

50376
1974
1

50376
1974
1

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3^e CYCLE
MENTION CHIMIE PHYSIQUE

par

Nicolas PELINI

Maître Es Sciences

ETUDE CINETIQUE ET ANALYTIQUE
DE L'OXYDATION DU METHANE
ENTRE 400 et 500° C



030 017212 7

Soutenu le 28 Janvier 1974, devant la COMMISSION D'EXAMEN :

Membres du Jury :

MM. M. LUCQUIN

Président

M. PECQUE

Examinateur

S. ANTONIK

Examinateur

A. SALVADORI

Membre Invité

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit

et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BECHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOFLAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUJEU Jean-Pierre	Chimie Générale
M. BECART Maurice	Physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUCHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CELET Paul	Géologie
M. CONSTANT Eugène	Physique Industrielle et Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée.

M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LANSRAUX Guy	Physique
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M. MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M. POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M. PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DESPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques

M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Melle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie
M. BEGUIN Paul	Mécanique des fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCO Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
Melle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. (Lille)
M. FOURNET Bernard	I.U.T. (Lille)
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales

M. HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEL Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (E.U.D.I.L.)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. NICOLE Jacques	Chimie E.N.S.C.L.
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARZY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie
M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A LA MEMOIRE DE MES PARENTS

EN HOMMAGE DE PROFONDE RECONNAISSANCE ET D'AFFECTION

A MICHELE

EN TEMOIGNAGE DE TENDRESSE

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion dirigé par Monsieur le Professeur LUCQUIN. Il nous est agréable de lui exprimer ici notre profonde gratitude et nos respectueux remerciements pour nous avoir fait l'honneur de nous accueillir parmi ses chercheurs.

Monsieur PECQUE, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, a accepté de juger notre travail. Nous lui en sommes très reconnaissant.

Monsieur SALVADORI, Chef adjoint du Centre de Recherche de "GAZ de FRANCE", nous fait l'honneur de participer au Jury. Nous le prions de trouver ici l'expression de nos profonds remerciements. Nous remercions également "GAZ de FRANCE" dont l'aide financière et matérielle nous a permis de mener à bien notre étude.

Nous sommes très reconnaissant à Monsieur ANTONIK, Maître-Assistant, qui a dirigé notre travail. Qu'il trouve ici l'expression de nos plus vifs remerciements pour nous avoir intéressé à la recherche et le témoignage de notre sincère amitié. Nous le remercions vivement pour l'attention constante qu'il a portée à ce travail et pour les conseils qu'il nous a prodigués lors de la rédaction de ce mémoire.

Nous remercions Monsieur MERIAUX, Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui a guidé la réalisation de la première partie de notre travail.

Nous remercions aussi tous nos camarades du Laboratoire pour leur grande sympathie et tout particulièrement Madame CALONNE, Mademoiselle LEMENU, Gabriel MAILLE et Bernard LHOYEZ pour leur assistance technique efficace qu'ils nous ont généreusement prodiguée.

PLAN

INTRODUCTION GENERALE

/ PARTIE I /

ETUDE SOMMAIRE PAR LA METHODE DYNAMIQUE DE L'OXYDATION DU METHANE INITIEE PAR NO

INTRODUCTION

CHAPITRE I : METHODE EXPERIMENTALE

A) APPAREILLAGE

1. dispositif d'introduction des gaz
2. le réacteur
3. circuit de piégeage et d'analyse

B) METHODES D'ETUDE DE LA REACTION

1. analyse des différents composés
2. mesure de l'effet thermique
3. définition du temps de contact

C) MODE OPERATOIRE

CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX

INTRODUCTION

A) INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT

B) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

C) INFLUENCE DE L'INJECTION DE NO

D) EXPLICATION QUALITATIVE DU PHENOMENE

CONCLUSION

/ PARTIE II /

ETUDE PAR LA METHODE STATIQUE DE L'OXYDATION DE BASSE TEMPERATURE DU METHANE

CHAPITRE I : METHODE EXPERIMENTALE

A) DESCRIPTION DE L'APPAREIL

1. enceinte à réaction
2. installation de vide
3. réserve de gaz
4. les manomètres

B) METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION

1. mesure de l'effet lumineux
2. mesure de l'effet de pression

C) METHODES ANALYTIQUES

1. méthodes de piégeage
2. méthodes d'analyse

D) PRODUITS UTILISES

CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX

A) ETUDE SOMMAIRE DE LA MORPHOLOGIE

INTRODUCTION

1. diagramme isochore 66,6 % de méthane
 - a) le domaine de réaction lente (R.L)
 - b) le domaine du "pic d'arrêt" (P.A)
 - c) le domaine des "flammes froides" (F.F)
 - d) le domaine des "flammes normales" (F.N)
2. étude de la période d'induction et de l'intensité lumineuse maximale de la réaction
 - a) variation en fonction de la concentration
 - b) variation en fonction de la température
 - c) variation en fonction de la pression

3. influence de divers additifs halogénés

- a) *influence sur la morphologie*
- b) *influence sur la période d'induction et l'effet lumineux*
- c) *action comparée du brome et du bromure de méthyle sur la vitesse de la réaction*

CONCLUSION

B) ETUDE ANALYTIQUE

1. dosage du méthanol

- a) *influence de la température*
- b) *influence de la pression*
- c) *détermination du rendement en méthanol*

2. étude complète entre 400 et 500°C

- a) *évolution des produits au cours du temps*
- b) *étude de l'isotherme 440°C sous 700 torr*
- c) *étude en fonction de la température*
- d) *étude en fonction de la pression*

3. étude analytique en présence de brome

CHAPITRE III : DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS

INTRODUCTION

A) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SUR LES PROCESSUS DE RAMIFICATION

- 1. ramification par l'hydroperoxyde de méthyle
- 2. ramification par l'acide performique

B) INTERPRETATION DES RESULTATS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

C) ACTION DE CERTAINS DERIVES BROMES

D) CALCULS CINETIQUES

1. détermination de l'énergie d'activation globale de la réaction

- a) *la ramification par l'hydroperoxyde de méthyle est négligeable*
- b) *la ramification par l'acide performique est négligeable*

2. détermination expérimentale de l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation des radicaux $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$
3. détermination des concentrations radicalaires

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

--oO Oo--

INTRODUCTION GENERALE

--oO Oo--

La plupart des expériences qui sont à l'origine des théories généralement admises, en ce qui concerne l'oxydation et la combustion des composés hydrocarbonés, ont été effectuées sur des hydrocarbures légers. Deux méthodes expérimentales sont couramment utilisées ; elles diffèrent essentiellement par leur régime de fonctionnement. Il s'agit des régimes dits "dynamique" et "statique".

Dans le premier cas, les réactifs sont introduits de façon continue dans le réacteur et en ressortent après un temps plus ou moins long. Dans le second, les produits sont confinés dans l'enceinte réactionnelle et la réaction est suivie par différentes méthodes que nous examinerons par la suite.

Si l'on s'intéresse à un travail préparatif, la méthode "dynamique" est évidemment la plus adéquate car elle permet l'accumulation des produits de la réaction. L'analyse et l'identification de ces derniers s'en trouvent par conséquent grandement facilitées. Sur le plan pratique, elle est plus délicate à mettre en oeuvre. En effet, il faut calculer les différents débits avec le plus de précision possible, puis les stabiliser. De plus, la connaissance des lois de transfert de chaleur et de matière dans le réacteur est absolument nécessaire.

La méthode "statique" est plus précieuse chaque fois que l'on désire obtenir des renseignements d'ordre cinétique ou physico-chimique. Elle est facile à mettre en oeuvre. Par contre, elle conduit toujours à l'emploi de quantités de produits très limitées, ce qui présente parfois des inconvénients sur le plan analytique.

Notre travail comporte deux parties :

- Dans la première, nous exposons les résultats obtenus lors de l'oxydation du méthane initiée par NO suivant la méthode "dynamique".
- Dans la seconde, nous étudions l'oxydation de basse température du méthane par la méthode "statique".

--oO Oo--

/ PARTIE I /

ETUDE SOMMAIRE PAR LA METHODE DYNAMIQUE

DE L'OXYDATION DU METHANE INITIEE PAR NO

INTRODUCTION

Durant les cinquantes dernières années, l'oxydation du méthane a fait l'objet d'un grand nombre de travaux.

Deux grandes lignes générales ont été suivies. L'une, se consacre à l'explication du phénomène d'oxydation par des études morphologiques, analytiques et cinétiques (1 à 10). L'autre, a pour but la recherche de produits oxygénés comme le formaldéhyde et le méthanol avec des rendements économiques (11, 12, 13). Ce problème est en relation étroite avec la question de l'utilisation industrielle des gaz naturels (14, 15).

La production du formaldéhyde par oxydation directe du méthane a été très étudiée, notamment par les Russes (16 , 17). Des catalyseurs homogènes et hétérogènes ont été utilisés dans le but d'améliorer le rendement en formol (18, 19, 20).

Le but initial de notre travail a été la recherche des meilleures conditions d'obtention d'un bon rendement en formaldéhyde en catalysant la réaction par NO. Malheureusement, dès le début il s'est posé un problème en ce qui concerne la façon d'ajouter l'oxyde d'azote au mélange réactionnel. Par la suite, nous nous sommes attachés à la résolution de ce problème. Nous avons ainsi montré que le fait d'additionner NO, par l'intermédiaire d'un tube en quartz à l'intérieur du réacteur, perturbe physiquement la cinétique de la réaction d'oxydation.

CHAPITRE I

METHODE EXPERIMENTALE

--oO Oo--

A) APPAREILLAGE

L'appareillage utilisé lors de cette étude en système dynamique est représenté schématiquement sur la figure 1. Il comprend :

1. Un dispositif d'introduction des gaz

Ce dispositif est constitué de vannes à pointeau (Vp), de tubes desséchants (Td), de débitmètres (D) et d'un mélangeur (M).

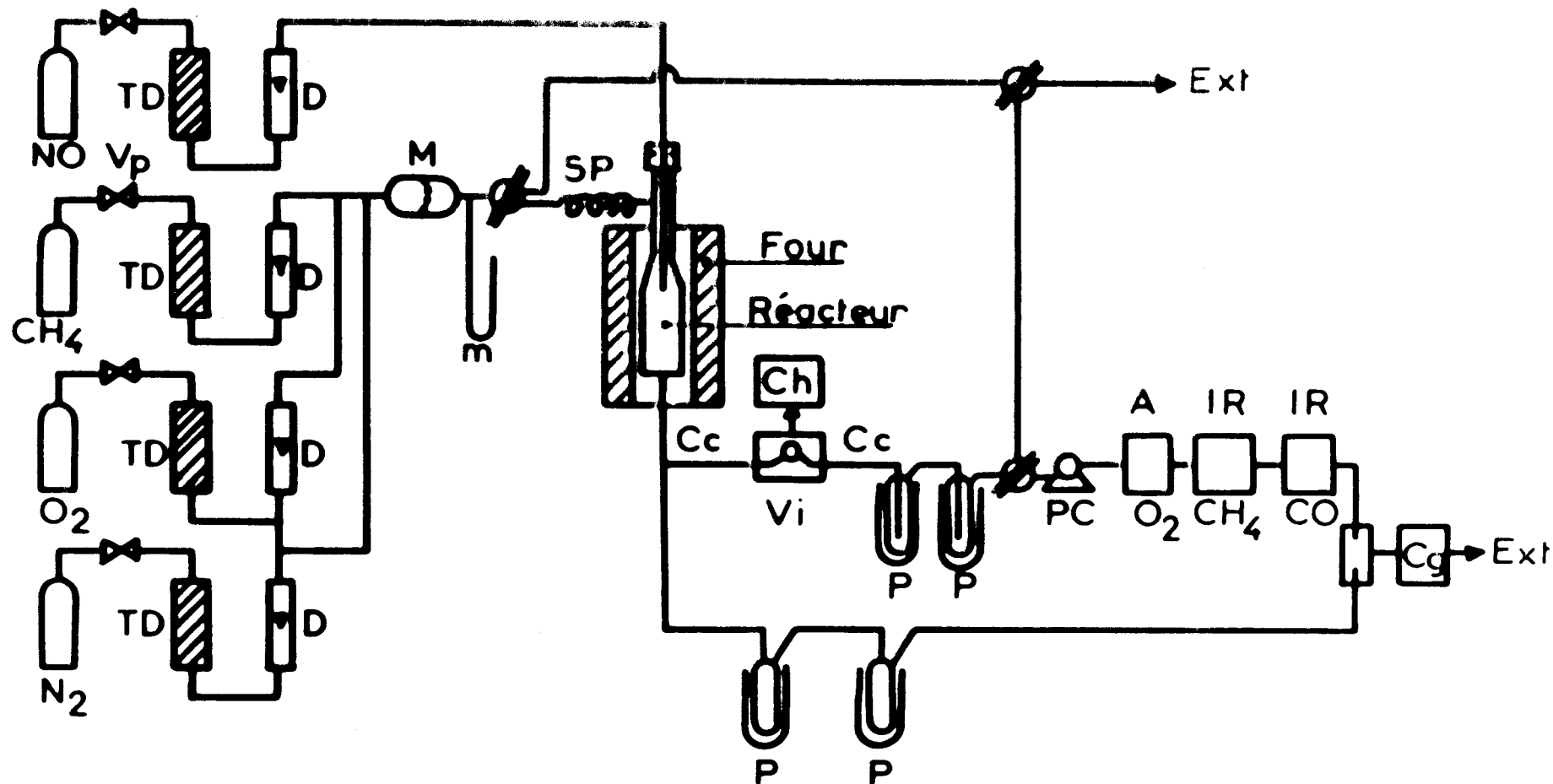
Les gaz utilisés : azote "R", méthane "N 30", oxygène et NO (dilué à 7,5 % dans de l'azote) proviennent de la Société l'"Air Liquide". Ils sont desséchés par passage dans les tubes remplis d'anhydride phosphorique. Les vannes à pointeau de marque "DAM" permettent le réglage des débits qui sont mesurés au moyen des rotamètres.

Les gaz autres que NO convergent vers un mélangeur (M) constitué essentiellement par une petite enceinte en "Pyrex" munie d'un verre frité. Le mélange homogène est ensuite introduit dans le réacteur.

L'addition de NO peut se faire de deux façons :

- soit en effectuant un prémélange avec les réactifs initiaux à l'entrée du réacteur,

- soit en l'injectant à l'intérieur du réacteur à l'aide d'un tube de quartz coulissant à travers un joint du type "TORION" (figure 2). Un robinet à double voie parallèle permet d'envoyer les gaz vers l'extérieur lors du réglage des débits ou vers le réacteur.



Vp : Vanne à pointeau

TD : Tube à desséchant

D : Débitmètre

M : Mélangeur

SP : Spirale de préchauffage

Cc : Canalisation chauffée

Vi : Vanne d'injection

Ch : Chromatographe

m : Manomètre à mercure

P : Piège à 80°C

PC : Pompe à circulation

A : Analyseur Beckman

IR : Analyseur Infra-Rouge

Cg : Compteur à gaz



Fig. 1

2. Un réacteur

Le réacteur en silice a un volume de 110 cm^3 . Grâce à sa forme cylindro-conique il permet d'obtenir une diminution progressive de la vitesse d'écoulement des gaz. Par suite, il est aussi possible de stabiliser la réaction en un endroit quelconque du réacteur. Celui-ci est placé verticalement dans un four chauffé électriquement. La température, maintenue constante au moyen d'un régulateur, est mesurée par un thermocouple. La lecture se fait par l'intermédiaire d'un pyromètre potentiomètre "MECI".

Trois autres thermocouples, placés au voisinage de la paroi extérieure du réacteur (figure 2), permettent d'en suivre le profil thermique à l'aide d'un enregistreur "PHILIPS".

Avant l'introduction dans le réacteur les réactifs sont pré-chauffés par passage dans une spirale en verre (Sp) maintenue à une température d'environ 400°C .

3. Un circuit de piégeage et d'analyse

A la sortie du réacteur, les produits de la réaction sont maintenus à une température de 100°C pour éviter la condensation de composés tels que l'eau, le formaldéhyde et le méthanol.

L'évacuation se fait suivant deux voies différentes :

- Dans la première, une faible partie des gaz de réaction est acheminée, grâce à une pompe à circulation (Pc), dans le circuit d'analyse. Ce dernier comprend : la vanne d'introduction (Vi) d'un chromatographe (ch), deux pièges (P) à -80°C qui retiennent les produits condensables, les appareils de dosage de CO , O_2 , CH_4 non retenus par le piège froid.

- Dans la seconde, la majeure partie des gaz est directement expulsée vers l'extérieur après passage dans un piège à -80°C .

Ces deux voies convergent vers un compteur à gaz (Cg) qui mesure le débit global après réaction.

