50376 1968 27 Nº d'ordre Ao6

50.376 1968 27

THESE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

DOCTEUR DE SPÉCIALITE

PAR

Marie-Colette Vandevelde Margez

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'OXYDATION MENAGEE DU METHANE DANS UN SYSTEME DYNAMIQUE

SOUTENUE LE 16 SEPTEMBRE 1698 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.

M. LUCQUIN P. GOUDMAND L. BASSERY Prèsident

Examinateurs

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYEN M. DEFRETIN

-=-=-=-=-=-=-

ASSESSEURS M.HEUBEL M.LEBRUN

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT MM. FLEURY MM. PARISELLE BEGHIN P. GERMAIN PASCAL BROCHARD KAMPE DE FERIET PAUTHENIER CAU LAMOTTE ROIG CHAPPELON LELONG **R**SEAU CHAUDRON KOURGANOFF ROUBINE CORDONNIER Mme LELONG ROUELLE DEHEUVELS MM. MAZET WIEMAN DEHORNE A. MICHEL ZAMANSKI DOLLE NORMANT

PROFESSEURS

MM. BACCHUS BEAUFILS BECART BLOCH BONTE BOUGHON

Astronomie et Calcul Numérique Chimie Générale Physique Psychophysicidaté Géologie Appliquée Mathématiques

MM.	BOURIQUET	Botanique .
*	CELET	Géologie Générale
	CONSTANT	Radioélectricité
	CARSIN	Paléobotanique
	DECUYPER	Mathématiques
	DEDECKER	Mathématiques
	DEFRETIN	Laboratoire Biologie Maritime de WIMEREUX
	DEHORS	Physique Industrielle
	DELATTRE	Géologie Générale
	DELEAU	Géologie et Minéralogie
	DELHAYE	Chimie Physique et Minérale Ier Cycle
	DESCOMBES	Mathématiques
	DURCHON	Zoolugie
	FOURET	Physique
	GABILLARD	Radioélectricitě
	GLACET	Chimie Organique
	GONTIER	Mécanique des Fluides
	HEIM DE BALSAC	Zoologie
	HEUBEL	Chimie Minérale
	HOCQUETTE	Botanique
	LEBEGUE	Botanique C.S.U. AMIENS
Mme	LEBEGUE	Physique C.S.U. AMIENS
M.	LEBRUN	Radioélectricité
Mlle	LENOBLE	Physique
MM.	LIEBAERT	I.U.T.
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Physique - Département de Chimie
	MARION	Chimie C.S.U. AMIENS
	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
Mile	MARQUET	Mathématiques
	MENNESSIER	Géologie C.S.U. AMIENS
	MONTARIOL	Chimie Minérale Appliquée
	MONTREUIL	Chimie Biologique

MM.	MORIAMEZ	Physique
	MOUVIER	Chimie SAINT-QUENTIN
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie et Minéralogie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHILTZ	Physique
	SCHALLER	Zoologie
Mme	SCHWARTZ	Mathématiques
MM.	TILLIEU	Physique Théorique
	TRIDOT	Chimie Minérale Appliquée - E.N.S.C.L.
	VAZART	Botanique AMIENS
	VIVIER	Zoologie C.S.U. AMIENS
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique Générale

·

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	ATTELA	Mathématiques Appliquées
	BELLET	Physique
	BENABOU	Mathématiques
	BILLARD	Physique
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHERRUAULT	Mathématique s
	CHEVALIER	Mathématiques C.S.U. AMIENS
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale II
Mme	DIXMIER	Mathématiques AMIENS
Mme	DRAN	Chimie Organique Ier Cycle

MM	GOUDMAND	Chimie Physique		
	GUILBAUT	Département de Biologie et Physiologie		
		Animale		
	GUILLAUME	Botanique		
	HANGAN (Associé)	Mathématiques		
	HENRY	Physique AMIENS		
	HERZ	Calcul Numérique		
	HEYMAN	Physique C.S.U. AMIENS		
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique		
	JOLY	Zoologie C.S.U. AMIENS		
	LABLACHE-COMBIER	Chimie Générale		
	LACOSTE	Botanique		
	LAMBERT	Physique SAINT-QUENTIN		
	LANDAIS	Chimie Organique III		
	LEHMANN	Mathématiques		
Mme	LEHMANN	Mathématiques		
	LOUCHEUX	Chimie		
	MAES	Physique		
	METTETAL	Zoologie AMIENS		
	MONTEL	Physique C.S.U. VALENCIENNES		
	NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques SAINT-QUENTIN		
	PANET	Electromécanique		
	PARSY	Mathématiques AMIENS		
	SAADA	Physique		
	SEGARD	Chimie Biologique		
	TUDO	Chimie Minérale Appliquée C.S.U. AMIENS		
	VAILLANT	Mathématiques		
	VIDAL	Physique Industrielle		
Mme ⁻	ZINN-JUSTIN	Mathématiques		

1

SECRETAIRE GENERAL ATTACHE PRINCIPAL

-

-

M. LEGR S

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie de la Combustion sous la direction de Monsieur M. LUCQUIN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici mes respectueux remerciements pour l'intérêt constant avec lequel il a bien voulu suivre et guider ces recherches.

Que Monsieur GOUDMAND et Monsieur BASSERY soient assurés de ma profonde gratitude pour avoir accepté de participer à mon Jury.

Que Monsieur MERIAUX, qui m'a initiée à la recherche et aidée à réaliser une partie de ce travail trouve ici le témoignage de toute ma reconnaissance.

Je remercie également les chercheurs, les techniciens et le personnel du Laboratoire de l'aide qu'ils m'ont apportée.

I - INTRODUCTION

II - METHODE EXPERIMENTALE

A - Description de l'appareil

- 1°) Système d'introduction du mélange gazeux
- 2°) Réacteurs
- 3°) Système de piégeage

B - Analyse des produits de réaction

- 1°) Produits condensables à -80 °C
- 2°) Produits gazeux
- C Conditions d'étude

III - OXYDATION DE "BASSE TEMPERATURE" (475 °C à 550 °C)

A - Etude du mélange 2 CH_4 - O_2 de 475 °C à 550 °C

1°) Influence du vieillissement du réacteur

a) Réacteur neuf

b) Réacteur vieilli

2°) Influence de la température

a) Sur les produits initiaux

b) Sur les produits formés

3°) Comparaison entre les réacteurs

B - Etude de l'influence de la concentration à 475 °C

1°) Mélanges dont le rapport CH_4 / O_2 > 1

a) Comportement du mélange $3 \text{ CH}_{\mu} - 2 \text{ O}_{2}$

b) Evolution des vitesses et des périodes d'induction

2°) Mélanges dont le rapport $CH_4 / O_2 < 1$

MISE EN EVIDENCE D'UNE REACTION HETEROGENE

a) Mélanges où $P_{O_{\mathcal{O}}} + P_{CH_{ll}} = 760$ torrs

- b) Mélanges où la pression partielle d'un constituant est constante
- c) Conclusion

IV - OXYDATION DE "HAUTE TEMPERATURE" (550 °C à 700 °C)

A - Etude des différents paramètres:

- l°) Influence du temps de contact
- 2°) Influence du rapport Méthane / Air
- 3°) Influence de la température
- B Discussion des résultats:
 - l°) Allure de la réaction en fonction du temps
 - 2°) Variation de la vitesse maximale de consommation des réactifs avec la température
 - 3°) Influence du rapport Méthane / Air
 - 4°) Influence de la concentration initiale de l'oxygène
 - 5°) Influence des paramètres sur les quantités maximales de formaldéhyde et de peroxyde d'hydrogène

V - CONCLUSION

-=00 0 00=-

INTRODUCTION,

L'oxydation ménagée du méthane est depuis longtemps très étudiée. Plusieurs raisons sont à l'origine du nombre important de travaux publiés. D'une part, il s'agit d'une petite molécule, et donc à priori, le mécanisme devrait être plus simple que celui des autres hydrocarbures; d'autre part, son abondance dans le gaz naturel permet d'envisager sa transformation en produits intéressants pour l'industrie chimique.

La combustion ménagée d'un hydrocarbure est généralement suivie par la méthode statique ou par la méthode dynamique.

La méthode statique, par des études physicochimiques et analytiques a permis de mettre en évidence de nombreux produits résultants de la combustion ménagée du méthane. Le formaldéhyde est l'un des premiers a avoir été observé (1). Son rôle d'intermédiaire a été démontré en 1936 par BONE et GARDNER (2). Certains auteurs ont attribué également un rôle d'intermédiaire au méthanol (3). D'autres ont mis en évidence la formation d'hydrogène et d'éthane (4), de peroxyde d'hydrogène, d'hydroperoxyde de méthyl sous certaines conditions (5). Des divergences apparaissant dans les résultats obtenus par certains auteurs travaillant dans des conditions expérimentales voisines (6, 7), les recherches se sont également portées sur l'influence de la nature et de l'état des parois du réacteur (HOARE et WALSH) (8).

