la part de l'expérimentateur pour la maintenir

constante, surtout lors de manipulations avec de l'acétylène pur où beaucoup de particules solides sont générées, qui encrassent les canalisations et augmentent la perte de charge.

Quelle que soit la vanne utilisée, il n'est pas toujours possible d'atteindre la pression souhaitée. Avec le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre, les temps de passage du gaz ne peuvent pas être inférieurs à 1,5 s car cela nécessite des débits élevés du courant réactif. La vanne de régulation, même en position ouverte, génère une perte de charge trop importante pour que le débit d'aspiration de la pompe à vide compense le débit d'alimentation fourni par les régulateurs de débit (Figure 12). C'est pourquoi le réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre a été utilisé pour les faibles temps de passage.

2) Débits

La différence de volume entre les trois réacteurs et la plage de temps de passage souhaitée nécessitent de travailler avec des débits de gaz très variés. C'est pourquoi trois régulateurs de débit différents sont utilisés pour l'acétylène. Le régulateur de débit pour l'azote, quant à lui, est étalonné pour une valeur maximale de $12\ 000\ \text{NmL}\cdot\text{min}^{-1}$, ce qui est nécessaire pour assurer la sécurité du procédé (gaz pour l'inertage). Ce régulateur n'est donc pas assez précis sur les gammes de débits (faibles) utilisées pour le réacteur sphérique et le réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre. C'est pourquoi il n'est possible de travailler en milieu dilué qu'avec le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre.

Néanmoins, l'azote est nécessaire pour ajuster la pression et donc l'ouverture de la vanne de régulation avant d'injecter l'acétylène. Pendant cette étape, le débit d'azote doit correspondre au débit du courant réactif (acétylène dilué ou pas) utilisé par la suite. Or, cela est difficile à mettre en œuvre lors de l'utilisation du réacteur sphérique et du réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre car les débits de réactifs nécessaires sont trop faibles par rapport à l'étalonnage du régulateur de débit d'azote. Bien que cette étape ne demande pas une grande précision du débit, elle a limité les temps de passage pour ces deux réacteurs à un maximum de 1,75 s.

3) Température dans les canalisations

En sortie du réacteur, il est nécessaire que la température chute brusquement pour arrêter la réaction mais, si elle diminue trop, les produits les plus lourds se condensent. Dans le cas où cette condensation a lieu avant la récupération des HAP, la quantité de produit perdue fausse les résultats. Si le piège cryogénique est placé juste après la sortie du réacteur, limitant ainsi au maximum la longueur de conduit propice à la condensation, ce n'est pas le cas du filtre et de la résine, séparés de la sortie du réacteur par des vannes et des coudes. Pour empêcher cette condensation, un cordon chauffant a donc été mis en place entre la sortie du réacteur et le capteur de température T3 (situé peu avant l'entrée dans le filtre). Un calorifuge a été placé tout autour des conduits et du cordon chauffant pour limiter les pertes de chaleur par transfert avec le milieu extérieur (Figure 12). Néanmoins, il est nécessaire de prendre en considération que les joints permettant la jonction quartz-acier en bout de réacteur et les électrovannes ne peuvent pas supporter des températures supérieures à 200°C. La température du cordon chauffant a donc été fixée à 180°C. Malgré cette précaution, des joints ont été déformés durant les premiers essais, créant une entrée d'air dans le procédé. Il est donc important, tout au long d'une expérience, de surveiller la valeur réelle de la température de surface de la canalisation qui oscille autour de la valeur de consigne.

4) Encrassement

La pyrolyse de l'acétylène dans les conditions expérimentales étudiées conduit à la formation de suies et de carbone pyrolytique dans le réacteur. Conjointement, malgré la présence du cordon chauffant (Figure 12), de la condensation a lieu en aval du réacteur.

a. Influence de l'encrassement

Dans le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre, les débits utilisés sont importants du fait du volume du réacteur. Ils empêchent donc de travailler avec de l'acétylène pur car l'encrassement du procédé est trop rapide (principalement au niveau de la sortie du réacteur et des vannes), la perte de charge augmente et il n'est pas possible de réguler la pression sur le temps nécessaire au prélèvement ou au remplissage de la boucle d'échantillonnage du chromatographe en ligne (Figure 17).

La formation de suies influe sur la composition de la phase gazeuse dans le réacteur et particulièrement sur la quantité de HAP récupérés. En effet, les suies se forment par condensation des HAP et consomment donc ces espèces. De plus, une fois les suies formées, des HAP peuvent s'adsorber à leur surface. Cela fausse également les résultats obtenus sur les HAP, surtout lorsque beaucoup de suies sont présentes dans le réacteur.

Les suies et les produits condensés qui restent à la fin d'une expérience peuvent être entraînés lors de la suivante et fausser les résultats. Des prélèvements à blanc (en faisant circuler uniquement de l'azote) ont été effectués régulièrement entre deux expériences afin d'évaluer cet effet. Généralement, les quantités de HAP trouvées lors des prélèvements à blanc sont faibles comparées aux quantités récupérées au cours de l'expérience précédente, de l'ordre de un pour plusieurs dizaines voire centaines en masse. Mais des exceptions sont observées : dans certains cas et pour certains HAP (notamment l'acénaphène), il est arrivé de récupérer jusqu'à la moitié de la quantité obtenue lors de l'expérience précédente. De plus, ces valeurs sont faibles uniquement en comparaison du type d'expérience réalisé auparavant. L'encrassement peut donc fausser fortement les résultats de l'expérience suivante si celle-ci a lieu dans des conditions où moins de produits sont formés (augmentation de la dilution par exemple).

Ces considérations ajoutées à la perte de charge induite par l'encrassement mettent en avant la nécessité de nettoyer régulièrement le procédé et, en particulier, les réacteurs.

b. Nettoyage des installations

Le nettoyage des réacteurs entre deux expériences se fait par oxydation du carbone à 900°C grâce à une entrée d'air dans le réacteur. Cela permet d'oxyder les suies et le carbone pyrolytique présents dans la zone réactionnelle mais également les HAP condensés dans la partie du réacteur située après la sortie du four. Ce nettoyage est particulièrement important lors des expériences avec le réacteur sphérique pour lequel il y a un risque d'obstruer les canalisations d'arrivée et de sortie de la sphère.

La condensation qui a lieu dans les conduits en aval de la zone réactionnelle entraîne un risque d'endommagement de certains éléments comme les vannes ou les capteurs. Des filtres en microfibrilles de verre ont été utilisés afin de protéger les capteurs de pression. Néanmoins, il est nécessaire d'effectuer régulièrement le nettoyage du procédé. Ce nettoyage consiste à faire circuler du dichlorométhane dans les conduits à l'aide d'une pompe. Il faut

ensuite s'assurer que tout le dichlorométhane soit évaporé avant d'entamer une nouvelle expérience de pyrolyse. Pour cela, un temps conséquent (au moins une journée) est nécessaire.

5) Prélèvements

a. Prélèvement par le système de filtre et résine

Le système qui consiste à récupérer les HAP condensés sur le filtre et ceux en phase gazeuse adsorbés sur la résine XAD-2 présente un inconvénient majeur : en raison de la perte de charge engendrée, seule une partie du courant en sortie du réacteur est envoyée vers ces éléments (cf. § 1.b) et le débit de cette partie de courant n'est pas connu. Par conséquent, la quantité de HAP trouvée dans un échantillon ne permet de se ramener ni au débit massique réel des HAP en sortie du réacteur ni à la fraction que cette quantité représente par rapport à l'ensemble des espèces présentes dans le courant de sortie. De plus, du fait des changements de débit liés aux changements de temps de passage et à l'utilisation de plusieurs réacteurs, il n'est pas possible de considérer que le débit arrivant dans le filtre est constant d'une expérience à une autre ni même qu'il est proportionnel au débit d'entrée. Les seules informations données par les résultats sont donc qualitatives et portent sur la quantité relative des HAP les uns par rapport aux autres.

Par ailleurs, l'analyse des produits récupérés sur les résines XAD-2 montre que la deuxième plage de résine présente dans le tube, la plage de garde (cf. § III.2.b), capte toujours plus de 5% de la quantité de HAP contenue dans la première plage. Etant donnée la quantité de produits récupérée sur la plage de garde, il semble que la totalité des HAP ne soit pas récupérée mais qu'une partie traverse entièrement le tube. Cela indique que les conditions de travail (sans doute le débit ou le mode de prélèvement) ne sont pas adaptées pour une bonne utilisation des cartouches XAD-2 choisies.

Des résultats obtenus suite à une analyse de HAP récupérés sur filtre et suite à une analyse de HAP récupérés dans le piège cryogénique ont malgré tout été comparés. La figure 24 présente les fractions massiques de chaque HAP par rapport à la quantité récupérée des 16 HAP analysés dans le cas de la pyrolyse d'acétylène avec 20% de réactif en entrée, dans le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre et à 2,4 s de temps de passage. Les résultats présentés sont ceux obtenus lors de l'analyse par GC-MS.

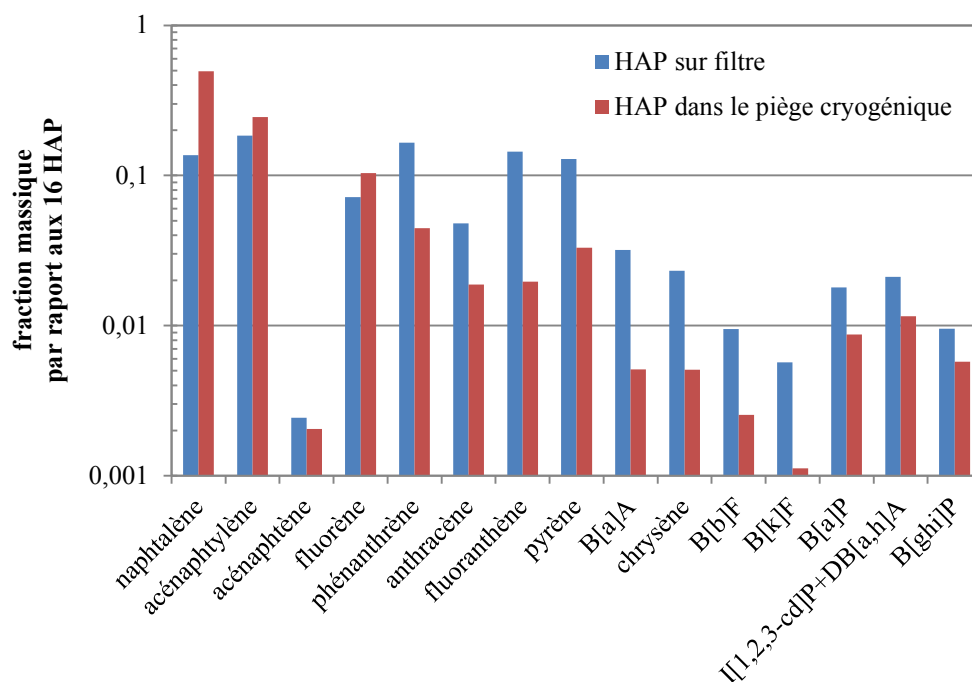


Figure 24 : Comparaison des fractions massiques des HAP obtenues par les deux méthodes de prélèvement – réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 20% d’acétylène en entrée – $\tau = 2,4\text{ s}$

Les résultats présentent de grandes différences mais les HAP récupérés sur la résine ne sont pas pris en compte ici (puisque les plus légers n’ont pas été analysés). Or, il est probable qu’une grande partie des HAP les plus lourds soit récupérée sur le filtre alors qu’une fraction importante des HAP les plus légers doit rester en phase gazeuse. Cela explique que la fraction obtenue pour les HAP légers soit plus importante suite à la récupération dans le piège cryogénique que suite au prélèvement sur filtre. Comme la figure 24 représente les fractions de chaque HAP normées par rapport à l’ensemble des HAP (la somme des grandeurs représentées pour les 16 HAP est égale à 1), cette différence est compensée par un effet inverse observé pour les HAP lourds. Les résultats obtenus avec le filtre ne semblent donc pas incohérents mais le système de prélèvement par le filtre et la résine devrait être amélioré pour qu’ils deviennent exploitables. Il faudrait :

- connaître le débit réel passant au travers de ces éléments afin de se ramener au débit massique de chaque HAP en sortie du réacteur ;
- analyser tous les HAP adsorbés sur la résine (pas uniquement les plus lourds) ;
- placer un deuxième tube avec de la résine en série derrière le premier afin de s’assurer que tous les produits sont bien récupérés.

Dans la suite de la thèse, seuls les résultats obtenus suite au prélèvement dans le piège cryogénique, mieux exploitables et plus complets, sont présentés.

b. Prélèvement par le piège cryogénique

Le piège cryogénique dans lequel les produits sont piégés suite au refroidissement par de l'azote liquide présente l'avantage d'être placé juste en sortie du réacteur et de ne pas induire une forte perte de charge. Il présente néanmoins certaines sources d'erreur. La première est liée à l'absence de bifurcation sur le circuit entre le réacteur et le piège. Le prélèvement commence donc dès le début de la réaction et non pas après l'établissement du régime permanent dans le réacteur. Cependant, le temps nécessaire à l'établissement du régime permanent est estimé à cinq fois le temps de passage dans le réacteur. Ce temps de passage est au maximum égal à 3 s, ce qui nécessite 15 s pour arriver au régime permanent. L'erreur effectuée lors d'un prélèvement de 5 min peut donc être considérée comme négligeable. Le temps de prélèvement ne peut, par ailleurs, pas être trop important afin de limiter la quantité de produits à récupérer dans le piège et l'augmentation de l'encrassement du réacteur qui complique la régulation de la pression. La deuxième source d'erreur est la perte potentielle d'une certaine quantité de produit, que ce soit pendant l'expérience ou après, lors de la récupération par lavage.

Afin de vérifier que les produits ne traversent pas le piège cryogénique mais qu'ils sont bien condensés à l'intérieur, des analyses chromatographiques du courant en sortie du piège ont été réalisées avec le chromatographe en ligne. Elles montrent qu'il reste dans ce courant quasiment la totalité de l'hydrogène et du méthane et une partie des autres espèces légères. Cependant, les produits les plus légers analysés par la suite sont le benzène et le toluène. Or, lors d'expériences avec le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre (pour lequel les débits et donc les vitesses avec lesquelles le gaz traverse le piège sont les plus élevés), les fractions molaires de benzène et de toluène analysées avec le GC sont respectivement de 5 à 35 fois et de 10 à 42 fois (en fonction de la dilution et du temps de passage) plus faibles que celles trouvées lors d'une analyse dans les mêmes conditions quand il n'y a pas récupération dans le piège cryogénique. Ces valeurs sont assez importantes pour estimer que les pertes lors de l'expérience sont faibles, voire négligeables pour les espèces plus lourdes et notamment les HAP.

D'autres causes de pertes existent. Premièrement, une partie des espèces les plus légères peut s'évaporer lorsque le piège cryogénique est enlevé de l'installation. Ensuite, des produits peuvent être perdus lors du lavage du piège au dichlorométhane. Pour pallier cela, dans les conditions où de grandes quantités de produits étaient formées, un deuxième lavage

et, parfois, un troisième lavage ont été effectués. Les résultats obtenus montrent que, dans la grande majorité des cas, les deuxième et troisième échantillons ne contiennent respectivement pas plus de 3% et de 1% de la masse totale de produit récupéré. En comparant les quantités récupérées espèce par espèce, ces fractions sont à peine supérieures (5% pour le deuxième échantillon et 2% pour le troisième échantillon). La seule exception fréquente est l'acénaphène, sans doute en raison des faibles quantités formées de ce HAP. Enfin, des produits peuvent s'évaporer lors des différents prélèvements et dilutions nécessaires à l'analyse.

Une façon d'évaluer les pertes lors du lavage et lors de la préparation à l'analyse est d'injecter dans le piège cryogénique, avant le lavage, une quantité connue d'une espèce ne faisant pas partie des produits de la réaction afin qu'elle serve d'étalon. Si cette espèce a une volatilité proche des espèces analysées, la quantité perdue entre l'injection et l'analyse de cette espèce est proportionnelle à la quantité perdue des autres espèces (produits de la réaction). Quelques tests en ce sens ont été effectués. Les composés choisis ont été le benzène deutéré et le benzo[*a*]pyrène deutéré car ces deux éléments ont des volatilités différentes qui englobent l'ensemble des volatilités des composés présents dans le mélange récupéré et parce qu'ils ne font pas partie des produits de la pyrolyse de l'acétylène et ne sont donc pas présents dans le mélange. Lors de ces tests, 100 μL de benzène deutéré et 100 μL d'une solution de B[*a*]P deutéré à une concentration de 190 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ ont été injectés dans le piège cryogénique après le prélèvement des produits d'une pyrolyse. Les résultats ne sont cependant pas exploitables car le B[*a*]P deutéré a un temps de rétention trop proche de celui du B[*a*]P en HPLC et a été injecté en quantité trop faible pour être quantifiable en GC-MS. Quant au benzène deutéré, les quantités trouvées lors des analyses sont trop variables et ne permettent pas de donner une idée précise de la quantité de produit perdue. Cela est probablement dû à un problème de mise au point du système d'injection de cet étalon dans le piège cryogénique. Cette méthode reste cependant intéressante sur le principe et pourrait par la suite être mieux exploitée.

6) Analyses

a. *Analyses en ligne*

L'analyse en ligne des espèces légères par chromatographie en phase gazeuse est relativement fiable du fait de l'absence de prélèvement pouvant entraîner des pertes de produits. Néanmoins, des approximations sont faites lors du traitement des résultats.

D'une part, seuls les produits en phase gazeuse à 60°C et environ 8 kPa entrent dans le GC. Les autres produits, plus lourds, sont condensés et arrêtés par le filtre situé juste avant l'entrée du GC (Figure 12 : F). Or, le GC donne des résultats en fractions molaires par rapport à ce qui entre dans la boucle d'échantillonnage. Cette dernière contient moins de produits que le courant de sortie du réacteur. Il est cependant possible de supposer que les produits gazeux représentent la grande majorité des produits formés (en fraction molaire).

D'autre part, lors des expériences où le réactif entre pur dans le réacteur, le pic d'acétylène sur les chromatogrammes sature car il y a trop d'acétylène présent par rapport à la quantité analysable par l'appareil. La fraction d'acétylène est donc sous-estimée dans ces cas-là.

b. *Analyses en différé*

Concernant les analyses des espèces lourdes effectuées en différé par GC-MS et HPLC, la principale difficulté provient des concentrations en produits très variées des échantillons à analyser. Cela oblige à utiliser des dilutions différentes en fonction des échantillons afin d'avoir des pics suffisamment grands pour être exploitables mais pas saturés. Or, s'il est possible d'estimer approximativement la concentration d'un échantillon en fonction des conditions expérimentales dans lesquelles il a été récupéré et en fonction de sa couleur, cette estimation n'est souvent pas assez précise pour évaluer la dilution nécessaire, d'autant que celle-ci peut varier en fonction des produits. Les analyses pour un même échantillon doivent donc souvent être réalisées plusieurs fois, à différents taux de dilution. En plus du temps nécessaire à ces différentes analyses, les dilutions successives augmentent l'erreur expérimentale.

Tous les échantillons récupérés, à l'exception des résines XAD-2, ont été analysés indépendamment par GC-MS et par HPLC. Cela permet de comparer, du moins pour les huit

HAP visibles en HPLC, les résultats obtenus avec les deux méthodes analytiques pour un même échantillon. En fonction des échantillons et des HAP, les résultats peuvent être très proches entre les deux analyses ou très différents (jusqu'à quinze fois la valeur obtenue par une des méthodes). Il est cependant rare d'obtenir de tels écarts. Ils apparaissent surtout lorsque les composés analysés sont en très faible quantité. Afin de donner une idée des ordres de grandeur, le tableau 7 regroupe les écarts relatifs moyens observés entre les deux méthodes d'analyse pour chaque HAP sur les différents échantillons obtenus par prélèvement dans le piège cryogénique. Ces valeurs ne prennent pas en compte les échantillons récupérés lors des deuxièmes et troisièmes lavages du piège cryogénique pour lesquels les écarts sont globalement plus élevés, sans doute du fait des faibles quantités récupérées.

Tableau 7 : Comparaison des résultats obtenus par GC-MS et par HPLC pour un même échantillon – moyenne sur l'ensemble des échantillons récupérés dans le piège cryogénique

HAP	Pyrène	B[a]A	B[b]F	B[k]F	B[a]P	I[1,2,3- <i>cd</i>]P + DB[a, <i>h</i>]A	B[ghi]P
Ecart relatif moyen (en %)	78	76	177	71	74	277	148

Les écarts les plus importants apparaissent pour le benzo[*b*]fluoranthène et pour la somme de l'indéno[1,2,3-*cd*]pyrène et du dibenzo[*a,h*]anthracène. Or, lors de l'analyse par HPLC, le pic de B[*b*]F est souvent confondu avec d'autres pics. Il est donc difficilement quantifiable. Quant à l'I[1,2,3-*cd*]P, son pic n'a pas une forme gaussienne (symétrique). L'intégration de ce pic est donc également source d'erreur. De façon générale, les écarts peuvent être dus au fait que les analyses sont effectuées sur des échantillons différents prélevés dans le flacon contenant l'ensemble de ce qui est récupéré après le lavage du piège cryogénique. Il est possible que le contenu de ce flacon ne soit pas homogène. Les écarts sont cependant acceptables (moins du double obtenu d'une méthode à l'autre en moyenne pour le pyrène, le benzo[*a*]anthracène, le benzo[*k*]fluoranthène et le B[*a*]P) étant donnés les faibles quantités de produits formés et les nombreux prélèvements et dilutions réalisés indépendamment avant les analyses par l'une ou l'autre méthode.

Par la suite, pour plus de cohérence, seuls les résultats obtenus par GC-MS sont présentés. La préférence a été donnée à cette méthode analytique car elle permet d'avoir accès aux quantités obtenues pour les 16 HAP de l'EPA, pas seulement pour certains d'entre eux.

De plus, les premiers cycles aromatiques (le benzène, le toluène, le styrène, le phénylacétylène et l'indène) ont également été analysés en différé par chromatographie en phase gazeuse.

c. Lien entre les différents résultats

Le GC en ligne donne des résultats en fractions molaires. Celui utilisé en différé donne des résultats en masse qui permettent de se ramener à des débits ou à des fractions massiques. Comme tous les produits ne sont pas analysés, la masse molaire totale du courant en sortie du réacteur n'est pas connue et il n'est donc pas possible de convertir les fractions massiques en fractions molaires et inversement. De plus, le taux de conversion du réactif est également inconnu puisque le débit molaire total de sortie n'est pas mesuré. Or, ce débit molaire est différent de celui en entrée du réacteur, le nombre de moles variant au cours de la réaction. Deux espèces sont cependant analysées par les deux chromatographes : le benzène et le toluène. En égalant les quantités obtenues par les deux méthodes, il est possible d'obtenir une équivalence entre les différents résultats et de se ramener notamment au taux de conversion, voire d'effectuer un bilan du carbone récupéré. Toutefois, du fait des incertitudes liées au prélèvement et particulièrement à l'évaporation des produits les plus légers (le benzène et le toluène), l'équivalence entre les résultats a seulement été utilisée afin de comparer les deux types d'analyse. Cela est possible en évaluant par simulation la variation du débit molaire entre l'entrée et la sortie du réacteur (cf. Chapitre IV § I.1).

7) Reproductibilité

Chaque expérience dans des conditions opératoires données a été reproduite de deux à quatre fois (à deux exceptions près). Les écarts de reproductibilité observés sont plus ou moins importants en fonction des conditions, des produits et des types d'analyses. Quelques exemples sont présentés ici.

Les figures 25 et 26 représentent les résultats obtenus lors de différentes analyses en ligne pour l'acétylène, l'hydrogène et le benzène à différents temps de passage. La figure 25 correspond aux expériences réalisées dans le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre avec une concentration en réactif de 50% en entrée. La figure 26 correspond aux expériences réalisées dans le réacteur sphérique avec de l'acétylène pur en entrée. Pour chaque temps de passage, les expériences ont été reproduites deux fois.

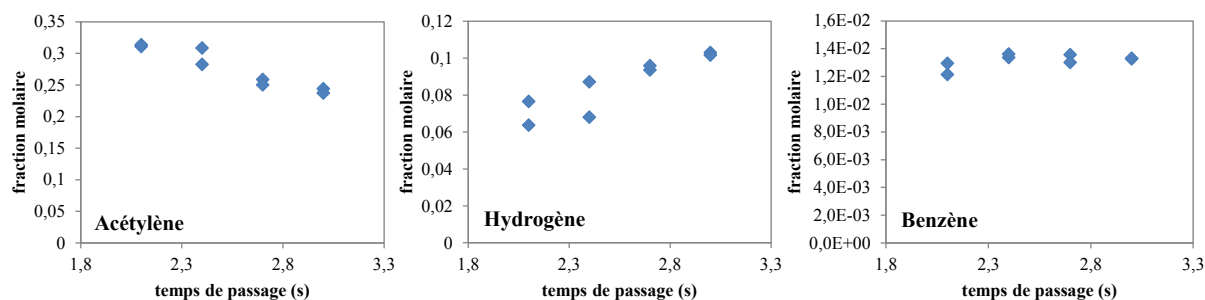


Figure 25 : Etude de la reproductibilité des analyses par GC en ligne – réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 50% d’acétylène en entrée

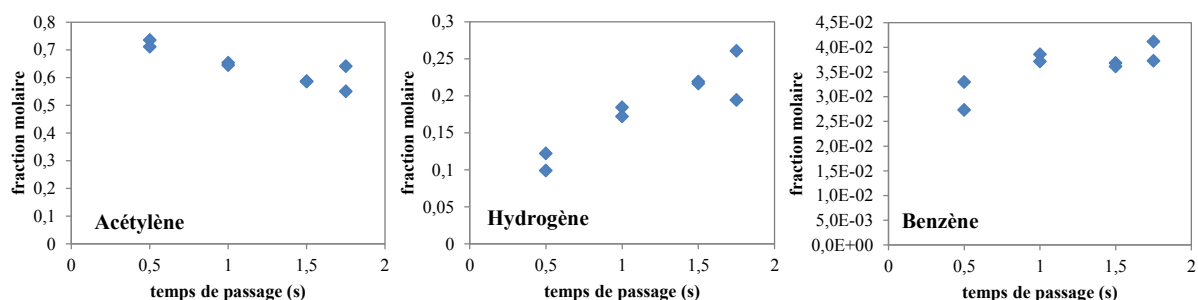


Figure 26 : Etude de la reproductibilité des analyses par GC en ligne – réacteur sphérique – 100% d’acétylène en entrée

Il apparaît que les écarts entre deux expériences identiques varient en fonction des conditions. Dans certains cas, une très bonne reproductibilité est observée (par exemple pour le point à 1,5 s dans le réacteur sphérique pour les trois espèces). Mais, parfois, des écarts relativement importants apparaissent (par exemple pour le point à 2,4 s dans le réacteur tubulaire pour l’hydrogène). Il serait bon d’effectuer plus d’expériences de reproductibilité afin de s’assurer de la justesse des résultats.

Pour les analyses en différé, la figure 27 représente les résultats obtenus lors des différentes expériences dans le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre avec une concentration en réactif de 50% en entrée pour des premiers cycles (le benzène et le phénylacétylène) et pour des HAP à deux (naphtalène), trois (phénanthrène), quatre (pyrène) et cinq (B[a]P) cycles aromatiques. Pour chaque temps de passage, les expériences ont été reproduites trois ou quatre fois.

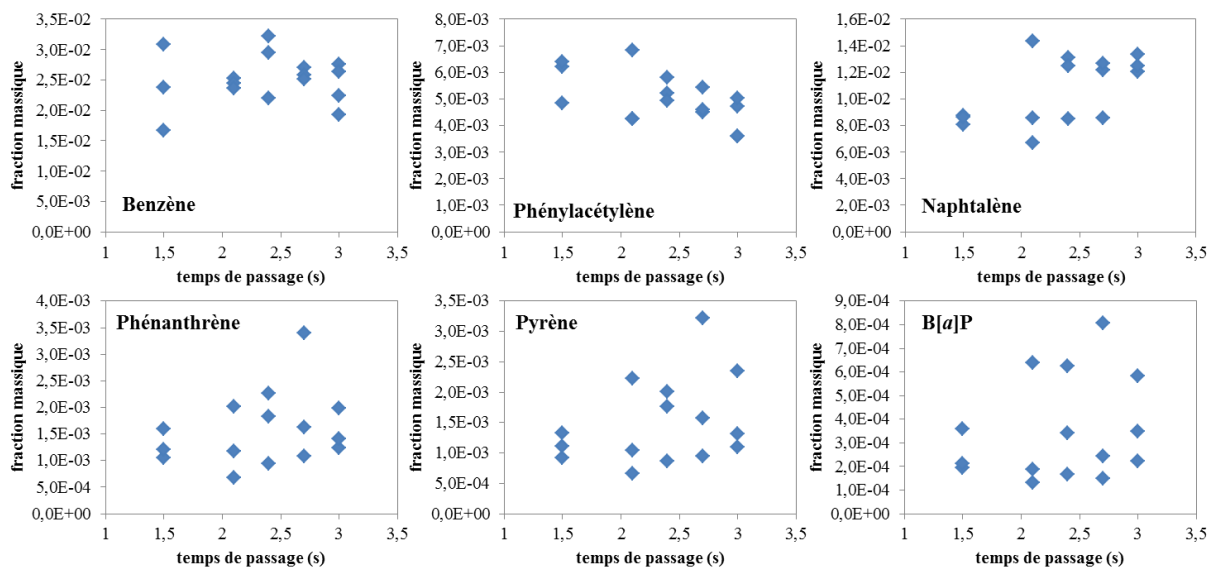


Figure 27 : Etude de la reproductibilité des analyses par GC en différé – réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 50% d’acétylène en entrée

De manière générale, la dispersion est plus importante que lors de l’analyse en ligne, ce qui s’explique par les incertitudes dues au prélèvement mais également par le fait que trois points sont comparés au lieu de deux. Elle semble augmenter avec la taille des molécules, ce qui est sans doute dû au fait que les grosses molécules sont formées en plus faible quantité que les petites. Une même erreur absolue entraîne donc une plus grande erreur relative.

Lors de la présentation des résultats (Chapitre IV), une valeur moyenne obtenue sur le nombre d’expériences réalisées est utilisée pour chaque cas. Sur certains graphes, des barres d’erreur sont représentées. Elles correspondent à l’écart entre la valeur maximale et la valeur minimale obtenues.

8) Bilan sur les conditions opératoires étudiées et sur les résultats exploités

Un montage expérimental a été réalisé afin d'analyser les produits issus de la pyrolyse de l'acétylène sous basse pression.

Toutes les expériences ont été effectuées à 900°C et 8 kPa. En prenant en considération les différents éléments évoqués précédemment, les trois réacteurs disponibles ont pu être utilisés dans les conditions opératoires suivantes :

- réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre : milieu dilué et temps de passage supérieur à 1,5 s ;
- réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre : acétylène pur et temps de passage inférieur à 1,75 s ;
- réacteur sphérique : acétylène pur et temps de passage inférieur à 1,75 s.

L'ensemble des expériences réalisées est rassemblé dans le tableau 11 (Chapitre IV § I).

Des tests ont été effectués en utilisant différents systèmes de prélèvement et différentes méthodes analytiques. Cependant, par la suite, les résultats suivants sont présentés :

- résultats pour les espèces légères analysées en ligne par chromatographie en phase gazeuse
- résultats pour les premiers cycles et pour les HAP récupérés suite au piégeage par refroidissement à l'azote liquide et analysés en différé par chromatographie en phase gazeuse.

CHAPITRE III

-

MODELISATION CINETIQUE

Un modèle cinétique détaillé a été développé à partir d'un mécanisme existant de combustion validé dans le cas de la combustion d'hydrocarbures en C₁-C₆ et d'aromatiques légers comme le benzène, le toluène, l'éthylbenzène [129] et l'anisole [130]. Le logiciel utilisé pour les simulations est le logiciel Chemkin II, un programme de simulation de réacteurs écrit en langage Fortran et développé à l'origine par les Laboratoires Nationaux Sandia aux Etats-Unis [185]. Ce chapitre décrit brièvement la structure générale du modèle cinétique développé puis il détaille les principales voies réactionnelles qui ont été ajoutées ou modifiées par rapport au modèle initial. Enfin, les sous-programmes de Chemkin II utilisés pour simuler les différents réacteurs sont présentés.

I - Description générale du modèle

Le modèle comporte la liste des éléments atomiques présents dans les différents composés, la liste des espèces moléculaires et radicalaires qui interviennent dans le mécanisme réactionnel, la composition atomique de toutes les espèces, leurs paramètres thermodynamiques et l'ensemble des réactions élémentaires auxquelles sont associées les constantes cinétiques de la loi d'Arrhenius modifiée.

1) Eléments atomiques

Les réactions qui se déroulent lors de la pyrolyse d'un hydrocarbure font intervenir uniquement des espèces composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Afin de pouvoir simuler des pyrolyses en milieu dilué, les éléments de gaz inertes ont été ajoutés : l'azote, l'argon et l'hélium. L'oxygène est également présent en raison de la présence d'acétone nécessaire à l'absorption de l'acétylène dans les bouteilles de stockage de gaz.

2) Espèces impliquées dans le mécanisme

Le modèle comporte 363 espèces moléculaires et radicalaires. La structure de toutes ces espèces est disponible dans l'annexe B (Tableau B-1). Elles vont de l'hydrogène atomique (H•) au coronène (HAP comportant sept cycles aromatiques). Les espèces les plus lourdes contenues dans le mécanisme de départ étaient les HAP à quatre cycles aromatiques (pyrène, chrysène). Toutes les espèces plus lourdes, et particulièrement toutes celles nécessaires à la formation des 16 HAP de l'EPA ont été ajoutées. D'autres espèces plus légères, intervenant

dans des réactions initialement manquantes, ont également été ajoutées. Les noms donnés aux espèces dans le mécanisme sont arbitraires mais leur composition atomique est précisée afin que le programme puisse vérifier la conservation de la matière dans chaque réaction.

3) Paramètres thermodynamiques

Le mécanisme réactionnel est constitué principalement de réactions élémentaires réversibles. Le programme a donc besoin de connaître les paramètres thermodynamiques des différentes espèces afin de pouvoir calculer la constante d'équilibre des réactions. Pour chaque espèce, quatorze coefficients doivent être fournis. Ce sont les coefficients des polynômes servant à calculer la capacité calorifique à pression constante (C_p°), l'enthalpie de formation (ΔH°) et l'entropie (S°) de l'espèce à l'état standard ($^\circ$), à haute et à basse température (sept coefficients pour chaque gamme de température), selon les relations suivantes :

$$\frac{C_p^\circ}{R} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T} = a_1 + a_2 \cdot \frac{T}{2} + a_3 \cdot \frac{T^2}{3} + a_4 \cdot \frac{T^3}{4} + a_5 \cdot \frac{T^4}{5} + \frac{a_6}{T}$$

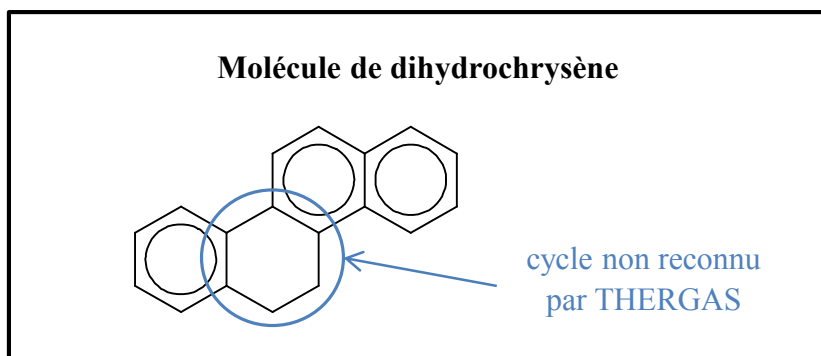
$$\frac{S^\circ}{R} = a_1 \cdot \ln(T) + a_2 \cdot T + a_3 \cdot \frac{T^2}{2} + a_4 \cdot \frac{T^3}{3} + a_5 \cdot \frac{T^4}{4} + a_7$$

où R représente la constante des gaz parfaits et T la température (en K) [186]. Il est également nécessaire de fournir au programme pour chaque constituant trois températures limites de validité des coefficients : la température minimale, la température maximale et la température intermédiaire qui marque la limite entre les basses et les hautes températures.

Pour les espèces qui ont été ajoutées au mécanisme de départ, différentes méthodes ont été employées afin de déterminer les données thermodynamiques.

- Première méthode : elle consiste à reprendre des valeurs disponibles dans la littérature, que ce soit dans des bases de données [187] ou dans des mécanismes réactionnels [79, 127].
- Deuxième méthode : elle consiste à raisonner par analogie, en reprenant les données d'une espèce similaire et en considérant que la différence entre les deux espèces est faible. Par exemple, pour le benzo[e]indène, les coefficients utilisés sont ceux de son isomère, le benzo[f]indène.
- Troisième méthode : elle consiste à utiliser le logiciel THERGAS développé par le CNRS qui calcule les coefficients en se basant sur la méthode d'additivité de groupes de

Benson [188]. Néanmoins, pour certaines espèces, ce logiciel ne prend pas en compte certains éléments de la structure de l'espèce et cela peut engendrer des erreurs. Il faut alors effectuer des corrections par rapport aux valeurs obtenues. C'est ce qui a été fait pour le dihydrochrysène et le dihydrobenzo[*a*]anthracène, ainsi que pour les radicaux qui en dérivent. En effet, ces espèces comportent trois cycles aromatiques et un cycle non aromatique. C'est ce dernier qui induit une erreur due à une correction de cycle omise par le logiciel et qui a donc dû être prise en compte postérieurement. La tension de cycle, caractéristique de la contrainte stérique (déstabilisation du cycle due à l'orientation spatiale de ses atomes), qui a été ajoutée est celle du 1,3-cyclohexadiène, molécule la plus proche du cycle problématique. En pratique, la capacité calorifique, l'enthalpie et l'entropie sont calculées à différentes températures à partir des quatorze coefficients fournis par le logiciel THERGAS. La valeur de la correction est ensuite ajoutée à chacune de ces grandeurs. Les quatorze coefficients sont alors recalculés par régression. La figure 28 récapitule cette méthode en développant l'exemple du dihydrochrysène.



Obtention des quatorze coefficients par THERGAS

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7
hautes températures (1000 – 5000 K)	64,7	$8,03 \cdot 10^{-3}$	$-1,07 \cdot 10^{-6}$	$8,32 \cdot 10^{-11}$	$-3,14 \cdot 10^{-15}$	$-1,16 \cdot 10^3$	-346
basses températures (300 – 1000 K)	-6,88	$1,55 \cdot 10^{-1}$	$-9,23 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-8}$	$2,44 \cdot 10^{-12}$	$2,34 \cdot 10^4$	42,0



Calcul de C_p , ΔH et S à différentes températures à partir de ces coefficients

T (K)	300	400	500	600	800	1000	1500
C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	63,1	82,2	98,3	112	131	142	148
ΔH° (cal.mol ⁻¹)	$5,48 \cdot 10^4$	$6,20 \cdot 10^4$	$7,11 \cdot 10^4$	$8,16 \cdot 10^4$	$1,06 \cdot 10^5$	$1,34 \cdot 10^5$	$2,06 \cdot 10^5$
S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	90,1	111	131	150	185	216	275



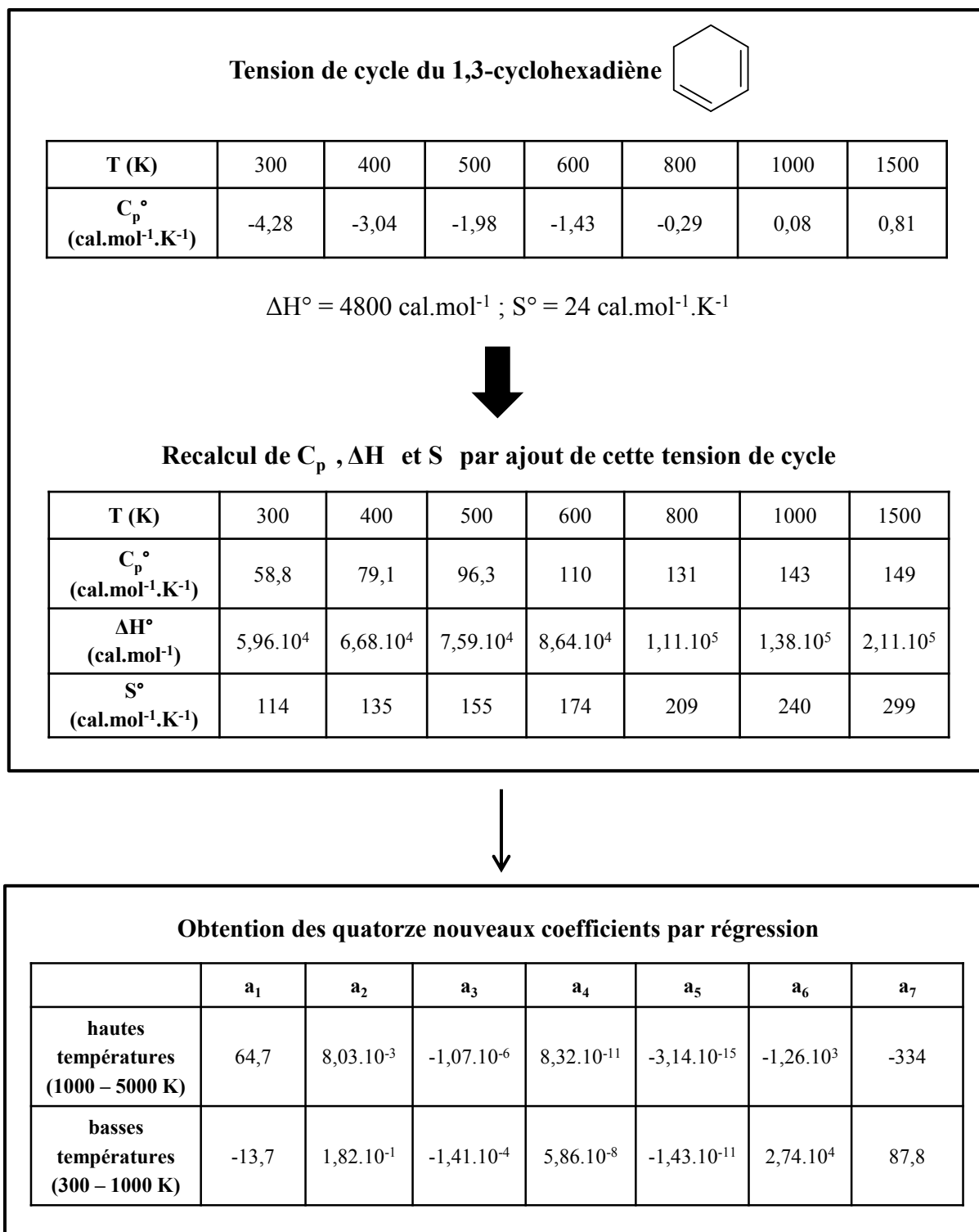


Figure 28 : Calcul des coefficients thermodynamiques du dihydrochrysène

• Quatrième méthode : elle est utilisée pour certains radicaux non reconnus ou mal reconnus par THERGAS. Elle nécessite les données de la molécule *parent* dont le radical dérive, et celles d'une molécule et d'un radical similaires utilisés comme référence. La capacité calorifique, l'enthalpie et l'entropie sont calculées pour la molécule *parent*. La différence entre les données de la molécule de référence et du radical qui en dérive est ajoutée à chaque grandeur pour évaluer les données du radical recherché. Les quatorze coefficients sont alors recalculés par régression à partir de ces nouvelles valeurs. Cette méthode a par exemple été utilisée pour le radical dérivé du 1H-cyclopentaphénanthrène (molécule *parent*). La différence entre les données thermodynamiques de la molécule et du radical a été calculée à partir de la différence entre les données de l'indène et du radical indényle (molécule et radical de référence), comme indiqué sur la figure 29.

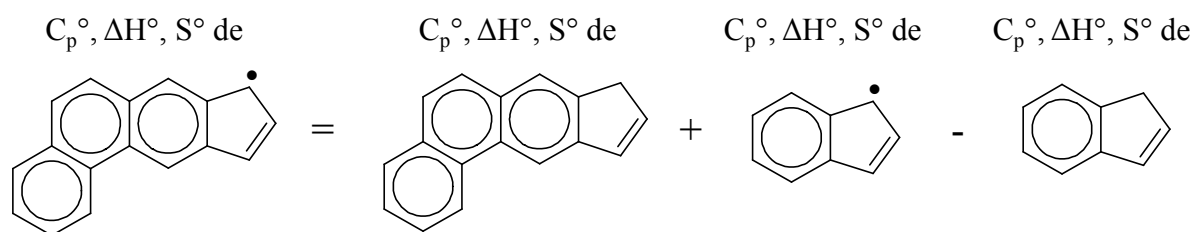


Figure 29 : Calcul des grandeurs thermodynamiques du radical dérivé du 1H-cyclopentaphénanthrène

Les valeurs des capacités calorifiques, des enthalpies et des entropies des espèces pour lesquelles elles ont été estimées ou calculées sont disponibles dans l'annexe B (Tableau B-2).

4) Mécanisme réactionnel

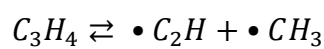
Le modèle comporte 1255 réactions dont la plupart sont élémentaires et réversibles. Certaines réactions globales ont été écrites lorsque les espèces intermédiaires sont peu stables ou lorsque les réactions élémentaires qu'elles incluent ne sont pas connues. Dans ce cas, ces réactions sont souvent écrites irréversibles, voire séparément dans les deux sens, afin d'éviter des erreurs liées au calcul de la constante de vitesse inverse à partir de la constante d'équilibre. Le mécanisme réactionnel comportant l'ensemble des réactions ainsi que leurs constantes cinétiques est disponible dans l'annexe B (Tableau B-3).

a. Types de réaction

Les principaux types de réactions qui interviennent dans le mécanisme sont détaillés ci-après. Les réactions unimoléculaires sont :

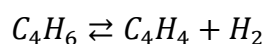
- Amorçage ou initiation unimoléculaire : décomposition unimoléculaire d'une molécule en deux radicaux.

Exemple : décomposition du propyne



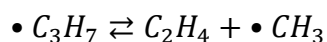
- Réaction péricyclique unimoléculaire : décomposition d'une molécule en deux molécules.

Exemple : décomposition du 1,3-butadiène en vinylacétylène et hydrogène



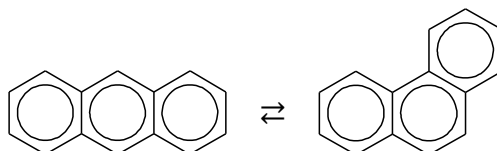
- β -scission : décomposition unimoléculaire d'un radical.

Exemple : décomposition du radical propyle



- Isomérisation : transformation d'un radical ou d'une molécule en un radical ou une molécule isomère.

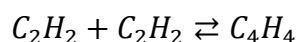
Exemple : isomérisation de l'anthracène en phénanthrène



Les réactions bimoléculaires sont :

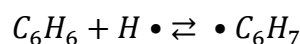
- Réaction moléculaire : réaction entre deux molécules.

Exemple : réaction entre deux molécules d'acétylène pour donner du vinylacétylène



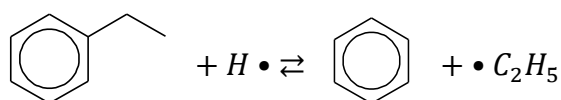
- Addition : réaction entre un radical et une molécule insaturée.

Exemple : addition de l'atome d'hydrogène sur le benzène



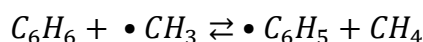
- Réaction ipso : substitution d'un groupement ou d'un atome sur un noyau aromatique par un autre groupement ou atome.

Exemple : substitution du groupement éthyle de l'éthylbenzène par un atome d'hydrogène pour former du benzène



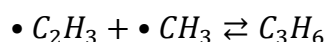
- Métathèse : arrachement d'un atome d'hydrogène d'une espèce par un radical.

Exemple : métathèse du benzène par le radical méthyle



- Combinaison ou terminaison : réaction entre deux radicaux pour former une molécule.

Exemple : combinaison du radical vinyle et du radical méthyle



b. Constantes cinétiques

Toutes les réactions sont considérées comme étant d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. Les constantes de vitesse k des réactions sont calculées en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius modifiée :

$$k = A \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

Le facteur pré-exponentiel A (en cm, mol, s), l'exposant n et l'énergie d'activation E_a (en cal.mol⁻¹) doivent être renseignés pour chaque réaction. Pour les réactions qui ont été ajoutées au modèle, ces éléments ont été extraits de la littérature ou évalués à partir de données connues pour des réactions similaires ou de corrélations entre structure et réactivité. Ils ont également été mis à jour pour certaines réactions déjà existantes lorsque des données plus récentes étaient disponibles où lorsque les paramètres n'étaient pas adaptés aux conditions souhaitées.

c. Dépendance à la pression

A basse pression, les chocs entre les espèces qui permettent le transfert d'énergie nécessaire au déroulement de la réaction chimique sont limitants pour certaines réactions. Dans ces cas-là, l'apport ou la perte d'énergie par un choc avec une molécule doit être pris en compte dans la réaction. La molécule est notée M et n'intervient pas dans la réaction. Il est possible de considérer que l'efficacité du transfert d'énergie lors du choc est la même avec n'importe quelle molécule ou qu'elle est plus ou moins importante pour certaines molécules. Dans ce dernier cas, il faut préciser l'efficacité du transfert d'énergie avec les molécules (égale à 1 lorsqu'elle n'est pas précisée). Pour ce type de réaction, il faut fournir au modèle les constantes cinétiques à pression infinie (k_∞), c'est-à-dire quand le nombre de chocs n'est pas limitant, les constantes cinétiques à pression nulle (k_0) et les coefficients nécessaires pour relier ces deux cas limites. En effet, la constante de vitesse k de la réaction est alors calculée par la relation :

$$k = k_\infty \cdot \left(\frac{P_r}{1 + P_r} \right) \cdot F$$

où P_r est la pression réduite :

$$P_r = \frac{k_0 \cdot [M]}{k_\infty}$$

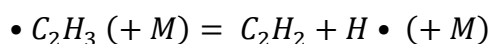
avec $[M]$ la concentration du mélange, et F est un facteur correctif [189]. Plusieurs expressions existent pour ce facteur mais celle utilisée ici est la forme de Troe [190] :

$$\log(F) = \frac{\log(F_c)}{1 + \left(\frac{\log(P_r) - 0,4 - 0,67 \cdot \log(F_c)}{0,75 - 1,27 \cdot \log(F_c) - 0,14 \cdot (\log(P_r) - 0,4 - 0,67 \cdot \log(F_c))} \right)^2}$$

où F_c s'exprime selon la relation :

$$F_c = (1 - a) \cdot \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a \cdot \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T}{T^{**}}\right)$$

avec a , T^{***} , T^* et T^{**} des coefficients qui dépendent de la réaction. Il est possible de renseigner dans les modèles ces quatre coefficients ou simplement les trois premiers (le quatrième n'est pas souvent utilisé). A titre d'exemple, la β -scission du radical vinyle en acétylène et hydrogène atomique s'écrit dans le mécanisme sous la forme :



Les efficacités de choc suivantes sont précisées :

$$CH_4 : 3 ; Ar : 0,35 ; N_2 : 0,4 ; He : 0,35$$

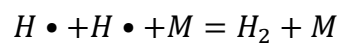
Les coefficients de k_{∞} et de k_0 sont respectivement :

$$A_{\infty} = 2.10^{14} \text{ s}^{-1} ; n_{\infty} = 0 ; E_{a\infty} = 39\,800 \text{ cal.mol}^{-1}$$
$$A_0 = 1,19.10^{42} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1} ; n_0 = -7,5 ; E_{a0} = 45\,550 \text{ cal.mol}^{-1}$$

Les coefficients de Troe sont :

$$a = 0,35 ; T^{***} = 1 ; T^* = 10^8$$

Dans le cas de certaines réactions, il faut de très fortes pressions pour que la constante de vitesse devienne indépendante de la pression. Dans ce cas, seuls les coefficients correspondant aux basses pressions sont renseignés et le M représentant la molécule n'est pas mis entre parenthèses. Par exemple, la réaction de combinaison de deux atomes d'hydrogène en dihydrogène s'écrit :



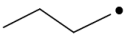


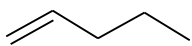

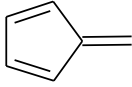

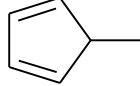
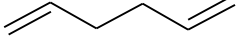
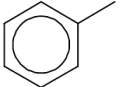
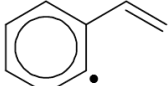
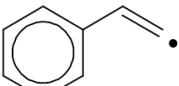
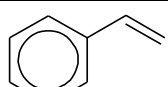

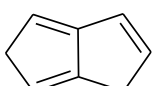
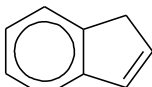
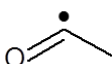
Il existe d'autres réactions pour lesquelles les coefficients de la loi d'Arrhenius sont connus pour différentes pressions. Dans ces cas-là, ils sont renseignés pour chaque pression et choisis en fonction de la pression voulue au moment de la simulation. Cependant, dans le cadre de cette thèse, les constantes cinétiques ont été recherchées principalement pour les basses pressions (inférieures à la pression atmosphérique).

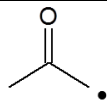
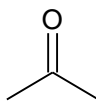
II - Construction du modèle

Dans le mécanisme de combustion d'hydrocarbures utilisé comme point de départ [130], toutes les réactions d'oxydation ainsi que tous les composés oxygénés ont été supprimés afin de simplifier le modèle pour en faire un mécanisme de pyrolyse uniquement. Puis, de nombreuses voies réactionnelles ont été ajoutées ou mises à jour pour compléter le modèle et l'adapter aux besoins de l'étude. Ces transformations ont été faites sur la base de comparaisons avec des données expérimentales de la littérature, d'études théoriques de la littérature et d'analyses de flux et de sensibilité. Les paragraphes qui suivent détaillent les modifications principales effectuées sur le modèle. La numérotation des réactions citées correspond à celle du tableau B-3 de l'annexe B. La structure des espèces qui interviennent dans ces réactions est représentée dans le tableau 8.

Tableau 8 : Molécules et radicaux intervenant dans les réactions du paragraphe II

Notation	Nom usuel	Structure
C ₂ H	éthynyle	
C ₂ H ₂	acétylène	
C ₂ H ₃	vinyle	
C ₂ H ₄	éthylène	
C ₂ H ₅	éthyle	
C ₃ H ₃	propargyle	
aC ₃ H ₄	allène	
pC ₃ H ₄	propyne	
C ₃ H ₅	allyle	
C ₃ H ₆	propylène	
C ₄ H ₂	diacétylène	
C ₄ H ₄	vinylacétylène	
C ₄ H ₅	1,3-butadiényle	
C ₄ H ₆	1,3-butadiène	
C ₄ H ₇	1-butényle	
C ₄ H ₈	1-butène	

C_4H_9	butyle	
C_5H_5	cyclopentadiényle	
C_5H_6	cyclopentadiène	
C_5H_{10}	1-pentène	
C_6H_5	phényle	
$C_5H_4CH_2$	fulvène	
C_6H_6	benzène	
$C_5H_5CH_3$	méthylcyclopentadiène	
C_6H_{10}	1,5-hexadiène	
C_7H_7	benzyle	
$C_6H_4C_2H_3$	styryle	
$C_6H_5C_2H_2$	phénylvinyle	
$C_6H_5C_2H_3$	styrène	
C_8H_8	1,3,5,7-cyclooctatétraène	
DHP	1,5-dihydropentalène	
C_9H_8	indène	
CH_2CO	cétène	$=C=O$
CH_3CO	acétyle	

CH_3COCH_2	1-méthylvinoxy	
CH_3COCH_3	acétone	

1) Réactions des espèces légères linéaires

Les premières étapes permettant la consommation du réactif diffèrent fortement entre les mécanismes de combustion et de pyrolyse du fait de l'absence de réactions d'oxydation en pyrolyse. C'est pourquoi certaines voies réactionnelles importantes manquaient au modèle initial de combustion ou n'étaient pas suffisamment prises en compte. Bien que l'acétylène soit le réactif utilisé pour les expériences réalisées au cours de cette thèse et donc celui sur lequel le plus d'attention a été portée, le modèle a vocation à pouvoir être utilisé pour simuler la pyrolyse d'autres hydrocarbures légers employés en cémentation gazeuse, comme l'éthylène et le propane.

a. Réactions de l'acétylène et de ses produits

Afin de mieux décrire la consommation de l'acétylène (C_2H_2) et l'évolution du vinylacétylène (C_4H_4), le produit primaire principal de la pyrolyse de l'acétylène [98], la réaction suivante, qui était irréversible et dont le flux était donc trop important dans le sens direct, a été écrite réversible :



Une étude de sensibilité a été réalisée sur la réaction :

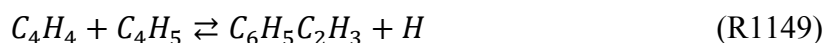


en raison de son influence sur la formation du benzène et des nombreux coefficients cinétiques disponibles dans la littérature pour cette réaction [96, 157, 191]. Finalement, les paramètres de Miller et al. [191] ont été retenus :

$$A = 1,32 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; n = 0,163 ; E_a = 8\,312 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ils proviennent d'une étude théorique portant sur l'addition du radical vinyle (C_2H_3) sur l'acétylène qui stipule qu'au-dessus de 900 K, seuls les produits considérés par la réaction R171 (le vinylacétylène et l'atome d'hydrogène) sont formés et que la constante de vitesse de cette réaction est indépendante de la pression.

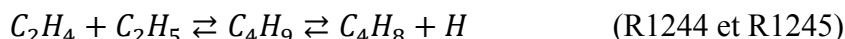
Des réactions permettant la consommation du vinylacétylène, initialement très surestimé, ont été ajoutées :



Elles ont été extraites des mécanismes de Norinaga et al. [79] pour R1074, R1070 et R1071 et de Slavinskaya et Frank [118] pour R1148 et R1149. Elles conduisent notamment à la formation de molécules cycliques : benzène (C_6H_6), styrène ($C_6H_5C_2H_3$) et 1,3,5,7-cyclooctatétraène (C_8H_8).

b. Réactions de l'éthylène et de ses produits

Une voie de consommation de l'éthylène (C_2H_4) a été ajoutée. Elle conduit à la formation de 1-butène (C_4H_8) en passant par le radical butyle (C_4H_9) :



Les coefficients cinétiques ont été extraits de l'étude de Curran [192].

Par ailleurs, les réactions du tableau 9 influent sur la consommation de l'éthylène et, pour la réaction R213, sur la production du 1,3-butadiène (C_4H_6), produit majoritaire de la pyrolyse de l'éthylène. Les coefficients cinétiques de ces réactions, provenant initialement de sources différentes, ont été mis à jour pour plus de cohérence. Ils ont été remplacés par ceux du modèle de Wang et Frenklach [101].

Tableau 9 : Réactions de consommation de l'éthylène dont les coefficients cinétiques ont été modifiés [101]

	Réaction	A ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	n	E_a ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
R42	$C_2H_4 + H \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2$	$1,33 \cdot 10^6$	2,53	12 240
R43	$C_2H_4 + CH_3 \rightleftharpoons C_2H_3 + CH_4$	$2,27 \cdot 10^5$	2	9 200
R213	$C_2H_4 + C_2H_3 \rightleftharpoons C_4H_6 + H$	$7,4 \cdot 10^{14}$	- 0,66	8 420

c. Réactions des C₃

Le propane conduit très rapidement à la formation de radicaux propyles par initiation unimoléculaire et par métathèses. Ces réactions étaient irréversibles dans le modèle initial, sans doute en raison du peu d'intérêt présenté par le propane lors de la combustion des espèces étudiées précédemment. Elles ont donc été écrites équilibrées.

Les radicaux propyles formés se décomposent par β -scission pour donner du propylène. Les voies réactionnelles qui interviennent lors de la pyrolyse du propane rejoignent donc celles de la pyrolyse du propylène, sur laquelle l'accent est mis par la suite.

La voie permettant de prendre en compte la décomposition du propylène (C₃H₆) en un radical méthyle (CH₃) et un radical vinyle (C₂H₃) manquait et a été ajoutée en rendant réversible la réaction suivante :



Le propylène produit des radicaux allyles (C₃H₅). Sa consommation est fortement impactée par la réaction d'addition de ces radicaux sur l'acétylène (C₂H₂) (écrite ici dans le sens inverse) :



La constante de vitesse de cette réaction a été mise à jour avec les coefficients cinétiques du modèle de Norinaga et al. [79] :

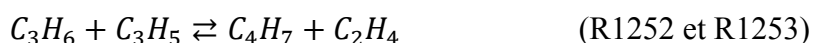
$$A = 6,6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; n = 0 ; E_a = 12\,344 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Cette réaction influe également beaucoup sur les profils de l'acétylène, de l'allène et du propyne lors de la pyrolyse du propylène.

D'autres réactions faisant intervenir les radicaux allyles ont été ajoutées au modèle. Elles ont été extraites du mécanisme de Roscoe et al. [193] :



et du mécanisme de Wang et al. [127] :



La réaction R1249 conduit à la formation de 1,5-hexadiène (C₆H₁₀), molécule dont est dérivé le radical linéaire 1,4-hexadien-6-yle qui conduit notamment à la formation de benzène et de cyclopentadiène par cyclisation (cf. § 2.a, Figure 30). Les constantes de vitesse de la réaction R1252 et de sa réaction inverse R1253 étaient exprimées dans le mécanisme de Wang et al.

par l'intermédiaire de coefficients de polynômes de Tchebychev, polynômes permettant de prendre en compte l'influence de la pression. La réaction directe et la réaction inverse étaient dupliquées quatre fois chacune. Les valeurs des constantes de vitesse ont été recalculées à partir des polynômes de Tchebychev à différentes températures (entre 1073 et 1373 K) et pour différentes pressions (10 kPa et 101 kPa). Les coefficients cinétiques ont ensuite été déduits par régression pour chaque pression. Les résultats obtenus à 10 kPa sont :

- pour la réaction R1252 :

$$A = 2,03 \cdot 10^{17} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; n = - 2,08 ; E_a = 15\,598 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- pour la réaction R1253 :

$$A = 8,54 \cdot 10^{23} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; n = - 3,85 ; E_a = 21\,182 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les résultats obtenus à 101 kPa sont :

- pour la réaction R1252 :

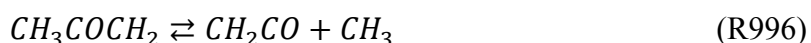
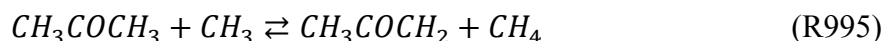
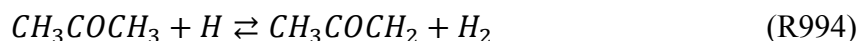
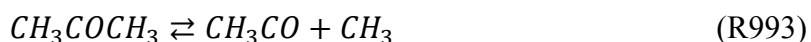
$$A = 1,21 \cdot 10^{26} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; n = - 4,52 ; E_a = 22\,655 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- pour la réaction R1253 :

$$A = 1,06 \cdot 10^{34} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} ; n = - 6,63 ; E_a = 30\,013 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

d. Réactions de l'acétone et de ses produits

Dans les bouteilles de stockage de gaz, l'acétylène est dissout dans de l'acétone (CH_3COCH_3) afin d'éviter sa décomposition spontanée. Un peu d'acétone peut alors être entraîné avec l'acétylène dans le réacteur. Malgré la faible quantité de ce polluant, il est très réactif et domine l'initiation radicalaire, en particulier par la formation de radicaux méthyles (CH_3) [97]. C'est pourquoi quelques réactions de décomposition de l'acétone, extraites du modèle de Norinaga et al. [79], ont été prises en compte :



2) Formation des premiers cycles

Les espèces cycliques contenant cinq ou six atomes de carbone sont à la base de la formation des HAP [113]. C'est pourquoi il est important que le modèle décrive bien leur évolution. Le mécanisme initial prenait en compte leur formation à partir des espèces légères par la voie C₂-C₄ [194], par la voie C₃-C₃ [195] et à partir des radicaux cyclopentadiényles [196].

a. Produits des C₄

De nouvelles voies de formation du benzène et du styrène à partir de l'acétylène et du vinylacétylène ont été présentées précédemment (réactions R1070, R1148 et R1149). La réaction R1070 en particulier est importante pour la formation du benzène lors de la pyrolyse de l'acétylène, surtout à des températures inférieures à 1200 K [126].

De plus, afin de consommer le 1,3,5,7-cyclooctatétrène (C₈H₈) formé par la réaction R1071, des réactions de formation du benzène (C₆H₆) et du styrène (C₆H₅C₂H₃) à partir de ce composé ont été écrites en considérant les coefficients cinétiques proposés par Dudek et al. [197] :



où DHP représente le 1,5-dihydropentalène.

Une étude théorique de Cavallotti et al. [198] portant sur l'addition du radical vinyle sur le 1,3-butadiène a été utilisée pour ajouter deux voies réactionnelles, l'une menant au benzène et l'autre au cyclopentadiène. Ces deux voies sont présentées sur la figure 30. Ces réactions sont importantes lors de la pyrolyse de l'éthylène, au cours de laquelle le 1,3-butadiène fait partie des produits majoritaires.

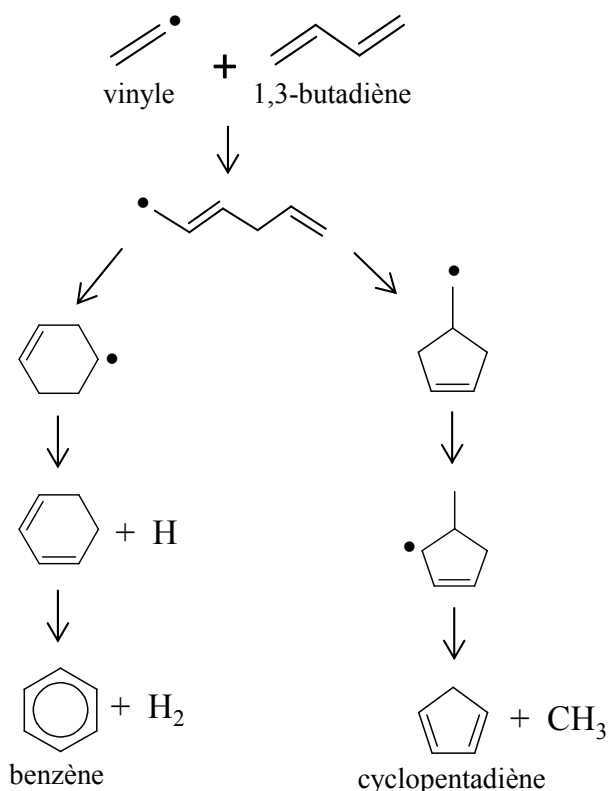


Figure 30 : Voies réactionnelles de formation des premiers cycles à partir de la réaction d'addition du radical vinyle sur le 1,3-butadiène [198]

b. Produits des C₃

Concernant la formation du benzène (C₆H₆) à partir de C₃, la réaction d'addition du radical propargyle (C₃H₃) sur l'allène (aC₃H₄) a été ajoutée à partir du mécanisme de Norinaga et al. [79] :



Par analogie, la réaction d'addition du radical propargyle sur le propyne (pC₃H₄) a été écrite :



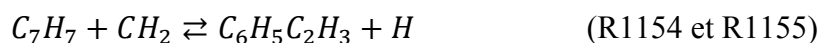
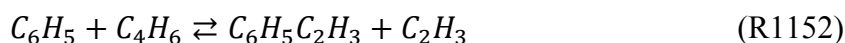
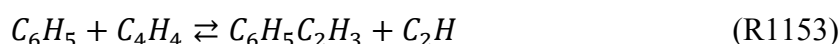
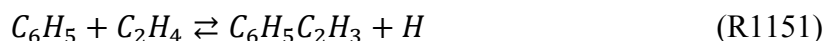
c. Fulvène

Le fulvène (C₅H₄CH₂) est un isomère du benzène et, formé notamment durant la pyrolyse de l'éthylène, il contribue à la formation de ce premier cycle aromatique. La réaction suivante, qui conduit à la formation de méthylcyclopentadiène (C₅H₅CH₃), a été ajoutée à partir de l'étude théorique de Sharma et Green sur les produits issus de la combinaison du radical cyclopentadiényle avec le radical méthyle [199] :

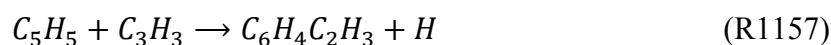


d. Styène

Le styrène ($C_6H_5C_2H_3$) est un composé important pour la formation d'espèces plus lourdes comme l'indène et le naphthalène (voir ci-après). C'est pourquoi son mécanisme de formation a été complété : en plus des réactions déjà mentionnées (R1134, R1148, R1149), d'autres réactions faisant intervenir ce composé et les radicaux qui en dérivent, le radical phénylvinyle ($C_6H_5C_2H_2$) et le radical styryle ($C_6H_4C_2H_3$), ont été ajoutées. Parmi elles, se trouvent des réactions de métathèse, mais également des réactions d'addition à partir du radical phényle (C_6H_5) et du radical benzyle (C_7H_7) :



et des réactions de combinaison du radical cyclopentadiényle (C_5H_5) avec le radical propargyle (C_3H_3) :

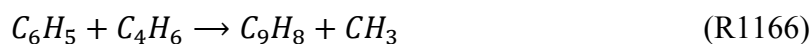


Ces réactions ont été extraites des mécanismes de Norinaga et Deutschmann [116] pour R1255, R1150, R1151, R1154 et R1155, de Slavinskaya et Frank [118] pour R1152 et de Chernov et al. [121] pour R1153, R1157 et R1158.

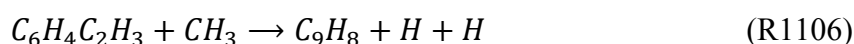
e. Indène

Un autre composé cyclique important, notamment lors de la pyrolyse de l'éthylène, est l'indène (C_9H_8). Il joue un rôle similaire à celui du cyclopentadiène dans la formation des HAP lourds. Des réactions de formation de ce composé ont été ajoutées :

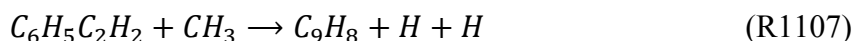
- à partir du radical phényle (C_6H_5) [121] :



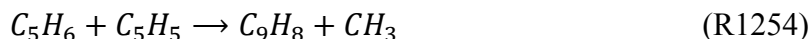
- à partir du radical styryle ($C_6H_4C_2H_3$) [116] :



- à partir du radical phénylvinyle ($C_6H_5C_2H_2$) par analogie avec la réaction précédente :



- par addition du radical cyclopentadiényle (C_5H_5) sur le cyclopentadiène (C_5H_6), réaction non élémentaire extraite du mécanisme de Narayanaswamy et al. [200] :



Une autre voie manquante de formation de l'indène à partir du radical cyclopentadiényle a été ajoutée. Il s'agit de l'addition successive de molécules d'acétylène (C_2H_2) sur ce radical qui conduit à la formation du radical benzyle (C_7H_7) puis de l'indène :



Une analyse de sensibilité montre que cette voie réactionnelle influe notablement sur la quantité d'indène, en particulier la réaction R423 (le benzyle produisant également l'indène par d'autres voies). Elle est mentionnée dans plusieurs études de la littérature [201–203], mais toutes ne présentent pas l'intermédiaire C_7H_7 comme étant forcément le radical benzyle. Les constantes de vitesse de la réaction directe R471 et de sa réaction inverse R472 ont été obtenues à partir d'une étude théorique détaillant les réactions élémentaires intermédiaires incluses dans cette réaction et donnant leurs constantes cinétiques [204]. La voie réactionnelle détaillée est présentée sur la figure 31.