Système d'injection de NO

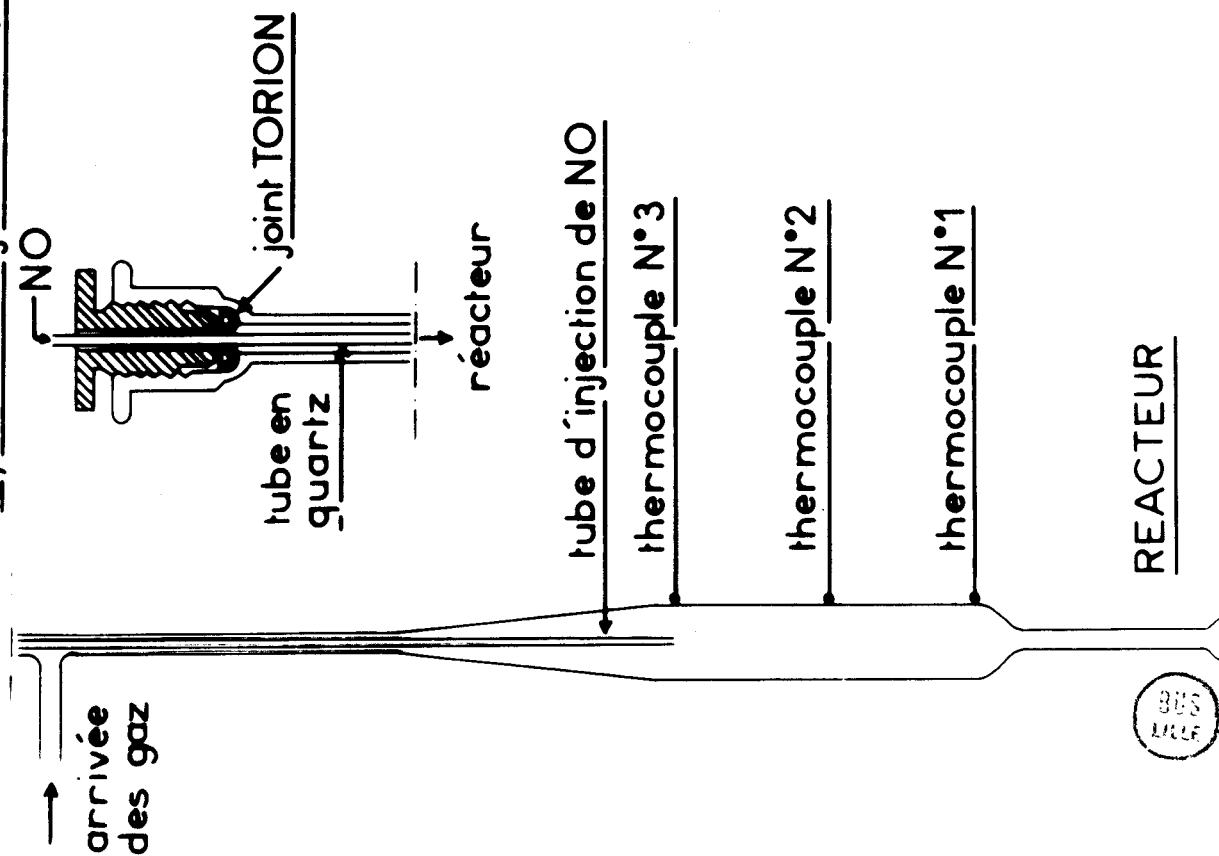


Fig. 2

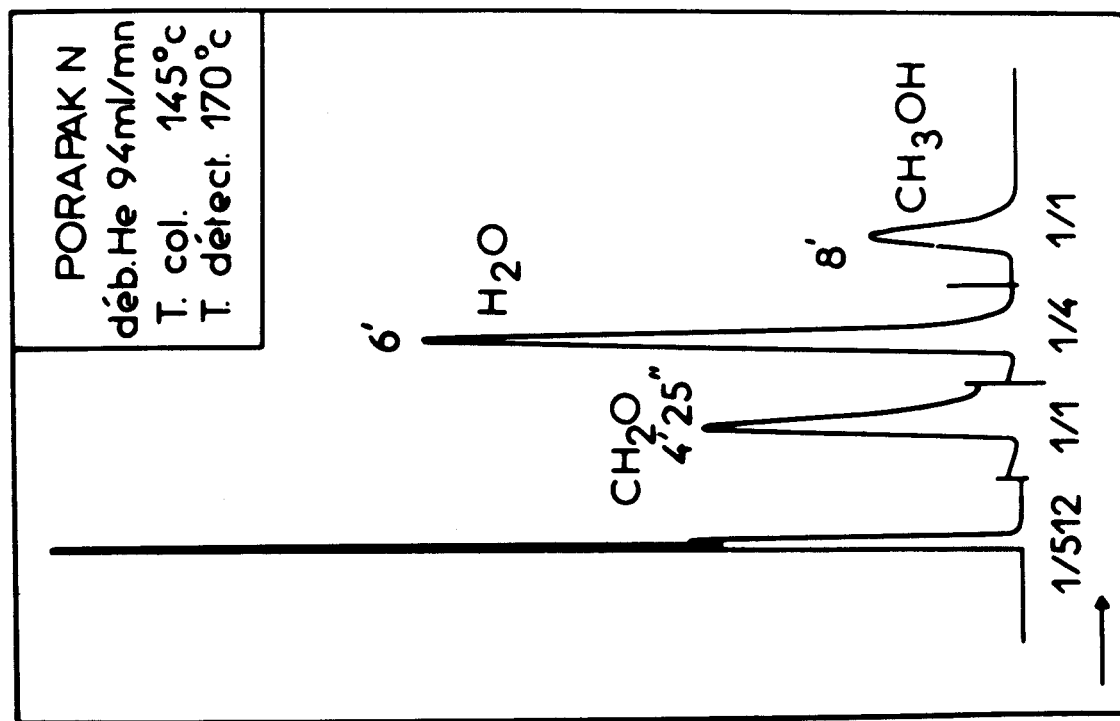


Fig. 3

B) METHODES D'ETUDE DE LA REACTION

La réaction est principalement suivie par l'analyse des produits formés et des réactifs non consommés. Les analyses sont réalisées en fonction du temps de contact δ à diverses températures, conjointement on mesure l'effet thermique produit par la réaction.

1. Analyse des différents composés

Les produits condensables tels que le formaldéhyde, l'eau et le méthanol sont dosés par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe du type "VARIAN AEROGRAPHE 90P" à catharomètre est équipé d'une colonne de PORAPAK N maintenue à 145°C et traversée par un courant d'hélium dont le débit est de 94 ml/mn. Un chromatogramme type obtenu lors d'une expérience à 538°C est représenté sur la figure 3.

Les produits volatiles tels que O_2 , CO et CH_4 sont dosés en continue par des analyseurs du type "ONERA" à absorption de rayonnement infra-rouge pour CH_4 et CO et du type "BECKMAN" basé sur le principe de la polarographie pour O_2 . Ces appareils donnent à chaque instant le pourcentage des différents composés contenus dans le mélange gazeux à la sortie du réacteur.

2. Mesure de l'effet thermique

Trois thermocouples sont placés contre la paroi extérieure du réacteur comme l'indique la figure 2 et permettent d'enregistrer l'effet thermique de la réaction. Ceci se justifie car des mesures préalables, en introduisant un thermocouple à l'intérieur du réacteur suivant son axe central, ont montrées que la température en un point de l'axe du réacteur est sensiblement la même que celle indiquée par le thermocouple placé au même niveau au voisinage de la paroi extérieure.

Par suite, il est donc aisé d'évaluer l'élévation de température au cours de la réaction en mesurant celle qui se produit au voisinage immédiat de la paroi externe du réacteur.

3. Définition du temps de contact

Le temps de contact est défini par le rapport du volume du réacteur au débit global initial des gaz.

Le débit étant mesuré à la température ambiante, il est nécessaire de le rapporter à la température du réacteur.

Si : T est la température d'expérience en degrés absolus,

D le débit global en cm^3/h ,

V le volume du réacteur en cm^3

le temps de contact s'exprime en secondes par :

$$\delta_s = \frac{V}{D} \frac{293}{T} \cdot 3600$$

Il faut remarquer que dans notre cas δ_s n'a pas de signification physique car nous ne tenons pas compte de la variation du nombre de mole et de l'élévation de température se produisant au cours de la réaction.

Néanmoins, pour la commodité de l'étude nous utiliserons δ_s ainsi défini étant donné que le temps de contact réel est pratiquement impossible à évaluer.

C) MODE OPERATOIRE

La composition du mélange initial et la température du réacteur étant fixées, on fait varier le temps de contact (δ_s) en modifiant le débit des gaz. On suit l'évolution des produits initiaux et finals en fonction de δ_s .

Afin d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats, il est nécessaire de travailler dans des conditions standard ; on opère de la manière suivante :

- On réalise l'étalonnage sur l'air (21 %) de l'électrode de l'analyseur d'oxygène, puis on règle la composition du mélange initial.

- On attend la stabilisation des débits en évacuant les gaz vers l'extérieur dès la sortie du mélangeur. A ce moment, la mesure du débit global permet de déterminer la quantité de NO à injecter.

- Le mélange méthane-oxygène-azote est alors acheminé vers le réacteur et l'injection de NO se fait au sein même de l'enceinte réactionnelle.

- Après l'établissement d'un régime stationnaire, on procède aux dosages et on mesure l'élévation de température qui se produit au cours de la réaction. A la sortie du réacteur on note également le débit global.

- Entre deux manipulations on balaie le réacteur pendant 30 minutes par un courant d'azote.

--oO Oo--

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

--oO Oo--

INTRODUCTION

Dans un mémoire antérieur (21) MERIAUX a montré que le mélange méthane/air 1/5 est celui qui donne le meilleur rendement en formaldéhyde, la zone de température la plus favorable se situant aux environs de 600°C. Mais à ces températures le formaldéhyde s'oxyde facilement et il est pratiquement impossible d'obtenir un rendement supérieur à 1 % par rapport à la quantité initiale de méthane introduit.

De nombreuses études ont été entreprises afin de catalyser la réaction et d'abaisser la température de travail. NALBANDYAN, ENIKOLOPYAN et coll. (12) ont montré qu'avec 0,1 % de NO il était possible de diminuer notablement la période d'induction et d'augmenter le rendement en formaldéhyde.

Le but de notre travail est d'initier la réaction avec le mélange 1/5 par 0,1 % de NO en l'injectant au sein même du mélange réactionnel à l'aide d'un tube en quartz. L'injection de NO se fait, dans un premier temps, à la base de la partie conique du réacteur.

L'évolution de la réaction est suivie en dosant les réactifs initiaux (O_2 , CH_4) et un certain nombre de produits de la combustion (CH_2O , H_2O , CH_3OH , CO) en fonction du temps de contact à diverses températures. La quantité de CO formé est rapportée à celle du méthane introduit.

Les consommations des réactifs sont définies par leurs taux de conversion.

Soient DGi = débit global initial en l/h

DGf = " " final

x_0 = % de O_2 initial

x = % de O_2 résiduel

y_0 = % de CH_4 initial

y = % de CH_4 résiduel

z = % de CO formé

on définit le taux de conversion pour τ tel que

$$\tau_{O_2} = \frac{DGi.x_0 - DGf.x}{DGi.x_0} \text{ et } \tau_{CH_4} = \frac{DGi.y_0 - DGf.y}{DGi.y_0}$$

le pourcentage de CO formé à partir du méthane introduit par :

$$\% CO = \frac{DGf.z}{DGi.y_0}$$

A) INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT

Examinons les résultats obtenus à 522°C (figure 4). Nous reportons le taux de conversion de l'oxygène en fonction du temps de contact ainsi que l'évolution du formaldéhyde, de l'eau et du méthanol. Pour ces derniers nous avons reporté leurs quantités respectives en hauteur de pic mesuré sur le chromatogramme. Ces pics étant symétriques, la hauteur est bien proportionnelle à la concentration.

L'examen des différentes courbes soulève les remarques suivantes:

- La réaction "démarré" pour des temps de contact très courts ($\delta \approx 0,5s$).
- Toutes les courbes présentent une allure identique : on observe d'abord une croissance exponentielle jusqu'à $\delta \approx 1,2 s$, puis une décroissance brutale pour $1,2 < \delta < 1,4 s$ et enfin une croissance pour $\delta > 1,40 s$.

Une telle évolution dans les premiers stades de la réaction ($\tau_{O_2} < 2 \%$) n'est évidemment pas caractéristique d'une réaction lente en chaîne ramifiée. Aussi une étude du phénomène en fonction des autres paramètres s'impose.

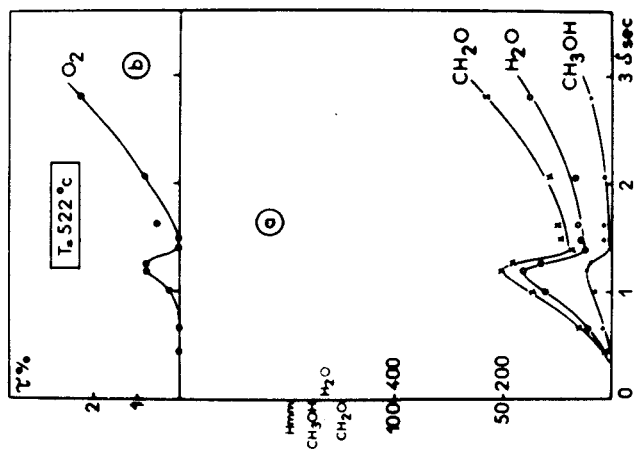


Fig. 4

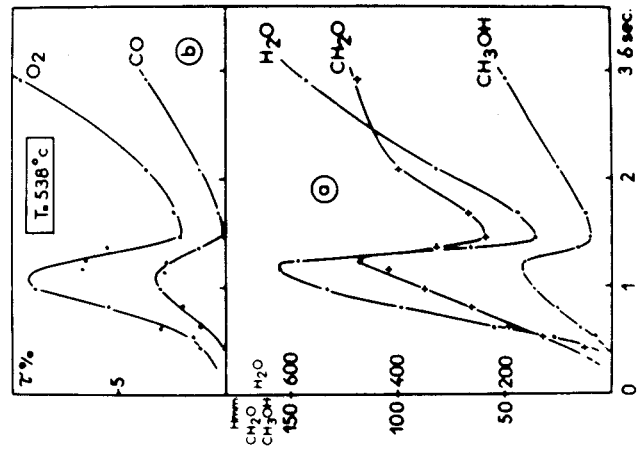


Fig. 5

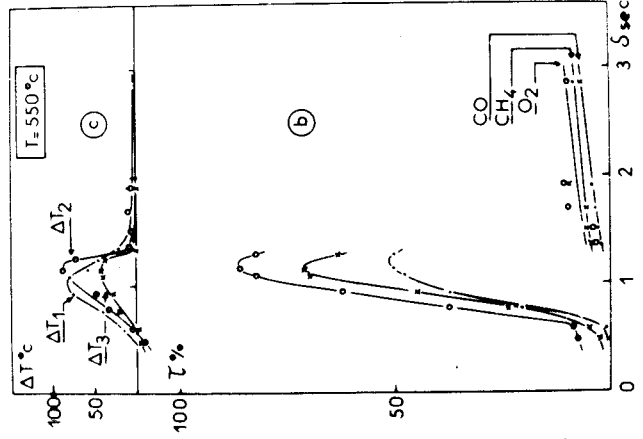
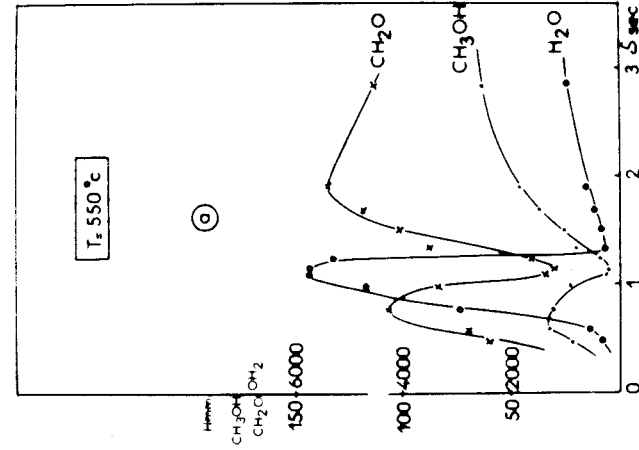


Fig. 6

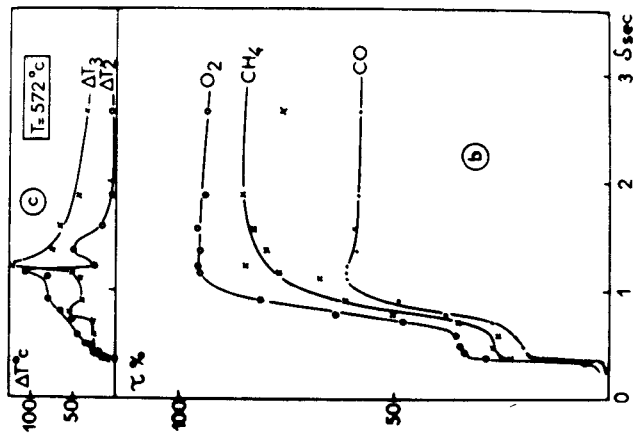
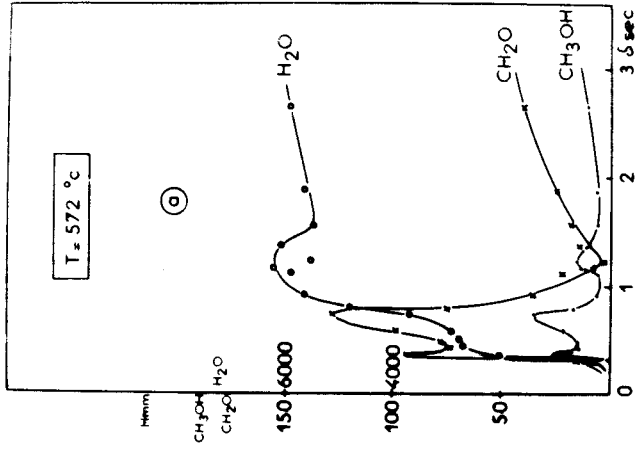


Fig. 7

B) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

A la vue de ce premier résultat nous nous sommes préoccupés de savoir comment se comportaient les différents composés en fonction de la température.

Les courbes obtenues à 522, 538, 550 et 572°C présentent toujours une anomalie pour $1,2 < \delta < 1,4$ s.

Les effets thermiques relevés à 550°C (figure 6c) indiquent un dégagement assez important de chaleur au niveau des thermocouples n°1 et 2 (figure 2), la réaction est donc stabilisée dans le bas du réacteur. Pour $\delta > 1,4$ s on ne constate aucune élévation de température. On remarquera que pour $\delta \approx 1,2$ s, 80 % de la quantité d'oxygène sont consommés alors que pour $\delta > 1,4$ s, à peine 10 % le sont.