La méthode dynamique a permis également quelques études cinétiques, (par exemple, la mesure des vitesses relatives de réaction des radicaux avec le méthane et les produits de son oxydation (HOARE et PEACOK) (9)). D'autre part, la quantité de produits formés étant nettement plus importante quand la réaction est effectuée par la méthode dynamique, celle-ci présente un plus grand intêret au point de vue pratique. L'oxydation du méthane en formaldéhyde par la méthode dynamique constituerait par exemple une simplification en comparaison du procédé actuel. Des recherches ont été faites dans le but de transformer un pourcentage important de méthane en formaldéhyde tout en freinant l'oxydation ultérieure de celui-ci (10, 11, 12). L'emploi de catalyseurs et le recyclage ont permis d'améliorer le rendement en formaldéhyde (13).

Dans le laboratoire de Chimie de la Combustion, des études systématiques de la réaction méthane-oxygène ont été entreprises par les deux méthodes.

La morphologie de la réaction lente d'oxydation du méthane, ainsi que le caractère discontinu de l'oxydation en fonction de la température ont été précisés par la méthode statique (14).

La méthode dynamique a été utilisée par MERIAUX (15). Son étude s'est portée entre 475 °C et 700 °C sur le mélange 2 $CH_4 - O_2$, dans un réacteur de 90 cm³. En étudiant les courbes de consommation de l'oxygène, d'accumulation du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène, en fonction du temps de contact, MERIAUX a confirmé certains résultats acquis par la méthode statique, le rôle primordial du formaldéhyde et son rôle d'agent dégénérant de la réaction.

Nous avons repris l'étude de l'oxydation ménagée du méthane pour différentes concentrations, à basse température (inférieure à 550 °C), c'est à dire dans la zone de réaction lente et de flammes froides. Dans cette même zone, nous étudierons l'influence du volume du réacteur. Au delà de 550 °C, nous chercherons à connaître la zone la plus favorable à l'obtention de formaldéhyde, au point de vue température et concentration.

-=00 0 00=-

METHODE EXPERIMENTALE

A - DESCRIPTION DE L'APPAREIL.

L'appareil, classique pour l'étude d'une réaction en dynamique a déjà été utilisé au laboratoire (15).

Il se compose de trois parties (fig. 1).

1°) Système d'introduction des gaz.

Les gaz utilisés: Méthane (pureté 99,9%) - Oxygène (99,9%) -Azote R, proviennent de la ^Société "L'Air Liquide".

Ils sont séchés par passage à travers des colonnes remplies de perchlorate de magnésium et de chlorure de calcium.

Les débits sont réglés à l'aide de robinets à pointeau de la Seciété D.A.M.

Les débits des gaz variant de 0,1 à 30 l/h, nous avons du utiliser plusieurs types de débimètres:

- Rotamètres de la Société HOUDEC pour des débits de 3 à 30 l/h.

- Microdébimètres thermiques pour des débits de l'ordre de 0,1 à 5 l/h (Société SETARAM).

- Débimètres à bulles pour la mesure des débits globaux.

Les circuits des gaz, indépendants les uns des **au**tres, convergent au mélangeur M. Celui-ci est constitué par une enceinte en verre pyrex séparée en deux parties par une plaque de verre fritté, qui a pour effet de ralentir les gaz et d'assurer l'homogénéité du mélange.

Lors du réglage et de la stabilisation des débits, les gaz sont évacués vers l'extérieur par l'intermédiaire du robinet E. Par rotation de E, le mélange est envoyé dans le réacteur.

- 3 -



Fig. 1

2°) Réacteurs.

Nous avons utilisé deux réacteurs en silice de forme conicocylindrique présentant les caractéristiques suivantes:

> - Réacteur I: partie supérieure conique: 17 cm de haut partie inférieure cylindrique: 8 cm de haut, 28 mm de diamètreintérieur

> > volume 91 ml

 $S / V = 1,79 \text{ cm}^{-1}$

- Réacteur II: partie conique: 22 cm de haut

partie cylindrique: 20 cm de haut,

46 mm de diamètre intérieur

volume 470 ml

 $S / V = 1,02 \text{ cm}^{-1}$.

Le réacteur est disposé verticalement; les gaz le traversent de haut en bas. La forme conico-cylindrique permet d'obtenir une diminution progressive de la vitesse des gaz, celle-ci est en effet proportionnelle au débit global et inversement proportionnelle à la section traversée.

La réaction est stabilisée en un endroit du réacteur où la vitesse des gaz est égale à la vitesse de déplacement de la réaction.

Le réacteur est placé dans un four, chauffé par une résistance électrique aux bornes de laquelle on applique une tension variable grâce à un alternostat SUPREIX. La température est maintenue constante à un degré près par l'intermédiaire d'un régulateur BRION-LEROUX. Elle est mesurée par un thermo-couple Chromel-Alumel dont la soudure chaude est placée contre la paroi externe du réacteur à mi-hauteur de la partie conique. La lecture se fait au moyen d'un pyromètre-potentiomètre MECI. Le mélange gazeux est préchauffé à 250 °C, le déséquilibre entre la température extérieure et la température du réacteur est ainsi partiellement supprimé.

La chaleur de la réaction étant évacuée par les produits de la combustion, l'expérience se réalise dans des conditions pratiquement isotherm**es**.

3°) Systèmes de piégeage et d'analyse des produits.

- 5 -

A la sortie du réacteur, les gaz traversent une canalisation chauffée à 80 °C, ce qui évite une condensation prématurée de certains produits.

Un robinet permet ensuite de les faire passer:

- Soit dans la voie "a", qui permet d'envoyer directement les gaz vers l'extérieur.

- Soit dans la voie "b", qui est la voie de mesure des produits initiaux non consommés et des produits de réaction accumulés.

Pour la condensation des produits, chaque voie comporte deux pièges en série.

B - ANALYSE DES PRODUITS.

1°) Analyse des produits condensables à - 80 °C.

Les produits destinés à l'analyse sont piégés dans la voie "b" à la température de -80 °C (alcool refroidi par de l'azote liquide).

La manipulation terminée, les substances piégées sont reprises par de l'eau distillée (environ 50 ml) et ramenées progressivement à la température ambiante. La solution est alors sou**m**ise à l'analyse polarographique en milieu aqueux.

Depuis SHTERN et POLLYAK (16), de nombreux chercheurs utilisent cette méthode pour l'analyse des peroxydes (BERNARD) (17), des hydroperoxydes et de H₂O₂ (.peroxyde d'hydrogène)(DOBRINSKAYA, NIEMAN) (18), du peroxyde d'hydrogène et du formaldéhyde (SANDLER, YU HO CHUNG) (19), du peroxyde d'hydrogène et des aldéhydes (MAC NEVIN, URONE) (20), tout en soulignant la difficulté de doser un mélange de l'ensemble de ces produits.

Le polarographe que nous utilisons est un RADIOMETER type PO₄.Il est relié à l'électrode à gouttes de mercure (temps de goutte: 3 s) et à l'électrode de référence au calomel. Ces électrodes plongent dans une cellule contenant 10 ml de solution et 10 ml d'électrolyte. En utilisant cette méthode, nous détectons et analysons quantitativement:

- Le peroxyde d'hydrogène (en milieu neutre, pH = 4,5 (électrolyte sulfate de lithium, 0,5 M)). Le potentiel de demi-vague est voisin de 0,95 volt.

- Le formol (en milieu basique, pH = 12 (électrolyte hydroxyde de lithium, 0,5 M)). Le potentiel de demi-vague est environ -1,72 volts.

Toutefois, une partie du formaldéhyde se polymérise en solution aqueuse, en paraformaldéhyde, non réductible par polarographie. Il se forme également un peroxyde d'addition du peroxyde d'hydrogène et du formaldéhyde que nous avons observé généralement à l'état de trace. Le formaldéhyde est donc dosé par défaut.

Un étalonnage préalable a été réalisé en effectuant des dosages du peroxyde d'hydrogène par manganimétrie et iodométrie, et du formaldéhyde par le dimédon.

On élimine l'oxygène dissous dans les solutions par barbotage d'un gaz inerte.(Azote R).

2°) Analyse des produits gazeux.

Les produits volatils non retenus à -80 °C sont séchés sur perchlorate de magnésium, leur débit est mesuré par un débimètre D $_5$. Ils sont ensuite dosés en continu:

- A l'aide d'analyseurs à absorption de rayonnement Infra-Rouge (Licence ONERA), pour le méthane et l'oxyde de carbone formé. Le pourcentage de méthane dans le mélange est lu sur un millivoltmètre (échelle 0 à 100 %), celui du monoxyde de carbone est transmis sur un potentiomètre enregistreur HONEYWELL (échelle 0 à 10 %).