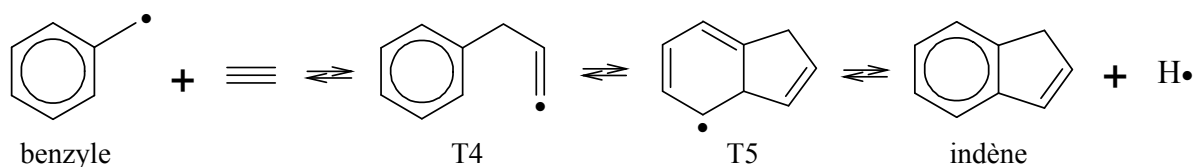


Figure 31 : Réactions élémentaires incluses dans la réaction R471 [204]

Pour calculer des constantes de vitesse globales, un mécanisme cinétique contenant les espèces (benzyle, acétylène, T4, T5, indène et $H\bullet$) et les réactions de la figure 31 a été implémenté sous Chemkin II. Les paramètres thermodynamiques de T4 (radical 1-phényl-2-propényle) et de T5 (radical 9-H-indényle) ont été déterminés à l'aide du logiciel THERGAS. Dans le cas de la réaction directe R471, ce mécanisme a été utilisé pour simuler un réacteur avec en entrée 99,9% d'acétylène et 0,1% de radical benzyle (soit un pseudo premier ordre avec un large excès de C_2H_2). L'expression de la vitesse de production de l'indène ($r_{C_9H_8}$) est de la forme :

$$r_{C_9H_8} = k_{R471} \cdot [C_7H_7] \cdot [C_2H_2]$$

où k_{R471} , $[C_7H_7]$ et $[C_2H_2]$ représentent respectivement la constante de vitesse de la réaction R471, la concentration de benzyle et la concentration d'acétylène. Les concentrations sont accessibles par la simulation et la vitesse de production de l'indène peut être obtenue grâce aux résultats d'une analyse de flux. A partir de là, il est possible de calculer la constante de vitesse dans des conditions données. Un premier test a montré qu'à température constante, la constante de vitesse ne varie pas en fonction du temps de passage à partir de 0,06 s, temps bien inférieur aux temps de passage utilisés par la suite. Ensuite, des simulations ont été réalisées en faisant varier la température entre 1073 et 1373 K (les constantes cinétiques des réactions élémentaires fournies par l'article de Kislov et Mebel étant valables entre 300 et 3000 K). Pour chaque température, la constante de vitesse a été calculée, puis les coefficients A , n et E_a ont été déterminés par régression. De la même manière, les paramètres cinétiques de la réaction inverse R472 ont été obtenus en simulant un réacteur avec en entrée 99,9% d'indène et 0,1% d'hydrogène atomique. Les résultats sont les suivants :

- pour la réaction R471 :

$$A = 6,91.10^3 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1} ; n = - 1,863 ; E_a = - 4 250 \text{ cal.mol}^{-1}$$

- pour la réaction R472 :

$$A = 1,2.10^3 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1} ; n = 0,072 ; E_a = 27 600 \text{ cal.mol}^{-1}$$

Il est à noter que ces coefficients ont été obtenus par des moyens numériques pour des réactions non élémentaires et n'ont pas de signification physique, comme le montre l'énergie d'activation négative obtenue pour la réaction dans le sens direct.

3) Formation des HAP

Le modèle vise à décrire principalement les mécanismes de formation des 16 HAP de l'EPA (cf. Introduction et contexte, Tableau 1). Seuls six de ces 16 HAP figuraient dans le mécanisme initial : le naphthalène, l'acénaphthylène, le phénanthrène, l'anthracène, le pyrène et le chrysène. Leur formation était principalement due au mécanisme HACA (cf. Chapitre I § II.3). Les dix autres ont été ajoutés.

Parmi ceux-là, neuf sont décrits par le mécanisme de Norinaga et al. [79] : l'acénaphthène, le fluorène, le fluoranthène, le benzo[*a*]anthracène (B[*a*]A), le benzo[*b*]fluoranthène (B[*b*]F), le benzo[*k*]fluoranthène (B[*k*]F), le benzo[*a*]pyrène (B[*a*]P), l'indéno[1,2,3-*cd*]pyrène (I[1,2,3-*cd*]P) et le benzo[*ghi*]pérylène (B[*ghi*]P). Ils ont donc été repris de ce mécanisme avec les paramètres thermodynamiques, les réactions et les constantes de vitesse correspondants. Leurs voies de production et de consommation font intervenir de

nombreuses autres espèces qui ont également été incluses dans le modèle avec leurs propres réactions. Parmi ces espèces se trouvent d'autres HAP tels que l'acéphénanthrylène, le benzo[*e*]pyrène, le pérylène, l'anthanthrène et le coronène.

Le dernier HAP manquant au modèle était le dibenzo[*a,h*]anthracène (DB[*a,h*]A). Les paramètres thermodynamiques de ce composé ont été estimés à l'aide du logiciel THERGAS. Les voies réactionnelles permettant sa formation ont été déterminées par analogie avec le B[*a*]A. Le tableau 10 présente toutes les réactions faisant intervenir directement le DB[*a,h*]A ou l'un des radicaux qui en dérivent. Les notations utilisées dans ce tableau pour les différentes espèces sont explicitées sur la figure 32. Pour des raisons de lisibilité, toutes les autres réactions nécessaires à la formation des espèces intermédiaires telles que le benzo[*e*]indényle (B[*e*]I•) ou certains radicaux dérivés du B[*a*]A (B[*a*]A-8, B[*a*]A-9) ne sont pas détaillées ici.

Tableau 10 : Réactions de production et de consommation du DB[*a,h*]A et des radicaux qui en dérivent avec les constantes cinétiques correspondantes

	Réaction	A (cm ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	n	E _a (cal.mol ⁻¹)
R998	<i>phénanthrène</i> + C ₆ H ₄ C ₂ H ⇌ DB[<i>a,h</i>]A + H	8,51.10 ¹¹	0	3 987
R999	<i>phénanthrène</i> - 2 + C ₆ H ₅ C ₂ H ⇌ DB[<i>a,h</i>]A + H	8,51.10 ¹¹	0	3 987
R1000	B[<i>a</i>]A - 9 + C ₄ H ₄ ⇌ DB[<i>a,h</i>]A + H	9,90.10 ³⁰	5,07	21 101
R1001	B[<i>a</i>]A - 8 + C ₄ H ₄ ⇌ DB[<i>a,h</i>]A + H	9,90.10 ³⁰	5,07	21 101
R1030	B[<i>a</i>]AE - 1P + C ₂ H ₂ ⇌ DB[<i>a,h</i>]A - 1	1,87.10 ⁷	1,787	3 262
R1031	B[<i>a</i>]AE - 2S + C ₂ H ₂ ⇌ DB[<i>a,h</i>]A - 12	1,87.10 ⁷	1,787	3 262
R1002	B[<i>e</i>]I• + <i>indényle</i> → DB[<i>a,h</i>]A + H + H	1,00.10 ¹²	0	7 999
R1013	N[<i>f</i>]I• + C ₅ H ₅ → DB[<i>a,h</i>]A + H + H	1,00.10 ¹²	0	7 999
R1003	DB[<i>a,h</i>]A + H ⇌ DB[<i>a,h</i>]A - 1 + H ₂	3,23.10 ⁷	2,095	15 843
R1004	DB[<i>a,h</i>]A + H ⇌ DB[<i>a,h</i>]A - 12 + H ₂	3,23.10 ⁷	2,095	15 843
R1005	DB[<i>a,h</i>]A + H ⇌ DB[<i>a,h</i>]A - 4 + H ₂	3,23.10 ⁹	2,095	15 843
R1006	DB[<i>a,h</i>]A - 1 + H ⇌ DB[<i>a,h</i>]A	5,00.10 ¹³	0	0
R1007	DB[<i>a,h</i>]A - 12 + H ⇌ DB[<i>a,h</i>]A	5,00.10 ¹³	0	0
R1008	DB[<i>a,h</i>]A - 4 + H ⇌ DB[<i>a,h</i>]A	5,00.10 ¹³	0	0
R1009	DB[<i>a,h</i>]A + CH ₃ ⇌ DB[<i>a,h</i>]A - 1 + CH ₄	2,00.10 ¹²	0	15 059

R1010	$DB[a, h]A + CH_3 \rightleftharpoons DB[a, h]A - 12 + CH_4$	$2,00.10^{12}$	0	15 059
R1011	$DB[a, h]A + C_2H_3 \rightleftharpoons DB[a, h]A - 1 + C_2H_4$	$6,00.10^{11}$	0	12 978
R1012	$DB[a, h]A + C_2H_3 \rightleftharpoons DB[a, h]A - 12 + C_2H_4$	$6,00.10^{11}$	0	12 978

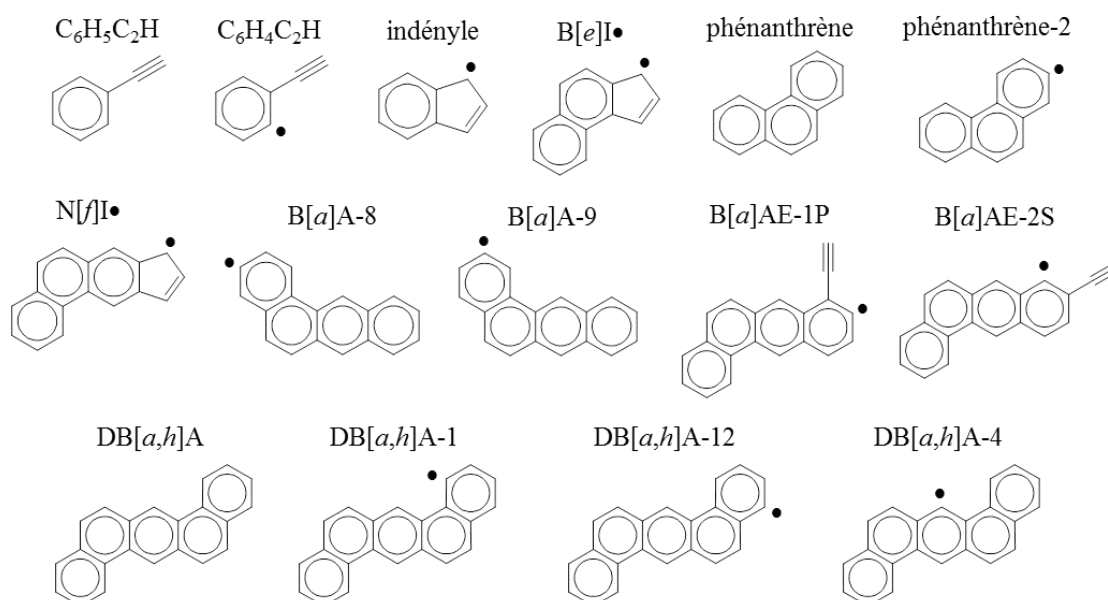


Figure 32 : Molécules et radicaux apparaissant dans les réactions du tableau 10

A partir des réactions implémentées dans le modèle, la production du DB[a,h]A peut avoir lieu par les voies réactionnelles suivantes :

- à partir du phénanthrène et du phénylacétylène, par addition avec les radicaux qui en dérivent (réactions R998 et R999) ;
- à partir du B[a]A, par le mécanisme HACA ou par addition des radicaux qui en dérivent sur du vinylacétylène (réactions R1000, R1001, R1030 et R1031) ;
- par combinaison d'espèces avec un cycle à cinq atomes de carbone, tel que le radical benzo[e]indényle avec le radical indényle (réactions R1002 et R1013).

Une fois les 16 HAP de l'EPA présents dans le modèle, des voies réactionnelles manquantes ont été ajoutées afin de mieux décrire leur formation.

Concernant le naphthalène, des voies de formation par addition de radicaux (vinyle, éthynyle) sur le styrène puis par cyclisation ont été écrites à partir de voies analogues pour la formation du benzène. Ces voies sont présentées sur la figure 33. Les coefficients cinétiques ont été estimés par analogie avec des réactions similaires d'addition et de cyclisation d'espèces linéaires ou ont été extraits du modèle de Marinov et al. [103] pour les métathèses et les additions d'atomes d'hydrogène sur les cycles.

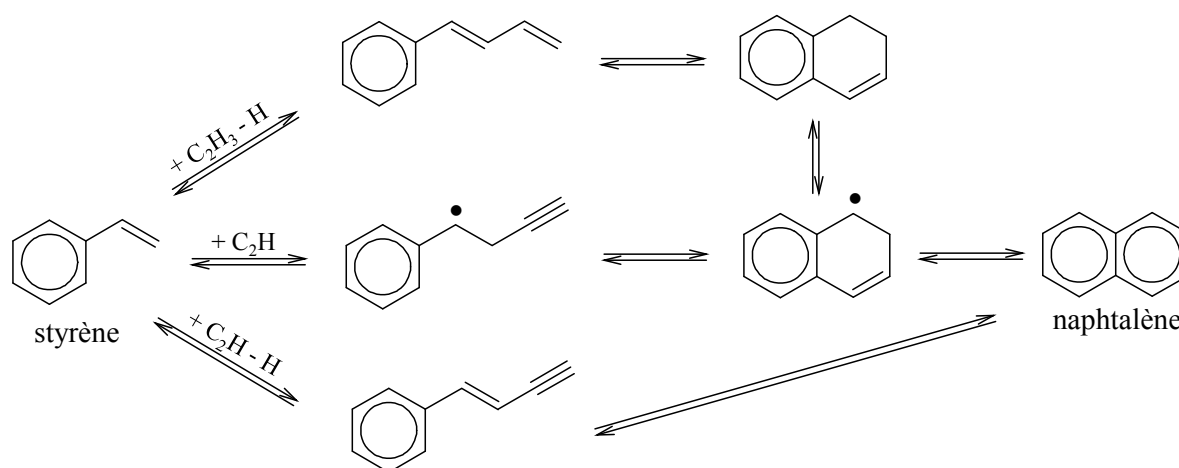
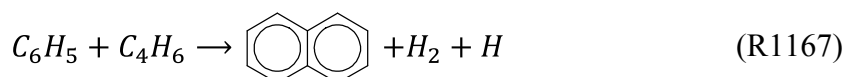
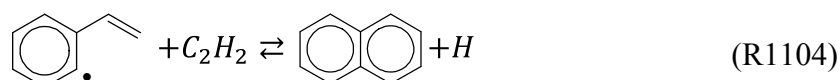


Figure 33 : Voies de formation du naphthalène à partir du styrène

D'autres réactions de formation du naphthalène ont été ajoutées, extraites du modèle de Chernov et al. [121] :



et de celui de Norinaga et Deutschmann [116] :



Etant donnée l'importance de la position des substituants linéaires sur les cycles pour la différenciation des HAP produits lors des réactions de cyclisation (par exemple : phénanthrène et anthracène), les isomères des naphtyles, confondus dans le modèle initial, ont été différenciés en fonction de la position de leur point radicalaire. Les isomères des méthyl-naphthalènes, des éthyl-naphthalènes, des vinyl-naphthalènes et des éthynyl-naphthalènes, ainsi que des radicaux dérivés de ces molécules, ont été également différenciés en fonction de la position du substituant, en position 1 ou 2 du naphthalène.

Dans le mécanisme de Norinaga et al. [79], la formation du phénanthrène peut avoir lieu à partir de la combinaison de deux radicaux benzyles en passant soit par une molécule comportant un cycle non-aromatique, soit par le stylobène. Les différentes réactions intervenant dans ces voies ont été ajoutées au modèle. Par analogie, des combinaisons du radical benzyle avec le radical 1-naphtylméthyle pour former le chrysène et avec le radical 2-naphtylméthyle pour former le B[a]A ont été écrites. Les étapes principales de ces voies sont présentées sur la figure 34.

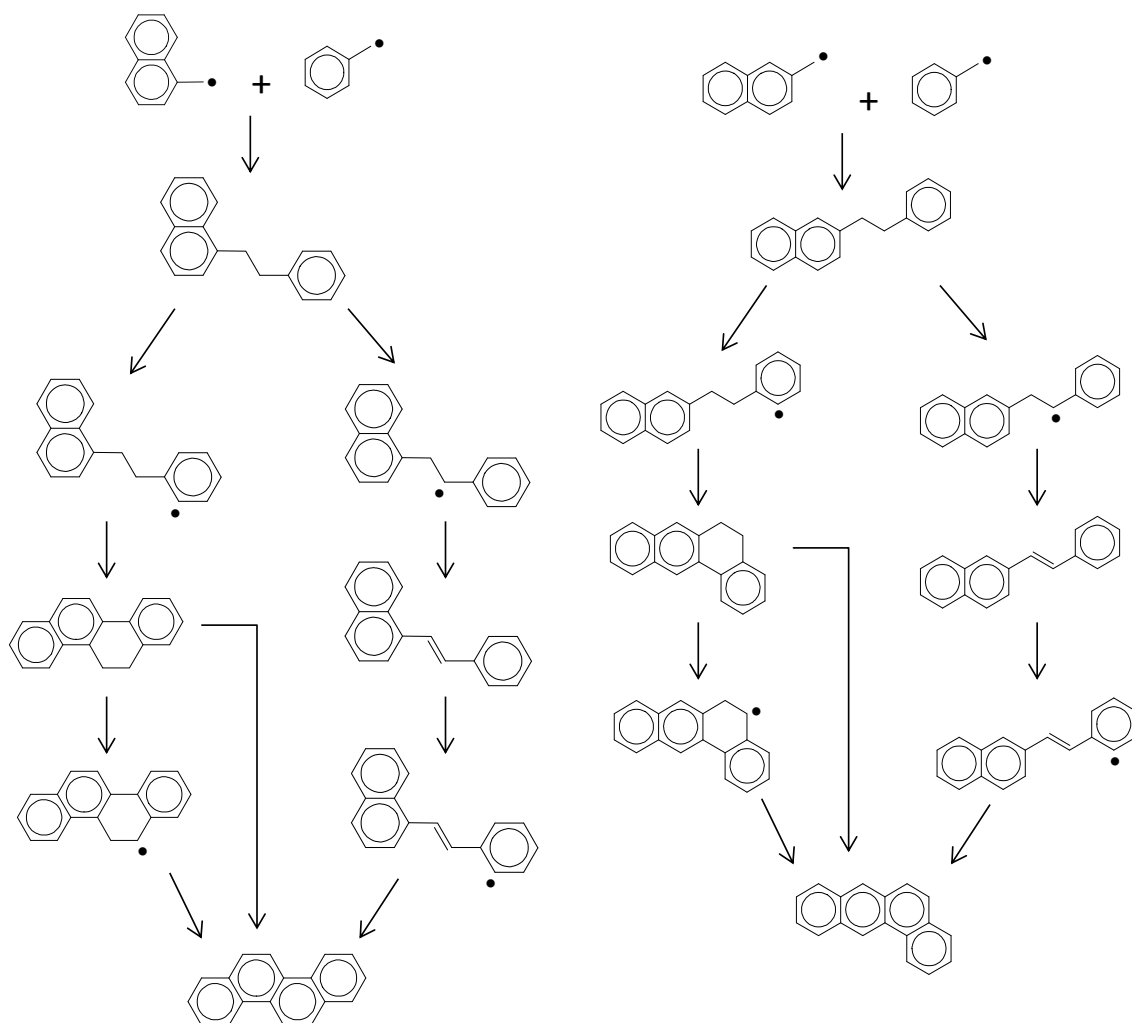
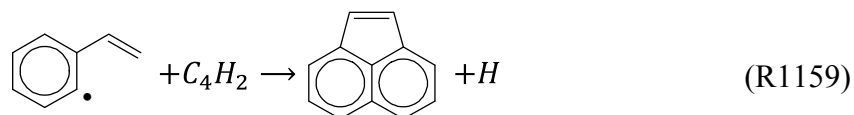


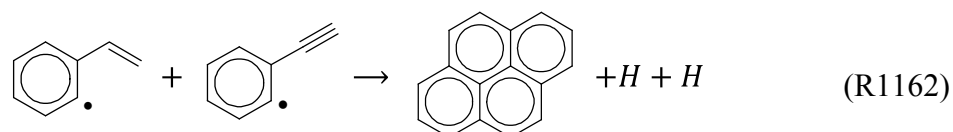
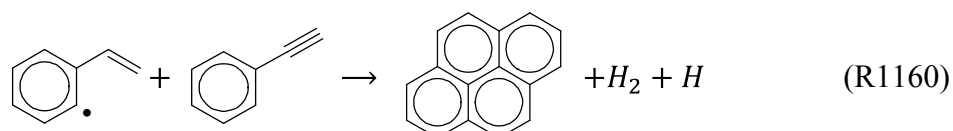
Figure 34 : Voies de formation du chrysène (à gauche) et du B[a]A (à droite) par combinaison de radicaux benzyles et naphthylméthyles

Par ailleurs, d'autres réactions extraites de modèles de la littérature ont été prises en compte. Elles concernent les HAP suivants :

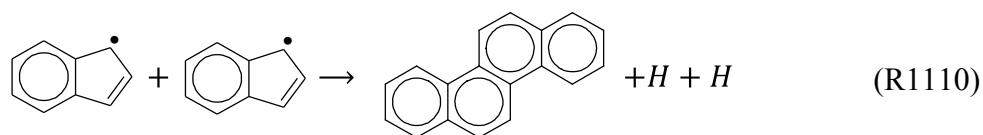
- l'acénaphthylène [121] :



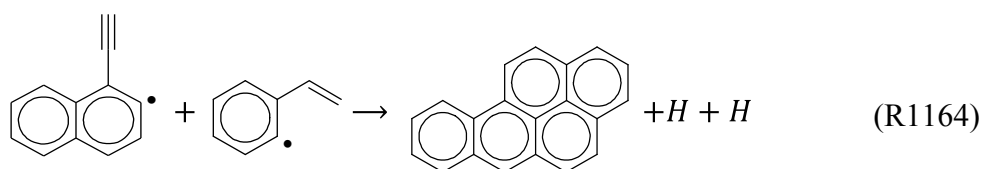
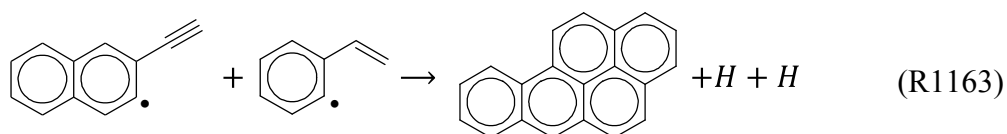
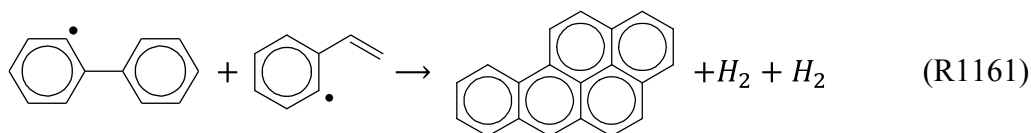
- le pyrène [121] :



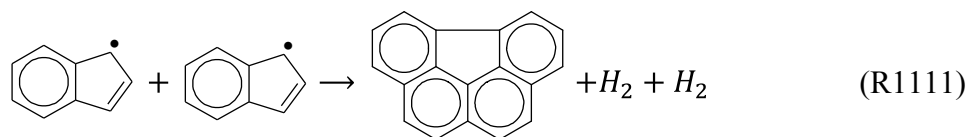
- le chrysène [79] :



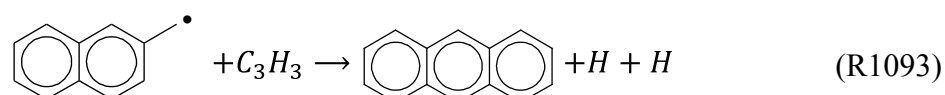
- le B[a]P [121] :



- le benzo[ghi]fluoranthène [118] :



La réaction de formation de l'anthracène :



a été déduite de la réaction analogue qui existe pour le phénanthrène. Ces réactions ne sont pas élémentaires mais représentent un regroupement de réactions successives. C'est pourquoi elles sont écrites de façon irréversible.

4) Bilan sur la mise au point du modèle

Un modèle cinétique détaillé a été développé à partir d'un mécanisme de combustion d'hydrocarbures. Il décrit la pyrolyse d'hydrocarbures légers (C_2 et C_3) jusqu'à la formation de HAP à sept cycles aromatiques. L'accent a été mis sur les étapes de formation des premiers cycles ainsi que sur les 16 HAP de la liste de l'EPA. Les voies réactionnelles ont été reprises de mécanismes de la littérature ou écrites par analogie à partir de réactions existantes.

III - Outils de simulation

Expérimentalement, deux types de réacteurs ont été utilisés au cours de la thèse. L'un peut s'apparenter à un réacteur parfaitement agité (RPA) et l'autre à un réacteur *piston* (cf. Chapitre II § I.4). Le logiciel Chemkin II permet de simuler des réacteurs idéaux grâce à des modules. Tous les calculs effectués sur des réacteurs ouverts concernent le régime permanent.

Le RPA se simule à l'aide du module PSR (*Perfectly Stirred Reactor*) dont le code de calcul a été développé par Glarborg et al. [205]. Les informations à renseigner sur le système sont la température, le temps de passage, la pression et le volume (bien que celui-ci ne soit pas utile pour les calculs effectués par la suite), ainsi que la composition du courant d'entrée dans le réacteur. Certaines informations numériques liées au pas d'intégration sont également nécessaires. Il est possible de faire varier un paramètre (temps de passage ou température) en entrant différentes valeurs pour ce paramètre. Dans ce cas, le logiciel effectue les calculs autant de fois qu'il y a de valeurs pour ce paramètre et fournit en retour les résultats pour chaque cas demandé.

Il n'existe pas de module permettant de simuler directement un réacteur *piston*. Il est donc nécessaire de passer soit par un réacteur fermé (représentant une tranche du réacteur *piston* et donnant une évolution au cours du temps qui correspond à une évolution le long du réacteur), soit par une série de RPA. Le réacteur fermé permet une simulation exacte de l'écoulement *piston* mais est plus contraignant à utiliser, notamment dans le cas où des paramètres comme la température varient le long du réacteur. C'est pourquoi la série de RPA a été privilégiée. Les informations à renseigner dans ce cas sont les mêmes que dans le cas du module PSR (température, temps de passage global dans le réacteur *piston*, pression, volume et composition en entrée) auxquelles s'ajoute le nombre de RPA souhaité pour la simulation. Le module PSR est alors utilisé pour simuler chacun des RPA en considérant un temps de passage égal au temps de passage global divisé par le nombre de RPA et en prenant comme données d'entrée d'un RPA les données de sortie du précédent. A la fin du calcul, les résultats en sortie de chaque réacteur intermédiaire sont disponibles, ce qui permet d'avoir accès à l'évolution dans le réacteur *piston* des variables en fonction du temps de passage (qui correspond en réalité à l'évolution le long du réacteur). Dans toutes les simulations de réacteurs *pistons* présentées par la suite, une série d'au minimum 50 RPA a été considérée. Le calcul du nombre de Péclet montre que les deux réacteurs tubulaires utilisés

expérimentalement au cours de la thèse correspondent théoriquement à un nombre de RPA en série variant entre 21 et 111 (cf. Chapitre II § I.4.a, Tableau 3). Pour s'assurer que l'écart à l'idéalité n'est pas trop important et donc de la cohérence de la comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats de simulation, des tests ont été réalisés avec le modèle en faisant varier le nombre de RPA. Ces tests montrent que 50 RPA est un nombre suffisamment grand pour s'approcher du caractère *piston* du réacteur simulé. L'utilisation d'un nombre plus important de RPA modifie très peu les résultats obtenus pour le réacteur *piston*. En revanche, un écart à l'idéalité est observé avec une série de 20 RPA, appuyant le fait que le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre est légèrement dispersif. Cependant, cet écart est faible et n'entraîne donc pas d'erreur significative dans la validation du modèle par les données expérimentales. A titre d'exemple, la figure 35 présente l'évolution du benzo[*a*]pyrène en fonction du temps de passage obtenue en simulant dix, 20, 50 et 100 RPA. Pour comparaison, la courbe obtenue en simulant un réacteur fermé est également représentée. Les simulations ont été réalisées pour de la pyrolyse d'acétylène pur à une température de 900°C (1173 K), une pression de 8 kPa et un temps de passage global de 3 s.

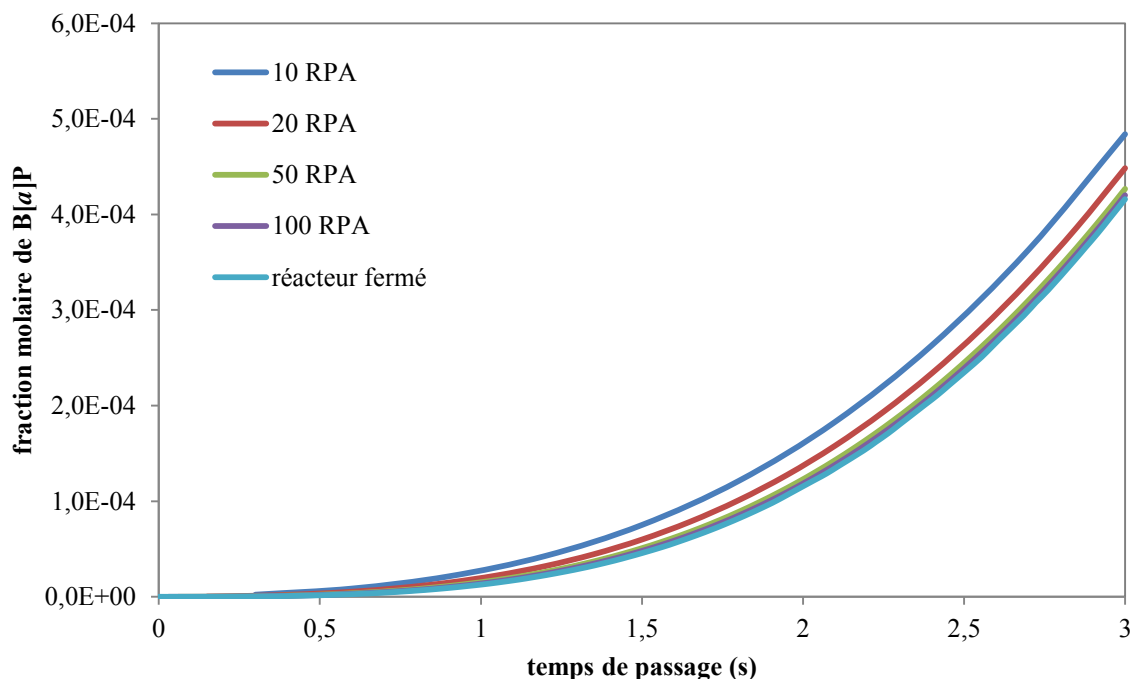


Figure 35 : Influence du nombre de RPA utilisé pour simuler un réacteur piston sur l'évolution du B[a]P lors de la pyrolyse d'acétylène à 900°C et 8 kPa

Une différence significative est observée entre dix et 20 RPA. Cette différence s'amenuise entre 20 et 50 RPA et devient très faible entre 50 et 100 RPA. De plus, pour 100 RPA, la courbe est pratiquement confondue avec celle du réacteur fermé. Comparativement au

réacteur fermé (et donc à un *piston* idéal), l'écart relatif à 3 s de temps de passage pour 20 RPA est de 7,8% et celui pour 50 RPA est de 2,6%. Considérer 50 RPA en série n'occasionne donc pas une erreur trop importante.

Quel que soit le type de réacteur simulé, il est possible de faire réaliser par le logiciel, à l'aide d'instructions complémentaires, une analyse de flux ou des analyses de sensibilité sur certaines espèces. L'analyse de flux consiste à calculer pour chaque espèce son taux de production ou de consommation par chaque réaction dans laquelle elle intervient. L'analyse de sensibilité permet d'obtenir les réactions dont la variation de la vitesse influe sur la concentration de l'espèce choisie ainsi que l'importance relative de chacune de ces réactions. Bien que les analyses de sensibilité soient coûteuses en temps de calcul, ces deux types d'analyse peuvent fournir des informations essentielles sur le mécanisme réactionnel.

Les résultats de la simulation sont rassemblés dans un fichier qui rappelle les conditions initiales du calcul et fournit les fractions molaires de sortie de chaque espèce présente dans le mécanisme. Le temps de calcul ainsi que certains paramètres numériques de résolution sont également disponibles. Le cas échéant, ces différents éléments sont suivis des résultats des analyses de flux et de sensibilité. Il est également possible, pour plus de commodité, de faire afficher par le logiciel, dans un fichier à part, l'évolution de la fraction molaire d'espèces choisies en fonction du temps de passage et de la température. Cela présente un intérêt dans le cas où plusieurs calculs sont réalisés : simulation d'un RPA dans des conditions différentes de temps de passage ou de température ; simulation d'un réacteur *piston* comme une série de RPA.

CHAPITRE IV

-

RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre regroupe et discute les résultats obtenus expérimentalement lors de la pyrolyse de l'acétylène dans les différentes conditions opératoires testées. Ces résultats sont comparés aux profils obtenus par simulation à l'aide du modèle cinétique. Pour une meilleure validation du modèle, des données expérimentales de la littérature, notamment pour de la pyrolyse d'éthylène, sont également utilisées. Ensuite, des analyses de flux réalisées avec l'acétylène et l'éthylène comme réactifs sont présentées afin de mettre en avant les principales voies réactionnelles conduisant à la formation des HAP. Pour finir, des éléments d'orientation vers la prévention pour les procédés de cémentation gazeuse à basse pression sont abordés.

Il est important de noter que, du fait des méthodes d'analyse utilisées, certains résultats sont présentés en quantités molaires (espèces légères) alors que d'autres sont présentés en quantités massiques (premiers cycles et HAP).

I - Résultats expérimentaux

La pyrolyse de l'acétylène a été réalisée dans trois réacteurs (deux réacteurs tubulaires et un réacteur sphérique) à une température dans la zone réactionnelle de 900°C (1173 K) et une pression de consigne dans le procédé de 8 kPa. Plusieurs concentrations en acétylène (réactif dilué dans de l'azote) et différents temps de passage ont été testés. L'ensemble des conditions opératoires réalisées est rassemblé dans le tableau 11 avec les débits d'acétylène en entrée correspondants. Dans ce chapitre, seule une partie des résultats est représentée graphiquement. Les profils de toutes les espèces analysées dans les différentes conditions opératoires sont disponibles dans l'annexe C. Les points présentés sur les graphes correspondent à une moyenne obtenue pour les différents essais réalisés dans une condition donnée et les barres d'erreur (lorsqu'elles sont présentes) indiquent l'écart entre la valeur minimale et la valeur maximale obtenues.

Tableau 11 : Récapitulatif des différentes expériences réalisées au cours de la thèse pour la pyrolyse de l'acétylène à 900°C et 8 kPa

Réacteur	Fraction d'acétylène (% molaire)	Temps de passage (s)	Débit d'acétylène (NmL.min ⁻¹)	Débit d'acétylène à 900°C et 8 kPa (10 ³ mL.min ⁻¹)
Tube de 80 mm de diamètre Volume = 3,0 L	20	1,5	442	24
		2,1	316	17
		2,4	276	15
		2,7	246	13
		3	221	12
	50	1,5	1106	60
		2,1	790	43
		2,4	691	38
		2,7	614	34
		3	553	30
Tube de 16 mm de diamètre Volume = 0,12 L	100	0,5	265	14
		1	133	7,2
		1,5	88	4,8
		1,75	76	4,1
		1,75	76	4,1
Sphère Volume = 0,10 L	100	0,5	225	12
		1	112	6,1
		1,5	75	4,1
		1,75	64	3,5

Dans ce paragraphe, le calcul de la conversion de l'acétylène est présenté et les influences du temps de passage, du réacteur et du taux de dilution (pour les réacteurs tubulaires) sont analysées. Certains résultats sont également comparés avec des données expérimentales comparables disponibles dans la littérature.

1) Calcul de la conversion du réactif

Le calcul du taux de conversion nécessite de connaître le débit molaire d'acétylène en sortie du réacteur. Pour cela, la fraction molaire d'acétylène est accessible par l'analyse des produits de la pyrolyse par chromatographie en phase gazeuse (GC) en ligne (en faisant l'approximation que la quantité de produits condensés avant l'entrée dans le GC est négligeable par rapport à la phase gazeuse qui entre dans le GC – cf. Chapitre II § IV.6.a). En revanche, le débit molaire total, non conservé au cours de la réaction, est inconnu. Deux méthodes sont utilisées pour calculer ce débit molaire total en sortie afin de déterminer le taux de conversion. La première utilise le modèle cinétique pour estimer l'évolution du débit molaire entre l'entrée et la sortie du réacteur. La seconde établit une corrélation entre la fraction molaire de benzène obtenue à partir du GC en ligne et son débit massique déterminé suite au prélèvement dans le piège cryogénique et à l'analyse en différé (le même principe pourrait être appliqué avec le toluène, également quantifié dans les deux cas). En considérant que la première méthode donne des résultats plus précis que la deuxième, ce qui est confirmé par la bonne concordance entre les points expérimentaux et les résultats obtenus en simulation au moins pour le réactif (cf. § II), la comparaison des conversions obtenues par les deux méthodes permet d'estimer en partie l'erreur effectuée sur les espèces légères (et notamment sur le benzène) lors du prélèvement dans le piège cryogénique et de l'analyse en différé.

Les deux méthodes sont schématisées sur la figure 36. La première méthode consiste à simuler la réaction avec un pourcentage connu d'inerte en entrée. En sortie du réacteur, le débit molaire d'inerte est connu (il est égal à celui en entrée du réacteur) et la fraction molaire d'inerte est accessible par les résultats de la simulation. Il est alors possible de se ramener au débit molaire total en sortie du réacteur. Lorsque la réaction a lieu en milieu dilué, l'inerte considéré est l'azote déjà présent dans le milieu réactionnel. Lorsque la réaction a lieu en utilisant le réactif pur, la simulation est effectuée avec une très faible quantité d'inerte (0,1% d'azote) servant de traceur. La deuxième méthode consiste à calculer le débit molaire de benzène à partir de son débit massique (obtenu par l'analyse en différé). A partir de cette grandeur et de la fraction molaire de benzène (obtenue par l'analyse en ligne), le débit molaire total est accessible. Dans les deux cas, la fraction molaire d'acétylène étant connue par l'analyse en ligne, elle permet d'avoir accès au débit molaire d'acétylène en sortie à partir du débit molaire total en sortie. Le débit molaire d'acétylène en entrée du réacteur est connu et la conversion peut ainsi être calculée.

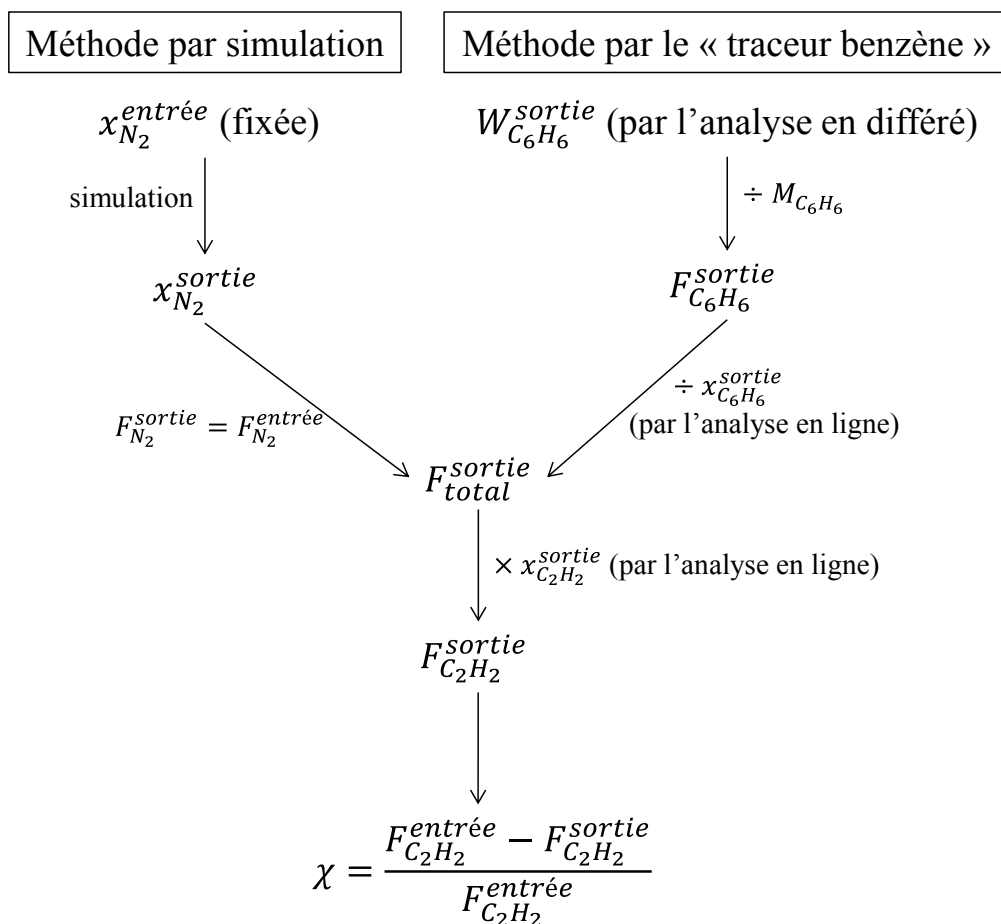


Figure 36 : Détermination du taux de conversion de l'acétylène - W correspond au débit massique, F au débit molaire, x à la fraction molaire et χ au taux de conversion

La figure 37 présente l'évolution de la conversion de l'acétylène en fonction du temps de passage obtenue pour les différentes conditions opératoires étudiées expérimentalement :

- réacteurs tubulaires avec 20%, 50% et 100% de réactif en entrée ;
- réacteur sphérique avec 100% de réactif en entrée.

Les conversions obtenues par les deux méthodes sont comparées. Il est à noter qu'une erreur est effectuée lorsque le réactif est pur en entrée car le pic d'acétylène au chromatographe sature. La fraction molaire d'acétylène est donc sous-estimée et la conversion surestimée. Cette erreur se retrouve quelle que soit la méthode de calcul de conversion employée puisque la fraction molaire d'acétylène n'intervient qu'une fois le débit molaire total de sortie calculé (Figure 36).

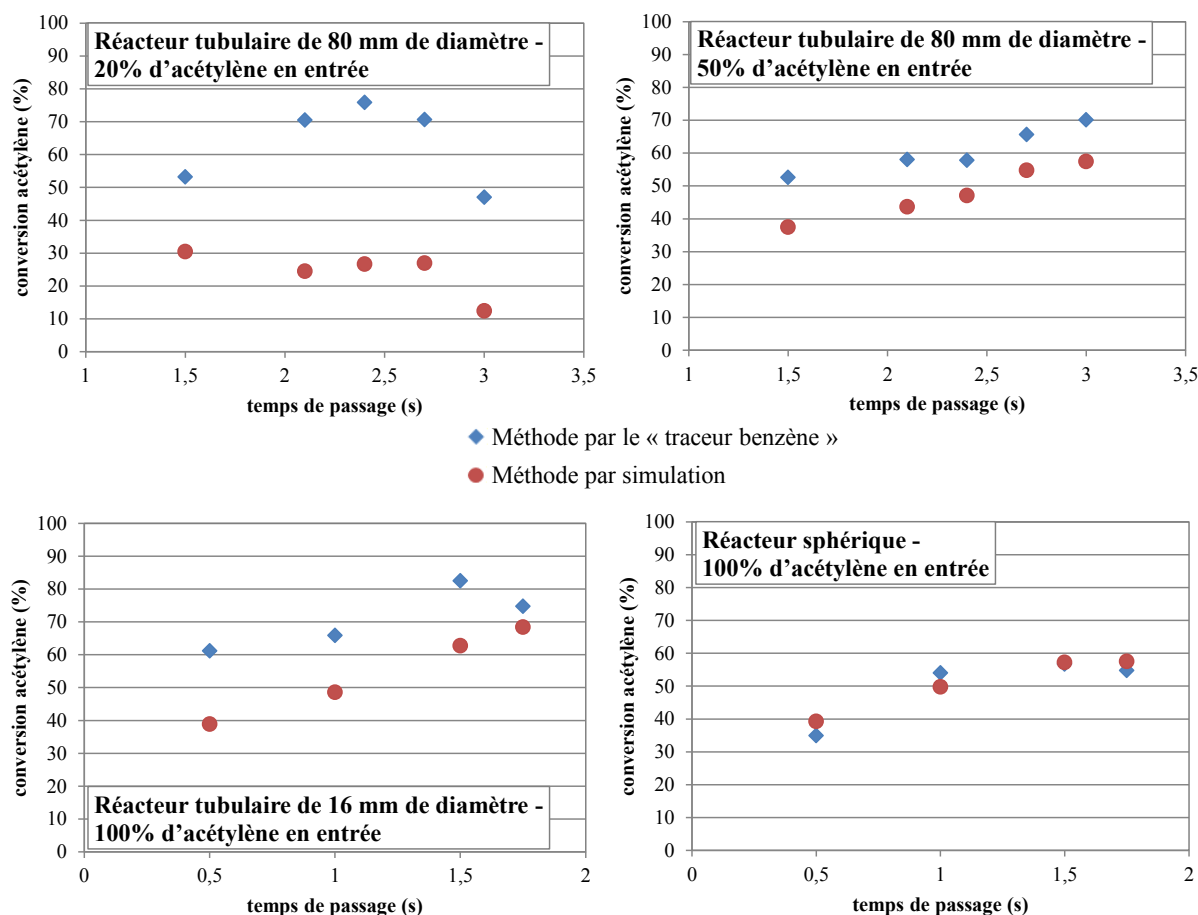


Figure 37 : Taux de conversion de l'acétylène en fonction du temps de passage pour différentes conditions expérimentales et évalué de deux manières différentes

L'augmentation attendue du taux de conversion en fonction du temps de passage dans le réacteur se retrouve dans tous les cas à l'exception du réacteur tubulaire avec 20% d'acétylène en entrée. Dans ce cas, le profil laisse penser que les résultats sont faussés par des erreurs lors des expériences, en particulier pour les points à 1,5 s et à 3 s de temps de passage. Cette remarque est confortée par l'écart important (par rapport aux autres cas) observé sur la conversion entre les deux méthodes de calcul utilisées. Les résultats expérimentaux présentés par la suite pour ces conditions sont donc à considérer avec précaution.

De façon générale, avec les réacteurs tubulaires, le calcul du débit molaire à partir du benzène produit surestime le taux de conversion. En considérant que les erreurs qui découlent de l'analyse en ligne sont moins importantes que celles liées à l'analyse en différé, ce résultat laisse penser que la quantité de benzène produite est sous-estimée par l'analyse en différé. Le benzène est le composé analysé le plus léger parmi les composés récupérés dans le piège cryogénique. Il est donc probable qu'une certaine quantité de cette espèce ne soit pas condensée et traverse le piège, ou qu'une portion se vaporise lors de la récupération par

lavages au dichlorométhane du piège ou lors du prélèvement et des dilutions successives précédant l'analyse. Il est alors possible que ces phénomènes aient lieu également pour les autres composés légers, notamment le toluène, le styrène et le phénylacétylène. Cependant, une très bonne concordance entre les deux méthodes de calcul est observée pour le réacteur sphérique. Dans les paragraphes qui suivent, la conversion calculée à partir du débit molaire total obtenu par la simulation sera utilisée.

Les débits molaires obtenus en sortie du réacteur sont plus faibles que les débits molaires en entrée du réacteur. L'écart entre les deux augmente avec la concentration en acétylène en entrée et avec le temps de passage, donc avec la conversion : plus l'acétylène réagit, plus le débit molaire total diminue. L'écart est très faible avec une concentration de 20% en acétylène en entrée (1% du débit d'entrée à 1,5 s de temps de passage en utilisant la méthode par simulation) alors qu'il est important lorsque l'acétylène est pur (36% du débit d'entrée à 1,75 s de temps de passage). Les réactions de pyrolyse entraînent une diminution de la quantité de matière qui s'explique par la condensation des C_2 liée à l'utilisation de l'acétylène comme réactif. En effet, l'insaturation de ce composé rend difficile sa décomposition en C_1 . Les réactions vont plutôt dans le sens d'une polymérisation de l'acétylène pour former du benzène.

2) Considérations générales

a. Comparaison avec la littérature

Des points expérimentaux réalisés dans des conditions très similaires à celles de cette thèse lorsque de l'acétylène pur est pyrolysé dans le réacteur tubulaire existent dans la littérature. Il s'agit des points de Norinaga et Deutschmann [116] obtenus pour de la pyrolyse d'acétylène dans un réacteur tubulaire à 900°C et 8 kPa (cf. Chapitre I § I.2.b). Les auteurs pointent cependant la présence de 0,2% de méthane et de 1,8% d'acétone en entrée du réacteur (impuretés provenant de la bouteille de gaz) alors qu'au cours de cette thèse, des chromatogrammes ont été effectués sur le gaz en sortie de bouteille et n'ont pas permis de détecter la présence d'autres composés que l'acétylène. La figure 38 présente une comparaison entre les données expérimentales obtenues au cours de la thèse et par Norinaga et Deutschmann pour l'évolution des fractions molaires en fonction du temps de passage des espèces légères disponibles dans les deux cas : l'acétylène, l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, le propyne, le vinylacétylène, le benzène et le toluène.

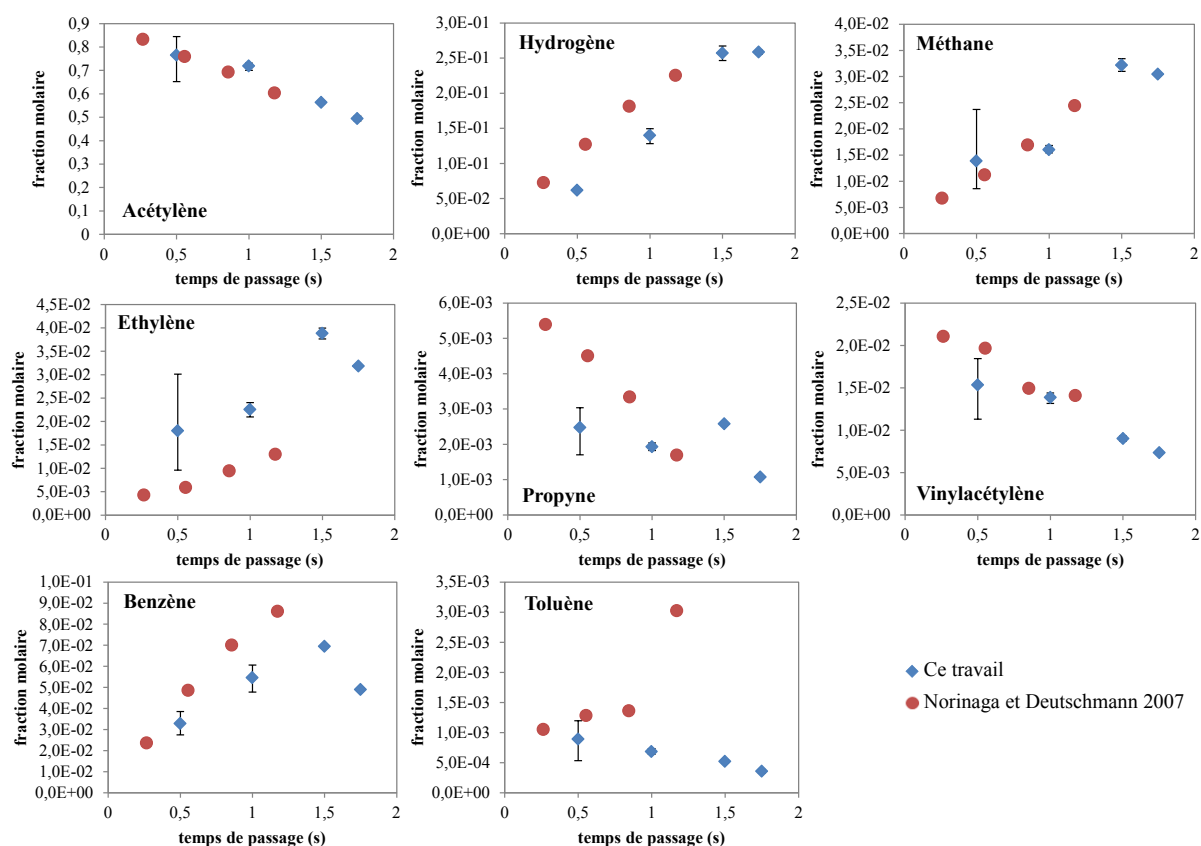


Figure 38 : Profils des fractions molaires des espèces légères observées durant cette thèse (GC en ligne) et par Norinaga et Deutschmann [116] – pyrolyse d'acétylène – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8 \text{ kPa}$ – réacteur tubulaire

Une bonne concordance entre les deux séries d'expériences est observée, en particulier pour l'acétylène et le méthane, ainsi que pour le vinylacétylène dont la diminution en fonction du temps de passage qui suit une production importante aux faibles temps de passage apparaît dans les deux cas. Les ordres de grandeur des fractions molaires des différentes espèces sont identiques entre les deux séries d'expériences : environ 10^{-1} pour l'hydrogène ; environ 10^{-2} pour le méthane, l'éthylène, le vinylacétylène et le benzène ; environ 10^{-3} pour le propyne et le toluène. L'évolution croissante des fractions molaires en fonction du temps de passage observée pour l'hydrogène, le méthane, l'éthylène et le benzène avec les expériences de Norinaga et Deutschmann se retrouve avec les expériences de cette thèse. Il apparaît néanmoins que ces espèces atteignent un palier (pour l'hydrogène) ou commencent à décroître (pour le méthane, l'éthylène et le benzène) pour des temps de passage élevés (expérience à 1,75 s). Malgré un écart observé entre les deux séries d'expériences pour l'éthylène, l'accord global tend à prouver d'une part que la sous-estimation de l'acétylène du fait de la saturation du pic sur le chromatogramme n'est pas très importante et, d'autre part, que l'approximation faite sur les fractions molaires du fait de l'absence des espèces les plus lourdes dans la boucle

d'échantillonnage du chromatographe (cf. Chapitre II § IV.6.a) est acceptable. Les seules différences au niveau de la forme du profil sont observées pour les espèces formées en plus petite quantité : le propyne et le toluène. La différence sur le propyne provient probablement d'incertitudes expérimentales sur l'expérience de cette thèse à 1,5 s de temps de passage. Concernant le toluène, la forme du profil semble être décroissante pour les expériences de la thèse et croissante pour celles de Norinaga et Deutschmann. Seule la dernière expérience de Norinaga et Deutschmann (à 1,2 s) va dans le sens d'une augmentation de la fraction molaire et ce point semble sujet à caution : les trois autres semblent tendre vers une stabilisation.

b. Principales tendances

Certains résultats généraux se retrouvent quelles que soient les conditions opératoires considérées (cf. Annexe C). Parmi les espèces légères observées, l'acétylène est toujours présent majoritairement puisqu'il n'est pas converti complètement. Vient ensuite l'hydrogène, la formation des HAP entraînant une augmentation du rapport entre le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène dans les produits lourds et donc une formation de dihydrogène dans le mélange. Le méthane, l'éthylène, le vinylacétylène et le benzène sont également formés en grandes quantités. En revanche, il y a moins de propyne, de 1,3-butadiène et d'isoprène. Ces deux dernières espèces n'ont d'ailleurs pas été quantifiées par Norinaga et Deutschmann. Concernant les cycles aromatiques comportant des branchements linéaires, le plus formé est le phénylacétylène, ce qui s'explique par la présence importante d'acétylène, cette espèce étant formée par le mécanisme HACA (cf. Chapitre I § II.3). Parmi les HAP, le naphthalène et l'acénaphthylène sont formés majoritairement. L'importance relative des HAP plus lourds dépend des conditions opératoires, bien que certains éléments se dégagent : le phénanthrène et le pyrène sont toujours présents en quantités importantes ; le benzo[*b*]fluoranthène (B[*b*]F) et le benzo[*k*]fluoranthène (B[*k*]F), ainsi que le dibenzo[*a,h*]anthracène (DB[*a,h*]A), sont toujours très peu formés.

c. Bilans sur le carbone

Il est possible d'effectuer des bilans du carbone récupéré en phase gazeuse dans les espèces légères analysées en ligne. Pour cela, le débit molaire total en sortie du réacteur est évalué à partir du modèle cinétique, de la même manière que dans la méthode de calcul du taux de conversion par simulation (Figure 36). Ce débit total permet de se ramener au débit molaire de chaque espèce. Les débits molaires sont ensuite multipliés par le nombre d'atomes

de carbone de l'espèce considérée. En sommant les valeurs obtenues pour les différentes espèces, la quantité de carbone totale de la phase gazeuse est obtenue. Elle est ensuite comparée à la quantité de carbone en entrée du réacteur. Cela permet de connaître la quantité de carbone présente dans les espèces plus lourdes, dont les HAP et les suies, formées au cours de la pyrolyse. Les résultats obtenus en fonction des conditions opératoires sont rassemblés dans le tableau 12.

Tableau 12 : Quantité de carbone récupérée en phase gazeuse, dans les espèces analysées en ligne (% par rapport à la quantité de carbone en entrée)

Temps de passage (s)	0,5	1	1,5	1,75	2,1	2,4	2,7	3
Tube de 80 mm de diamètre - 20% d'acétylène en entrée			76		84	82	82	94
Tube de 80 mm de diamètre - 50% d'acétylène en entrée			73		67	64	57	54
Tube de 16 mm de diamètre - 100% d'acétylène en entrée	74	68	56	45				
Sphère - 100% d'acétylène en entrée	74	65	56	56				

Le pourcentage de carbone récupéré dans la phase gazeuse diminue lorsque la concentration en réactif augmente. De même, il diminue lorsque le temps de passage augmente, à l'exception des expériences réalisées avec le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre et 20% d'acétylène en entrée. Les valeurs obtenues pour le réacteur sphérique et pour le réacteur tubulaire avec le réactif pur sont très proches. Il apparaît que la diminution du taux de carbone récupéré est corrélée avec l'augmentation de la conversion de l'acétylène (Figures 37, 46 et 47). Ces observations sont cohérentes puisqu'elles signifient qu'il y a plus de carbone converti en HAP et en suies lorsque la conversion du réactif est plus importante. Les expériences à 1,5 s et à 3 s de temps de passage avec le réacteur tubulaire et 20% d'acétylène en entrée semblent incohérentes, ce qui rejoint les observations faites lors de l'étude de la conversion (§ 1).

3) Influence du temps de passage

Afin de faire varier le temps de passage dans le réacteur, le débit en entrée du procédé a été modifié (Tableau 11). En raison des difficultés rencontrées pour réguler la pression et le débit, seules certaines plages de temps de passage ont pu être atteintes pour chaque réacteur.

a. Réacteurs tubulaires

Les expériences réalisées à 20% et 50% d'acétylène en entrée du réacteur ont été menées avec le tube de 80 mm de diamètre. Les temps de passage étaient supérieurs à 1,5 s, ce qui n'a pas permis d'avoir accès aux faibles conversions (Figures 39 à 42). Avec l'acétylène pur, le tube de 16 mm de diamètre a été utilisé et des expériences avec des temps de passage plus faibles ont été réalisées (Figures 38 et 43). Les résultats sont cependant beaucoup plus hétérogènes que dans les cas précédents, ce qui rend difficile de distinguer une tendance nette, en particulier pour les HAP. Cela est dû à la forte conversion d'acétylène qui produit une grande quantité de suies et génère alors des complications expérimentales : l'expérience à 1 s, qui semble incohérente par rapport à l'ensemble des autres points, n'a pu être effectuée qu'une fois.

L'évolution en fonction du temps de passage des espèces légères, lorsque le réactif est pur, est observable sur la figure 38. La figure 39 représente les profils des fractions molaires des espèces allant de l'hydrogène aux C₅ pour une concentration d'acétylène de 50% et la figure 40 représente les profils des fractions massiques des premières espèces cycliques pour une concentration d'acétylène de 20%. Ces différentes figures ainsi que celles présentées dans l'annexe C montrent que les espèces légères évoluent de façon similaire en fonction du temps de passage quelle que soit la dilution.

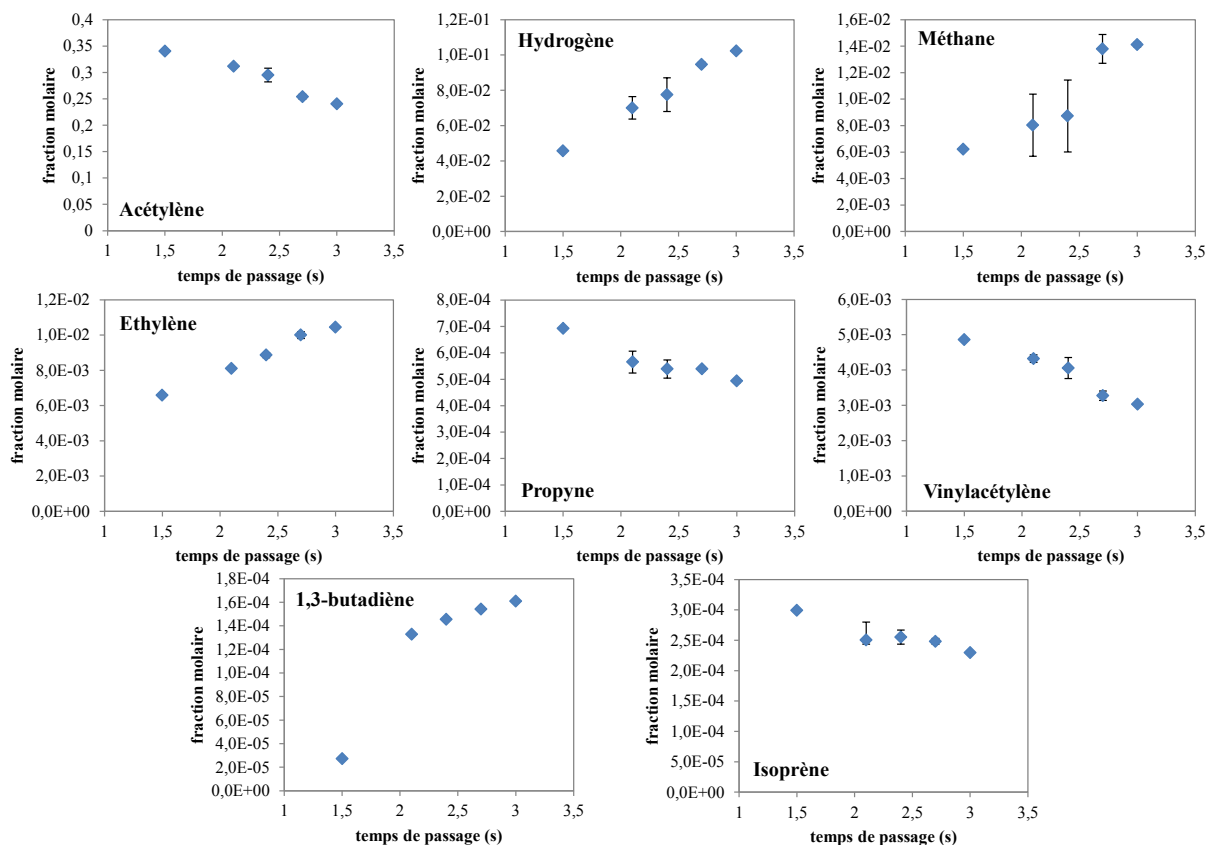


Figure 39 : Profils expérimentaux des fractions molaires d'espèces légères (GC en ligne) – réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 50% d'acétylène en entrée

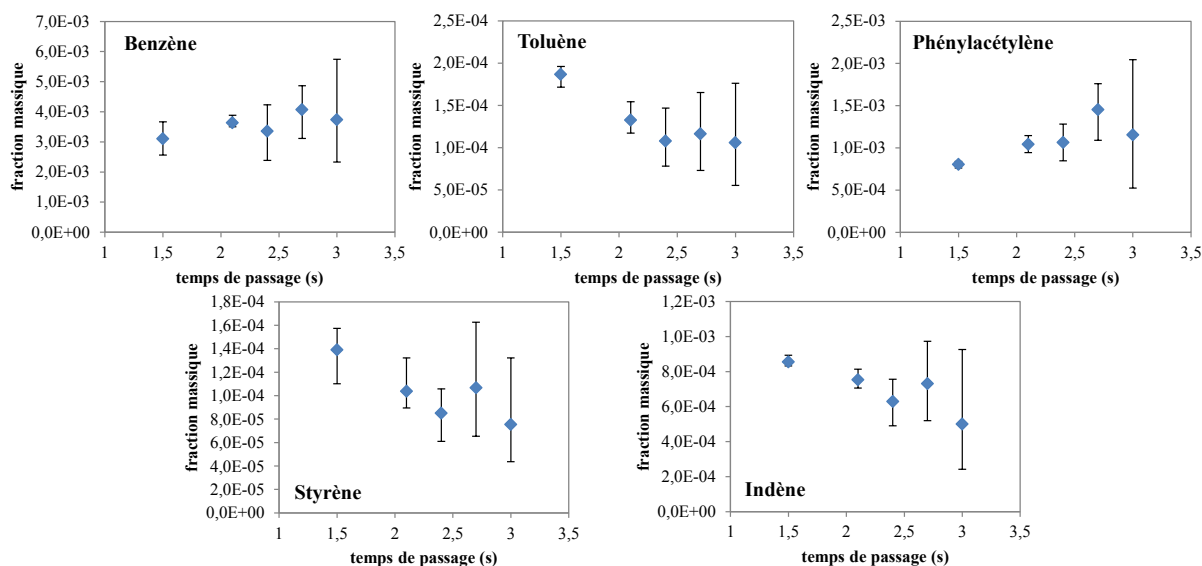


Figure 40 : Profils expérimentaux des fractions massiques de premiers cycles (GC en différé) – réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 20% d'acétylène en entrée

La fraction d'acétylène décroît en fonction du temps de passage, ce qui est normal puisqu'il est consommé. Les fractions de vinylacétylène, de propyne et d'isoprène décroissent également, ainsi que celles de toluène, de styrène et d'indène. En revanche, les fractions d'hydrogène, de méthane, d'éthylène et de benzène croissent en fonction du temps de passage, ainsi que celle de 1,3-butadiène, espèce qui n'est pas détectable lors des expériences avec 20% d'acétylène en entrée. La fraction de phénylacétylène présente une évolution croissante en fonction du temps de passage avec 20% de réactif mais décroissante avec 50% de réactif et pour l'acétylène pur (cf. Annexe C), ce qui est lié à la conversion plus importante. Ce produit est alors consommé pour former des produits plus lourds.

Concernant les HAP, des différences dans les profils sont observées en fonction de la concentration du réactif. La figure 41 présente l'évolution des fractions massiques en fonction du temps de passage pour les 16 HAP de l'EPA, obtenue à une concentration en acétylène de 20%. Les figures 42 et 43 présentent les profils obtenus pour certains HAP de grosseur différente : le naphthalène (deux cycles), le phénanthrène (trois cycles), le fluoranthène, le pyrène (quatre cycles), le benzo[*a*]pyrène (B[*a*]P) (cinq cycles) et le benzo[*ghi*]pérylène (B[*ghi*]P) (six cycles), avec respectivement 50% et 100% d'acétylène en entrée.

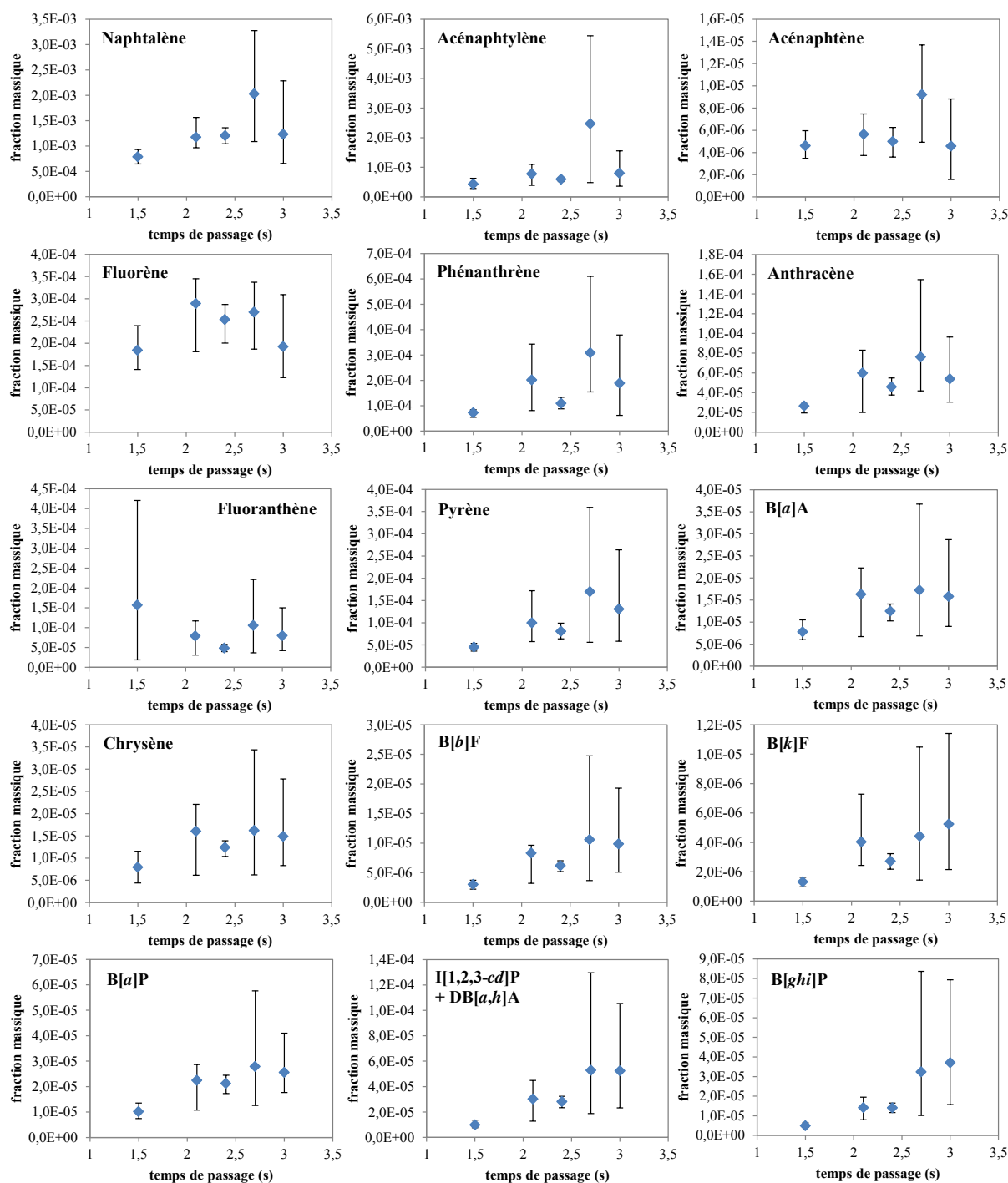


Figure 41 : Profils expérimentaux des fractions massiques de HAP (GC-MS en différé) – réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 20% d'acétylène en entrée

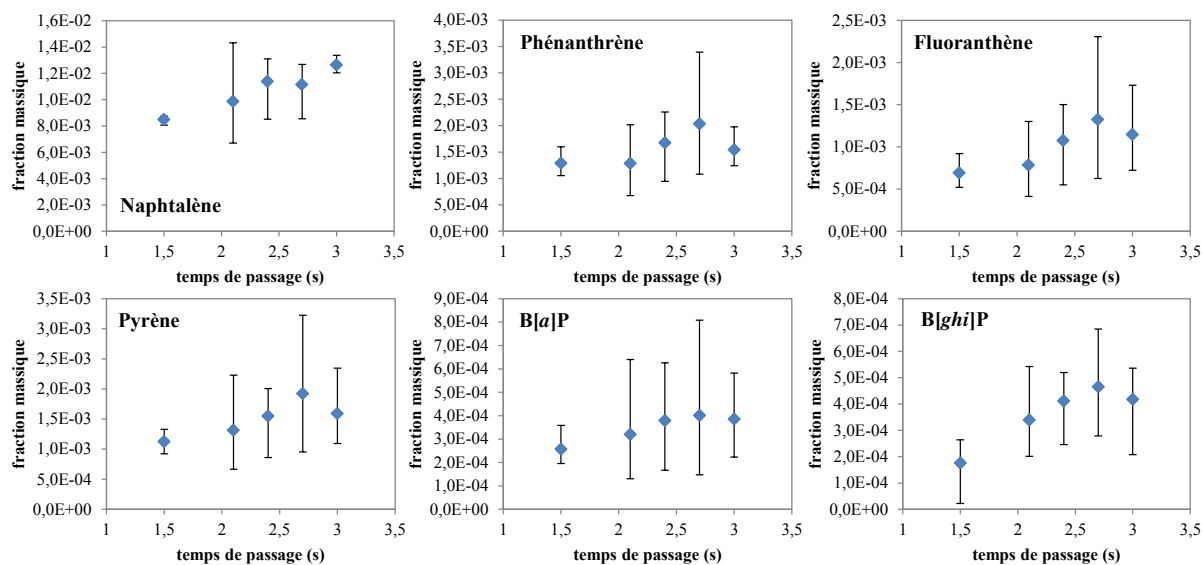


Figure 42 : Profils expérimentaux des fractions massiques de HAP (GC-MS en différé) – réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 50% d'acétylène en entrée

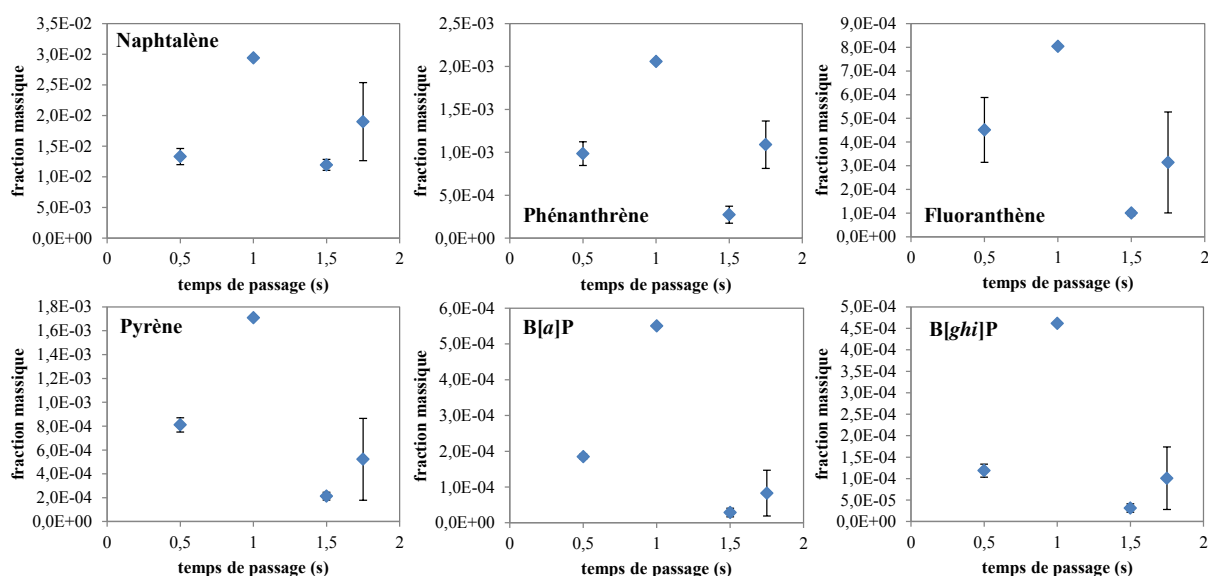


Figure 43 : Profils expérimentaux des fractions massiques de HAP (GC-MS en différé) – réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre – 100% d'acétylène en entrée

Les 16 HAP de l'EPA sont bien observés expérimentalement, bien que l'indéno[1,2,3-*cd*]pyrène (I[1,2,3-*cd*]P) et le DB[*a,h*]A ne puissent pas être quantifiés séparément. Il apparaît globalement que les HAP les plus formés sont les plus légers, à l'exception notable de l'acénaphthène, mais les quantités relatives de ces espèces les unes par rapport aux autres sont détaillées davantage par la suite (§ 5). Il n'y a pas de tendance nette en fonction du temps de passage qui se dégage pour la majorité des HAP du fait des écarts expérimentaux assez importants observés pour une même condition. L'évolution des fractions massiques semble cependant aller dans le sens d'une augmentation avec le temps de passage

lorsque la concentration en réactif est de 20% et de 50%, avec une légère décroissance observée à 50% pour des temps de passage importants (point à 3 s). En revanche, avec 100% de réactif, les HAP semblent avoir atteint un palier, voire présenter une certaine décroissance (en ne tenant pas compte du point à 1 s de temps de passage).

b. Réacteur sphérique

Aux temps de passage étudiés en réacteur sphérique, la même évolution des fractions qu'avec le réacteur tubulaire est observée pour les espèces légères. La seule exception concerne le benzène dont la fraction reste constante en fonction du temps de passage. La figure 44 comporte l'évolution des fractions massiques du benzène, du toluène, du phénylacétylène, du styrène et de l'indène. Ces quatre dernières espèces présentent une tendance décroissante avec l'augmentation du temps de passage.