A 572°C (figure 7) on observe une brusque accélération pour un temps de contact de 0,4 s, on stabilise ensuite une inflammation qui consomme environ 90 % de la quantité d'oxygène. On serait tenté de conclure que le phénomène observé dans l'intervalle de temps 1,2 - 1,4 s disparaît. Mais si l'on examine les effets thermiques obtenus (figure 7c) on constate que l'élévation de température ΔT_2 (au niveau du thermocouple 2) qui est prépondérante pour $\delta < 1,2$ s diminue brusquement entre $\delta \approx 1,2$ s et $\delta \approx 1,4$ s alors que ΔT_3 augmente dans cette même zone. Il semble donc que l'inflammation stabilisée dans le bas du réacteur, pour les grands débits, se déplace vers le haut pour les petits débits.

C) INFLUENCE DE L'INJECTION DE NO

Les phénomènes précédemment décrits apparaissent avec l'injection de NO au sein même du mélange réactionnel. On peut alors se demander si la façon d'ajouter le catalyseur a une influence sur la réaction. Pour vérifier ceci nous avons opéré de la manière suivante :

- Nous nous sommes placés à 625°C, dans un domaine de température où l'on observe une explosion normale. Nous avons d'abord injecté NO au centre (figure 8a), puis au sommet du réacteur (figure 8b), et enfin nous l'avons

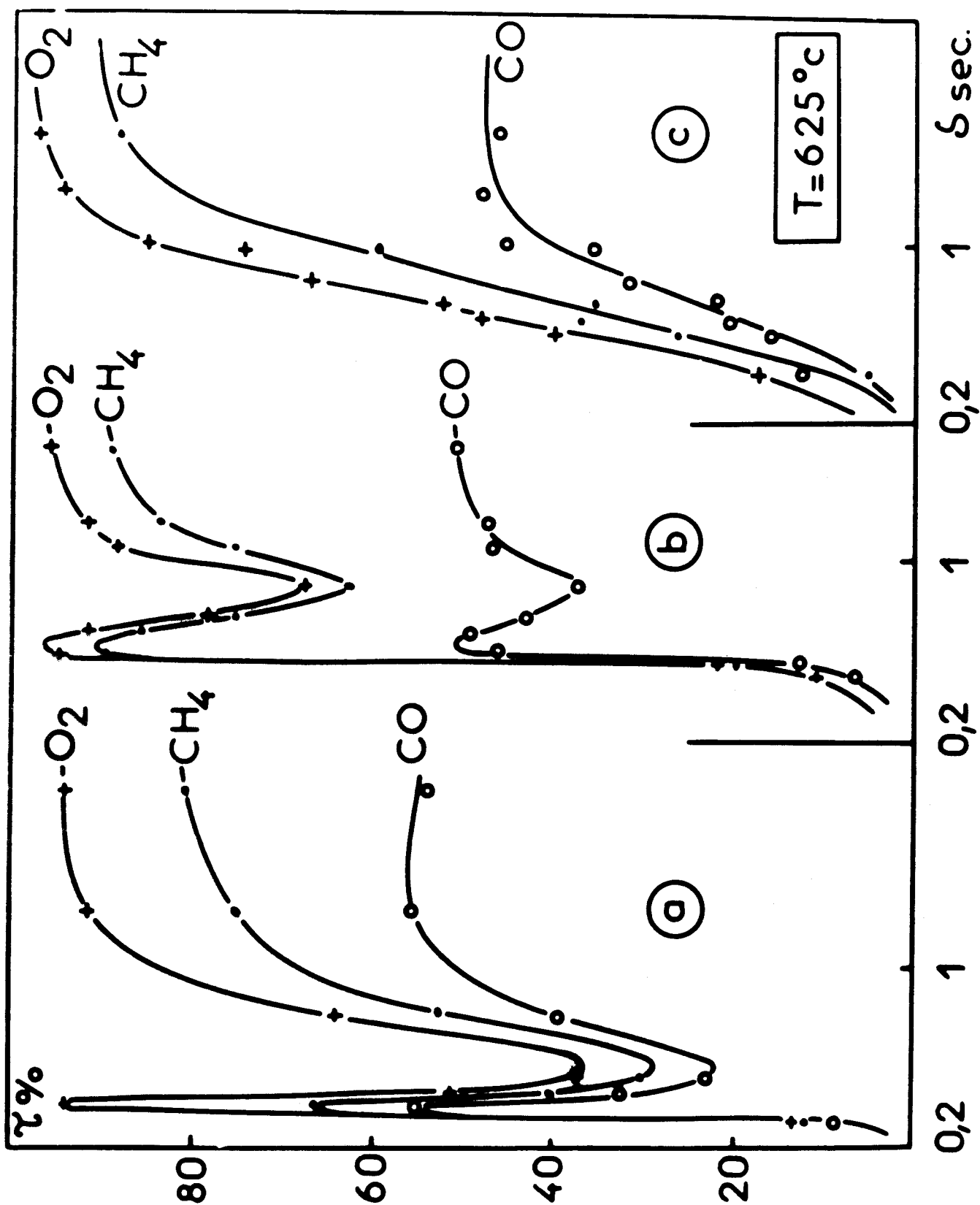


Fig. 8

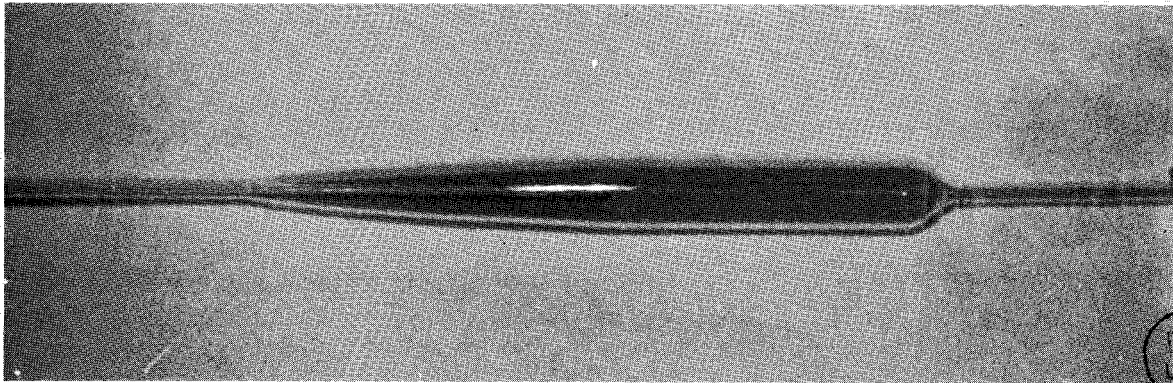


Fig. 9

Injection

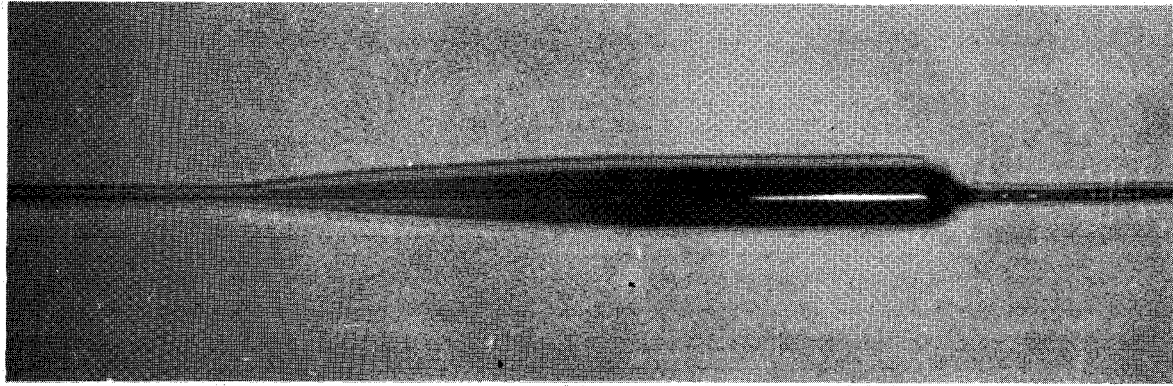


Fig. 10

de NO au centre

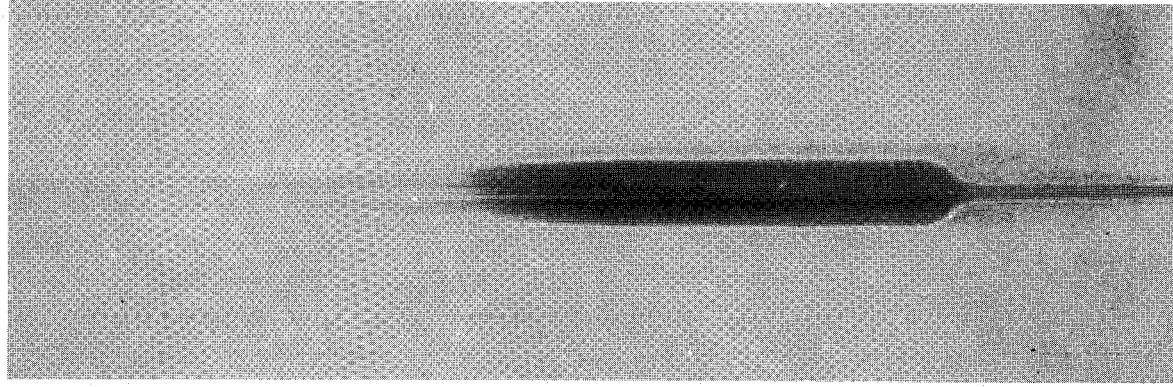


Fig. 11

du réacteur

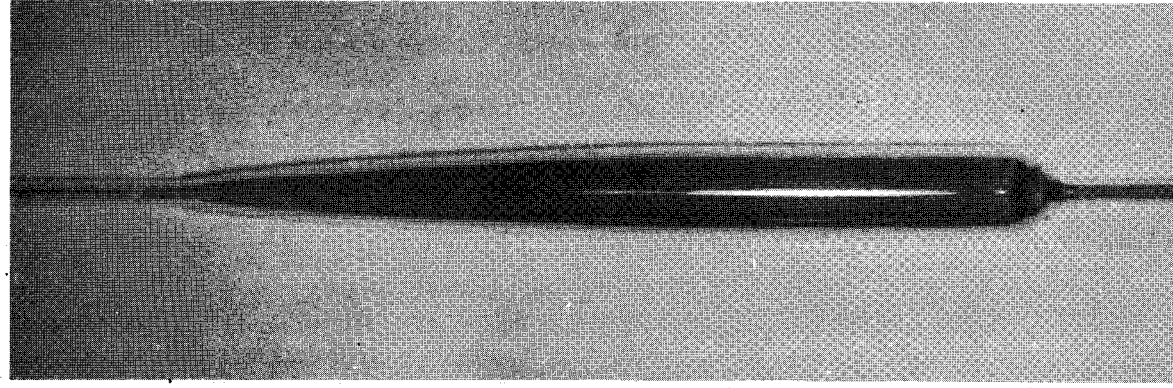


Fig. 12

Injection de NO au
sommet du réacteur

prémélangé aux réactifs initiaux (figure 8c). Les résultats obtenus (figure 8) montrent que le phénomène s'amenuise au fur et à mesure que l'on injecte NO vers le sommet du réacteur. Il disparaît quand NO est prémélangé aux réactifs.

D) EXPLICATION QUALITATIVE DU PHENOMENE

Nous venons de voir que l'injection de NO au sein même du réacteur perturbe considérablement la cinétique de la réaction.

D'après les résultats précédents on peut penser que cette perturbation est liée à une répartition hétérogène de NO dans le mélange réactionnel.

Pour illustrer cet aspect nous avons donc étudié le comportement physique du mélange O_2 - 0,1 % NO en faisant varier le débit d'oxygène.

Le réacteur est placé verticalement, à l'extérieur du four, à la température ambiante. On introduit NO au moyen de l'injecteur en quartz dans un courant d'oxygène descendant dont on fait varier le débit DO_2 de 20 à 400 l/h.

L'oxydation instantanée de NO en NO_2 , de couleur rousse, permet de visualiser sa répartition dans le réacteur. On note alors les phénomènes suivants :

- Pour $DO_2 < 26$ l/h : NO_2 s'écoule vers le bas du réacteur.
- Pour 26 l/h $< DO_2 < 190$ l/h : NO_2 remonte jusqu'au sommet du réacteur et se répartit ensuite de manière assez homogène dans tout le volume. (fig. 9 et 10)
- Pour 190 l/h $< DO_2 < 240$ l/h : NO_2 ne remonte que légèrement au-dessus du niveau d'injection. (fig. 11)
- Pour $DO_2 > 240$ l/h : NO_2 s'écoule vers le bas du réacteur en tourbillonnant. Le mélange des réactifs n'est plus homogène.

Par conséquent, il apparaît un changement dans l'écoulement des réactifs. On peut définir une zone de transition entre un régime à écou-

lement "homogène" pour $DO_2 < 190$ l/h (soit $\delta > 1,4$ s) et un régime "turbulent" pour $DO_2 > 240$ l/h (soit $\delta < 1,2$ s).

Or, si l'on compare les résultats expérimentaux aux observations faites ci-dessus, on constate que la zone de transition entre les deux régimes correspond précisément à celle pour laquelle on trouve une anomalie dans la cinétique de la réaction d'oxydation. On considère donc que celle-ci se produit, suivant les débits, dans deux types de réacteur :

- L'un à régime "turbulent" (pour $\delta < 1,2$ s)
- L'autre à écoulement "homogène" (pour $\delta > 1,4$ s)

qui conduisent à deux évolutions distinctes de la réaction.

--oO Oo--

CONCLUSION

En vue de rechercher les meilleures conditions d'obtention d'un bon rendement en formaldéhyde lors de l'oxydation du méthane en système "dynamique", nous avons été amenés à initier la réaction par NO.

Très vite il s'est posé un problème lors de l'addition de l'oxyde d'azote dans le mélange réactionnel. Nous avons montré que le fait de l'injecter au sein même du réacteur perturbe, de façon physique, la cinétique de la réaction. Le réacteur se comporte alors de deux manières différentes : pour les grands débits on observe un régime à écoulement "turbulent" et, par contre pour les faibles débits, un régime à écoulement "homogène".

/ PARTIE II /

ETUDE PAR LA METHODE STATIQUE DE L'OXYDATION

DE BASSE TEMPERATURE DU METHANE

CHAPITRE I

METHODE EXPERIMENTALE

--oO Oo--

A) DESCRIPTION DE L'APPAREIL

L'appareil, devenu classique au laboratoire, est basé sur le principe du "Pyromètre" de MALLARD et LE CHATELIER (22).

Il est représenté schématiquement sur la figure 13 et comprend essentiellement :

1. Une enceinte à réaction

Elle est constituée d'un réacteur cylindrique en silice de 100 cm³ de volume. Un ajutage permettant l'introduction et l'évacuation des gaz est soudé sur l'une des faces du réacteur, à sa partie inférieure.

Le réacteur est placé dans un four électrique tubulaire dont une extrémité est obturée par un bouchon d'amiante qui assure l'isolement thermique. A l'autre extrémité il est aménagée une fenêtre en mica derrière laquelle se trouve un photomultiplicateur.

Le four est alimenté par une tension variable grâce à un alternostat "SUPREIX" permettant de porter l'enceinte à la température voulue.

Un manchon du duralumin enveloppe le réacteur et assure une meilleure homogénéisation de la température. Celle-ci est mesurée par un thermocouple chromel-alumel relié à un pyromètre potentiomètre de marque "MECI".

2. Une installation de vide

Une pompe du type "UNELEC" est mise en série avec une trompe à vapeur de mercure qui permet d'obtenir, dans l'installation, un vide de l'ordre de 10⁻³ à 10⁻⁴ torr. Des pièges à azote liquide permettent d'amé-

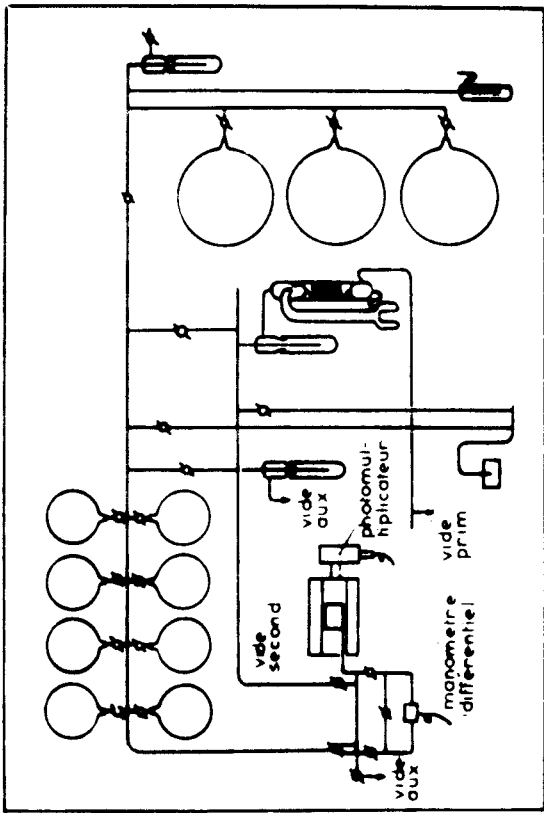


Fig. 13

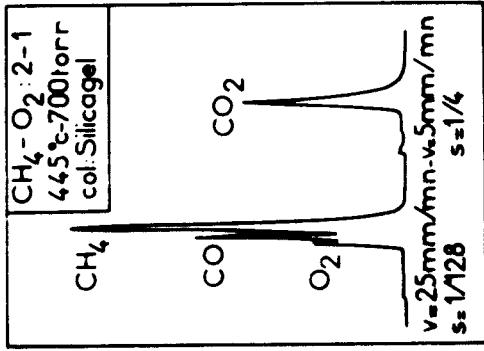


Fig. 14

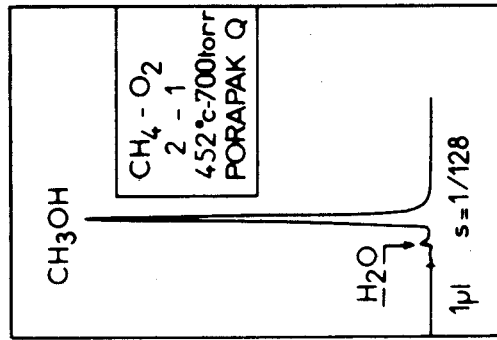


Fig. 15

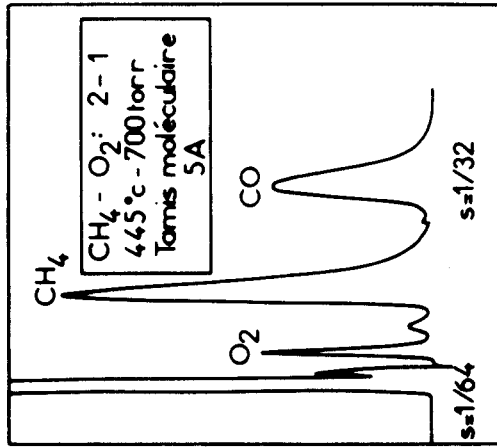


Fig. 16

liorer la qualité du vide et en même temps de retenir les produits de la combustion lors du pompage.