- A l'aide d'un analyseur à oxygène BECKMAN, modèle 777, basé sur le principe polarographique: l'oxygène est réduit (à -0,25 volt) à une cathode en or reliée électriquement à une anode en argent par un gel de chlorure de potassium. La lecture se fait directement en pourcentage ou en pression partielle.

- A l'aide d'un chromatographe AEROGRAPH 90 P_3 qui permet de doser simultanément méthane, oxygène, azote, mono et dioxyde de carbone dans les conditions suivantes:

Le débit d'hydrogène étant fixé à 50 ml par minute, le mélange gazeux passe sur une colonne SILICAGEL de trois pieds, thermostatée à 110 °C, et sur une colonne à tamis moléculaire 13 X 10 pieds à température ambiante. Détecteur et injecteur sont chauffés à 60 °C. Les chromatogrammes sont transmis sur enregistreur potentiométrique (VARIAN). Nous obtenons ainsi les pourcentages en oxygène non consommé, en méthane résiduel, et l'accumulation de mono et dioxyde de carbone.

A l'aide des mêmes appareils, nous vérifions la teneur en oxygène, azote et méthane du mélange initial.

C - CONDITIONS D'ETUDE.

La plupart des travaux en dynamique sont effectués en gardant les débits constants, c'est à dire pour un temps de contact donné. Il est préférable de faire l'étude systématique des paramètres, en étudiant le comportement du mélange réactionnel, en fonction du temps de contact, pour chaque température et chaque concentration choisies.

Ainsi toutes les expériences sont effectuées dans les conditions suivantes:

- La température choisie est maintenue constante.

- La pression totale est celle de l'atmosphère.

- On opère à débit constant, c'est à dire pour un temps de contact donné. Le temps de contact est défini comme le rapport du volume du réacteur au débit global, sans tenir compte de la variation de volume et de température au cours de la réaction. Toutefois, lors des expériences utilisant le réacteur de 470 cm³, la correction due à la température a été éffectuée.

Aux temps de contact élevés, la réaction se stabilise en haut de la partie conique du réacteur. Aux faibles temps de contact, elle est "stationnaire" près de la sortie du réacteur.

- Les débits des constituants initiaux sont réglés en dehers du réacteur. On fait ensuite passer le mélange gazeux dans le réacteur en évacuant directement les produits vers l'extérieur, pendant quinze minutes. La majeure partie des produits est retenue dans des pièges refroidis par de l'azote liquide. La réaction prend ainsi un régime "stationnaire", elle se stabilise. Les produits sont alors piégés dans la seconde voie, en vue de l'analyse pendant un temps déterminé, fonction du passage dans le réacteur de 0,1 mole de méthane.

- Enfin entre deux expériences, on balaie le réacteur pendant trente minutes, par un fort courant d'azote, pour obtenir approximativement le même état de parois.

-=00 0 00=-

- 8 -

OXYDATION DE "BASSE TEMPERATURE"

- 9 -

(475 °C à 550 °C)

A - ETUDE DU MELANGE 2CH₄ - 0_2 de 475 °C à 550 °C

BONE et ALLUM (3), en étudiant des mélanges méthane-oxygène de diverses concentrations, ont constaté que le mélange $2 \text{ CH}_4 - 0_2$ était l'un des plus réactifs. Au Laboratoire, le comportement de ce mélange a été étudié par la méthode statique (14), et également par la méthode dynamique (15). Cette dernière étude a été entreprise avec un réacteur de 90 cm³. Nous avons choisi d'utiliser un réacteur de volume plus important (470 cm³) afin de faire une étude comparative. De plus, le volume important du réacteur permet d'obtenir des temps de contact plus élevés, et donc des périodes d'induction plus longues. Nous avons procédé en diminuant la température depuis 550 °C de façon à obtenir la température la plus basse possible où le mélange réagit encore.

1°) Influence du vieillissement du réacteur.

a) Réacteur neuf.

Observons la figure 2 a. Pour une température fixée, nous portons en fonction du temps de contact, les quantités d'oxygène et de méthane consommés. Les courbes présentent une forme en S, caractéristique d'une réaction en chaîne ramifiée. Après une partie exponentielle, pour des faibles temps de contact, les courbes présentent une partie linéaire assez longue pendant laquelle, une importante quantité d'oxygène et de méthane sont consommés. Dans un intervalle de cent secondes, le taux de consommation de l'oxygène passe de 20 à 60 %. Pour des temps de contact élevés, le taux de conversion maximum de l'oxygène est de l'ordre de 90 % à 475 °C et atteint 100 % à 550 °C. La consommation de méthane est, par contre, toujours inférieure.



FIG. 2

:

Nous définissons les pentes des parties linéaires des courbes comme les vitesses maximales de consommation de l'oxygène et du méthane: $W_0 = t W_{CH_4}$. Au point d'inflexion de chaque courbe correspond une valeur de²temps de contact. Nous les définissons comme les périodes d'induction: $\tau_{0} = t \tau_{CH_4}$. Celles-ci sont sensiblement identiques.

La vitesse de consommation de l'oxygène demeure égale à sa valeur maximale jusqu'à ce que la réaction parvienne à un avancement assez grand. Plusieurs explications qualitatives ont été proposées pour expliquer cette constance de la vitesse, mais aucune d'elles n'est satisfaisante.

Examinons ensuite les courbes d'accumulation des peroxydes. La quantité maximale est obtenue pour des temps de contact voisins de τ_0 et τ_{CH_1} . Nous avons essayé de doser le formaldéhyde, mais les résultats ²ne sont pas reproductibles, les vagues d'eau oxygénée et de peroxyde interférant avec celle du formaldéhyde. Ce fait peut s'expliquer par la quantité importante de peroxyde obtenue. Celui-ci est probablement le peroxyde de dioxyméthyl (CH₂OH - O - O - CH₂OH) ou l'hydroperoxyde d'oxyméthyl (CH₂OH - OOH) résultant de la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le formaldéhyde contenus dans les produits de combustion repris en solution dans l eau.

b) Réacteur vieilli.

Observons la figure 2 b qui représente le comportement du même mélange toujours à 475 °C. Entre les deux courbes, une cinquantaine de manipulations ont été faites. Au cours de celles-ci, la quantité de peroxyde d'hydrogène n'a cessé de décroître. Notre observation est à rapprocher des travaux de HOARE et WALSH (21), qui ont montré l'existence d'une relation entre la vitesse d'oxydation du méthane et l'effet de la surface du réacteur sur le peroxyde d'hydrogène. Ils ont aussi prouvé que les parois sont un excellent catalyseur de décomposition du peroxyde d'hydrogène obtenu lors de l'oxydation lente du méthane. D'autre part, Takeshi MATSUURA (22) a observé que dans un réacteur de volume important, non traité, la quantité

- 10 -

de peroxyde d'hydrogène diminue avec le temps et se rapproche d'une valeur très faible et constante. Dès cet instant, le réacteur est considéré comme vieilli.

Expérimentalement, la réaction présente certaines différences importantes par rapport à l'oxydation conduite dans un réacteur neuf.

La consommation d'oxygène est nettement moins importante. Pour un même temps de contact (400 secondes), elle passe de 80 % dans le réacteur neuf à 56 % dans le réacteur vieilli. Les vitesses maximales de consommation W_{0_2} et W_{CH_4} sont légèrement plus faibles. Les périodes d'induction sont allongées. La consommation d'oxygène moins importante et l'absence de peroxyde d'hydrogène s'expliquent peut-être par la réaction:

$H_20_2 \longrightarrow H_20 + 1/20_2$

Le peroxyde d'hydrogène n'est pas détecté, par contre le formaldéhyde est dosable facilement. Il apparaît dès les premiers stades de la réaction, puis sa vitesse d'accumulation reste constante pendant un certain intervalle de temps (partie linéaire de la courbe). La quantité de formaldéhyde accumulé passe par une valeur maximale $(CH_2^{O})_M \ge \tau_F$, puis tend vers une valeur constante, non négligeable, pour des temps de contact élevés.

Nous obtenons également des quantités importantes de mono et dioxyde de carbone. La quantité de CO_0 est toujours nettement plus faible.

2°) Influence de la température.

Nous avons étudié le mélange 2 CH_4 - O_2 entre 475 °C et 550 °C.

a) Influence de la température sur les produits initiaux.

Il est à noter que l'oxygène et le méthane ont pratiquement le même comportement. Si nous traçons W₀ en fonction de la température (T °C) (fig. 3 a), nous constatons, que ce soit pour le réacteur neuf ou le réacteur vieilli, les f**ai**ts suivants:

La vitesse maximale de consommation de l'oxygène augmente exponentiellement avec la température. Ainsi le mélange devient de plus en plus réactif quand la température croît et que l'on se rapproche du domaine d'explosion. Ce fait est également confirmé par le raccourcissement des périodes



.

~

.

Fig.3

d'induction qui tendent vers une valeur sensiblement constante (fig. 3 b). Nous notons les mêmes observations pour le méthane, mais les variations sont nettement moins marquées.

