



Projet de recherche doctoral 2018-2021

Etude cinétique de la combustion de molécules organiques hétéroatomiques à partir d'une approche par modélisation moléculaire

Mots clés : méthodes *ab initio*, DFT, cinétique, combustion, mécanismes réactionnels, modélisation, simulations, composés hétéroatomiques, polluants atmosphériques.

RESUME : En plus d'un siècle et demi, le nombre de molécules issues de la chimie organique est passé de 12 000 à plus de 10 millions. Parmi ces molécules, les composés organiques contenant des hétéroatomes comme l'oxygène, le soufre, l'azote ou encore le chlore, sont très répandus dans l'industrie chimique ou pharmaceutique. Si une prise de conscience s'est faite aux cours des dernières années afin d'orienter la production de nouvelles molécules dans un contexte de développement durable, plus respectueux de notre santé et de notre environnement, la présence d'hétéroatomes comme l'azote, le soufre ou encore le chlore reste actuellement indispensable pour élaborer les produits et matériaux de la vie courante. On peut citer, par exemple, la production de produits phytosanitaires, de certaines peintures, de vernis, d'huiles à haute performances, de plastiques ou encore de colles. La dégradation thermique volontaire de ces molécules (incinération, dépollution des sols, production d'énergie à partir de combustibles solides de récupération) ou involontaire (incendie, explosion dans des zones de stockage) conduit à l'émission de produits pouvant être hautement toxiques (HCN, HCl, SO_x, NO_x, phosgène, ...). Dans ce contexte, il est impératif de bien comprendre les mécanismes réactionnels (mécanismes radicalaires) mis en jeu dans la décomposition thermique de ces molécules, afin de prévoir leur réactivité ainsi que la nature et les quantités de polluants formés et permettre ainsi, une meilleure optimisation des procédés industriels en termes de sécurité, de santé et d'environnement. Malheureusement, les études expérimentales permettant d'explorer les cinétiques de combustion de molécules contenant des hétéroatomes restent difficiles à mettre en œuvre du fait de la toxicité potentielle des réactifs et des produits formés (toxicité, acidité, corrosivité). De ce fait, il existe très peu d'études portant sur des molécules d'intérêt. Parallèlement à cette difficulté expérimentale, les structures chimiques impliquées contiennent un grand nombre d'atomes et de fonctions chimiques différentes, ce qui rend la chimie de leur combustion complexe à modéliser en comparaison avec des structures plus connues comme les hydrocarbures. Dans ce projet, nous utiliserons **une approche par modélisation moléculaire** (méthodes *ab initio* et DFT) couplée à la cinétique chimique et à la thermodynamique statistique pour **élaborer des**

mécanismes chimiques détaillés de combustion de molécules organiques contenant des hétéroatomes comme le soufre, l'azote, le chlore ou encore le fluor. Cette approche déjà très utilisée au laboratoire sera ici appliquée à des molécules modèles représentatives des familles chimiques suivantes :

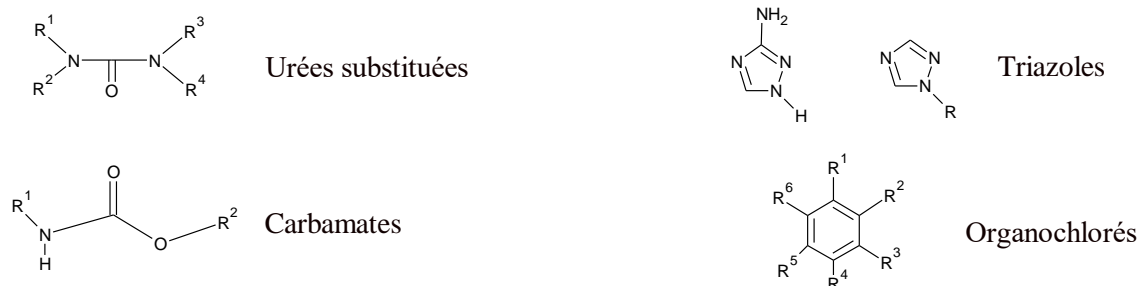


Figure 1 : familles chimiques envisagées dans le cadre du projet de thèse

Les groupements R_i dans la figure 1 sont des structures chimiques allant d'un atome d'hydrogène à des groupements complexes (éventuellement aromatiques) pouvant contenir plusieurs hétéroatomes (Cl, S, N, F). On retrouve des composés comme les carbamates ou des triazoles qui sont utilisés en agriculture mais aussi dans le traitement des bois d'extérieurs. Les organochlorés sont, quant-à-eux utilisés à la fois comme produits phytosanitaires mais aussi comme solvants ou dans l'industrie pharmaceutique. Enfin, les urées substituées entrent dans la composition de certains vernis, ustensiles de cuisine ou encore comme liant (urée-formaldéhyde) pour les bois agglomérés.

Dans un premier temps, l'objectif consistera à déterminer les barrières d'énergie des réactions radicalaires (ou moléculaires) mises en jeu dans les molécules modèles choisies parmi les différentes familles de la figure 1. Pour cela une méthode *ab initio* sera choisie sur la base d'un compromis entre précision et temps de calcul. Ce travail sera réalisé à l'aide du logiciel GAUSSIAN. Dans un second temps, les constantes de vitesse et les grandeurs thermodynamiques seront déterminées à partir des barrières calculées précédemment pour les processus réactionnels les plus faciles. Cette détermination se fera en utilisant la théorie de l'état de transition et la thermodynamique statistique pour le calcul des fonctions de partition (facteur pré-exponentiel et données thermodynamiques). Enfin, le mécanisme élaboré sera simulé dans des conditions de combustion et les résultats seront analysés (formation de produits, réactivité) et comparés avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature.

Ce projet est soutenu financièrement par la région Grand-Est

Compétences recherchées : le candidat devra posséder de bonnes compétences en chimie et avoir des notions en cinétique chimique appliquée à la combustion. Une première expérience dans le domaine de la modélisation moléculaire serait un plus.

Le démarrage de la thèse est prévu à partir de début novembre

Documents à fournir : CV, lettre de motivation, relevés de notes (master 1 et 2), personnes référentes.

Contacts : baptiste.sirjean@univ-lorraine.fr
rene.fournet@univ-lorraine.fr

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP)

LRGP (UMR 7274)
ENSIC, 1 rue Grandville – B.P.
20451
54001 Nancy Cedex