Une pompe auxiliaire est également utilisée pour l'évacuation des produits de la réaction.

3. Une réserve de gaz

Trois ballons de 10 litres sont utilisés pour le stockage des gaz.

Une série de 9 ballons de 2 litres renferment le mélange hydrocarbure-oxygène utilisé lors des expériences. Ces 9 ballons sont reliés d'une part au réacteur, et d'autre part à une installation secondaire permettant leur remplissage.

Seul l'oxygène est purifié par passage dans un piège refroidi à -80°C (mélange azote liquide-acétone).

Un autre ballon de 10 litres est également relié à l'installation principale. Ce ballon sert uniquement à la conservation des additifs.

4. Des manomètres

Un manomètre à mercure permet de repérer la pression à laquelle est faite une expérience. Il est également utilisé lors de la préparation des mélanges combustible-comburant.

Un manomètre à huile de silicone ($1\text{ mm Hg} = 13\text{ mm}$ huile de silicone) sert à mesurer les faibles pressions des différents additifs. Cette huile est particulièrement bien adaptée à ce genre de travail car elle résiste parfaitement à l'attaque de composés corrosifs comme les dérivés halogénés par exemple.

L'appareil comprend en outre une pompe "TOPPLER", un système de piégeage des produits de la combustion, etc...

B) METHODES PHYSIQUES D'ETUDE DE LA REACTION

La réaction d'oxydation d'un composé organique se manifeste du point de vue macroscopique par une émission lumineuse, une variation de pression et une élévation de température.

La mesure de ces grandeurs par des méthodes appropriées permet de suivre l'évolution de la réaction en fonction du temps.

Nous avons utilisé en particulier deux techniques.

1. Mesure de l'effet lumineux

Cette méthode proposée en 1950 par OUELLET et LEGER pour les phénomènes de combustion a été perfectionnée et appliquée aux réactions lentes d'oxydation par LUCQUIN (23). LUCQUIN a ainsi montré que pratiquement toutes les réactions lentes d'oxydation en phase gazeuse émettaient de la lumière.

Un photomultiplicateur (IP 21) de marque R.C.A, placé dans l'axe du réacteur, recueille l'émission lumineuse produite par la réaction.

Cet appareil, dont l'étendue spectrale va de 3500 à 5500 Å, est alimenté par une haute tension A.L.S 349 de marque CRC. Le signal électrique résultant est enregistré aux bornes d'une résistance, de 220 KΩ, sur un enregistreur de marque VARIAN G 10.

2. Mesure de l'effet de pression

La variation de pression ΔP est mesurée à l'aide d'une jauge différentielle. Cette jauge, du type 440 MD, est munie d'une membrane en acier inoxydable résistant à la corrosion.

Le signal obtenu est enregistré sur un appareil SEFRAM.

Ces méthodes physiques peuvent être complétées par des méthodes analytiques.

C) METHODES ANALYTIQUES

L'évolution de la réaction peut également être suivie en dosant les réactifs initiaux et les produits formés, en fonction du temps.

Pour cela nous arrêtons la réaction à un moment déterminé en procédant de deux façons :

- Dans le cas de produits gazeux on réalise une simple détente dans un volume vide très grand devant celui du réacteur.
- Dans le cas des produits condensables, on opère une trempe, par pompage des produits dans un tube en U plongeant dans l'azote liquide.

On soumet ensuite les produits à l'analyse.

1. Méthode de piégeage

a) produits gazeux

De manière générale on opère d'une façon standardisée afin d'avoir une bonne reproductibilité des résultats.

On procède toujours de la manière suivante :

- On réalise une manipulation sans piégeage qui permet d'avoir une idée générale de la réaction. (On mesure alors soit la variation de pression, soit l'émission lumineuse).
- On répète la manipulation dans les mêmes conditions paramétriques que la précédente. Au moment choisi pour l'analyse des produits, le réacteur est mis en communication pendant 15 secondes avec le compartiment d'une pompe "TOPPLER" de capacité 1 litre.
- Après avoir isolé le réacteur, au moyen de la pompe "TOPPLER", on comprime les produits dans une éprouvette en U placée entre le réacteur et le volume de détente. De cette manière on a une grande quantité de matière à analyser.

b) produits condensables

En ce qui concerne les corps condensables il suffit de les condenser dans un tube en U ou dans deux pièges (selon la méthode d'analyse)

plongeant dans l'azote liquide.

2. Méthodes d'analyse

Suivant la nature des composés à analyser nous utilisons la chromatographie en phase gazeuse ou la polarographie.

a) *dosage chromatographique*

Le méthanol piégé dans l'azote liquide, réchauffé à la température ambiante, est repris par 0,5cc d'eau distillée. On injecte 1 μ l de cette solution dans le chromatographe. Ce dernier est un AEROGRAPH à ionisation de flamme du type 600-C. Il est relié à un enregistreur HONEYWELL dont la gamme d'enregistrement est de 1 mV. L'appareil est équipé d'une colonne de PORAPAK Q 60/80 mesh maintenue à une température de 122°C, parcourue par un courant d'azote "R" dont le débit est de 38 ml/mm. Le débit d'hydrogène est de 30 ml/mm.

La figure 15 représente un chromatogramme obtenu lors de l'oxydation du mélange à 66,6 % de méthane à 452°C et sous 700 torr.

Nous avons également utilisé un chromatographe PERKIN-ELMER F6 à catharomètre, muni d'une vanne à gaz, pour doser l'oxygène, le méthane et l'oxyde de carbone. Ces trois composés sont bien séparés par une colonne de tamis moléculaire 5A de 2 m de longueur. Le gaz porteur est l'hélium (débit égal à 75 ml/mm). La température est maintenue à 55°C.

La figure 16 représente un chromatogramme obtenu avec le mélange à 66,6 % de méthane à 445°C et sous 700 torr.

Nous tenons à remercier ici notre camarade SAWERYSYN qui a mis son appareil à notre disposition pour la réalisation de ces analyses.

Un chromatographe INTERSMAT modèle 1GC 12 M à catharomètre, équipé d'une colonne de Silicagel 60/80 mesh de 3 m de longueur permet le dosage de l'anhydride carbonique. Le gaz porteur est l'hydrogène, sa pression en tête de colonne est maintenue constante et égale à 1 bar. La température de colonne est de 55°C, l'injecteur est à 102°C et le détecteur à 96°C. Nous avons également utilisé cette colonne pour le dosage de O₂,

CH_4 et CO qui sont également séparés comme le montre le chromatogramme représenté sur la figure 14.

b) analyses polarographiques

Depuis SHTERN et POLAK (24) de nombreux chercheurs ont utilisé la polarographie pour doser les peroxydes, notamment le peroxyde d'hydrogène, ainsi que le formaldéhyde (25, 26, 27).

Les produits condensés sont repris par 20cc d'eau distillée. On divise cette solution en deux parties égales. L'une est additionnée de 5cc d'une solution de chlorure de lithium 0,05 M jouant le rôle d'électrolyte pour le dosage du peroxyde d'hydrogène (potentiel de demi-vague $E_{1/2} = -0,9 \text{ V}$). L'autre est additionnée de 5cc d'une solution d'hydroxyde de lithium 0,05 M pour le dosage du formaldéhyde (potentiel de demi-vague $E_{1/2} = -1,7 \text{ V}$).

L'oxygène dissous est éliminé par barbotage préalable d'azote pendant 15 minutes.

Le polarographe utilisé est un RADIOMETER du type PO_4 avec une électrode à goutte de mercure reliée à une électrode de référence au calomel saturé.

L'amplitude des paliers de la courbe intensité-potentiel obtenue est proportionnelle à la concentration des espèces électrolysées.

L'étalonnage a été réalisé à partir de solutions de concentration connue en formaldéhyde et en peroxyde d'hydrogène.

D) PRODUITS UTILISES

L'oxygène et le méthane, à 99,9 % de pureté, proviennent de la Société l'"AIR LIQUIDE".

Le méthane est utilisé sans traitement préalable. L'oxygène est purifié par passage dans un piège refroidi à -80°C .

Les additifs liquides (Br_2 , CH_3Br , ...) sont condensés dans un piège refroidi à l'azote liquide. Ils sont ensuite purifiés par distillation sous vide à la température ambiante. La fraction gazeuse obtenue est alors récupérée dans un ballon de 10 litres sous une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du composé.

Lors de l'étude de l'oxydation en présence de traces d'additifs, le mélange ternaire est réalisé en deux temps. On prépare un mélange à 4 % d'additif, 48 % de méthane et 48 % d'oxygène que l'on dilue ensuite par addition d'hydrocarbure et d'oxygène dans des proportions déterminées. Cette méthode permet d'obtenir un maximum de précision dans la composition des mélanges contenant de très faibles quantités d'additifs.

--oO Oo--

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

--oO Oo--

A) ETUDE SOMMAIRE DE LA MORPHOLOGIE

INTRODUCTION

Avant d'entreprendre une étude analytique et cinétique de l'oxydation du méthane, il est nécessaire d'en connaître les divers modes de combustion en fonction de la pression, de la température et de la concentration. On appelle morphologie de la réaction, l'ensemble des limites critiques ainsi obtenues, en fonction des divers paramètres.

La morphologie de la réaction d'oxydation et de combustion du méthane est connue depuis les travaux de VANPEE (5), complétés par ceux de J. EGRET, L.R. SOCHET et M. LUCQUIN (28) d'une part, puis ceux de ANTONIK et LUCQUIN (29) d'autre part.

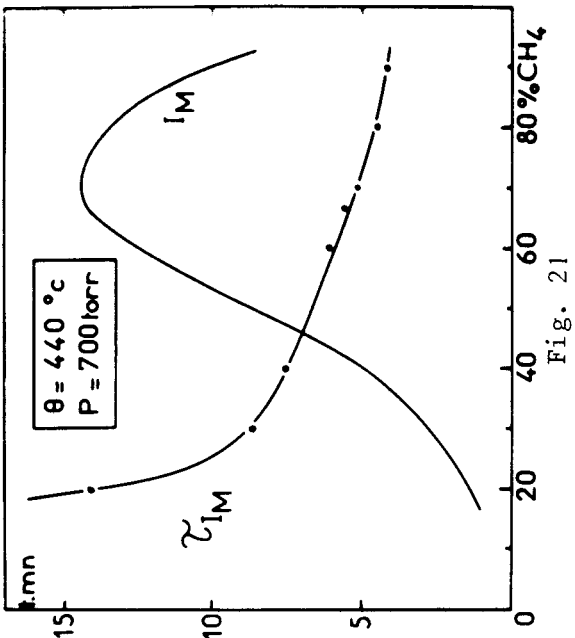
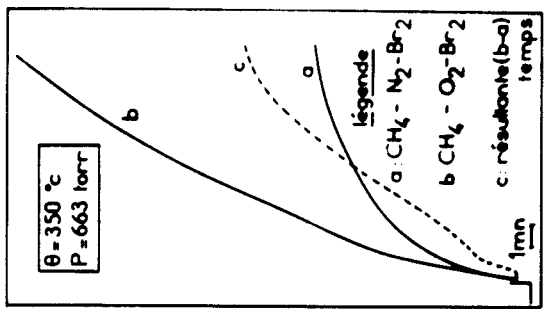
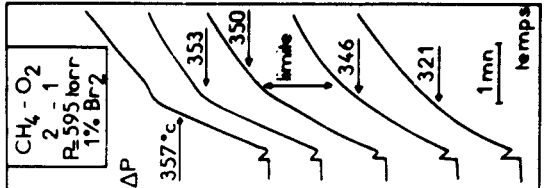
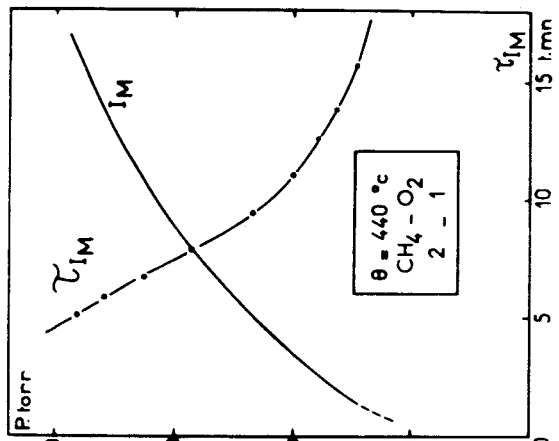
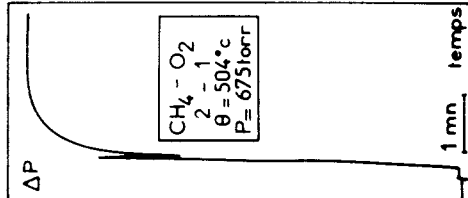
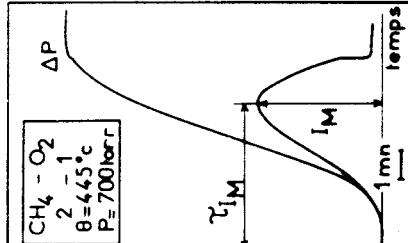
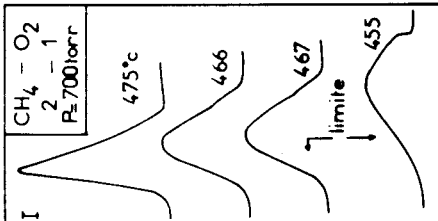
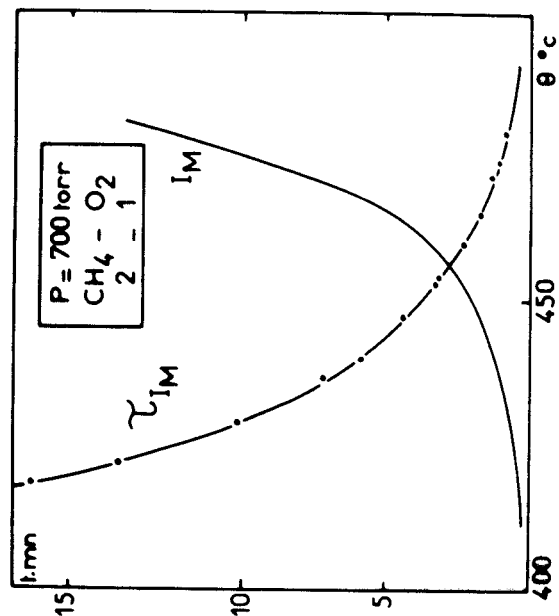
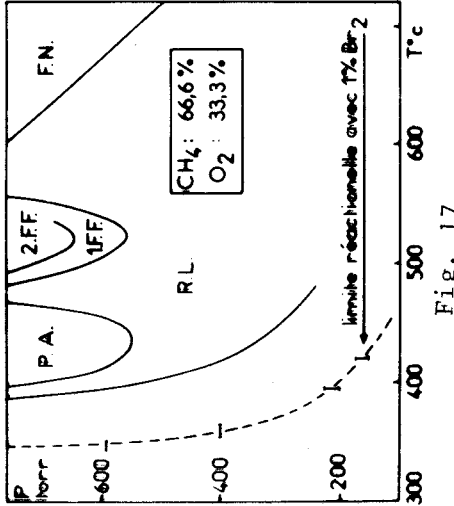
Les résultats expérimentaux que nous présentons concernent essentiellement : un diagramme isochore, déjà publié (29), une étude complète de la période d'induction et de l'émission lumineuse maximale de la réaction en fonction des divers paramètres, et finalement l'influence d'additifs halogénés sur la morphologie.

1. Diagramme isochore 66,6 % de méthane

Le diagramme pression température représenté sur la figure 17 obtenu avec le mélange à 66,6 % de méthane dans un réacteur de 100 cm³, se décompose en plusieurs domaines :

a) *le domaine de réaction lente (R.L)*

Dans ce domaine, la réaction est caractérisée par l'existence



d'une période d'induction plus ou moins longue que nous intitulerons τ_{IM} . Elle est définie par l'intervalle de temps qui sépare l'introduction des gaz dans le réacteur du maximum d'intensité lumineuse de la réaction. En outre, la courbe représentant la variation de pression ΔP en fonction du temps est une sigmoïde caractéristique d'une réaction lente en chaînes ramifiées (figure 19).