La figure 4 a représente les variations de Log W_{02} en fonction de 1 / T (T en degré Kelvin). La droite obtenue est une vérification de la relation d'ARRHENIUS. On en déduit une énergie d'activation de l'ordre de 40 kilocalories par mole pour le réacteur neuf ou vieilli.

 τ_0 diminuant exponentiellement quand la température augmente, nous cherchons à vérifier la relation de SEMENOV:

 $\tau \cdot P^{n} \cdot e^{-E / RT} = constante$ (fig. 4 b). A pression constante, les variations de Log τ_{0_2} en fonction de l / T sont représentées par une droite de pente E / R : nous en déduisons l'énergie d'activation globale de la réaction. Pour le réacteur 470 cm³ neuf, elle est de l'ordre de 43 kilocalories par mole et pour le réacteur vieilli, de l'ordre de 48 kilocalories par mole.

A 450 °C, nous obtenons encore une réaction dans le réacteur neuf, tandis qu'avec le réacteur vieilli, il semble que nous soyons, pour l**a** même température, en dessous de la limite réactionnelle.

b) Influence de la température sur les produits formés.

Les courbes d'accumulation de mono et dioxyde de carbone présentent une forme en S confirmant ainsi le caractère de produits finaux. Pour des temps de contact élevés, les quantités obtenues tendent vers une valeur constante.

L'observation de la figure 5 conduit aux remarques essentielles suivantes:

Quand la température augmente, les quantités maximales de CO et de CO₂ obtenues sont de plus en plus importantes. Pour un même temps de contact,(300 secondes) la quantité de CO accumulé passe de 0,0055 mole à 0,0215 mole entre 475 °C et 550 °C pour le réacteur vieilli, et pour 0,1 mole de méthane initial . Les périodes d'induction $\tau_{\rm CO}$ et $\tau_{\rm CO_2}$ définies de façon identique à $\tau_{\rm O_2}$ diminuent très rapidement quand la température croît.





De même l'écart entre τ_{CO} et τ_{CO_2} diminuent et devient pratiquement nul à 550 °C. Les vitesses de formation W_{CO} et W_{CO_2} , toujours inférieures à la vitesse de consommation des réactifs augmentent également entre 475 °C et 550 °C. La quantité de CO formé est toujours supérieure à celle de CO₂. Le rapport CO / CO₂ oscille autour de 3,5. Il diminue légèrement vers les hautes températures.

Les quantités maximales de formaldéhyde $(CH_2O)_M$ augmentent avec la température, de même la vitesse maximale d'accumulation W_F . La période d'induction τ_F diminue.

Le mélange semble ainsi de plus en plus réactif, pour les temps de contact très faibles, au fur et à mesure que la température s'élève.

3°) Comparaison entre les réacteurs.

MERIAUX (15) ayant effectué la même étude dans un réacteur de 90 cm^3 , nous pouvons comparer ses résultats avec ceux obtenus dans le réacteur de 470 cm^3 .

La vitesse maximale de consommation de l'oxygène est toujours supérieure pour le réacteur de 90 cm³, l'écart allant en s'amenuisant vers les basses températures. (fig. 3 a). La limite réactionnelle semble être identique à quelques dizaines de degrés près, quelque soit le volume et l'âge du réacteur. L'évolution des périodes d'induction est identique (fig. 3 b). La réaction est plus lente à démarrer dans un gros réacteur, mais les périodes d'induction semblent tendre vers une valeur commune pour les hautes températures. Il est à noter que ces faits (vitesses plus faibles dans un gros réacteur et périodes d'induction plus longues) sont contraire à tous les résultats obtenus par de nombr**eux** auteurs, l'augmentation de volume du réacteur favorisant la réaction.

Les énergies d'activation obtenues diffèrent également suivant le volume et l'âge du réacteur. L'énergie d'activation obtenue à partir de Log W₀₂ en fonction de l / T est plus importante dans le petit réacteur: 54 kilocalories par mole (contre 40 et 41 kilocalories par mole pour le réacteur de 470 cm³ respectivement neuf puis vieilli). Par contre, l'énergie d'activation globale de la réaction obtenue en vérifiant la relation de SEMENOV conduit aux résultats inverses: 37 kilocalories par mole pour le petit réacteur, contre 43 et 48 kilocalories par mole pour le réacteur de 470 cm³ neuf puis vieilli.

Influence du rapport S/V.

En fait, c'est le rapport surface sur volume du réacteur qui importe surtout. Bien des auteurs indiquent que la vitesse diminue quand le rapport S / V augmente. Cependant, Takeshi MATSUURA (22) trouve un rapport S / V où la vitesse passe par un maximum. Il n'y a donc pas forcément une continuité dans l'évolution des vitesses avec le rapport S / V. Nous obtenons le résultat suivant et contraire à bien des auteurs: la vitesse augmente quand le rapport S / V croît.

Suivant nos résultats expérimentaux, il semble que la combustion ménagée du méthane est nettement favorisée dans un petit réacteur, la diffusion entrant en jeu dans un gros réacteur. Ainsi les quantités maximales de formaldéhyde sont nettement plus importantes dans le réacteur de 90 cm³, pour la même zone de température. Les vitesses maximales de consommation des réactifs sont plus importantes et les périodes d'induction plus courtes. Cependant la différence de comportement entre les deux réacteurs tend à disparaître quand on monte en température. L'étude au-delà de 550 °C ne peut être poursuivie, car on approche du domaine d'auto-inflammation.

B - ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION A 475 °C.

Le choix de la température était assez délicat. Les mélanges dont la teneur en méthane est supérieure à 66 % ne réagissent pas en dessous de 450 °C. Le seuil d'auto-inflammation est aux environs de 500 °C pour le mélange stoechiométrique (33 % de méthane); nous nous sommes donc placés à la température de 475 °C pour suivre des mélanges dont la concentration en hydrocarbure varie entre 10 et 80 %.

Le comportement des mélanges étant différent quand le rapport CH₄ / 0_2 est supérieur ou inférieur à l, nous étudierons successivement les mélanges riches en hydrocarbure, puis les mélanges où la quantité d'oxygène excède celle de méthane.

1°) <u>Mélanges dont le rapport CH₄ / 0₂ est supérieur à 1.</u>

Nous avons étudié quatre mélanges:

4 CH ₄ - 0 ₂	$(80 \% CH_4 - 20 \% o_2)$) $CH_{4} / O_{2} = 4$
2 CH ₄ - • ₂	(66 % CH ₄ - 33 % 0 ₂) $CH_{4} / O_{2} = 2$
3 CH ₄ - 2 O ₂	(60 % CH ₄ - 40 % 0 ₂) $CH_4 / O_2 = 1,5$
СН ₄ - 0 ₂	(50 % CH ₄ - 50 % o_2) $CH_{4} / O_{2} = 1$

a) Comportement du mélange 60 % CH_{μ} - 40 % O_{2} .

Sur la figure 6, nous représentons des résultats concernant le mélange 3 $\rm CH_4$ - 2 $\rm O_2$ \cdot

La quantité d'exygène consommé évolue suivant la courbe en S;elle présente la même allure que la variation de pression mesurée dans un système statique et caractéristique d'une réaction en chaînes ramifiées. La quantité de méthane consommé est, quelque soit le temps de contact, toujours inférieure à celle d'oxygène. La vitesse maximale de consommation du méthane W_{CH_4} est également plus faible que W_0 . Nous retrouvons également une courbe en S pour l'accumulation des oxydés de carbone CO et CO₂. La quantité accumulée tend vers une valeur stationnaire. Il y a toujours un décalage entre τ_{CO} et τ_{CO_2} . D'autre part, CO₂ s'accumule après l'apparition de

- 15 -



CO, lui-même n'étant présent dans les produits de combustion que lorsqu' une certaine quantité de formaldéhyde est apparue. Il semble bien qu'il y ait une relation entre ces faits. MOSKINA, NALBANDIAN et leurs coll**a**borateurs (23) ont établi que presque tout l'oxyde de carbone provenait du formaldéhyde et que le dioxyde de carbone se formait à partir du monoxyde.

> b) Evolution des vitesses et des périodes d'induction en fonction du rapport CH_{μ} / O_{2} .

Si nous portons toutes les caractéristiques de chaque mélange, c'est à dire W_{O_2} , W_{CH_4} , τ_{O_2} , τ_{CH_4} , et W_{CO} , CO_2 , τ_{CO} , CO_2 en fonction du rapport CH_4 / O_2 , nous obtenons des renseignements intéressants sur la réactivité des mélanges.

(Nous avons donné également les caractéristiques du mélange 40 % CH_4 - 60 % O_2 , afin d'obtenir une certaine continuité dans le tracé des courbes.