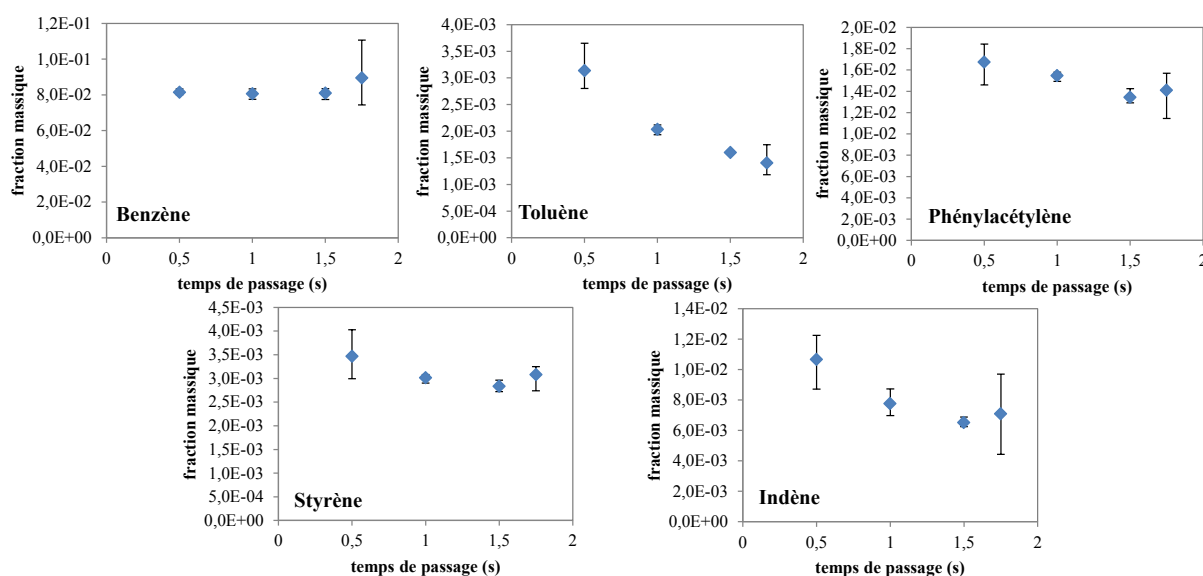


Figure 44 : Profils expérimentaux des fractions massiques de premiers cycles (GC en différé) – réacteur sphérique – 100% d'acétylène en entrée

La figure 45 présente l'évolution des fractions massiques des 16 HAP de l'EPA. Contrairement à ce qui est observé pour le réacteur tubulaire, une nette décroissance de la concentration en fonction du temps de passage est visible. Les seules exceptions sont le naphthalène qui semble stable et l'acénaphthène.

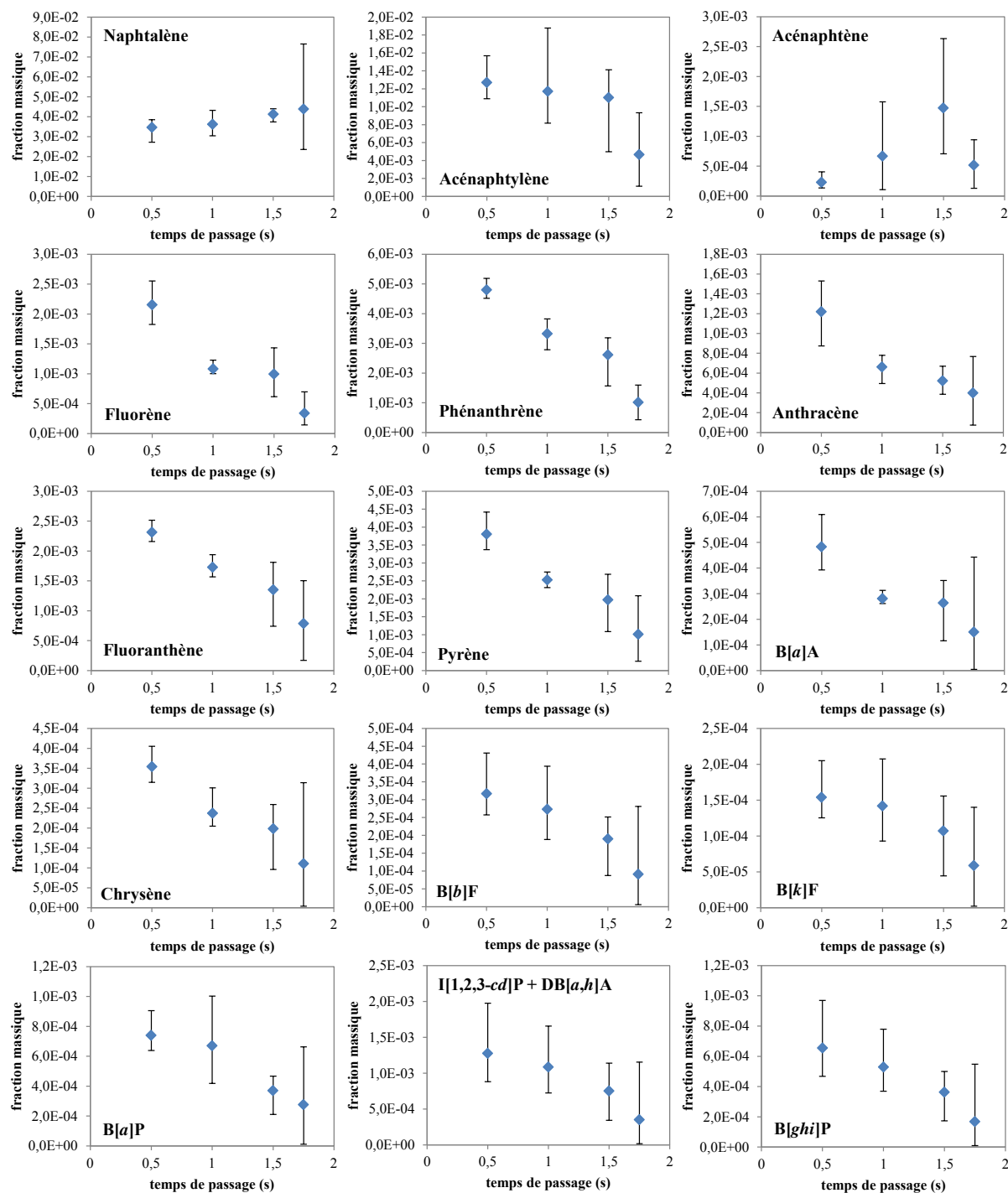


Figure 45 : Profils expérimentaux des fractions massiques de HAP (GC-MS en différé) – réacteur sphérique – 100% d’acétylène en entrée

La décroissance observée des HAP peut s’expliquer par la conversion importante de l’acétylène, liée à son utilisation pur, qui peut entraîner la transformation de ces espèces lourdes en HAP plus lourds, voire en suies.

4) Influence du type de réacteur

La comparaison entre le réacteur tubulaire et le réacteur sphérique ne peut être effectuée que pour la pyrolyse de l'acétylène pur à des temps de passage compris entre 0,5 et 1,75 s car il s'agit des seules conditions opératoires étudiées avec le réacteur sphérique.

La figure 46 compare la conversion du réactif en fonction du temps de passage pour les deux réacteurs. La conversion est la même à faible temps de passage (jusqu'à 1 s), puis elle se stabilise pour le réacteur sphérique alors qu'elle continue d'augmenter pour le réacteur tubulaire.

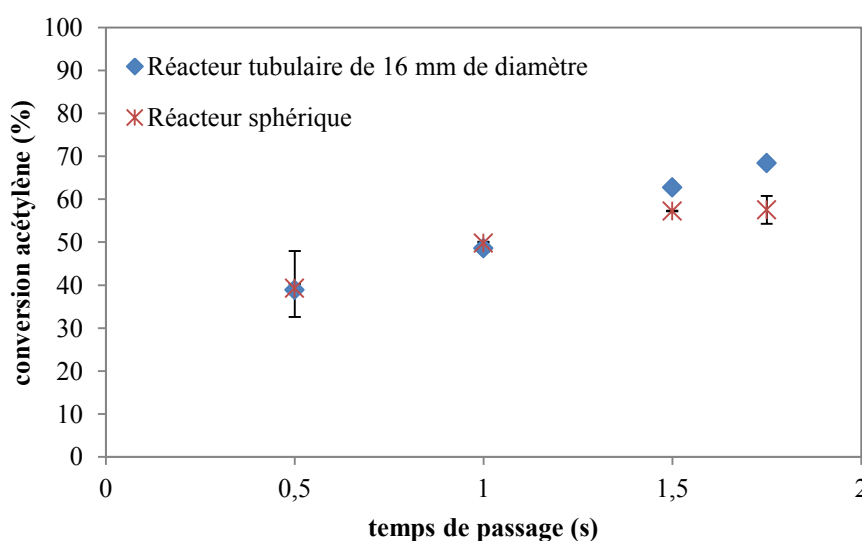


Figure 46 : Comparaison de l'évolution du taux de conversion de l'acétylène (obtenu à partir de la méthode par simulation) en fonction du temps de passage dans le réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre et dans le réacteur sphérique – 100% d'acétylène en entrée

Concernant les différents produits, il a été montré dans le paragraphe précédent que les évolutions des fractions en fonction du temps de passage sont semblables, à l'exception de celle du benzène qui se stabilise (Figure 44) et de celles des HAP qui montrent une décroissance beaucoup plus marquée dans le cas du réacteur sphérique (Figure 45). Ces différences, ajoutées à la stabilisation de la conversion, semblent montrer qu'avec le réacteur sphérique, les réactions tendent davantage vers la formation d'espèces plus lourdes telles que les suies qui consomment les HAP étudiés.

5) Influence de la dilution

Seuls les réacteurs tubulaires ont servi à étudier l'influence de la dilution du réactif en entrée. Trois concentrations en acétylène dans de l'azote ont été testées : 20%, 50% et 100%.

La figure 47 montre l'évolution de la conversion de l'acétylène en fonction du temps de passage pour les différentes dilutions.

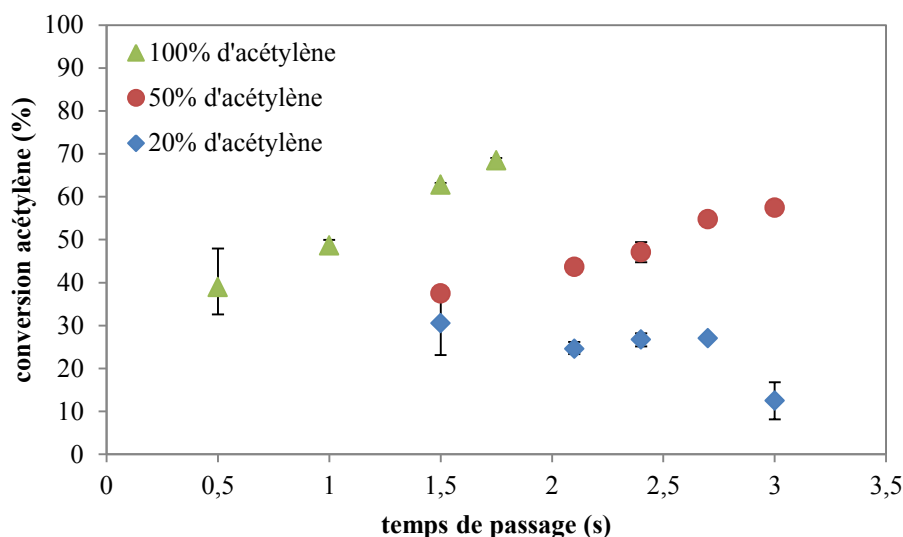


Figure 47 : Comparaison de l'évolution du taux de conversion de l'acétylène (obtenu à partir de la méthode par simulation) en fonction du temps de passage aux différentes concentrations du réactif en entrée – réacteurs tubulaires

A 1,5 s, il apparaît que la conversion augmente avec la concentration en réactif. Cette tendance est confirmée par la vitesse de croissance de la conversion en fonction du temps de passage qui augmente également avec la concentration (en prenant en compte l'incertitude du profil à 20% - cf. § 1).

L'évolution des concentrations en produits formés en fonction du temps de passage pour les différentes dilutions a été discutée au paragraphe 3.a. Afin d'effectuer une analyse plus quantitative de la formation des HAP, une comparaison a été réalisée à 1,5 s de temps de passage pour les trois taux de dilution étudiés. Les débits massiques en sortie du réacteur ont été normés par rapport au débit massique d'acétylène en entrée du réacteur, ce qui permet de ne pas prendre en compte l'inerte et donc de rendre comparable la quantité de HAP obtenue pour chaque dilution. La figure 48 présente les résultats obtenus pour les différents HAP aux trois taux de dilution.

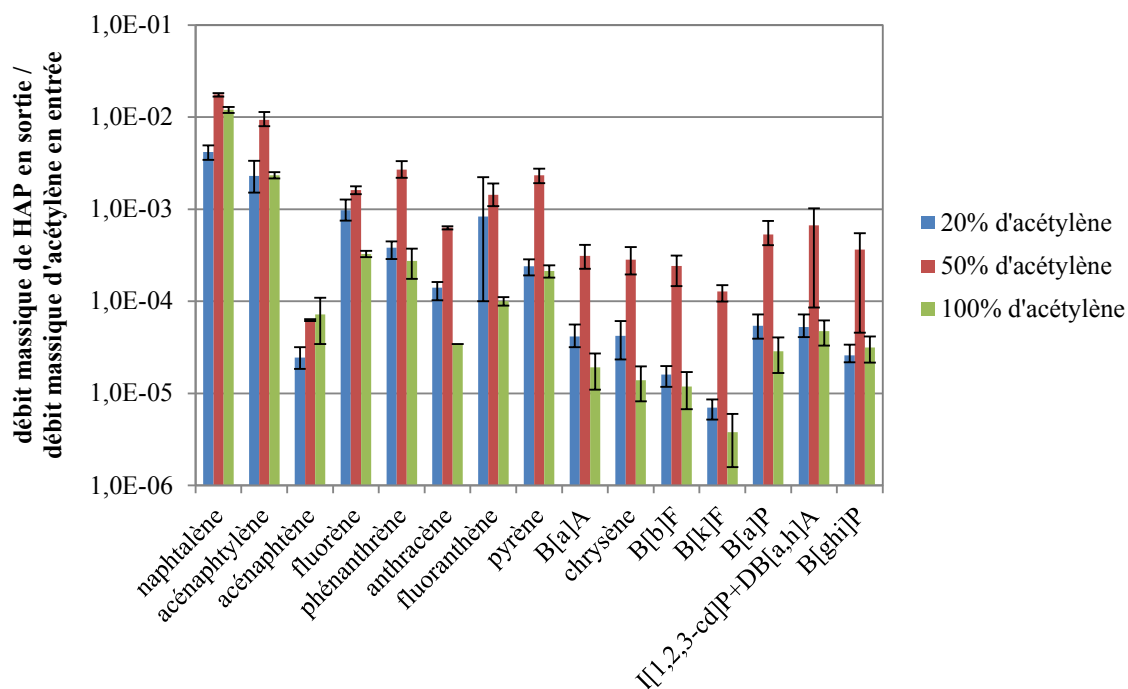


Figure 48 : Comparaison des fractions massiques des HAP (GC-MS en différé) ramenées au débit massique d'acétylène en entrée obtenues avec les différentes concentrations du réactif en entrée – réacteurs tubulaires – $\tau = 1,5$ s

Pour tous les HAP à l'exception de l'acénaphthène, la fraction présente, à ce temps de passage de 1,5 s, une augmentation entre 20% et 50% de réactif, puis une diminution entre 50% et 100%. Pourtant, la conversion est plus importante à 100% qu'à 50%. La diminution de la quantité de ces HAP doit donc provenir de leur conversion en espèces plus lourdes, qui n'ont pas été analysées. Elle peut aussi être due à l'adsorption des HAP sur les suies qui ne sont pas toutes récupérées pour l'analyse.

La figure 48 permet également de mettre en avant les quantités relatives de chaque HAP les unes par rapport aux autres, qui sont similaires quelle que soit la concentration en acétylène. Dans ce qui suit, les ordres de grandeur sont donnés pour l'acétylène pur car les fractions calculées sur la figure 48 à cette concentration correspondent aux fractions massiques. Le naphthalène est toujours produit majoritairement (fraction de l'ordre de 10^{-2} à 100% d'acétylène), suivi par l'acénaphthylène (fraction de l'ordre de 10^{-3}). Les autres HAP formés en grandes quantités sont le fluorène, le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène (fractions de l'ordre de 10^{-4}), soit les plus légers à l'exception de l'acénaphthène et de l'anthracène (fractions de l'ordre de 10^{-5}). Les HAP plus lourds sont moins formés (fractions de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-5}) mais, parmi ceux-là, le B[a]P est quand même présent en quantité non négligeable (plus importante que le benzo[a]anthracène (B[a]A), le chrysène, le B[b]F et le B[k]F, plus légers).

II - Validation du modèle

Les différents résultats expérimentaux obtenus ont servi à valider le modèle cinétique développé (cf. Chapitre III). Pour étendre cette validation, les données expérimentales de Norinaga et Deutschmann pour la pyrolyse de l'acétylène mais également pour la pyrolyse de l'éthylène ont aussi été utilisées [116].

1) Pyrolyse de l'acétylène (ce travail)

Etant donné le nombre de conditions opératoires étudiées et d'espèces analysées, seule une partie des graphes est présentée ici afin d'alléger le texte et de mener une discussion. L'annexe C regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux comparés aux simulations.

a. Réacteur piston

Concernant les espèces légères, les mêmes observations qualitatives peuvent être effectuées quelle que soit la concentration en acétylène en entrée du réacteur. La figure 49 présente les profils obtenus expérimentalement et par simulation pour l'acétylène avec 20%, 50% et 100% d'acétylène. Dans les trois cas, la consommation du réactif est bien représentée par le modèle.

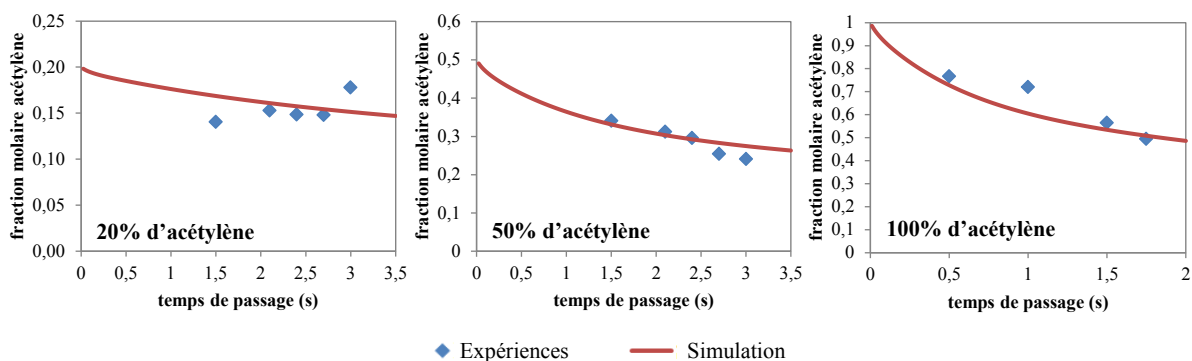


Figure 49 : Profils des fractions molaires de l'acétylène obtenus expérimentalement avec les réacteurs tubulaires (GC en ligne) et par simulation avec un réacteur piston (Chemkin II) aux différentes concentrations de réactif en entrée

Les figures 50 et 51 comparent l'évolution des fractions molaires de certaines espèces légères en fonction du temps de passage obtenue expérimentalement et par simulation. La figure 50 correspond à une concentration en acétylène en entrée de 50% et la figure 51 correspond au cas de la pyrolyse d'acétylène pur.

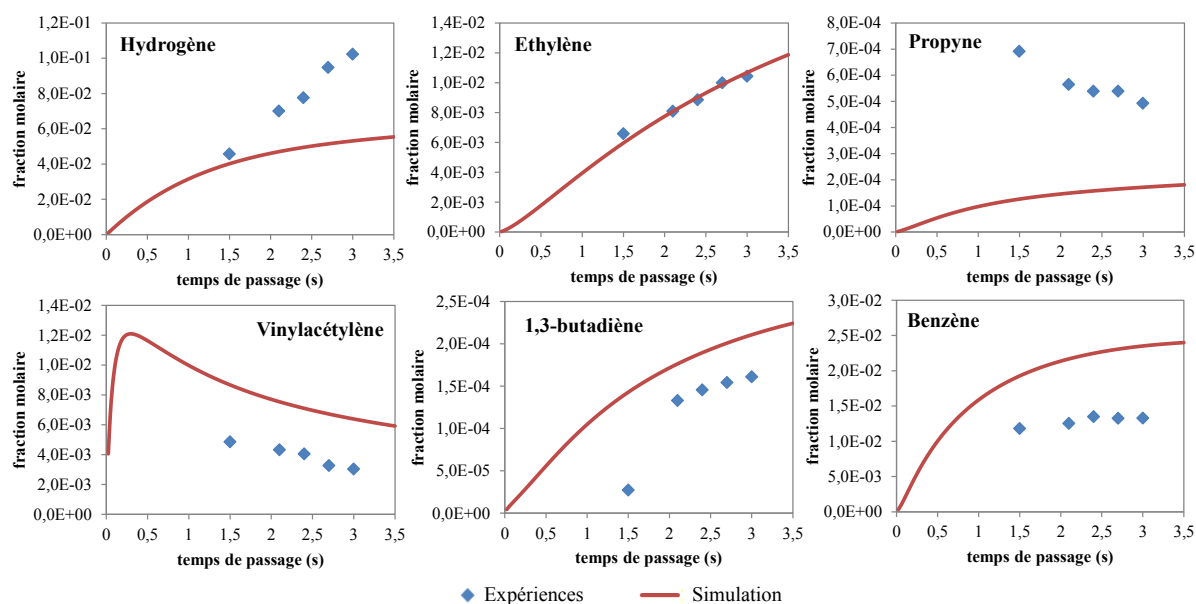


Figure 50 : Profils des fractions molaires d'espèces légères obtenus expérimentalement avec le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre (GC en ligne) et par simulation avec un réacteur piston (Chemkin II) – 50% d'acétylène en entrée

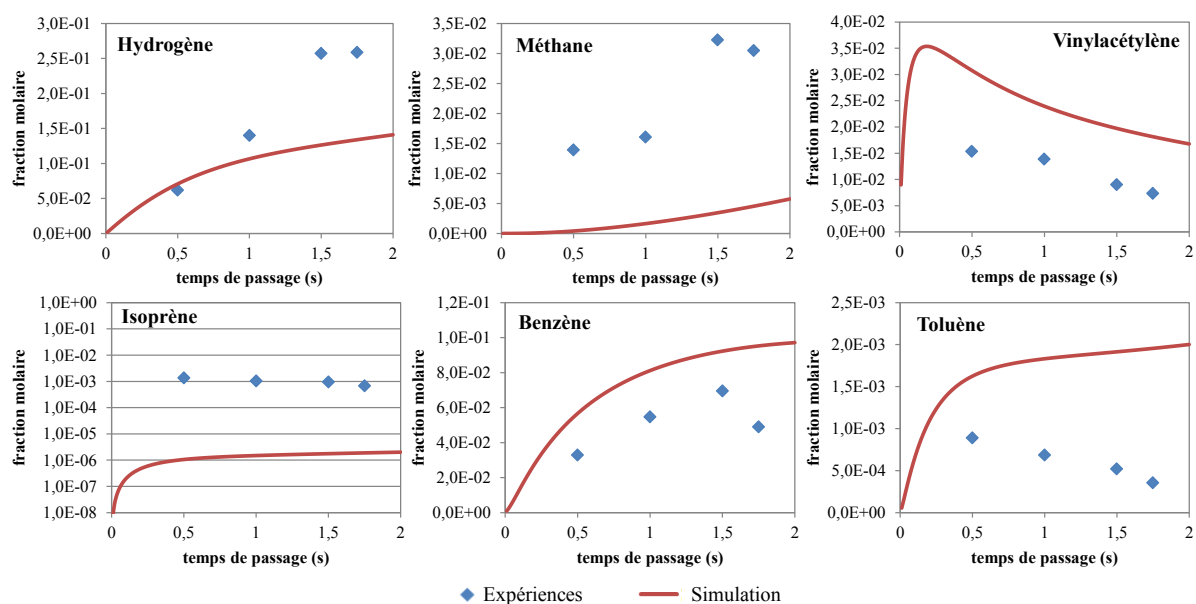


Figure 51 : Profils des fractions molaires d'espèces légères obtenus expérimentalement avec le réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre (GC en ligne) et par simulation avec un réacteur piston (Chemkin II) – 100% d'acétylène en entrée

De manière générale, le modèle reproduit bien les profils de l'éthylène, du vinylacétylène, du 1,3-butadiène et du benzène, bien que l'éthylène soit sous-estimé pour une concentration de 20% en acétylène (cf. Annexe C, Figure C-1) et le benzène un peu surestimé à 50%, ce qui tend à prouver que les voies réactionnelles intervenant dans les premières étapes de la pyrolyse de l'acétylène sont bien décrites. En revanche, l'hydrogène est sous-estimé, surtout pour de forts temps de passage. Le méthane et le propyne sont également sous-estimés et le

toluène est surestimé. L'écart très important observé pour l'isoprène entre les expériences et les simulations montre que les voies réactionnelles faisant intervenir ce composé ou ses précurseurs sont mal prises en compte par le modèle. Il est également possible que le pic observé avec le GC en ligne représente une autre espèce que l'isoprène, voire plusieurs espèces non séparées parmi lesquelles il pourrait y avoir le diacétylène ou des C₅ linéaires. La sous-estimation de l'hydrogène peut être due à la formation de suies observée (entité dépourvue d'hydrogène) ou aux réactions du carbone provenant d'espèces gazeuses avec ces suies, ce qui entraîne un dégagement d'hydrogène dans la phase gazeuse. Cette analyse est confortée par l'écart qui augmente entre les simulations et les points expérimentaux avec le temps de passage et donc avec l'avancement des réactions de pyrolyse. Quant à la sous-estimation du méthane, elle est liée à la difficulté de prédire la formation de ce composé au rapport entre le nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène très faible lors de la pyrolyse d'une espèce insaturée comme l'acétylène. En ce qui concerne le toluène, l'évolution de sa fraction massique dans les mêmes conditions que pour la figure 51 est également représentée sur la figure 52, ainsi que celles des autres espèces cycliques observées en différé, à savoir le phénylacétylène, le styrène et l'indène. Le phénylacétylène et le styrène sont surestimés, ce qui peut en partie être expliqué par le phénomène d'évaporation de ces espèces volatiles lors des étapes de prélèvement déjà évoqué précédemment (cf. § I.1). L'indène, quant à lui, est sous-estimé, particulièrement aux faibles temps de passage.

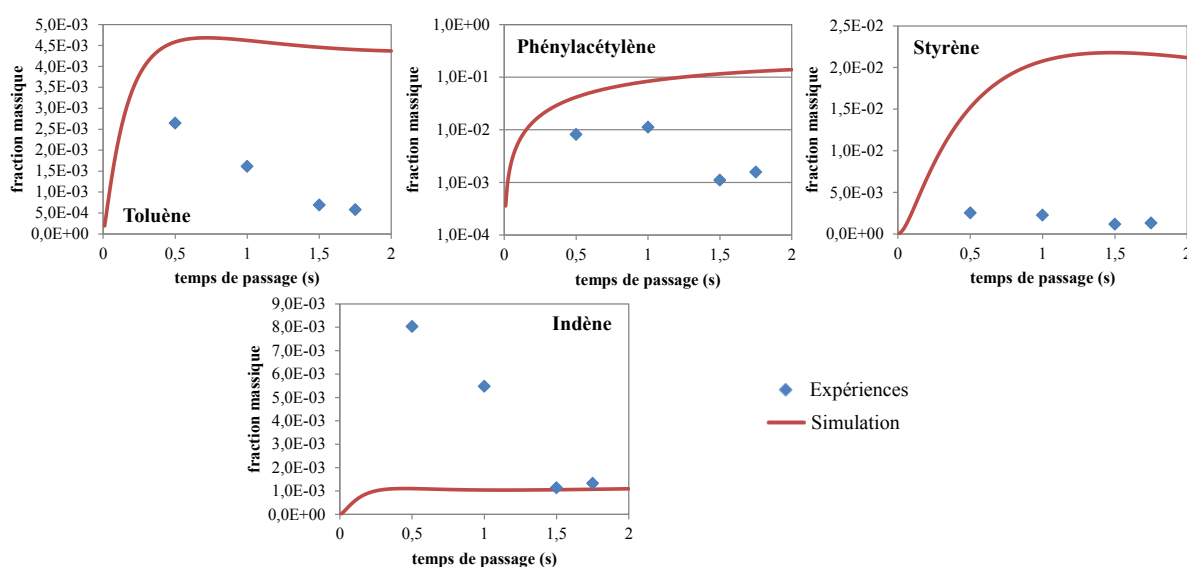


Figure 52 : Profils des fractions massiques de premiers cycles obtenus expérimentalement avec le réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre (GC en différé) et par simulation avec un réacteur piston (Chemkin II) – 100% d'acétylène en entrée

Si la diminution avec le temps de passage observée expérimentalement pour le toluène n'est pas visible à partir des simulations sur la figure 51, elle apparaît légèrement sur la figure 52, tout comme celle du styrène et de l'indène. Cela confirme cette tendance expérimentale, contraire à celle observée par Norinaga et al. (cf. § I.2).

Pour les HAP, des différences sont observées dans la concordance du modèle en fonction du taux de dilution du réactif. Lorsque la concentration du réactif en entrée est de 20%, tous les HAP sont sous-estimés par le modèle, bien que les résultats obtenus pour le naphthalène, l'acénaphthylène et le phénanthrène soient proches des points expérimentaux (cf. Annexe C, Figure C-2). La figure 53 montre, dans ces conditions, les profils (en fractions massiques) de quelques HAP : le naphthalène, l'anthracène, le chrysène, le B[k]F et la somme de l'I[1,2,3-cd]P et du DB[a,h]A.

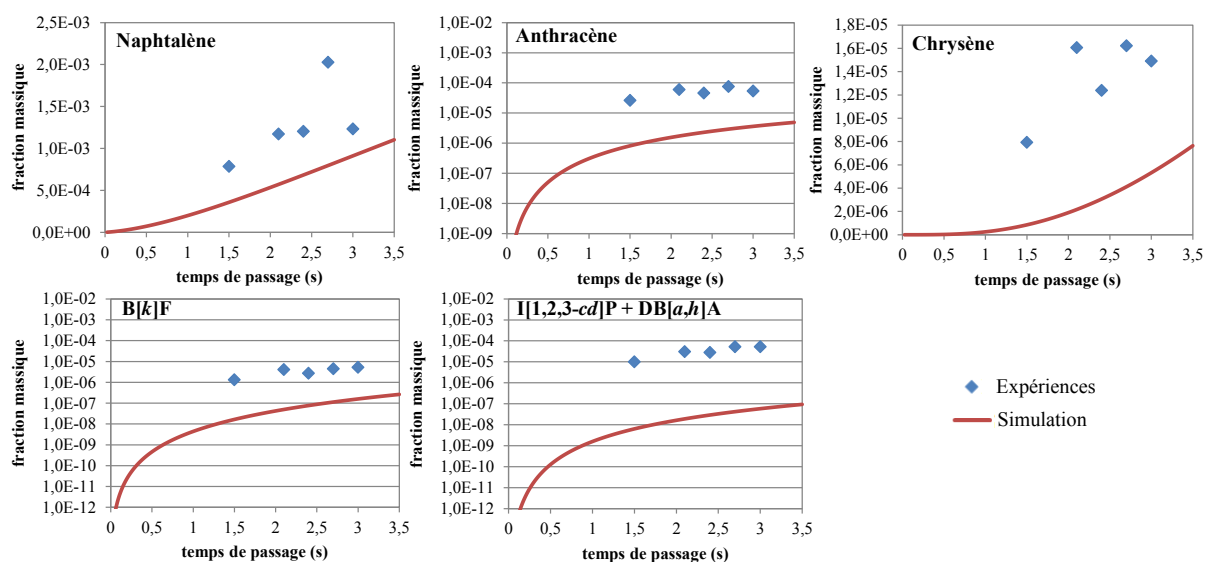


Figure 53 : Profils des fractions massiques de HAP obtenus expérimentalement avec le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre (GC-MS en différé) et par simulation avec un réacteur piston (Chemkin II) – 20% d'acétylène en entrée

Globalement, à 50% et à 100% de concentration en réactif en entrée, les ordres de grandeur des HAP sont beaucoup mieux reproduits par le modèle, bien qu'à 50%, beaucoup soient encore sous-estimés, notamment les plus lourds. La figure 54 présente les profils de l'acénaphthylène, du phénanthrène, du fluoranthène, du B[a]A et du B[ghi]P à 50%. L'acénaphthylène et le phénanthrène sont bien représentés par le modèle.

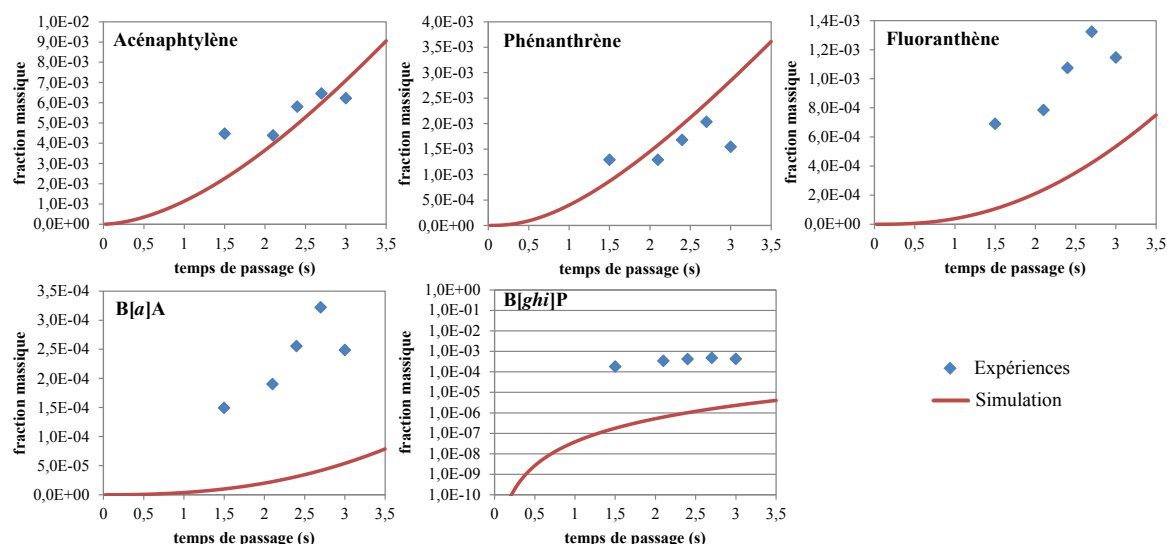


Figure 54 : Profils des fractions massiques de HAP obtenus expérimentalement avec le réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre (GC-MS en différé) et par simulation avec un réacteur piston (Chemkin II) – 50% d’acétylène en entrée

Avec le réactif pur en entrée, le modèle ne reproduit pas la tendance légèrement décroissante des HAP en fonction du temps de passage. C’est pourquoi la plupart des HAP sont un peu sous-estimés à faible temps de passage (inférieur à 1 s) et un peu surestimés à des temps de passage plus importants (supérieurs à 1 s). Certaines exceptions sont cependant observées : l’acénaphthylène et le phénanthrène sont toujours surestimés ; l’acénaphthène, le B[ghi]P et la somme de l’I[1,2,3-cd]P et du DB[a,h]A sont toujours sous-estimés (cf. Annexe C). La figure 55 représente l’évolution des fractions massiques de l’acénaphthène, du phénanthrène, du pyrène, du B[b]F et du benzo[a]pyrène (B[a]P) pour le réactif non dilué.

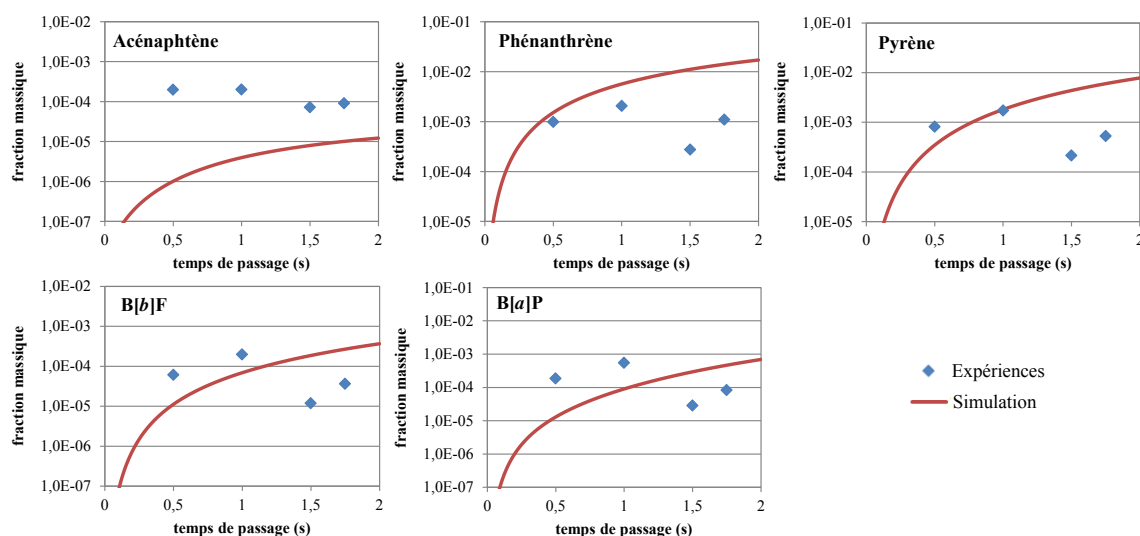


Figure 55 : Profils des fractions massiques de HAP obtenus expérimentalement avec le réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre (GC-MS en différé) et par simulation avec un réacteur piston (Chemkin II) – 100% d’acétylène en entrée

La différence de tendance observée pour les HAP entre le modèle et les points expérimentaux à 100% de réactif peut provenir du fait que la conversion est plus importante dans ces conditions. De ce fait, il est possible que les HAP analysés soient en partie consommés pour former des espèces plus lourdes qui ne sont pas prises en compte par le modèle, comme les suies. De plus, la quantité de HAP adsorbés sur les suies augmente avec la génération de suies. La sous-estimation systématique des HAP les plus lourds (B[ghi]P, I[1,2,3-cd]P, DB[a,h]A) par le modèle est sans doute due au manque de certaines voies de formation.

b. Réacteur parfaitement agité (RPA)

La comparaison entre les points expérimentaux et le modèle présente, pour les espèces légères, les mêmes résultats qualitatifs que pour le réacteur *piston* (cf. Annexe C). C'est pourquoi seuls les graphes obtenus pour les espèces principales, à savoir l'acétylène, l'hydrogène, l'éthylène, le vinylacétylène et le benzène, sont représentés figure 56.

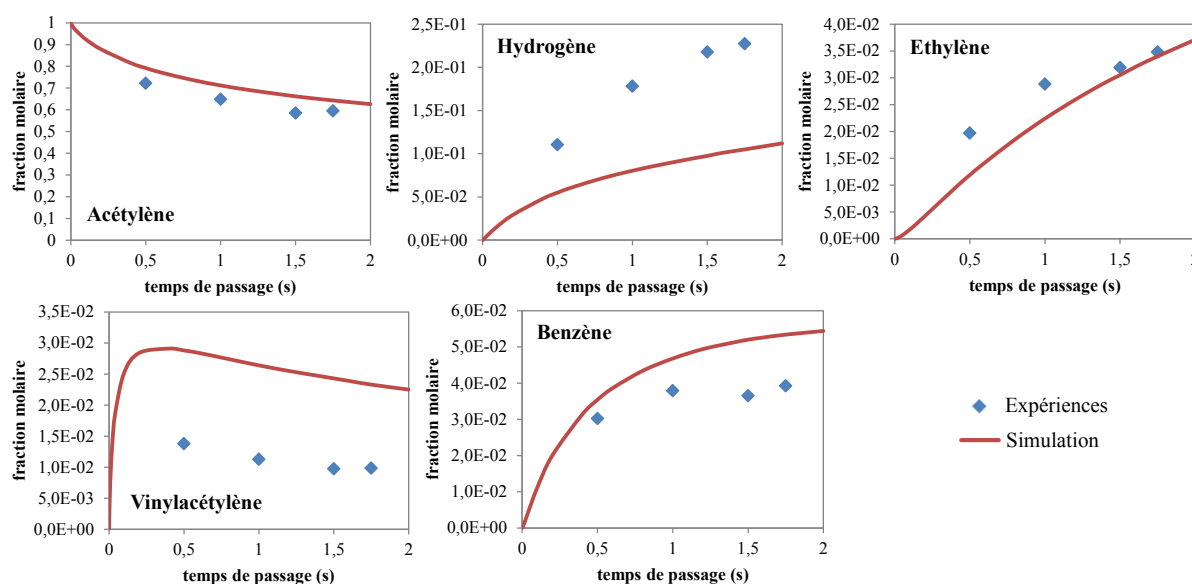


Figure 56 : Profils des fractions molaires d'espèces légères obtenus expérimentalement avec le réacteur sphérique (GC en ligne) et par simulation avec un RPA (Chemkin II) – 100% d'acétylène en entrée

En ce qui concerne les HAP, la figure 57 présente les résultats obtenus expérimentalement et par simulation pour le naphthalène, le fluorène, l'anthracène, le B[a]A et le B[a]P.

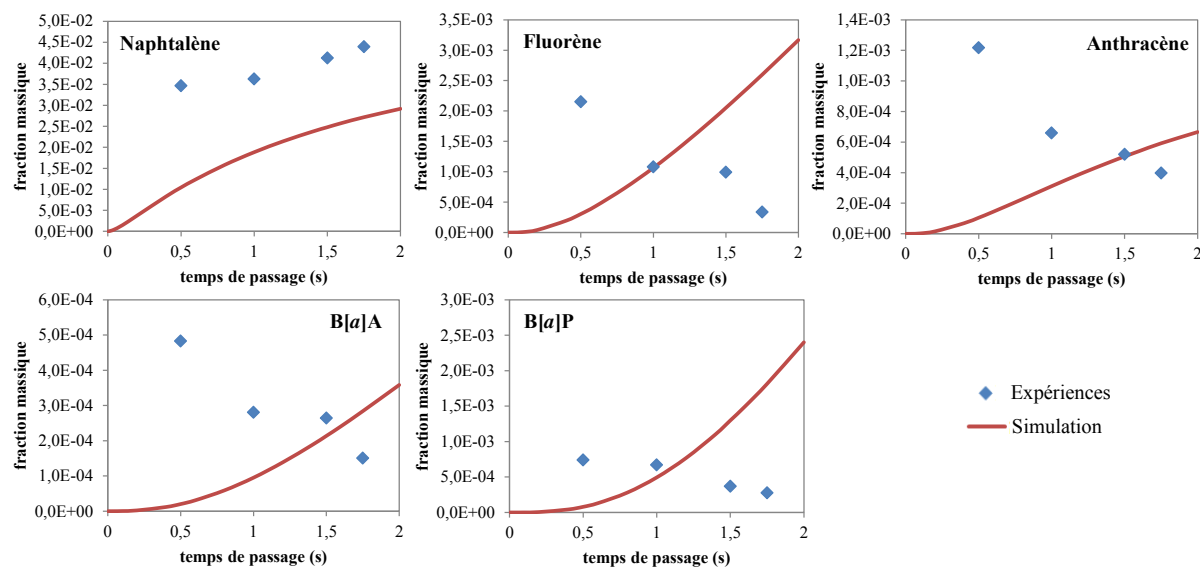


Figure 57 : Profils des fractions massiques de HAP obtenus expérimentalement avec le réacteur sphérique (GC-MS en différé) et par simulation avec un RPA (Chemkin II) – 100% d'acétylène en entrée

Si les ordres de grandeur sont bien reproduits par le modèle, la nette décroissance observée pour tous les HAP à l'exception du naphtalène et de l'acénaphthène n'apparaît pas. Au contraire, les courbes simulées montrent un profil croissant pour toutes les espèces. Cela peut s'expliquer par la formation d'espèces lourdes et de suies non prises en compte par le modèle, due à la forte conversion, comme dans le cas du réacteur *piston* (cf. § a, Figure 55). Cette explication est renforcée par le profil obtenu pour le naphtalène, espèce dont l'évolution est bien décrite par le modèle quelles que soient les conditions opératoires, qui semble aller vers un palier. Le naphtalène étant étroitement lié à la formation de beaucoup de HAP plus lourds (cf. § III.3.m), cette tendance peut présager d'une stabilisation des autres HAP, voire d'une consommation qui ne peut pas apparaître dans les simulations du fait de l'absence d'espèces plus lourdes dans le modèle.

2) Autres pyrolyses (littérature)

a. *Pyrolyse de l'acétylène*

Les résultats des simulations ont également été comparés aux résultats expérimentaux de Norinaga et Deutschmann [116] pour la pyrolyse de l'acétylène dans un réacteur *piston* (cf. Chapitre I § I.2.b). Le courant d'entrée est composé de 98% d'acétylène, de 0,2% de méthane et de 1,8% d'acétone. La température est de 900°C et la pression de 8 kPa ou 15 kPa. Comme les conditions opératoires sont proches de celles réalisées au cours de cette thèse et présentées au paragraphe précédent, les figures ne sont pas représentées ici mais elles sont disponibles dans l'annexe D. A titre de comparaison, les profils obtenus par simulation en utilisant le modèle de Norinaga et al. [79] sont également représentés.

Les évolutions des fractions molaires en fonction du temps de passage des espèces légères sont globalement bien représentées, en particulier pour l'acétylène et le vinylacétylène. Les fractions molaires d'hydrogène et de méthane sont sous-estimées et celles d'éthylène sont surestimées. Concernant les premiers cycles aromatiques, des écarts importants sont observés entre les profils expérimentaux et simulés pour le phénylacétylène ainsi que pour le toluène (déjà discuté auparavant). Les évolutions des fractions molaires du benzène et du styrène, ainsi que celles obtenues pour les HAP légers (naphtalène, acénaphthylène) sont bien représentées. Concernant les HAP plus lourds, les ordres de grandeur sont globalement bien reproduits par le modèle.

b. *Pyrolyse de l'éthylène*

En plus de l'acétylène, le modèle a été validé avec les données expérimentales de Norinaga et Deutschmann [116] pour de la pyrolyse d'éthylène dans un réacteur *piston* (cf. Chapitre I § I.2.b). Le courant d'entrée du réacteur est composé de 99,4% d'éthylène, de 0,2% de méthane et de 0,4% d'éthane. La température est de 900°C et la pression de 8 kPa ou 15 kPa. Les figures 58, 59 et 60 comparent les résultats des simulations avec les points expérimentaux. Les graphes représentent l'évolution des fractions molaires des différentes espèces en fonction du temps de passage dans le réacteur. Les profils obtenus par simulation en utilisant le modèle de Norinaga et al. [79] sont également représentés (courbes en pointillés).

La figure 58 présente les résultats pour les espèces légères, c'est-à-dire la consommation de l'éthylène et la formation de l'hydrogène, du méthane, de l'acétylène, du vinylacétylène et du 1,3-butadiène, à 8 kPa. La consommation de l'éthylène est bien représentée par le modèle ainsi que globalement les profils de l'hydrogène, de l'acétylène et du vinylacétylène. En revanche, la production du méthane est sous-estimée, comme pour la pyrolyse de l'acétylène, alors que le 1,3-butadiène est surestimé malgré une tendance correctement représentée.

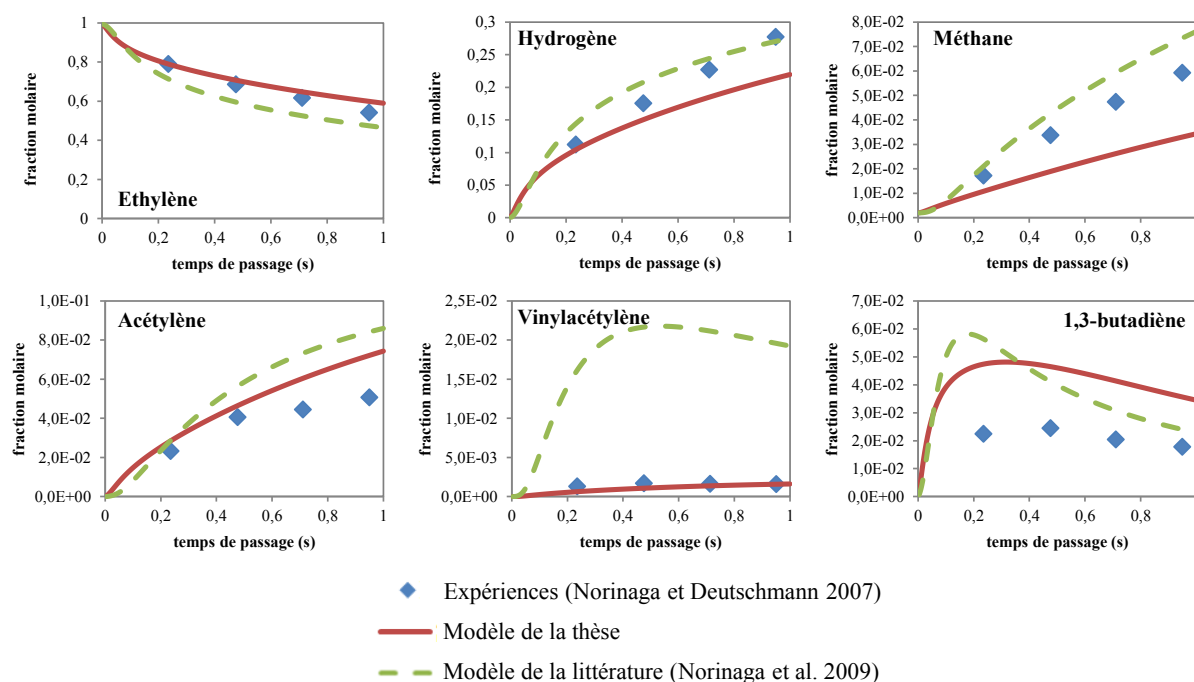


Figure 58 : Profils des fractions molaires des espèces légères formées lors de la pyrolyse de l'éthylène – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8 \text{ kPa}$

Les profils pour les premiers cycles aromatiques (le benzène, le toluène, le styrène et l'indène) ainsi que pour les HAP les plus légers (le naphtalène et l'acénaphthylène) à 8 kPa sont représentés sur la figure 59. Le modèle décrit bien l'évolution du benzène. Malgré les différences observées entre les simulations et les expériences pour le toluène et le styrène ainsi que pour l'indène à partir d'un certain temps de passage (espèces formées en quantité bien moindre que le benzène), la bonne concordance pour les espèces légères et pour le benzène permet de considérer que le modèle reproduit correctement les premières étapes de la pyrolyse de l'éthylène. Cela est confirmé par le bon accord qui existe entre les profils expérimentaux et les profils obtenus par simulation pour les HAP légers, notamment le naphtalène et l'acénaphthylène mais également le phénanthrène (Figure 60).

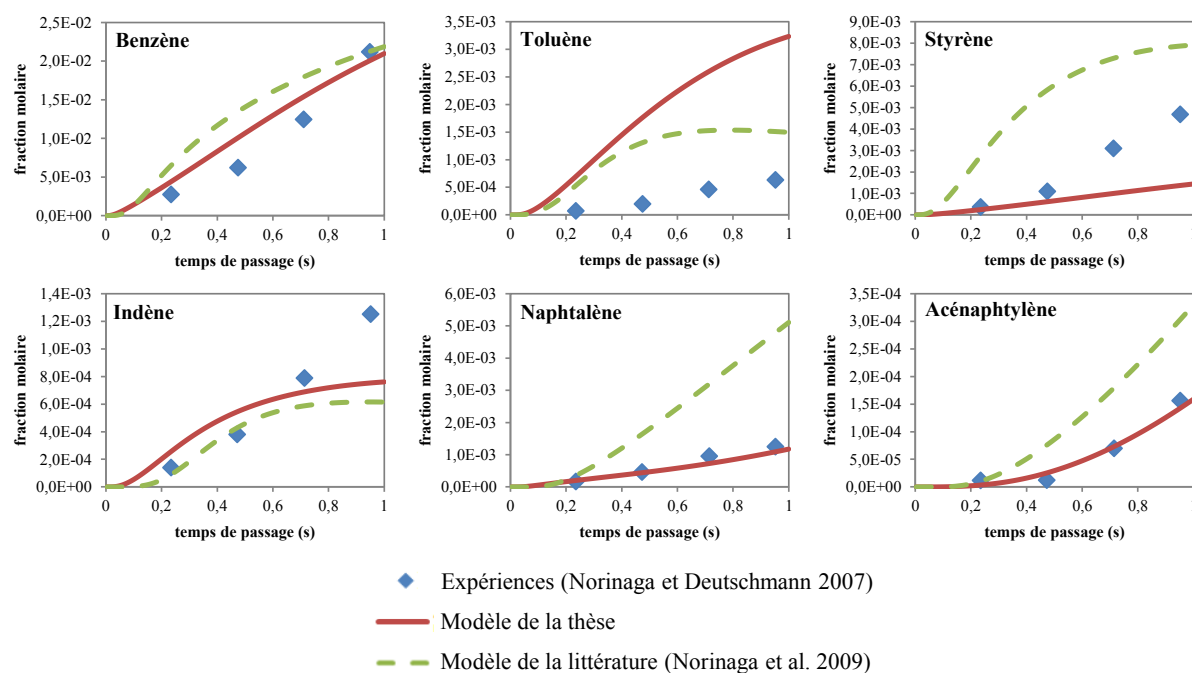


Figure 59 : Profils des fractions molaires des premiers cycles et des HAP légers formés lors de la pyrolyse de l'éthylène – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8\text{ kPa}$

La figure 60 présente la formation à 15 kPa des HAP plus lourds de la liste de l'EPA pour lesquels des données expérimentales sont disponibles. Globalement, les tendances et les ordres de grandeur des HAP lourds sont assez bien représentés. Cependant, le modèle sous-estime la formation de l'anthracène et du pyrène et surestime la formation du chrysène et du B[a]A. Une analyse de flux montre que les principales voies de production des composés à quatre cycles aromatiques diffèrent entre la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène (cf. § III.3.f et III.3.g). Dans le cas de l'éthylène, elles font intervenir l'indène par l'intermédiaire des radicaux indényles. Il est possible qu'une mauvaise répartition de ces voies liée à des constantes de vitesse mal estimées soit à l'origine des écarts observés. Cela pourrait expliquer également la sous-estimation de l'indène pour les temps de passage longs. La voie de formation du pyrène à partir du styrène, importante lors de la pyrolyse de l'acétylène, est négligeable lors de la pyrolyse de l'éthylène, ce qui peut s'expliquer par la sous-estimation du styrène par la simulation. Par ailleurs, le modèle reproduit très bien l'évolution du B[a]P mais sous-estime la formation du fluoranthène et du B[k]F.

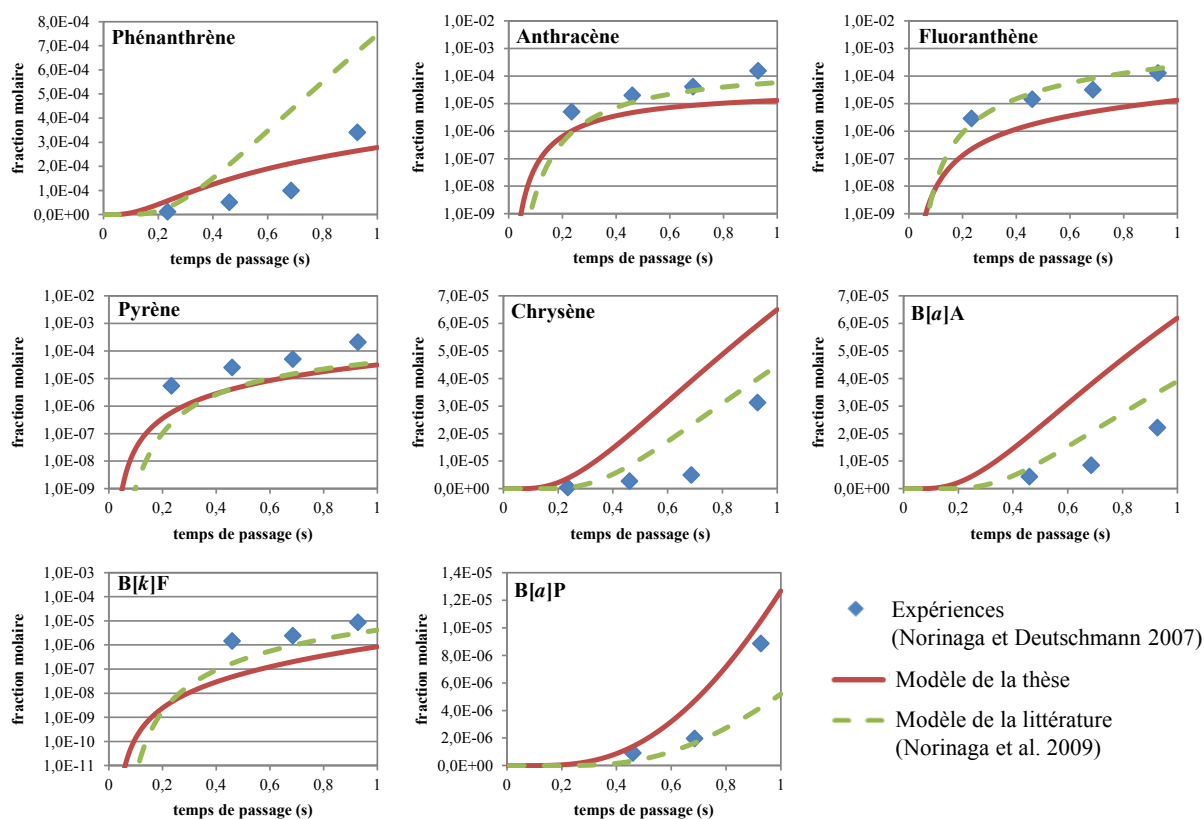


Figure 60 : Profils des fractions molaires des HAP lourds formés lors de la pyrolyse de l'éthylène – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 15\text{ kPa}$

Comparé au modèle de Norinaga et al., le modèle réalisé pendant la thèse donne des résultats plus proches des points expérimentaux pour l'acétylène et le vinylacétylène (espèces particulièrement importantes lors de la pyrolyse de l'acétylène). Il donne aussi de meilleurs résultats pour le benzène, les HAP légers (le naphtalène, l'acénaphtylène et le phénanthrène) et le B[a]P mais il reproduit moins bien l'évolution de certains HAP plus lourds. Cependant, le naphtalène, dont la fraction expérimentale est jusqu'à cent fois plus élevée que celle des autres HAP, est très bien prédit par le modèle développé ici alors que celui de Norinaga et al. le surestime d'un facteur 4. Le naphtalène étant l'un des composés de base pour le grossissement des HAP, cela explique en partie la moins bonne estimation par rapport au mécanisme de Norinaga et al. des quantités de fluoranthène et de B[k]F dont les voies de production dépendent du naphtalène (cf. § III.3.e et III.3.h).

III - Analyses de flux

Des analyses de flux ont été réalisées avec le modèle cinétique afin de connaître l'importance des différentes voies réactionnelles rassemblées dans le mécanisme. Ces analyses ont été effectuées pour la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène. L'accent a été mis sur les voies de consommation des réactifs, les voies de production des premiers cycles, intermédiaires importants de la formation des HAP, et les voies de production des 16 HAP de l'EPA. Les résultats présentés ont été obtenus en simulant dans un réacteur *piston* la pyrolyse du réactif pur à 900°C, 8 kPa et un temps de passage dans le réacteur de 1 s. Ce temps de passage correspond à une fraction molaire résiduelle de réactif de 0,6 aussi bien pour l'acétylène que pour l'éthylène. Cela permet de rendre comparables les analyses pour les deux réactifs en étant situé à une conversion quasiment identique.

Sur les diagrammes de flux présentés par la suite, seules les voies principales sont représentées (Figures 61 à 80). Elles correspondent à plus de 10% de la consommation de l'espèce pour les figures 61 et 62 et de la production de l'espèce pour les autres figures. Les pourcentages en rouge et en bleu correspondent respectivement à la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène. Les flèches en pointillés indiquent la présence d'espèces intermédiaires non représentées. Elles sont utilisées sur des voies secondaires pour alléger les diagrammes de flux en ne représentant pas une isomérisation ou le passage par un radical. Elles permettent également de globaliser des voies déjà détaillées sur un autre diagramme. Sur les flèches représentant les réactions de métathèses, il est toujours indiqué « +H -H₂ » quel que soit le radical réactif ou lorsque la flèche représente la somme de plusieurs réactions de métathèses.

1) Consommation du réactif

Les figures 61 et 62 représentent respectivement les voies de consommation de l'acétylène et de l'éthylène ainsi que celles de leurs produits jusqu'à ce qu'il y ait cyclisation. Les pourcentages affichés correspondent à la fraction d'une espèce consommée par une réaction donnée. Par exemple, lors de la pyrolyse de l'acétylène, 26% du réactif est consommé par la réaction $C_2H_2 + C_2H_2 \rightleftharpoons C_4H_4$ dans les conditions correspondant à l'analyse.

La pyrolyse de l'acétylène (Figure 61) conduit majoritairement à la production de vinylacétylène (C₄H₄), directement ou en passant par des espèces intermédiaires telles que le

radical éthyne (C_2H), le diacétylène (C_4H_2) et le radical iC_4H_3 , dérivé du vinylacétylène. Le vinylacétylène est ensuite consommé pour produire des composés cycliques : le benzène, le 1,3,5,7-cyclooctatétrène et le fulvène. Les deux derniers redonnent ensuite du benzène, le 1,3,5,7-cyclooctatétrène en perdant une molécule d'acétylène et le fulvène par isomérisation. Le radical éthyne produit également du phénylacétylène par addition sur le benzène. Les voies de consommation de l'éthylène formé ne sont pas représentées car la formation de l'éthylène est minoritaire. Il donne principalement du 1,3-butadiène qui réagit ensuite pour former des composés cycliques : l'indène en majorité mais également le fulvène et le cyclohexadiène. Ces deux dernières espèces proviennent de réactions du 1,3-butadiène avec l'acétylène. Les voies représentées ne correspondent qu'à environ 50% de la consommation de l'acétylène. Il existe de nombreuses voies moins importantes, correspondant notamment à l'addition d'acétylène sur des espèces cycliques afin de contribuer au grossissement de ces espèces. Ces voies conduisent entre autres à la formation de phénylacétylène, de styrène et de naphthalène.

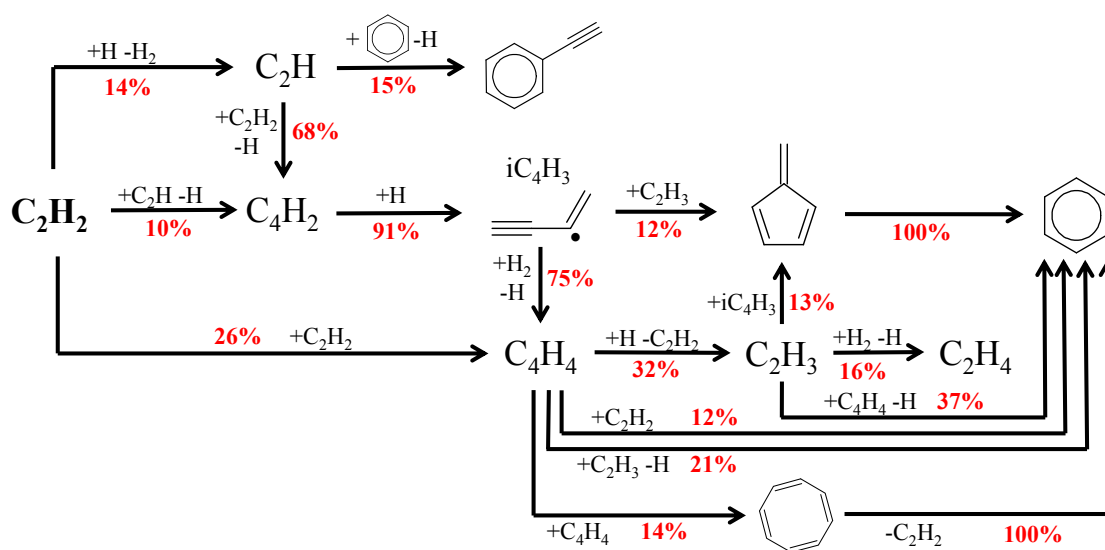


Figure 61 : Voies de consommation de l'acétylène – $\tau = 1 s$

Concernant la pyrolyse de l'éthylène (Figure 62), le réactif est consommé en grande partie pour produire le radical vinyle (C_2H_3), lui-même consommé principalement pour produire l'acétylène qui conduit à la formation et au grossissement de molécules cycliques par des réactions d'addition. Le produit majoritaire est cependant le 1,3-butadiène (C_4H_6) par la réaction $C_2H_4 + C_2H_3 \rightleftharpoons C_4H_6 + H$. Contrairement à ce qui se passe pendant la pyrolyse de l'acétylène, il n'existe que quelques voies majoritaires de consommation du réactif lors de la pyrolyse de l'éthylène et elles sont responsables de la consommation d'une grande partie de ce composé. C'est en revanche à partir du 1,3-butadiène que les voies se diversifient. Cette

espèce est consommée par plusieurs voies d'importance équivalente qui conduisent, via un nombre plus ou moins important d'espèces linéaires intermédiaires, à des espèces cycliques. Il est possible de noter la diversité des espèces cycliques formées, aussi bien moléculaires que radicalaires et comportant ou non des branchements linéaires. Sur la figure 62, les flèches grises correspondent aux voies menant à des espèces dont la consommation est déjà détaillée sur le schéma à un autre endroit.

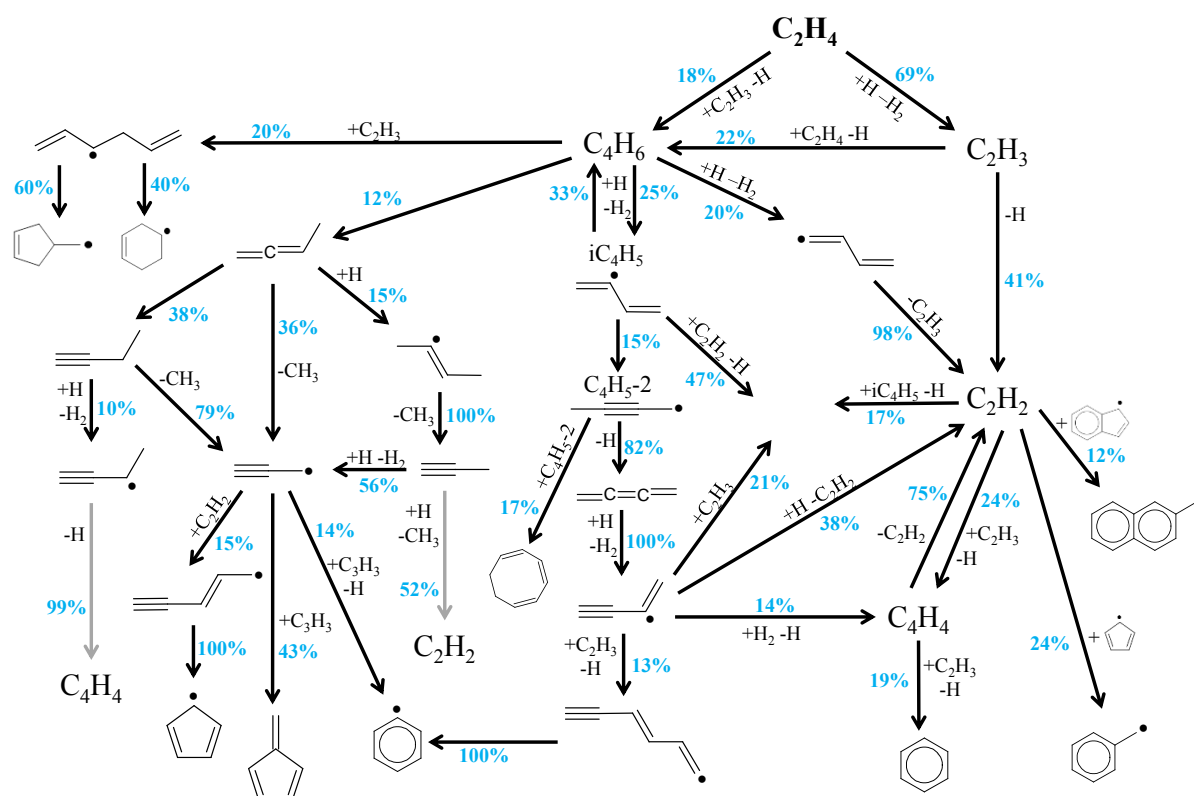


Figure 62 : Voies de consommation de l'éthylène – $\tau = 1 s$

En comparant les diagrammes de flux pour l'acétylène et pour l'éthylène, il apparaît que la pyrolyse de l'acétylène conduit plus rapidement à la formation d'espèces cycliques, en passant par moins d'étapes, ce qui explique la diversité moins importante de ces espèces. Par ailleurs, l'acétylène est consommé par des voies très différentes lorsqu'il est le réactif et lorsqu'il est un produit de la pyrolyse de l'éthylène dans laquelle il fait partie des produits principaux. Dans ce dernier cas, il s'additionne principalement pour former des espèces cycliques (le fulvène) ou contribuer à leur grossissement (formation du radical benzyle et du radical 2-méthylnaphtyle). Du fait de la plus faible présence d'acétylène dans le mélange réactionnel, la réaction $C_2H_2 + C_2H_2 \rightleftharpoons C_4H_4$ produit l'acétylène lors de la pyrolyse de l'éthylène alors qu'il s'agit de sa principale voie de consommation lors de la pyrolyse de l'acétylène. Enfin, l'acétylène est un produit majoritaire lors de la pyrolyse de l'éthylène

(environ 25% de l'éthylène consommé conduit à la formation d'acétylène) alors que l'éthylène est formé en petite quantité lors de la pyrolyse de l'acétylène (environ 1% de l'acétylène consommé pour produire de l'éthylène).