Vers les basses températures le domaine est limité par une courbe appelée "limite réactionnelle" (30). Elle correspond à la disparition de la réaction en chaînes ramifiées.

b) le domaine du "pic d'arrêt" (P.A)

Le domaine d'existence du pic d'arrêt (P.A) se situe à l'intérieur du domaine de réaction lente (R.L). Ce phénomène est caractérisé par une accélération subite et momentanée de la vitesse en fin de la réaction ; conjointement on observe au même moment une chute brutale de l'émission lumineuse (31). Par exemple sur la figure 19 nous remarquons une légère augmentation de l'effet de pression et une chute brutale de l'émission lumineuse au moment du "pic d'arrêt".

La figure 18 représente les enregistrements de l'effet lumineux obtenus à la pression de 700 torr en fonction de la température. La limite du "pic d'arrêt" se situe entre 455 et 467°C.

c) le domaine des "flammes froides" (F.F)

Contrairement aux explosions froides des autres hydrocarbures qui se produisent dans une zone de températures comprise entre 250 et 450°C, celles du méthane sont observées pour des températures nettement plus élevées (entre 460 et 560°C). Elles se manifestent par une pulsation de pression de faible amplitude (figure 20) et présentent néanmoins une périodicité (deux flammes froides au maximum). Au point de vue lumineux elles sont très peu intenses et il est assez difficile de délimiter leur domaine d'existence par effet lumineux.

d) le domaine des flammes normales (F.N)

Les flammes normales (F.N) correspondent à la combustion complète

de l'hydrocarbure. Elles se manifestent aux températures et pressions élevées. Elles sont très énergétiques et s'accompagnent d'une émission lumineuse très intense et une pulsation de pression très importante.

2. Etude de la période d'induction et de l'intensité lumineuse maximale de la réaction

Dans cette étude nous avons suivi l'évolution de la période d'induction, telle que nous l'avons définie précédemment, et du maximum d'intensité lumineuse I_M en fonction des paramètres concentration, température et pression.

a) variation en fonction de la concentration

A 440°C et sous 700 torr nous avons effectué des expériences successivement pour les concentrations 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 et 90 % enméthane. A chaque fois nous relevons la période d'induction et le maximum d'intensité lumineuse I_M de la réaction. Les résultats sont rassemblés sur la figure 21. Nous constatons que I_M passe par un maximum du côté des fortes concentrations en hydrocarbure (vers environ 70 %). La période d'induction décroît rapidement de 14 à 8,5mm lorsqu'on passe de 20 à 30 % de combustible puis diminue progressivement jusqu'à 4 mm pour le mélange à 90 %.

b) variation en fonction de la température

A la suite de l'étude précédente nous avons choisi le mélange à 66,6 % de méthane qui nous apparaît comme l'un des plus réactifs. Nous avons fait varier la température de 420 à 490°C à la pression de 700 torr. Cette isobare traverse la zone de réaction lente avec "pic d'arrêt" et la zone des flammes froides quand on s'élève en température. Comme on pouvait donc s'y attendre la figure 22 montre que la période d'induction diminue rapidement et tend vers zéro quand la température augmente. Par contre, le maximum d'intensité lumineuse croît suivant une courbe exponentielle.

c) variation en fonction de la pression

En gardant le mélange méthane-oxygène 2-1 nous avons fait varier la pression de 300 à 760 torr à la température constante de 440°C. Les résultats sont rassemblés sur la figure 23. L'intensité lumineuse maximale

de la réaction croît exponentiellement avec la pression. En ce qui concerne la période d'induction il semble qu'elle augmente d'abord linéairement quand la pression diminue de 760 à 470 torr ; elle croît ensuite plus rapidement quand la pression diminue pour tendre vers une valeur finie au voisinage de la "limite réactionnelle".

3. Influence des divers additifs halogénés

L'action de composés halogénés sur le comportement du mélange méthane-oxygène a fait l'objet de nombreux travaux (32 à 36). Au laboratoire ANTONIK a étudié en particulier l'influence du bromure d'hydrogène (29) et du chlore (37) sur l'oxydation de basse température du méthane.

Dans le but d'effectuer une étude comparative avec les résultats précédents, nous avons étudié l'action du brome et du bromure de méthyle sur les divers aspects de la réaction.

Dans ce paragraphe nous nous limiterons à l'aspect macroscopique de la réaction d'oxydation. L'aspect analytique sera examiné plus loin.

a) influence sur la morphologie

L'addition de 1 % de brome au mélange méthane-oxygène 2-1 modifie de façon appréciable la morphologie (figure 17). En effet la "limite réactionnelle" se trouve abaissée d'environ 90°C vers les faibles pressions et 40°C aux pressions plus élevées. On peut donc dire que le brome a un effet promoteur notable sur la réaction.

La figure 24 représente les enregistrements de l'effet de pression obtenus sur l'isobare 595 torr en présence de 1 % de brome. La "limite réactionnelle" se situe entre 350°C et 346°C.

Pour bien montrer que la courbe supérieure obtenue à 350°C correspond bien à l'apparition de la réaction en chaînes ramifiées, nous avons effectué les vérifications suivantes :

- Tout d'abord nous nous plaçons à 320°C, sous 633 torr, nous réalisons une expérience avec le mélange $\text{CH}_4\text{-N}_2$: 2-1 en présence de 1 % de brome ;

nous obtenons la courbe (a) de la figure 25. C'est une réaction de bromuration. Nous avons d'ailleurs décelé pendant cette phase des traces de bromure de méthyle.

- Dans les mêmes conditions paramétriques nous réalisons une manipulation avec le mélange $\text{CH}_4\text{-O}_2$: 2-1 avec 1 % de brome ; nous obtenons alors la courbe (b) de la figure 25. Elle correspond à la superposition de la réaction d'oxydation avec la réaction de bromuration.

- La courbe (c), résultant de la soustraction de la courbe (a) à la courbe (b) matérialise la contribution de l'oxygène à la réaction globale.

Notons aussi que la présence de brome a pour effet de faire disparaître le pic d'arrêt. Une action analogue a déjà été observée lors de l'oxydation du mélange néopentane-oxygène 1-1 en présence de 2 % de bromure d'hydrogène (25).

Nous constatons également la disparition des explosions froides avec l'adjonction de 1 % de brome au mélange réactionnel. Cet effet est équivalent à celui observé par ANTONIK et LUCQUIN (29) lors de l'addition de bromure d'hydrogène au mélange méthane-oxygène 2-1.

Quelques essais, réalisés en remplaçant le brome par le bromure de méthyle, conduisent à des résultats comparables aux précédents.

b) influence sur la période d'induction et l'effet lumineux

- action du brome -

Sur la figure 26 nous représentons l'évolution de la période d'induction et de l'intensité lumineuse maximale de la réaction en fonction de la concentration en hydrocarbure. La comparaison entre les courbes obtenues en l'absence d'additif et celles obtenues avec 0,2 % de brome soulève les remarques suivantes :

- La période d'induction diminue légèrement dans tout le domaine de concentration. Cependant, elle diminue de manière très importante avec l'adjonction de quantités croissantes de brome (fig. 27).

- L'intensité lumineuse maximale présente en présence de brome un maximum moins intense que celui obtenu sans additif. Néanmoins I_M est notablement accentué du côté des fortes concentrations en oxygène.

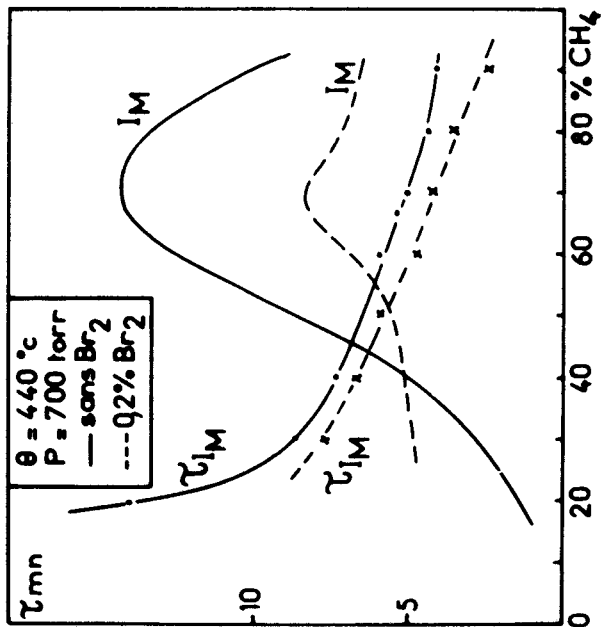


Fig. 26

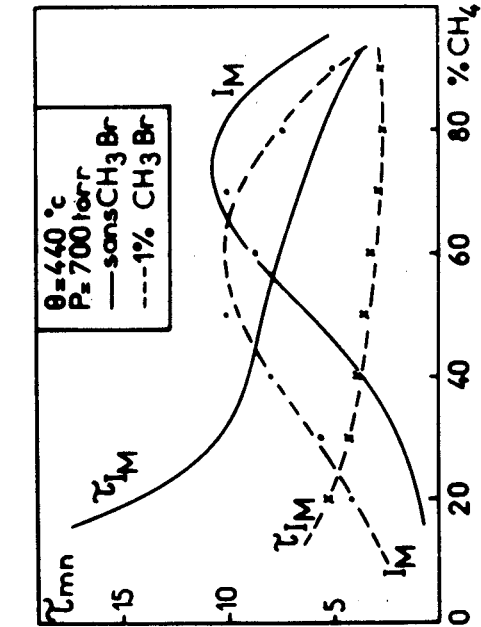


Fig. 28

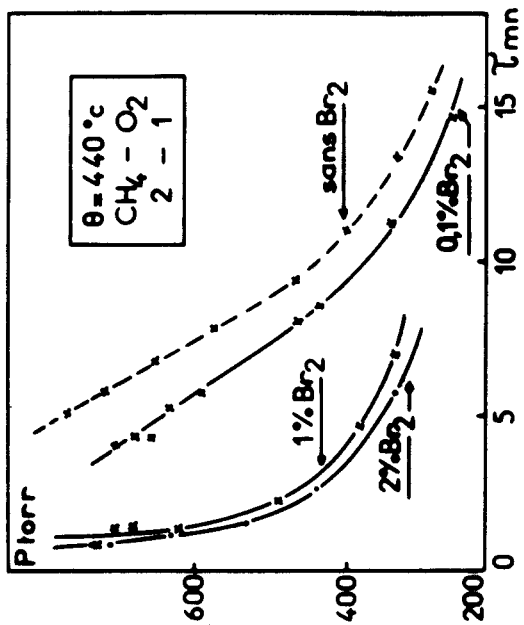


Fig. 27

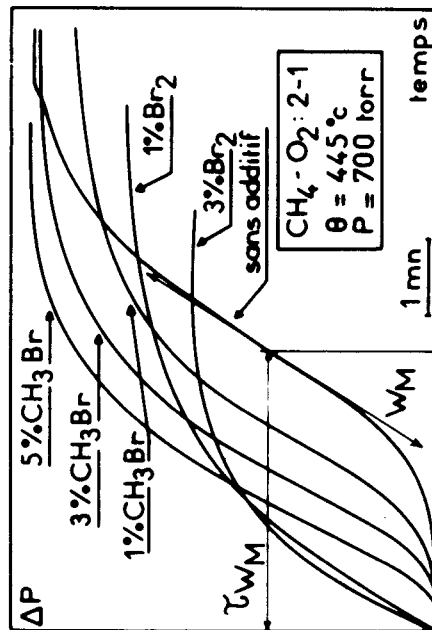


Fig. 29

- action du bromure de méthyle -

Nous avons recommencé les mêmes expériences que précédemment mais en remplaçant le brome par 1 % de bromure de méthyle. Les résultats sont rassemblés sur la figure 28 où nous constatons que :

- La période d'induction diminue nettement dans tout le domaine de concentration. Cette diminution est très marquée du côté des fortes concentrations en oxygène.

- Le maximum d'intensité lumineuse est déplacé vers les faibles concentrations en hydrocarbure où l'on note un effet promoteur de CH_3Br assez important. Par contre pour les fortes concentrations en hydrocarbure l'intensité lumineuse maximale est plus faible malgré une diminution de la période d'induction.

c) action comparée du brome et du bromure de méthyle sur la vitesse de la réaction

La vitesse de la réaction est définie par la dérivée de la variation de pression par rapport au temps : $W = \frac{d(\Delta P)}{dt}$.

La période d'induction peut alors être définie par τ_{WM} correspondant à l'intervalle de temps qui sépare l'introduction des gaz dans le réacteur du maximum de vitesse W_M .

Nous avons additionné successivement 1 % et 3 % de brome au mélange méthane-oxygène 2-1 à 445°C sous 700 torr puis 1 %, 3 % et 5 % de bromure de méthyle dans les mêmes conditions de température et de pression.

Les courbes d'évolution de la variation de pression sont représentées sur la figure 29. On remarque que la vitesse maximale de la réaction n'est pratiquement pas modifiée par la nature et la quantité relative d'additif dans le milieu réactionnel. Par contre l'effet est important sur la période d'induction τ_{WM} . Elle diminue lorsqu'on ajoute des quantités croissantes de CH_3Br et disparaît avec l'addition de brome : la vitesse de la réaction est alors maximale à l'origine.

CONCLUSION

Dans ce paragraphe nous nous sommes intéressés à la morphologie

de la réaction d'oxydation du méthane en l'absence et en présence d'additifs halogénés tels que le brome et le bromure de méthyle.

Nous avons constaté que l'addition de ces additifs en faible quantité a pour effet :

- d'abaisser la limite réactionnelle,
- de supprimer le pic d'arrêt et les explosions froides.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par ANTONIK lors de l'addition de bromure d'hydrogène aux mélanges néopentane-oxygène (43) et méthane-oxygène (29).

Si l'on considère la période d'induction τ_{WM} définie par rapport à la vitesse maximale de la réaction on constate qu'elle diminue progressivement sous l'action de quantités croissantes de bromure de méthyle et qu'elle disparaît sous l'action du brome.

B) ETUDE ANALYTIQUE

1. Dosage du méthanol

Le méthanol est un composé intéressant résultant de l'oxydation de basse température du méthane. Compte tenu de l'abondance du méthane dans le gaz naturel, sa transformation directe en méthanol présente un intérêt pratique certain. C'est pourquoi, dans cette première étude, nous nous limiterons essentiellement à rechercher les conditions paramétriques les plus favorables pour l'obtention d'un rendement maximum en méthanol.

Des travaux antérieurs (29) nous ont montré que c'est le mélange méthane-oxygène 2-1 qui conduit au maximum de méthanol pour une pression et une température données. Nous allons compléter cette étude sur le mélange méthane-oxygène 2-1, en faisant varier les paramètres température et pression.

Nous en déduirons ensuite la variation du rendement maximum en méthanol par rapport au méthane introduit, en fonction des divers paramètres

a) influence de la température

Sous une pression constante égale à 700 torr nous faisons varier la température de 401 à 472°C.

Pour chaque température nous suivons l'évolution du méthanol en fonction du temps. L'analyse du faisceau de courbes ainsi obtenues (fig. 30) nous montre que la quantité maximale de méthanol augmente quand la température diminue. Néanmoins, il semble que cette valeur maximale $(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{max}}$ tende vers une valeur limite d'environ $3,6 \cdot 10^{-5}$ mole, pour un réacteur de 100 cm^3 . Parallèlement nous constatons que l'intervalle de temps qui sépare l'introduction des gaz dans le réacteur du maximum de méthanol diminue rapidement quand la température augmente. Nous intitulerons cet intervalle de temps τ_M .

b) influence de la pression

Nous venons de voir que le maximum de méthanol est obtenu à basse température (401°C). Malheureusement dans ces conditions τ_M devient trop important ($\approx 30 \text{ mn}$) pour envisager une étude en fonction de la pression. Nous nous sommes donc placés à 445°C où sous 700 torr la réaction est assez rapide ($\tau_M \approx 2 \text{ mn } 30 \text{ s}$) et nous avons fait varier la pression de 200 à 700 torr. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 31 où l'on remarque les faits suivants :

- le méthanol se comporte comme un produit final à basse pression
- la quantité maximale de méthanol augmente assez rapidement avec la pression
- τ_M diminue notablement quand la pression augmente.

c) détermination du rendement en méthanol

A partir des résultats précédents il est intéressant de déterminer le rendement maximum en méthanol par rapport à la quantité de méthane introduit et de suivre son évolution en fonction des divers paramètres.