Seule la vitesse maximale de consommation de l'oxygène croît exponentiellement avec la richesse en oxygène dans le mélange (fig. 7 a). L'écart entre les vitesses relatives aux mélanges 40 % et 50 % d'hydrocarbure est à peu près identique à l'écart entre les vitesses relatives aux mélanges 50 % et 80 % de méthane. La vitesse W_{02} augmente donc très rapidement quand on se rapproche du mélange stoechiométrique. Par contre le mélange est de plus en plus long à réagir quand la teneur en hydrocarbure diminue (fig. 7 c). Ainsi pour le mélange à 80 % de CH_4 , si la vitesse W_{02} est très faible, la réaction se produit cependant pour des temps de contact très courts. Il est donc difficile en examinant uniquement le comportement du comburant, de conclure à la réactivité plus ou moins grande de l'un ou l'autre mélange.

Le comportement du méthane nous apporte plus de renseignements (fig. 7 b et d): les périodes d'induction τ_{CH_4} évoluent de façon semblable à τ_{0_2} . Par contre, W_{CH_4} présente une valeur maximale pour des mélanges conte nant entre 50 et 66 % de méthane. W_{CH_4} passe de 0,5. 10^{-4} mole. seconde⁻¹ à 10^{-4} mole. seconde⁻¹ pour les mélanges 66 % et 60 % de méthane. Il semble





donc qu'une certaine concentration soit favorable à la consommation de méthane.

Cette "réactivité" maximale est confirmée par le comportement du formaldéhyde (fig. 8 b et d). La quantité maximale de formaldéhyde est obtenue pour des mélanges contenant entre 55 et 60 % d'hydrocarbure, la vitesse d'accumulation W_F étant elle-même maximale pour ces mêmes pourcentages en combustible. Quant aux périodes d'induction, elles évoluent très peu avec la concentration, le mélange est simplement plus lent à réagir quand la quantité d'oxygène tend à être supérieure à celle de métheme.

L'évolution des mono et dioxyde de carbone (fig. 8 a et c) confirme ce maximum de réactivité des mélanges contenant entre 50 et 66 % d'hydrocarbure.

Enfin, en rappelant que la quantité de méthane envoyé est constante et fixée à 0,1 mole, nous pouvons donner la réactivité des mélanges par les rapports $(0_2)_M / (0_2)_0$ et $(CH_4)_M / (0_2)_0$. Ceux-ci passent par un maximum pour 0,05 à 0,1 mole d'oxygène initial, c'est à dire des mélanges contenant entre 50 et 66% de méthane.

Nous rejoignons ainsi BONE et ALLUM (3) qui ont constaté la forte réactivité du mélange 2 $\rm CH_{ll}$ - $\rm O_{2}.$

2°) Mélanges dont le rapport CH_4 / O_2 est inférieur à l.

MISE EN EVIDENCE D'UNE REACTION HETEROGENE

L'étude de l'influence de la concentration est poursuivie à 475 °C pour des mélanges où la teneur en oxygène est supérieure à 50 %.

a) Mélanges où $P_{CH_4} + P_{O_2} = 760$ Torrs.

Observons la figure 9. Elle représente les courbes de consommation de O_2 et CH_4 , d'accumulation de CH_2O , CO et CO_2 en fonction du temps de contact, pour le mélange 40 % CH_4 - 60 % O_2 (CH_4 / O_2 = 0,66). La courbe de consommation de l'oxygène est différente de celle précédemment

- 17 -



V 8

Fig. 9

observées. Pour des faibles temps de contact, c'est à dire des débits élevés, la consommation d'oxygène est une fonction linéaire du temps; elle s'accèlère ensuite et nous retrouvons la réaction en chaînes ramifiées. Durant cet intervalle d'environ 400 secondes, le méthane se consomme très peu, le formaldéhyde s'accumule en quantité très faible, l'accumulation allant en s'accélèrant dès que la réaction en chaînes ramifiées démarre. Le mono et le dioxyde de carbone n'apparaissent que tardivement et à l'état de traces. La consommation d'oxygène est donc dans un intervalle de 400 secondes (pour le mélange 2 $CH_4 - 3 O_2$) une fonction linéaire du temps. La pente de la courbe peut être définie comme "la vitesse initiale" W₁. Cette vitesse garde une valeur constante durant un intervalle important de temps. Comme la consommation d'oxygène est faible, nous ne tenons pas compte de la consommation des réactifs (à 400 secondes, au moment où la réaction en chaînes ramifiées démarre, il y a environ 10 % d'oxygène consommé). La vitesse W₁ est donc indépendante de la concentration, ce qui permet d'écrire :

$$-d0_0/dt = k$$
 ou $0_0 = kt$

La réaction, tout au moins pour des temps de contact faibles, est d'ordre O par rapport à l'oxygène. Il y a donc lieu de penser à une réaction hétérogène et à un phénomène d'absorption de l'oxygène à la paroi.

Il est alors possible d'envisager qu'une quantité d'oxygène connue que l'on fait passer dans le réacteur, ne se retrouve pas intégralement à la sortie du réacteur (tout au moins pour les faibles temps de contact). Nous avons donc fait passer de l'oxygène pur, pour différents temps de contact, entre 50 et 600 secondes. La quantité initiale se retrouve intégralement à la sortie du réacteur. La présence de méthane semble donc indispensable pour obtenir cette réaction initiale.

Nous avons cherché à savoir si cet allongement de la période d'induction, qui permet de mettre en évidence la réaction initiale, était propre au mélange 40 % de méthane ou se produisait aussi pour des mélanges plus riches en oxygène.

- 18 -

Du mélange 40 % CH_{4} - 60 % O_{2} , nous sommes passés au mélange 17 % CH_{4} - 83 % O_{2} (CH_{4} / O_{2} = 0,20), et au mélange 13 % CH_{4} - 87 % O_{2} (CH_{4} / O_{2} = 0,15). Nous n'avons étudié aucun mélange entre le 40 et le 17 % de méthane, le mélange stoechiométrique se situant à 33 % de méthane, une telle étude aurait présenté un danger important. Pour des mélanges moins riches en hydrocarbure (concentration en méthane inférieure à 13 %), la précision des appareils entre en jeu.

Ces manipulations nous permettent de constater que:

la réaction initiale ne disparait pas. Au contraire, elle prend de plus en plus d'importance quand le mélange s'enrichit en oxygène.
la réaction en chaînes ramifiées disparait au profit de

la réaction initiale (la quantité d'oxygène consommée suit une loi linéaire pendant un intervalle de temps de contact de plus en plus long. Ainsi pour le mélange à 17 % d'hydrocarbure, la réaction en chaînes ramifiées ne démarre que pour un temps de contact de l'ordre de 800 secondes.

- La quantité d'oxygène consommé est de plus en plus forte quand le pourcentage en hydrocarbure diminue sans toutefois atteindre une valeur supérieure à 10 %.

Si nous portons W_i en fonction du rapport CH_4 / O_2 (fig. 10 a), W_i augmente quand le rapport CH_4 / O_2 devient de plus en plus faible. La réaction initiale prend de plus en plus d'importance quand la teneur en oxygène dans le mélange s'élève.

Nous obtenons des courbes similaires pour W_i en fonction de P_{CH_4} ou P_{O_2} . Il faut cependant noter que $P_{CH_4} + P_{O_2} = 760$ Torrs est la seule constante, avec la quantité de méthane initial envoyé. Les pressions partielles d'oxygène et de méthane varient à chaque mélange. Notons simplement, ce qui est logique, que W_i augmente avec la pression d'oxygène et diminue quand la pression de méthane croît (fig. 10 b et c).

b) Mélanges dont la pression partielle initiale de l'un des constituants est constante.

Afin de maintenir la pression partielle initiale de l'un des constituants constante, nous avons dilué, les mélanges par de l'azote.



Fig. 10

- A pression d'oxygène constante.

Nous avons fixé la pression partielle initiale de l'oxygène à 456 Torrs, et nous avons étudié trois mélanges à pression de méthane variable.

Mélange 40 % $CH_4 - 60 % O_2$ $P_{O_2} = 456 \text{ Torrs}$ $P_{CH_4} = 304 \text{ Torrs}$ Mélange 26 % $CH_4 - 60 % O_2 - 14 % N_2$ $P_{O_2} = 456 \text{ Torrs}$ $P_{CH_4} = 198 \text{ Torrs}$ Mélange 17 % $CH_4 - 60 % O_2 - 23 % N_2$ $P_{O_2} = 456 \text{ Torrs}$ $P_{CH_4} = 129,5 \text{ Torrs}$

Au delà d'une pression de 304 Torrs en méthane, nous ne pouvons faire des mesures, l'appareil n'étant pas conçu pour travailler à des pressions supérieures à une atmosphère. Au dessous de 130 Torrs, nous entrons dans une zone dange**re**use et nous sommes à la limite de précision des appareils.

Nous obtenons ainsi des courbes analogues à celle représentée par la figure ll a. De ces courbes, nous en déduisons trois valeurs de W,.