2) Production des premiers cycles

Dans ce paragraphe, les voies réactionnelles de production d'espèces comportant un ou deux cycles (le benzène, le cyclopentadiène, l'indène) et jouant un rôle important lors de la formation des HAP sont représentées. Contrairement aux figures 61 et 62, les pourcentages affichés sur les figures 63 à 80 correspondent à la fraction d'une espèce produite par une réaction donnée. Par exemple, lors de la pyrolyse de l'acétylène, 39% du benzène est produit par la réaction $C_4H_4 + C_2H_3 \rightleftharpoons C_6H_6 + H$ (Figure 63).

a. Benzène

Les figures 63 et 64 représentent les voies de production du benzène lors de la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène, respectivement.

Lors de la pyrolyse de l'acétylène (Figure 63), le benzène est produit en majorité à partir du vinylacétylène, lui-même produit à partir de l'acétylène, directement ou via des intermédiaires. Le benzène est également produit par isomérisation du fulvène qui provient majoritairement de la combinaison des radicaux vinyles et iC_4H_3 . Il existe de fortes similitudes entre les voies réactionnelles de production du benzène et celles de consommation de l'acétylène (Figure 61), ce qui met en avant l'importance du rôle joué par le benzène lors de la pyrolyse de l'acétylène.

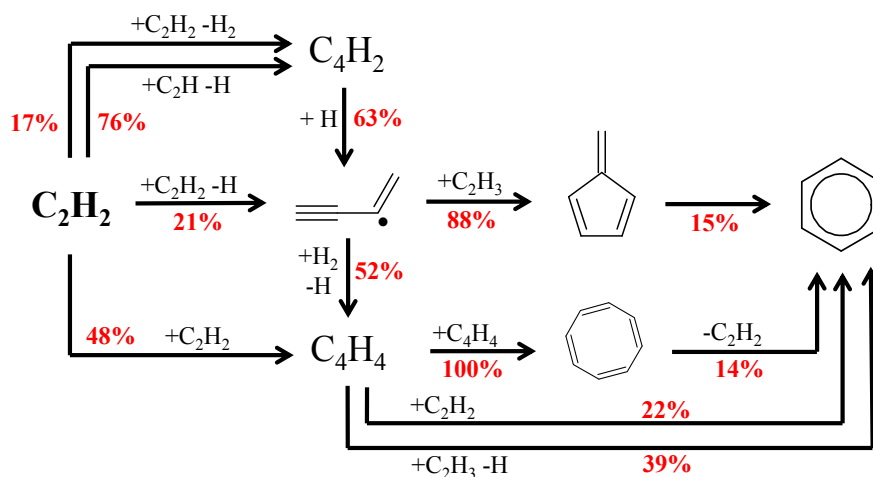


Figure 63 : Voies de production du benzène lors de la pyrolyse de l'acétylène – $\tau = 1$ s

Lors de la pyrolyse de l'éthylène (Figure 64), le benzène est produit de façon équivalente à partir de deux composés cycliques, le fulvène et le cyclohexadiène. Ceux-ci proviennent très majoritairement du 1,3-butadiène de façon indirecte. Le 1,3-butadiène, quant à lui, est directement produit à partir de l'éthylène (à 71%). La production de fulvène se fait en partie à partir de C_3 , par la réaction de combinaison de deux radicaux propargyles (C_3H_3). Ces radicaux sont formés à partir de C_4 , directement ou en passant par d'autres espèces en C_3 , et à partir de C_2 (pour une voie minoritaire).

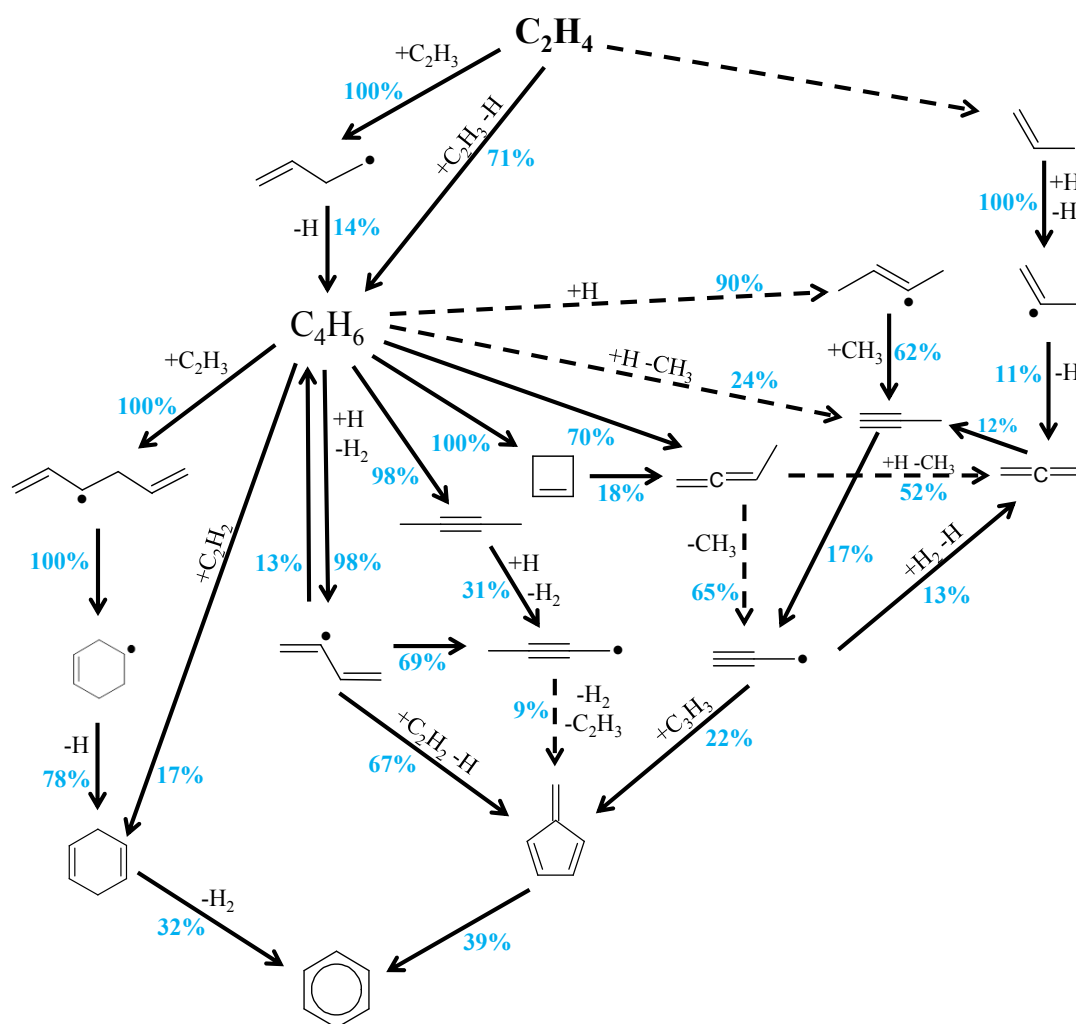


Figure 64 : Voies de production du benzène lors de la pyrolyse de l'éthylène – $\tau = 1$ s

De même que lors de la consommation des réactifs, il est à noter la simplicité relative du diagramme de flux de la pyrolyse de l'acétylène par rapport à celui correspondant à la pyrolyse de l'éthylène. L'importance des C_3 lors de la pyrolyse de l'éthylène, espèces qui n'interviennent pas ou très peu au cours de la pyrolyse de l'acétylène, est liée à l'absence de triples liaisons dans les intermédiaires en C_4 (C_4H_6) qui peuvent plus facilement se décomposer en perdant un radical méthyle.

b. Cyclopentadiène

Les voies de production du cyclopentadiène sont représentées sur la figure 65. Lors de la pyrolyse de l'éthylène, ce cycle à cinq atomes de carbone est produit par deux voies d'importance similaire. L'une correspond à la cyclisation d'un C₆ linéaire puis à la décomposition du radical formé en cyclopentadiène et radical méthyle ; l'autre consiste en l'addition du radical allyle (C₃H₅) sur l'acétylène. Ce radical est issu de deux voies, l'une faisant intervenir des C₃ et l'autre des C₄. Les voies de production du radical linéaire C₆H₉, dérivé de l'hexadiène, et du propylène (C₃H₆) ont été présentées précédemment (Figure 64). Le radical butyle (C₄H₉), quant à lui, n'est pas produit à ce stade de la réaction. Il est formé à des temps de passage plus courts par la réaction d'addition du radical éthyle sur l'éthylène. Concernant la pyrolyse de l'acétylène, le cyclopentadiène est produit très majoritairement par la réaction d'addition du radical allyle sur l'acétylène. Ce radical provient de l'addition d'un radical méthyle sur l'acétylène en passant par un radical isomère, le C₃H₅ vinylique.

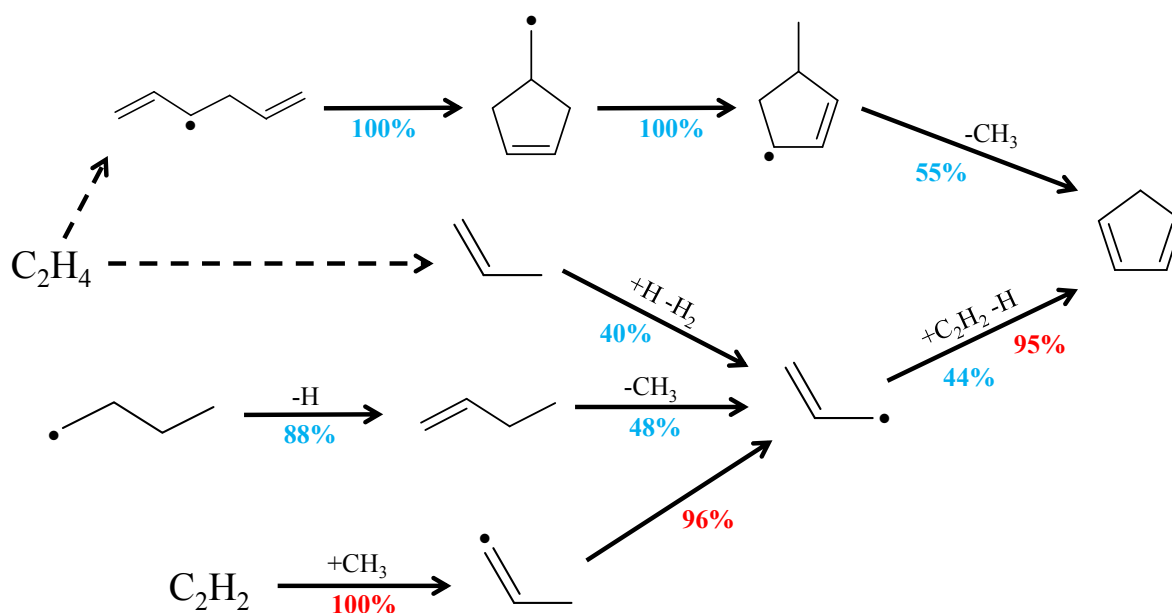


Figure 65 : Voies de production du cyclopentadiène lors de la pyrolyse de l'acétylène (en rouge) et de l'éthylène (en bleu) – $\tau = 1$ s

c. Indène

Les figures 66 et 67 représentent les voies de production de l'indène lors de la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène, respectivement. Dans les deux cas, deux voies principales se dégagent : l'une correspondant à l'addition du 1,3-butadiène sur le radical phényle (dérivé du benzène) et l'autre à la cyclisation d'un substituant linéaire sur un cycle benzénique, substituant différent pour l'acétylène et l'éthylène. Ce substituant provient de l'addition du réactif avec le radical benzyle (dérivé du toluène), radical qui provient principalement de la réaction d'addition du radical cyclopentadiényle (dérivé du cyclopentadiène) sur l'acétylène. Dans le cas de la pyrolyse de l'éthylène, la cyclisation qui mène à l'indène se fait en passant par l'indane.

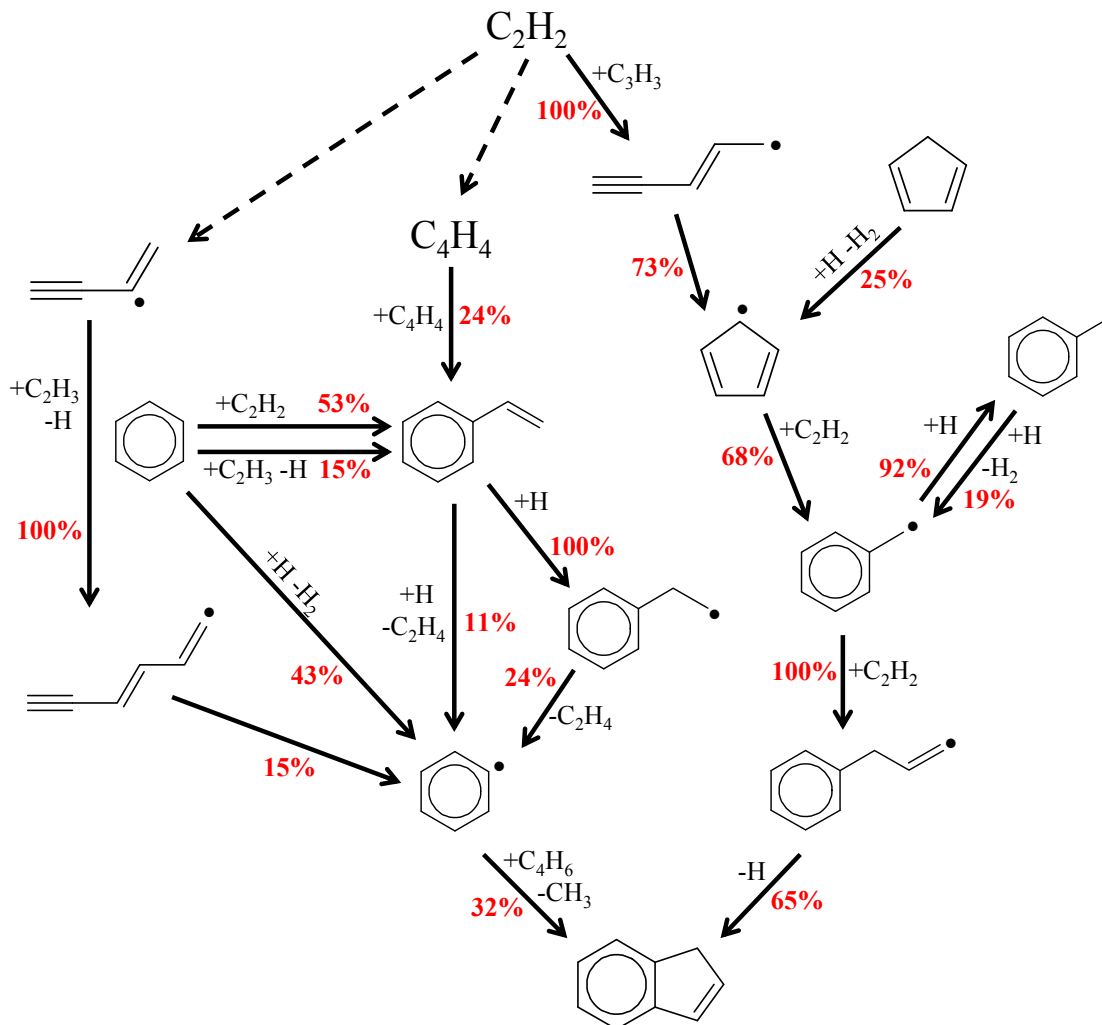


Figure 66 : Voies de production de l'indène lors de la pyrolyse de l'acétylène – $\tau = 1$ s

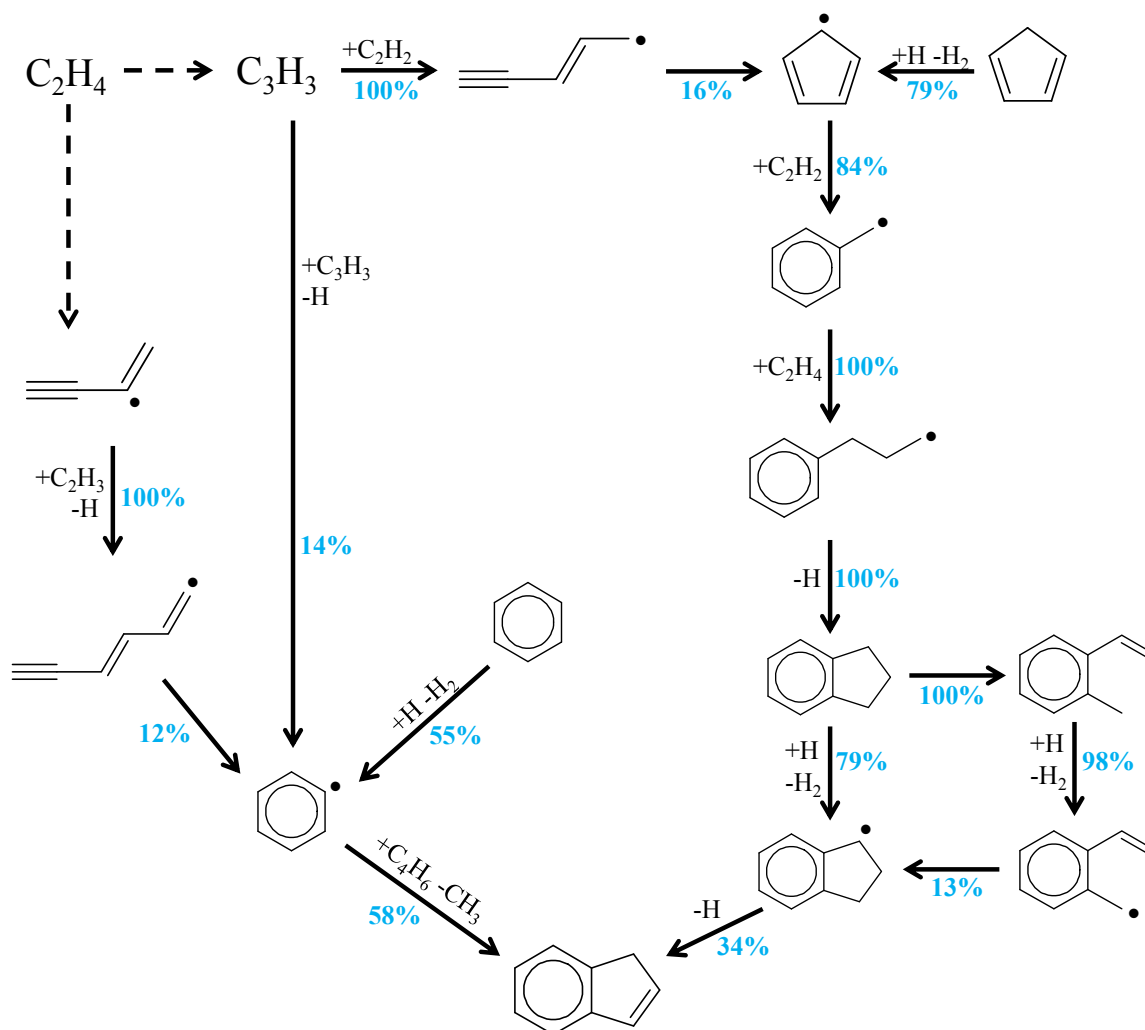


Figure 67 : Voies de production de l'indène lors de la pyrolyse de l'éthylène – $\tau = 1 s$

Les figures 66 et 67 permettent également de visualiser les voies réactionnelles de production des radicaux phényles et cyclopentadiényles. Le radical phényle provient majoritairement du benzène, par métathèses ou via le styrène dans le cas de la pyrolyse de l'acétylène. Concernant le radical cyclopentadiényle, ses deux voies de production (par le cyclopentadiène et par un radical linéaire en C_5) sont les mêmes qu'il s'agisse de pyrolyse d'acétylène ou d'éthylène mais elles ont des importances relatives différentes.

3) Production des HAP

A présent, les voies réactionnelles permettant la production des 16 HAP de la liste de l'EPA sont présentées.

a. Naphtalène

Les figures 68 et 69 représentent les voies de production du naphtalène, HAP le plus léger, lors de la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène, respectivement. La réaction ipso apparaît quel que soit le réactif. Il s'agit de la substitution du groupement méthyle du 2-méthylnaphtalène par un atome d'hydrogène, 2-méthylnaphtalène qui provient de l'indène. Cette voie est majoritaire pour l'éthylène mais secondaire pour l'acétylène. Lors de la pyrolyse de l'acétylène, une grande partie du naphtalène provient du radical phénylvinyle (dérivé du styrène) par le mécanisme HACA. Cela explique l'absence de cette voie lors de la pyrolyse de l'éthylène au cours de laquelle l'acétylène est présent en quantité moindre.

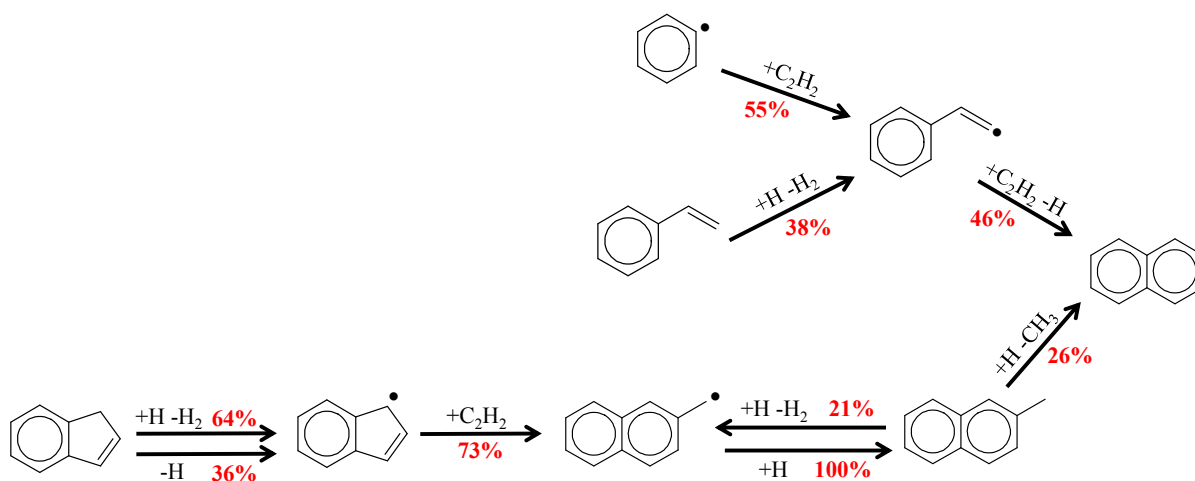


Figure 68 : Voies de production du naphtalène lors de la pyrolyse de l'acétylène – $\tau = 1$ s

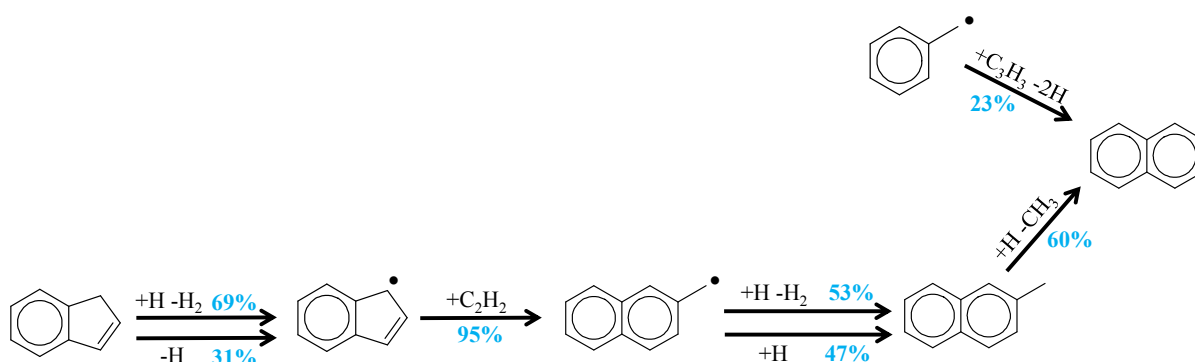


Figure 69 : Voies de production du naphtalène lors de la pyrolyse de l'éthylène – $\tau = 1$ s

b. Acénaphthylène et acénaphène

Les figures 70 et 71 représentent les voies de production de deux HAP comportant deux cycles aromatiques et un cycle à cinq atomes de carbone : l'acénaphthylène et l'acénaphène, lors de la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène, respectivement.

Dans le cas de la pyrolyse de l'acétylène (Figure 70), les deux HAP proviennent majoritairement du radical 1-naphtyle (dérivé du naphthalène), par addition sur une molécule d'acétylène pour l'acénaphthylène et sur une molécule d'éthylène pour l'acénaphène, abstraction d'un atome d'hydrogène et cyclisation. Le radical 1-naphtyle, quant à lui, provient du benzène et du radical phényle par additions successives de molécules d'acétylène ou de radicaux éthylnyles et abstractions d'atomes d'hydrogène.

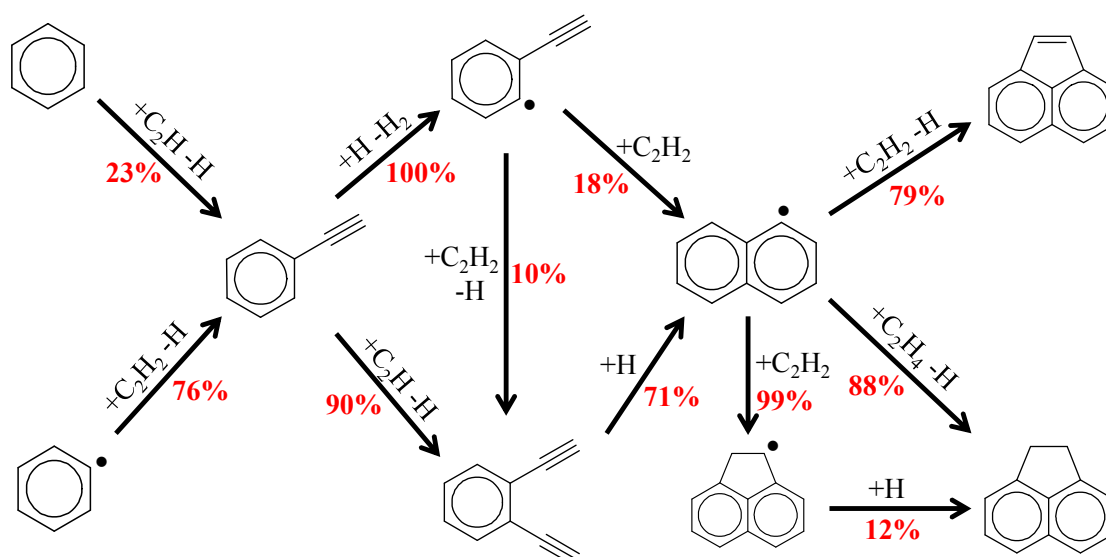


Figure 70 : Voies de production de l'acénaphthylène et de l'acénaphène lors de la pyrolyse de l'acétylène – $\tau = 1$ s

Lors de la pyrolyse de l'éthylène (Figure 71), l'acénaphthylène et l'acénaphène proviennent plutôt du naphthalène et du radical indényle (dérivé de l'indène) en passant, pour l'acénaphthylène, par des espèces comportant un substituant linéaire branché sur un naphtyle. L'acénaphthylène est également produit en petite partie à partir de l'acénaphène.

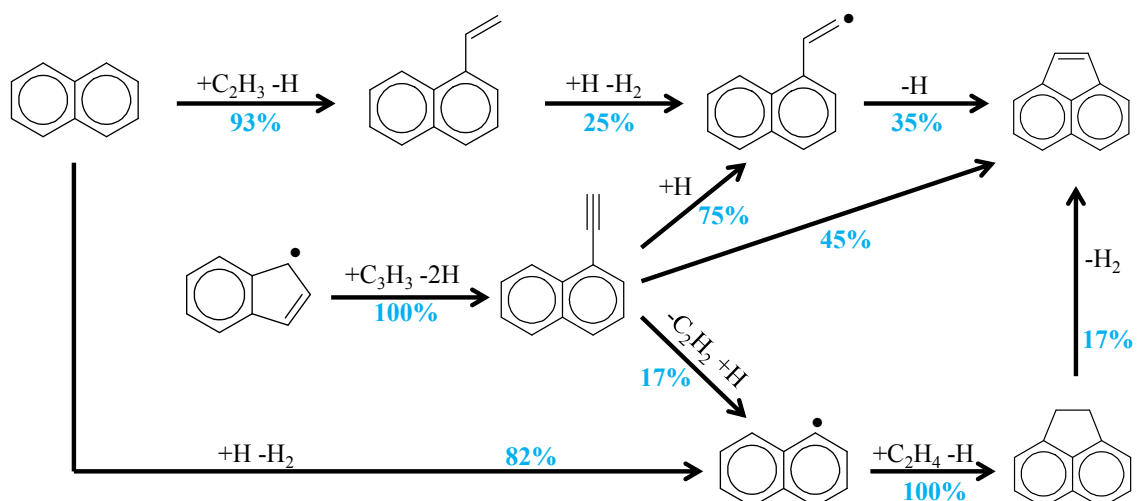


Figure 71 : Voies de production de l'acénaphtylène et de l'acénaphène lors de la pyrolyse de l'éthylène – $\tau = 1$ s

c. Fluorène

Le fluorène est formé à partir de la réaction d'addition du radical benzyle sur le benzène par la voie réactionnelle représentée figure 72. Cette voie réactionnelle est la seule disponible dans le modèle pour former le fluorène en raison du peu de données disponibles dans la littérature concernant les mécanismes réactionnels impliquant ce HAP. Néanmoins, peut-être parce qu'il n'est pas reconstitué dans le mécanisme, les simulations ne sous-estiment pas particulièrement le fluorène par rapport aux résultats expérimentaux.

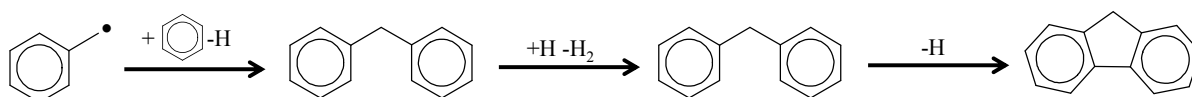


Figure 72 : Voie de production du fluorène – $\tau = 1$ s

d. Phénanthrène et anthracène

Les figures 73 et 74 représentent les voies de formation des deux HAP constitués de trois cycles aromatiques, le phénanthrène et l'anthracène, lors de la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène, respectivement. Dans les deux cas, l'anthracène est produit majoritairement (environ à 50%) par isomérisation du phénanthrène. Il est également formé via divers intermédiaires à partir du naphthalène et, lors de la pyrolyse de l'éthylène, à partir du radical indényle. Concernant la production du phénanthrène, une voie réactionnelle principale se dégage en fonction du réactif : il s'agit de l'addition du radical éthynylphényle (dérivé du

phénylacétylène) sur le benzène pour la pyrolyse de l'acétylène et de la combinaison des radicaux indényles et cyclopentadiényles pour la pyrolyse de l'éthylène.

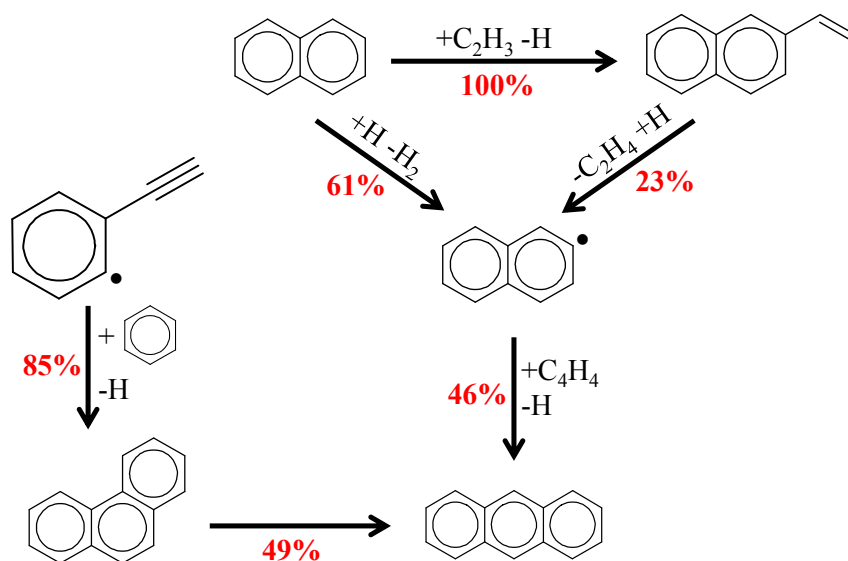


Figure 73 : Voies de production du phénanthrène et de l'anthracène lors de la pyrolyse de l'acétylène – $\tau = 1$ s

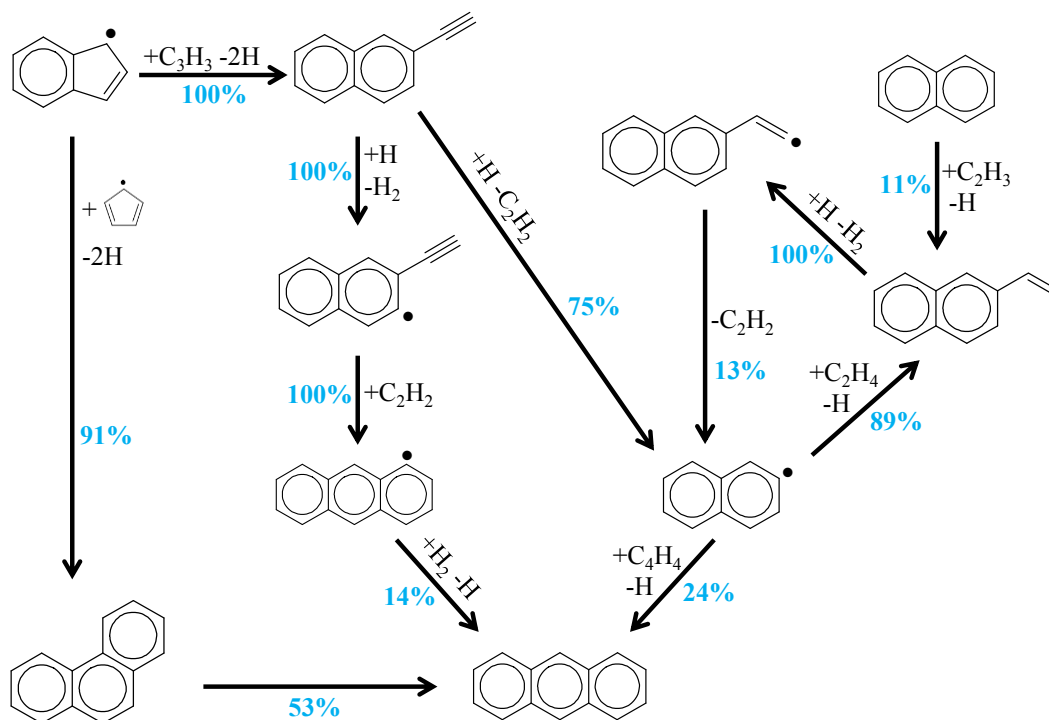


Figure 74 : Voies de production du phénanthrène et de l'anthracène lors de la pyrolyse de l'éthylène – $\tau = 1$ s

e. Fluoranthène

Les voies de production du fluoranthène lors de la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène sont représentées sur la figure 75. Lors de la pyrolyse de l'acétylène, le fluoranthène provient majoritairement de l'addition du radical 1-naphtyle sur le benzène. Bien que cette réaction ait également lieu lors de la pyrolyse de l'éthylène, elle est minoritaire. Le fluoranthène est alors produit principalement par isomérisation à partir de molécules provenant en grande partie du phénanthrène et d'un radical dérivé de l'antracène (dont les voies de production sont décrites sur la figure 74).

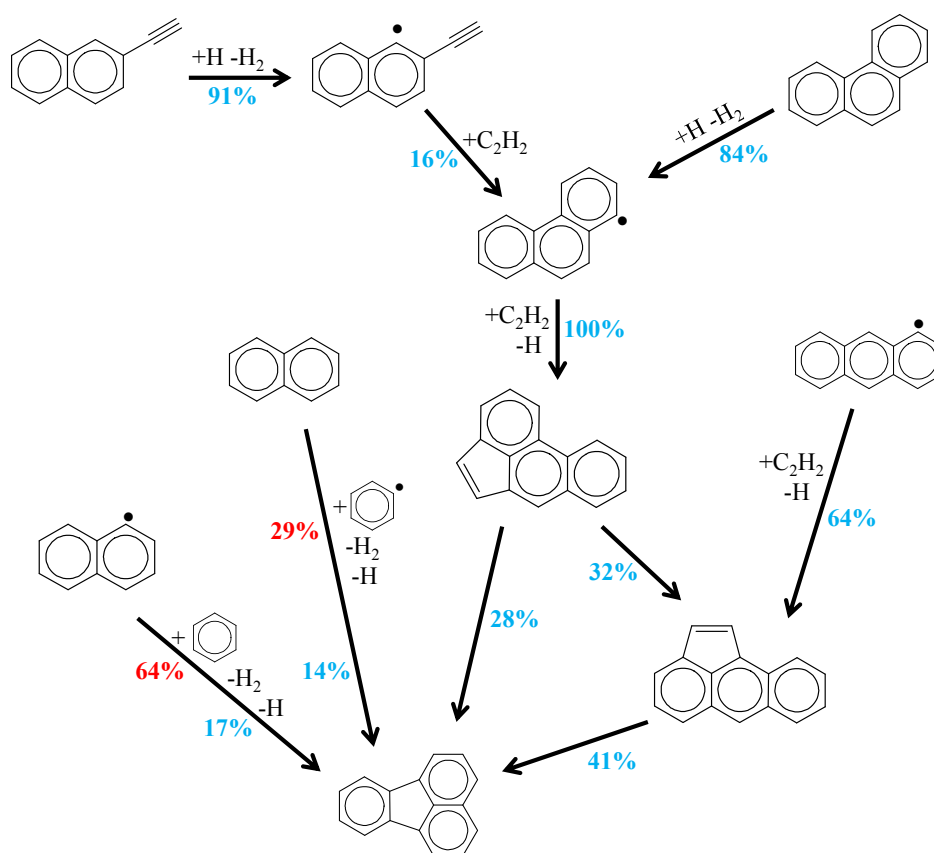


Figure 75 : Voies de production du fluoranthène lors de la pyrolyse de l'acétylène (en rouge) et de l'éthylène (en bleu) – $\tau = 1 s$

f. Pyrène

Les voies de production du pyrène lors de la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène sont représentées sur la figure 76. Deux types de voies réactionnelles conduisent à la production du pyrène : l'une correspond au mécanisme HACA à partir du phénanthrène, du naphthalène et des radicaux dérivés du naphthalène, et l'autre correspond à l'addition de radicaux cycliques sur des molécules cycliques. C'est cette deuxième voie qui est majoritaire, particulièrement dans le cas de la pyrolyse de l'acétylène. Il est à noter cependant que les réactifs de la réaction d'addition principale, le radical styryle (dérivé du styrène) et le phénylacétylène, sont produits en partie par le mécanisme HACA (cf. Figure 70 pour le phénylacétylène).

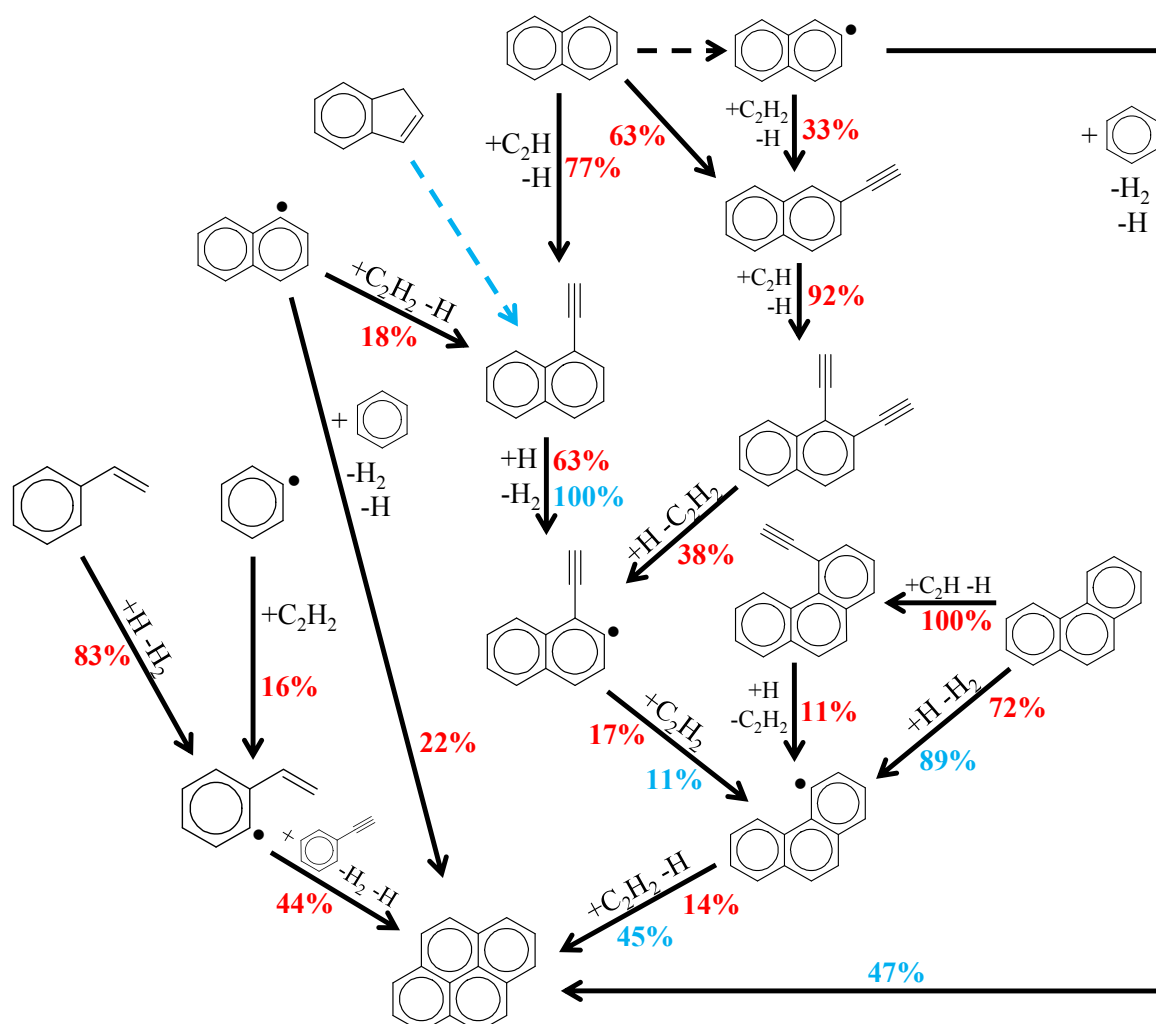


Figure 76 : Voies de production du pyrène lors de la pyrolyse de l'acétylène (en rouge) et de l'éthylène (en bleu) – $\tau = 1$ s

g. Chrysène et benzo[*a*]anthracène

Lors de la pyrolyse de l'éthylène, le chrysène et le B[*a*]A, HAP isomères comportant quatre cycles aromatiques, sont produits très majoritairement (à plus de 95%) par la réaction globalisée de combinaison de deux radicaux indényles. Les voies de production de ces deux HAP lors de la pyrolyse de l'acétylène sont représentées sur la figure 77. Il s'agit principalement d'additions de molécules et de radicaux cycliques, comportant un ou deux cycles aromatiques. Une partie des voies ajoutées au modèle et présentées sur la figure 34 (Chapitre III § II.3) apparaît également.

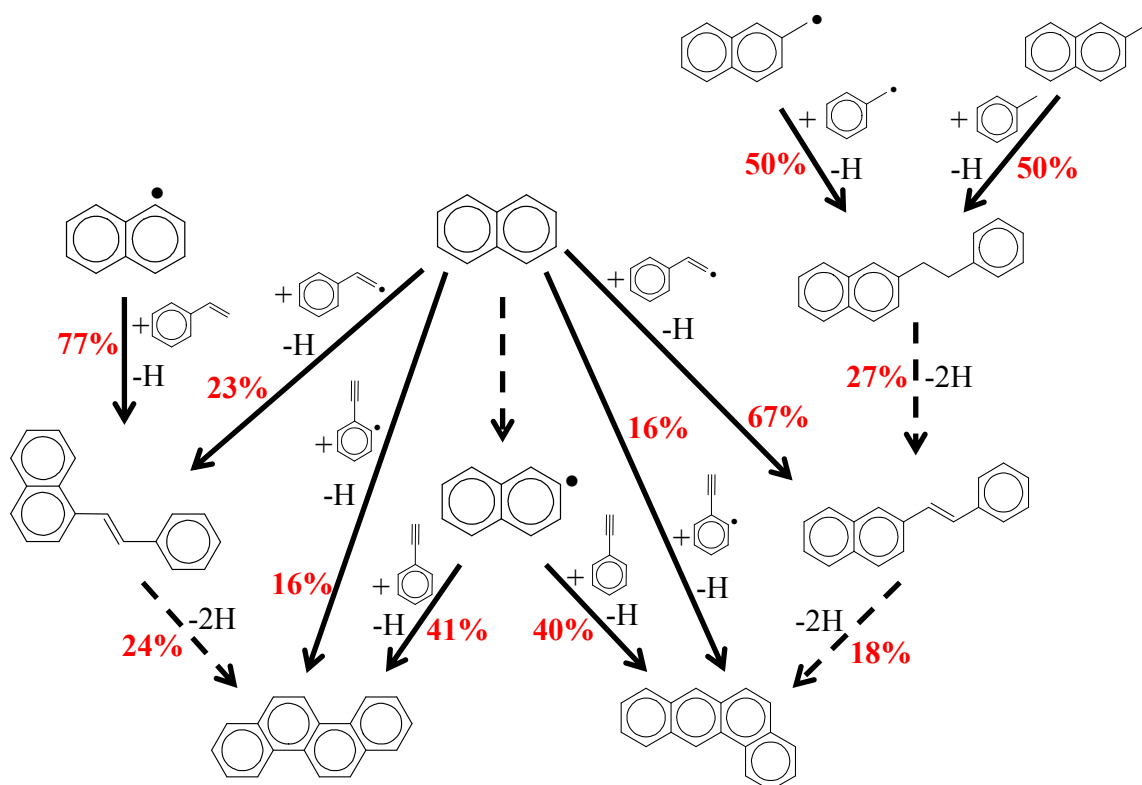


Figure 77 : Voies de production du chrysène et du B[*a*]A lors de la pyrolyse de l'acétylène – $\tau = 1 \text{ s}$

h. Benzo[*k*]fluoranthène et benzo[*b*]fluoranthène

Le B[*k*]F et le B[*b*]F sont produits, aussi bien lors de la pyrolyse de l'acétylène que lors de la pyrolyse de l'éthylène, par des réactions d'additions de composés cycliques. Pour le B[*k*]F, il s'agit de l'addition des radicaux naphtyles sur le naphthalène et, pour le B[*b*]F, il s'agit de l'addition des radicaux phénanthryles (dérivés du phénanthrène) sur le benzène. Ces radicaux phénanthryles proviennent de réactions de métathèses du phénanthrène.

i. Benzo[*a*]pyrène

Les voies de production du B[*a*]P lors de la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène sont représentées sur la figure 78. Ce composé à cinq cycles aromatiques est produit par le mécanisme HACA à partir de radicaux dérivés du chrysène et du B[*a*]A. Ces radicaux sont formés par métathèses à partir des molécules dont ils sont issus.

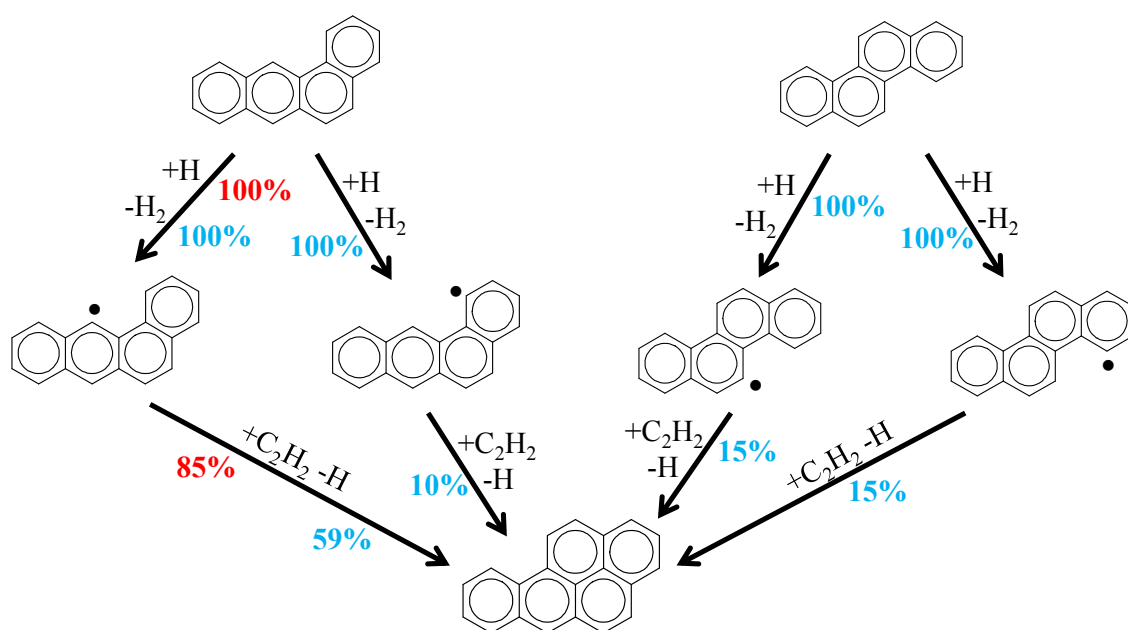


Figure 78 : Voies de production du B[*a*]P lors de la pyrolyse de l'acétylène (en rouge) et de l'éthylène (en bleu) – $\tau = 1$ s

j. Benzo[*ghi*]pérylène

Les voies de production du B[*ghi*]P lors de la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène sont représentées sur la figure 79. Ce HAP provient du benzo[*e*]pyrène par le mécanisme HACA, lui-même formé à partir du phénanthrène par addition avec un cycle aromatique. Durant la pyrolyse de l'acétylène, une autre voie apparaît : il s'agit de l'addition du radical 1-naphtyle sur le naphthalène pour donner du pérylène qui conduit au B[*ghi*]P par le mécanisme HACA.

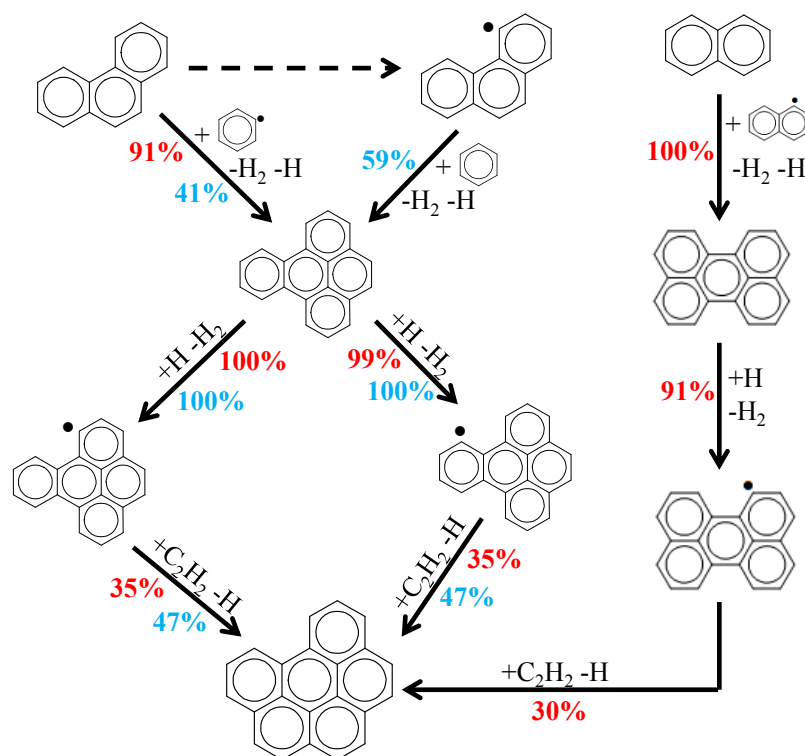


Figure 79 : Voies de production du B[ghi]P lors de la pyrolyse de l'acétylène (en rouge) et de l'éthylène (en bleu) – $\tau = 1$ s

k. Indéno[1,2,3-cd]pyrène

Quel que soit le réactif (acétylène ou éthylène), l'I[1,2,3-cd]P est produit à partir du B[b]F par le mécanisme HACA et à partir du pyrène par addition d'un des radicaux qui en dérivent sur le benzène.

l. Dibenz[a,h]anthracène

Les voies de production du DB[a,h]A lors de la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène sont représentées sur la figure 80. Elles sont assez différentes en fonction du réactif. Ce composé provient principalement du phénanthrène par des réactions d'additions avec le phénylacétylène ou le radical éthynylphényle lorsque le réactif est l'acétylène. Lorsqu'il s'agit de l'éthylène, le DB[a,h]A est plutôt produit à partir du B[a]A par additions des radicaux qui en dérivent sur le vinylacétylène.

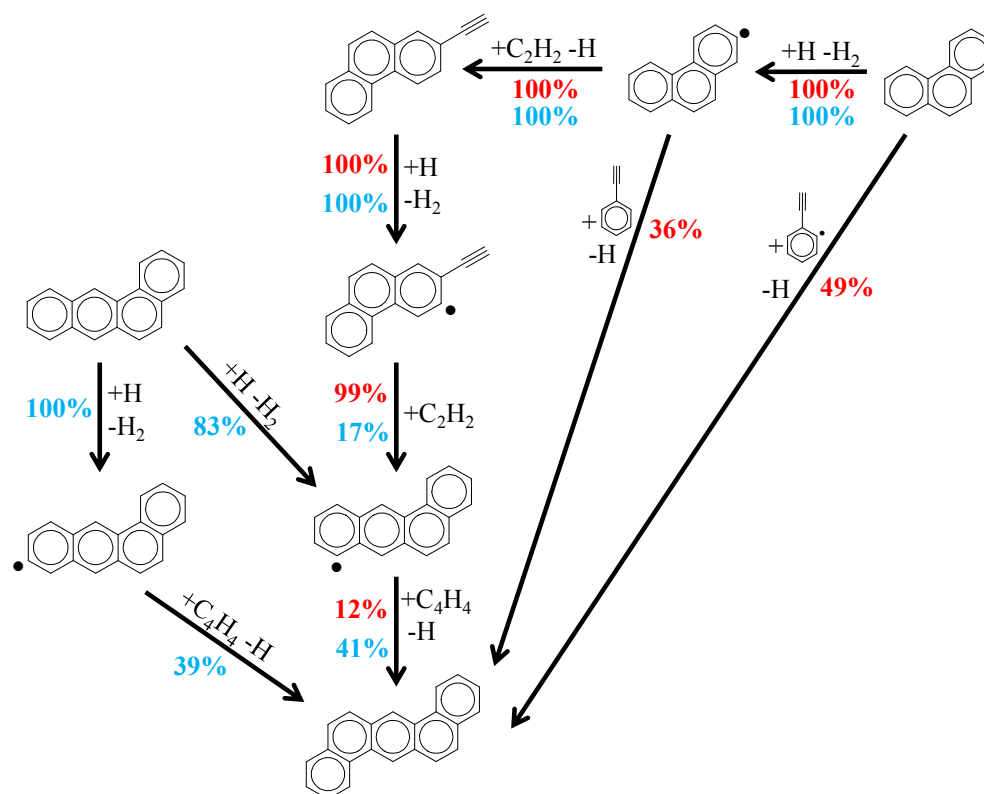


Figure 80 : Voies de production du DB[a,h]A lors de la pyrolyse de l'acétylène (en rouge) et de l'éthylène (en bleu) – $\tau = 1$ s

m. Bilan sur les voies réactionnelles de production des HAP

A partir des analyses de flux réalisées, il apparaît que, dans le modèle cinétique, deux types de mécanisme jouent un rôle important dans le grossissement des HAP : le mécanisme HACA et les additions de radicaux aromatiques sur des molécules aromatiques. Un autre type de mécanisme impliqué dans le grossissement de certains HAP est le mécanisme HAVA (cf. Chapitre I § II.3). Lors de la pyrolyse de l'éthylène, les réactions de combinaisons de radicaux comportant des cycles à cinq atomes de carbone (cyclopentadiényle, indényle) sont également importantes.

Afin de mieux hiérarchiser le grossissement des HAP, les figures 81 et 82 présentent une synthèse de la formation des 16 HAP les uns par rapport aux autres lors de la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène respectivement. Sur ces figures, seules les voies très majoritaires sont représentées. Un HAP représente également les différents radicaux qui en dérivent. Lors de la pyrolyse de l'acétylène, le benzène est à l'origine du naphthalène et du phénanthrène desquels découlent la grande majorité des autres HAP. En revanche, lors de la pyrolyse de l'éthylène, l'indène a un rôle prépondérant, ce qui confirme l'importance des cycles à cinq atomes de carbone pour ce réactif.

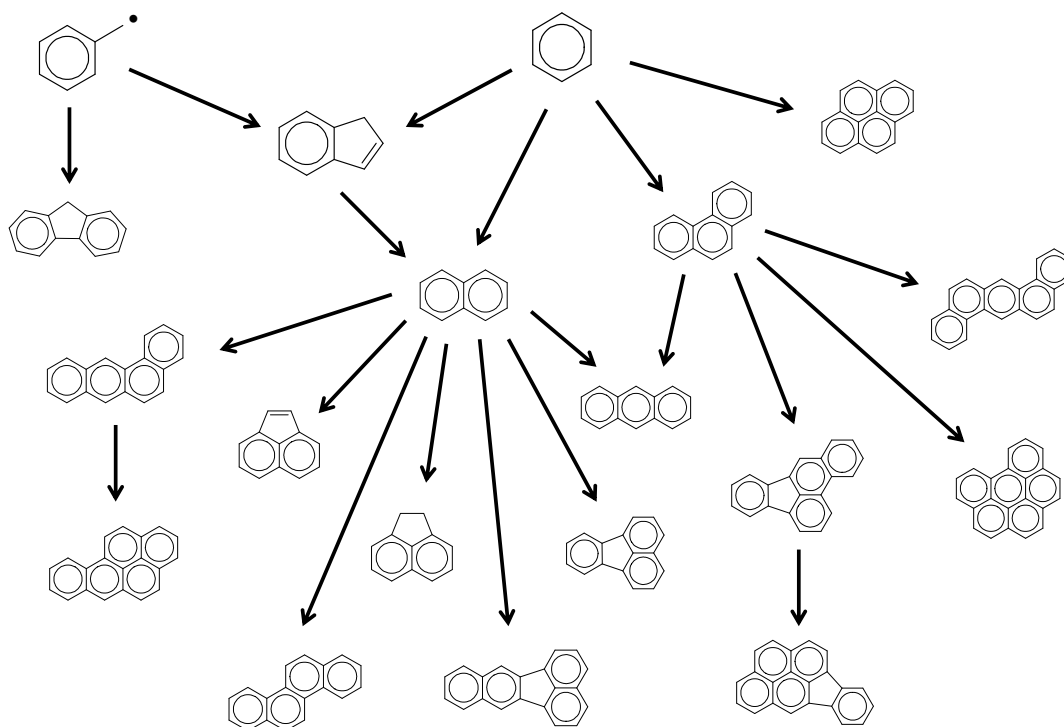


Figure 81 : Grossissement des HAP lors de la pyrolyse de l'acétylène

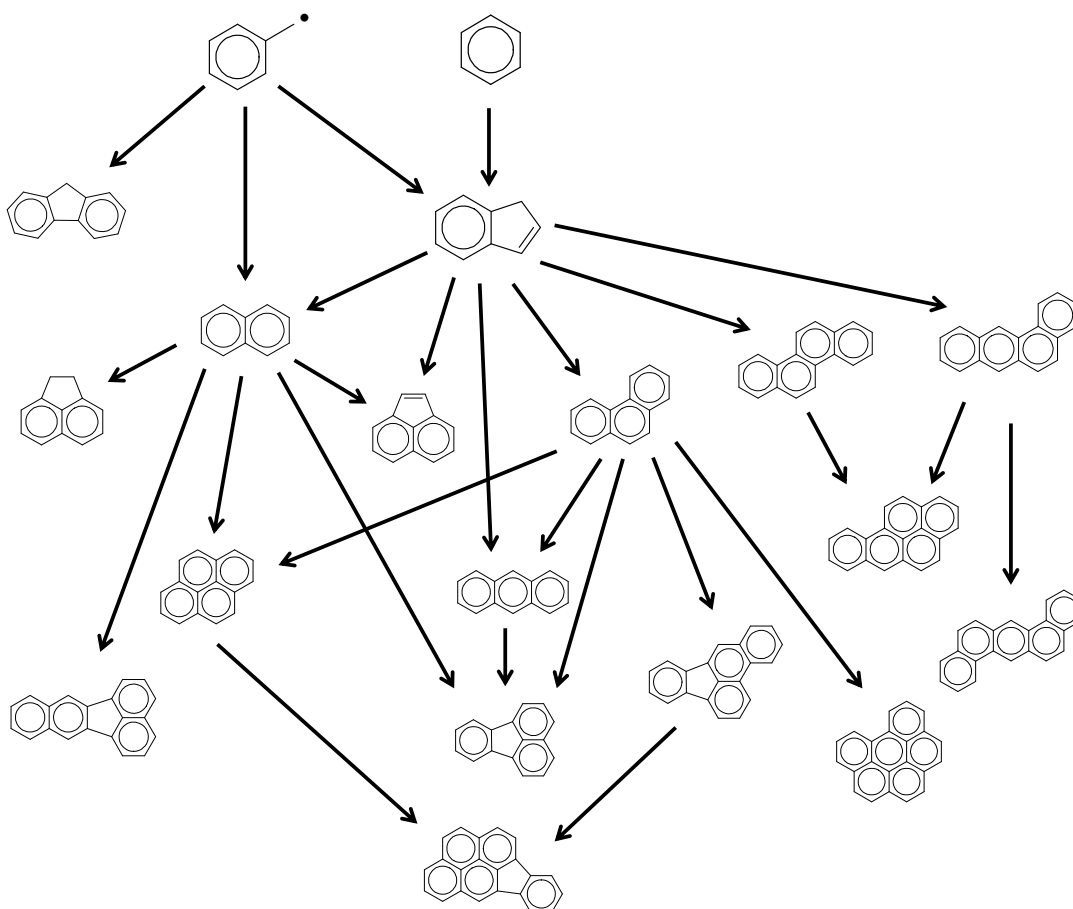


Figure 82 : Grossissement des HAP lors de la pyrolyse de l'éthylène

IV - Perspectives de prévention

L'objectif de la thèse est de comprendre les mécanismes de formation des HAP ainsi que les conditions les plus propices à leur formation lors de la pyrolyse d'hydrocarbures. Le but est de réduire l'exposition des travailleurs à ces molécules toxiques en mettant en place des moyens pour limiter leur formation dans les procédés de cémentation gazeuse à basse pression. Dans cette optique, une étude comparative de la formation des HAP à partir de la pyrolyse de différents hydrocarbures a été réalisée à l'aide du modèle. Le modèle a également été utilisé pour comparer la formation des HAP lors de la pyrolyse de l'acétylène à différentes pressions. Expérimentalement, de premiers tests ont été effectués avec une pièce en fer placée à l'intérieur du réacteur pour se rapprocher du procédé de cémentation gazeuse.

1) Influence du réactif

Le modèle a été utilisé pour comparer la formation des HAP lors de la pyrolyse de trois hydrocarbures différents : l'acétylène, l'éthylène et le propane. Ces réactifs ont été choisis car ce sont les trois composés les plus utilisés en cémentation gazeuse à basse pression [1]. Ils représentent respectivement un alcyne, un alcène et un alcane. Le modèle n'a pas été validé pour le propane comme pour l'acétylène ou l'éthylène mais les simulations permettent malgré tout une comparaison qualitative.

La figure 83 représente les fractions molaires des 16 HAP de l'EPA obtenues en simulant dans un réacteur *piston* la pyrolyse des trois réactifs purs à 900°C, 8 kPa et lorsqu'il reste une fraction molaire de réactif de 0,6 dans le réacteur. Ce titre est obtenu avec un temps de passage d'environ 1 s pour l'acétylène et l'éthylène et de 0,003 s pour le propane. La conversion du propane est beaucoup plus rapide que celle de l'acétylène ou de l'éthylène en raison des réactions rapides de rupture des liaisons carbone-carbone [206].

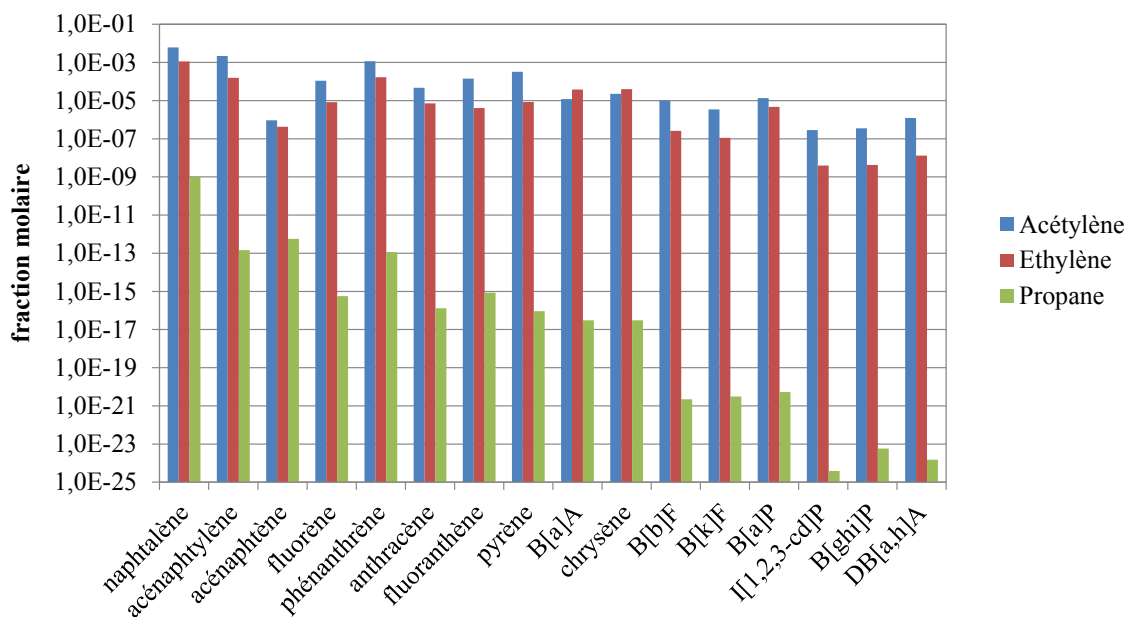


Figure 83 : Comparaison des fractions molaires des 16 HAP de l'EPA obtenues par simulation (Chemkin II) lors de la pyrolyse de l'acétylène, de l'éthylène et du propane – fraction molaire de réactif de 0,6

La figure 83 montre que, dans ces conditions opératoires, tous les HAP, à l'exception du benzo[*a*]anthracène et du chrysène, sont présents en plus grande quantité lors de la pyrolyse de l'acétylène que lors de la pyrolyse de l'éthylène. En additionnant les fractions des 16 espèces considérées, l'acétylène produit 6,6 fois plus de HAP que l'éthylène. Cela peut s'expliquer par la cyclisation qui intervient plus rapidement au cours de la pyrolyse de l'acétylène (cf. § III.1), ainsi que par l'importance du mécanisme HACA au cours de la croissance des HAP (cf. § III.3), mécanisme favorisé par une quantité plus importante d'acétylène disponible. Il a été montré que le B[*a*]A et le chrysène étaient formés par des voies différentes lors de la pyrolyse de l'éthylène (faisant intervenir des cycles à cinq atomes de carbone) que lors de la pyrolyse de l'acétylène (§ III.3.g), ce qui explique la tendance inversée observée pour ces deux composés. La figure 83 montre également que les HAP, en particulier les plus lourds, sont formés en beaucoup plus petites quantités lors de la pyrolyse du propane. Les alcanes sont moins favorables à la formation des cycles aromatiques en raison du ratio C/H qui est plus faible que pour les alcènes ou les alcynes. Les alcanes doivent donc passer par la production d'espèces insaturées pour pouvoir conduire à des aromatiques.

Ces résultats ont été obtenus à des conversions similaires mais pour des temps de passage différents. Or, pour les procédés industriels de cémentation gazeuse, le temps de passage dans le réacteur est un paramètre important car il influe sur la quantité de carbone pouvant être adsorbée sur les pièces en acier. C'est pourquoi l'évolution de la fraction molaire

de benzo[*a*]pyrène en fonction du temps de passage est comparée sur la figure 84 pour la pyrolyse de l'acétylène, de l'éthylène et du propane à 900°C et 8 kPa.

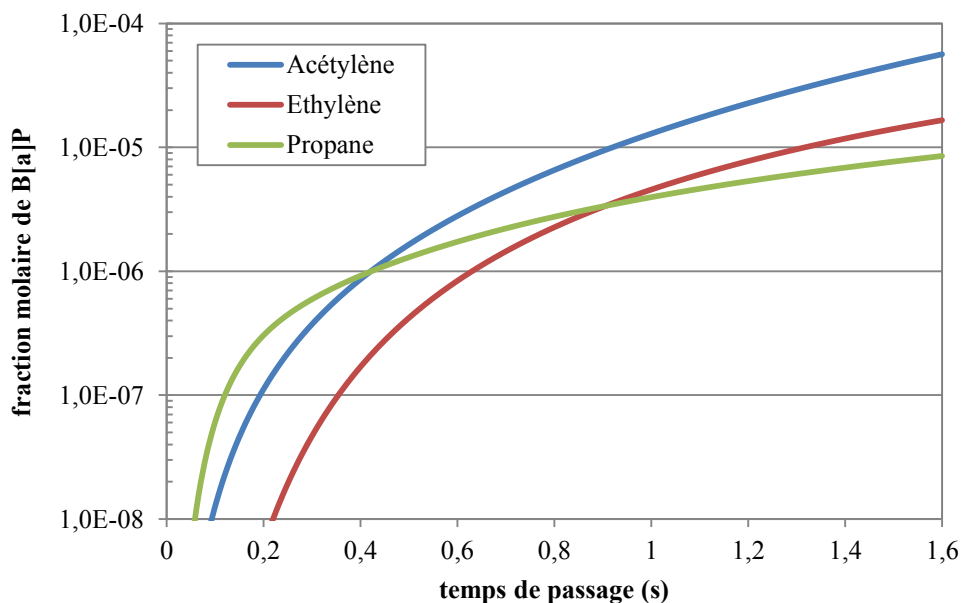


Figure 84 : Comparaison des profils de la fraction molaire de B[*a*]P obtenus par simulation (Chemkin II) lors de la pyrolyse de l'acétylène, de l'éthylène et du propane

La pyrolyse de l'acétylène produit toujours plus de B[*a*]P que celle de l'éthylène. En revanche, une dépendance au temps de passage est observée par rapport à la pyrolyse du propane. Du fait de la conversion rapide de ce réactif, le B[*a*]P est plus formé par le propane que par l'acétylène ou l'éthylène à de faibles temps de passage. En effet, en raison de la fragilité de ses liaisons carbone-carbone, le propane génère rapidement de nombreux radicaux lorsqu'il est pyrolysé. Mais la conversion du propane se stabilise à des temps de passage très courts puisque le mélange ne contient plus que 1% molaire du réactif à environ 0,1 s, alors que les conversions de l'acétylène et de l'éthylène augmentent progressivement. Dans les conditions opératoires étudiées ici, à partir de 0,4 s de temps de passage, le propane produit moins de B[*a*]P que l'acétylène dont il reste environ 76% (en molaire) et, à partir de 0,9 s, il en produit moins que l'éthylène dont il reste environ 62%. Cette tendance peut être observée également pour d'autres HAP que le B[*a*]P.