Pour une valeur donnée de ces paramètres le rendement est défini par R_M tel que :

$$R_M = \frac{(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{maxi}}}{(\text{CH}_4)_0} \times 100$$

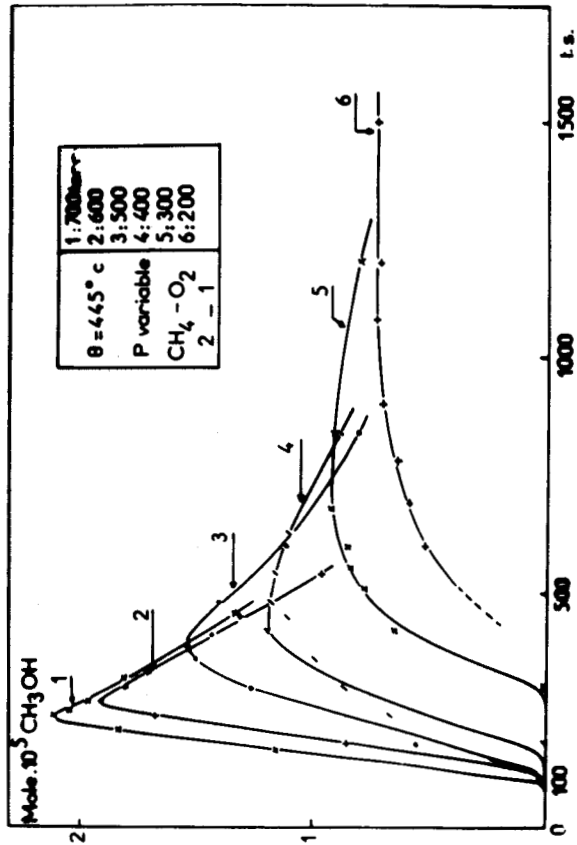


Fig. 31

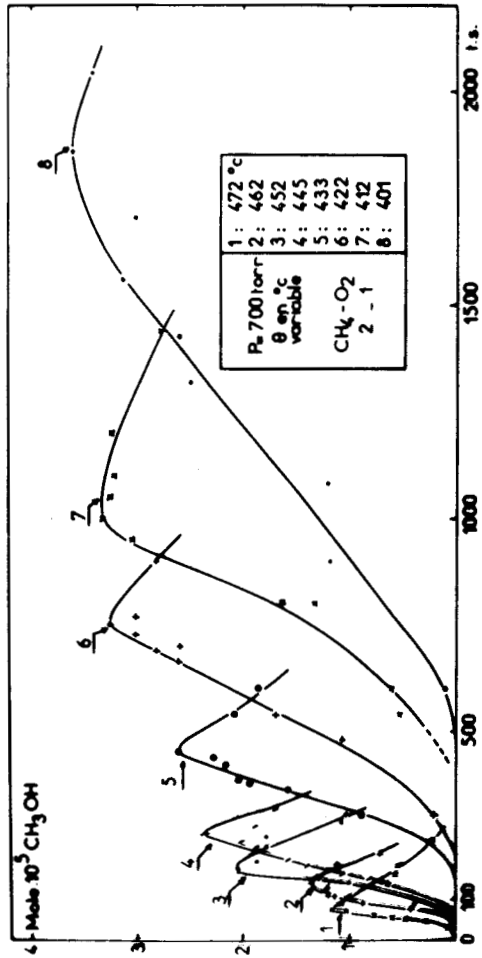


Fig. 30

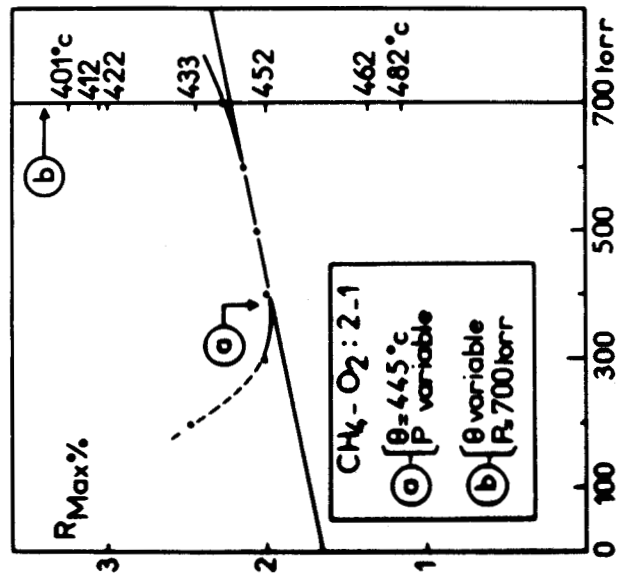


Fig. 32

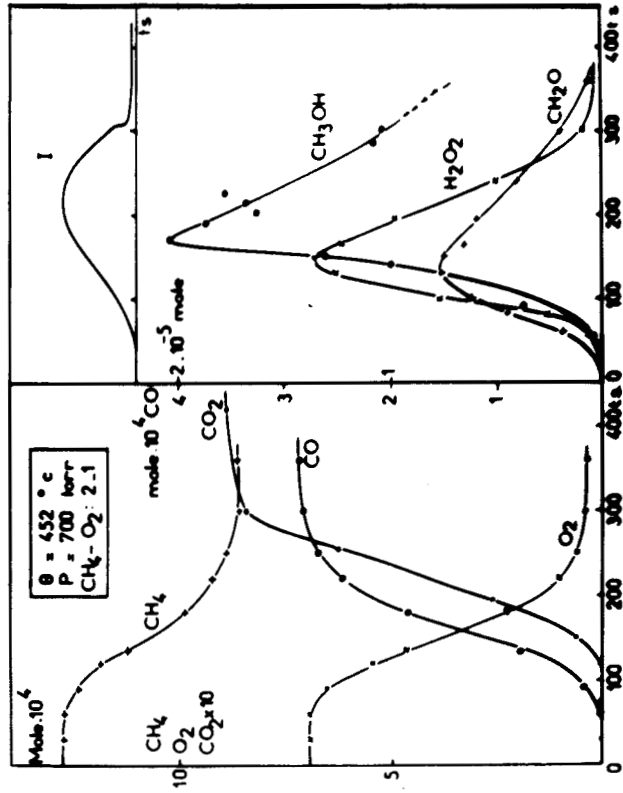


Fig. 33

où $(\text{CH}_4)_0$ est le nombre de mole de méthane introduit dans le réacteur à l'instant initial.

$(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{maxi}}$ est la quantité maximale en mole de méthanol obtenue pour chaque expérience.

En considérant les gaz comme parfaits, la valeur de $(\text{CH}_4)_0$ est donnée par l'expression :

$$(\text{CH}_4)_0 = \frac{P(\text{CH}_4)_0 \cdot V}{T \cdot R}$$

où $P(\text{CH}_4)_0$ est la pression partielle initiale (exprimée en torr) de méthane dans le mélange réactionnel

V est le volume du réacteur en cm^3

T la température en $^\circ\text{K}$

R la constante des gaz parfaits en $\frac{\text{torr} \cdot \text{cm}^3}{\text{Mole} \cdot ^\circ\text{K}}$

Toutes nos expériences ont été réalisées avec le mélange méthane-oxygène 2-1, soit :

$$\frac{P(\text{CH}_4)_0}{P_{\text{Totale}}} = \frac{2}{3}$$

d'où l'expression du Rendement Maximum :

$$R_M = \frac{3}{2} \frac{R \cdot T}{P_T V} \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{\text{maxi}} \cdot 100$$

Sur la figure 32 nous avons reporté d'une part la variation de R_M en fonction de la pression à 445°C et d'autre part les valeurs obtenues à la pression de 700 torr à différentes températures.

variation du rendement en fonction de la pression -

Les résultats obtenus en fonction de la pression montrent que le rendement décroît rapidement quand la pression varie de 200 à 350 torr, puis augmente sensiblement au-delà de 350 torr.

La question qui se pose alors est : que devient R_M aux pressions élevées ?

Etant donné que nous travaillons à température constante le rendement maximum est proportionnel au rapport $(\frac{(CH_3OH)_{maxi}}{P_T})$. Il serait donc intéressant de suivre l'évolution du maximum de méthanol à haute pression, malheureusement avec notre appareil il nous est difficile de dépasser 800 torr. Néanmoins, l'étude faite entre 200 et 700 torr montre que $(CH_3OH)_{maxi}$ augmente avec la pression (fig. 31) on peut penser en première approximation que cette croissance se poursuit de la même façon au-delà de 760 torr.

- variation du rendement en fonction de la température -

La diminution de la température n'apporte que peu d'espoirs quant à l'amélioration du rendement. En effet, malgré une augmentation importante entre 482 et 422°C, R_M croît plus lentement entre 422 et 401°C. Il semble que l'on tende vers une valeur maximale limite. Cette hypothèse se justifie facilement en considérant l'expression mathématique du rendement. En effet, puisque la pression est constante, R_M varie comme le produit $[(CH_3OH)_{maxi} \cdot T]^{-5}$. Or, la quantité maximale de méthanol tend vers une valeur limite ($3,6 \cdot 10^{-5}$ mole à 401°C sous 700 torr) quand la température diminue (fig. 30). A partir de cette valeur le rendement devient directement proportionnel à T et diminuera avec la température.

CONCLUSION

Dans le but de rechercher les conditions optimales d'obtention d'un bon rendement en méthanol nous en avons étudié l'évolution de la quantité maximale en fonction de la température et la pression pour le mélange à 66,6 % de méthane.

De cette étude, il faut retenir que :

- la production de méthanol est favorisée à basse température et haute pression,
- l'augmentation de pression permet de raccourcir considérablement la période d'induction.

Par ailleurs, nous avons montré que le rendement maximum en méthanol (exprimé par rapport au méthane initial) ne peut qu'être amélioré très faiblement en faisant varier la température.

Par contre à température constante, entre 300 et 700 torr, nous avons vu qu'il est proportionnel au rapport $\left(\frac{(\text{CH}_3\text{OH})_{\text{maxi}}}{P_T} \right)$. On peut alors envisager deux cas, en ce qui concerne la variation du rendement au-delà de 700 torr.

- S'il y a une relation linéaire entre le rendement et la pression totale, comme c'est le cas entre 300 et 700 torr, l'extrapolation de la droite expérimentale obtenue dans cette zone conduit à un rendement hypothétique de 40 % à 50 bars.

- Si au contraire à partir d'une certaine pression le rendement maximum en méthanol n'est plus proportionnel à la pression totale, la seule possibilité à envisager est l'obtention d'une valeur limite du rendement. Cette hypothèse est alors liée à l'existence d'une valeur limite de la quantité maximale de méthanol.

Compte tenu de nos résultats expérimentaux, il est difficile d'opter pour l'une ou l'autre de ces hypothèses. Seule une étude analytique à pressions élevées nous permettrait de déterminer avec exactitude la loi de variation du rendement.

2. Etude complète entre 400 et 500°C

Pour compléter l'étude morphologique de l'oxydation de basse température du méthane nous avons entrepris l'analyse des principaux produits formés au cours de la réaction en fonction du temps.

Nous avons réalisé ces analyses principalement dans la zone de réactions lentes en chaînes ramifiées en faisant varier les paramètres concentration, température et pression.

a) évolution des produits au cours du temps

Précédemment nous nous sommes intéressés uniquement à l'accumulation du méthanol. Cette fois ci, nous suivons en plus l'évolution de

composés tels que : CH_2O , H_2O_2 , CO et CO_2 en fonction du temps.

Quelle que soit la concentration du mélange réactionnel nous constatons une similitude dans le comportement des produits de la réaction et des réactifs initiaux. C'est la raison pour laquelle nous ne présentons ici que les résultats obtenus avec le mélange à 66,6 % de méthane à 452°C et sous 700 torr (fig. 33).

Sur cette figure nous avons en plus représenté l'évolution de l'intensité lumineuse I de la réaction.

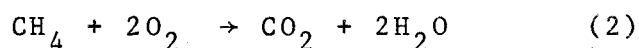
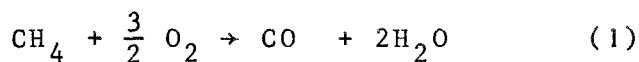
Les corps dosés peuvent être classés en deux catégories :

- ceux qui s'accumulent au cours du temps et qui sont considérés comme des composés finals. C'est le cas de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone qui l'emporte quantitativement sur tous les autres composés, tout au moins dans ces conditions expérimentales.

- ceux qui passent par un maximum au cours du temps et qui sont alors considérés comme des composés intermédiaires susceptibles de s'oxyder. Il s'agit du formaldéhyde, du peroxyde d'hydrogène et du méthanol qui passent par un maximum respectivement dans cet ordre, bien avant le maximum d'intensité lumineuse de la réaction. Il est important de signaler que l'accumulation du méthanol présente une période d'induction par rapport à celle du formaldéhyde.

Un examen du bilan pondéral en fin de réaction des produits oxygénés, par rapport à la quantité d'oxygène consommé est très instructif (tableau I).

La quantité théorique d'eau susceptible d'être formée est calculée en tenant compte des équations stoechiométriques (1) et (2) :



On considère donc qu'il apparaît deux moles d'eau à chaque fois que l'on a une mole d'oxyde de carbone ou d'anhydride carbonique.

Comme en fin de réaction, on retrouve environ 94 % de l'oxygène consommé, on peut considérer que le bilan est bouclé aux erreurs d'expériences près.

Produits	Nbre de mole	%
O ₂ initial	6,9 10 ⁻⁴	
O ₂ final	0,35 10 ⁻⁴	
O ₂ consommé	6,55 10 ⁻⁴	
CO	2,88 10 ⁻⁴	22
CO ₂	0,88 10 ⁻⁴	13,4
H ₂ O	7,52 10 ⁻⁴	57,4
CH ₃ OH	0,07 10 ⁻⁴	0,53
CH ₂ O	0,004 10 ⁻⁴	0,03
H ₂ O ₂	0,003 10 ⁻⁴	0,02
TOTAL		93,38

Tableau I

b) étude de l'isotherme 440°C sous 700 torr (fig. 34)

Dans un mémoire précédent (29) ANTONIK et LUCQUIN ont présenté un diagramme (obtenu à 440°C sous 700 torr) donnant la variation du maximum de méthanol, de formaldéhyde et de peroxyde d'hydrogène en fonction de la concentration en hydrocarbure. Nous avons complété ce diagramme en y reportant l'évolution des maximums d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone pour les concentrations 20, 30, 40, 50, 60, 80 et 90 % en méthane. CO₂ et CO sont dosés en fin de réaction lorsque la totalité de l'oxygène est consommée ; on sait alors qu'ils ont atteint leur quantité maximale.

Nous constatons que les différents composés passent par des maximums qui sont respectivement situés : vers 80 % en méthane pour le formaldéhyde, 70 % pour le méthanol, 50 % pour le peroxyde d'hydrogène et l'oxyde

de carbone, 35 à 40 % pour l'anhydride carbonique.

On peut insister sur les faits suivants :

- les maximums de méthanol et de formaldéhyde sont obtenus du côté des fortes concentrations en hydrocarbure,

- le maximum d'anhydride carbonique apparaît du côté des fortes concentrations en comburant,

- les maximums de peroxyde d'hydrogène et d'oxyde de carbone sont obtenus pour une même concentration.

c) étude en fonction de la température

Après avoir suivi l'évolution des produits en fonction de la concentration en hydrocarbure nous avons fait varier la température de 401 à 472°C sous 700 torr avec un mélange à 66,6 % en méthane. A chaque fois nous avons dosé les différents composés en fonction du temps. Nous présentons sur la figure 36 les résultats obtenus à 472, 452, 433 et 401°C. Il est intéressant de reporter sur un diagramme (fig. 35) les quantités maximales de méthanol, de peroxyde d'hydrogène, de formaldéhyde, d'anhydride carbonique et d'oxyde de carbone en fonction de la température. Nous constatons que les quantités maximales de formaldéhyde et d'oxyde de carbone augmentent avec la température. Par contre, celles de méthanol, d'anhydride carbonique et de peroxyde d'hydrogène diminuent.

Quantitativement, signalons que la concentration en méthanol est trois fois plus forte à 401°C que celle obtenue à 472°C. Inversement, en ce qui concerne le formaldéhyde, il y en a deux fois plus à 480°C qu'à 390°C.

La diminution est moins prononcée pour l'anhydride carbonique et le peroxyde d'hydrogène que pour le méthanol.

d) étude en fonction de la pression

Nous avons effectué les mêmes dosages que précédemment en faisant varier la pression de 200 à 700 torr, et en gardant constantes la température (445°C) et la concentration en méthane (66,6 %).