Le comportement de la vitesse W_i en fonction de la pression de méthane nous permet de faire un début d'interprétation concernant le rôle du méthane (fig. 12 a). Celui-ci, pour des très faibles pressions, favoriserait la réaction initiale; au-delà de 50 Torrs, il l'inhiberait, W_i diminuant quand la pression de méthane augmente.

- A pression de méthane constante.

Ne pouvant travailler à une pression supérieure à une atmosphère, ni aux environs de la concentration stoechiométrique, nous sommes donc également limités dans le choix des mélanges à étudier.

La pression de méthane étant fixée à 129,5 Torrs, nous étudions les mélanges:

Mélange 17 % $CH_4 - 83 % O_2$ $P_{O_2} = 630,5 \text{ Torrs}$ $P_{CH_4} = 129,5 \text{ Torrs}$ Mélange 17 % $CH_4 - 70 % O_2 - 13 % N_2$ $P_{O_2} = 532 \text{ Torrs}$ $P_{CH_4} = 129,5 \text{ Torrs}$ Mélange 17 % $CH_4 - 60 % O_2 - 23 % N_2$ $P_{O_2} = 456 \text{ Torrs}$ $P_{CH_4} = 129,5 \text{ Torrs}$

Les courbes de même allure que celle représentée sur la figure 11 b nous permettent encore d'obtenir trois valeurs de W_i.



Fig. 11





L'ordre 0 par rapport à l'oxygène indique que celui-ci n'intervient pas dans l'expression de la vitesse de la réaction. C'est effectivement ce que l'on observe aux pressions élevées en oxygène où W_i ne varie pratiquement pas (ou très peu) avec la pression partielle d'oxygène (fig. 12 b).

c) Conclusion.

Nous sommes donc en présence d'une réaction initiale à caractère hétérogène, d'ordre voisin de zéro par rapport à l'oxygène. La présence de méthane est indispensable pour que la réaction se produise. Aux très fortes concentrations en oxygène, le méthane semble favoriser la réaction, par contre pour des pressions en méthane supérieures à 50 Torrs, le méthane l'inhibe et tend à la faire disparaitre au profit de la réaction en chaînes ramifiées pour des mélanges où la teneur en méthane est supérieure à celle en oxygène.

Le caractère hétérogène de la réaction laissant prévoir un rôle important de la paroi, nous avons démonté le réacteur et avons observé sur les parois une sorte de dépôt blanchâtre. Nous avons essayé divers traitements chimiques pour connaître la nature de ce dépôt. Les traitements à la potasse alcoolique, et également à l'acide nitrique, n'ont donné aucun résultat. Il semble donc bien qu'il se soit formé une couche de silice dévitrifiée ou peut être partiellement réduite sur les parois du réacteur. Le caractére hétérogène serait donc confirmé par l'état de la paroi du réacteur; la paroi serait devenue active "accidentellement". Il y a lieu de rapprocher cette réaction que nous avons mise en évidence des réactions d'oxydation purement catalytiques hétérogènes. Ce rapprochement sera à l'origine de travaux ultérieurs.

Dans l'intervalle réduit de pression où nous avons fait des mesures, plusieurs équations empiriques peuvent être proposées comme expression de la vitesse:

- A pression de méthane constante, on aurait soit une droite de pente nulle (aux pressions élevées en oxygène), soit une parabole de la forme:

$$v = a. (0_2)^{1/2}$$

 $v = c - b (CH_{\mu})$ Ce qui donnerait deux expressions de la vitesse: soit $v = k_{1} (O_{2})^{1/2} - k_{2} (CH_{\mu}) (O_{2})^{1/2}$ soit $v = c - b (CH_{\mu})$ b et c ne dépendant pas

Mais l'inhibition de la réaction par le méthane devrait aussi impliquer la présence du méthane au dénominateur de l'expression de la vitesse. Dans ce cas, $W_i \ge P_{O_2}$ constante, en fonction de la pression de méthane serait une branche d'hyperbole. Il ne nous est malheureusement pas possible de choisir entre la droite et l'hyperbole, étant donné le peu de points expérimentaux dont nous disposons.

-=00 0 00=-

de l'oxygène.

OXYDATION DE "HAUTE TEMPERATURE"

(550 °C à 700 °C)

La dilution par l'azote relève les limites d'auto-inflammation et permet ainsi d'effectuer l'oxydation lente du méthane à des températures plus élevées. Nous avons donc choisi pour comburant l'air synthétique (20 % d'oxygène - 80 % d'azote). Celui-ci d'ailleurs freine la diffusion aux parois et n'influe pas sensiblement sur les quantités maximales obtenues, ni sur la nature des produits intermédiaires (15).

Nous avons ainsi fait l'étude systématique du comportement de mélanges méthane - air pour différentes concentrations et températures en fonction du temps de contact.

A - ETUDE DES DIFFERENTS PARAMETRES.

l°) Influence du temps de contact.

Le réacteur utilisé pour l'étude de l'oxydation ménagée du méthane à haute température est celui de 90 ml. Nous n'apportons aucune correction de volume et de température dans le calcul des temps de contact.

La figure 13 représente une des courbes d'évolution des produits analysés en fonction du temps de contact pour le mélange CH_4 / Air = 0,4 à 625 °C.

Nous retrouvons les courbes de consommation de l'oxygène et du méthane, ainsi que les courbes d'accumulation du formaldéhyde et de l'oxyde de carbone identiques à celles observées lors de l'oxydation de basse température. Notons cependant l'évolution du peroxyde d'hydrogène: la quantité de H_2O_2 , partout inférieure à celle de formaldéhyde, présente un maximum très arrondi et décroît lentement.

2°) Influence de la concentration.

Le tableau suivant résume les caractéristiques des trois mélanges étudiés. Il faut noter qu'aucune des pressions partielles de méthane,



d'oxygène ou d'azote n'est constante. Seul le rapport N_2 / O_2 reste constant, ainsi que la quantité de méthane envoyée (fixée à 0,1 mole).

:	MELANGE 1	MELANGE 2	MELANGE 3	
:	P _{torr} %	P _{torr} %	P _{torr} %	
Сн ₄ 0 ₂ N ₂	127 16,6 127 16,6 506 66,8	217 29 108,5 14,5 434,5 56,5	313 41,2 89,5 11,8 357,5 47	
$\frac{CH_{4}}{Air}$	$\frac{1}{5} = 0,2$	$\frac{2}{5} = 0,4$	$\frac{3,5}{5} = 0,7$	
$\frac{(CH_4)_o}{(CH_4)_o + (O_2)_o}$	50 %	66,6 %	77,7 %	
(CH ₄) ₀	0,1 mole	O,l mole	0,1 mole	
(0 ₂) ₀	0,1 mole	0,05 mole	0,0285 mole	

Le mélange stoechiométrique correspond à un rapport CH_{ll} / Air = 0,5 / 5 = 0,1.

Si nous suivons sur la figure l4 l'évolution des réactifs consommés et des produits formés, en fonction du temps de contact , à 575 °C, nous constatons que:

- la quantité totale de méthane consommé au cours de la réaction décroît quand le mélange est de plus en plus riche en hydrocarbure. Pour les mélanges respectifs 1/5, 2/5, 3,5/5 (méthane/air), le rapport en pourcentages du méthane disparu par rapport au méthane initial



tend vers les valeurs limites 40 - 25 - 12 %. Après le maximum de vitesse, les quantités d'oxygène consommé sont supérieures à celles du méthane. Par contre, en début de réaction, quelque soit la température, la consommation est différente suivant les mélanges:

Pour le mélange le plus riche en oxygène, la consommation de ce dernier est toujours un peu supèrieure à celle du méthane et ceci jusqu'en fin de réaction; pour le mélange 2/5, il y a consommation équivalente du combustible et du comburant jusqu'au maximum de vitesse; par contre, pour le mélange 3,5/5, la consommation d'oxygéne est inférieure à celle du méthane dans les premiers stades de la réaction.

- Les quantités maximales de formaldéhyde et de peroxyde d'hydrogéne sont de plus en plus faibles à mesure que le mélange s'appauvrit en oxygéne. Après le maximum, la quantité de formaldéhyde tend approximativement vers la moitié de sa valeur maximale. Même aux grands temps de contact, nous obtenons toujours du peroxyde d'hydrogéne, sa décomposition étant inhibée par l'azote.

- Quelque soit la concentration, les valeurs des périodes d'induction relatives à $(CH_2O)_M$, $(H_2O_2)_M$, W_{O_2} et W_{CH_4} sont sensiblement identiques.

3°) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

L'étude en fonction du temps de contact des trois mélanges est reprise aux températures suivantes:

550, 575, 600, 625, 650 et 700 °C .

Nous avons représenté (fig. I5) l'évolution de l'oxygène consommé pour le mélange 2/5. Le méthane et l'oxyde de carbone varient dans le même sens. Les mélanges I/5 et 3,5/5 se comportent de façon identique. Quand la température s'élève, les observations suivantes s'imposent:

- Le taux de consommation d'oxygéne et de méthane augmente. Pour le mélange 2/5, le pourcentage d'oxygène qui a réagi aux grands temps de contact passe de 60 % à 90 % entre 550 °C et 700 °C, celui du méthane passe de 15 à 25 %.