S'il est vrai que la pyrolyse de l'acétylène produit plus de HAP que celle du propane à partir d'un certain temps de passage, il s'agit de l'un des hydrocarbures les plus efficaces pour les réactions de surface nécessaires à la cémentation [207]. En faisant l'approximation que seules les molécules d'acétylène s'adsorbent et réagissent sur l'acier, le temps nécessaire à la cémentation dépend de la quantité d'acétylène disponible dans la phase gazeuse. Or, cette

quantité est plus importante lors de la pyrolyse de l'acétylène que lors de la pyrolyse du propane. La figure 85 compare les fractions molaires des 16 HAP de l'EPA à 1 s de temps de passage divisées par la fraction molaire d'acétylène présente dans ces conditions entre la pyrolyse de l'acétylène et du propane.

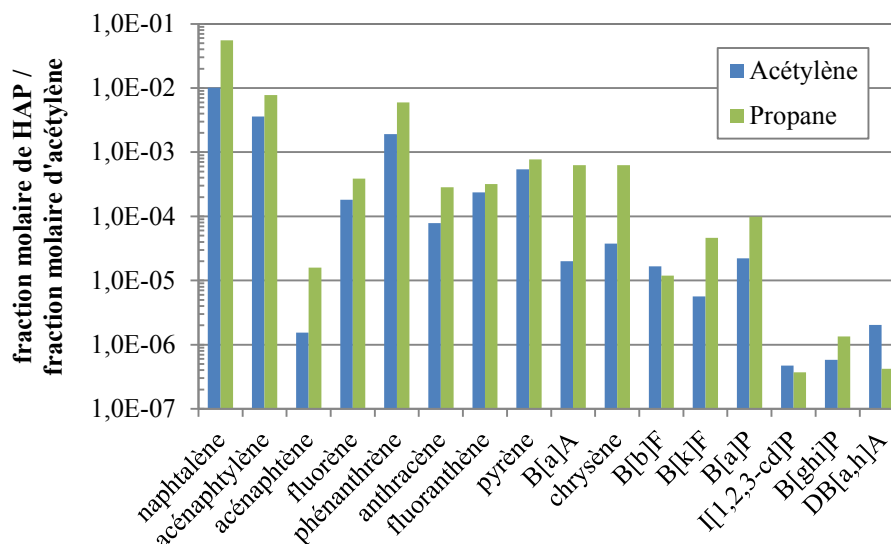


Figure 85 : Comparaison des fractions molaires des 16 HAP de l'EPA divisées par la fraction molaire d'acétylène obtenues par simulation (Chemkin II) lors de la pyrolyse de l'acétylène et du propane – $\tau = 1$ s

Il apparaît que la majorité des HAP, dont le B[a]P, sont alors présents en plus grande quantité (4,3 fois plus pour la somme des 16 HAP et 4,4 fois plus pour le B[a]P uniquement) pour le propane que pour l'acétylène. Cette analyse est très réductrice puisqu'elle considère que l'acétylène est la seule espèce cémentante mais elle permet de mettre en avant l'importance de prendre en compte la présence des espèces utiles à la cémentation dans l'étude de la formation des HAP.

2) Influence de la pression

La pyrolyse de l'acétylène a été simulée avec le modèle à trois pressions différentes : 2, 8 et 15 kPa. Les simulations ont été réalisées avec un réacteur *piston* à une température de 900°C et un temps de passage de 1 s. La figure 86 représente les fractions molaires des 16 HAP de l'EPA aux trois pressions étudiées.

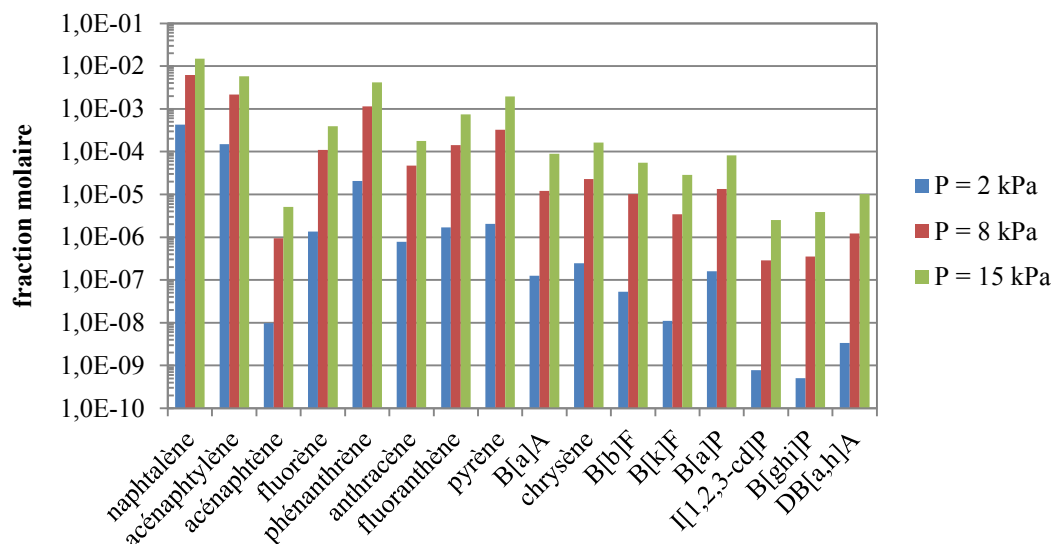


Figure 86 : Comparaison des fractions molaires des 16 HAP de l'EPA à différentes pressions obtenues par simulation (Chemkin II) – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $\tau = 1\text{ s}$

La fraction de chaque HAP augmente avec la pression. Il semble donc que diminuer la pression dans les procédés de cémentation diminuerait la formation de HAP toxiques. Cependant, de même que lors de l'étude de l'influence du réactif, la question de l'impact d'une diminution de la pression sur la qualité et la vitesse de la cémentation se pose. La loi des gaz parfaits met en avant le lien entre la pression et les autres paramètres du procédé. Elle s'exprime dans un système en continu par la relation :

$$P \cdot Q = F \cdot R \cdot T$$

où P représente la pression (en Pa), Q le débit volumique (en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), F le débit molaire (en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$), T la température (en K) et R la constante des gaz parfaits (égale à $8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Le débit volumique dépend du volume du réacteur (fixe) et du temps de passage. Ici, le temps de passage et la température sont imposés. Une modification de la pression entraîne donc une modification du débit molaire (et donc du débit massique). Or, le débit a une influence sur la quantité de carbone disponible dans la phase gazeuse à tout instant et donc sur la cémentation.

Cette analyse met en avant l'interdépendance des différents paramètres du système. Ainsi, faire varier le temps de passage, la température, la pression ou le débit dans le procédé revient obligatoirement à faire varier un autre de ces paramètres. Il est alors difficile d'isoler l'influence sur la réaction d'un seul paramètre.

3) Influence de la présence de fer

Le réacteur sphérique utilisé expérimentalement contient un support permettant de placer une pièce à l'intérieur du réacteur (cf. Chapitre II § I.4.b, Figure 13). Des expériences préliminaires ont été réalisées avec du fer afin de déterminer si les réactions de surface nécessaires à la cémentation ont une influence sur les produits de la phase gazeuse lors de la pyrolyse de l'acétylène (Minh Duy Le, stagiaire ingénieur 3A ENSIC, 2016). De nombreux aciers de composition différente existent et cette composition a une influence sur l'adsorption du carbone. Pour éviter dans un premier temps de prendre en compte ces considérations, du fer quasiment pur (à 99,99%, avec 63 ppm d'impuretés) a été utilisé (société Goodfellow réf. FE007945/7). Les pièces placées dans le réacteur sont des cylindres pleins de 6,35 mm de hauteur et de diamètre, ce qui correspond à une surface de 190 mm².

Une fois la pièce positionnée dans le réacteur, de l'acétylène pur a été pyrolysé à 900°C, 8 kPa et pour un temps de passage dans le réacteur de 0,5 s, ce qui correspond à un débit de 12,3.10³ mL.min⁻¹ (soit 225 NmL.min⁻¹). Chaque pièce en fer a été laissée dans le réacteur un certain temps (entre 2 et 10 min) et les résultats en régime transitoire ont été comparés à ceux obtenus lors d'une pyrolyse sans pièce métallique dans les mêmes conditions opératoires. Deux expériences ont été effectuées pour chaque temps de cémentation. Le temps nécessaire entre la sortie du gaz du réacteur et le basculement des vannes d'échantillonnage du GC en ligne n'est pas connu. Il n'est donc pas possible d'utiliser cette méthode analytique lors d'expériences en transitoire. C'est pourquoi les prélèvements ont été effectués à partir du piège cryogénique avec des analyses par GC en différé. Cependant, les résultats obtenus pour les HAP présentent des incohérences sans doute dues à des erreurs de manipulation, ce qui les rend inexploitable. Ainsi, seuls les résultats qui concernent les aromatiques légers piégés dans le piège cryogénique sont présentés ici.

La figure 87 représente l'évolution des débits massiques des différentes espèces considérées : le benzène, le toluène, le phénylacétylène, le styrène et l'indène en fonction du temps pendant lequel la pièce en fer est restée dans le réacteur. Comme l'analyse est effectuée sur l'ensemble des produits récupérés dans le piège cryogénique pendant la durée de l'expérience, les débits correspondent en réalité à un débit moyen obtenu sur toute la durée de cémentation. Les points représentés sur les graphes (losanges bleus) correspondent à la moyenne des deux expériences réalisées et les barres d'erreur à l'écart entre les valeurs minimum et maximum. Ils sont comparés aux résultats obtenus pour de la pyrolyse

d'acétylène pur à 0,5 s de temps de passage dans le réacteur sphérique en l'absence de pièce en fer, résultats placés sur les graphes au temps 0 (rond rouge).

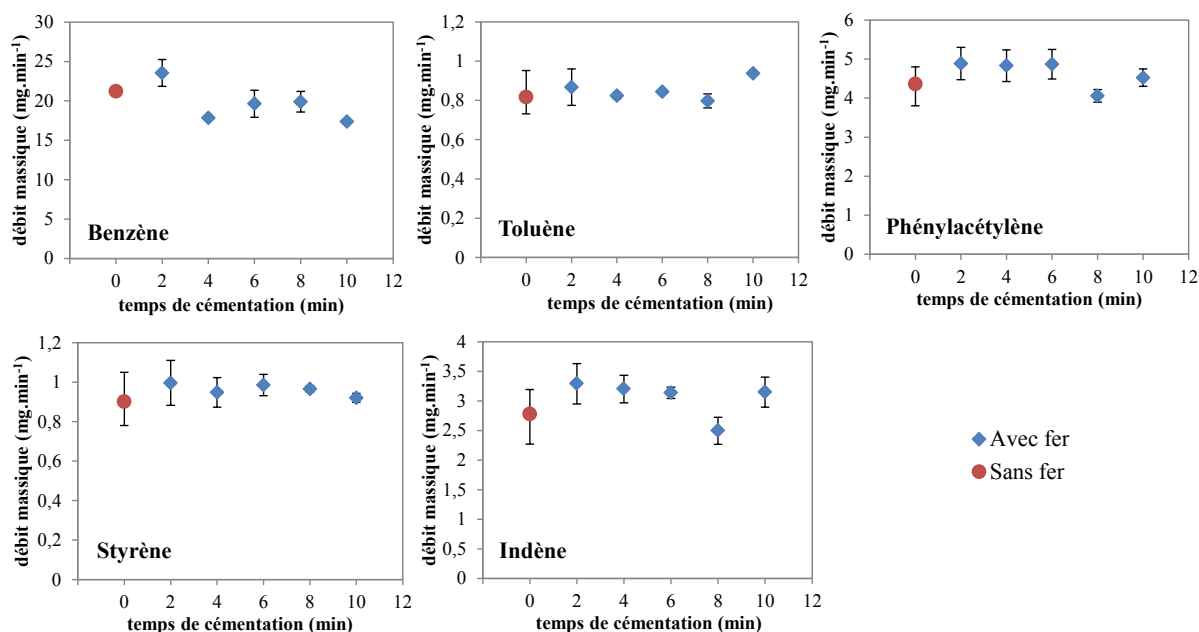


Figure 87 : Evolution des débits massiques des espèces cycliques légères (GC en différé) en fonction du temps de présence d'une pièce en fer dans le réacteur sphérique et comparaison avec le cas d'une pyrolyse en l'absence de pièce – 100% d'acétylène en entrée – $\tau = 0,5$ s

Il apparaît d'une part que le débit moyen reste approximativement constant en fonction du temps de cémentation et, d'autre part, qu'il se situe dans la marge d'erreur du cas sans fer. Cela tend à montrer que la présence de fer n'a pas d'influence sur la formation de ces composés. Néanmoins, plusieurs biais peuvent fausser ces résultats.

- La surface de la pièce en fer (190 mm²) est faible comparée à la surface du réacteur (10,6.10³ mm² en négligeant la surface des tuyères). Or, malgré le choix d'un temps de passage court (0,5 s) destiné à éviter une conversion trop importante, des suies se forment et peuvent également être à l'origine de réactions d'adsorption. Il est donc difficile de faire ressortir l'influence de l'ajout de la pièce.

- La surface de la pièce en fer est également faible comparée au volume de la sphère et donc au volume de gaz (ratio de 2 m⁻¹). Il est possible que les réactions de surface aient une influence sur la phase gazeuse mais qu'elle ne soit pas assez importante avec cette géométrie pour être discernable.

- Les durées de cémentation testées sont supérieures à 2 min. La présence de fer peut avoir une influence sur la composition de la phase gazeuse à des temps plus courts. Il est en

effet possible que la surface de la pièce métallique soit déjà saturée en carbone au bout de 2 min.

- Le temps de prélèvement varie d'une expérience à l'autre puisqu'il est égal au temps de cémentation. Il est ainsi relativement court dans certains cas (minimum de 2 min), ce qui accroît l'erreur expérimentale. En effet, le temps nécessaire pour réguler la pression et atteindre un régime de fonctionnement stable n'est plus négligeable pour les temps courts.

De nouvelles expériences devront donc être réalisées afin de pouvoir cerner l'influence réelle des réactions de surface sur la phase gazeuse et, en particulier, sur la formation des HAP. Il serait particulièrement intéressant de pouvoir analyser les produits légers de la pyrolyse au cours du temps. Pour cela, un système d'échantillonnage devra être développé car, en l'état actuel, l'analyse en ligne ne permet pas d'étudier les phénomènes transitoires. Des expériences plus approfondies devront également être menées sans pièce en fer en faisant varier le temps de prélèvement et en analysant l'impact de la propreté du réacteur afin de s'assurer que les résultats obtenus avec le fer ne sont pas faussés par des éléments extérieurs à la cémentation, comme par exemple le dépôt de suies.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'objectif de cette thèse était d'étudier la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les conditions opératoires des procédés de cémentation gazeuse à basse pression. Ce travail se situe dans une étude plus large de la recherche de solutions de protection collective du risque chimique lié à l'exposition des travailleurs aux HAP, composés toxiques voire cancérigènes. Pour cela, une étude expérimentale et une étude de modélisation cinétique ont été menées en parallèle.

La partie expérimentale a consisté à mettre en œuvre un nouveau dispositif de pyrolyse d'hydrocarbures gazeux en laboratoire pour réaliser des essais avec l'acétylène à une température de 900°C et une pression de 8 kPa. Deux types de réacteurs ont été utilisés : des réacteurs tubulaires assimilables à des réacteurs *pistons* et un réacteur sphérique auto-agité par jets gazeux assimilable à un réacteur parfaitement agité. Les espèces légères de la pyrolyse, gazeuses en sortie du réacteur, ainsi que les espèces plus lourdes, récupérées en phase condensée, ont été analysées par différentes techniques analytiques : GC (TCD, FID et MS) et HPLC (fluorescence). Les 16 HAP de la liste de l'EPA (US) ont notamment pu être quantifiés. L'influence du temps de passage dans le réacteur (entre 0,5 et 3 s) et de la concentration du réactif en entrée du réacteur (20%, 50% ou 100% dilué dans l'azote) sur les produits de la pyrolyse a été étudiée.

Les résultats expérimentaux montrent que la conversion de l'acétylène augmente avec sa concentration en entrée du réacteur et avec le temps de passage. Les fractions de certaines espèces légères augmentent continûment sur les plages de temps de passage étudiées (hydrogène, méthane, éthylène) tandis que d'autres atteignent un maximum, comme celles du vinylacétylène ou de certaines espèces cycliques. Les quantités de HAP semblent globalement croître en fonction du temps de passage à de faibles concentrations en acétylène. En revanche, une diminution de leurs fractions est observée quand le réactif est utilisé pur. Elle est beaucoup plus nette pour la majorité des HAP (à l'exception du naphthalène et de l'acénaphène) avec le réacteur sphérique qu'avec le réacteur tubulaire. Cette décroissance peut s'expliquer par la consommation des HAP en espèces plus lourdes, comme les suies. Les résultats obtenus pour les espèces légères avec le réacteur tubulaire sont en bonne adéquation avec des données disponibles dans la littérature, issues d'expériences réalisées dans des conditions similaires. Cependant, aucune donnée expérimentale n'est disponible dans la littérature sur la pyrolyse de l'acétylène en réacteur auto-agité.

Dans le même temps, un modèle cinétique détaillé a été développé. Il considère les voies réactionnelles des premières étapes de la pyrolyse des hydrocarbures en C₂ et C₃, de la formation des premiers cycles aromatiques et de la croissance des HAP. Il a été mis au point sur la base d'un modèle existant de combustion d'hydrocarbures linéaires et cycliques, modifié et complété à partir de différents mécanismes de la littérature. En particulier, les voies de formation des premiers cycles aromatiques ont été revues par rapport au modèle initial. De plus, le mécanisme prend à présent en compte la formation des 16 HAP de l'EPA, ainsi que d'autres HAP, par différentes voies réactionnelles.

Les résultats obtenus par simulation concordent bien avec les résultats expérimentaux pour le réactif ainsi que pour les produits principaux de la pyrolyse de l'acétylène, à savoir l'éthylène, le vinylacétylène et le benzène. Cela montre que le modèle décrit bien les premières étapes de la pyrolyse, malgré des écarts observés pour certains composés, notamment l'hydrogène et le méthane, qui peuvent être dus aux incertitudes expérimentales. En effet, la formation de carbone pyrolytique et de suies est observée dans le réacteur et dans les zones froides en sortie du réacteur. Or, le mécanisme prend en compte uniquement les réactions homogènes en phase gazeuse. Concernant les HAP, les bons ordres de grandeur sont globalement obtenus avec le modèle, sauf pour les HAP les plus lourds qui sont sous-estimés. En revanche, le modèle ne reproduit pas l'évolution décroissante observée expérimentalement en fonction du temps de passage pour les HAP avec le réacteur parfaitement agité. Cette évolution est probablement due à des réactions hétérogènes et de formation de solide importantes lors de l'utilisation du réactif pur. Le modèle a également été validé à partir de données expérimentales de la littérature, notamment pour la pyrolyse de l'éthylène et de l'acétylène. Une fois validé, le modèle a été utilisé pour mettre en avant les voies réactionnelles principales en jeu lors de la pyrolyse de l'acétylène et de l'éthylène. Les mécanismes de formation des 16 HAP de l'EPA ont ainsi pu être étudiés en fonction des réactifs utilisés et comparés entre eux.

Ce travail n'est cependant pas terminé. Plusieurs questions restent en suspens. Des résultats complémentaires devront être obtenus afin de les résoudre.

Le banc d'essais, bien que fonctionnel, pourrait être perfectionné afin de minimiser les incertitudes expérimentales, notamment au niveau des techniques de prélèvement et d'analyse. Quelques pistes d'amélioration sont proposées ici.

- L'ajout de régulateurs de débit pour avoir accès à de plus faibles débits d'azote permettrait de travailler à des temps de passage plus importants avec le réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre et avec le réacteur sphérique. Des expériences pourraient également être réalisées en milieu dilué avec ces deux réacteurs.
- La méthode de prélèvement par le filtre et la résine XAD-2 pourrait être améliorée en mesurant le débit réel qui traverse ces éléments et en augmentant la quantité de résine afin de récupérer tous les HAP.
- Une bifurcation avant l'entrée dans le piège cryogénique devrait être mise en place afin de commencer à récupérer les produits une fois le régime permanent atteint.
- Lors du prélèvement par le piège cryogénique, il serait intéressant de mettre au point une méthode d'évaluation des pertes de produits dues à l'évaporation et au lavage du piège par l'ajout d'étalons internes.
- En l'état, la méthode utilisée pour l'analyse par HPLC ne quantifie que huit HAP. Il serait utile de développer une méthode pour les huit autres HAP de la liste de l'EPA.

Le modèle pourrait être amélioré en ajoutant les étapes de nucléation et de grossissement des particules par classes de masse. De nombreux modèles de la littérature prennent ainsi en compte la formation des suies. Ils considèrent des familles de particules en fonction de leur masse. Il sera cependant difficile de valider ce mécanisme expérimentalement car cela nécessiterait de développer un système de récupération des suies. Or, une partie des suies se dépose dans la zone froide du réacteur et dans les canalisations.

Des premières expériences ont été réalisées en plaçant une pièce en fer à l'intérieur du réacteur sphérique. Les résultats obtenus sont difficilement exploitables mais de nouvelles expériences devront être effectuées dans l'optique de déterminer l'influence de la pièce métallique et donc des réactions de surface sur la formation des HAP en phase gazeuse. Il sera également intéressant de déterminer une cinétique de surface et de pouvoir la prendre en compte dans le modèle. Cela n'est cependant pas réalisable avec le banc d'essais en l'état en raison du temps nécessaire aux prélèvements des produits pour l'analyse, trop long pour l'étude de phénomènes transitoires en régime non permanent. Les systèmes d'échantillonnage devront donc être revus.

Dans les procédés industriels de cémentation gazeuse à basse pression, l'alimentation alterne entre un courant d'acétylène et un courant d'azote (phase d'enrichissement et phase de diffusion) car la diffusion du carbone dans l'acier est limitante en comparaison des réactions

de dépôt. Ces cycles pourraient être optimisés afin de réduire la formation des HAP tout en gardant une cémentation optimale des pièces. Pour cela, un travail de modélisation et d'optimisation des transferts de la phase gazeuse à la phase solide couplés à de la réaction chimique devra être réalisé. Des expériences sur des pilotes industriels permettront de corroborer les résultats obtenus.

Ce travail de thèse a donc permis d'avancer dans la compréhension des mécanismes et des conditions de formation des HAP à basse pression. Plusieurs pistes pourront par la suite être exploitées afin de pouvoir proposer des solutions de protection collective pour les travailleurs exposés aux HAP dans les installations industrielles de cémentation gazeuse. C'est la raison pour laquelle, après avoir consolidé les modèles et les résultats expérimentaux à l'échelle du laboratoire, il sera nécessaire de les valider sur des fours industriels en prenant en compte la qualité des pièces cémentées. Ces connaissances permettront d'aboutir à des propositions de protocoles opératoires pour les industriels.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Buchholz, R.U. Khan, S. Bajohr, R. Reimert, Computational fluid dynamics modeling of acetylene pyrolysis for vacuum carburizing of steel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 1130–1137.
- [2] Les traitements thermiques des aciers, *Tech. Ing.* TBA1050 (2004).
- [3] C. Leroux, Traitements thermochimiques superficiels - Présentation et classification, *Tech. Ing.* M1221 (2011).
- [4] D. Ghiglione, C. Leroux, C. Tournier, Cémentation. Carbonituration, *Tech. Ing.* M1226 (1994).
- [5] C. Leroux, Cémentation par le carbone et carbonituration - Mise en œuvre des traitements, *Tech. Ing.* M1226 (2011).
- [6] J. Dulcy, M. Gantois, Théorie des traitements thermochimiques - Cémentation. Carburation, *Tech. Ing.* M1222 (2007).
- [7] W.L. Grube, J.G. Gay, High-rate carburizing in a glow-discharge methane plasma, *Metall. Trans. A.* 9 (1978) 1421–1429.
- [8] H. Iwata, Advanced acetylene vacuum carburizing, *IHI Eng. Rev.* 38 (2005) 83–88.
- [9] P. Coppin, B. Lhote, M. Buffin, S. Cantacuzène, Atmosphères de traitement thermique, *Tech. Ing.* M1220 (2000).
- [10] O. Bour, Hydrocarbures aromatiques polycycliques - Guide méthodologique, rapport 66244 – DESP – R01, INERIS (2005).
- [11] N.E. Sánchez, A. Callejas, J. Salafranca, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Formation and characterization of polyaromatic hydrocarbons, dans : *Cleaner combustion - Developing detailed chemical kinetic models*, Springer (2013) 283–302.
- [12] M. Mumtaz, J. George, Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons, U.S. Department of Health and Human Services (1995).
- [13] Monographies du CIRC sur l'évaluation des risques de cancérogénicité pour l'Homme, (2017). <http://monographs.iarc.fr/FR/Classification/index.php> (consulté le 16 avril 2017).
- [14] I. Nisbet, P. Lagoy, Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 16 (1992) 290–300.
- [15] B. Doornaert, A. Pichard, Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), rapport 03-47026-ETSC-BDo-N°03DR177, INERIS (2003).
- [16] C. Zorn, M. Köhler, N. Weis, W. Scharenberg, Proposal for assessment of indoor air polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), *Proc. Indoor Air 2005.* (2005) 2535–2540.
- [17] C. Champmartin, F. Jeandel, H. Monnier, Maintenance of low-pressure carburising furnaces: a source of PAH exposure, *Ann. Work Expo. Health.* 61 (2017) 321-332.

- [18] H. Bockhorn, A short introduction to the problem - Structure of the following parts, dans : Soot formation in combustion, Springer (1994) 3–7.
- [19] N.E. Sánchez, A. Callejas, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Influence of the oxygen presence on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation from acetylene pyrolysis under sooting conditions, *Energy Fuels*. 27 (2013) 7081–7088.
- [20] M. Berthelot, Théorie des corps pyrogénés, *Ann. Chim. Phys.* 9 (1866) 469.
- [21] R.N. Pease, The kinetics of the polymerization of acetylene, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 3470–3475.
- [22] H.A. Taylor, A. Van Hook, The polymerization and hydrogenation of acetylene, *J. Phys. Chem.* 39 (1935) 811–820.
- [23] C.H. Wu, H.J. Singh, R.D. Kern, Pyrolysis of acetylene behind reflected shock-waves, *Int. J. Chem. Kinet.* 19 (1987) 975–996.
- [24] O.A. Rokstad, O.A. Lindvaag, A. Holmen, Acetylene pyrolysis in tubular reactor, *Int. J. Chem. Kinet.* 46 (2014) 104–115.
- [25] M.H. Hakka, Etude de l'oxydation en phase gazeuse de composants des gazoles et des biocarburants Diesel, Thèse de doctorat, INPL (2010).
- [26] C.G. Silcocks, The kinetics of the thermal polymerization of acetylene, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.* 242 (1957) 411–429.
- [27] G.J. Minkoff, D.M. Newitt, P. Rutledge, The pyrolysis of acetylene below 550°C, *J. Appl. Chem.* 7 (1957) 406–412.
- [28] C.F. Cullis, G.J. Minkoff, M.A. Nettleton, Infra-red spectrometric study of the pyrolysis of acetylene. Part 1.—The homogeneous reaction, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1117–1127.
- [29] C.F. Cullis, M.A. Nettleton, Infra-red spectrometric study of the pyrolysis of acetylene. Part 2.—The influence of the surface, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 361–368.
- [30] G.M. Badger, G.E. Lewis, I.M. Napier, The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures .8. The pyrolysis of acetylene, *J. Chem. Soc.* (1960) 2825–2827.
- [31] E.L. Kennaway, Further experiments on cancer-producing substances, *Biochem. J.* 24 (1930) 497–504.
- [32] R.P. Durán, V.T. Amorebieta, A.J. Colussi, Pyrolysis of acetylene: a thermal source of vinylidene, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3154–3155.
- [33] R.P. Durán, V.T. Amorebieta, A.J. Colussi, Lack of kinetic hydrogen isotope effect in acetylene pyrolysis, *Int. J. Chem. Kinet.* 21 (1989) 847–858.
- [34] R.P. Durán, V.T. Amorebieta, A.J. Colussi, Radical sensitization of acetylene pyrolysis, *Int. J. Chem. Kinet.* 21 (1989) 947–958.

- [35] F.C. Stehling, J.D. Frazee, R.C. Anderson, Carbon formation from acetylene, *Symp. Int. Combust.* 6 (1957) 247–254.
- [36] F.C. Stehling, J.D. Frazee, R.C. Anderson, Mechanisms of nucleation in carbon formation, *Symp. Int. Combust.* 8 (1961) 774–784.
- [37] M.S.B. Munson, R.C. Anderson, Vinylacetylene as an intermediate in the formation of acetylenic carbon, *Carbon.* 1 (1963) 51–54.
- [38] C.R. Kinney, R.S. Slysh, On the mechanism of the carbonization of benzene, acetylene and diacetylene at 1200°C, dans : *Carbon - Proceedings of the fourth conference*, Pergamon (1960) 301–313.
- [39] K.C. Hou, R.C. Anderson, Comparative studies of pyrolysis of acetylene, vinylacetylene, and diacetylene, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 1579–1581.
- [40] C.F. Cullis, N.H. Franklin, The pyrolysis of acetylene at temperatures from 500 to 1000°C, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.* 280 (1964) 139–152.
- [41] H.B. Palmer, F.L. Dormish, The kinetics of decomposition of acetylene in the 1500°K. region, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 1553–1560.
- [42] A.V. Krestinin, M.B. Kislov, A.V. Raevskii, O.I. Kolesova, L.N. Stesik, On the mechanism of soot particle formation, *Kinet. Catal.* 41 (2000) 90–98.
- [43] S.T. Dimitrijevic, S. Paterson, P.D. Pacey, Pyrolysis of acetylene during viscous flow at low conversions; influence of acetone, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 53 (2000) 107–122.
- [44] X. Xu, P.D. Pacey, An induction period in the pyrolysis of acetylene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 2836–2844.
- [45] X.J. Xu, P.D. Pacey, Oligomerization and cyclization reactions of acetylene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 326–333.
- [46] W.J. Hooker, Shock tube studies of acetylene decomposition, *Symp. Int. Combust.* 7 (1958) 949–952.
- [47] C.F. Aten, E.F. Greene, The high temperature pyrolysis of acetylene 1400° to 2500° K, *Combust. Flame.* 5 (1961) 55–64.
- [48] E.F. Greene, R.L. Taylor, W.L. Patterson, Pyrolysis of simple hydrocarbons in shock waves, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 238–244.
- [49] J.N. Bradley, G.B. Kistiakowsky, Shock wave studies by mass spectrometry. II. Polymerization and oxidation of acetylene, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 264–270.
- [50] I.D. Gay, G.B. Kistiakowsky, J.V. Michael, H. Niki, Thermal decomposition of acetylene in shock waves, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1720–1726.
- [51] H. Ogura, Pyrolysis of acetylene behind shock waves, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 1044–1050.

- [52] R.B. Cundall, D.E. Fussey, A.J. Harrison, D. Lampard, Shock-tube studies of high-temperature pyrolysis of acetylene and ethylene, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans. I.* 74 (1978) 1403–1409.
- [53] M.B. Colket III, The pyrolysis of acetylene and vinylacetylene in a single-pulse shock tube, *Symp. Int. Combust.* 21 (1986) 851–864.
- [54] Y. Hidaka, K. Hattori, T. Okuno, K. Inami, T. Abe, T. Koike, Shock-tube and modeling study of acetylene pyrolysis and oxidation, *Combust. Flame.* 107 (1996) 401–417.
- [55] T. Kruse, P. Roth, Kinetics of C₂ reactions during high-temperature pyrolysis of acetylene, *J. Phys. Chem. A.* 101 (1997) 2138–2146.
- [56] D. Woiki, A. Giesen, P. Roth, Time-resolved laser-induced incandescence for soot particle sizing during acetylene pyrolysis behind shock waves, *Proc. Combust. Inst.* 28 (2000) 2531–2537.
- [57] H. Böhm, H. Jander, D. Tanke, PAH growth and soot formation in the pyrolysis of acetylene and benzene at high temperatures and pressures: Modeling and experiment, *Symp. Int. Combust.* 27 (1998) 1605–1612.
- [58] A. Eremin, E. Gurentsov, E. Mikheyeva, Experimental study of molecular hydrogen influence on carbon particle growth in acetylene pyrolysis behind shock waves, *Combust. Flame.* 159 (2012) 3607–3615.
- [59] V.V. Golub, E.V. Gurentsov, A.V. Emel'yanov, A.V. Eremin, V.E. Fortov, Energy gain of the detonation pyrolysis of acetylene, *High Temp.* 53 (2015) 363–369.
- [60] M. Aghsaee, S.H. Duerrstein, J. Herzler, H. Boehm, M. Fikri, C. Schulz, Influence of molecular hydrogen on acetylene pyrolysis: Experiment and modeling, *Combust. Flame.* 161 (2014) 2263–2269.
- [61] G.B. Skinner, E.M. Sokoloski, Shock tube experiments on the pyrolysis of acetylene, *J. Phys. Chem.* 64 (1960) 1952–1953.
- [62] W.H. Beck, J.C. Mackie, Formation and dissociation of C₂ from high temperature pyrolysis of acetylene, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 71 (1975) 1363–1371.
- [63] T. Tanzawa, W.C. Gardiner Jr., Thermal decomposition of acetylene, *Symp. Int. Combust.* 17 (1979) 563–573.
- [64] P. Frank, T. Just, High temperature thermal decomposition of acetylene and diacetylene at low relative concentrations, *Combust. Flame.* 38 (1980) 231–248.
- [65] T. Koike, K. Morinaga, Shock tube studies of the acetylene and ethylene pyrolysis by UV absorption, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 530–534.
- [66] M. Frenklach, S. Taki, M.B. Durgaprasad, R.A. Matula, Soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, allene, and 1,3-butadiene, *Combust. Flame.* 54 (1983) 81–101.

- [67] J.H. Kiefer, S.S. Sidhu, R.D. Kern, K. Xie, H. Chen, L.B. Harding, The homogeneous pyrolysis of acetylene .2. The high-temperature radical chain mechanism, *Combust. Sci. Technol.* 82 (1992) 101–130.
- [68] G.L. Agafonov, I.V. Bilera, P.A. Vlasov, Y.A. Kolbanovskii, V.N. Smirnov, A.M. Tereza, Soot formation during the pyrolysis and oxidation of acetylene and ethylene in shock waves, *Kinet. Catal.* 56 (2015) 12–30.
- [69] Soxhlet extraction, Method 3540C, U. S. Environmental Protection Agency (1996). <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3540c.pdf> (consulté le 16 avril 2017).
- [70] T. Mendiara, M.P. Domene, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, An experimental study of the soot formed in the pyrolysis of acetylene, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 74 (2005) 486–493.
- [71] M.P. Ruiz, A. Callejas, A. Millera, M.U. Alzueta, R. Bilbao, Soot formation from C₂H₂ and C₂H₄ pyrolysis at different temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 79 (2007) 244–251.
- [72] M.P. Ruiz, R. Guzmán de Villoria, A. Millera, M.U. Alzueta, R. Bilbao, Influence of different operation conditions on soot formation from C₂H₂ pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7550–7560.
- [73] N.E. Sánchez, A. Callejas, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Formation of PAH and soot during acetylene pyrolysis at different gas residence times and reaction temperatures, *Energy.* 43 (2012) 30–36.
- [74] N.E. Sánchez, A. Callejas, Á. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and soot formation in the pyrolysis of acetylene and ethylene: Effect of the reaction temperature, *Energy Fuels.* 26 (2012) 4823–4829.
- [75] N.E. Sánchez, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), soot and light gases formed in the pyrolysis of acetylene at different temperatures: Effect of fuel concentration, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 103 (2013) 126–133.
- [76] N.E. Sánchez, A. Callejas, A. Millera, R. Bilbao, M.U. Alzueta, Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) adsorbed on soot formed in pyrolysis of acetylene at different temperatures, *Aaas10: Adv. Atmospheric Aerosol Symp.* 22 (2010) 131–136.
- [77] G.L. Vignoles, P. Weisbecker, J.-M. Leyssale, S. Jouannigot, G. Chollon, Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances, *Tech. Ing. NM3150* (2015).
- [78] K. Norinaga, O. Deutschmann, K.J. Hüttinger, Analysis of gas phase compounds in chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons, *Carbon.* 44 (2006) 1790–1800.
- [79] K. Norinaga, O. Deutschmann, N. Saegusa, J. Hayashi, Analysis of pyrolysis products from light hydrocarbons and kinetic modeling for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons with detailed chemistry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 86 (2009) 148–160.

- [80] K. Norinaga, K.J. Hüttinger, Kinetics of surface reactions in carbon deposition from light hydrocarbons, *Carbon*. 41 (2003) 1509–1514.
- [81] A. Becker, K.J. Hüttinger, Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon — II. Pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1,3-butadiene in the low temperature regime, *Carbon*. 36 (1998) 177–199.
- [82] A. Becker, K.J. Hüttinger, Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon — III. Pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime, *Carbon*. 36 (1998) 201–211.
- [83] M. Brüggert, Z. Hu, K.J. Hüttinger, Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon — VI. Influence of temperature using methane as a carbon source, *Carbon*. 37 (1999) 2021–2030.
- [84] J. Antes, Z. Hu, W. Zhang, K.J. Hüttinger, Chemistry and kinetics of chemical vapour deposition of pyrocarbon — VII. Confirmation of the influence of the substrate surface area/reactor volume ratio, *Carbon*. 37 (1999) 2031–2039.
- [85] Z.J. Hu, K.J. Hüttinger, Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon — VIII. Carbon deposition from methane at low pressures, *Carbon*. 39 (2001) 433–441.
- [86] R.U. Khan, S. Bajohr, D. Buchholz, R. Reimert, H.D. Minh, K. Norinaga, V.M. Janardhanan, S. Tischer, O. Deutschmann, Pyrolysis of propane under vacuum carburizing conditions: An experimental and modeling study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 81 (2008) 148–156.
- [87] B. Shukla, M. Koshi, A novel route for PAH growth in HACA based mechanisms, *Combust. Flame*. 159 (2012) 3589–3596.
- [88] B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, M. Koshi, In situ direct sampling mass spectrometric study on formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in toluene pyrolysis, *J. Phys. Chem. A*. 111 (2007) 8308–8324.
- [89] B. Shukla, A. Susa, A. Miyoshi, M. Koshi, Role of phenyl radicals in the growth of polycyclic aromatic hydrocarbons, *J. Phys. Chem. A*. 112 (2008) 2362–2369.
- [90] I. Ziegler, Modélisation cinétique des dépôts de pyrocarbure obtenus par pyrolyse d'hydrocarbures, Thèse de doctorat, INPL (2004).
- [91] I. Ziegler, R. Fournet, P.M. Marquaire, Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon: Part I. Experimental and modeling study of the formation of toluene and aliphatic species, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 73 (2005) 212–230.
- [92] I. Ziegler, R. Fournet, P.-M. Marquaire, Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon: Part II. Experimental and modeling study of polyaromatic species, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 73 (2005) 231–247.
- [93] I. Ziegler, R. Fournet, P.M. Marquaire, Influence of surface on chemical kinetic of pyrocarbon deposition obtained by propane pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 73 (2005) 107–115.

- [94] M.H. Back, Mechanism of pyrolysis of acetylene, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 2199–2204.
- [95] E.K. Fields, S. Meyerson, A new mechanism for acetylene pyrolysis to aromatic hydrocarbons, *Tetrahedron Lett.* 8 (1967) 571–575.
- [96] T. Tanzawa, W.C. Gardiner Jr., Reaction mechanism of the homogeneous thermal decomposition of acetylene, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 236–239.
- [97] M.B. Colket III, D.J. Seery, H.B. Palmer, The pyrolysis of acetylene initiated by acetone, *Combust. Flame.* 75 (1989) 343–366.
- [98] J.H. Kiefer, W.A. Von Drasek, The mechanism of the homogeneous pyrolysis of acetylene, *Int. J. Chem. Kinet.* 22 (1990) 747–786.
- [99] M. Frenklach, D.W. Clary, W.C. Gardiner Jr., S.E. Stein, Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene, *Symp. Int. Combust.* 20 (1984) 887–901.
- [100] M. Frenklach, H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, *Symp. Int. Combust.* 23 (1990) 1559–1566.
- [101] H. Wang, M. Frenklach, A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames, *Combust. Flame.* 110 (1997) 173–221.
- [102] J. Appel, H. Bockhorn, M. Frenklach, Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of C₂ hydrocarbons, *Combust. Flame.* 121 (2000) 122–136.
- [103] N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, M.J. Castaldi, S.M. Senkan, Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames, *Combust. Sci. Technol.* 116–117 (1996) 211–287.
- [104] N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A.E. Lutz, A.M. Vincitore, S.M. Senkan, Chemical kinetic modeling of a methane opposed-flow diffusion flame and comparison to experiments, *Symp. Int. Combust.* 27 (1998) 605–613.
- [105] M.J. Castaldi, N.M. Marinov, C.F. Melius, J. Huang, S.M. Senkan, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, Experimental and modeling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame, *Symp. Int. Combust.* 26 (1996) 693–702.
- [106] N.M. Marinov, M.J. Castaldi, C.F. Melius, W. Tsang, Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed propane flame, *Combust. Sci. Technol.* 128 (1997) 295–342.
- [107] N.M. Marinov, W.J. Pitz, C.K. Westbrook, A.M. Vincitore, M.J. Castaldi, S.M. Senkan, C.F. Melius, Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed n-butane flame, *Combust. Flame.* 114 (1998) 192–213.
- [108] A. D’Anna, A. Violi, A kinetic model for the formation of aromatic hydrocarbons in premixed laminar flames, *Symp. Int. Combust.* 27 (1998) 425–433.

- [109] A. D'Anna, A. D'Alessio, J. Kent, A computational study of hydrocarbon growth and the formation of aromatics in coflowing laminar diffusion flames of ethylene, *Combust. Flame*. 125 (2001) 1196–1206.
- [110] A. D'Anna, A. Violi, Detailed modeling of the molecular growth process in aromatic and aliphatic premixed flames, *Energy Fuels*. 19 (2005) 79–86.
- [111] H. Böhm, H. Jander, PAH formation in acetylene–benzene pyrolysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 3775–3781.
- [112] H. Richter, W.J. Grieco, J.B. Howard, Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes in premixed benzene flames, *Combust. Flame*. 119 (1999) 1–22.
- [113] H. Richter, J.B. Howard, Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2038–2055.
- [114] H. Richter, S. Granata, W.H. Green, J.B. Howard, Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame, *Proc. Combust. Inst.* 30 (2005) 1397–1405.
- [115] K. Norinaga, O. Deutschmann, *Proc. EUROCVI-15* (2005). <http://www.detchem.com/> (consulté le 24 juin 2014).
- [116] K. Norinaga, O. Deutschmann, Detailed kinetic modeling of gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 3547–3557.
- [117] R.U. Khan, S. Bajohr, F. Graf, R. Reimert, Modeling of acetylene pyrolysis under steel vacuum carburizing conditions in a tubular flow reactor, *Molecules*. 12 (2007) 290–296.
- [118] N.A. Slavinskaya, P. Frank, A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames, *Combust. Flame*. 156 (2009) 1705–1722.
- [119] S.B. Dworkin, Q. Zhang, M.J. Thomson, N.A. Slavinskaya, U. Riedel, Application of an enhanced PAH growth model to soot formation in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame, *Combust. Flame*. 158 (2011) 1682–1695.
- [120] N.A. Slavinskaya, U. Riedel, S.B. Dworkin, M.J. Thomson, Detailed numerical modeling of PAH formation and growth in non-premixed ethylene and ethane flames, *Combust. Flame*. 159 (2012) 979–995.
- [121] V. Chernov, M.J. Thomson, S.B. Dworkin, N.A. Slavinskaya, U. Riedel, Soot formation with C₁ and C₂ fuels using an improved chemical mechanism for PAH growth, *Combust. Flame*. 161 (2014) 592–601.
- [122] A. El Bakali, X. Mercier, M. Wartel, F. Acevedo, I. Burns, L. Gasnot, J.-F. Pauwels, P. Desgroux, Modeling of PAHs in low pressure sooting premixed methane flame, *Energy*. 43 (2012) 73–84.

- [123] D. Boufflers, Etude expérimentale et modélisation de la formation des suies et de leurs précurseurs en flamme de prémélange à différentes richesses : cas du n-butane, Thèse de doctorat, Université Lille 1 (2014).
- [124] A. Mze Ahmed, S. Mancarella, P. Desgroux, L. Gasnot, J.-F. Pauwels, A. El Bakali, Experimental and numerical study on rich methane/hydrogen/air laminar premixed flames at atmospheric pressure: Effect of hydrogen addition to fuel on soot gaseous precursors, *Int. J. Hydrog. Energy*. 41 (2016) 6929–6942.
- [125] A. Matsugi, A. Miyoshi, Modeling of two- and three-ring aromatics formation in the pyrolysis of toluene, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 269–277.
- [126] C. Saggese, N.E. Sánchez, A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, M.U. Alzueta, E. Ranzi, Kinetic modeling study of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot formation in acetylene pyrolysis, *Energy Fuels*. 28 (2014) 1489–1501.
- [127] K. Wang, S.M. Villano, A.M. Dean, Fundamentally-based kinetic model for propene pyrolysis, *Combust. Flame*. 162 (2015) 4456–4470.
- [128] C. Xu, A.S. Al Shoaibi, C. Wang, H.-H. Carstensen, A.M. Dean, Kinetic modeling of ethane pyrolysis at high conversion, *J. Phys. Chem. A*. 115 (2011) 10470–10490.
- [129] B. Husson, M. Ferrari, O. Herbinet, S.S. Ahmed, P.-A. Glaude, F. Battin-Leclerc, New experimental evidence and modeling study of the ethylbenzene oxidation, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 325–333.
- [130] M. Nowakowska, O. Herbinet, A. Dufour, P.-A. Glaude, Detailed kinetic study of anisole pyrolysis and oxidation to understand tar formation during biomass combustion and gasification, *Combust. Flame*. 161 (2014) 1474–1488.
- [131] A.V. Krestinin, Polyene model of soot formation process, *Symp. Int. Combust.* 27 (1998) 1557–1563.
- [132] A. D’Anna, M. Sirignano, J. Kent, A model of particle nucleation in premixed ethylene flames, *Combust. Flame*. 157 (2010) 2106–2115.
- [133] S. Salenbauch, M. Sirignano, D.L. Marchisio, M. Pollack, A. D’Anna, C. Hasse, Detailed particle nucleation modeling in a sooting ethylene flame using a conditional quadrature method of moments (CQMOM), *Proc. Combust. Inst.* 36 (2017) 771–779.
- [134] D. Chen, Z. Zainuddin, E. Yapp, J. Akroyd, S. Mosbach, M. Kraft, A fully coupled simulation of PAH and soot growth with a population balance model, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 1827–1835.
- [135] M. Saffaripour, A. Veshkini, M. Kholghy, M.J. Thomson, Experimental investigation and detailed modeling of soot aggregate formation and size distribution in laminar coflow diffusion flames of Jet A-1, a synthetic kerosene, and n-decane, *Combust. Flame*. 161 (2014) 848–863.
- [136] M. Frenklach, Reaction mechanism of soot formation in flames, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 2028–2037.

- [137] H. Richter, J.B. Howard, Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways, *Prog. Energy Combust. Sci.* 26 (2000) 565–608.
- [138] J.A. Cole, J.D. Bittner, J.P. Longwell, J.B. Howard, Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames, *Combust. Flame.* 56 (1984) 51–70.
- [139] H.A. Gueniche, J. Biet, P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, A comparative study of the formation of aromatics in rich methane flames doped by unsaturated compounds, *Fuel.* 88 (2009) 1388–1393.
- [140] J.D. Bittner, J.B. Howard, Composition profiles and reaction mechanisms in a near-sooting premixed benzene/oxygen/argon flame, *Symp. Int. Combust.* 18 (1981) 1105–1116.
- [141] M. Frenklach, J. Warnatz, Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame, *Combust. Sci. Technol.* 51 (1987) 265–283.
- [142] P.R. Westmoreland, A.M. Dean, J.B. Howard, J.P. Longwell, Forming benzene in flames by chemically activated isomerization, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 8171–8180.
- [143] J.A. Miller, C.F. Melius, Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels, *Combust. Flame.* 91 (1992) 21–39.
- [144] C.D. Hurd, J.I. Simon, A.R. Macon, R.V. Levetan, Pyrolytic formation of arenes .1. Survey of general principles and findings, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 4509–4515.
- [145] C.H. Wu, R.D. Kern, Shock-tube study of allene pyrolysis, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 6291–6296.
- [146] Y. Hidaka, T. Nakamura, A. Miyauchi, T. Shiraishi, H. Kawano, Thermal decomposition of propyne and allene in shock waves, *Int. J. Chem. Kinet.* 21 (1989) 643–666.
- [147] C.F. Melius, M.E. Colvin, N.M. Marinov, W.J. Pitz, S.M. Senkan, Reaction mechanisms in aromatic hydrocarbon formation involving the C₅H₅ cyclopentadienyl moiety, *Symp. Int. Combust.* 26 (1996) 685–692.
- [148] M. Dente, E. Ranzi, A.G. Goossens, Detailed prediction of olefin yields from hydrocarbon pyrolysis through a fundamental simulation model (SPYRO), *Comput. Chem. Eng.* 3 (1979) 61–75.
- [149] T. Faravelli, A. Goldaniga, E. Ranzi, The kinetic modeling of soot precursors in ethylene flames, *Symp. Int. Combust.* 27 (1998) 1489–1495.
- [150] L.V. Moskaleva, A.M. Mebel, M.C. Lin, The CH₃+C₅H₅ reaction: A potential source of benzene at high temperatures, *Symp. Int. Combust.* 26 (1996) 521–526.
- [151] P. Markatou, H. Wang, M. Frenklach, A computational study of sooting limits in laminar premixed flames of ethane, ethylene, and acetylene, *Combust. Flame.* 93 (1993) 467–482.
- [152] A.M. Dean, Detailed kinetic modeling of autocatalysis in methane pyrolysis, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 1432–1439.

- [153] A.M. Mebel, V.V. Kislov, Can the $C_5H_5 + C_5H_5 \rightarrow C_{10}H_{10} \rightarrow C_{10}H_9 + H/C_{10}H_8 + H_2$ reaction produce naphthalene? An ab initio/RRKM study, *J. Phys. Chem. A.* 113 (2009) 9825–9833.
- [154] C. Cavallotti, D. Polino, On the kinetics of the $C_5H_5 + C_5H_5$ reaction, *Proc. Combust. Inst.* 34 (2013) 557–564.
- [155] G. Porter, Carbon formation in the combustion wave, *Symp. Int. Combust.* 4 (1953) 248–252.
- [156] M. Frenklach, H. Wang, Detailed modeling of soot particle nucleation and growth, *Symp. Int. Combust.* 23 (1991) 1559–1566.
- [157] H. Wang, M. Frenklach, Calculations of rate coefficients for the chemically activated reactions of acetylene with vinylic and aromatic radicals, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11465–11489.
- [158] C.W. Bauschlicher Jr, A. Ricca, Mechanisms for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) growth, *Chem. Phys. Lett.* 326 (2000) 283–287.
- [159] V.V. Kislov, A.M. Mebel, S.H. Lin, Ab initio and DFT study of the formation mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: The phenanthrene synthesis from biphenyl and naphthalene, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 6171–6182.
- [160] B. Shukla, M. Koshi, A highly efficient growth mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2427–2437.
- [161] V.V. Kislov, A.I. Sadovnikov, A.M. Mebel, Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons beyond the second aromatic ring, *J. Phys. Chem. A.* 117 (2013) 4794–4816.
- [162] M. Frenklach, N.W. Moriarty, N.J. Brown, Hydrogen migration in polyaromatic growth, *Symp. Int. Combust.* 27 (1998) 1655–1661.
- [163] K. Siegmann, K. Sattler, Formation mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in methane flames, *J. Chem. Phys.* 112 (1999) 698–709.
- [164] V.V. Kislov, N.I. Islamova, A.M. Kolker, S.H. Lin, A.M. Mebel, Hydrogen abstraction acetylene addition and Diels–Alder mechanisms of PAH formation: A detailed study using first principles calculations, *J. Chem. Theory Comput.* 1 (2005) 908–924.
- [165] A. Laskin, A. Lifshitz, Thermal decomposition of indene. Experimental results and kinetic modeling, *Symp. Int. Combust.* 27 (1998) 313–320.
- [166] G.L. Dong, K.J. Hüttinger, Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures, *Carbon.* 40 (2002) 2515–2528.
- [167] G.M. Badger, J.K. Donnelly, T.M. Spotswood, The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures. XXIII. The pyrolysis of anthracene, *Aust. J. Chem.* 17 (1964) 1147–1156.
- [168] J. Griesheimer, K.-H. Homann, Large molecules, radicals ions, and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames, *Symp. Int. Combust.* 27 (1998) 1753–1759.

- [169] B.V. Unterreiner, M. Sierka, R. Ahlrichs, Reaction pathways for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons under combustion conditions, a DFT study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4377–4384.
- [170] B. Shukla, A. Miyoshi, M. Koshi, Role of methyl radicals in the growth of PAHs, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 21 (2010) 534–544.
- [171] Acétylène - Fiche toxicologique FT 212, Institut National de Recherche et de Sécurité. http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_212 (consulté le 16 avril 2017).
- [172] J. Villiermaux, Génie de la réaction chimique - conception et fonctionnement des réacteurs, 2ème édition revue et augmentée, Tec & Doc Lavoisier (1993).
- [173] O. Levenspiel, Chemical reaction engineering, 2ème édition, Wiley International Edition, (1972).
- [174] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, Transport phenomena, Wiley International Edition, (1960).
- [175] M. Rolland, Des limites à la réduction d'échelle en réacteur de test catalytique en lit fixe ?, Thèse de doctorat, Université de Lyon (2014).
- [176] H. Hiblot, Etude cinétique du reformage thermique des produits issus de la gazéification de la biomasse, Thèse de doctorat, INPL (2010).
- [177] D. Matras, J. Villiermaux, Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides, *Chem. Eng. Sci.* 28 (1973) 129–137.
- [178] R. David, D. Matras, Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agités par jets gazeux, *Can. J. Chem. Eng.* 53 (1975) 297–300.
- [179] J.O. Hinze, B.G. Van Der Hegge Zijnen, Transfer of heat and matter in the turbulent mixing zone of an axially symmetrical jet, *J. Appl. Sci. Res. A1* (1949) 435–461.
- [180] W.W. Ayass, E.F. Nasir, A. Farooq, S.M. Sarathy, Mixing-structure relationship in jet-stirred reactors, *Chem. Eng. Res. Des.* 111 (2016) 461–464.
- [181] Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), Méthode M-332 - Base de données MétroPol, Institut National de Recherche et de Sécurité (2016). http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_332 (consulté le 16 avril 2017).
- [182] WebBook de chimie NIST. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C50328&Units=SI&Mask=200#Mass-Spec> (consulté le 16 avril 2017).
- [183] Norme française NF EN 16143 (2013).

- [184] Mise au point des méthodes de prélèvement et d'analyse des gaz et vapeurs organiques dans l'air des lieux de travail - Base de données MétroPol, Institut National de Recherche et de Sécurité (2015). <http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-validation-gaz-actif> (consulté le 16 avril 2017).
- [185] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics, rapport SAND-89-8009, Sandia National Labs. (1989).
- [186] B.J. McBride, S. Gordon, M.A. Reno, Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species, rapport TM-4513, NASA (1993).
- [187] A. Burcat, Prof. Burcat's thermodynamic data (2006). <http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html> (consulté le 16 avril 2017).
- [188] C. Muller, V. Michel, G. Scacchi, G. Côme, THERGAS - a computer-program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free-radicals in the gas phase, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 92 (1995) 1154–1178.
- [189] Chemkin theory manual, rapport CK-THE-15151-1601-UG-1, ANSYS (2016).
- [190] R.G. Gilbert, K. Luther, J. Troe, Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. Weak collision rate constants, Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem. 87 (1983) 169–177.
- [191] J.A. Miller, S.J. Klippenstein, S.H. Robertson, A theoretical analysis of the reaction between vinyl and acetylene: Quantum chemistry and solution of the master equation, J. Phys. Chem. A. 104 (2000) 7525–7536.
- [192] H.J. Curran, Rate constant estimation for C₁ to C₄ alkyl and alkoxy radical decomposition, Int. J. Chem. Kinet. 38 (2006) 250–275.
- [193] J.M. Roscoe, A.R. Bossard, M.H. Back, A kinetic modeling study of ethylene pyrolysis, Can. J. Chem. 78 (2000) 16–25.
- [194] H.A. Gueniche, P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, Rich premixed laminar methane flames doped by light unsaturated hydrocarbons: II. 1,3-Butadiene, Combust. Flame. 151 (2007) 245–261.
- [195] H.A. Gueniche, P.A. Glaude, G. Dayma, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, Rich methane premixed laminar flames doped with light unsaturated hydrocarbons: I. Allene and propyne, Combust. Flame. 146 (2006) 620–634.
- [196] H.A. Gueniche, P.A. Glaude, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, Rich methane premixed laminar flames doped by light unsaturated hydrocarbons: III. Cyclopentene, Combust. Flame. 152 (2008) 245–261.
- [197] D. Dudek, K. Glänzer, J. Troe, Pyrolysis of 1.3.5.7-cyclooctatetraene, semibullvalene, and 1.5-dihydropentalene in shock waves and in a flow system (Part I), Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem. 83 (1979) 776–788.

- [198] C. Cavallotti, S. Fascella, R. Rota, S. Carrà, A quantum chemistry study of the formation of PAH and soot precursors through butadiene reactions, *Combust. Sci. Technol.* 176 (2004) 705–720.
- [199] S. Sharma, W.H. Green, Computed rate coefficients and product yields for $c\text{-C}_5\text{H}_5 + \text{CH}_3 \rightarrow$ products, *J. Phys. Chem. A.* 113 (2009) 8871–8882.
- [200] K. Narayanaswamy, G. Blanquart, H. Pitsch, A consistent chemical mechanism for oxidation of substituted aromatic species, *Combust. Flame.* 157 (2010) 1879–1898.
- [201] V.D. Knyazev, I.R. Slagle, Kinetics of the reaction between propargyl radical and acetylene, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 5613–5617.
- [202] C. Cavallotti, S. Mancarella, R. Rota, S. Carra, Conversion of C5 into C6 cyclic species through the formation of C7 intermediates, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 3959–3969.
- [203] J.D. Savee, T.M. Selby, O. Welz, C.A. Taatjes, D.L. Osborn, Time- and isomer-resolved measurements of sequential addition of acetylene to the propargyl radical, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4153–4158.
- [204] V.V. Kislov, A.M. Mebel, Ab initio G3-type/statistical theory study of the formation of indene in combustion flames. I. Pathways involving benzene and phenyl radical, *J. Phys. Chem. A.* 111 (2007) 3922–3931.
- [205] P. Glarborg, R.J. Kee, J.F. Grcar, J.A. Miller, PSE: a FORTRAN program for modeling well-stirred reactors, rapport SAND-86-8209, Sandia National Labs. (1986).
- [206] Y.-R. Luo, Handbook of bond dissociation energies in organic compounds, CRC Press (2003).
- [207] R. Lacroix, R. Fournet, I. Ziegler-Devin, P.-M. Marquaire, Kinetic modeling of surface reactions involved in CVI of pyrocarbon obtained by propane pyrolysis, *Carbon.* 48 (2010) 132–144.

ANNEXE A

-

ETALONNAGE DES DISPOSITIFS

D'ANALYSE

I - Etalonnage du chromatographe en phase gazeuse en ligneTableau A-1 : Composition des bouteilles étalons utilisées pour le GC en ligne

Nom usuel	Formule brute	Fraction molaire (%)
<i>Bouteille étalon 1</i>		
Argon	Ar	94,9924
Hydrogène	H ₂	5,0076
<i>Bouteille étalon 2</i>		
Hélium	He	93
Méthane	CH ₄	0,964
Ethane	C ₂ H ₆	0,02011
Ethylène	C ₂ H ₄	0,402
Propane	C ₃ H ₈	0,03013
Propylène	C ₃ H ₆	0,0316
Acétylène	C ₂ H ₂	3,93
Propadiène	C ₃ H ₄	0,05025
1,2-butadiène	C ₄ H ₆	0,065
Propyne	C ₃ H ₄	0,3015
Vinylacétylène	C ₄ H ₄	0,989
Isoprène	C ₅ H ₈	0,0203
Benzène	C ₆ H ₆	0,02017
Toluène	C ₇ H ₈	0,01005

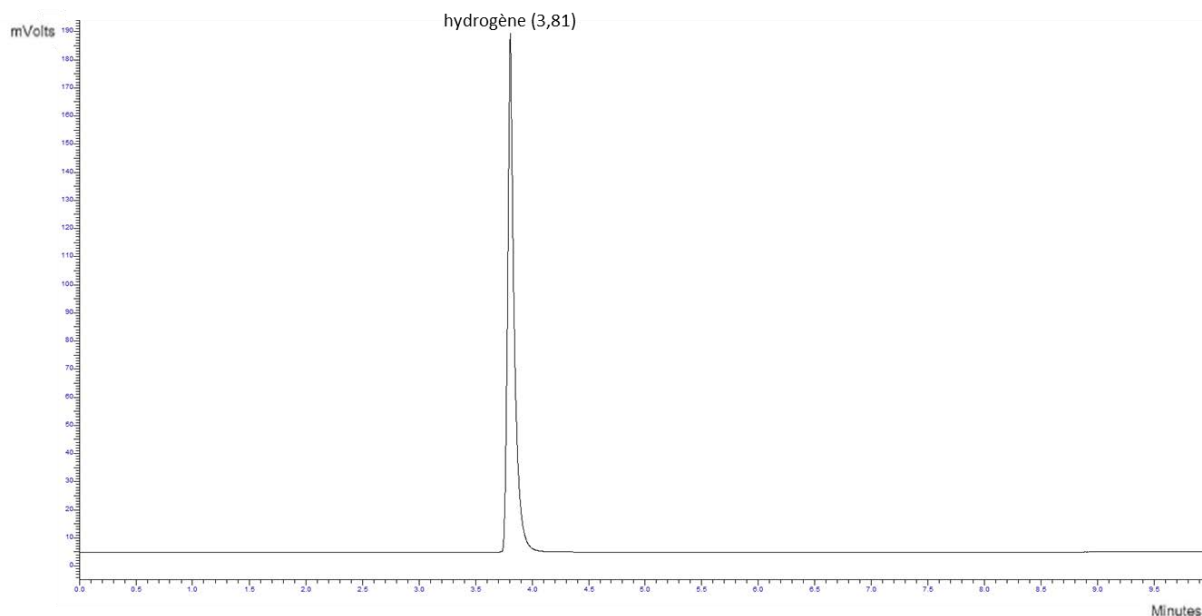


Figure A-1 : Chromatogramme de la bouteille étalon 1 obtenu par GC-TCD (temps entre parenthèses en minutes)

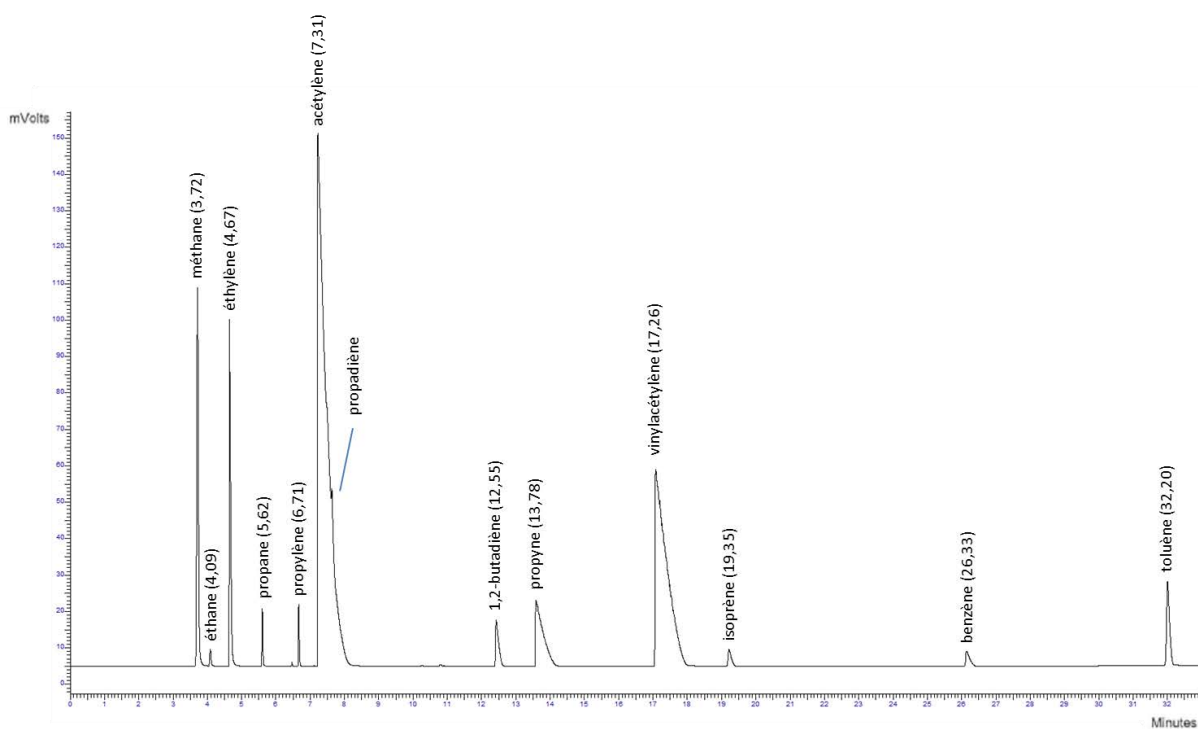


Figure A-2 : Chromatogramme de la bouteille étalon 2 obtenu par GC-FID (temps entre parenthèses en minutes)

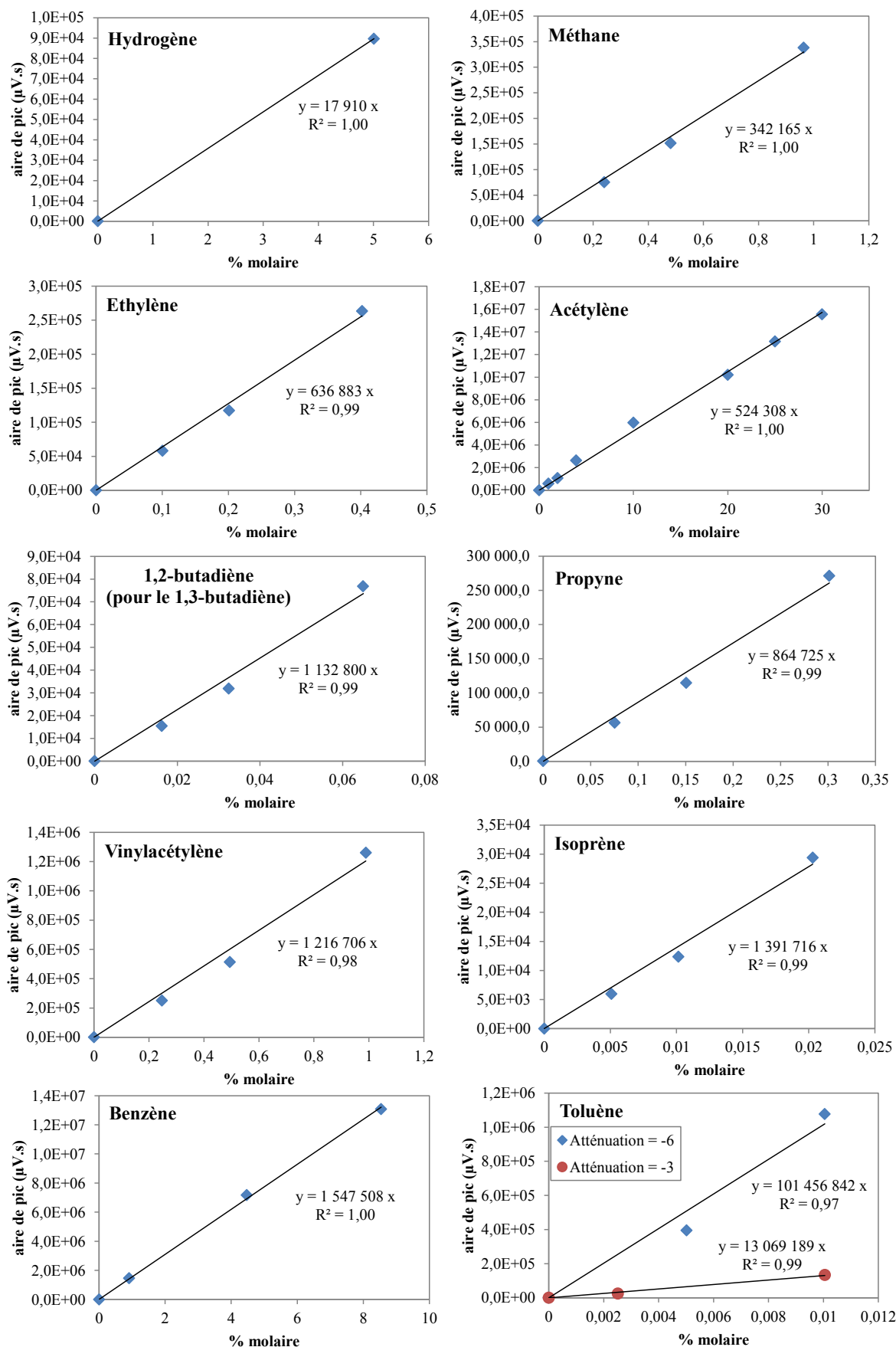


Figure A-3 : Droites d'étalonnage pour les différents composés analysés par le GC en ligne (avec le TCD pour l'hydrogène et le FID pour les autres composés)

II - Etalonnage des chromatographes utilisés en différé

Tableau A-2 : Composition du mélange étalon utilisé en GC-MS et HPLC pour les HAP – Solvant : méthanol / dichlorométhane (Supelco de Sigma-Aldrich)

HAP	Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
Naphtalène	930
Acénaphthylène	1860
Acénaphthène	933
Fluorène	188,5
Phénanthrène	94,7
Anthracène	93,5
Fluoranthène	186,4
Pyrène	94,4
B[a]A	95,2
Chrysène	95,1
B[b]F	192,6
B[k]F	97,4
B[a]P	103,2
I[1,2,3-cd]P	97,7
B[ghi]P	193,6
DB[a,h]A	193,7

1) Chromatographe en phase gazeuse

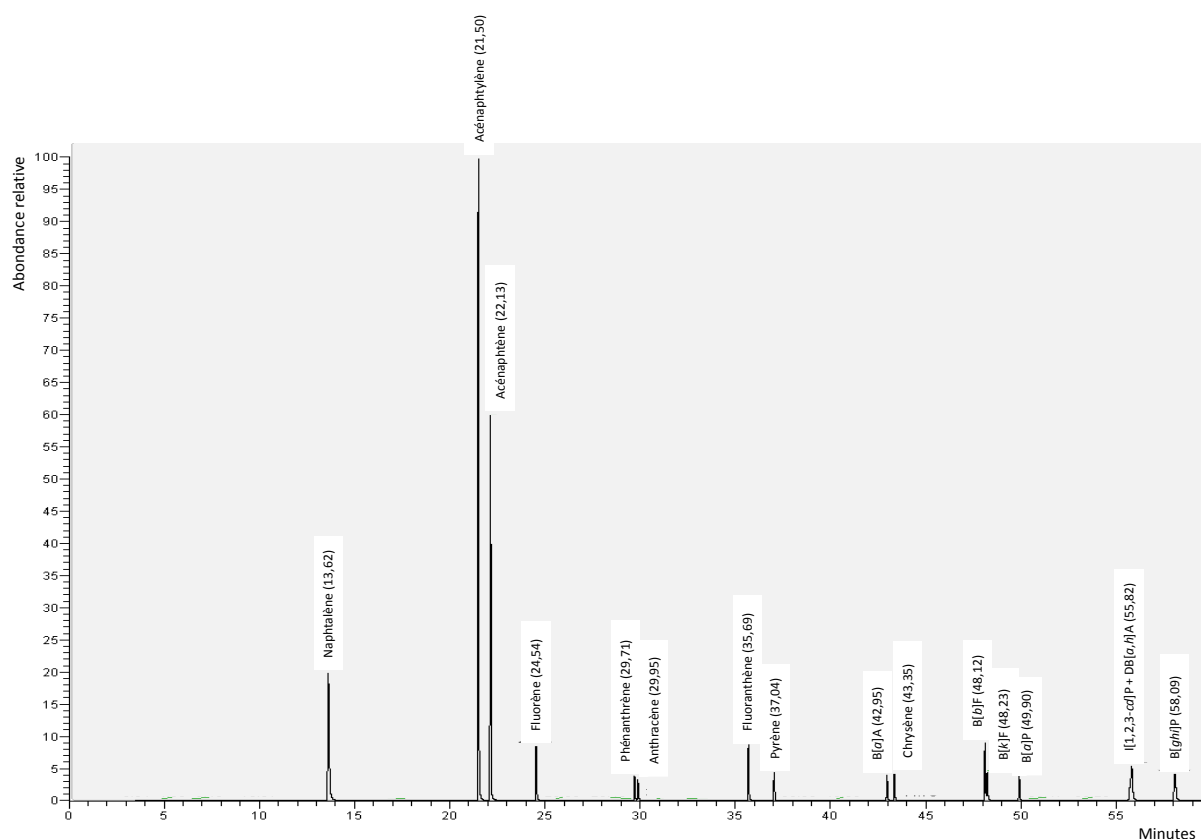

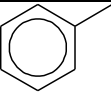
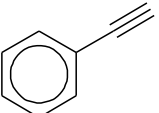
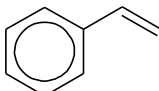
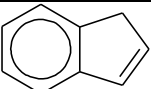