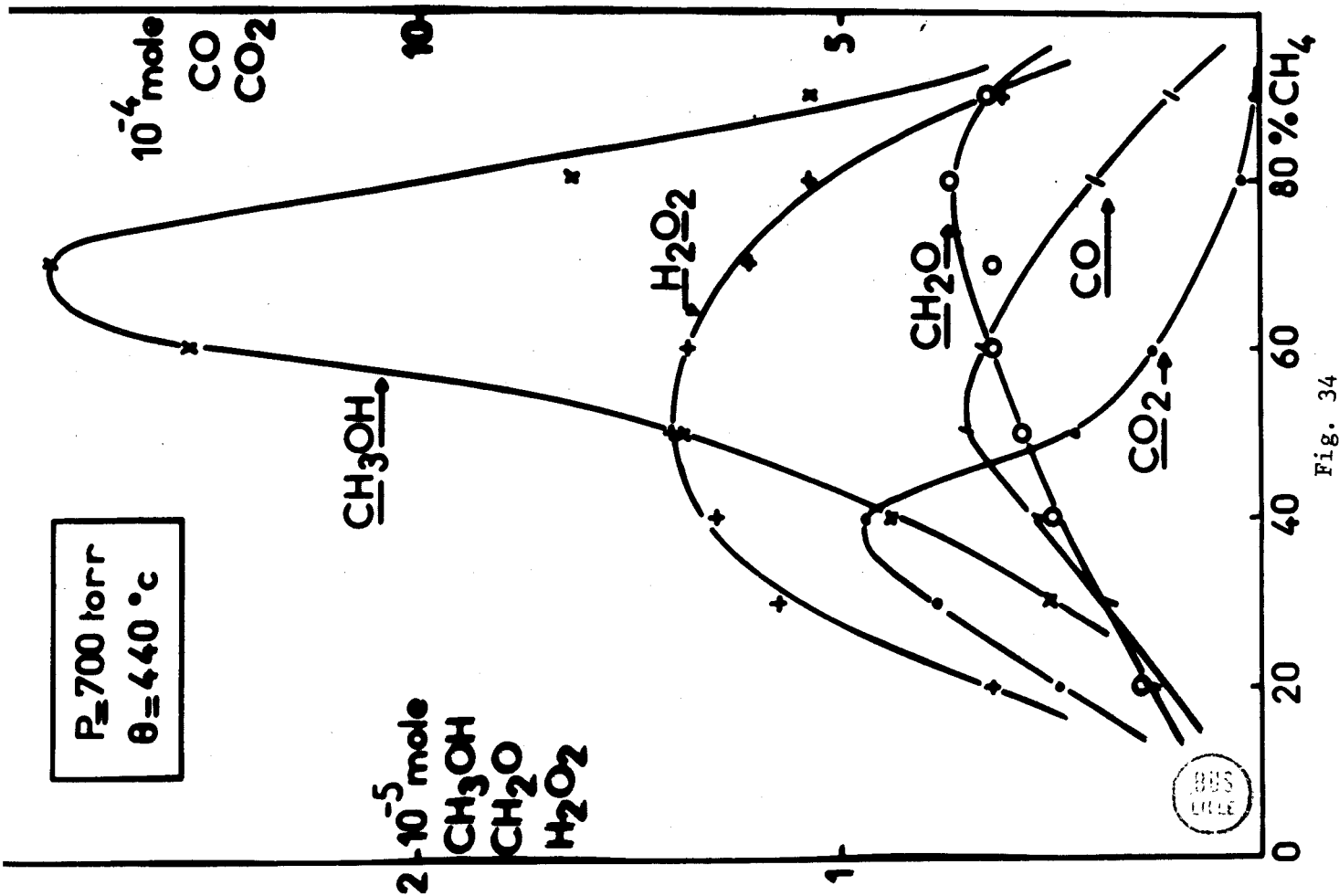


Fig. 34

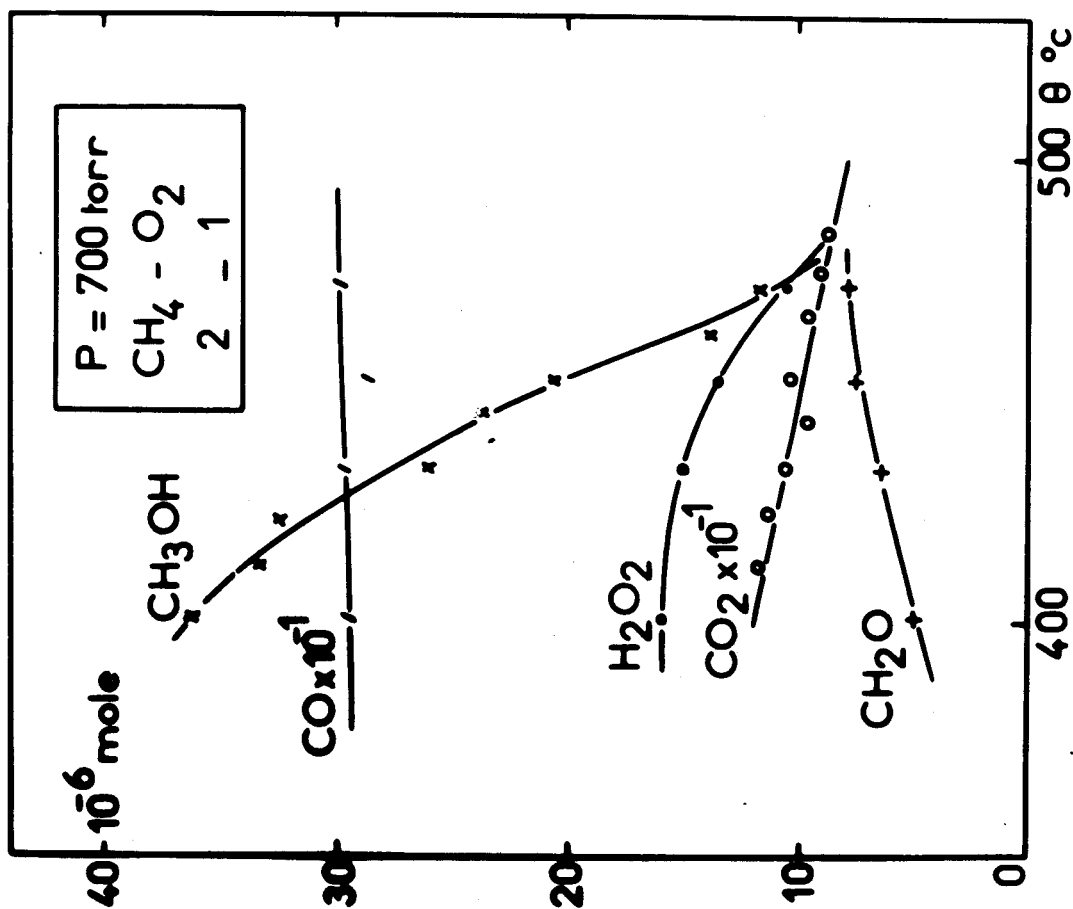


Fig. 35

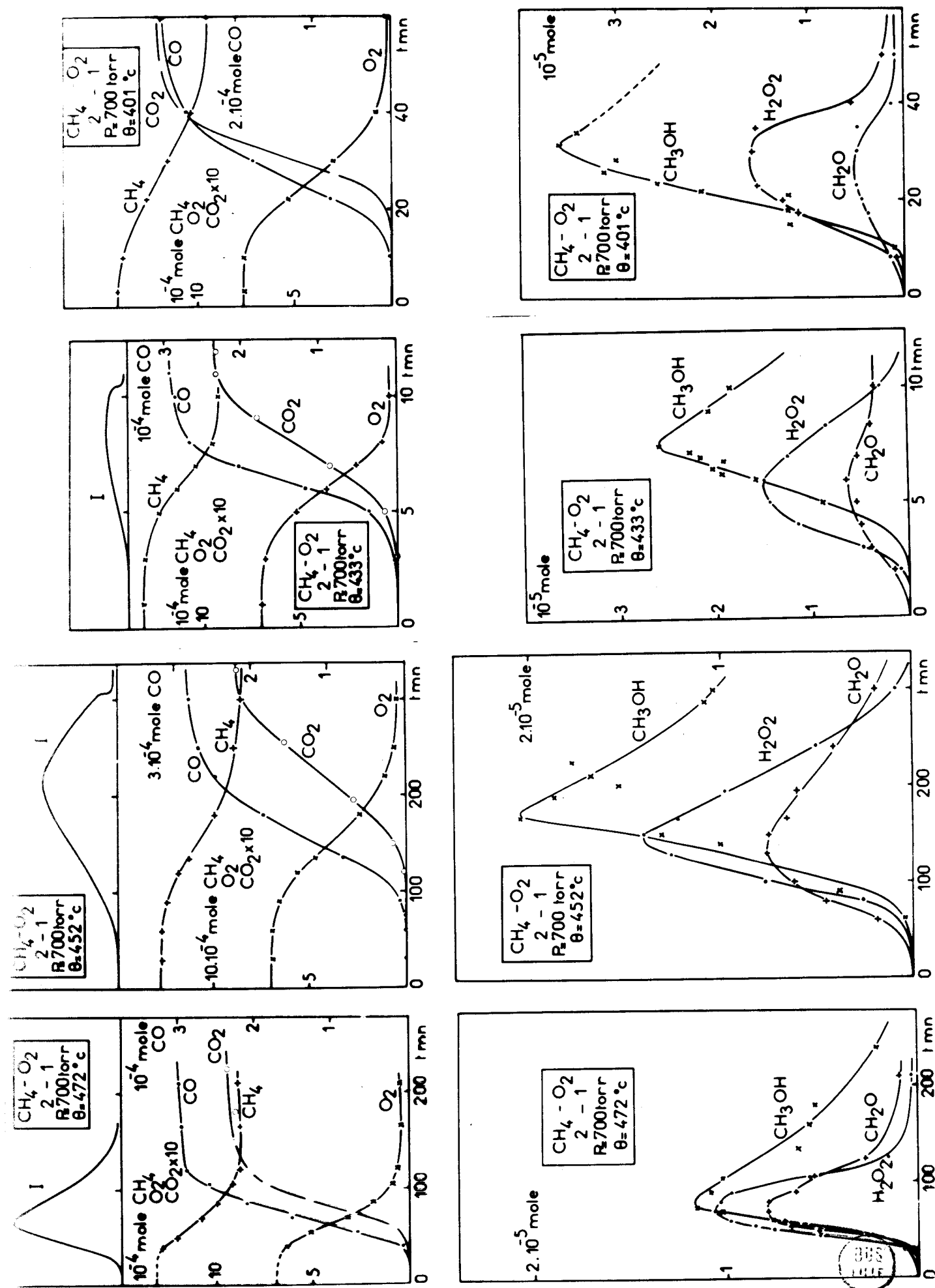


Fig. 36

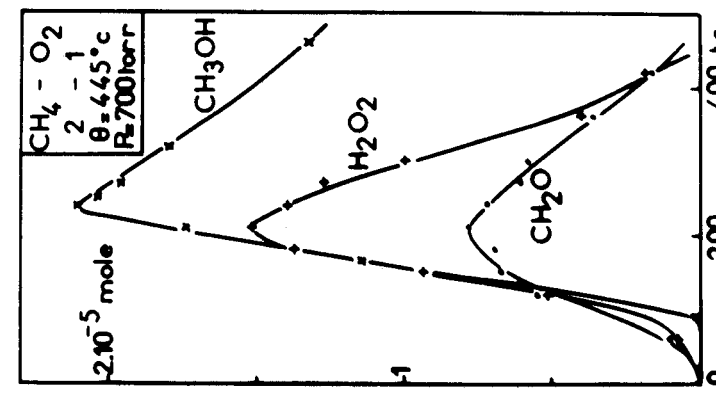
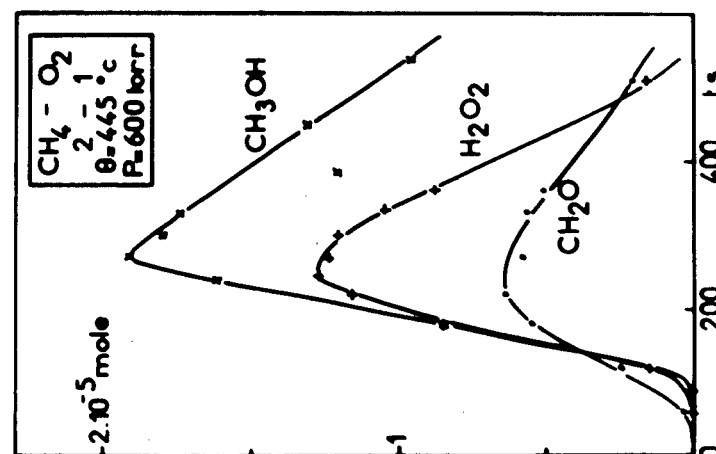
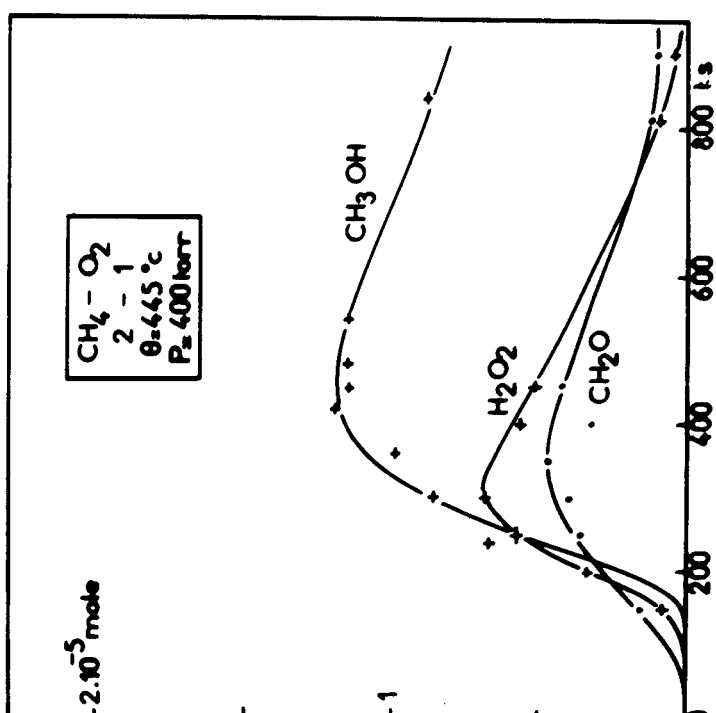
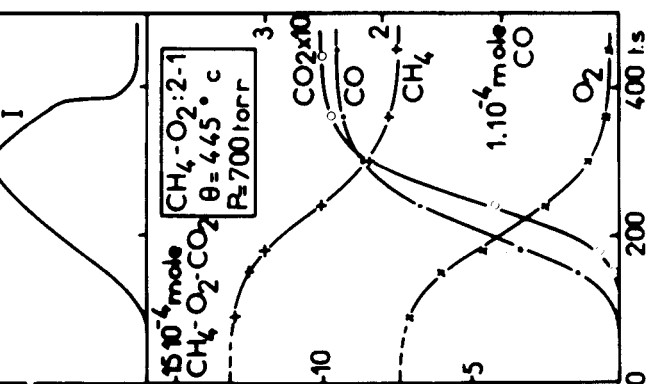
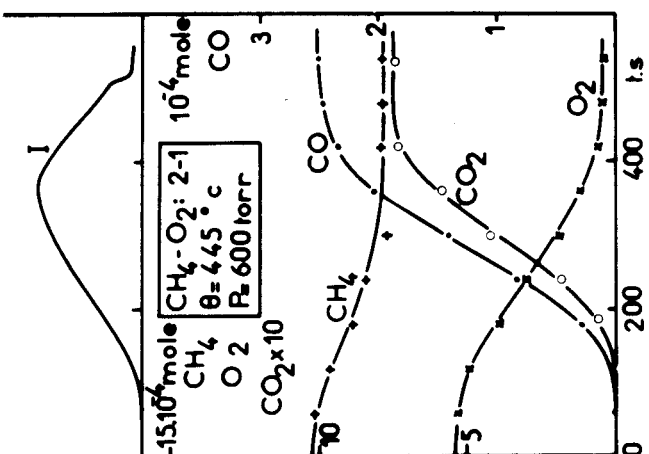
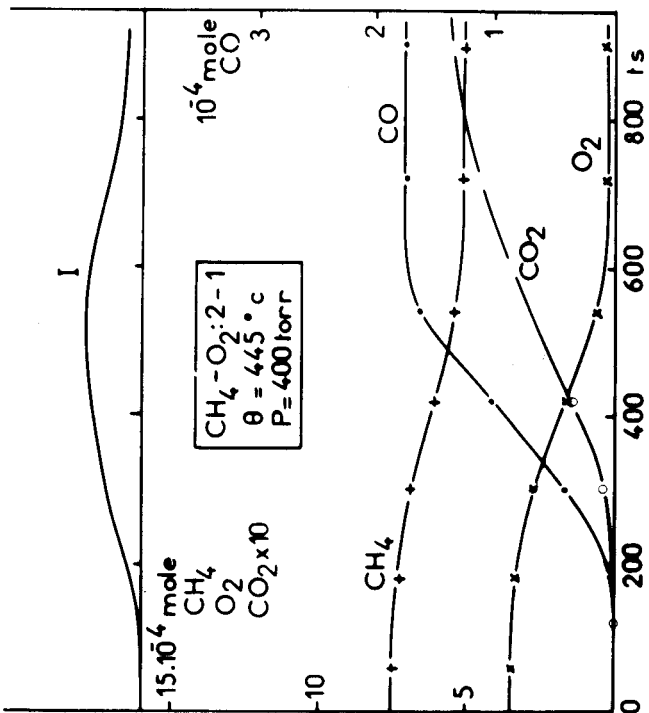


Fig. 37

Les résultats obtenus à 700, 600 et 400 torr sont représentés sur la figure 37.

D'une manière générale, on note avec la diminution de pression : une diminution de la quantité maximale des différents produits ainsi qu'une diminution de la vitesse maximale de la réaction ; par contre, la période d'induction de la réaction augmente.

3. Etude analytique en présence de brome

A 400°C sous 700 torr, nous avons étudié l'influence de quantités croissantes de brome sur l'évolution du méthanol, du peroxyde d'hydrogène et du formaldéhyde lors de l'oxydation du mélange à 66,6 % de méthane.

Le fait le plus important est la disparition du formaldéhyde. On en détecte pourtant quelques traces dans les toutes premières étapes de la réaction. Ceci a également été observé par ANTONIK et LUCQUIN (29) lors de l'oxydation du méthane en présence de 0,2 % de bromure d'hydrogène. Sur les figures 38 et 39 nous reportons l'évolution du méthanol et du formaldéhyde en fonction du temps respectivement en présence de 1 et 2 % de brome.

Remarque : Nous avons vu, dans un paragraphe précédent, qu'à 320°C sous 700 torr, il existe une réaction de bromuration en présence de 1 % de brome. Il est vraisemblable que cette réaction existe également à 400°C sous 700 torr et nous pensons qu'il y a lieu d'en tenir compte dans nos conditions expérimentales. De plus nous avons constaté, en injectant dans le chromatographe un échantillon d'une solution de CH_3Br que ce dernier possède le même temps de rétention que le méthanol ; il est donc impossible de doser séparément ces deux composés. C'est pourquoi nous considérons que les courbes tracées sur les figures 38 et 39 représentent approximativement l'évolution du mélange ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{Br}$) en fonction du temps. Néanmoins, étant donné les faibles quantités de brome ajoutées (inférieures à 2 %), il se forme peu de bromure de méthyle et les courbes obtenues traduisent assez bien l'évolution du méthanol.