- Les périodes d'induction $\tau_{0_{\mathcal{O}}}$ et $\tau_{CH_{\underline{h}}}$ diminuent.



Fig. 15

- La partie linéaire des courbes de consommation d'oxygène et de plus en plus longue, leur **pe**nte de plus en plus forte, c'est à dire W₀ de plus en plus grande.

L'accumulation de monoxyde de carbone est plus importante. Les produits intermédiaires, formaldéhyde et peroxyde d'hydrogène s'accumulent pour des temps de contact de plus en plus courts. Par contre, les quantités maximales accumulées diminuent rapidement au delà de 625 °C. A 600 °C, la quantité maximale de formaldéhyde accumulé est de 70. 10⁻⁵ mole pour 0,1 mole de méthane initial .Elle n'est plus que de 35. 10⁻⁵ mole à 700 °C.

B - DISCUSSION DES RESULTATS.

L'examen des résultats fournit un certain nombre de remarques, particulièrement en ce qui concerne les vitesses maximales W_{02} et W_{CH_4} , et la quantité maximale de formaldéhyde obtenu.

1°) Allure de la réaction en fonction du temps.

Traçons l'évolution, en fonction du temps de contact, des rapports $(CH_2O) / (CH_4)$, $(CH_2O) / (CO)$, $(CO) / (CH_4)$ (fig. 16). Le décalage entre l'accumulation de formaldéhyde (τ_{CH_2O}) , la consommation de méthane (τ_{CH_4}) , et la production de CO (τ_{CO}) est nettement mis en évidence.

Pour un même temps de contact, le rapport des quantités de formaldéhyde accumulé et de méthane consommé $(CH_2O) / (CH_4)$ croît rapidement dans les premiers stades de la réaction et passe par un maximum sensiblement au milieu de la partie linéaire de la courbe d'accumulation de formaldéhyde. Ainsi le rendement en formaldéhyde est optimum au moment où la vitesse d'accumulation est maximale. Notons cependant que les conditions paramétriques interviennent.

A partir de ce maximum, on observe alors une brusque diminution du rapport des quantités de formaldéhyde et d'oxyde de carbone formés $(CH_2O) / (CO)$. Ainsi bien avant d'atteindre sa quantité maximale, pour un taux de conversion très faible du méthane, le formaldéhyde est oxydé

- 26 -



Fig. 16

.

en oxyde de carbone. Par ailleurs, la vitesse de consommation du méthane commence à décroître dès que le rapport $(CH_2^0) / (CO)$ atteint une valeur stationnaire et très faible.

C'est pour des temps de contact voisins que le rapport de la quantité d'oxyde de carbone formé et de méthane consommé (CO) / (CH₄) cro**î**t brusquement pour atteindre rapidement une valeur constante. La valeur maximale de ce rapport augmente avec la richesse en oxygène du mélange et avec la température. Ainsi la réactivité du mélange définie par le rapport (CO) / (CH_h) pourrait se traduire suivant le tableau:

::	Mélanges	CH ₄ Air	: : 0,7 :	: : 0,4 :	: : 0,2 :
:	<u>co</u>	575 °C	0,09	5 0,20	0,25
*	Сн ₄	700 °C	0,20	0,30	0,375

2°) Variation de la vitesse maximale de consommation des réactifs.

La vitesse maximale de consommation des réactifs est facilement mesurable, les courbes de disparition de l'oxygène et du méthane présentant une partie linéaire importante. Celle-oi est de plus en plus longue au fur et à mesure que la température augmente; elle correspond à une forte consommation des réactifs dans un bref intervalle de temps. Ainsi pour l'oxygène, pour les hautes températures, elle passe de 20 à 50 % alors qu'elle n'est que de 15 à 30 % pour les basses températures.

L'allure de W_{0_2} avec la température est représentée sur la figure 17 a. Les variations de Log W_{0_2} en fonction de l/T (fig. 17 b) se traduisent par deux droites de pentes différentes, pour chaque mélange. Les valeurs des énergies d'activation globales de consommation de l'oxygène sont respectivement pour le mélange l/5: 25 et 10,5 kilocalories par mole, pour



le mélange 2/5: 16 et 4 Kcal/mole et pour le mélange 3,5/5: 12 et 2 Kcal/m. Toutes ces valeurs sont nettement inférieures à celles que l'on trouve généralement.

La brisure indique la présence de deux zones. Celles-ci sont décalées vers les températures plus élevées (615 °C, 625 °C, 645 °C) quand le rapport méthane / air croît. Cet intervalle de température où la vitesse varie extrêmement peu a été observé antérieurement, en système dynamique (15) et également par la méthode statique (14). L'enrichissement en méthane semble avoir le même effet que l'abaissement des pressions partielles des réactifs, à savoir un déplacement de cette zone de ralentissement vers de plus hautes températures.

Cette évolution de la réaction en fonction de la température est confirmée par les variations des périodes d'induction: τ_{0_2} , τ_{CH_4} , τ_{CH_2} , τ_{CH

т°С	550	575	600	625	650	700
Mélange 1/5	20	22	21	21	25	34%
Mélange 2/5	25	24	23	26	31	39%
Mélange 3,5/5	18,5	21	17,5	19,5	23	38%

3°) Influence du rapport Méthane / Air.

L'influence du rapport Méthane / Air sur la vitesse maximale W_{O_2} et sur la période d'induction τ_{O_2} est représentée sur la figure 18. W_{CH_4} et τ_{CH_4} et $\tau_{(CH_2O)_M}$ varient respectivement de la même façon que W_{O_2} et τ_{O_2} . Il y a lieu de considérer deux aspects de cette évolution:

En dessous de 600 °C, W_{0_2} et τ_{0_2} croissent très faiblement avec la température, quand le mélange s'enrichit en air. Cette croissance de W_{0_2} est directement liée à la concentration initiale en oxygène. Par contre, l'augmentation de τ_{0_2} peut s'expliquer comme une conséquence de la zone de ralentissement ou par la proportion d'azote de plus en plus forte (47 - 56,5 - 66,6 %) dans le mélange. L'azote rallonge l'étape d'initiation en chaînes linéaires.

Pour les températures de 625, 650 et 700 °C, l'évolution est très différente. La vitesse W augmente avec la proportion d'air dans le mélange. Il est probable que W passe par un maximum au mélange stoechiométrique. Par contre, la période d'induction diminue brusquement: c'est une conséquence du redémarrage de la réaction. Les travaux de MAGEE (24) confirment cette évolution normale de W c et τ_0 au delà de 600 °C.

4°) Influence de la concentration initiale d'oxygène.

La quantité de méthane utilisé pour chaque expérience est fixée à 0,1 mole. Cette convention permet d'étudier l'influence de la quantité molaire d'oxygène initial $(0_2)_0$. $(0_2)_M$, quantité d'oxygène consommé, au moment où la vitesse de disparition de l'oxygène est maximale évolue linéairement pour de très faibles quantités d'oxygène initial (fig. 19 a). $(0_2)_M$ passe probablement par un maximum et diminue pour les très faibles concentrations en méthane. $(CH_4)_M$ se comporte de façon similaire.

Par contre, si l'on traduit la réactivité du mélange par le rapport $(0_2)_{M} / (0_2)_{o}$, la courbe 19 a présente un maximum pour une quantité initiale d'oxygène comprise entre 0,05 et 0,06 mole, ce qui a déjà été trouvé à 475 °C. Il semblerait donc que les mélanges méthane / air de

- 29 -



Fig. 18

4



-

87

rapport 0,4 à 0,5 (60 à 66 % de méthane par rapport à la quantité $CH_{\mu} + O_{\gamma}$) sont les plus réactifs.

5°) <u>Influence des paramètres sur les quantités maximales de</u> produits intermédiaires.

- Le peroxyde d'hydrogène.

L'accumulation de peroxyde d'hydrogène est extrèmement faible aux températures étudiées, ce qui confirme son rôle important d'agent dégénérant. Notons cependant, qu'il n'y a pas disparition brutale de H_2O_2 pour des temps de contact importants, contrairement à ce qui a été trouvé précédemment aux mêmes températures pour le mélange 2 CH₄ - O_2 (15). La dilution par l'azote ralentit le phénomène de diffusion vers les parois.

Nous pouvons simplement remarquer que les quantités maximales de peroxyde d'hydrogène accumulé varient avec la quantité d'oxygène initial $(0_2)_0$ de la même façon que $(0_2)_M$. L'accumulation augmente avec la concentration en oxygène dans le mélange, mais diminue avec l'élévation de température. (fig. 19 b).

- Le formaldéhyde.