Figure A-4 : Chromatogramme obtenu par GC-MS pour le mélange étalon (Supelco de Sigma-Aldrich)

Tableau A-3 : Composition du mélange étalon utilisé en GC pour les espèces légères analysées en différé

Nom usuel	Structure	Concentration ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
<i>Espèce analysée par MS</i>		
Benzène		87,6
<i>Espèces analysées par FID</i>		
Toluène		86,6
Phénylacétylène		91,1
Styrène		90,6
Indène		99,6

2) Chromatographe liquide à haute performance

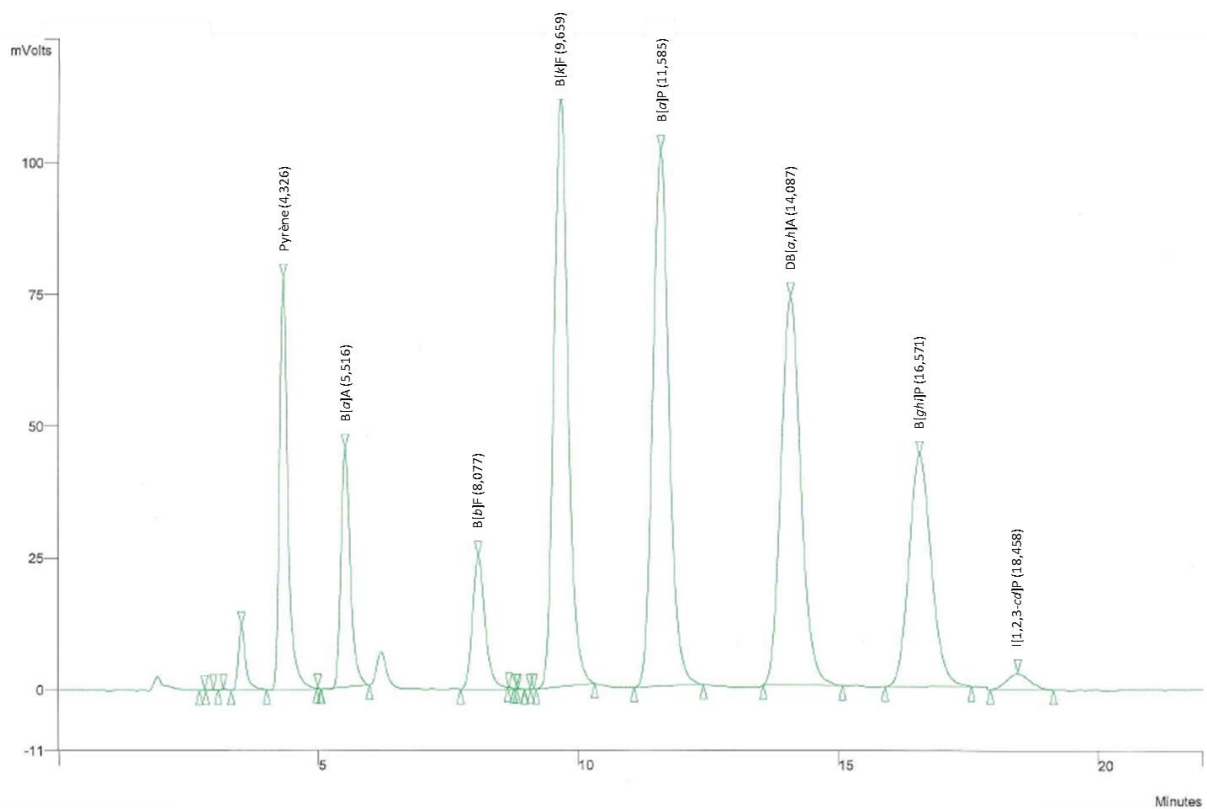


Figure A-5 : Chromatogramme obtenu par HPLC pour le mélange étalon (Supelco de Sigma-Aldrich)

ANNEXE B

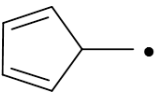
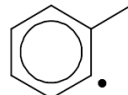
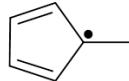
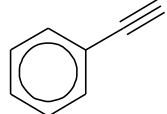

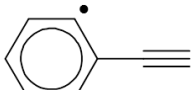
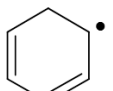
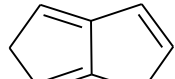
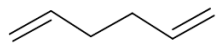
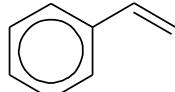
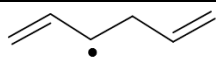
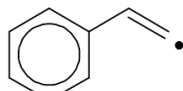
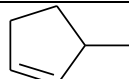
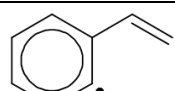
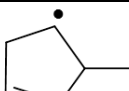
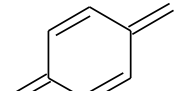
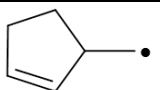
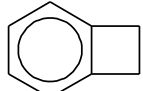
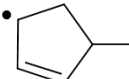
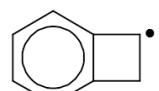
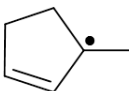
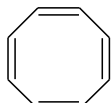
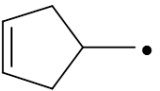
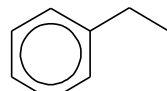

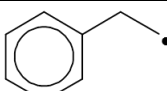
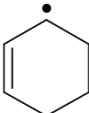
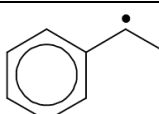
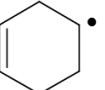
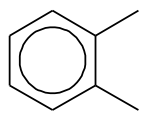
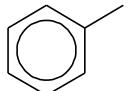
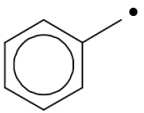
-

MODELISATION CINETIQUE

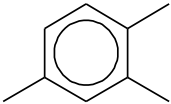
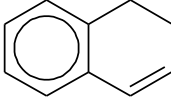
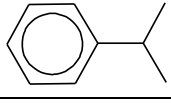
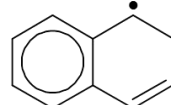
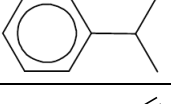
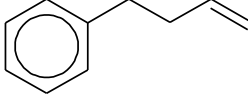
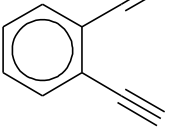
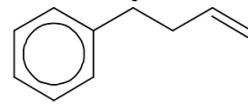
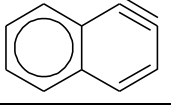
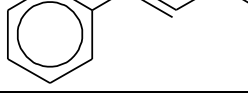
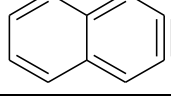
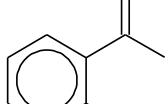
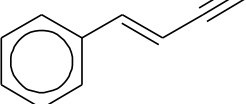
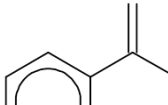
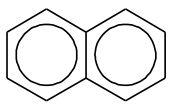
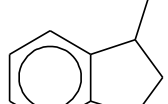
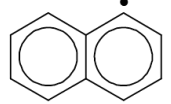
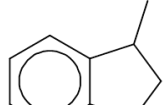
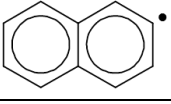
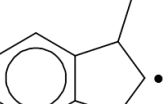
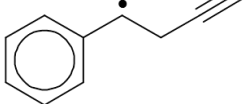
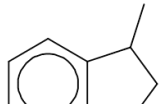
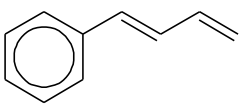
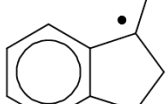
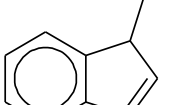
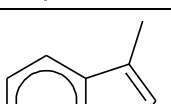
Tableau B-1 : Liste des espèces impliquées dans le mécanisme cinétique

AR	argon	C4H4	
N2	N≡N	nC4H3	
HE	hélium	iC4H3	
H2	H—H	tC4H4	
R1H	H	C4H6Z2	
CH4	CH4	nC4H5	
B3C	C	iC4H5	
B4CH	CH	C4H6-12	
CHE	CH excité	C4H6-1	
B5CH2	CH2 (triplet)	C4H5-1s	
B6CH2	CH2 (singulet)	C4H5-1p	
R4CH3	CH3	C4H6-2	
C2H2		C4H5-2	
R9C2H		cC4H6	
C2H4Z		C4H8Y	
R10C2H3V		C4H7-1	
C2H6		C4H7Y	
R11C2H5		C4H7T	
aC3H4		C4H7V	
C3H2		C4H7-2	
pC3H4		iC4H8	
C3H3		iC4H7	
cC3H4			
cC3H3			
C3H6Y			
C3H5Y			
tC3H5			
sC3H5			
cC3H6			
C3H8			
R19C3H7			
iC3H7			
C4H2			

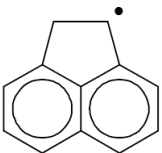
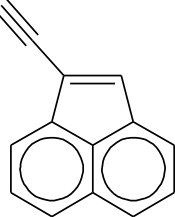
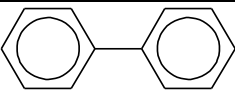
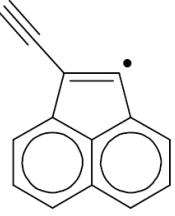
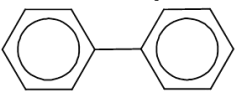
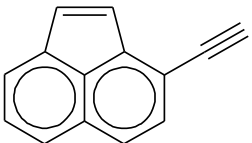
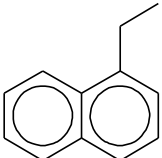
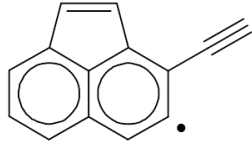
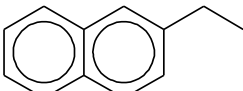
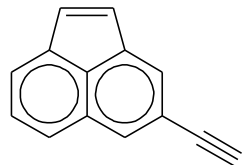
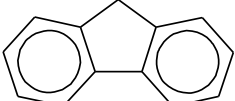
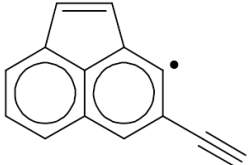
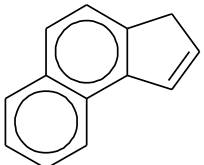
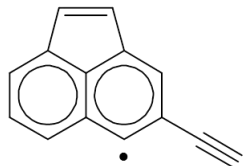
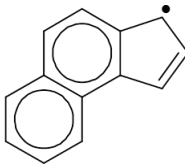
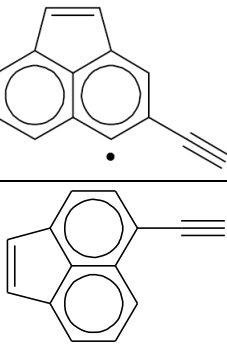
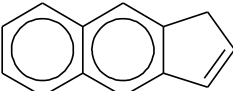
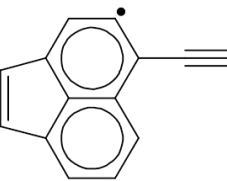
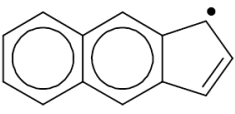
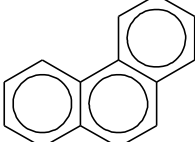
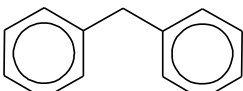
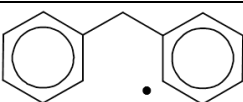
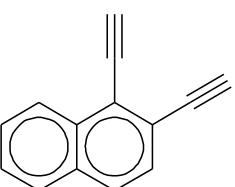
C4H10		C5H7#	
R20C4H9		C5H7#Y	
IC5H4		C5H7#V	
C5H4#		C5H10	
IC5H5		C5H9	
C5H6#		C5H9Y	
C5H5#		iC5H10	
C5H4H		iC5H9	
C5H8		iC5H9Y	
C5H7-1s		C5H9#	
C5H7-2t		C6H2	
C5H7Y		IC6H4	
C5H7-3t		C6H4#	
C5H7-4t		IC6H5	
C5H8-12		fulvene	
C5H7-12-5p		C6H6#	
C5H7-5p		C6H5#	
iC5H8		IC6H8	
iC5H7Y		IC6H7	
C5H8#		MCPD	

RMCPD		C6H4CH3	
RMCPDY		C6H5#C2H	
C6H8#		A1C2H*	
C6H7#		DHP	
IC6H10		styrene	
IC6H9		C6H5C2H2	
MCP		styryl	
RMCP1		p-xylene	
RMCP2		benzocyclobut	
RMCPY1		benzocyclobutyl	
RMCPY2		C8H8	
C5H7#CH2		etC6H5	
C6H10#		C8H9#-1	
C6H9Z#		C8H9#	
C6H9#		o-xylene	
toluene			
benzyl			

o-methylbenzyl		ph#C3H4-4	
phenyl(CH3)2		CH3styre	
p-xylene		CH3styrene	
p-methylbenzyl		C2H3C6H4CH2	
C8H10#		indane	
indene		indanyl-Y	
indenyl		indanyl-1	
ph#C3H5Z		ph#C3H7	
C3H5C6H4		ph#C3H6-1	
ph#C3H4-1		ph#C3H6-2	
ph#C3H4-2		ph#C3H6-Y	
ph#C3H4Y		CH3C6H4CH2CH3	
ph#C3H5p		CH3C6H4CHCH3	
ph#C3H4-3		p-etC6H4	

trimetbenz		C10H10	
cumene		C10H9	
C9H11#-1		C6H5C4H7	
A1C2H)2		ph#C4H6	
A2T1		ph#C4H7-3	
A2T2		C3H5C6H4CH3	
ph#C4H3		C3H5C6H4CH2	
naphthalene		methyldane	
naphthyl1		C10H11	
naphthyl2		C10H11-1	
ph#C4H4		C10H11-2	
ph#C4H5		C10H11-3	
methyldene			
methyldene-2			

ph#C4H9		BIPHEN	
ph#C4H8X		A2R5	
CH3C6H4C3H6		A2R5-1	
A2CH3-1		A2R5-3	
A2CH2-1		A2R5-4	
A2CH3-2		A2R5-5	
A2CH2-2		A2C2H3-1	
A2C2H-1		A2C2H2-1	
A2C2H-1*		A2C2H3-2	
A2C2H-2		A2C2H2-2	
A2C2H-2*		BIPHENH	
A2C2H-23		A2R5H2	

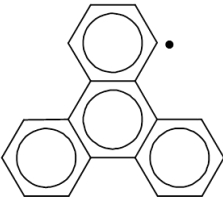
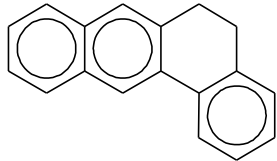
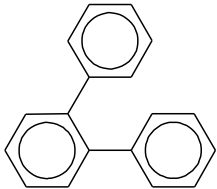
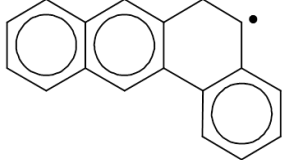
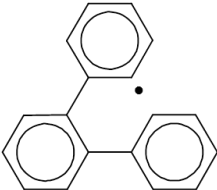
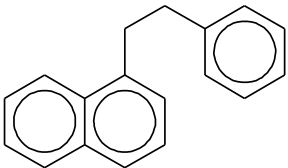
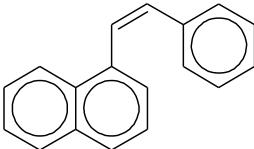
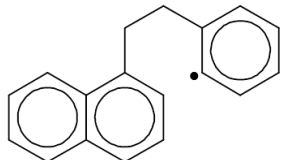
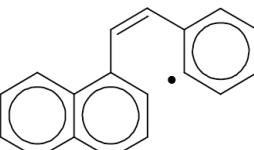
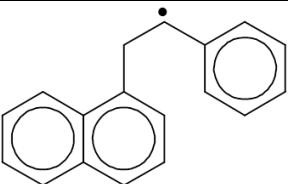
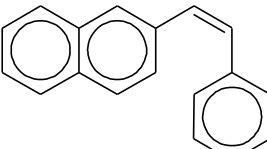
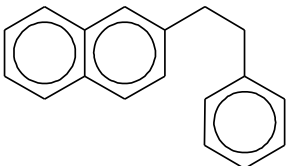
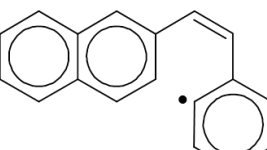
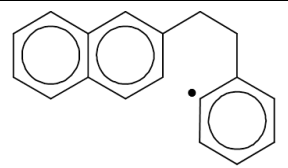
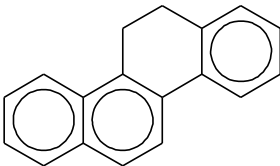
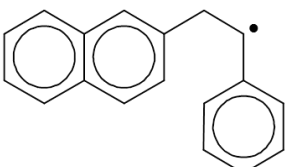
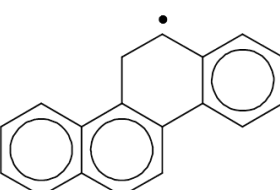
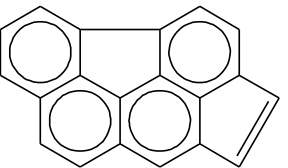
HA2R5		A2R5E-1	
biphenyl		A2R5E12	
P2-		A2R5E-3	
A2C2H5-1		A2R5E34	
A2C2H5-2		A2R5E-4	
fluorene		A2R5E43	
BEinden		A2R5E45	
BEinden-		A2R5E-5	
BFinden		A2R5E54	
BFinden-		phenanthrene	
BENZYL B			
BENZYL B*			
A2C2H)2			

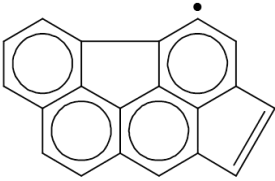
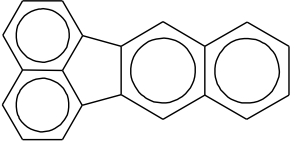
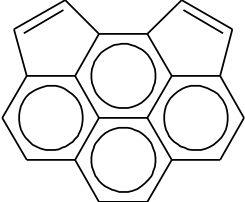
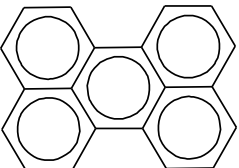
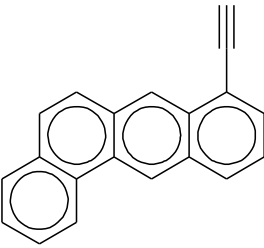
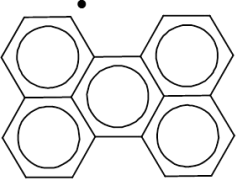
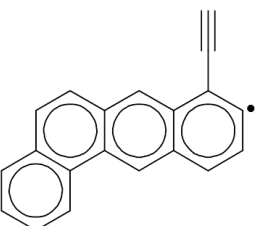
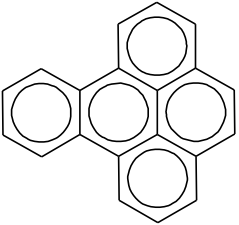
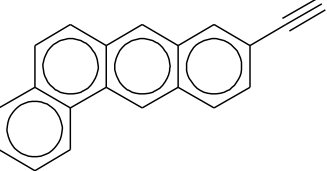
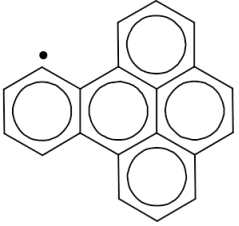
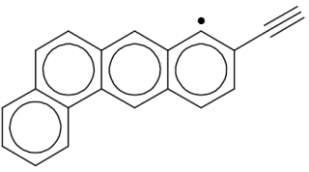
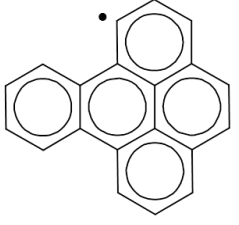
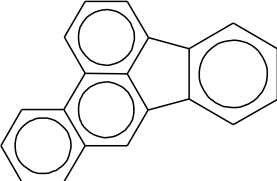
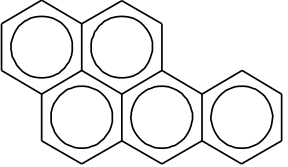
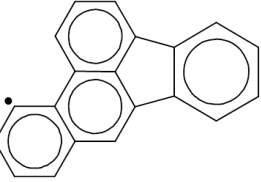
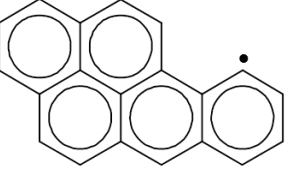
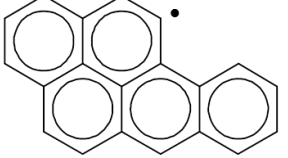
A3-1		HA3	
A3-2		bibenzyl	
A3-3		C14H13#	
A3-4		BBNZYL-	
A3-9		CH3phenanth	
antra		CH2phenanth	
A3L-1		CH3phenanth-2	
A3L-2		CH2phenanth-2	
A3L-9		A3C2H-1	
stilbene		A3C2H-1*	
DPETE*		A3C2H-2	
A3H2			

A3C2H-2*		A2C6H4-1	
A3C2H-2P		A2C6H4-2	
A3C2H-3		FLTHN	
A3C2H-3*		FLTHN-1	
A3C2H-4		FLTHN-3	
A3LE-1		FLTHN-7	
A3LE-1P		A3R5	
A3LE-2		A3R5-7*	
A3LE-2S		A3R5-10*	
A3LE-2P		A3LR5	

A3LR5*		NFinden-	
pyrene		BENZNAP	
A4-1		BENZNAP*	
A4-2		CPCDFL	
A4-4		CPCDFL*	
A3C2H2-3		A4C2H-1	
A3C2H2-4		A4C2H-1*	
A2C6H5-2		A4C2H-2	
C17H12		A4C2H-2*	
NFinden		A4C2H-4	

A4C2H-4*		BAA3L	
BGHIF		BAA3L-1	
BGHIF-		BAA3L-12	
CPCDA4		BAA3L-4	
CPCDA4*		BAA3L-6	
chrysene		BAA3L-8	
CRYSN-1		BAA3L-9	
CRYSN-4		A4L	
CRYSN-5		A4L*	
		A4T	

A4T-		BAA3LH2	
P3		HBAA3L	
P3-		BylNyl-1	
StylNyl-1		BylNyl-1*	
StylNyl-1*		A2C8H8-1	
StylNyl-2		BylNyl-2	
StylNyl-2*		BylNyl-2*	
CRYSNH2		A2C8H8-2	
HCRYSN		CPBFL	

CPBFL*		BKFLTHN	
DCPA4		PERYLN	
BAA3LE-1		PERYLN*	
BAA3LE-1P		BEPYR	
BAA3LE-2		BEPYR*	
BAA3LE-2S		BEPYR-	
BBFLTHN		BAPYR	
BBFLTHN*		BAPYR*	
		BAPYR-2	

INA4		DBAHA3L-4	
ANTHAN		CORONEN	
BGHIPE		B2CO	$C \equiv O$
BGHIPE*		CH2CO	$=C=O$
DBAHA3L		CH3CO	
DBAHA3L-1		CH3COCH3	
DBAHA3L-12		CH3COCH2	

Tableau B-2 : Capacité calorifique, enthalpie et entropie à différentes températures des espèces du mécanisme cinétique pour lesquelles elles ont été estimées ou calculées

		600 K	900 K	1200 K	1500 K	1800 K
IC6H9	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	46,5	58,0	64,9	70,0	74,2
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	6,28.10 ⁴	7,86.10 ⁴	9,71.10 ⁴	1,17.10 ⁵	1,39.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	114	135	153	168	181
C5H7#CH2	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	44,8	57,8	65,3	70,8	75,2
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	6,09.10 ⁴	7,65.10 ⁴	9,50.10 ⁴	1,15.10 ⁵	1,37.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	101	122	140	155	168
C6H9#	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	47,5	60,3	67,7	73,3	77,6
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	5,63.10 ⁴	7,27.10 ⁴	9,20.10 ⁴	1,13.10 ⁵	1,36.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	102	124	142	158	172
DHP	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	61,9	73,2	79,3	83,6	86,6
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	5,26.10 ⁴	7,31.10 ⁴	9,60.10 ⁴	1,21.10 ⁵	1,46.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	54,3	81,9	104	122	138
ph#C4H3	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	62,6	76,2	83,5	88,9	92,9
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,07.10 ⁵	1,28.10 ⁵	1,52.10 ⁵	1,78.10 ⁵	2,05.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	130	158	181	200	217
ph#C4H4	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	62,6	77,3	86,1	92,8	98,0
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,16.10 ⁵	1,37.10 ⁵	1,61.10 ⁵	1,88.10 ⁵	2,17.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	134	163	186	206	223
ph#C4H5	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	67,1	82,5	91,0	97,4	102,2
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	6,50.10 ⁴	8,77.10 ⁴	1,14.10 ⁵	1,42.10 ⁵	1,72.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	132	163	188	209	227
ph#C4H6	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	67,0	84,0	93,5	101	106
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	7,65.10 ⁴	9,93.10 ⁴	1,26.10 ⁵	1,55.10 ⁵	1,86.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	140	170	196	218	237
A2C2H3-1	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	75,1	92,2	102	109	114
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	6,94.10 ⁴	9,48.10 ⁴	1,24.10 ⁵	1,56.10 ⁵	1,89.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	136	170E	198	222	242

		600 K	900 K	1200 K	1500 K	1800 K
BEinden	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	80,3	100	110	117	123
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	7,07.10 ⁴	9,82.10 ⁴	1,30.10 ⁵	1,64.10 ⁵	2,00.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	103	139	170	195	217
BEinden-	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	79,0	97,6	107	114	120
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,04.10 ⁵	1,31.10 ⁵	1,62.10 ⁵	1,95.10 ⁵	2,31.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	97,4	133E	163E	188	209
CH3phenanth-2	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	89,2	113	127	135	141
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	6,38.10 ⁴	9,44.10 ⁴	1,31.10 ⁵	1,70.10 ⁵	2,12.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	155	196	231	261	286
CH2phenanth-2	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	87,9	110	123	131	137
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,01.10 ⁵	1,31.10 ⁵	1,67.10 ⁵	2,05.10 ⁵	2,45.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	153	194	227	256	280
A3C2H-2P	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	90,2	110	122	128	132
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,83.10 ⁵	2,13.10 ⁵	2,48.10 ⁵	2,86.10 ⁵	3,25.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	160	201	234	262	286
A3C2H-3	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	92,9	113	126	132	137
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,24.10 ⁵	1,55.10 ⁵	1,91.10 ⁵	2,29.10 ⁵	2,70.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	160	202	237	265	290
A3C2H-3*	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	90,2	110	122	128	132
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,83.10 ⁵	2,13.10 ⁵	2,48.10 ⁵	2,86.10 ⁵	3,25.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	160	201	234	262	286
A3C2H2-3	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	93,1	115	127	136	142
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,53.10 ⁵	1,84.10 ⁵	2,21.10 ⁵	2,60.10 ⁵	3,02.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	163	206	241	270	295
NFinden	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	102	125	144	157	165
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	9,14.10 ⁴	1,26.10 ⁵	1,66.10 ⁵	2,12.10 ⁵	2,60.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	135	181	220	253	283
NFinden-	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	100	122	140	153	160
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,19.10 ⁵	1,52.10 ⁵	1,92.10 ⁵	2,36.10 ⁵	2,83.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	135	180	218	250	279

		600 K	900 K	1200 K	1500 K	1800 K
BAA3L-6	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	101	125	140	147	153
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,53.10 ⁵	1,87.10 ⁵	2,26.10 ⁵	2,70.10 ⁵	3,15.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	167	213	251	283	311
BAA3L-8	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	101	125	140	147	153
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,53.10 ⁵	1,87.10 ⁵	2,26.10 ⁵	2,70.10 ⁵	3,15.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	167	213	251	283	311
BAA3L-9	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	101	125	140	147	153
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,53.10 ⁵	1,87.10 ⁵	2,26.10 ⁵	2,70.10 ⁵	3,15.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	167	213	251	283	311
StylNyl-1	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	109	136	144	148	152
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,00.10 ⁵	1,38.10 ⁵	1,80.10 ⁵	2,24.10 ⁵	2,69.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	183	233	273	306	333
StylNyl-1*	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	106	132	139	144	148
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,59.10 ⁵	1,95.10 ⁵	2,36.10 ⁵	2,78.10 ⁵	3,22.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	184	233	272	304	330
StylNyl-2	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	109	136	144	148	152
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,00.10 ⁵	1,38.10 ⁵	1,80.10 ⁵	2,24.10 ⁵	2,69.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	183	233	273	306	333
StylNyl-2*	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	106	132	139	144	148
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,59.10 ⁵	1,95.10 ⁵	2,36.10 ⁵	2,78.10 ⁵	3,22.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	184	233	272	304	330
CRYSNH2	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	110	138	145	148	151
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	8,62.10 ⁴	1,24.10 ⁵	1,67.10 ⁵	2,11.10 ⁵	2,56.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	174	224	266	299	326
HCRYSN	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	108	134	141	144	146
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,19.10 ⁵	1,56.10 ⁵	1,98.10 ⁵	2,40.10 ⁵	2,84.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	174	223	264	296	322
BAA3LH2	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	110	138	145	148	151
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	8,62.10 ⁴	1,24.10 ⁵	1,67.10 ⁵	2,11.10 ⁵	2,56.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	174	224	266	299	326

		600 K	900 K	1200 K	1500 K	1800 K
HBAA3L	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	108	134	141	144	146
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,19.10 ⁵	1,56.10 ⁵	1,98.10 ⁵	2,40.10 ⁵	2,84.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	174	223	264	296	322
BylNyl-1	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	112	141	151	156	160
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	7,70.10 ⁴	1,16.10 ⁵	1,60.10 ⁵	2,06.10 ⁵	2,53.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	191	242	285	319	348
BylNyl-1*	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	110	138	146	151	156
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,35.10 ⁵	1,73.10 ⁵	2,16.10 ⁵	2,60.10 ⁵	3,06.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	192	242	283	316	344
A2C8H8-1	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	110	137	146	151	155
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,10.10 ⁵	1,47.10 ⁵	1,90.10 ⁵	2,35.10 ⁵	2,81.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	189	239	280	313	341
BylNyl-2	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	112	141	151	156	160
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	7,70.10 ⁴	1,16.10 ⁵	1,60.10 ⁵	2,06.10 ⁵	2,53.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	191	242	285	319	348
BylNyl-2*	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	110	138	146	151	156
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,35.10 ⁵	1,73.10 ⁵	2,16.10 ⁵	2,60.10 ⁵	3,06.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	192	242	283	316	344
A2C8H8-2	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	110	137	146	151	155
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,10.10 ⁵	1,47.10 ⁵	1,90.10 ⁵	2,35.10 ⁵	2,81.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	189	239	280	313	341
BAA3LE-1	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	113	139	155	166	173
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,52.10 ⁵	1,90.10 ⁵	2,34.10 ⁵	2,83.10 ⁵	3,33.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	179	231	273	309	340
BAA3LE-1P	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	110	135	150	161	169
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	2,00.10 ⁵	2,38.10 ⁵	2,80.10 ⁵	3,27.10 ⁵	3,77.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	179	229	270	305	335
BAA3LE-2	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	113	139	155	166	173
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,52.10 ⁵	1,90.10 ⁵	2,34.10 ⁵	2,83.10 ⁵	3,33.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	179	231	273	309	340

		600 K	900 K	1200 K	1500 K	1800 K
BAA3LE-2S	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	110	135	150	161	169
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	2,00.10 ⁵	2,38.10 ⁵	2,80.10 ⁵	3,27.10 ⁵	3,77.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	179	229	270	305	335
DBAHA3L	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	125	155	176	190	200
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,10.10 ⁵	1,53.10 ⁵	2,02.10 ⁵	2,57.10 ⁵	3,16.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	189	246	294	335	370
DBAHA3L-1	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	122	151	171	186	196
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,58.10 ⁵	2,00.10 ⁵	2,48.10 ⁵	3,02.10 ⁵	3,59.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	189	244	291	331	366
DBAHA3L-12	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	122	151	171	186	196
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,58.10 ⁵	2,00.10 ⁵	2,48.10 ⁵	3,02.10 ⁵	3,59.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	189	244	291	331	366
DBAHA3L-4	C_p° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	122	151	171	186	196
	ΔH° (cal.mol ⁻¹)	1,58.10 ⁵	2,00.10 ⁵	2,48.10 ⁵	3,02.10 ⁵	3,59.10 ⁵
	S° (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	189	244	291	331	366

Tableau B-3 : Mécanisme cinétique

Les constantes cinétiques sont de la forme : $k = A.T^n \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right)$

Réactions	A (cm, mol, s)	n	E _a (cal.mol ⁻¹)
1. CHE+AR=B4CH+AR	4.00E+10	0.5	0.0
2. CHE+H2=B4CH+H2	1.47E+14	0.0	1360.0
3. CHE+CH4=B4CH+CH4	1.73E+13	0.0	167.0
4. CHE=>B4CH	1.86E+06	0.0	0.0
5. R1H+R1H+M=H2+M	1.87E+18	-1.0	0.0
CH4 Enhanced by	3.000E+00		
H2 Enhanced by	0.000E+00		
C2H6 Enhanced by	3.000E+00		
AR Enhanced by	3.500E-01		
N2 Enhanced by	4.000E-01		
HE Enhanced by	3.500E-01		
6. B4CH+R1H=B3C+H2	7.80E+13	0.0	0.0
7. B6CH2+M=B5CH2+M	1.51E+13	0.0	0.0
CH4 Enhanced by	4.800E-01		
C2H4Z Enhanced by	1.600E+00		
AR Enhanced by	2.400E-01		
8. B6CH2+R1H=B4CH+H2	3.00E+13	0.0	0.0
9. B5CH2+R1H=B4CH+H2	6.00E+12	0.0	-1800.0
10. B5CH2+B3C=R9C2H+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
11. B5CH2+B5CH2=>C2H2+R1H+R1H	1.20E+14	0.0	800.0
12. R4CH3+M=B5CH2+R1H+M	2.91E+16	0.0	90700.0
CH4 Enhanced by	3.000E+00		
C2H6 Enhanced by	3.000E+00		
AR Enhanced by	3.500E-01		
N2 Enhanced by	4.000E-01		
HE Enhanced by	3.500E-01		
13. R4CH3+R1H=B6CH2+H2	6.00E+13	0.0	15000.0
14. R4CH3+B4CH=R10C2H3V+R1H	3.00E+13	0.0	0.0
15. R4CH3+B6CH2=C2H4Z+R1H	1.80E+13	0.0	0.0
16. R4CH3+B5CH2=C2H4Z+R1H	4.20E+13	0.0	0.0
17. R4CH3+B3C=C2H2+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
18. R4CH3+R4CH3(+M)=>C2H6(+M)	3.61E+13	0.0	0.0
CH4 Enhanced by	3.000E+00		
C2H6 Enhanced by	3.000E+00		
AR Enhanced by	3.500E-01		
N2 Enhanced by	4.000E-01		
HE Enhanced by	3.500E-01		
Low pressure limit:	0.36300E+42	-0.70000E+01	0.27600E+04
TROE centering:	0.62000E+00	0.73000E+02	0.11800E+04

19.	C2H6(+M)=>R4CH3+R4CH3(+M)	1.80E+21	-1.2	90900.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
	C2H6 Enhanced by 3.000E+00			
	AR Enhanced by 3.500E-01			
	N2 Enhanced by 4.000E-01			
	HE Enhanced by 3.500E-01			
	Low pressure limit: 0.18900E+50 -0.82400E+01 0.93700E+05			
	TROE centering: 0.62000E+00 0.73000E+02 0.11800E+04			
20.	R4CH3+R4CH3=R11C2H5+R1H	3.00E+13	0.0	13500.0
21.	R4CH3+R4CH3=C2H4Z+H2	2.10E+14	0.0	19300.0
22.	R1H+R4CH3(+M)=>CH4(+M)	1.67E+14	0.0	0.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
	C2H6 Enhanced by 3.000E+00			
	AR Enhanced by 3.500E-01			
	N2 Enhanced by 4.000E-01			
	HE Enhanced by 3.500E-01			
	Low pressure limit: 0.14080E+25 -0.18000E+01 0.00000E+00			
	TROE centering: 0.37000E+00 0.33150E+04 0.61000E+02			
23.	CH4(+M)=>R4CH3+R1H(+M)	2.40E+16	0.0	105000.0
	CH4 Enhanced by 0.000E+00			
	C2H6 Enhanced by 3.000E+00			
	AR Enhanced by 3.500E-01			
	N2 Enhanced by 4.000E-01			
	HE Enhanced by 3.500E-01			
	Low pressure limit: 0.12900E+19 0.00000E+00 0.90900E+05			
	TROE centering: 0.00000E+00 0.13500E+04 0.10000E+01 0.78300E+04			
24.	CH4(+CH4)=>R4CH3+R1H(+CH4)	2.40E+16	0.0	105000.0
	Low pressure limit: 0.84300E+18 0.00000E+00 0.90900E+05			
	TROE centering: 0.69000E+00 0.90000E+02 0.22100E+04			
25.	CH4+R1H=R4CH3+H2	1.30E+04	3.0	8000.0
26.	CH4+B4CH=C2H4Z+R1H	3.00E+13	0.0	-400.0
27.	CH4+B6CH2=R4CH3+R4CH3	4.20E+13	0.0	0.0
28.	R9C2H+B6CH2=C2H2+B4CH	1.80E+13	0.0	0.0
29.	R9C2H+B5CH2=C2H2+B4CH	1.80E+13	0.0	0.0
30.	R9C2H+CH4=C2H2+R4CH3	1.20E+12	0.0	0.0
31.	C2H2+M=R9C2H+R1H+M	1.14E+17	0.0	107000.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
	C2H6 Enhanced by 3.000E+00			
	AR Enhanced by 3.500E-01			
	N2 Enhanced by 4.000E-01			
	HE Enhanced by 3.500E-01			
32.	C2H2+R1H=R9C2H+H2	6.60E+13	0.0	27700.0
33.	R10C2H3V(+M)=C2H2+R1H(+M)	2.00E+14	0.0	39800.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
	AR Enhanced by 3.500E-01			
	N2 Enhanced by 4.000E-01			
	HE Enhanced by 3.500E-01			
	Low pressure limit: 0.11900E+43 -0.75000E+01 0.45550E+05			
	TROE centering: 0.35000E+00 0.10000E+01 0.10000E+09			
34.	R10C2H3V+R1H=C2H2+H2	1.20E+13	0.0	0.0
35.	R10C2H3V+B6CH2=C2H2+R4CH3	1.80E+13	0.0	0.0
36.	R10C2H3V+B5CH2=C2H2+R4CH3	1.80E+13	0.0	0.0

37.	R10C2H3V+R4CH3=CH4+C2H2	3.90E+11	0.0	0.0
38.	R10C2H3V+R9C2H=2C2H2	9.60E+11	0.0	0.0
39.	R10C2H3V+R10C2H3V=C2H4Z+C2H2	9.60E+11	0.0	0.0
40.	C2H4Z+M=C2H2+H2+M	9.97E+16	0.0	71600.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
	C2H6 Enhanced by 3.000E+00			
	AR Enhanced by 3.500E-01			
	N2 Enhanced by 4.000E-01			
	HE Enhanced by 3.500E-01			
41.	C2H4Z+M=R10C2H3V+R1H+M	7.40E+17	0.0	96700.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
	C2H6 Enhanced by 3.000E+00			
	AR Enhanced by 3.500E-01			
	N2 Enhanced by 4.000E-01			
	HE Enhanced by 3.500E-01			
42.	C2H4Z+R1H=R10C2H3V+H2	1.33E+06	2.5	12240.0
43.	C2H4Z+R4CH3=CH4+R10C2H3V	2.27E+05	2.0	9200.0
44.	R11C2H5(+M)=C2H4Z+R1H(+M)	8.20E+13	0.0	40000.0
	CH4 Enhanced by 3.000E+00			
	C2H6 Enhanced by 3.000E+00			
	AR Enhanced by 3.500E-01			
	N2 Enhanced by 4.000E-01			
	HE Enhanced by 3.500E-01			
	Low pressure limit: 0.34000E+18 0.00000E+00 0.33400E+05			
	TROE centering: 0.75000E+00 0.97000E+02 0.13790E+04			
45.	R11C2H5+R1H=C2H4Z+H2	1.80E+12	0.0	0.0
46.	R11C2H5+R1H=C2H6	3.60E+13	0.0	0.0
47.	R11C2H5+B6CH2=C2H4Z+R4CH3	9.00E+12	0.0	0.0
48.	R11C2H5+B5CH2=C2H4Z+R4CH3	1.80E+13	0.0	0.0
49.	R11C2H5+R4CH3=C2H4Z+CH4	1.10E+12	0.0	0.0
50.	R11C2H5+R9C2H=C2H2+C2H4Z	1.80E+12	0.0	0.0
51.	R11C2H5+R10C2H3V=2C2H4Z	4.80E+11	0.0	0.0
52.	R11C2H5+R10C2H3V=C2H2+C2H6	4.80E+11	0.0	0.0
53.	R11C2H5+R11C2H5=C2H4Z+C2H6	1.40E+12	0.0	0.0
54.	C2H6+M=C2H4Z+H2+M	2.30E+17	0.0	67400.0
55.	C2H6+R1H=R11C2H5+H2	1.40E+09	1.5	7400.0
56.	C2H6+B6CH2=R4CH3+R11C2H5	1.10E+14	0.0	0.0
57.	C2H6+R4CH3=R11C2H5+CH4	1.50E-07	6.0	5800.0
58.	C2H6+R9C2H=C2H2+R11C2H5	3.60E+12	0.0	0.0
59.	C2H6+R10C2H3V=R11C2H5+C2H4Z	6.00E+02	3.3	10500.0
60.	C2H2+B6CH2=aC3H4	1.70E+14	0.0	0.0
61.	C2H2+B5CH2=aC3H4	3.50E+12	0.0	0.0
62.	C2H2+R4CH3=>aC3H4+R1H	6.70E+19	-2.1	31600.0
63.	C2H2+C2H2=C4H4	5.50E+12	0.0	37000.0
64.	R10C2H3V+R4CH3=C3H6Y	2.50E+13	0.0	0.0
65.	R10C2H3V+R9C2H=>C4H4	1.80E+13	0.0	0.0
66.	R11C2H5+R10C2H3V=C4H8Y	1.50E+13	0.0	0.0
67.	R11C2H5+R11C2H5=C4H10	1.10E+13	0.0	0.0
68.	B4CH+C2H2=C3H2+R1H	2.10E+14	0.0	-500.0

69.	B6CH2+C2H2=C3H3+R1H		1.80E+14	0.0	0.0
70.	C3H3+R1H=C3H2+H2		2.00E+13	0.0	0.0
71.	C3H2+R1H=C3H3		1.00E+14	0.0	0.0
72.	C3H3+C3H3=C6H6#		1.00E+12	0.0	0.0
73.	C3H3+C3H3=C6H5#+R1H		3.00E+12	0.0	0.0
74.	pC3H4+M=C3H3+R1H+M		4.70E+18	0.0	80000.0
75.	C2H2+B5CH2=pC3H4		3.50E+12	0.0	0.0
76.	pC3H4=R9C2H+R4CH3		4.20E+15	0.0	125000.0
77.	pC3H4+R1H=C2H2+R4CH3		1.30E+05	2.5	1000.0
78.	pC3H4+R1H(+M)=tC3H5(+M)		8.50E+12	0.0	1700.0
	Low pressure limit:	0.56000E+26	-0.72700E+01	0.65800E+04	
79.	pC3H4+R1H(+M)=sC3H5(+M)		5.80E+12	0.0	3100.0
	Low pressure limit:	0.38000E+26	-0.72700E+01	0.79800E+04	
80.	pC3H4+R4CH3=C3H3+CH4		2.20E+00	3.5	5700.0
81.	pC3H4+R1H=C3H3+H2		1.70E+05	2.5	2500.0
82.	pC3H4+R9C2H=C3H3+C2H2		3.60E+12	0.0	0.0
83.	pC3H4+R10C2H3V=C3H3+C2H4Z		2.20E+00	3.5	4700.0
84.	pC3H4+R11C2H5=C3H3+C2H6		2.20E+00	3.5	6600.0
85.	aC3H4(+M)=pC3H4(+M)		1.07E+14	0.0	64400.0
	Low pressure limit:	0.34800E+18	0.00000E+00	0.48500E+05	
86.	aC3H4+M=C3H3+R1H+M		2.00E+18	0.0	80000.0
87.	aC3H4+R1H(+M)=C3H5Y(+M)		4.00E+12	0.0	2700.0
	Low pressure limit:	0.56000E+34	-0.50000E+01	0.44400E+04	
88.	aC3H4+R1H(+M)=tC3H5(+M)		8.50E+12	0.0	2000.0
	Low pressure limit:	0.11000E+35	-0.50000E+01	0.44400E+04	
89.	C2H4Z+B4CH=aC3H4+R1H		1.30E+14	0.0	-300.0
90.	R10C2H3V+B5CH2=aC3H4+R1H		3.00E+13	0.0	0.0
91.	iC4H3+B5CH2=aC3H4+R9C2H		2.00E+13	0.0	0.0
92.	aC3H4+R1H=C3H3+H2		1.30E+06	2.5	9200.0
93.	aC3H4+R4CH3=C3H3+CH4		2.00E+12	0.0	7700.0
94.	aC3H4+R9C2H=C3H3+C2H2		1.00E+13	0.0	0.0
95.	aC3H4+C3H5Y=C3H3+C3H6Y		2.00E+12	0.0	7700.0
96.	aC3H4+R11C2H5=C2H6+C3H3		5.00E+14	0.0	19800.0
97.	aC3H4+R10C2H3V=C2H4Z+C3H3		5.00E+14	0.0	19800.0
98.	aC3H4+R4CH3=iC4H7		4.00E+10	0.0	5000.0
99.	cC3H4=aC3H4		1.50E+14	0.0	50500.0
100.	cC3H4=pC3H4		7.10E+13	0.0	47800.0
101.	cC3H4+R1H=cC3H3+H2		5.40E+04	2.5	-1900.0
102.	cC3H3+R4CH3=cC4H6		1.00E+13	0.0	0.0
103.	cC3H3+R1H=cC3H4		1.00E+14	0.0	0.0
104.	C3H5Y+R1H=aC3H4+H2		1.80E+13	0.0	0.0
105.	C3H5Y+R1H=C3H6Y		1.00E+14	0.0	0.0
106.	C3H5Y+R4CH3=aC3H4+CH4		3.00E+12	-0.3	-100.0
107.	C3H5Y+R4CH3=C4H8Y		1.00E+14	-0.3	-100.0
108.	C3H5Y+R10C2H3V=aC3H4+C2H4Z		2.40E+12	0.0	0.0
109.	C3H5Y+R11C2H5=aC3H4+C2H6		2.00E+13	0.0	-100.0

110.	C3H5Y+C3H5Y=aC3H4+C3H6Y			8.40E+10	0.0	-300.0
111.	sC3H5=C3H5Y			5.00E+13	0.0	37000.0
112.	R4CH3+C2H2=sC3H5			6.00E+11	0.0	7700.0
113.	tC3H5+R1H=aC3H4+H2			3.30E+12	0.0	0.0
114.	tC3H5+R4CH3=aC3H4+CH4			1.00E+11	0.0	0.0
115.	tC3H5+R10C2H3V=aC3H4+C2H4Z			1.00E+12	0.0	0.0
116.	tC3H5+R11C2H5=aC3H4+C2H6			1.00E+12	0.0	0.0
117.	tC3H5=C3H5Y			2.00E+13	0.0	47000.0
118.	C2H4Z+B6CH2=C3H6Y			9.60E+13	0.0	0.0
119.	C2H4Z+B5CH2=C3H6Y			3.20E+12	0.0	5100.0
120.	C2H4Z+R4CH3=C3H6Y+R1H			6.60E+11	0.0	15900.0
121.	R11C2H5+B6CH2=C3H6Y+R1H			9.00E+12	0.0	0.0
122.	C2H6+B4CH=C3H6Y+R1H			1.10E+14	0.0	-300.0
123.	C3H6Y+R1H=sC3H5+H2			7.83E+05	2.5	12280.0
124.	C3H6Y+R1H=tC3H5+H2			3.90E+05	2.5	5820.0
125.	C3H6Y+R1H=C3H5Y+H2			1.70E+05	2.5	2500.0
126.	C3H6Y+R4CH3=C3H5Y+CH4			2.20E+00	3.5	5700.0
127.	C3H6Y+R4CH3=sC3H5+CH4			8.40E-01	3.5	11700.0
128.	C3H6Y+R4CH3=tC3H5+CH4			1.30E+00	3.5	12900.0
129.	C3H6Y+R11C2H5=C3H5Y+C2H6			2.20E+00	3.5	6600.0
130.	C3H6Y+R9C2H=pC3H4+R10C2H3V			1.20E+13	0.0	0.0
131.	cC3H6=C3H6Y			4.60E+14	0.0	62600.0
132.	cC3H6+R1H=C3H5Y+H2			1.60E+14	0.0	11700.0
133.	cC3H6+R4CH3=C3H5Y+CH4			2.00E+11	0.0	9600.0
134.	R19C3H7=R4CH3+C2H4Z			6.40E+12	0.0	31000.0
135.	R19C3H7=R1H+C3H6Y			3.00E+13	0.0	38000.0
136.	iC3H7=R1H+C3H6Y			6.00E+13	0.0	39000.0
137.	R19C3H7=iC3H7			1.96E+10	1.0	38600.0
138.	R11C2H5+R4CH3=C3H8			3.40E+13	0.0	0.0
139.	C3H8+R1H=H2+iC3H7			9.00E+06	2.0	5000.0
140.	C3H8+R1H=H2+R19C3H7			5.70E+07	2.0	7700.0
141.	C3H8+R4CH3=CH4+iC3H7			2.00E+11	0.0	9600.0
142.	C3H8+R4CH3=CH4+R19C3H7			6.00E-01	4.0	8200.0
143.	C3H8+R11C2H5=C2H6+iC3H7			2.00E+11	0.0	11000.0
144.	C3H8+R11C2H5=C2H6+R19C3H7			6.00E+11	0.0	13500.0
145.	C3H8+iC3H7=C3H8+R19C3H7			8.40E-03	4.2	8700.0
146.	R1H+iC3H7=C3H8			8.30E+12	0.0	0.0
147.	R9C2H+R9C2H=C4H2			1.80E+13	0.0	0.0
148.	2C2H2=C4H2+H2			1.50E+13	0.0	42700.0
149.	C2H2+R9C2H=C4H2+R1H			9.00E+13	0.0	0.0
150.	C4H2+R9C2H=>C6H2+R1H			4.00E+13	0.0	0.0
151.	C6H2+R1H=>C4H2+R9C2H			9.30E+14	0.0	15100.0
152.	nC4H3(+M)=C4H2+R1H(+M)			1.00E+14	0.0	36000.0
	Low pressure limit:	0.10000E+15	0.00000E+00	0.30000E+05		
	TROE centering:	0.10000E+01	0.10000E+01	0.10000E+09		
153.	C3H3+B4CH=nC4H3+R1H			7.00E+13	0.0	0.0

154.	R9C2H+R10C2H3V=nC4H3+R1H			1.80E+13	0.0	0.0
155.	nC4H3+R1H=iC4H3+R1H			2.40E+11	0.8	2410.0
156.	nC4H3+R1H=C4H2+H2			6.00E+12	0.0	0.0
157.	2C2H2=nC4H3+R1H			1.00E+12	0.0	64100.0
158.	nC4H3+C2H2=C6H4#+R1H			1.64E+09	0.7	12200.0
159.	nC4H3+C2H2=IC6H4+R1H			2.96E+01	3.3	9600.0
160.	nC4H3+C2H2=IC6H5			1.73E+11	-0.4	4000.0
161.	nC4H3+C2H2=C6H5#			3.33E+24	-3.9	9200.0
162.	iC4H3=nC4H3			1.50E+13	0.0	67800.0
163.	iC4H3(+M)=C4H2+R1H(+M)			1.00E+14	0.0	55000.0
	Low pressure limit:	0.20000E+16	0.00000E+00	0.48000E+05		
	TROE centering:	0.10000E+01	0.10000E+01	0.10000E+09		
164.	C3H2+B5CH2=iC4H3+R1H			1.20E+14	0.0	800.0
165.	iC4H3+R1H=2C2H2			2.40E+19	-1.6	2800.0
166.	C3H3+B4CH=iC4H3+R1H			7.00E+13	0.0	0.0
167.	iC4H3+R1H=C4H2+H2			1.20E+13	0.0	0.0
168.	iC4H3+R10C2H3V=2C3H3			4.00E+12	0.0	0.0
169.	iC4H3+R10C2H3V=>IC6H5+R1H			6.00E+12	0.0	0.0
170.	C3H3+B5CH2=C4H4+R1H			4.00E+13	0.0	0.0
171.	R10C2H3V+C2H2=C4H4+R1H			1.32E+12	0.2	8312.0
172.	C2H4Z+R9C2H=C4H4+R1H			1.20E+13	0.0	0.0
173.	C4H4+R1H=nC4H3+H2			6.65E+05	2.5	12231.0
174.	C4H4+R1H=iC4H3+H2			3.33E+05	2.5	9240.0
175.	R9C2H+C4H4=>C2H2+iC4H3			4.00E+13	0.0	0.0
176.	C2H2+iC4H3=>R9C2H+C4H4			3.00E+13	0.0	27900.0
177.	R10C2H3V+C4H4=>C2H4Z+nC4H3			5.00E+11	0.0	16300.0
178.	nC4H3+C2H4Z=>R10C2H3V+C4H4			3.50E+11	0.0	13400.0
179.	R10C2H3V+C4H4=>C2H4Z+iC4H3			5.00E+11	0.0	16300.0
180.	iC4H3+C2H4Z=>R10C2H3V+C4H4			1.30E+11	0.0	24100.0
181.	C4H4+C2H2=C6H5#+R1H			1.00E+09	0.0	30020.0
182.	C4H4+R10C2H3V=C6H6#+R1H			1.90E+12	0.0	2500.0
183.	aC3H4+aC3H4=C2H4Z+C4H4			1.00E+15	0.0	48000.0
184.	tC4H4+R1H=iC4H3+H2			3.00E+07	2.0	6000.0
185.	nC4H5(+M)=R1H+C4H4(+M)			1.00E+14	0.0	37000.0
	Low pressure limit:	0.10000E+15	0.00000E+00	0.30000E+05		
186.	nC4H5+R1H=C4H4+H2			1.50E+13	0.0	0.0
187.	nC4H5+R1H=iC4H5+R1H			1.00E+14	0.0	0.0
188.	nC4H5+R4CH3=C5H8			1.00E+13	0.0	0.0
189.	nC4H5=C2H2+R10C2H3V			1.00E+14	0.0	43900.0
190.	nC4H5+C2H2=C6H6#+R1H			1.90E+07	1.5	4200.0
191.	nC4H5+C2H2=IC6H7			8.74E+12	-1.3	3600.0
192.	nC4H5+C2H2=C6H7#			1.96E+19	-3.4	5200.0
193.	R10C2H3V+nC4H5=IC6H7+R1H			8.28E-28	11.9	5000.0
194.	R10C2H3V+nC4H5=IC6H8			2.90E+15	-0.8	1000.0
195.	R10C2H3V+nC4H5=C6H8#			5.50E+15	-1.7	1500.0
196.	R10C2H3V+nC4H5=C6H6#+H2			2.80E-07	5.6	-1900.0

197.	iC4H5=nC4H5	1.50E+13	0.0	67800.0
198.	iC4H5(+M)=R1H+C4H4(+M)	1.00E+14	0.0	50000.0
	Low pressure limit: 0.20000E+16 0.00000E+00 0.42000E+05			
199.	iC4H5+R1H=C4H4+H2	3.00E+13	0.0	0.0
200.	iC4H5+R4CH3=iC5H8	1.00E+13	0.0	0.0
201.	2R10C2H3V=iC4H5+R1H	1.50E+30	-5.0	13000.0
202.	C4H5-1s=R1H+C4H4	6.00E+13	0.0	50400.0
203.	C4H5-1s+R1H=C4H4+H2	2.00E+13	0.0	0.0
204.	C4H5-1s+C4H5-1s=C8H10#	1.00E+12	0.0	0.0
205.	C4H5-1p=R9C2H+C2H4Z	2.00E+14	0.0	57000.0
206.	C4H5-1p=C4H5-1s	5.00E+12	0.0	37400.0
207.	C4H5-2=R1H+tC4H4	6.00E+13	0.0	54300.0
208.	C4H5-2=iC4H5	5.00E+12	0.0	50500.0
209.	C4H5-2+C4H5-2=C8H10#	1.00E+12	0.0	0.0
210.	R10C2H3V+R10C2H3V=C4H6Z2	9.80E+14	-0.5	0.0
211.	C4H6Z2=C4H4+H2	2.50E+15	0.0	94700.0
212.	C4H6Z2=iC4H5+R1H	1.40E+15	0.0	98000.0
213.	C2H4Z+R10C2H3V=C4H6Z2+R1H	7.40E+14	-0.7	8420.0
214.	C4H6Z2+R1H=nC4H5+H2	1.30E+06	2.5	12200.0
215.	C4H6Z2+R1H=iC4H5+H2	6.60E+05	2.5	9200.0
216.	C4H6Z2+R1H=C4H7-1	2.60E+13	0.0	3200.0
217.	C4H6Z2+R1H=C4H7Y	2.60E+13	0.0	1560.0
218.	C4H6Z2+R4CH3=nC4H5+CH4	7.00E+13	0.0	18500.0
219.	C4H6Z2+R4CH3=iC4H5+CH4	7.00E+13	0.0	15500.0
220.	C4H6Z2+R4CH3=C5H9Y	6.30E+10	0.0	7490.0
221.	C4H6Z2+R4CH3=iC5H9	1.80E+11	0.0	8000.0
222.	C4H6Z2+R10C2H3V=nC4H5+C2H4Z	5.00E+14	0.0	22800.0
223.	C4H6Z2+R10C2H3V=iC4H5+C2H4Z	5.00E+14	0.0	19800.0
224.	R10C2H3V+C4H6Z2=C6H8#+R1H	2.28E+12	-0.2	9900.0
225.	R10C2H3V+C4H6Z2=IC6H8+R1H	1.00E+10	1.1	14000.0
226.	C4H6Z2+C2H2=C6H8#	2.30E+12	0.0	35000.0
227.	R10C2H3V+C4H6Z2=C6H9Z#	1.64E+29	-6.1	9600.0
228.	C4H6Z2+C2H4Z=C6H10#	2.30E+10	0.0	27000.0
229.	C4H6Z2+C3H3=nC4H5+aC3H4	1.00E+13	0.0	22500.0
230.	C4H6Z2+C3H3=iC4H5+aC3H4	1.00E+13	0.0	22500.0
231.	C4H6-12=C4H6Z2	2.50E+13	0.0	63000.0
232.	C4H6-12=iC4H5+R1H	4.20E+15	0.0	92600.0
233.	C4H6-12+R1H=R10C2H3V+C2H4Z	4.00E+11	0.0	0.0
234.	C4H6-12=C3H3+R4CH3	7.30E+14	0.0	75400.0
235.	C4H6-12+R1H=C4H7-2	1.30E+13	0.0	1600.0
236.	C4H6-12+R1H=C4H7Y	1.20E+11	0.7	3000.0
237.	C4H6-12+R1H=C4H7T	1.30E+13	0.0	3200.0
238.	C4H6-12+R1H=iC4H5+H2	1.70E+05	2.5	2500.0
239.	C4H6-12+R4CH3=iC4H5+CH4	2.20E+00	3.5	5700.0
240.	C4H6-12+R11C2H5=iC4H5+C2H6	2.20E+00	3.5	6600.0
241.	B6CH2+pC3H4=cC4H6	1.80E+14	0.0	0.0

242.	cC4H6=C4H6Z2	3.00E+13	0.0	42300.0
243.	cC4H6=C4H6-12	3.00E+13	0.0	43800.0
244.	C4H6-1=C4H6-12	2.50E+13	0.0	65000.0
245.	C4H6-1=C4H5-1s+R1H	7.70E+14	0.0	87900.0
246.	C4H6-1=C4H5-1p+R1H	9.10E+14	0.0	99600.0
247.	C4H6-1=>C3H3+R4CH3	3.00E+15	0.0	75800.0
248.	C4H6-1+R1H=R4CH3+aC3H4	3.20E+12	0.0	1700.0
249.	C4H6-1+R1H=R11C2H5+C2H2	3.20E+12	0.0	1700.0
250.	C4H6-1+R1H=H2+C4H5-1s	5.40E+04	2.5	-1900.0
251.	C4H6-1+R4CH3=CH4+C4H5-1s	1.50E+12	0.0	7100.0
252.	C4H6-1+R1H=H2+C4H5-1p	2.90E+07	2.0	7700.0
253.	C4H6-1+R4CH3=CH4+C4H5-1p	3.70E+00	4.0	8200.0
254.	C4H6-2=C4H6Z2	3.00E+13	0.0	65000.0
255.	C4H6-2=C4H6-12	3.00E+13	0.0	67000.0
256.	C4H6-2=C4H5-2+R1H	2.00E+14	0.0	87300.0
257.	C4H6-2+R1H=R4CH3+pC3H4	6.50E+12	0.0	1700.0
258.	C4H6-2+R1H=C4H5-2+H2	3.40E+05	2.5	2500.0
259.	C4H6-2+R4CH3=C4H5-2+CH4	4.40E+00	3.5	5700.0
260.	C4H7-1=C4H7Y	3.34E+09	1.0	39100.0
261.	C4H7-1=C4H7V	3.30E+09	1.0	20700.0
262.	C4H7-1=C2H4Z+R10C2H3V	2.00E+13	0.0	35500.0
263.	C4H7-1+R4CH3=C5H10	2.00E+13	0.0	0.0
264.	C4H7-1+R1H=C4H8Y	1.00E+14	0.0	0.0
265.	C4H7Y+R1H=C4H8Y	2.00E+13	0.0	0.0
266.	C4H7Y+R1H=H2+C4H6Z2	9.00E+12	0.0	0.0
267.	C4H7Y+R1H=H2+C4H6-12	9.00E+12	0.0	0.0
268.	C4H7Y+R4CH3=iC5H10	5.00E+12	0.0	0.0
269.	C4H7V=C4H7Y	1.90E+10	1.0	36300.0
270.	C4H7V=R11C2H5+C2H2	2.00E+13	0.0	33000.0
271.	C4H7-2=C4H7Y	2.90E+10	1.0	37800.0
272.	C4H7-2=R4CH3+pC3H4	2.00E+13	0.0	31500.0
273.	C4H7T=C4H7-1	3.34E+09	1.0	40600.0
274.	C4H7T=C4H7Y	2.00E+13	0.0	47000.0
275.	C4H7T=R4CH3+aC3H4	2.00E+13	0.0	32500.0
276.	C4H8Y+R1H=C4H7Y+H2	5.40E+04	2.5	-1900.0
277.	C4H8Y+R4CH3=C4H7Y+CH4	1.00E+11	0.0	7300.0
278.	iC4H8+R1H=>iC4H7+H2	3.50E+05	2.5	2510.0
279.	iC4H7+R1H=iC4H8	1.00E+14	0.0	0.0
280.	C5H7Y+R1H=C5H8	1.00E+14	0.0	0.0
281.	iC5H7Y+R1H=iC5H8	1.00E+14	0.0	0.0
282.	iC5H7Y=aC3H4+R10C2H3V	2.00E+13	0.0	54512.0
283.	C5H8+R1H=C5H7Y+H2	1.70E+05	2.5	2500.0
284.	C5H8+R4CH3=C5H7Y+CH4	2.20E+00	3.5	5670.0
285.	iC5H8+R1H=iC5H7Y+H2	1.70E+05	2.5	2500.0
286.	iC5H8+R4CH3=iC5H7Y+CH4	2.20E+00	3.5	5670.0
287.	C5H9Y=R1H+C5H8	3.00E+13	0.0	50500.0

288.	C5H9Y+R1H=H2+C5H8	1.80E+13	0.0	0.0
289.	C5H9Y+R1H=C5H10	2.00E+13	0.0	0.0
290.	iC5H9=iC5H9Y	1.70E+09	1.0	38100.0
291.	iC5H9=C3H6Y+R10C2H3V	2.00E+13	0.0	35500.0
292.	iC5H9=iC5H8+R1H	1.60E+13	0.0	34300.0
293.	iC5H9Y=iC5H8+R1H	1.00E+13	0.0	51500.0
294.	iC5H9Y+R1H=H2+iC5H8	1.80E+13	0.0	0.0
295.	iC5H9Y+R1H=iC5H10	2.00E+13	0.0	0.0
296.	iC5H9Y+C3H5Y=iC5H8+C3H6Y	8.40E+10	0.0	-300.0
297.	iC5H9Y+iC5H9Y=iC5H8+iC5H10	8.40E+10	0.0	-300.0
298.	C5H10+R1H=C5H9Y+H2	5.40E+04	2.5	-1900.0
299.	C5H10+R4CH3=C5H9Y+CH4	1.00E+11	0.0	7300.0
300.	iC5H10+R1H=iC5H9Y+H2	2.50E+04	2.5	-2800.0
301.	iC5H10+R4CH3=iC5H9Y+CH4	5.00E+10	0.0	5600.0
302.	C6H4#+R1H=C6H5#	3.00E+17	0.0	36300.0
303.	C6H8#+R1H=H2+C6H7#	1.10E+05	2.5	-1900.0
304.	C6H8#=C6H6#+H2	1.28E+28	-4.9	49300.0
305.	C6H10#=C6H9Z#+R1H	5.00E+15	0.0	81400.0
306.	C6H9Z#=>C2H4Z+nC4H5	1.30E+13	0.0	35900.0
307.	C6H9Z#=R1H+C6H8#	3.00E+13	0.0	50500.0
308.	C5H8#=C5H6#+H2	2.20E+13	0.0	60000.0
309.	C5H8-12=C5H8#	1.80E+11	0.0	51826.0
310.	C5H8-12=C5H8	2.20E+14	0.0	67366.0
311.	C5H8-12=C2H4Z+pC3H4	6.60E+12	0.0	58106.0
312.	C5H7#+R1H=C5H8#	1.00E+14	0.0	0.0
313.	C5H7#Y+R1H=C5H8#	1.00E+14	0.0	0.0
314.	C5H7#V+R1H=C5H8#	1.00E+14	0.0	0.0
315.	R1H+C5H8#=C5H9#	1.00E+14	0.0	3260.0
316.	C5H8#+R1H=C5H7#+H2	9.00E+06	2.0	5000.0
317.	C5H8#+R1H=C5H7#Y+H2	1.08E+05	2.5	-1900.0
318.	C5H8#+R1H=C5H7#V+H2	8.20E+05	2.5	9790.0
319.	C5H8#+R4CH3=C5H7#+CH4	2.00E+11	0.0	9600.0
320.	C5H8#+R4CH3=C5H7#Y+CH4	2.00E+11	0.0	7300.0
321.	C5H8#+R4CH3=C5H7#V+CH4	1.96E+00	3.5	11700.0
322.	C5H8#+R11C2H5=C5H7#+C2H6	2.00E+11	0.0	11000.0
323.	C5H8#+R11C2H5=C5H7#Y+C2H6	8.80E+00	3.5	4140.0
324.	C5H7#=C5H7#Y	2.30E+11	1.0	44100.0
325.	C5H7#V=C5H7#Y	6.67E+12	0.0	49500.0
326.	C5H7#=C5H7-1s	2.00E+13	0.0	35500.0
327.	C5H7-1s=C2H2+C3H5Y	2.00E+13	0.0	33000.0
328.	C5H7#Y=C5H7Y	1.30E+13	0.0	35900.0
329.	C5H7-1s=C5H7Y	3.40E+13	0.0	34500.0
330.	C5H7-2t=C5H7Y	1.30E+13	0.0	44500.0
331.	C5H7-3t=C5H7Y	5.00E+13	0.0	37000.0
332.	C5H7-4t=C5H7Y	2.00E+13	0.0	47000.0
333.	C5H7-2t=R10C2H3V+aC3H4	2.00E+13	0.0	35500.0

334.	C5H7-3t=R4CH3+C4H4	2.00E+13	0.0	31500.0
335.	C5H7-4t=R10C2H3V+pC3H4	2.00E+13	0.0	38074.0
336.	C5H7#V=C5H7-5p	2.00E+13	0.0	33000.0
337.	C5H7#V=C5H7-12-5p	2.00E+13	0.0	31000.0
338.	C5H7-5p=C2H4Z+C3H3	2.00E+13	0.0	22500.0
339.	C5H7-12-5p=C2H4Z+C3H3	2.00E+13	0.0	35500.0
340.	C5H7#=C5H6#+R1H	6.40E+13	0.0	34800.0
341.	C5H7#Y=C5H6#+R1H	3.00E+13	0.0	50500.0
342.	C5H9#=C5H9	2.00E+14	0.0	35600.0
343.	C5H9=C3H5Y+C2H4Z	3.30E+13	0.0	22500.0
344.	C5H9=R1H+C5H8	3.00E+13	0.0	38000.0
345.	C5H9=C5H9Y	3.30E+09	1.0	32350.0
346.	C5H7#Y+R1H=C5H6#+H2	1.80E+13	0.0	0.0
347.	C5H7#Y+R4CH3=MCP	5.00E+12	0.0	0.0
348.	MCP+R1H=RMCP1+H2	9.00E+06	2.0	5000.0
349.	MCP+R1H=RMCPY1+H2	5.00E+04	2.5	-1900.0
350.	MCP+R1H=RMCP2+H2	2.90E+07	2.0	7700.0
351.	MCP+R1H=RMCPY2+H2	2.50E+04	2.5	-2790.0
352.	RMCP1=>C2H2+C4H7Y	2.00E+13	0.0	40300.0
353.	RMCP1=R4CH3+C5H6#	2.00E+13	0.0	31000.0
354.	RMCP2=>C2H4Z+nC4H5	2.00E+13	0.0	28700.0
355.	RMCPY1+R1H=MCP	1.00E+14	0.0	0.0
356.	RMCPY2+R1H=MCP	1.00E+14	0.0	0.0
357.	C5H5#+R4CH3=MCPD	5.00E+12	0.0	0.0
358.	MCPD+R1H=C5H6#+R4CH3	1.00E+13	0.0	1300.0
359.	MCPD+R1H=RMCP1	2.60E+13	0.0	3200.0
360.	MCPD+R1H=RMCPY1	2.60E+13	0.0	3200.0
361.	MCPD+R1H=RMCPD+H2	2.90E+07	2.0	7700.0
362.	MCPD+R1H=RMCPDY+H2	2.50E+04	2.5	-2700.0
363.	RMCPDY=RMCPD	3.00E+12	0.0	50400.0
364.	RMCPD=C6H7#	1.40E+13	0.0	17400.0
365.	C6H6#+R1H=RMCPDY	2.39E+27	-3.9	29200.0
366.	RMCPDY+R1H=MCPD	1.00E+14	0.0	0.0
367.	MCPD+R4CH3=RMCPDY+CH4	9.00E-02	4.0	0.0
368.	MCPD+C5H5#=RMCPDY+C5H6#	1.58E+11	0.0	8000.0
369.	C6H5#+R1H(+M)=C6H6#(+M)	1.00E+14	0.0	0.0
	AR Enhanced by 3.500E-01			
	C6H6# Enhanced by 3.000E+00			
	Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 0.70000E+04			
	TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 0.58500E+03 0.61130E+04			
370.	C6H6#+R1H=C6H7#	3.20E+13	0.0	3200.0
371.	C6H6#+R9C2H=C6H5#C2H+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
372.	C6H6#+R10C2H3V=styrene+R1H	7.90E+11	0.0	6400.0
373.	C6H6#+R1H=C6H5#+H2	1.22E+08	2.0	15880.0
374.	C6H6#+R4CH3=C6H5#+CH4	2.07E+00	3.9	13300.0
375.	C6H6#+R11C2H5=C6H5#+C2H6	6.30E+11	0.0	15000.0
376.	C6H5#+C3H6Y=C6H6#+C3H5Y	7.94E+13	0.0	11940.0

377.	C6H6#+nC4H5=C6H5#+C4H6Z2	6.30E+11	0.0	15000.0
378.	C6H6#+iC4H5=C6H5#+C4H6Z2	6.30E+11	0.0	20000.0
379.	C6H5#+C2H4Z=C6H6#+R10C2H3V	9.45E-03	4.5	4471.0
380.	C6H7#=1C6H7	2.50E+14	0.7	41800.0
381.	C6H7#+R1H=C6H8#	1.00E+14	0.0	0.0
382.	C6H7#+R1H=C6H6#+H2	3.30E+12	0.0	0.0
383.	C6H7#+R4CH3=C6H6#+CH4	3.00E+12	-0.3	-100.0
384.	C6H7#+C6H7#=C6H6#+C6H8#	8.40E+10	0.0	-300.0
385.	C6H5#=1C6H5	5.00E+13	0.0	72500.0
386.	1C6H5=>2C2H2+R9C2H	2.00E+13	0.0	51000.0
387.	1C6H5=1C6H4+R1H	2.00E+12	0.0	41000.0
388.	C6H5#+C2H2=C6H5#C2H+R1H	4.00E+13	0.0	10100.0
389.	C6H5#+C6H6#=biphenyl+R1H	5.60E+12	-0.1	7500.0
390.	C6H5#+R10C2H3V=styrene	5.00E+12	0.0	0.0
391.	C6H5#+R11C2H5=etC6H5	5.00E+12	0.0	0.0
392.	C6H5#+C6H5#=biphenyl	3.80E+31	-5.8	7900.0
393.	C6H5#+C6H7#=C6H6#+C6H6#	1.00E+12	0.0	0.0
394.	C5H5#=1C5H5	1.00E+14	0.0	45500.0
395.	1C5H5=C3H3+C2H2	2.00E+13	0.0	50000.0
396.	C5H6#(+M)=C5H5#+R1H(+M)	5.09E+64	-0.8	84100.0
	Low pressure limit: 0.59000E-53 -0.19600E+02 0.10000E+06			
397.	C5H5#=C2H2+C3H3	2.79E+79	-18.3	131000.0
398.	C5H6#+R1H=C5H5#+H2	6.67E+07	1.9	4259.0
399.	C5H6#+R1H=C3H5Y+C2H2	6.60E+14	0.0	12344.0
400.	C5H6#+R4CH3=C5H5#+CH4	3.11E+11	0.0	5500.0
401.	C5H6#+C3H3=C5H5#+aC3H4	8.00E+11	0.0	15100.0
402.	C5H6#+C3H3=C5H5#+pC3H4	8.00E+11	0.0	15100.0
403.	C5H6#+iC4H3=C5H5#+C4H4	1.60E+12	0.0	15100.0
404.	C5H6#+C5H7#Y=C5H5#+C5H8#	1.60E+12	0.0	15100.0
405.	C5H6#+C3H5Y=C5H5#+C3H6Y	1.60E+12	0.0	15100.0
406.	C5H6#+nC4H5=C5H5#+C4H6Z2	1.60E+12	0.0	11100.0
407.	C5H6#+iC4H5=C5H5#+C4H6Z2	1.60E+12	0.0	15100.0
408.	toluene=benzyl+R1H	2.09E+15	0.0	87510.0
409.	toluene=C6H5#+R4CH3	2.66E+16	0.0	97880.0
410.	toluene+R1H=C6H6#+R4CH3	5.67E+08	1.4	5650.0
411.	toluene+R1H=benzyl+H2	2.92E+06	2.4	5810.0
412.	toluene+R4CH3=benzyl+CH4	3.91E+00	3.8	6980.0
413.	toluene+R10C2H3V=benzyl+C2H4Z	4.00E+12	0.0	8000.0
414.	toluene+C3H5Y=benzyl+C3H6Y	1.60E+12	0.0	15100.0
415.	toluene+C3H3=benzyl+pC3H4	1.60E+12	0.0	15100.0
416.	toluene+iC4H5=benzyl+C4H6Z2	1.60E+12	0.0	15100.0
417.	toluene+nC4H5=benzyl+C4H6Z2	1.60E+12	0.0	11100.0
418.	toluene+C5H5#=benzyl+C5H6#	1.60E+11	0.0	15100.0
419.	toluene+C6H5#=benzyl+C6H6#	7.90E+13	0.0	12000.0
420.	toluene+C6H4CH3=benzyl+toluene	7.90E+13	0.0	12000.0
421.	toluene+R1H=C6H4CH3+H2	1.22E+08	2.0	15880.0

422.	toluene+R4CH3=C6H4CH3+CH4	2.07E+00	3.9	13300.0
423.	benzyl=C5H5#+C2H2	6.00E+13	0.0	70000.0
424.	benzyl=>C3H3+C4H4	2.00E+14	0.0	83600.0
425.	2benzyl=bibenzyl	5.01E+12	0.0	454.0
426.	etC6H5=benzyl+R4CH3	6.10E+15	0.0	75120.0
427.	C6H4CH3+R1H=toluene	1.00E+14	0.0	0.0
428.	C6H4CH3+R4CH3=C8H10#	1.20E+06	2.0	-3700.0
429.	C6H4CH3+R1H=benzyl+R1H	1.00E+13	0.0	0.0
430.	etC6H5=R1H+C8H9#	4.30E+14	0.0	83600.0
431.	etC6H5+R1H=C6H6#+R11C2H5	5.80E+13	0.0	8100.0
432.	etC6H5+R1H=C8H9#+H2	8.00E+13	0.0	6400.0
433.	etC6H5+R4CH3=C8H9#+CH4	1.10E+12	0.0	9100.0
434.	etC6H5+C3H5Y=C8H9#+C3H6Y	1.10E+12	0.0	13100.0
435.	etC6H5+iC4H5=C8H9#+C4H6Z2	1.10E+12	0.0	13100.0
436.	etC6H5+nC4H5=C8H9#+C4H6Z2	1.10E+12	0.0	13100.0
437.	etC6H5+benzyl=C8H9#+toluene	1.10E+11	0.0	13100.0
438.	etC6H5+C5H5#=C8H9#+C5H6#	1.10E+11	0.0	13100.0
439.	etC6H5+R1H=C8H9#-1+H2	7.20E+08	1.5	6790.0
440.	etC6H5+R4CH3=C8H9#-1+CH4	2.43E+06	1.9	10300.0
441.	etC6H5+C6H5#=C6H6#+C8H9#	5.27E+13	0.0	9000.0
442.	etC6H5+C6H5#=C6H6#+C8H9#-1	5.85E+10	0.0	3830.0
443.	etC6H5+R4CH3=toluene+R11C2H5	1.20E+12	0.0	12400.0
444.	C8H9#-1=C2H4Z+C6H5#	2.00E+13	0.0	35500.0
445.	styrene+R1H=C8H9#	1.32E+13	0.0	1560.0
446.	styrene+R1H=C8H9#-1	1.32E+13	0.0	3260.0
447.	styrene+R1H=C6H5C2H2+H2	3.30E+05	2.5	9200.0
448.	styrene+R4CH3=C6H5C2H2+CH4	3.50E+13	0.0	15500.0
449.	C6H5C2H2+R1H=C6H5#C2H+H2	1.00E+13	0.0	0.0
450.	C6H5#C2H=>C6H5#+R9C2H	2.20E+16	0.0	98000.0
451.	bibenzyl=C14H13#+R1H	1.00E+16	0.0	83660.0
452.	bibenzyl+R1H=C14H13#+H2	5.40E+04	2.5	-1900.0
453.	bibenzyl+R4CH3=C14H13#+CH4	2.20E+12	0.0	9100.0
454.	bibenzyl+benzyl=C14H13#+toluene	2.20E+12	0.0	9100.0
455.	bibenzyl+C3H5Y=C14H13#+C3H6Y	2.20E+12	0.0	13100.0
456.	bibenzyl+R1H=C6H6#+C8H9#-1	5.67E+08	1.4	5650.0
457.	C14H13#=stilbene+R1H	7.94E+15	0.0	51864.0
458.	stilbene+R1H=>C6H6#+C2H2+C6H5#	5.67E+08	1.4	5650.0
459.	benzyl+C3H5Y=C6H5C4H7	5.00E+12	0.0	0.0
460.	C6H5C4H7+R1H=>benzyl+pC3H4+H2	2.92E+06	2.4	5810.0
	Declared duplicate reaction...			
461.	C6H5C4H7+R1H=>benzyl+pC3H4+H2	5.40E+04	2.5	-1900.0
	Declared duplicate reaction...			
462.	2C5H5#=naphtalene+2R1H	2.00E+13	0.0	4000.0
463.	C6H5#+iC4H3=naphtalene	3.18E+23	-3.2	4230.0
464.	C6H5#+C4H4=naphtalene+R1H	3.30E+33	-5.7	25500.0
465.	benzyl+C3H3=>naphtalene+R1H+R1H	6.00E+11	0.0	0.0

466.	C6H5C2H2+C2H2=naphtalene+R1H	1.60E+16	-1.3	6560.0
467.	C6H6#+C6H4#=naphtalene+C2H2	5.81E+03	2.5	-5919.0
468.	indanyl+C5H5#=>phenanthrene+2R1H	4.30E+13	0.0	9710.0
469.	indene+R1H=indanyl+H2	1.08E+05	2.5	-1900.0
470.	indene+R4CH3=indanyl+CH4	2.00E+11	0.0	7300.0
471.	benzyl+C2H2=>indene+R1H	6.91E+03	-1.9	-4250.0
472.	indene+R1H=>benzyl+C2H2	1.20E+03	0.1	27600.0
473.	indanyl=>C5H5#+C4H2	5.00E+13	0.0	74450.0
474.	indanyl+R1H=indene	1.00E+14	0.0	0.0
475.	C6H5#+C3H3=indene	6.46E+12	0.0	0.0
476.	C8H9#+R4CH3=cumene	1.00E+12	0.0	0.0
477.	C6H5#+iC3H7=cumene	1.00E+12	0.0	0.0
478.	cumene+R1H=H2+C9H11#-1	5.70E+07	2.0	7700.0
479.	cumene+R4CH3=CH4+C9H11#-1	6.00E-01	4.0	8200.0
480.	cumene+R1H=>H2+CH3styre+R1H	9.70E+05	2.4	5810.0
481.	cumene+R4CH3=>CH4+CH3styre+R1H	1.30E+00	3.8	6980.0
482.	C9H11#-1=styrene+R4CH3	2.00E+13	0.0	31000.0
483.	C9H11#-1=C3H6Y+C6H5#	2.00E+13	0.0	38500.0
484.	C9H11#-1=CH3styre+R1H	1.60E+13	0.0	34300.0
485.	C9H11#-1+R1H=cumene	1.00E+14	0.0	0.0
486.	CH3styrene+R1H=C2H3C6H4CH2+H2	1.70E+05	2.5	2500.0
487.	styryl+R4CH3=CH3styrene	4.00E+11	0.0	0.0
488.	CH3styre+R1H=>H2+aC3H4+C6H5#	2.85E+07	2.0	7700.0
489.	CH3styre+R4CH3=>CH4+aC3H4+C6H5#	3.00E-01	4.0	8200.0
490.	indane=>CH3styrene	1.26E+16	0.0	84900.0
491.	R1H+indanyl-Y=indane	1.00E+14	0.0	0.0
492.	R1H+indanyl-1=indane	1.00E+14	0.0	0.0
493.	indane+R1H=ph#C3H6-1	2.32E+14	0.0	8100.0
494.	indane+R4CH3=CH3C6H4C3H6	2.40E+12	0.0	15900.0
495.	indane+R1H=indanyl-Y+H2	1.08E+05	2.5	-1900.0
496.	indane+R1H=indanyl-1+H2	9.00E+06	2.0	5000.0
497.	indane+R4CH3=indanyl-Y+CH4	2.00E+11	0.0	7300.0
498.	indane+R4CH3=indanyl-1+CH4	2.00E+11	0.0	9600.0
499.	indane+C6H5#=indanyl-Y+C6H6#	8.00E+12	0.0	8000.0
500.	indane+benzyl=indanyl-Y+toluene	8.80E+12	0.0	13100.0
501.	indanyl-Y=C2H3C6H4CH2	1.36E+12	0.4	41330.0
502.	indanyl-Y=indene+R1H	1.21E+11	1.0	42200.0
503.	indanyl-Y+R4CH3=methylindane	1.00E+13	0.0	0.0
504.	indanyl-Y+benzyl=toluene+indene	1.00E+13	0.0	0.0
505.	indanyl-Y+R1H=indene+H2	1.80E+13	0.0	0.0
506.	indanyl-Y+indanyl-Y=indene+indane	5.00E+12	0.0	0.0
507.	indanyl-Y+indanyl=2indene	5.00E+12	0.0	0.0
508.	indanyl-1=indanyl-Y	1.95E+10	1.0	34200.0
509.	C2H3C6H4CH2+R1H=CH3styrene	1.00E+14	0.0	0.0
510.	indanyl-1=indene+R1H	6.57E+10	0.9	35770.0
511.	indanyl-1=C3H5C6H4	1.11E+13	0.1	45870.0

512.	ph#C3H6-1=benzyl+C2H4Z	3.30E+13	0.0	22500.0
513.	ph#C3H6-1=ph#C3H5Z+R1H	3.00E+13	0.0	38000.0
514.	ph#C3H6-2=C6H5#+C3H6Y	2.00E+13	0.0	34500.0
515.	ph#C3H6-2=ph#C3H5p+R1H	3.20E+13	0.0	34800.0
516.	ph#C3H6-2=ph#C3H5Z+R1H	3.00E+13	0.0	38000.0
517.	ph#C3H6-Y=R1H+ph#C3H5p	3.00E+13	0.0	50500.0
518.	ph#C3H6-Y=styrene+R4CH3	1.30E+13	0.0	35900.0
519.	ph#C3H6-2=ph#C3H6-Y	1.95E+10	1.0	34200.0
520.	ph#C3H6-2=ph#C3H6-1	1.95E+10	1.0	38700.0
521.	ph#C3H6-1=ph#C3H6-Y	3.40E+09	1.0	32500.0
522.	ph#C3H6-Y+R1H=ph#C3H7	1.00E+14	0.0	0.0
523.	CH3C6H4C3H6=o-methylbenzyl+C2H4Z	3.30E+13	0.0	22500.0
524.	C3H5C6H4=ph#C3H4Y	3.40E+13	0.0	34500.0
525.	ph#C3H4-1=ph#C3H4Y	3.40E+13	0.0	34500.0
526.	ph#C3H4-2=ph#C3H4Y	1.30E+13	0.0	44500.0
527.	ph#C3H4-3=ph#C3H4Y	5.00E+13	0.0	37000.0
528.	ph#C3H4-4=ph#C3H4Y	2.00E+13	0.0	47000.0
529.	ph#C3H4-1=benzyl+C2H2	2.00E+13	0.0	30000.0
530.	ph#C3H4-2=C6H5#+aC3H4	2.00E+13	0.0	35500.0
531.	ph#C3H4-3=>C6H5#C2H+R4CH3	2.00E+13	0.0	31500.0
532.	ph#C3H4-4=>C6H5#+pC3H4	2.00E+13	0.0	31000.0
533.	ph#C3H4Y+R1H=ph#C3H5Z	5.00E+13	0.0	0.0
534.	ph#C3H4Y+R1H=ph#C3H5p	5.00E+13	0.0	0.0
535.	ph#C3H4Y+R4CH3=ph#C4H7-3	5.00E+12	0.0	0.0
536.	ph#C3H4Y=>C5H5#+C4H4	6.00E+13	0.0	70000.0
537.	indene+R1H=ph#C3H4Y	5.80E+13	0.0	8100.0
538.	indene+R1H=ph#C3H4-1	5.80E+13	0.0	8100.0
539.	indenyl+R4CH3=methylindene	1.50E+13	0.0	0.0
540.	methylindane+R1H=>benzyl+C3H6Y	5.80E+13	0.0	8100.0
541.	methylindane+R1H=>C2H4Z+C8H9#	5.80E+13	0.0	8100.0
542.	methylindane+R1H=C10H11+H2	5.00E+04	2.5	-1900.0
543.	methylindane+R1H=C10H11-1+H2	9.00E+06	2.0	5000.0
544.	methylindane+R1H=C10H11-2+H2	2.90E+07	2.0	7700.0
545.	methylindane+R1H=C10H11-3+H2	2.50E+04	2.5	-2790.0
546.	C10H11-1=C10H11	1.95E+10	1.0	34200.0
547.	C10H11=methylindene+R1H	1.21E+11	1.0	42200.0
548.	C10H11-1=R4CH3+indene	2.00E+13	0.0	31000.0
549.	C10H11+R1H=methylindane	1.00E+14	0.0	0.0
550.	C10H11-2=>styryl+C2H4Z	2.00E+13	0.0	28700.0
551.	C10H11-3+R1H=methylindane	1.00E+14	0.0	0.0
552.	C10H11-3=methylindene-2+R1H	1.21E+11	1.0	42200.0
553.	C10H11-3=C3H5C6H4CH2	1.36E+12	0.4	41330.0
554.	C3H5C6H4CH2+R1H=C3H5C6H4CH3	1.00E+14	0.0	0.0
555.	methylindene+R1H=>styryl+C2H2+H2	2.85E+07	2.0	7700.0
556.	methylindene+R1H=naphtalene+R1H+H2	2.85E+07	2.0	7700.0
557.	methylindene-2+R1H=naphtalene+R1H+H2	2.85E+07	2.0	7700.0

558.	methylinde+R4CH3=>styryl+C2H2+CH4	3.00E-01	4.0	8200.0
559.	methylinde+R4CH3=naphtalene+R1H+CH4	3.00E-01	4.0	8200.0
560.	methylinde-2+R4CH3=naphtalene+R1H+CH4	3.00E-01	4.0	8200.0
561.	methylinde+R1H=C10H11-1	2.60E+13	0.0	3200.0
562.	methylinde+R1H=>C2H2+C8H9#	5.80E+13	0.0	8100.0
563.	naphtalene+B5CH2=A2CH3-1	2.20E+13	0.0	8630.0
564.	naphtalene+B6CH2=A2CH3-1	4.40E+13	0.0	8680.0
565.	indenyl+C3H3=>A2C2H-1+2R1H	6.00E+11	0.0	0.0
566.	A2CH3-1+R4CH3=A2CH2-1+CH4	1.58E+12	0.0	10930.0
567.	A2CH2-1+B5CH2=A2C2H-1+H2+R1H	2.40E+14	0.0	0.0
568.	A2CH2-1+C3H3=>phenanthrene+2R1H	4.00E+11	0.0	13900.0
569.	phenanthrene=>naphtalene+C4H2	1.00E+11	0.0	89420.0
570.	phenanthrene=A2R5+C2H2	2.00E+11	0.0	89420.0
571.	phenanthrene+B5CH2=CH3phenanth	2.20E+13	0.0	7160.0
572.	phenanthrene+B6CH2=CH3phenanth	4.20E+13	0.0	7160.0
573.	antra=phenanthrene	7.94E+12	0.0	65000.0
574.	CH3phenanth=>CH2phenanth+R1H	2.81E+15	0.0	88820.0
575.	CH3phenanth+R1H=phenanthrene+R4CH3	1.20E+13	0.0	5070.0
576.	CH3phenanth+R1H=CH2phenanth+H2	1.20E+14	0.0	8350.0
577.	CH3phenanth+R4CH3=CH2phenanth+CH4	1.58E+12	0.0	10930.0
578.	CH2phenanth+B5CH2=pyrene+H2+R1H	2.40E+14	0.0	0.0
579.	naphtyl1+C6H6#=#pyrene+R1H+H2	1.00E+12	0.0	4970.0
580.	naphtyl1+C6H5#=#>pyrene+H2	4.30E+37	-6.3	44870.0
581.	chrysene=>C4H2+phenanthrene	1.00E+11	0.0	89420.0
582.	chrysene=C2H2+pyrene	1.00E+11	0.0	89420.0
583.	C3H5C6H4CH3+R1H=toluene+C3H5Y	5.80E+13	0.0	8100.0
584.	C3H5C6H4CH3+R1H=ph#C3H5Z+R4CH3	5.80E+13	0.0	8100.0
585.	ph#C3H5Z+R4CH3=>benzyl+C3H6Y	1.69E+11	0.0	7400.0
586.	ph#C3H5Z+R4CH3=>toluene+C3H5Y	1.20E+12	0.0	15900.0
587.	ph#C3H5Z+R1H=>C6H6#+C3H5Y	5.80E+13	0.0	8100.0
588.	ph#C3H5Z+R1H=ph#C3H4Y+H2	5.40E+04	2.5	-1900.0
589.	ph#C3H5Z+R4CH3=ph#C3H4Y+CH4	1.00E+11	0.0	7300.0
590.	ph#C3H5p+R1H=>C6H6#+C3H5Y	5.80E+13	0.0	8100.0
591.	ph#C3H5p+R4CH3=>toluene+sC3H5	1.20E+12	0.0	15900.0
592.	ph#C3H5p+R1H=ph#C3H4Y+H2	5.80E+04	2.5	2510.0
593.	ph#C3H5p+R4CH3=ph#C3H4Y+CH4	7.40E-01	3.5	5670.0
594.	ph#C3H7+R1H=C6H6#+R19C3H7	5.80E+13	0.0	8100.0
595.	ph#C3H7+R4CH3=toluene+R19C3H7	1.20E+12	0.0	15900.0
596.	ph#C3H7+R1H=ph#C3H6-Y+H2	5.40E+04	2.5	-1900.0
597.	ph#C3H7+R4CH3=ph#C3H6-Y+CH4	1.00E+11	0.0	7300.0
598.	ph#C4H9+R1H=C6H6#+R20C4H9	5.80E+13	0.0	8100.0
599.	ph#C4H9+R4CH3=toluene+R20C4H9	1.20E+12	0.0	15900.0
600.	ph#C4H9+R1H=ph#C4H8X+H2	5.40E+04	2.5	-1900.0
601.	ph#C4H9+R4CH3=ph#C4H8X+CH4	1.00E+11	0.0	7300.0
602.	ph#C4H8X=styrene+R11C2H5	1.30E+13	0.0	35900.0
603.	ph#C4H8X+R1H=ph#C4H9	1.00E+14	0.0	0.0

604.	fulvene+R1H=C6H6#+R1H	3.00E+12	0.5	2000.0
605.	fulvene=C6H6#	5.62E+81	-19.4	121500.0
606.	fulvene=C6H5#+R1H	2.57E+97	-23.2	153470.0
607.	C3H3+C3H3=fulvene	1.26E+56	-12.6	23520.0
608.	C3H3+C3H5Y=>fulvene+2R1H	3.26E+29	-5.4	3390.0
609.	nC4H3+R10C2H3V=fulvene	4.00E+12	0.0	0.0
610.	iC4H3+R10C2H3V=fulvene	1.00E+13	0.0	0.0
611.	nC4H5+C2H2=fulvene+R1H	2.52E-09	-0.8	4412.0
612.	nC4H5+R9C2H=fulvene	4.00E+12	0.0	0.0
613.	iC4H5+C2H2=fulvene+R1H	6.50E+24	-3.4	20319.0
614.	iC4H5+R9C2H=fulvene	1.00E+13	0.0	0.0
615.	o-xylene=o-methylbenzyl+R1H	5.00E+15	0.0	88300.0
616.	o-xylene=C6H4CH3+R4CH3	4.00E+17	0.0	97000.0
617.	o-xylene+R1H=toluene+R4CH3	1.16E+14	0.0	8100.0
618.	o-xylene+R1H=o-methylbenzyl+H2	2.40E+14	0.0	8400.0
619.	o-xylene+R4CH3=o-methylbenzyl+CH4	3.20E+12	0.0	11100.0
620.	o-xylene+R10C2H3V=o-methylbenzyl+C2H4Z	8.00E+12	0.0	8000.0
621.	o-xylene+C3H5Y=o-methylbenzyl+C3H6Y	3.20E+12	0.0	15100.0
622.	o-xylene+C3H3=o-methylbenzyl+pC3H4	3.20E+12	0.0	15100.0
623.	o-xylene+iC4H5=o-methylbenzyl+C4H6Z2	3.20E+12	0.0	15100.0
624.	o-xylene+nC4H5=o-methylbenzyl+C4H6Z2	3.20E+12	0.0	11100.0
625.	o-xylene+C5H5#=o-methylbenzyl+C5H6#	3.20E+11	0.0	15100.0
626.	o-xylene+C6H5#=o-methylbenzyl+C6H6#	7.90E+13	0.0	12000.0
627.	o-xylene+benzyl=o-methylbenzyl+toluene	3.20E+11	0.0	15100.0
628.	o-xylene+phenyl(CH3)2=o-methylbenzyl+o-xylene	1.58E+14	0.0	12000.0
629.	o-xylene+R1H=phenyl(CH3)2+H2	1.20E+09	1.0	16800.0
630.	o-xylene+R4CH3=phenyl(CH3)2+CH4	4.00E+12	0.0	15000.0
631.	CH3C6H4CH2CH3=R1H+CH3C6H4CHCH3	4.30E+14	0.0	83600.0
632.	CH3C6H4CH2CH3+R1H=toluene+R11C2H5	5.80E+13	0.0	8100.0
633.	CH3C6H4CH2CH3+R1H=etC6H5+R4CH3	5.80E+13	0.0	8100.0
634.	CH3C6H4CH2CH3+R1H=CH3C6H4CHCH3+H2	8.00E+13	0.0	6400.0
635.	CH3C6H4CH2CH3+R4CH3=CH3C6H4CHCH3+CH4	1.10E+12	0.0	9100.0
636.	CH3C6H4CH2CH3+C3H5Y=CH3C6H4CHCH3+C3H6Y	1.10E+12	0.0	13100.0
637.	CH3C6H4CH2CH3+iC4H5=CH3C6H4CHCH3+C4H6Z2	1.10E+12	0.0	13100.0
638.	CH3C6H4CH2CH3+nC4H5=CH3C6H4CHCH3+C4H6Z2	1.11E+00	0.0	13100.0
639.	CH3C6H4CH2CH3+benzyl=CH3C6H4CHCH3+toluene	1.10E+11	0.0	13100.0
640.	CH3C6H4CH2CH3+o-methylbenzyl=CH3C6H4CHCH3+o-xylene	1.10E+11	0.0	13100.0
641.	CH3C6H4CH2CH3+C5H5#=CH3C6H4CHCH3+C5H6#	1.10E+11	0.0	13100.0
642.	CH3C6H4CHCH3=R1H+CH3styrene	3.10E+13	0.0	50670.0
643.	benzocyclobut+R1H=C8H9#-1	5.80E+13	0.0	8100.0
644.	benzocyclobut=styrene	1.20E+15	0.0	74320.0
645.	benzocyclobut+o-methylbenzyl=o-xylene+benzocyclobutyl	1.60E+11	0.0	15100.0
646.	benzocyclobut+R1H=benzocyclobutyl+H2	1.20E+14	0.0	8400.0
647.	benzocyclobut+R4CH3=benzocyclobutyl+CH4	1.60E+12	0.0	11100.0
648.	benzocyclobutyl=styryl	7.08E+14	0.0	43500.0

649.	styryl+R1H(+M)=styrene(+M)	1.00E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.66000E+76 -0.16300E+02 0.70000E+04			
	TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E+00 0.58490E+03 0.61130E+04			
650.	styrene=C6H6#+C2H2	2.40E+14	0.0	78127.0
651.	p-xylene=p-methylbenzyl+R1H	5.00E+15	0.0	89000.0
652.	p-xylene=C6H4CH3+R4CH3	4.00E+17	0.0	97000.0
653.	p-xylene+R1H=toluene+R4CH3	1.16E+14	0.0	8100.0
654.	p-xylene+R1H=p-methylbenzyl+H2	2.40E+14	0.0	8400.0
655.	p-xylene+R4CH3=p-methylbenzyl+CH4	3.20E+12	0.0	11100.0
656.	p-xylene+R10C2H3V=p-methylbenzyl+C2H4Z	8.00E+12	0.0	8000.0
657.	p-xylene+C3H5Y=p-methylbenzyl+C3H6Y	3.20E+12	0.0	15100.0
658.	p-xylene+C3H3=p-methylbenzyl+pC3H4	3.20E+12	0.0	15100.0
659.	p-xylene+iC4H5=p-methylbenzyl+C4H6Z2	3.20E+12	0.0	15100.0
660.	p-xylene+nC4H5=p-methylbenzyl+C4H6Z2	3.20E+12	0.0	11100.0
661.	p-xylene+C5H5#=p-methylbenzyl+C5H6#	3.20E+11	0.0	15100.0
662.	p-xylene+C6H5#=p-methylbenzyl+C6H6#	7.90E+13	0.0	12000.0
663.	p-xylene+benzyl=p-methylbenzyl+toluene	3.20E+11	0.0	15100.0
664.	p-xylene+phenyl(CH3)2=p-methylbenzyl+p-xylene	1.58E+14	0.0	12000.0
665.	p-xylene+R1H=phenyl(CH3)2+H2	1.20E+09	1.0	16800.0
666.	p-xylene+R4CH3=phenyl(CH3)2+CH4	4.00E+12	0.0	15000.0
667.	CH3C6H4CH2CH3=p-methylbenzyl+R4CH3	3.10E+15	0.0	75120.0
668.	p-xylylene+R1H=p-methylbenzyl	4.10E+13	0.0	1300.0
669.	p-etC6H4+R1H=>CH3C6H4CH2CH3	1.00E+14	0.0	0.0
670.	phenyl(CH3)2+R1H=p-xylene	1.00E+14	0.0	0.0
671.	phenyl(CH3)2+R4CH3=trimetbenz	1.20E+06	2.0	-3700.0
672.	phenyl(CH3)2+R1H=p-methylbenzyl+R1H	2.00E+13	0.0	0.0
673.	CH3C6H4CH2CH3+p-methylbenzyl=CH3C6H4CHCH3+p-xylene	1.10E+11	0.0	13100.0
674.	naphtyl1+C2H4Z=A2R5H2+R1H	2.51E+12	0.0	6200.0
675.	HA2R5+R1H=A2R5H2	1.00E+14	0.0	0.0
676.	A2R5H2+R1H=HA2R5+H2	5.40E+02	3.5	5210.0
677.	A2R5H2=A2R5+H2	4.70E+13	0.0	61602.0
678.	naphtyl1+C2H2=HA2R5	7.74E+45	-10.8	13470.0
679.	HA2R5+R1H=A2R5+H2	1.81E+12	0.0	0.0
680.	BENZYL* =fluorene+R1H	4.00E+11	0.0	12000.0
681.	BENZYL*+R1H=BENZYL*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
682.	benzyl+C6H5#=BENZYL*	1.19E+13	0.0	220.0
683.	benzyl+C6H6#=>BENZYL*+R1H	1.20E+12	0.0	15941.0
684.	A2T1+C6H4#=#FLTHN	6.50E+39	-7.6	27260.0
685.	A2T2+C6H4#=#FLTHN	6.50E+39	-7.6	27260.0
686.	naphtalene+C6H5#=>FLTHN+H2+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
687.	naphtyl1+C6H5#=>FLTHN+R1H+R1H	1.39E+13	0.0	110.0
688.	naphtyl1+C6H6#=>FLTHN+H2+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
689.	FLTHN+R1H=FLTHN-1+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
690.	FLTHN+R1H=FLTHN-3+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
691.	FLTHN-1+R1H=FLTHN	5.00E+13	0.0	0.0
692.	FLTHN-3+R1H=FLTHN	5.00E+13	0.0	0.0

693.	FLTHN-7+R1H=FLTHN	5.00E+13	0.0	0.0	
694.	A2C6H4-1=FLTHN	8.51E+12	0.0	62862.0	
695.	A3R5=FLTHN	8.51E+12	0.0	62862.0	
696.	A3LR5=FLTHN	8.51E+12	0.0	62862.0	
697.	FLTHN-1+C2H2=BGHIF+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0	
698.	FLTHN-3+C2H2=CPCDFL+R1H	3.80E+22	-2.5	16881.0	
699.	A2R5E12+C2H2=FLTHN-7	1.87E+07	1.8	3262.0	
700.	FLTHN-7+C2H2=BGHIF+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0	
701.	A1C2H*+C2H2=A2T1+R1H	5.20E+64	-14.5	52202.0	
702.	A1C2H)2+R1H=A2T1+R1H	2.70E+76	-17.3	58201.0	
703.	A2T1+R1H=naphtyl1	5.90E+61	-15.4	36500.0	
704.	A2T1+C6H4#=A2C6H4-1	4.58E+41	-8.7	12741.0	
705.	A2T1+C6H4#=A3R5	5.12E+60	-13.1	48981.0	
706.	A2T1+C6H4#=A3LR5	7.85E+55	-12.0	43792.0	
707.	naphtyl1+R1H=A2T1+H2	4.40E-13	7.8	9261.0	
708.	A2T2+C6H4#=A2C6H4-2	4.58E+41	-8.7	12741.0	
709.	A2T2+C6H4#=A3R5	5.12E+60	-13.1	48981.0	
710.	A2T2+C6H4#=A3LR5	7.85E+55	-12.0	43792.0	
711.	naphtyl2+R1H=A2T2+H2	4.40E-13	7.8	9261.0	
712.	IC6H4+R1H=C6H4#+R1H	9.70E+48	-10.4	27000.0	
713.	C6H4#+C6H4#=BIPHEN	4.60E+12	0.0	0.0	
714.	IC6H5=C6H4#+R1H	1.50E+64	-15.3	61502.0	
715.	C6H5#+R1H=C6H4#+H2	4.40E-13	7.8	9261.0	
716.	A2C6H4-2=A3LR5	8.51E+12	0.0	62862.0	
717.	A3-1+C2H2=A3R5+R1H	3.59E+22	-2.5	16161.0	
718.	A3R5-7*+R1H=A3R5	5.00E+13	0.0	0.0	
719.	A3R5-10*+R1H=A3R5	5.00E+13	0.0	0.0	
720.	A3LR5=A3R5	8.51E+12	0.0	62862.0	
721.	A3L-1+C2H2=A3LR5+R1H	3.59E+22	-2.5	16161.0	
722.	A3L-9+C2H2=A3LR5+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0	
723.	A3LR5*+R1H=A3LR5	5.00E+13	0.0	0.0	
724.	BGHIF+R1H=BGHIF-+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
725.	BGHIF-+C2H2=CPBFL+R1H	3.80E+22	-2.5	16881.0	
726.	CPCDFL+R1H=CPCDFL*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
727.	CPCDFL*+C2H2=CPBFL+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0	
728.	CPBFL+R1H=CPBFL*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
729.	A2R5E-1+R1H=A2R5E12+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
730.	A2R5-1+C2H2=A2R5E-1+R1H	1.12E+26	-3.4	20869.0	
731.	A2R5+R1H=A2R5-1+H2	3.23E+07	2.1	19801.0	
732.	A2R5-1+R1H=A2R5	1.24E+33	-5.7	8910.0	
733.	BIPHENH=BIPHEN+R1H	1.30E+16	0.0	33204.0	
734.	BIPHENH+R1H=BIPHEN+H2	6.02E+12	0.0	0.0	
735.	BIPHENH=A2R5+R1H	1.00E+13	0.0	20000.0	
736.	A1C2H*+R1H(+M)=C6H5#C2H(+M)	1.00E+14	0.0	0.0	
	Low pressure limit:	0.66000E+76	-0.16300E+02	0.29290E+02	
	TROE centering:	0.10000E+01	0.10000E+00	0.58490E+03	0.61130E+04

737.	A1C2H*+C2H2=naphtyl1	2.00E+72	-17.7	36600.0
738.	A1C2H*+C2H2=A1C2H)2+R1H	4.80E+29	-4.6	26001.0
739.	A1C2H*+C6H6#=phenanthrene+R1H	4.19E+04	2.7	3513.0
740.	A1C2H*+C6H5#C2H=pyrene+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
741.	C6H5#C2H+R1H=A1C2H*+H2	2.50E+14	0.0	16001.0
742.	C6H5#C2H+R4CH3=A1C2H*+CH4	1.67E+12	0.0	15057.0
743.	naphtalene+A1C2H*=BAA3L+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
744.	naphtalene+A1C2H*=chrysene+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
745.	A2C2H-1+A1C2H*=BAPYR+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
746.	C6H5#C2H+R9C2H=A1C2H)2+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
747.	A1C2H)2+R1H=naphtyl1	4.00E+75	-18.1	34500.0
748.	A2C2H-2*+C2H2=A3-1	2.00E+72	-17.7	36600.0
749.	A2C2H)2+R1H=A3-1	2.00E+75	-18.1	34500.0
750.	A3-1+R1H(+M)=phenanthrene(+M)	1.00E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.40000+149	-0.37505E+02	0.86190E+02	
	TROE centering: 0.10000E+01	0.10000E+01	0.14490E+03	0.56328E+04
751.	A3-1+R1H=A3-4+R1H	9.30E+58	-11.4	71103.0
752.	A3-1+C2H2=A3C2H-1+R1H	1.01E-10	7.1	9209.0
753.	A3-1+C4H4=chrysene+R1H	9.90E+30	-5.1	21101.0
754.	A3-1+C6H5#=>BBFLTHN+R1H+R1H	5.00E+12	0.0	0.0
755.	A3-1+C6H6#=>BBFLTHN+H2+R1H	4.00E+11	0.0	4001.0
756.	phenanthrene+R1H=A3-1+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
757.	A2C2H-1*+C2H2=A3-4	2.00E+72	-17.7	36600.0
758.	A2C2H)2+R1H=A3-4	2.00E+75	-18.1	34500.0
759.	A3-4+R1H(+M)=phenanthrene(+M)	1.00E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.21000+140	-0.34803E+02	0.76990E+02	
	TROE centering: 0.10000E+01	0.10000E+01	0.17140E+03	0.49928E+04
760.	A3-4+R4CH3=CH2phenanth+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
761.	A3-4+C2H2=A3C2H2-4	6.50E+53	-12.6	26899.0
762.	A3-4+C2H2=A3C2H-4+R1H	3.40E+12	0.3	19701.0
763.	A3-4+C2H2=pyrene+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0
764.	A3-4+C6H6#=>BEPYR+H2+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
765.	phenanthrene+R1H=A3-4+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
766.	phenanthrene+R4CH3=A3-4+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
767.	phenanthrene+R10C2H3V=A3-4+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
768.	A2R5E45+C2H2=A3R5-7*	1.87E+07	1.8	3262.0
769.	A2R5E54+C2H2=A3R5-10*	1.87E+07	1.8	3262.0
770.	A2C2H-23+C2H2=A3L-1	4.67E+06	1.8	3262.0
771.	antra+R1H=A3L-1+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
772.	A3L-1+R1H=antra	2.15E+19	-1.6	1699.0
773.	A3L-1+C2H2=A3LE-1+R1H	1.01E-10	7.1	9209.0
774.	A3L-1+C4H4=BAA3L+R1H	9.90E+30	-5.1	21101.0
775.	antra+R1H=A3L-9+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
776.	A3L-9+R1H=antra	2.15E+19	-1.6	1699.0
777.	A2R5E34+C2H2=A3LR5*	1.87E+07	1.8	3262.0
778.	A2R5E43+C2H2=A3LR5*	1.87E+07	1.8	3262.0

779.	A2C2H-1*+R1H(+M)=A2C2H-1(+M)	1.00E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.95000+130 -0.32132E+02 0.78660E+02			
	TROE centering: 0.87000E+00 0.49270E+03 0.11790E+03 0.56520E+04			
780.	A2C2H-1*+C2H2=A2C2H)2+R1H	4.80E+29	-4.6	26001.0
781.	A2C2H-1*+C6H6#=chrysene+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
782.	A2C2H-1*+C6H5#C2H=BAPYR+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
783.	A2C2H-1+R1H=A2C2H-1*+H2	2.50E+14	0.0	16001.0
784.	A2C2H-2*+R1H(+M)=A2C2H-2(+M)	1.00E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.38000+128 -0.31434E+02 0.78240E+02			
	TROE centering: 0.20000E+00 0.12280E+03 0.47840E+03 0.54119E+04			
785.	A2C2H-2*+C2H2=A2C2H)2+R1H	4.80E+29	-4.6	26001.0
786.	A2C2H-2+R1H=A2C2H-2*+H2	2.50E+14	0.0	16001.0
787.	A2C2H-2+R1H=A2C2H-23+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
788.	A2C2H-1+R9C2H=A2C2H)2+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
789.	A2C2H-2+R9C2H=A2C2H)2+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
790.	A3C2H-1+R1H=A3C2H-1*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
791.	A3C2H-1*+C2H2=CRYSN-4	1.87E+07	1.8	3262.0
792.	phenanthrene+R9C2H=A3C2H-4+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
793.	A3C2H-4+R1H=A3C2H2-4	1.40E+56	-13.2	21001.0
794.	A3C2H-4+R1H=pyrene+R1H	4.20E+27	-4.2	10901.0
795.	A3C2H2-4=pyrene+R1H	6.30E+59	-14.7	36902.0
796.	A2R5E-4+R1H=A2R5E45+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
797.	A2R5E-5+R1H=A2R5E54+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
798.	A2R5E-3+R1H=A2R5E34+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
799.	A2R5E-4+R1H=A2R5E43+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
800.	A2R5-3+C2H2=A2R5E-3+R1H	1.12E+26	-3.4	20869.0
801.	A2R5-4+C2H2=A2R5E-4+R1H	1.12E+26	-3.4	20869.0
802.	A2R5-5+C2H2=A2R5E-5+R1H	2.50E-09	6.6	8850.0
803.	A2R5+R1H=A2R5-3+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
804.	A2R5-3+R1H=A2R5	1.15E+32	-5.4	8461.0
805.	A2R5+R1H=A2R5-4+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
806.	A2R5-4+R1H=A2R5	1.15E+32	-5.4	8461.0
807.	A2R5+R1H=A2R5-5+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
808.	A2R5-5+R1H=A2R5	1.15E+32	-5.4	8461.0
809.	A3LE-1+R1H=A3LE-1P+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
810.	A3LE-1P+C2H2=BAA3L-1	1.87E+07	1.8	3262.0
811.	CRYSN-4+R1H=chrysene	5.00E+13	0.0	0.0
812.	CRYSN-4+C2H2=BAPYR+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0
813.	chrysene+R1H=CRYSN-4+H2	3.23E+07	2.1	15822.0
814.	chrysene+R4CH3=CRYSN-4+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
815.	chrysene+R10C2H3V=CRYSN-4+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
816.	naphtyl2+C6H5#C2H=BAA3L+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
817.	A3L-2+C4H4=BAA3L+R1H	9.90E+30	-5.1	21101.0
818.	BAA3L+R1H=BAA3L-1+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
819.	BAA3L+R1H=BAA3L-12+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
820.	BAA3L+R1H=BAA3L-4+H2	3.23E+09	2.1	15843.0
821.	BAA3L-1+R1H=BAA3L	5.00E+13	0.0	0.0

822.	BAA3L-12+R1H=BAA3L	5.00E+13	0.0	0.0
823.	BAA3L-4+R1H=BAA3L	5.00E+13	0.0	0.0
824.	BAA3L+R4CH3=BAA3L-1+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
825.	BAA3L+R4CH3=BAA3L-12+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
826.	BAA3L+R10C2H3V=BAA3L-1+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
827.	BAA3L+R10C2H3V=BAA3L-12+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
828.	indényl+indényl=>BAA3L+R1H+R1H	1.00E+12	0.0	7999.0
829.	BFinden+C5H5#=>BAA3L+R1H+R1H	1.00E+12	0.0	7999.0
830.	BAA3L-1+C2H2=BAPYR+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0
831.	BAA3L-4+C2H2=BAPYR+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0
832.	A3LE-2S+C2H2=BAA3L-12	1.87E+07	1.8	3262.0
833.	naphtyl2+C4H2=A3L-2	4.67E+06	1.8	3262.0
834.	antra+R1H=A3L-2+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
835.	A3L-2+R1H=antra	2.15E+19	-1.6	1699.0
836.	A3L-2+C2H2=A3LE-2+R1H	1.03E+26	-3.4	22249.0
837.	A3LE-2+R1H=A3LE-2S+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
838.	A3LE-2+R1H=A3LE-2P+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
839.	A3LE-2P+C2H2=A4L*	1.87E+07	1.8	3262.0
840.	BFinden+R1H=BFinden+H2	2.19E+08	1.8	2999.0
841.	BFinden+R4CH3=BFinden+CH4	3.10E+11	0.0	5497.0
842.	BFinden+R10C2H3V=BFinden+C2H4Z	4.40E+00	3.5	4087.0
843.	BFinden+R1H=BFinden	2.00E+14	0.0	0.0
844.	A2CH2-2+C2H2=BFinden+R1H	1.00E+11	0.0	7000.0
845.	A2C2H2-2+R4CH3=>BFinden+R1H+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
846.	A4L*+R1H=A4L	5.00E+13	0.0	0.0
847.	naphtyl2+C2H2=A2C2H2-2	2.77E+46	-10.9	14211.0
848.	A2C2H2-2+R1H=A2C2H-2+H2	1.21E+14	0.0	0.0
849.	A2C2H2-2=A2C2H-2+R1H	2.74E+22	-4.1	37040.0
850.	A2C2H2-2+R1H=A2C2H3-2	4.80E+10	-0.7	-7631.0
851.	A2C2H3-2+R1H=A2C2H2-2+H2	2.00E+07	2.0	6001.0
852.	naphtalene+R10C2H3V=A2C2H3-2+R1H	7.94E+11	0.0	6398.0
853.	naphtyl2+C2H4Z=A2C2H3-2+R1H	2.51E+12	0.0	6200.0
854.	A2C2H5-2+R1H=>A2C2H3-2+H2+R1H	8.00E+13	0.0	8236.0
855.	A2CH2-2+R4CH3=A2C2H5-2	1.19E+13	0.0	220.0
856.	CRYSN-5+C2H2=BAPYR+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0
857.	BAPYR+R1H=BAPYR*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
858.	BAPYR*+R1H=BAPYR	5.00E+13	0.0	0.0
859.	BAPYR+R4CH3=BAPYR*+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
860.	BAPYR+R4CH3=BAPYR-2+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
861.	BAPYR+R10C2H3V=BAPYR*+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
862.	BAPYR+R10C2H3V=BAPYR-2+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
863.	BAPYR+R1H=BAPYR-2+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
864.	BAPYR-2+R1H=BAPYR	5.00E+13	0.0	0.0
865.	A4C2H-1*+C2H2=BAPYR*	1.87E+07	1.8	3262.0
866.	A4C2H-2*+C2H2=BAPYR*	1.87E+07	1.8	3262.0
867.	BAPYR*+C2H2=ANTHAN+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0

868.	BAPYR-2+C2H2=ANTHAN+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0
869.	CRYSN-5+R1H=chrysene	5.00E+13	0.0	0.0
870.	chrysene+R1H=CRYSN-5+H2	3.23E+07	2.1	15822.0
871.	chrysene+R4CH3=CRYSN-5+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
872.	chrysene+R10C2H3V=CRYSN-5+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
873.	A4C2H-1+R1H=A4C2H-1*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
874.	A4C2H-2+R1H=A4C2H-2*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
875.	A4-1+C2H2=A4C2H-1+R1H	1.19E-09	6.8	10471.0
876.	A4-2+C2H2=A4C2H-2+R1H	1.26E+29	-4.2	24462.0
877.	A4-1+R1H=pyrene	5.00E+13	0.0	0.0
878.	A4-1+C2H2=CPCDA4+R1H	3.80E+22	-2.5	16881.0
879.	A4-1+C6H5#=>INA4+R1H+R1H	5.00E+12	0.0	0.0
880.	A4-1+C6H6#=>INA4+H2+R1H	4.00E+11	0.0	4001.0
881.	pyrene+R1H=A4-1+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
882.	A4-2+R1H=pyrene	5.00E+13	0.0	0.0
883.	pyrene+R1H=A4-2+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
884.	A4-4+C2H2=CPCDA4+R1H	3.80E+22	-2.5	16881.0
885.	CPCDA4+R1H=CPCDA4*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
886.	CPCDA4*+C2H2=DCPA4+R1H	3.80E+22	-2.5	16881.0
887.	A4-4+R1H=pyrene	5.00E+13	0.0	0.0
888.	A4-4+C2H2=A4C2H-4+R1H	1.19E-09	6.8	10471.0
889.	pyrene+R1H=A4-4+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
890.	A4C2H-4*+C2H2=BEPYR*	1.87E+07	1.8	3262.0
891.	A4C2H-4+R1H=A4C2H-4*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
892.	phenanthrene+C6H5#=>BEPYR+H2+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
893.	BEPYR+R1H=BEPYR*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
894.	BEPYR*+R1H=BEPYR	5.00E+13	0.0	0.0
895.	BEPYR*+C2H2=BGHIPE+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0
896.	BEPYR+R4CH3=BEPYR*+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
897.	BEPYR+R4CH3=BEPYR-2+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
898.	BEPYR+R10C2H3V=BEPYR*+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
899.	BEPYR+R10C2H3V=BEPYR-2+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
900.	BEPYR+R1H=BEPYR-2+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
901.	BEPYR-2+R1H=BEPYR	5.00E+13	0.0	0.0
902.	A4T+C2H2=>BEPYR+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0
903.	BEPYR-2+C2H2=BGHIPE+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0
904.	P2-+C6H6#=>A4T+H2+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
905.	biphenyl+C6H5#=>A4T+H2+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
906.	P2-+C6H5#=>A4T+R1H+R1H	1.39E+13	0.0	110.0
907.	P3-=A4T+R1H	9.50E+75	-18.9	39471.0
908.	A4T+R4CH3=A4T-+CH4	2.00E+12	0.0	14985.0
909.	A4T+R10C2H3V=A4T-+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
910.	A4T-+R1H=A4T	5.00E+13	0.0	0.0
911.	A4T+R1H=A4T-+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
912.	C6H5#+C6H5#=P2-+R1H	8.60E+13	0.5	34820.0
913.	biphenyl+R1H=P2-+H2	3.23E+07	2.1	15843.0

914.	P2-+R1H=biphenyl	1.17E+33	-5.6	8759.0	
915.	P2-+C2H2=phenanthrene+R1H	4.60E+06	2.0	7299.0	
916.	P2-+C6H5#=P3	5.94E+42	-8.8	13831.0	
917.	P2-+C6H5#=P3-+R1H	8.60E+13	0.5	34820.0	
918.	P2-+C6H6#=P3+R1H	9.50E+75	-18.9	39471.0	
919.	biphenyl+C6H5#=P3+R1H	9.50E+75	-18.9	39471.0	
920.	P3+R1H=P3-+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
921.	P3-+R1H=P3	1.17E+33	-5.6	8759.0	
922.	P3+R4CH3=P3-+CH4	2.00E+12	0.0	14985.0	
923.	P3+R10C2H3V=P3-+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0	
924.	A3-9+C6H5#=>BBFLTHN+R1H+R1H	5.00E+12	0.0	0.0	
925.	A3-9+C6H6#=>BBFLTHN+H2+R1H	4.00E+11	0.0	4001.0	
926.	BBFLTHN+R1H=BBFLTHN*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
927.	BBFLTHN*+C2H2=INA4+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0	
928.	A3-9+R1H=phenanthrene	2.15E+19	-1.6	1699.0	
929.	phenanthrene+R1H=A3-9+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
930.	naphtalene+naphtyl2=>BKFLTHN+H2+R1H	4.00E+11	0.0	4001.0	
931.	naphtalene+naphtyl1=>BKFLTHN+H2+R1H	4.00E+11	0.0	4001.0	
932.	naphtyl1+naphtyl2=>BKFLTHN+R1H+R1H	5.00E+12	0.0	0.0	
933.	PERYLN*+C2H2=BGHIPE+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0	
934.	BGHIPE+R1H=BGHIPE*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
935.	BGHIPE+R4CH3=BGHIPE*+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0	
936.	BGHIPE+R10C2H3V=BGHIPE*+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0	
937.	BGHIPE*+C2H2=CORONEN+R1H	1.87E+07	1.8	3262.0	
938.	naphtyl1+naphtyl1=>PERYLN+R1H+R1H	1.39E+13	0.0	110.0	
939.	naphtyl1+naphtalene=>PERYLN+H2+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0	
940.	PERYLN+R1H=PERYLN*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
941.	PERYLN+R4CH3=PERYLN*+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0	
942.	PERYLN+R10C2H3V=PERYLN*+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0	
943.	naphtalene+R1H=naphtyl1+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
944.	naphtalene+R4CH3=naphtyl1+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0	
945.	naphtyl1+R1H(+M)=naphtalene(+M)	1.00E+14	0.0	0.0	
	Low pressure limit:	0.38000+128	-0.31434E+02	0.78240E+02	
	TROE centering:	0.20000E+00	0.12280E+03	0.47840E+03	0.54119E+04
946.	naphtyl1+R1H=naphtyl2+R1H	6.50E+45	-7.9	55501.0	
947.	naphtyl1+R4CH3=A2CH2-1+R1H	1.70E+36	-5.9	34631.0	
948.	naphtyl1+R4CH3=A2CH3-1	3.05E+52	-11.8	17660.0	
949.	naphtyl1+C2H2=A2R5+R1H	1.80E+33	-5.9	19701.0	
950.	naphtyl1+C2H2=A2C2H-1+R1H	9.60E-09	6.4	8621.0	
951.	naphtyl1+C4H4=phenanthrene+R1H	9.90E+30	-5.1	21101.0	
952.	naphtyl1+C5H6#=naphtalene+C5H5#	1.00E-01	4.0	0.0	
953.	naphtalene+R10C2H3V=naphtyl1+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0	
954.	C6H5#+nC4H3=naphtyl2+R1H	1.84E+72	-16.1	57632.0	
955.	naphtalene+R1H=naphtyl2+H2	3.23E+07	2.1	15843.0	
956.	naphtalene+R4CH3=naphtyl2+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0	

957.	naphtyl2+R1H(+M)=naphtalene(+M)	1.00E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit: 0.95000+130	-0.32132E+02	0.78660E+02	
	TROE centering: 0.87000E+00	0.49270E+03	0.11790E+03	0.56520E+04
958.	naphtyl2+R4CH3=A2CH2-2+R1H	1.70E+36	-5.9	34631.0
959.	naphtyl2+R4CH3=A2CH3-2	3.05E+52	-11.8	17660.0
960.	naphtyl2+C2H2=A2C2H-2+R1H	1.01E+26	-3.4	20231.0
961.	naphtyl2+C4H4=phenanthrene+R1H	9.90E+30	-5.1	21101.0
962.	naphtyl2+C4H4=antra+R1H	9.90E+30	-5.1	21101.0
963.	naphtyl2+C5H6#=naphtalene+C5H5#	1.00E-01	4.0	0.0
964.	naphtyl2+C6H5#=A2C6H5-2	4.85E+27	-4.3	6941.0
965.	naphtyl2+C6H6#=A2C6H5-2+R1H	2.22E+83	-20.8	46892.0
966.	naphtyl2+benzyl=BENZNAP	1.19E+13	0.0	220.0
967.	naphtyl2+C6H5#C2H=chrysene+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
968.	naphtalene+R10C2H3V=naphtyl2+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
969.	naphtalene+C6H5#=A2C6H5-2+R1H	2.22E+83	-20.8	46892.0
970.	naphtalene+benzyl=>BENZNAP+R1H	1.20E+12	0.0	15941.0
971.	BENZNAP*=C17H12+R1H	1.00E+13	0.0	12000.0
972.	BENZNAP+R1H=BENZNAP*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
973.	A2CH2-1+R1H=A2CH3-1	1.00E+14	0.0	0.0
974.	A2CH3-1+R1H=A2CH2-1+H2	3.98E+02	3.4	3119.0
975.	A2CH2-2+R1H=A2CH3-2	1.00E+14	0.0	0.0
976.	A2CH3-2+R1H=A2CH2-2+H2	3.98E+02	3.4	3119.0
977.	indenyl+C2H2=A2CH2-2	5.00E+11	0.0	10337.0
978.	A2CH3-1+R1H=naphtalene+R4CH3	1.20E+13	0.0	5148.0
979.	A2CH3-2+R1H=naphtalene+R4CH3	1.20E+13	0.0	5148.0
980.	naphtalene+R9C2H=A2C2H-1+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
981.	A2C2H-1+R1H=A2C2H2-1	3.30E+51	-11.7	18900.0
982.	A2C2H-1+R1H=A2R5+R1H	1.00E+40	-7.8	21001.0
983.	naphtalene+R9C2H=A2C2H-2+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
984.	A2C2H2-1=A2R5+R1H	2.20E+50	-11.8	40102.0
985.	naphtyl2+C6H6#=pyrene+R1H+H2	1.00E+12	0.0	4970.0
986.	naphtyl2+C6H5#=>pyrene+H2	4.30E+37	-6.3	44870.0
987.	naphtalene+B5CH2=A2CH3-2	2.20E+13	0.0	8630.0
988.	naphtalene+B6CH2=A2CH3-2	4.40E+13	0.0	8680.0
989.	A2CH3-2+R4CH3=A2CH2-2+CH4	1.58E+12	0.0	10930.0
990.	A2CH2-2+B5CH2=A2C2H-2+H2+R1H	2.40E+14	0.0	0.0
991.	A2CH2-2+C3H3=>phenanthrene+2R1H	4.00E+11	0.0	13900.0
992.	indenyl+C3H3=>A2C2H-2+2R1H	6.00E+11	0.0	0.0
993.	CH3COCH3=CH3CO+R4CH3	1.13E+16	0.0	81702.0
994.	CH3COCH3+R1H=CH3COCH2+H2	2.30E+07	2.0	5000.0
995.	CH3COCH3+R4CH3=CH3COCH2+CH4	9.50E+03	2.5	8401.0
996.	CH3COCH2=CH2CO+R4CH3	1.00E+13	0.0	28001.0
997.	CH3CO=R4CH3+B2CO	8.74E+42	-8.6	22425.0
998.	phenanthrene+A1C2H*=DBAHA3L+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
999.	A3-2+C6H5#C2H=DBAHA3L+R1H	8.51E+11	0.0	3987.0
1000.	BAA3L-9+C4H4=DBAHA3L+R1H	9.90E+30	-5.1	21101.0

1001.	BAA3L-8+C4H4=DBAHA3L+R1H	9.90E+30	-5.1	21101.0
1002.	BEinden+indenyl=>DBAHA3L+2R1H	1.00E+12	0.0	7999.0
1003.	DBAHA3L+R1H=DBAHA3L-1+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
1004.	DBAHA3L+R1H=DBAHA3L-12+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
1005.	DBAHA3L+R1H=DBAHA3L-4+H2	3.23E+09	2.1	15843.0
1006.	DBAHA3L-1+R1H=DBAHA3L	5.00E+13	0.0	0.0
1007.	DBAHA3L-12+R1H=DBAHA3L	5.00E+13	0.0	0.0
1008.	DBAHA3L-4+R1H=DBAHA3L	5.00E+13	0.0	0.0
1009.	DBAHA3L+R4CH3=DBAHA3L-1+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
1010.	DBAHA3L+R4CH3=DBAHA3L-12+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
1011.	DBAHA3L+R10C2H3V=DBAHA3L-1+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
1012.	DBAHA3L+R10C2H3V=DBAHA3L-12+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
1013.	NFinden+C5H5#=>DBAHA3L+2R1H	1.00E+12	0.0	7999.0
1014.	A3C2H-2P+C2H2=BAA3L-9	1.87E+07	1.8	3262.0
1015.	BAA3L+R1H=BAA3L-9+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
1016.	BAA3L+R1H=BAA3L-8+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
1017.	BAA3L-9+R1H=BAA3L	5.00E+13	0.0	0.0
1018.	BAA3L-8+R1H=BAA3L	5.00E+13	0.0	0.0
1019.	BAA3L+R4CH3=BAA3L-9+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
1020.	BAA3L+R4CH3=BAA3L-8+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
1021.	BAA3L+R10C2H3V=BAA3L-9+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
1022.	BAA3L+R10C2H3V=BAA3L-8+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
1023.	BEinden+R1H=BEinden+H2	2.19E+08	1.8	2999.0
1024.	BEinden+R4CH3=BEinden+CH4	3.10E+11	0.0	5497.0
1025.	BEinden+R10C2H3V=BEinden+C2H4Z	4.40E+00	3.5	4087.0
1026.	BEinden+R1H=BEinden	2.00E+14	0.0	0.0
1027.	BEinden+C5H5#=>chrysene+2R1H	1.00E+12	0.0	7999.0
1028.	A2CH2-2+C2H2=BEinden+R1H	1.00E+11	0.0	7000.0
1029.	A2C2H2-1+R4CH3=>BEinden+2R1H	5.00E+13	0.0	0.0
1030.	BAA3LE-1P+C2H2=DBAHA3L-1	1.87E+07	1.8	3262.0
1031.	BAA3LE-2S+C2H2=DBAHA3L-12	1.87E+07	1.8	3262.0
1032.	BAA3LE-1+R1H=BAA3LE-1P+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
1033.	BAA3LE-2+R1H=BAA3LE-2S+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
1034.	BAA3L-9+C2H2=BAA3LE-1+R1H	1.01E-10	7.1	9209.0
1035.	BAA3L-8+C2H2=BAA3LE-2+R1H	1.03E+26	-3.4	22249.0
1036.	NFinden+R1H=NFinden+H2	2.19E+08	1.8	2999.0
1037.	NFinden+R4CH3=NFinden+CH4	3.10E+11	0.0	5497.0
1038.	NFinden+R10C2H3V=NFinden+C2H4Z	4.40E+00	3.5	4087.0
1039.	NFinden+R1H=NFinden	2.00E+14	0.0	0.0
1040.	CH2phenanth-2+C2H2=NFinden+R1H	1.00E+11	0.0	7000.0
1041.	A3C2H2-3+R4CH3=>NFinden+2R1H	5.00E+13	0.0	0.0
1042.	CH3phenanth-2=>CH2phenanth-2+R1H	2.81E+15	0.0	88820.0
1043.	CH3phenanth-2+R1H=CH2phenanth-2+H2	1.20E+14	0.0	8350.0
1044.	CH3phenanth-2+R4CH3=CH2phenanth-2+CH4	1.58E+12	0.0	10930.0
1045.	A3-2+R4CH3=CH2phenanth-2+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
1046.	phenanthrene+B5CH2=CH3phenanth-2	2.20E+13	0.0	7160.0

1047.	phenanthrene+B6CH2=CH3phenanth-2	4.20E+13	0.0	7166.0
1048.	CH3phenanth-2+R1H=phenanthrene+R4CH3	1.20E+13	0.0	5070.0
1049.	A3-3+C2H2=A3C2H2-3	6.50E+53	-12.6	26899.0
1050.	A3C2H-3+R1H=A3C2H2-3	1.40E+56	-13.2	21001.0
1051.	A3-3+R1H=phenanthrene	2.15E+19	-1.6	1699.0
1052.	phenanthrene+R1H=A3-3+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
1053.	A3-3+C2H2=A3C2H-3+R1H	1.03E+26	-3.4	22249.0
1054.	A3-3+C4H4=BAA3L+R1H	9.90E+30	-5.1	21101.0
1055.	A3C2H-3+R1H=A3C2H-3*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
1056.	A3C2H-3*+C2H2=BAA3L-6	5.60E+05	2.3	3260.0
1057.	BAA3L+R1H=BAA3L-6+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
1058.	BAA3L-6+R1H=BAA3L	5.00E+13	0.0	0.0
1059.	BAA3L+R4CH3=BAA3L-6+CH4	2.00E+12	0.0	15059.0
1060.	BAA3L+R10C2H3V=BAA3L-6+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12978.0
1061.	A3C2H-2+R1H=A3C2H-2P+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
1062.	A3-2+R1H=phenanthrene	2.15E+19	-1.6	1699.0
1063.	A3-2+C2H2=A3C2H-2+R1H	1.03E+26	-3.4	22249.0
1064.	A3-2+C4H4=chrysene+R1H	9.90E+30	-5.1	21101.0
1065.	phenanthrene+R1H=A3-2+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
1066.	A3C2H-2+R1H=A3C2H-2*+H2	3.23E+07	2.1	15843.0
1067.	A3C2H-2*+C2H2=CRYSN-1	5.60E+05	2.3	3260.0
1068.	CRYSN-1+R1H=chrysene	5.00E+13	0.0	0.0
1069.	chrysene+R1H=CRYSN-1+H2	3.23E+07	2.1	15822.0
1070.	C4H4+C2H2=C6H6#	4.47E+11	0.0	30114.0
1071.	C4H4+C4H4=C8H8	4.37E+10	0.0	18400.0
1072.	C5H6#+R10C2H3V=C5H5#+C2H4Z	6.00E+12	0.0	0.0
1073.	iC4H3+R1H=C4H4	5.30E+46	-10.7	9271.0
1074.	C4H4=C4H2+H2	1.26E+15	0.0	94701.0
1075.	aC3H4+C3H3=C6H6#+R1H	1.40E+12	0.0	10000.0
1076.	pC3H4+C3H3=C6H6#+R1H	1.40E+12	0.0	10000.0
1077.	C5H4#=1C5H4	1.00E+13	0.0	6001.0
1078.	1C5H5+R1H=1C5H4+H2	1.81E+12	0.0	0.0
1079.	1C5H5+R4CH3=1C5H4+CH4	1.95E+13	-0.5	0.0
1080.	C5H4H+R1H=C5H4#+H2	2.80E+13	0.0	2259.0
1081.	1C5H5+R1H=C5H6#	1.00E+14	0.0	0.0
1082.	C5H5#=C5H4H	5.17E+80	-20.4	96188.0
1083.	C5H4H=C3H3+C2H2	3.40E+80	-19.2	102268.0
1084.	C5H6#+R1H=C5H4H+H2	2.80E+13	0.0	35140.0
1085.	C5H6#+R4CH3=C5H4H+CH4	1.80E-01	4.0	32882.0
1086.	R10C2H3V+C4H6Z2=1C6H9	4.20E+13	0.0	1300.0
1087.	1C6H9=C5H7#CH2	6.40E+11	0.0	17900.0
1088.	C5H7#CH2=RMCPY1	1.40E+13	0.0	30200.0
1089.	RMCPY1=C5H6#+R4CH3	2.00E+13	0.0	39400.0
1090.	1C6H9=C6H9#	1.10E+12	0.0	22500.0
1091.	C6H9#=C6H8#+R1H	1.70E+13	0.0	36000.0
1092.	fulvene+H2=MCPD	1.44E+05	3.9	81100.0

1093.	A2CH2-2+C3H3=>antra+2R1H	4.00E+11	0.0	13900.0
1094.	A2C2H2-1+R1H=A2C2H3-1	4.80E+10	-0.7	-7631.0
1095.	A2C2H3-1+R1H=A2C2H2-1+H2	2.00E+07	2.0	6001.0
1096.	naphtalene+R10C2H3V=A2C2H3-1+R1H	7.94E+11	0.0	6398.0
1097.	naphtyl1+C2H4Z=A2C2H3-1+R1H	2.51E+12	0.0	6200.0
1098.	A2C2H5-1+R1H=>A2C2H3-1+H2+R1H	8.00E+13	0.0	8236.0
1099.	A2CH2-1+R4CH3=A2C2H5-1	1.19E+13	0.0	220.0
1100.	C8H9#-1+R1H=styrene+H2	1.80E+12	0.0	0.0
1101.	C8H9#-1+R4CH3=styrene+CH4	1.10E+12	0.0	0.0
1102.	styrene+R1H=styryl+H2	2.50E+14	0.0	15991.0
1103.	styrene+R4CH3=styryl+CH4	2.07E+00	3.9	13300.0
1104.	styryl+C2H2=naphtalene+R1H	2.10E+15	-1.1	5997.0
1105.	styrene=C6H5C2H2+R1H	1.30E+44	-8.4	125322.0
1106.	styryl+R4CH3=>indene+R1H+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
1107.	C6H5C2H2+R4CH3=>indene+R1H+R1H	5.00E+13	0.0	0.0
1108.	C8H9#-1+R1H=etC6H5	3.60E+13	0.0	0.0
1109.	C8H9#-1+R4CH3=ph#C3H7	3.40E+13	0.0	0.0
1110.	indenyl+indenyl=>chrysene+R1H+R1H	1.00E+12	0.0	7994.0
1111.	indenyl+indenyl=>BGHIF+H2+H2	8.30E+38	-6.3	44767.0
1112.	bibenzyl+R1H=BBNZYL-+H2	3.23E+07	2.1	15833.0
1113.	bibenzyl+R4CH3=BBNZYL-+CH4	2.00E+12	0.0	14976.0
1114.	bibenzyl+R10C2H3V=BBNZYL-+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12969.0
1115.	BBNZYL-=>A3H2+R1H	4.00E+11	0.0	11992.0
1116.	A3H2+R1H=HA3+H2	5.40E+02	3.5	5207.0
1117.	A3H2=phenanthrene+H2	4.70E+13	0.0	61563.0
1118.	HA3+R1H=A3H2	1.00E+14	0.0	0.0
1119.	HA3+R1H=phenanthrene+H2	1.81E+12	0.0	0.0
1120.	stilbene+R1H=DPETE*+H2	2.19E+08	1.8	2998.0
1121.	stilbene+R4CH3=DPETE*+CH4	3.10E+11	0.0	5493.0
1122.	stilbene+R10C2H3V=DPETE*+C2H4Z	4.40E+00	3.5	4084.0
1123.	DPETE*=phenanthrene+R1H	4.00E+11	0.0	11992.0
1124.	DPETE*+R1H=stilbene	1.17E+33	-5.6	8754.0
1125.	toluene+benzyl=>bibenzyl+R1H	1.20E+12	0.0	15931.0
1126.	styrene+C6H5#=stilbene+R1H	2.50E+12	0.0	6196.0
1127.	C6H5C2H2+C6H5#=stilbene	3.90E+38	-7.6	12893.0
1128.	C6H5C2H2+C6H6#=stilbene+R1H	8.00E+11	0.0	6396.0
1129.	BBNZYL-+R1H=bibenzyl	1.00E+14	0.0	0.0
1130.	phenanthrene+R1H=HA3	3.20E+13	0.0	3200.0
1131.	A2R5+R1H=HA2R5	3.20E+13	0.0	3200.0
1132.	C8H8=C6H6#+C2H2	6.31E+13	0.0	53500.0
1133.	C8H8=DHP	3.98E+12	0.0	45900.0
1134.	DHP=styrene	1.26E+13	0.0	57800.0
1135.	styrene+R9C2H=ph#C4H3+R1H	1.20E+13	0.0	0.0
1136.	ph#C4H4=styrene+R9C2H	2.00E+14	0.0	57000.0
1137.	styrene+R10C2H3V=ph#C4H5+R1H	7.40E+14	-0.7	8420.0
1138.	ph#C4H6=styrene+R10C2H3V	2.00E+13	0.0	35500.0