D'après la figure 20 c, les quantités maximales de formaldéhyde sont de plus en plus importantes quand la proportion d'air dans le mélange augmente, et ceci quelque soit la température. Ce résultat est d'ailleurs en accord avec les travaux de MAGEE (24) et de ENIKOLOPYAN (25). Dans l'intervalle restreint étudié, les variations de $(CH_2O)_M$ en fonction de la quantité d'oxygène qui a réagi à $\tau_{(CH_2O)_M}$ (fig. 20 d) montrent que $(CH_2O)_M$ est directement proportionnelle à (O_2) instantané, excepté à 700 °C. L'accumulation de formaldéhyde dépend de la disparition de l'oxygène par sa réaction avec le méthane et semble complexe.

Depuis longtemps, l'un des objectifs des chercheurs est de transformer le méthane en formaldéhyde avec les rendements les plus élevés possibles. Ainsi NALBANDIAN (26) prépare le formaldéhyde par oxydation directe des gaz naturels par l'air. Toutefois, ENIKOLOPYAN et KOROLEV (11) ont



×

signalé que le rendement en formaldéhyde atteint une valeur limite indépendante de la nature des parois, de l'addition de gaz inertes, de la concentration en initiateurs. Dans les réacteurs dont les parois ont été traitées, les rendements obtenus s'élèvent jusqu'à 3 % (10). Il semble que la catalyse prenne de plus en plus d'importance et devienne indispensable pour l'obtention de rendements élevés en formaldéhyde (27). Récemment, des conversions de méthane en formaldéhyde atteignant 60 % ont été obtenues (13).

Notre étude entre 550 °C et 700 °C nous permet de localiser la zone la plus favorable à l'obtention d'un rendement important en formaldéhyde. Le rendement optimum par rapport à la quantité de méthane utilisé (fig. 20 a), dans la zone de température étudiée, dépasse à peine 1 % avec le mélange 1/5, entre 550 et 600 °C. Il décroît au-delà de 650 °C; avec le mélange 2/5, il n'est plus que de 0,8 %. Le rendement par rapport à la quantité d'oxygène initial évolue de la même manière (fig. 20 b) avec la température. Ajoutons que le rendement en formaldéhyde tend vers une valeur maximale pour une quantité d'oxygène initial de 0,1 mole (fig. 20 c). Il apparaît donc lié aux concentrations des produits initiaux.

Ces résultats ne font que confirmer les précédents (15). Le rendement en produits intermédiaires ne dépend pas de la dilution par l'azote, il est optimum quelque soient les paramètres entre 550 °C et 600 °C. Cet intervalle de température correspond à la zone de ralentissement. Nous pouvons ajouter maintenant que le rendement dépend de la concentration en produits initiaux.

En fait l'essentiel est le rendement par rapport au méthane consommé. Au maximum d'accumulation du formaldéhyde, c'est à dire au maximum de vitesse, les rendements sont voisins de 8 % jusqu'à 650 °C, et un peu inférieurs pour le mélange 2/5. Malheureusement le temps de contact $\tau_{(CH_20)_M}$ est déjà trop long et la vitesse de décomposition du formaldéhyde est trop importante à cet endroit. Les rendements les meilleurs sont obtenus quand la vitesse d'accumulation du formaldéhyde est maximale (fig. 16); pour des taux de conversion du méthane de 2 à 4 %, nous obtenons des rendements de 12 à 16 % excepté à 700 °C.

- 31 -

Nous pouvons en conclure que des quantités appréciables de formaldéhyde ne peuvent être obtenues que pour de faibles taux de conversion du méthane, à partir de mélanges peu riches en air. Dans un travail récent (28) basé sur des résultats analytiques et cinétiques, des conclusions analogues ont été données.

-=00 0 00=-

CONCLUSION

L'exposé de ces travaux conduit à un certain nombre de conclusions. Au point de vue pratique, l'étude systèmatique de l'influence du temps de contact, de la température, de la concentration permet d'obtenir des résultats complets en fonction de chaque paramètre.

Dans l'oxydation de "basse température", si nous obtenons comme tous les auteurs la meilleure réactivité avec le mélange $2 \text{ CH}_4 - \text{O}_2$, nos résultats sont contraires à propos de l'influence du volume du réacteur: la vitesse maximale de consommation de l'oxygène évolue dans le même sens que le rapport surface sur volume du réacteur.

L'étude de mélanges riches en oxygène permit de mettre en évidence une réaction immédiate, de caractère hétérogène et d'ordre voisin de zéro par rapport à l'oxygène. Cette réaction hétérogène confirme le rôle considérable de la paroi dans certaines réactions d'oxydation.

Dans l'oxydation de "haute température", nous avons pu montrer que les vitesses maximales de consommation des réactifs et la quantité maximale des produits intermédiaires augmentent quand le mélange s'enrichit en air. Le rendement en formaldéhyde est le meilleur dans les tous premiers stades de la réaction, néammoins, les quantités obtenues sont faibles, la vitesse d'oxydation du formaldéhyde étant supérieure à celle du méthane. Nous avons confirmé l'existence de la zone de ralentissement en fonction de la température quelque soit la concentration. Mais nous n'avons pas observé les flammes froides mises en évidence par la méthode statique.

Il serait intéressant dans un prochain travail en dynamique d'aborder des méthodes de séparation des produits finaux et des méthodes de recyclage des produits initiaux. L'emploi de catalyseurs homogènes et hétérogènes devrait permettre d'orienter spécifiquem**ent** la réaction.

-=00 0 00=-

BIBLIOGRAPHIE

- 1- BONE et WHEELER J. Chem. Soc. 83, 1074 - 1903.
- 2- BONE et GARDNER Pro. Roy. Soc. London A. 154, 297 - 1936.
- 3- BONE et ALLUM Proc. Roy. Soc. London A. 134, 578 - 1932.
- 4- VANPEE et SAMAIN Ann. Mines Belg. 51, 630 - 1952.
- 5- FOK et NALBANDIAN A.B. Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 86, 589 - 1952 89,125 - 1953.
- 6- ENIKOLOPYAN KARMILOVA NALBANDIAN Zh. Fiz. Khim. 34, 990 - 1960.
- 7- EGERTON MINKOFF SALOOJA Proc. Roy. Soc. London A. 235, 158 - 1956.
- 8- D.E. HOARE Proc. Roy. Soc. London 291, 73 - 1966.
- 9- D.E. HOARE et G.B. PEACOCK Proc. Roy. Soc. London 291, 85 - 1966.
- 10- A.A. ANISONYAM S.R. GUDKOV N.S. ENIKOLOPYAN N.A. KLEIMENOV A.M. MARKEWICH - A.B. NALBANDIAN - A.P. SIDOROV Gazovaica promislennosti 32 - 6 - 1957.
- 11- N.S. ENIKOLOPYAN G.V. KOROLEV Dokl. Lad. Acad. Nauk. S.S.S.R. 118, 983 - 1958.
- 12- D.M. RUDKOBSKI A.G. TRIFEL D.L. LIBINA Compte-rendu de "Khimgaz" Leningrad - 1949.
- 13- HUTTENWERKE OBERHAUSEN Brit. Patents. 800, 873 - 1961 913, 581 - 1962 926, 889 - 1963.
- 14- J. EGRET L.R. SOCHET M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. p. 2205 - 1965.

- 15- B. MERIAUX M. LUCQUIN Bull. Soc. Chim. (en cours de publication).
- 16- SHTERN POLLYAK Acta. Physica. Chim. S.S.S.R. 797 - 11 - 1939.
- 17- BERNARD C.R. Ac. Sc. 236, 2412 - 14 - 1953.
- 18- DOBRINSKAYA NIEMAN Acta. Physicochim. S.S.S.R. 297 - 10 - 1939.
- 19- SANDLER YU HO CHUNG Anal. Chem. 30 - 7 - 1252 - 1958.
- 20- MAC NEVIN URONE Anal. Chem. 25, 1760 - 1953 Ve Symposium p. 402, 05 - 1955.
- 21- HOARE PROTHEROE WALSH Trans. Faraday Soc. 55, 548 - 1958.
- 22- TALSEKI KUNUGI MASASHI IKEDA TOYOHARN MIYAKO TAKESHI MATSUURA International Oxidation Symposium 28 - 8 - 1 - 9 - 67 Vol. 2 - 11 - 1955.

TUE UNI

-ILL

Section

- 23- MOSKINA NALBADIAN NEIMAN FELKLISOV Izv. Akad. S.S.S.R. OHN 5, 789 - 1955 7, 801 - 1957 10, 725 - 1959.
- 24- E.M MAGEE Jacs 81, 278 - 1959.
- 25- N.S. ENIKOLOPYAN 7 ème Symposium on Combustion p. 157 - 1958.
- 26- NALBANDIAN Stud. Cerc. Chim. 14 - 7 - 487 - 1966.
- 27- OTSUKA WATANABE Neuryo Kyokaiski 42, 438 - 693 - 702 - 1963.
- 28- B.H. Mc CONKEY D.R. WILKINSON Ind. Eng. Chem. 6436 - 1967.