1139.	C2H4Z+R11C2H5=C4H8Y+R1H	5.20E+07	0.0	0.0
1140.	styrene+R11C2H5=ph#C4H7-3+R1H	5.20E+07	0.0	0.0
1141.	ph#C4H3+R1H=naphtalene+R1H	8.70E+16	-1.3	3497.0
1142.	C10H9=ph#C4H4	2.50E+14	0.7	41800.0
1143.	ph#C4H5=C10H10	7.90E+14	0.0	29951.0
1144.	C10H10+R1H=C10H9+H2	2.00E+05	2.5	2500.0
1145.	naphtalene+R1H=C10H9	5.00E+14	0.0	5000.0
1146.	benzyl+C3H3=C10H10	1.00E+10	0.0	0.0
1147.	C10H9+R1H=C10H10	1.00E+14	0.0	0.0
1148.	C4H4+C4H4=styrene	1.80E+20	-1.9	40197.0
1149.	nC4H5+C4H4=styrene+R1H	3.16E+11	0.0	596.1
1150.	C6H5#+C2H2=styryl	7.90E+51	-12.4	17758.0
1151.	C6H5#+C2H4Z=styrene+R1H	2.50E+12	0.0	6196.0
1152.	C6H5#+C4H6Z2=styrene+R10C2H3V	3.20E+11	0.0	1903.0
1153.	C6H5#+C4H4=styrene+R9C2H	4.00E+13	0.0	19870.0
1154.	benzyl+B6CH2=styrene+R1H	2.40E+14	0.0	0.0
1155.	benzyl+B5CH2=styrene+R1H	7.00E+13	0.0	8957.0
1156.	C6H6#+C4H4=C10H10	4.47E+11	0.0	30114.0
1157.	C5H5#+C3H3=>styryl+R1H	3.00E+35	-7.2	8413.0
1158.	C5H5#+C3H3=>styrene	1.00E+13	0.0	8294.0
1159.	styryl+C4H2=>A2R5+R1H	1.60E+16	-1.3	5365.0
1160.	styryl+C6H5#C2H=>pyrene+H2+R1H	1.10E+24	-2.9	15916.0
1161.	P2-+styryl=>BAPYR+H2+H2	8.30E+38	-6.3	44767.0
1162.	styryl+A1C2H*=>pyrene+R1H+R1H	6.00E+17	0.0	46943.0
1163.	A2C2H-23+styryl=>BAPYR+R1H+R1H	6.00E+17	0.0	46943.0
1164.	A2C2H-1*+styryl=>BAPYR+R1H+R1H	6.00E+17	0.0	46943.0
1165.	C6H5#+C4H4=C6H5#C2H+R10C2H3V	3.20E+11	0.0	1352.0
1166.	C6H5#+C4H6Z2=>indene+R4CH3	1.42E+13	0.0	278.0
1167.	C6H5#+C4H6Z2=>naphtalene+H2+R1H	5.00E+11	0.0	2987.0
1168.	C6H5#+C4H2=C6H5#C2H+R9C2H	2.00E+13	0.0	21857.0
1169.	A2CH2-1+benzyl=BylNyl-1	5.01E+12	0.0	454.0
1170.	A2CH2-2+benzyl=BylNyl-2	5.01E+12	0.0	454.0
1171.	BylNyl-1=A2C8H8-1+R1H	1.00E+16	0.0	83660.0
1172.	BylNyl-1+R1H=A2C8H8-1+H2	5.40E+04	2.5	-1900.0
1173.	BylNyl-1+R4CH3=A2C8H8-1+CH4	2.20E+12	0.0	9100.0
1174.	BylNyl-1+benzyl=A2C8H8-1+toluene	2.20E+12	0.0	9100.0
1175.	BylNyl-1+C3H5Y=A2C8H8-1+C3H6Y	2.20E+12	0.0	13100.0
1176.	BylNyl-1+R1H=naphtalene+C8H9#-1	5.67E+08	1.4	5650.0
1177.	A2CH3-1+benzyl=>BylNyl-1+R1H	1.20E+12	0.0	15931.0
1178.	A2CH2-1+toluene=>BylNyl-1+R1H	1.20E+12	0.0	15931.0
1179.	BylNyl-1*+R1H=BylNyl-1	1.00E+14	0.0	0.0
1180.	BylNyl-1+R1H=BylNyl-1*+H2	3.23E+07	2.1	15833.0
1181.	BylNyl-1+R4CH3=BylNyl-1*+CH4	2.00E+12	0.0	14976.0
1182.	BylNyl-1+R10C2H3V=BylNyl-1*+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12969.0
1183.	BylNyl-2=A2C8H8-2+R1H	1.00E+16	0.0	83660.0
1184.	BylNyl-2+R1H=A2C8H8-2+H2	5.40E+04	2.5	-1900.0

1185.	BylNyl-2+R4CH3=A2C8H8-2+CH4	2.20E+12	0.0	9100.0
1186.	BylNyl-2+benzyl=A2C8H8-2+toluene	2.20E+12	0.0	9100.0
1187.	BylNyl-2+C3H5Y=A2C8H8-2+C3H6Y	2.20E+12	0.0	13100.0
1188.	BylNyl-2+R1H=naphtalene+C8H9#-1	5.67E+08	1.4	5650.0
1189.	A2CH3-2+benzyl=>BylNyl-2+R1H	1.20E+12	0.0	15931.0
1190.	A2CH2-2+toluene=>BylNyl-2+R1H	1.20E+12	0.0	15931.0
1191.	BylNyl-2*+R1H=BylNyl-2	1.00E+14	0.0	0.0
1192.	BylNyl-2+R1H=BylNyl-2*+H2	3.23E+07	2.1	15833.0
1193.	BylNyl-2+R4CH3=BylNyl-2*+CH4	2.00E+12	0.0	14976.0
1194.	BylNyl-2+R10C2H3V=BylNyl-2*+C2H4Z	6.00E+11	0.0	12969.0
1195.	A2C8H8-1=StylNyl-1+R1H	7.94E+15	0.0	51864.0
1196.	A2C8H8-2=StylNyl-2+R1H	7.94E+15	0.0	51864.0
1197.	StylNyl-1+R1H=>naphtalene+C2H2+C6H5#	5.67E+08	1.4	5650.0
1198.	StylNyl-1+R1H=>naphtyl1+C2H2+C6H6#	5.67E+08	1.4	5650.0
1199.	StylNyl-1+R1H=StylNyl-1*+H2	2.19E+08	1.8	2998.0
1200.	StylNyl-1+R4CH3=StylNyl-1*+CH4	3.10E+11	0.0	5493.0
1201.	StylNyl-1+R10C2H3V=StylNyl-1*+C2H4Z	4.40E+00	3.5	4084.0
1202.	StylNyl-1*+R1H=StylNyl-1	1.17E+33	-5.6	8754.0
1203.	naphtyl1+styrene=StylNyl-1+R1H	2.50E+12	0.0	6196.0
1204.	A2C2H3-1+C6H5#=StylNyl-1+R1H	2.50E+12	0.0	6196.0
1205.	C6H5C2H2+naphtyl1=StylNyl-1	3.90E+38	-7.6	12893.0
1206.	C6H5#+A2C2H2-1=StylNyl-1	3.90E+38	-7.6	12893.0
1207.	C6H5C2H2+naphtalene=StylNyl-1+R1H	8.00E+11	0.0	6396.0
1208.	C6H6#+A2C2H2-1=StylNyl-1+R1H	8.00E+11	0.0	6396.0
1209.	StylNyl-2+R1H=>naphtalene+C2H2+C6H5#	5.67E+08	1.4	5650.0
1210.	StylNyl-2+R1H=>naphtyl2+C2H2+C6H6#	5.67E+08	1.4	5650.0
1211.	StylNyl-2+R1H=StylNyl-2*+H2	2.19E+08	1.8	2998.0
1212.	StylNyl-2+R4CH3=StylNyl-2*+CH4	3.10E+11	0.0	5493.0
1213.	StylNyl-2+R10C2H3V=StylNyl-2*+C2H4Z	4.40E+00	3.5	4084.0
1214.	StylNyl-2*+R1H=StylNyl-2	1.17E+33	-5.6	8754.0
1215.	naphtyl2+styrene=StylNyl-2+R1H	2.50E+12	0.0	6196.0
1216.	A2C2H3-2+C6H5#=StylNyl-2+R1H	2.50E+12	0.0	6196.0
1217.	C6H5C2H2+naphtyl2=StylNyl-2	3.90E+38	-7.6	12893.0
1218.	C6H5#+A2C2H2-2=StylNyl-2	3.90E+38	-7.6	12893.0
1219.	C6H5C2H2+naphtalene=StylNyl-2+R1H	8.00E+11	0.0	6396.0
1220.	C6H6#+A2C2H2-2=StylNyl-2+R1H	8.00E+11	0.0	6396.0
1221.	StylNyl-1*=chrysene+R1H	4.00E+11	0.0	11992.0
1222.	StylNyl-2*=BAA3L+R1H	4.00E+11	0.0	11992.0
1223.	BylNyl-1*=>CRYSNH2+R1H	4.00E+11	0.0	11992.0
1224.	BylNyl-2*=>BAA3LH2+R1H	4.00E+11	0.0	11992.0
1225.	CRYSNH2+R1H=HCRYSN+H2	5.40E+02	3.5	5207.0
1226.	BAA3LH2+R1H=HBAA3L+H2	5.40E+02	3.5	5207.0
1227.	CRYSNH2=chrysene+H2	4.70E+13	0.0	61563.0
1228.	BAA3LH2=BAA3L+H2	4.70E+13	0.0	61563.0
1229.	HCRYSN+R1H=CRYSNH2	1.00E+14	0.0	0.0
1230.	HBAA3L+R1H=BAA3LH2	1.00E+14	0.0	0.0

1231.	HCRYSN+R1H=chrysene+H2	1.81E+12	0.0	0.0
1232.	HBAA3L+R1H=BAA3L+H2	1.81E+12	0.0	0.0
1233.	chrysene+R1H=HCRYSN	3.20E+13	0.0	3201.0
1234.	BAA3L+R1H=HBAA3L	3.20E+13	0.0	3201.0
1235.	IC6H7=C6H6#+R1H	8.80E+24	-4.9	13392.0
1236.	IC6H7+R1H=IC6H8	6.70E+65	-15.6	23185.0
1237.	C6H8#+R4CH3=C6H7#+CH4	2.00E+11	0.0	7285.0
1238.	IC6H8+R1H=IC6H7+H2	1.60E+06	2.5	9793.0
1239.	IC6H8+R4CH3=IC6H7+CH4	4.00E+00	3.5	11680.0
1240.	C6H5#+C8H9#-1=bibenzyl	5.00E+12	0.0	0.0
1241.	naphtyl1+C8H9#-1=BylNyl-1	5.00E+12	0.0	0.0
1242.	naphtyl2+C8H9#-1=BylNyl-2	5.00E+12	0.0	0.0
1243.	C5H10=R11C2H5+C3H5Y	1.00E+16	0.0	70700.0
1244.	R11C2H5+C2H4Z=R20C4H9	1.81E+10	2.5	6130.0
1245.	R20C4H9=C4H8Y+R1H	1.10E+13	0.2	35700.0
1246.	HE=HE	1.00E+10	0.0	0.0
1247.	AR=AR	1.00E+10	0.0	0.0
1248.	N2=N2	1.00E+10	0.0	0.0
1249.	C3H5Y+C3H5Y=IC6H10	7.11E+36	-7.5	7390.0
1250.	IC6H10+R1H=IC6H9+H2	4.80E+06	2.2	3100.0
1251.	IC6H9+R1H=IC6H10	2.00E+13	0.0	0.0
1252.	C3H6Y+C3H5Y=>C4H7Y+C2H4Z	2.03E+17	-2.1	15598.0
1253.	C4H7Y+C2H4Z=>C3H6Y+C3H5Y	8.54E+23	-3.8	21182.0
1254.	C5H6#+C5H5#=>indene+R4CH3	7.86E-01	3.1	5729.0
1255.	C6H5#+C2H2=C6H5C2H2	9.90E+41	-9.3	15715.0

ANNEXE C

-

RESULTATS EXPERIMENTAUX COMPARES AUX SIMULATIONS

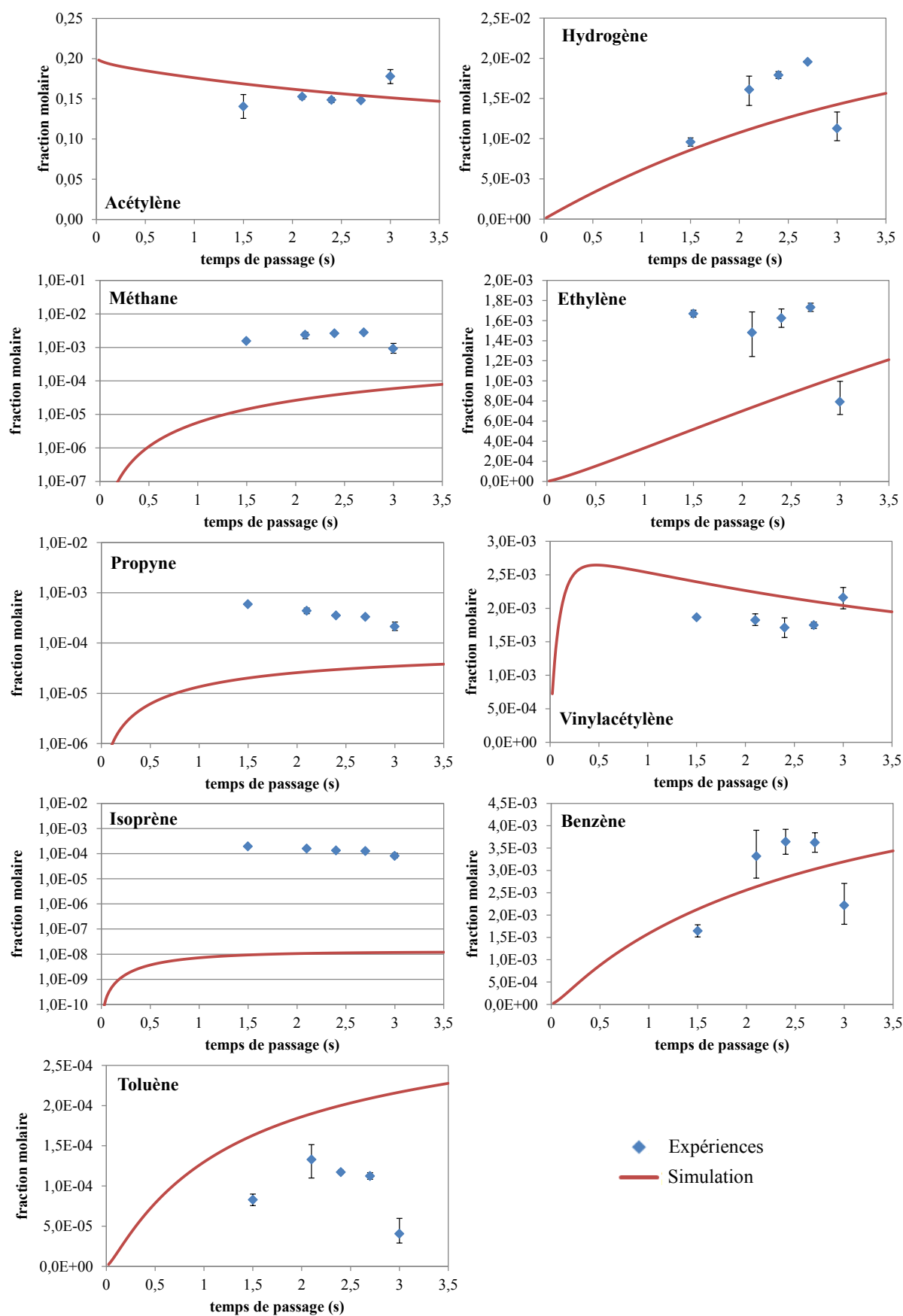


Figure C-1 : Réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 20% d'acétylène en entrée – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8 \text{ kPa}$ – Analyse par GC en ligne

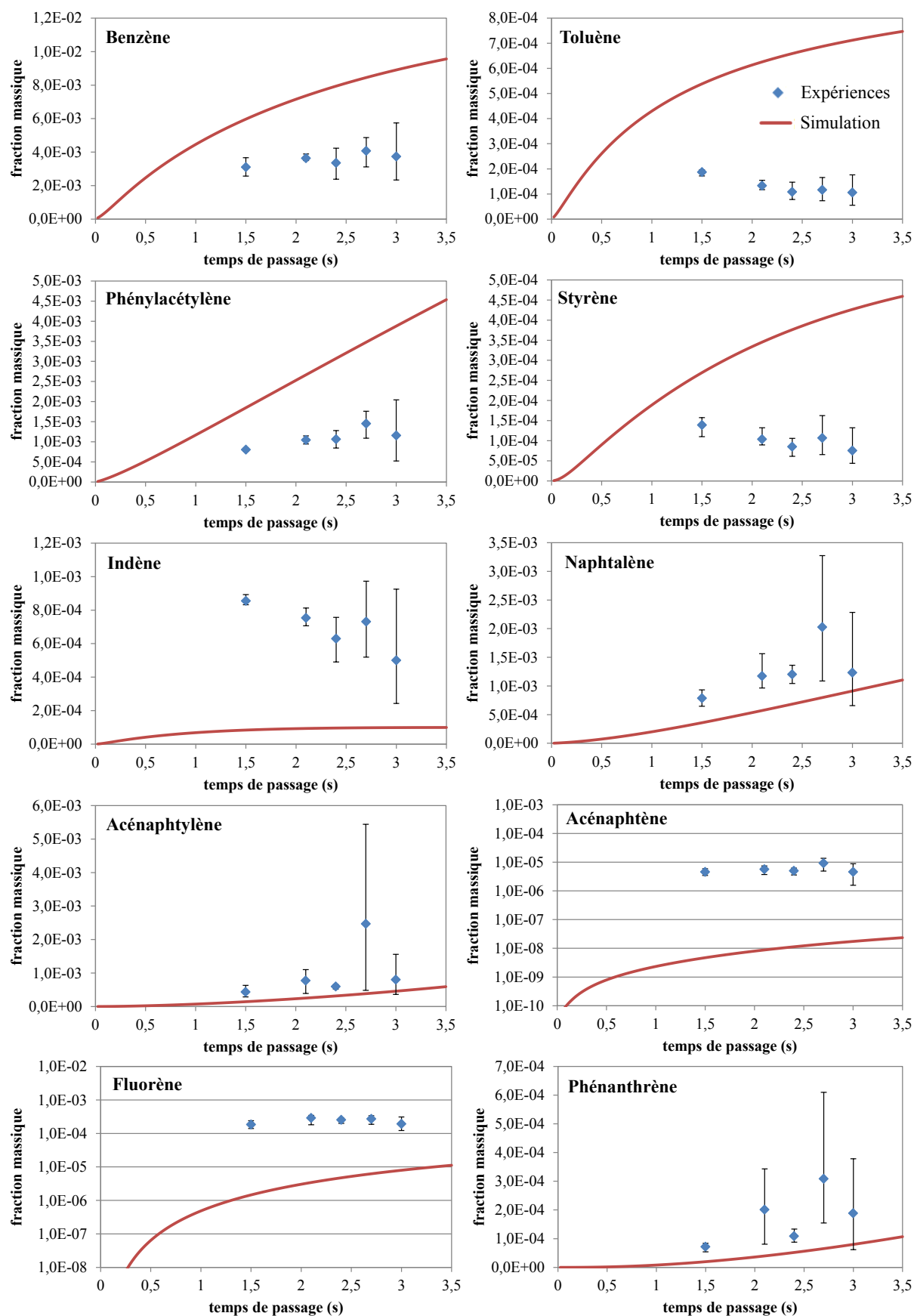


Figure C-2 : Réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 20% d'acétylène en entrée – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8 \text{ kPa}$ – Analyse par GC en différé

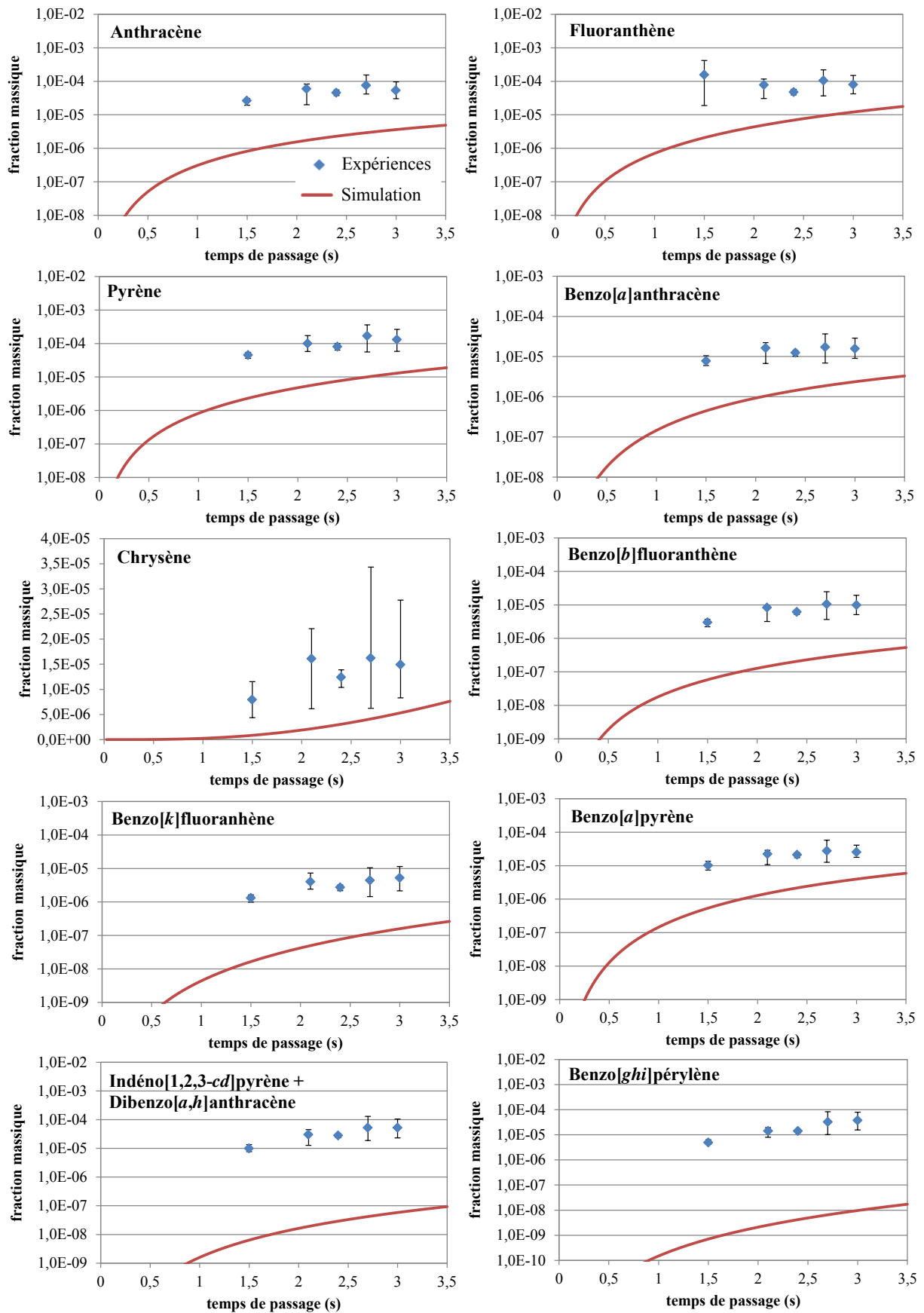


Figure C-3 : Réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 20% d'acétylène en entrée –
 $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8 \text{ kPa}$ – Analyse par GC en différé (suite)

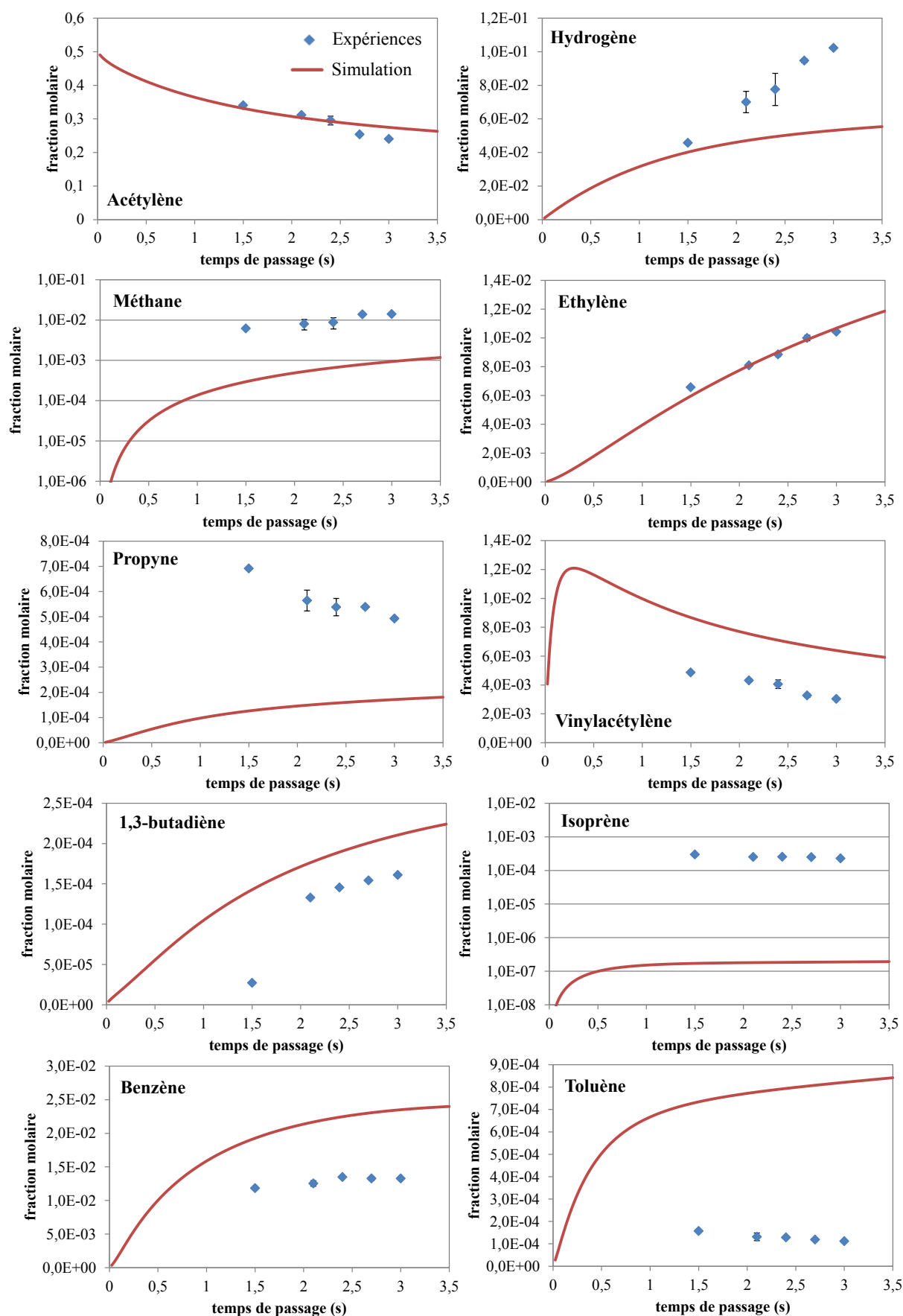


Figure C-4 : Réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 50% d'acétylène en entrée – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8 \text{ kPa}$ – Analyse par GC en ligne

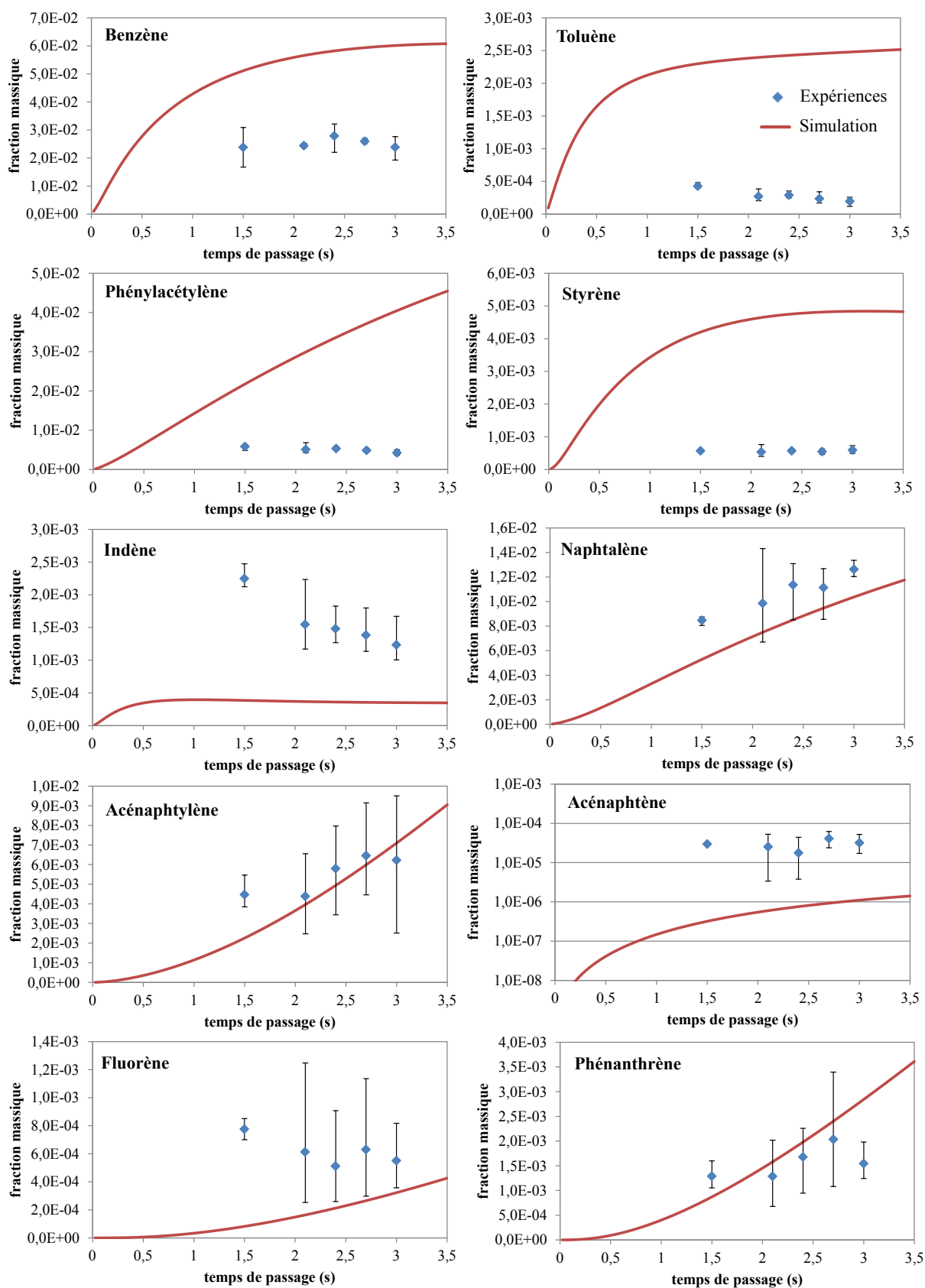


Figure C-5 : Réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 50% d’acétylène en entrée – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8 \text{ kPa}$ – Analyse par GC en différé

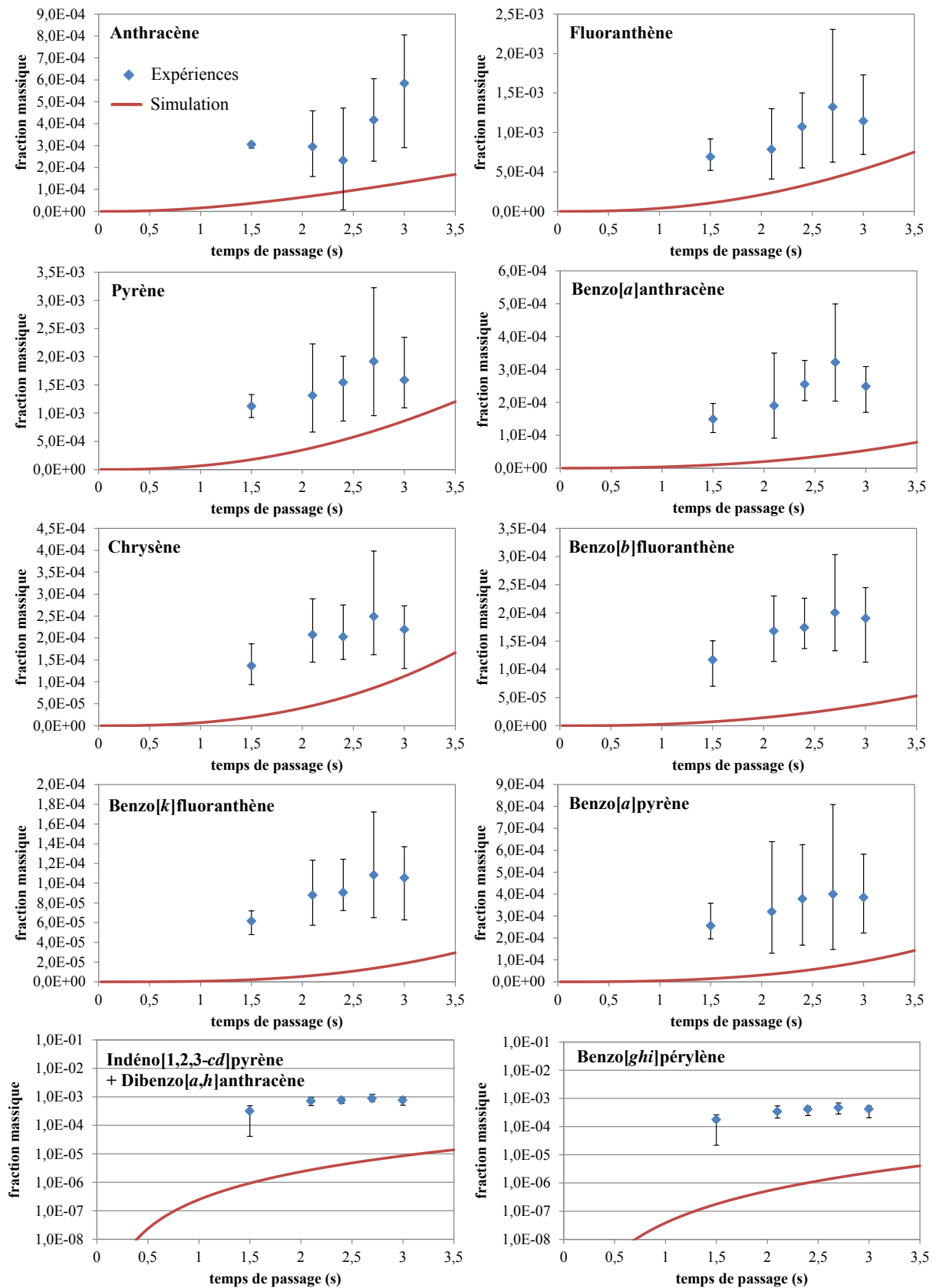


Figure C-6 : Réacteur tubulaire de 80 mm de diamètre – 50% d'acétylène en entrée – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8 \text{ kPa}$ – Analyse par GC en différé (suite)

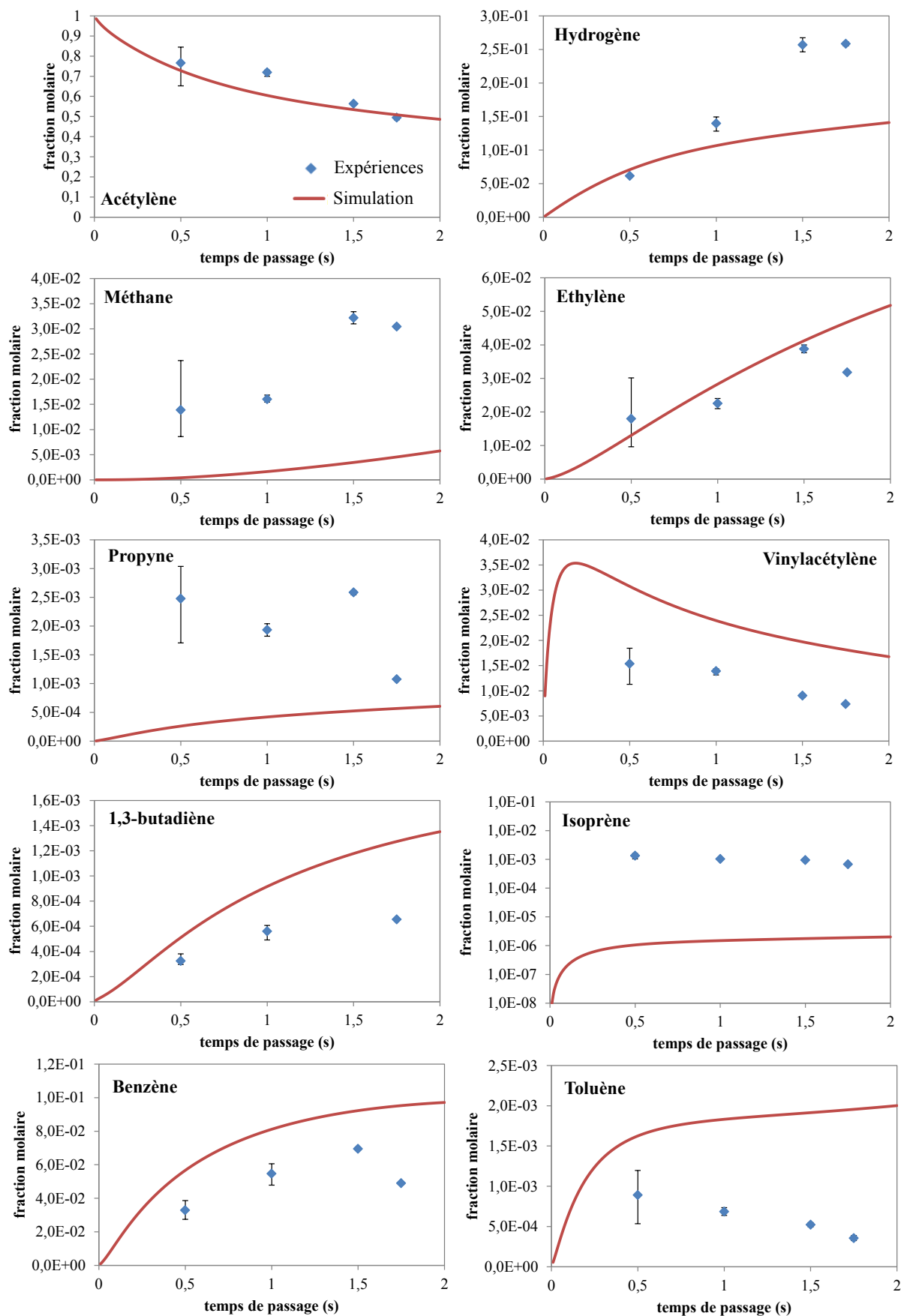


Figure C-7 : Réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre – 100% d'acétylène en entrée – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8\text{ kPa}$ – Analyse par GC en ligne

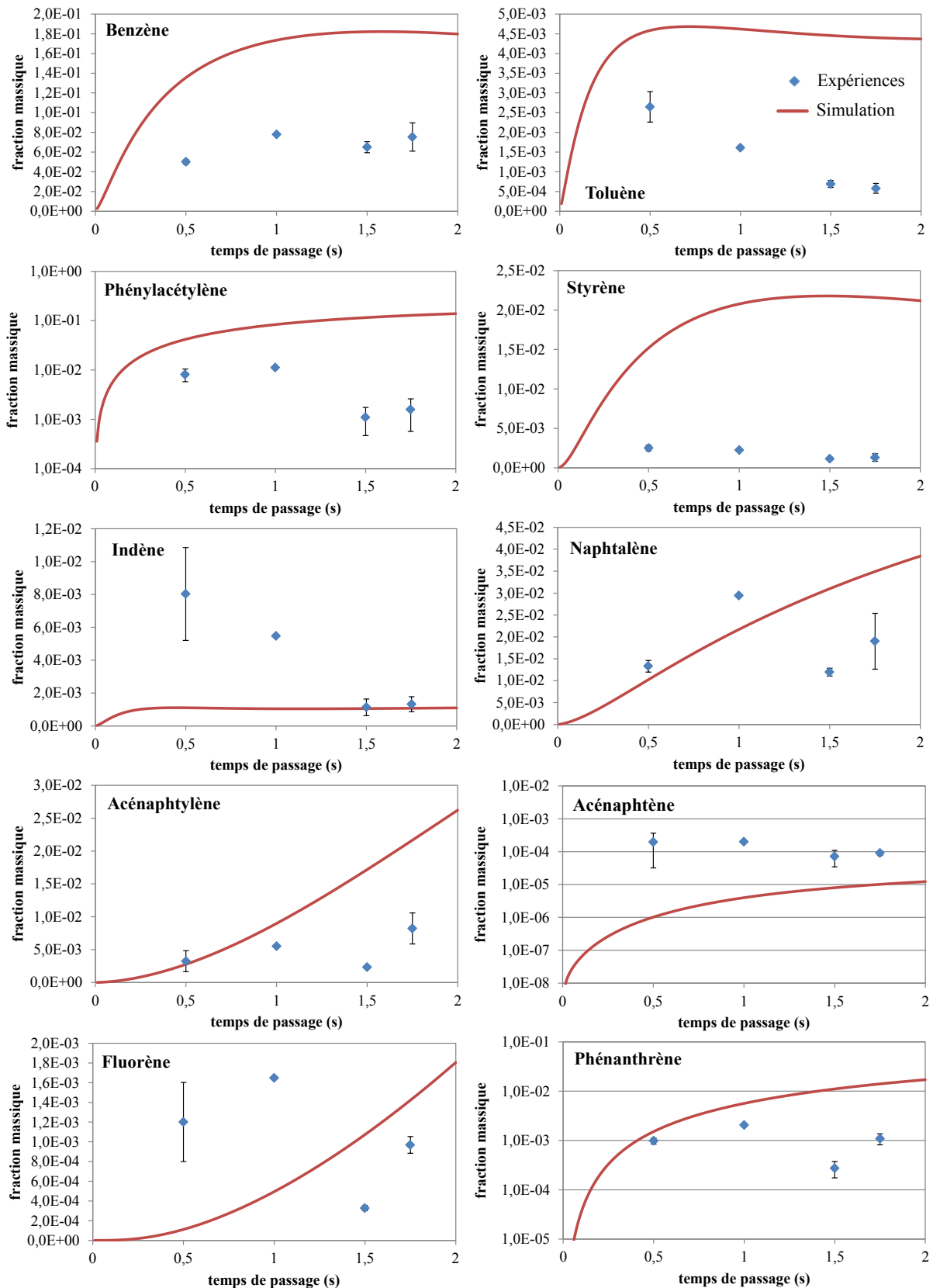


Figure C-8 : Réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre – 100% d'acétylène en entrée – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8 \text{ kPa}$ – Analyse par GC en différé

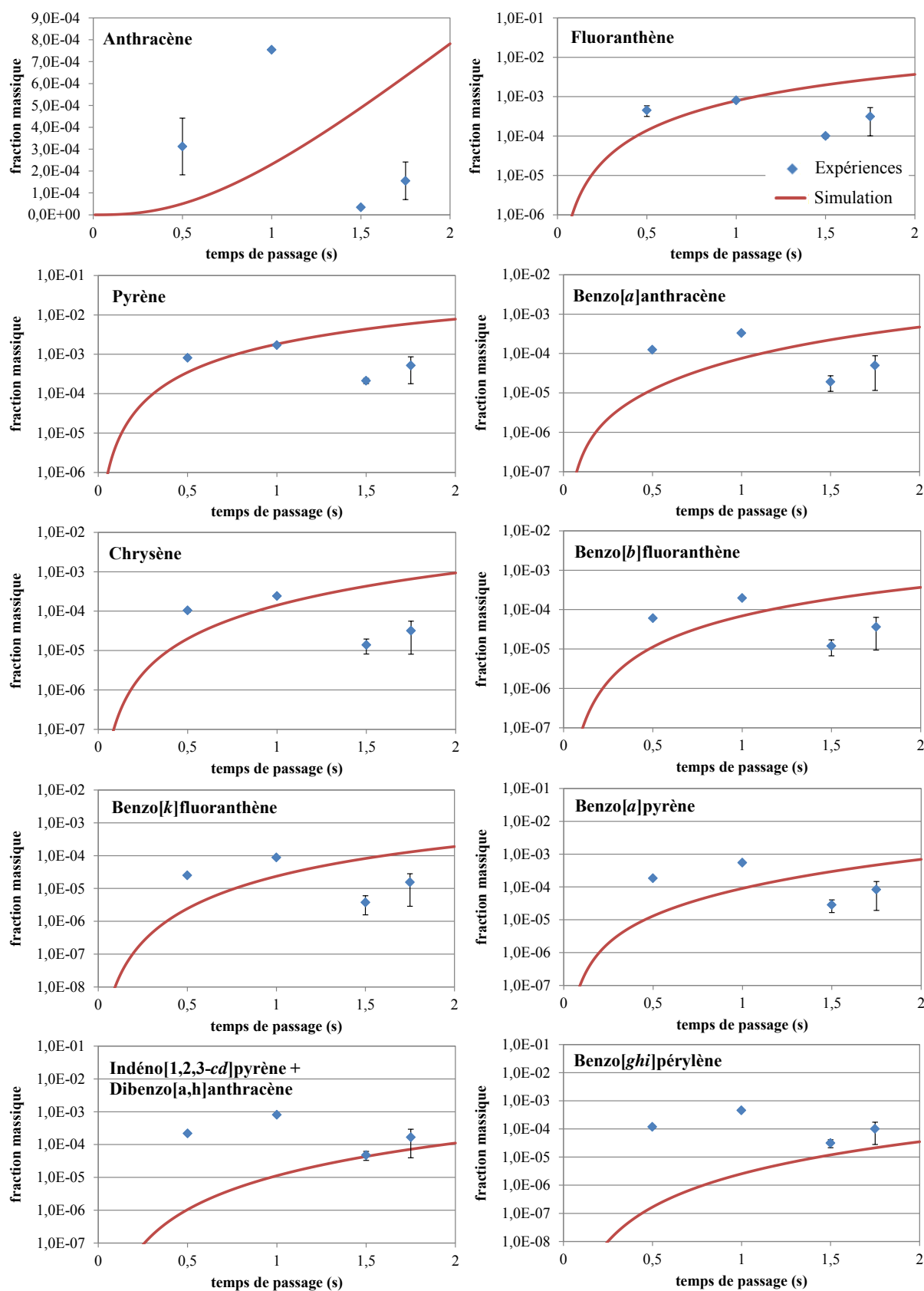


Figure C-9 : Réacteur tubulaire de 16 mm de diamètre – 100% d'acétylène en entrée – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8\text{ kPa}$ – Analyse par GC en différé (suite)

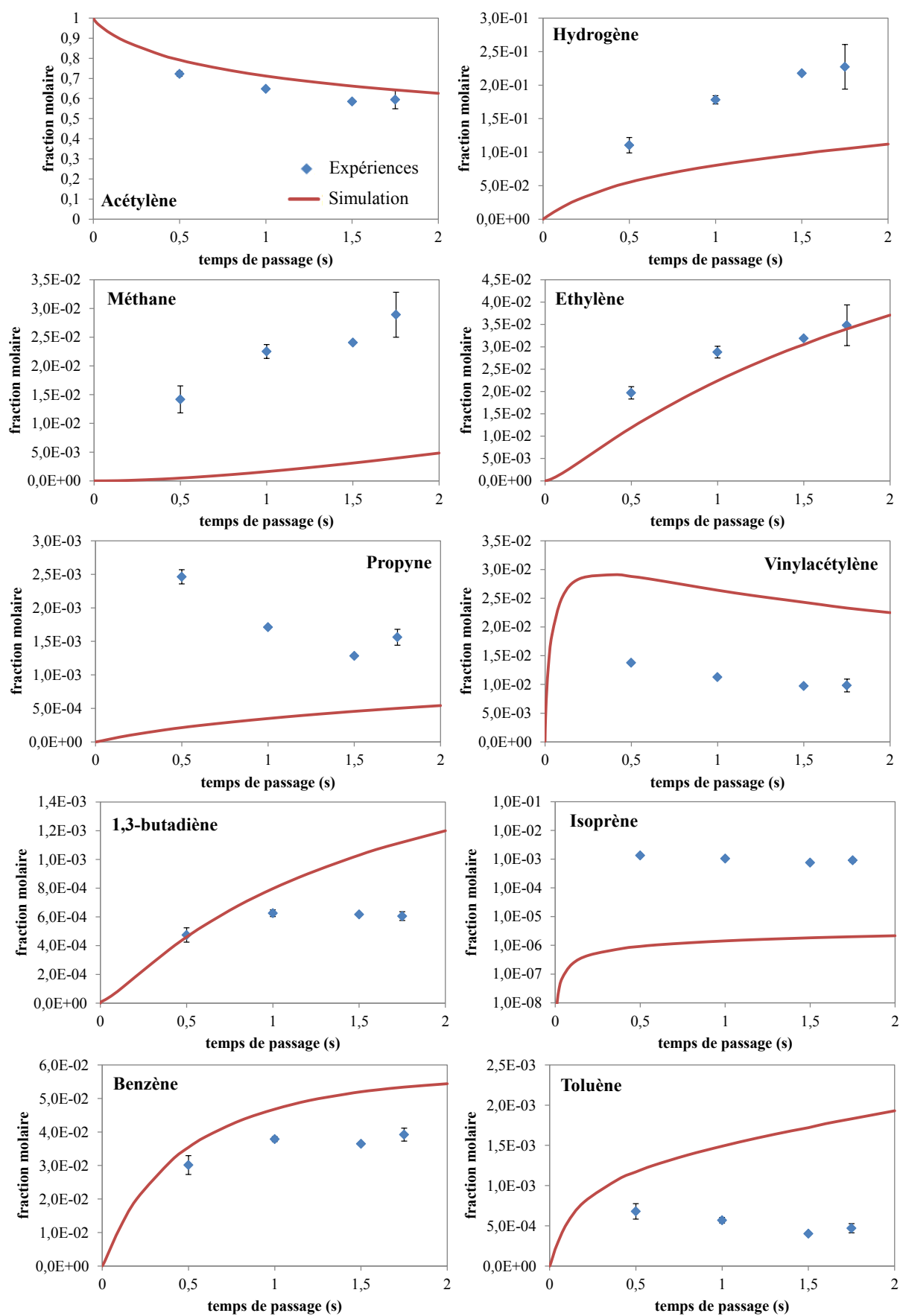


Figure C-10 : Réacteur sphérique – 100% d'acétylène en entrée –
 $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8\text{ kPa}$ – Analyse par GC en ligne

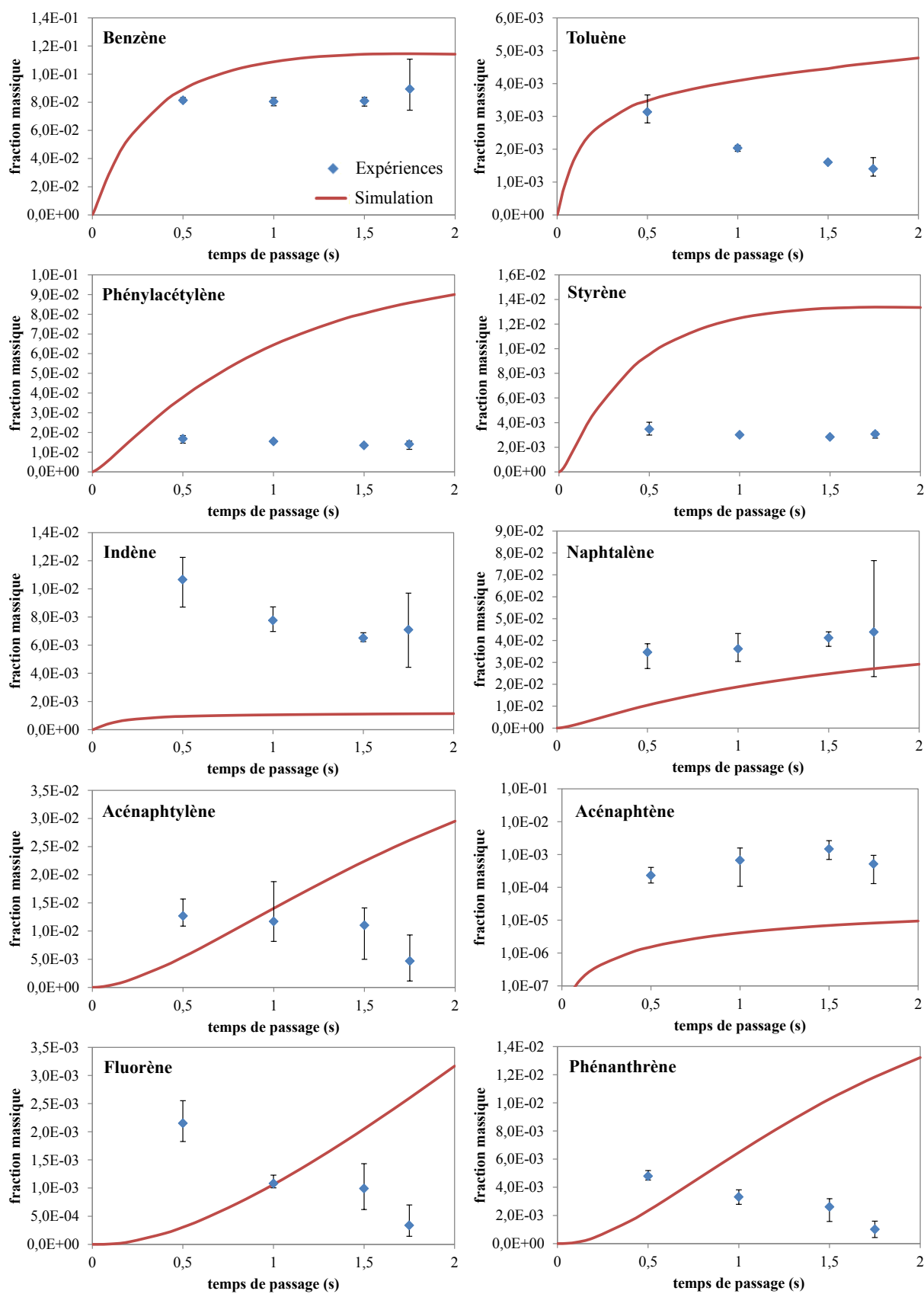


Figure C-11 : Réacteur sphérique – 100% d'acétylène en entrée –
 $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8\text{ kPa}$ – Analyse par GC en différé

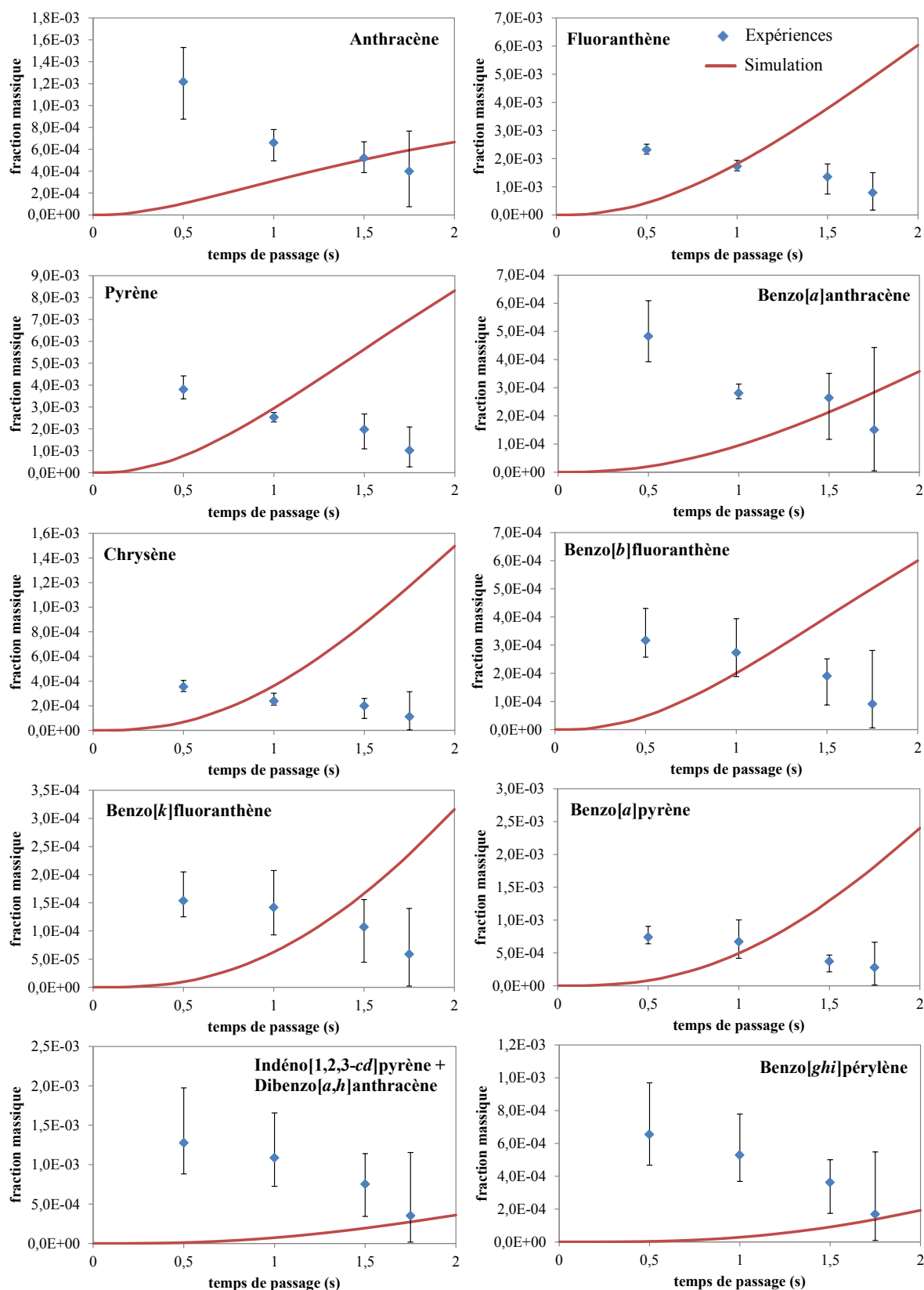


Figure C-12 : Réacteur sphérique – 100% d'acétylène en entrée – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8\text{ kPa}$ – Analyse par GC en différé (suite)

ANNEXE D

-

**VALIDATION DU MODELE PAR
DES DONNEES EXPERIMENTALES
DE LA LITTERATURE**

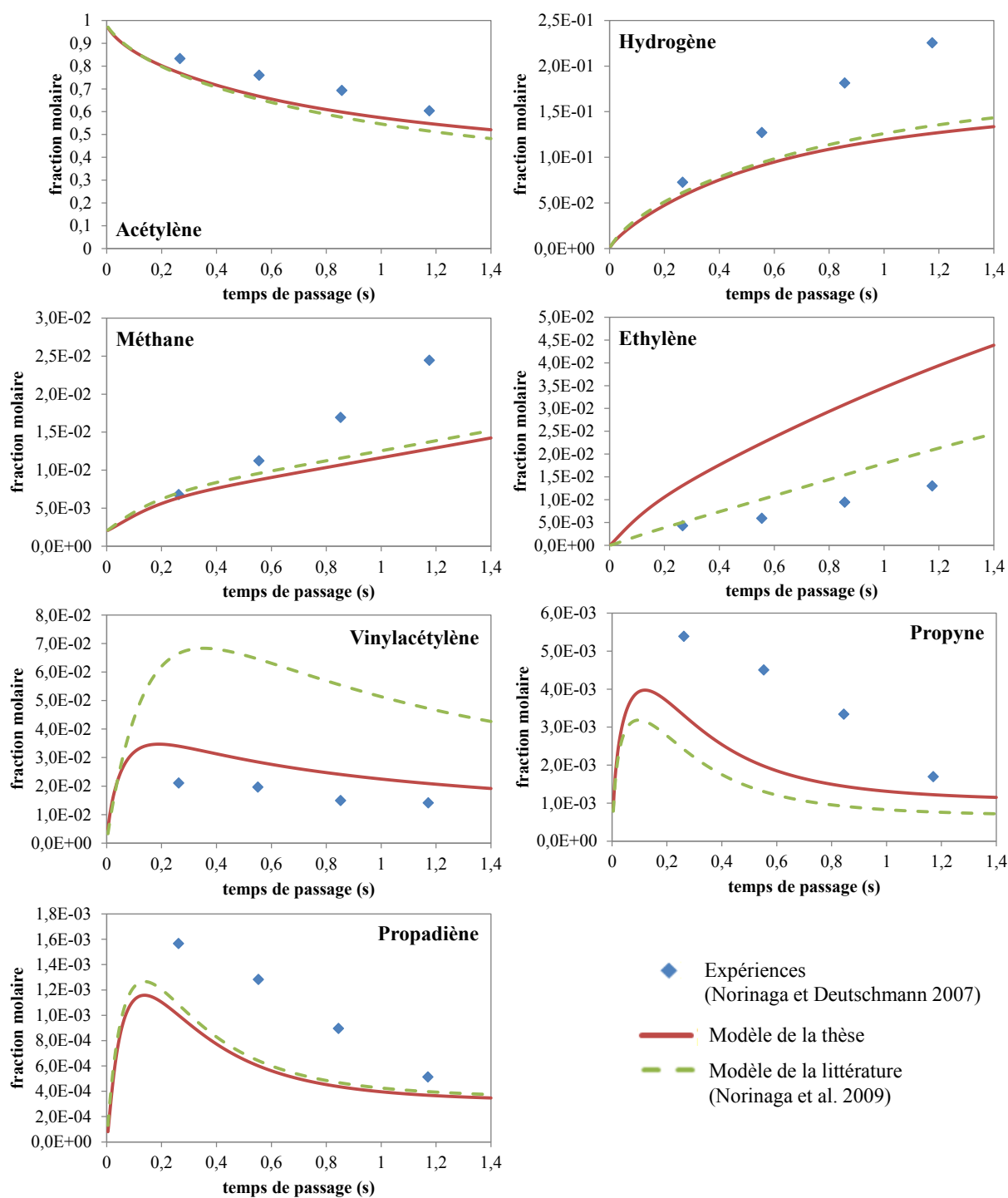


Figure D-1 : Réacteur tubulaire – Composition en entrée : 98% d'acétylène ; 0,2% de méthane ; 1,8% d'acétone – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8 \text{ kPa}$

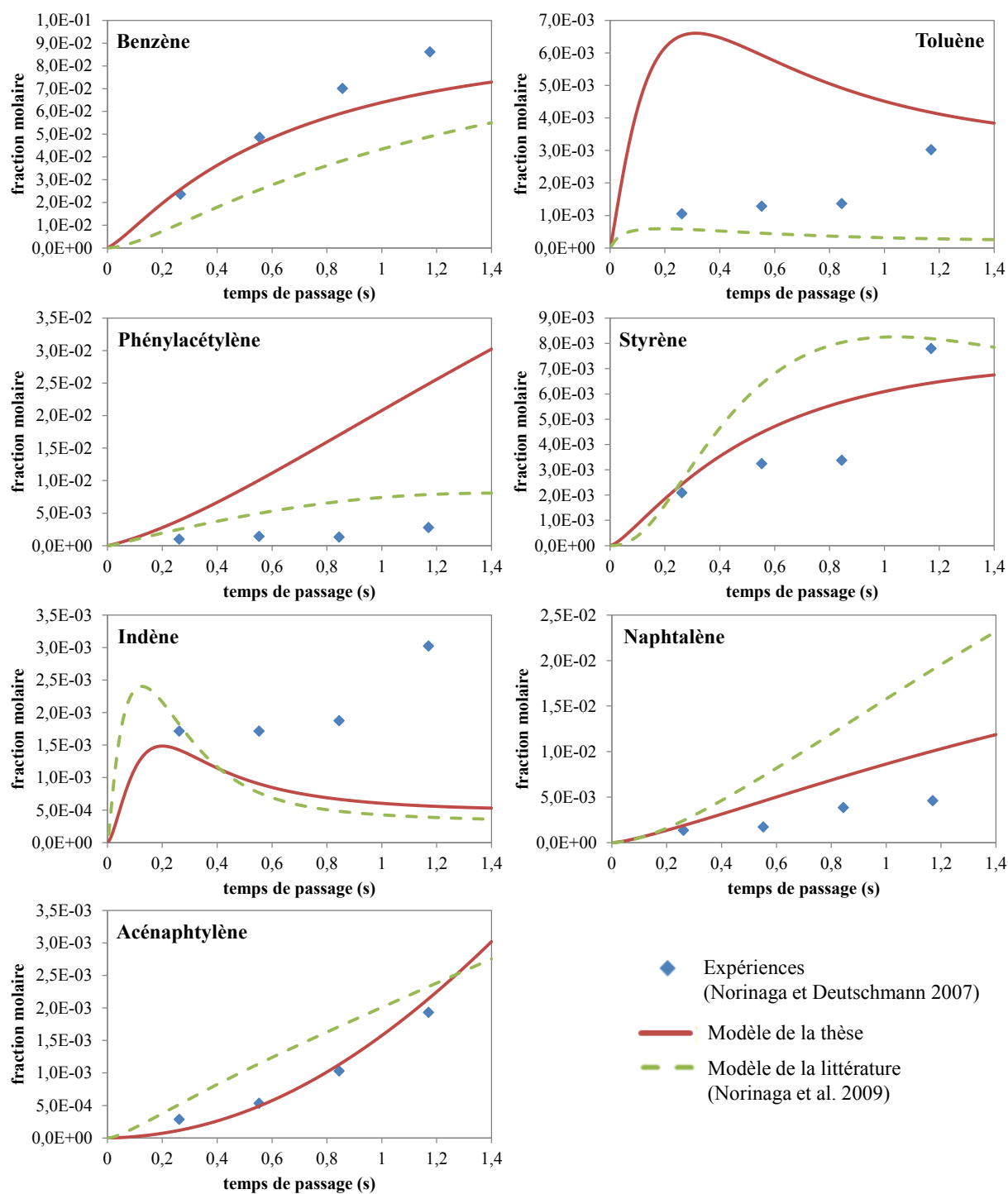


Figure D-2 : Réacteur tubulaire – Composition en entrée : 98% d'acétylène ; 0,2% de méthane ; 1,8% d'acétone – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 8\text{ kPa}$ (suite)

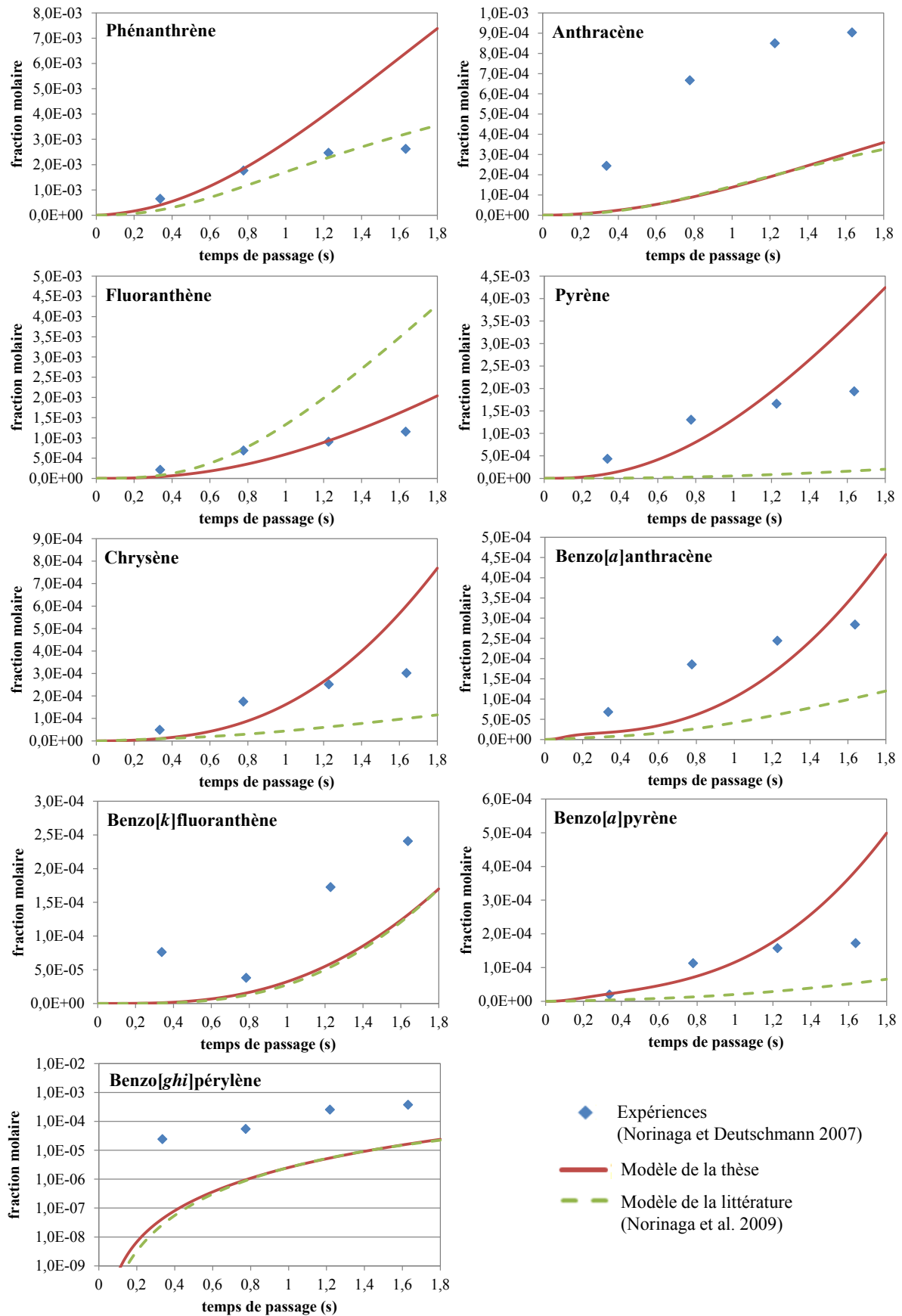


Figure D-3 : Réacteur tubulaire – Composition en entrée : 98% d'acétylène ; 0,2% de méthane ; 1,8% d'acétone – $T = 900^{\circ}\text{C}$ – $P = 15 \text{ kPa}$

Approche préventive pour une réduction des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans les fours à pyrolyse

Application à la cémentation gazeuse à basse pression

Mots-clefs : HAP ; cémentation gazeuse ; pyrolyse ; acétylène ; modélisation cinétique

La cémentation gazeuse à basse pression est un procédé de traitement de surface qui consiste à renforcer des pièces en acier par diffusion d'atomes de carbone provenant de la pyrolyse d'hydrocarbures gazeux. Une partie de l'hydrocarbure craqué est adsorbée sur le métal mais une autre partie réagit en phase gazeuse et conduit, entre autres, à la formation de HAP. Or, de nombreux HAP sont toxiques, voire cancérigènes, et les salariés en charge du nettoyage ou de la maintenance des fours de cémentation peuvent y être exposés.

Des expériences de pyrolyse d'acétylène ont été réalisées à 900°C et 8 kPa, conditions proches de celles des procédés de cémentation gazeuse à basse pression. Un réacteur auto-agité par jets gazeux et des réacteurs tubulaires ont été utilisés. A la sortie de la zone réactionnelle, les produits de la pyrolyse ont été analysés. Entre autres, 16 HAP considérés comme des polluants prioritaires par l'Agence de Protection de l'Environnement aux Etats-Unis (US EPA) ont été observés. L'influence du taux de dilution du réactif en entrée et du temps de passage dans le réacteur a été étudiée.

Les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux obtenus avec un modèle cinétique détaillé. Ce modèle a été développé dans le but de décrire la formation des HAP lors de la pyrolyse d'hydrocarbures légers. Une attention particulière a été portée aux voies de formation des premiers cycles aromatiques et des 16 HAP de la liste de l'EPA. En plus des données expérimentales obtenues dans le cadre de cette étude, le modèle a été validé à partir de données expérimentales de la littérature.

Le but de l'étude est de comprendre les phénomènes de formation et de croissance des HAP afin de trouver des conditions opératoires permettant de rendre plus sûrs les procédés de cémentation gazeuse à basse pression.

Preventive approach for a reduction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in pyrolysis furnaces

Application to low-pressure gas carburizing

Keywords: PAHs; gas carburizing; pyrolysis; acetylene; kinetic modeling

Low-pressure gas carburizing is a heat treatment process used to harden surface of steel by enriching the metal with carbon atoms coming from pyrolysis of hydrocarbons. At the same time, a wide variety of molecules and radicals are also formed in the gas phase. They react together, leading to the formation of PAHs. PAHs are toxic and even carcinogenic, and activities such as furnace maintenance may thus represent a risk to workers.

Experiments of acetylene pyrolysis were carried out in conditions close to low-pressure gas carburizing processes, at 900°C and 8 kPa. Two kinds of reactors were used: a jet stirred reactor and tubular reactors. At the outlet of the reaction zone, products of pyrolysis were analyzed. Among other products, 16 PAHs classified as priority pollutants by the United States Environmental Protection Agency (US EPA) were observed. Influence of residence time and of reactant dilution was studied.

Experimental results were compared to those obtained with a detailed kinetic model. This model was developed in order to describe PAH formation during light hydrocarbon pyrolysis. The focus was placed on formation pathways of the first aromatic rings and of the 16 EPA-PAHs. In addition to the experimental data obtained in this study, the model was validated using experimental data from the literature.

The aim of the study is to understand the phenomena of PAH formation and growth in order to find operating conditions to make safer the low-pressure gas carburizing processes.