Compte tenu de cette remarque, on constate que :

- le méthanol s'accumule dès le début de la réaction, sans période

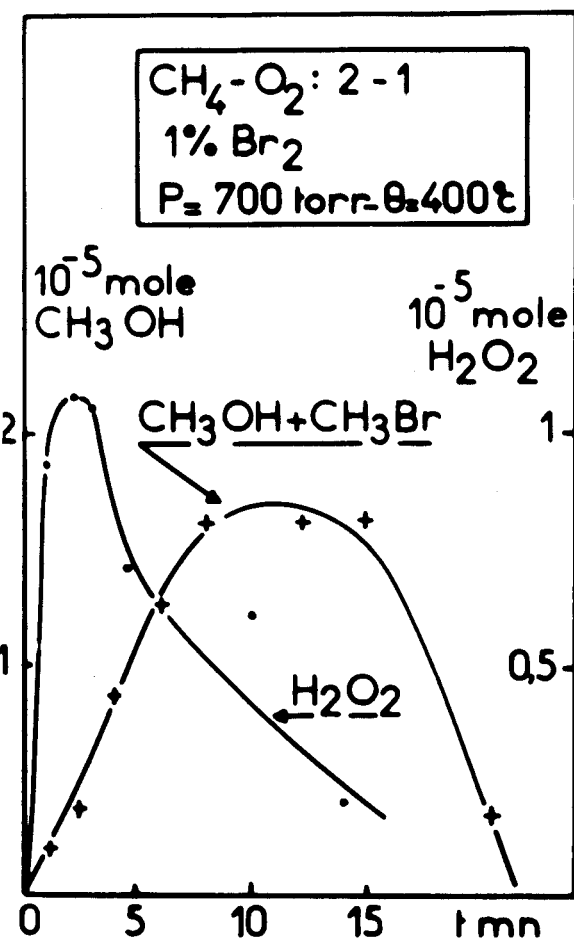


Fig. 38

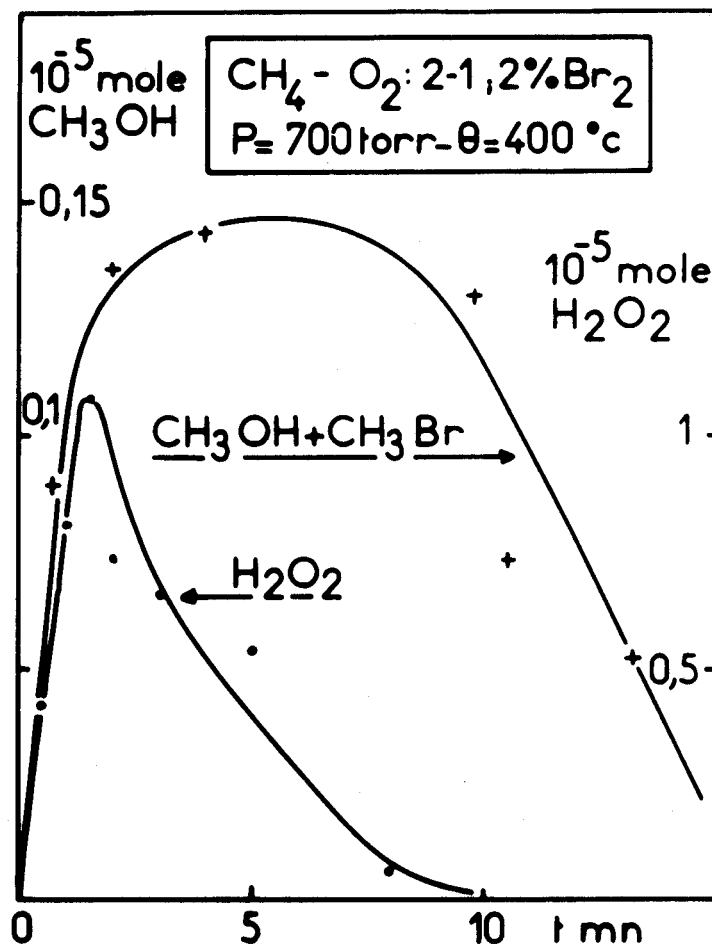


Fig. 39

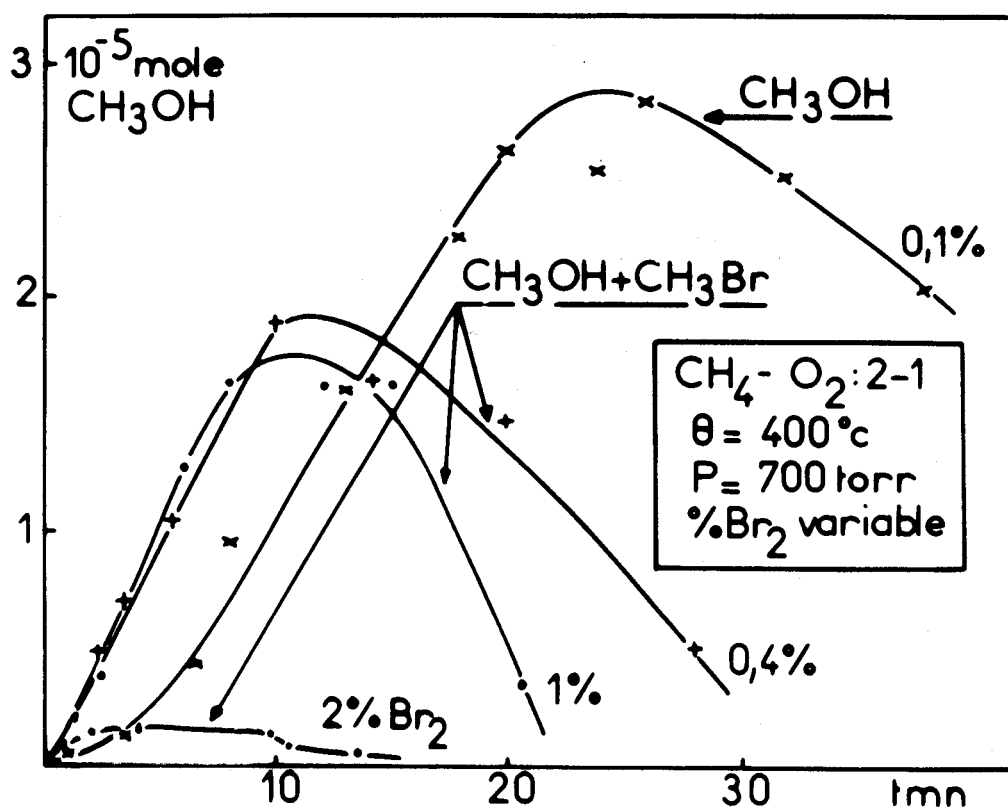


Fig. 40



d'induction. La quantité maximale décroît quand le pourcentage de brome croît. Ceci apparaît plus clairement sur la figure 40. On constate en effet que le maximum de méthanol diminue rapidement quand on ajoute successivement 0,1, 0,4, 1 et enfin 2 % de brome. On notera également qu'avec 0,1 % de brome l'évolution du méthanol présente encore une période d'induction qui disparaît pour des quantités croissantes d'additifs. Ces effets ont également été observés par ANTONIK et LUCQUIN dans le cas de l'oxydation du méthane en présence de 0,2 % de bromure d'hydrogène (29).

- le peroxyde d'hydrogène s'accumule également avec une vitesse maximale à l'origine. Mais contrairement au méthanol sa quantité maximale reste pratiquement constante quand on passe de 1 à 2 % de brome.

--oO Oo--

CHAPITRE III

DISCUSSION

--oO Oo--

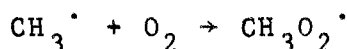
INTRODUCTION

A la suite de l'étude morphologique et analytique, nous sommes en mesure de justifier et de compléter le mécanisme d'oxydation qui a été déjà postulé pour expliquer l'action du bromure d'hydrogène (29) et du chlore (37) dans l'oxydation de basse température du méthane. Ce mécanisme a été généralisé à l'ensemble des composés hydrocarbonés (38). On peut le schématiser pour le méthane de la façon suivante :

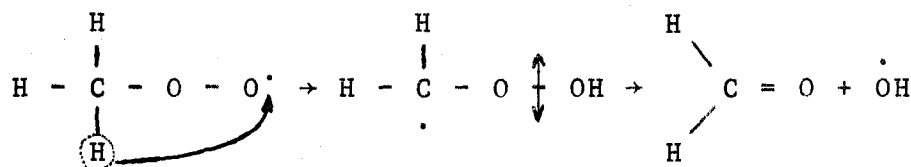
La réaction débute par un processus en chaînes linéaires où chaînes primaires, accumulant du formaldéhyde, qui conduit à la ramification par l'intermédiaire de l'acide performique (mécanisme L_3) ou de l'hydroperoxyde de méthyle (mécanisme L_1). Suivant les conditions paramétriques, l'une ou l'autre de ces ramifications est prépondérante. Du côté des fortes concentrations en comburant, c'est la ramification par le peracide qui l'emporte, alors que celle par l'hydroperoxyde prédomine pour les fortes concentrations en hydrocarbure.

A) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION SUR LES PROCESSUS DE RAMIFICATION

Après la formation initiale des radicaux méthyle, l'oxydation se poursuit par l'attaque de l'oxygène pour former les radicaux perméthoxyle selon :



Ces derniers se transforment d'abord suivant une voie d'isomérisation pour conduire à la formation de formaldéhyde :



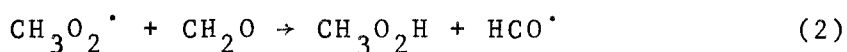
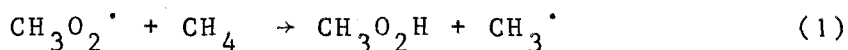
Expérimentalement on constate effectivement une accumulation de formaldéhyde dès le début de la réaction.

Le formaldéhyde conduit ensuite à deux ramifications compétitives

1. Ramification par l'hydroperoxyde de méthyle

En plus de la réaction d'isomérisation le radical $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ peut se transformer suivant une voie d'hydroperoxydation.

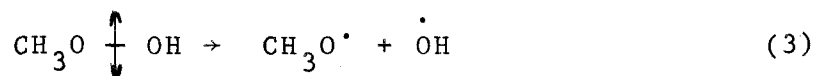
Deux réactions sont possible :



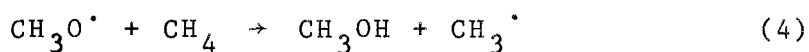
Néanmoins la réaction (2) se fait de préférence à la réaction (1) car l'énergie de dissociation de la liaison H - C aldehydique est inférieure de 17 Kcal environ de celle de la liaison H - C de l'hydrocarbure.

L'hydroperoxyde de méthyle se décompose ensuite en phase homogène par coupure au niveau de la liaison O - O pour donner une ramification. Ce processus est généralement admis et connu sous le nom de mécanisme L_1 (38). Il sera prépondérant du côté des fortes concentrations en hydrocarbure.

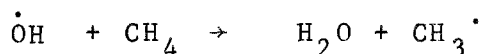
La preuve en est donnée par la répartition des quantités maximales des différents produits en fonction de la concentration en hydrocarbure (fig. 34). En effet, considérons la transformation ultérieure de l'hydroperoxyde de méthyle. Ce composé se décompose par coupure de la liaison O - O pour donner deux radicaux $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ et $\dot{\text{O}}\text{H}$, d'où la ramification :



puis



et



Il serait intéressant de suivre l'évolution de l'hydroperoxyde de méthyle en fonction des divers paramètres mais ce composé est très instable aux températures considérées et de plus il est difficile de le doser dans nos conditions expérimentales. Pour avoir une idée de son évolution on peut se contenter de suivre l'accumulation d'un produit plus stable qui est directement issu de sa décomposition.

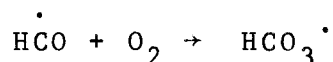
Comme la formation de méthanol ne peut s'expliquer que par la réaction (4), il est alors possible par son dosage d'avoir une image de l'évolution de l'hydroperoxyde.

On constate alors que le maximum de méthanol est obtenu pour des mélanges riches en hydrocarbure. La ramification par l'hydroperoxyde de méthyle est bien prépondérante du côté des fortes concentrations en combustible.

La quantité d'oxygène étant faible dans cette zone le radical formyle obtenu lors de la réaction (2) se décompose pour donner naissance à l'oxyde de carbone suivant :

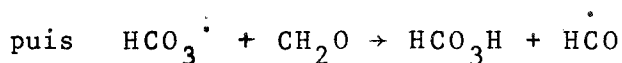
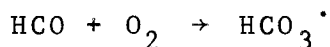


réaction de vitesse nettement plus élevée que :

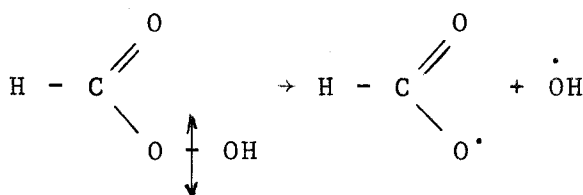


2. Ramification par l'acide performique

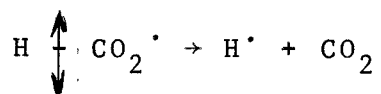
Pour les fortes concentrations en oxygène le radical formyle s'oxyde et donne naissance à l'acide performique suivant les processus :



Ce dernier par décomposition donne à son tour deux radicaux qui assurent la ramification (mécanisme L_3) :

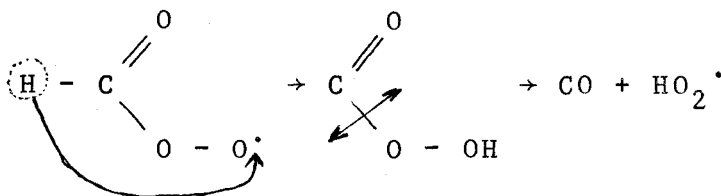


L'acide performique est aussi peu accessible au dosage que l'hydroperoxyde de méthyle. Aussi pour avoir une idée de son comportement, nous nous contenterons de suivre l'évolution d'un produit issu directement de sa décomposition. C'est le cas de l'anhydride carbonique qui est formé principalement par la décomposition du radical $\text{HCO}_2^\cdot$:



Sur la figure 34, on constate que la quantité maximale de CO_2 est obtenue vers 40 % en méthane, la ramification par le peracide prédomine donc vers la gauche du diagramme. De plus, dans cette zone la quantité maximale de méthanol décroît fortement, et par suite la ramification par l'hydroperoxyde de méthyle est alors négligeable.

En ce qui concerne l'oxyde de carbone du côté des fortes concentrations en comburant, il faut envisager pour sa formation, une réaction d'isomérisation des radicaux $\text{HCO}_3^\cdot$ comme le propose NALBANDYAN et Coll. (30).



B) INTERPRETATION DES RESULTATS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

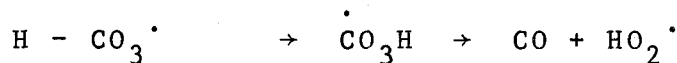
Les résultats en fonction de la température (fig. 35) sont très significatifs en ce qui concerne la variation de la nature des mécanismes de ramification. Ils s'interprètent aisément en admettant la compétition entre la ramification par l'hydroperoxyde de méthyle et celle par l'acide performique.

La quantité importante de méthanol que nous trouvons aux basses températures nous indique que la ramification par l'hydroperoxyde de méthyle y est prépondérante. Elle perd de son importance avec l'élévation de température au profit de la ramification par l'acide performique. En effet, la quantité maximale de méthanol décroît très rapidement quand la température augmente. Ceci veut dire que la formation d'hydroperoxyde de méthyle est empêchée et que le radical $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ s'isomérisse de préférence à la réaction d'abstraction d'un hydrogène sur la molécule de formaldéhyde. Ceci est logique car la stabilité d'un radical diminue quand on augmente la température.

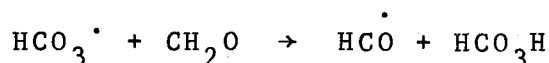
Pour mieux illustrer ce que nous venons de dire il suffit de considérer l'évolution de la quantité maximale de formaldéhyde. Celle-ci augmente avec l'élévation de température, c'est donc que la réaction d'isomérisation des radicaux $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ prend de l'importance. Le formaldéhyde présent va s'oxyder et favoriser ainsi la ramification assurée par l'intermédiaire de l'acide performique.

Ce point de vue semble en apparence moins évident, car on devrait s'attendre alors à observer une augmentation de la quantité maximale de CO_2 avec l'élévation de température. Or expérimentalement on observe l'inverse.

En fait, ceci s'explique car, avec l'élévation de température, les radicaux $\text{HCO}_3^\cdot$ deviennent très instables et se décomposent suivant la réaction :



on note effectivement que la quantité maximale de CO formée croît légèrement avec la température. Ce dernier processus prend de l'importance sur la réaction :



qui conduit normalement à la formation ultérieure d'acide et d'anhydride carbonique.

C) ACTION DE CERTAINS DERIVES BROMES

D'une manière générale l'adjonction de bromure de méthyle et surtout de brome au mélange méthane-oxygène modifie considérablement l'aspect macroscopique et analytique de la réaction d'oxydation.

Les modifications importantes qui surviennent sont d'ailleurs analogues à celles observées lors de l'oxydation du méthane en présence de bromure d'hydrogène (29).

On note essentiellement :

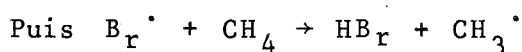
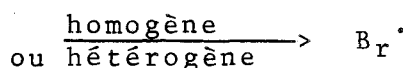
- une diminution de la période d'induction de la réaction, avec un effet plus important du côté des fortes concentrations en oxygène,

- une diminution de la quantité maximale de méthanol, qui s'accumule pourtant avec une vitesse maximale à l'origine.

On observe également une consommation du formaldéhyde dans les premières étapes de la réaction : on n'en détecte plus aucune trace pour des temps de contact supérieurs à 30 secondes.

Ces résultats nous suggèrent que l'action du brome et du bromure de méthyle est absolument identique à celle du bromure d'hydrogène, nous aurons donc principalement :

- formation initiale d'atomes de brome

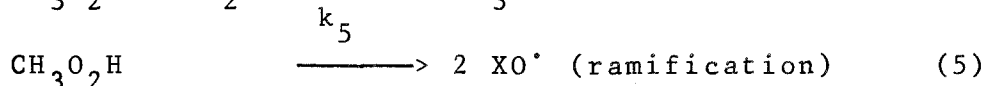
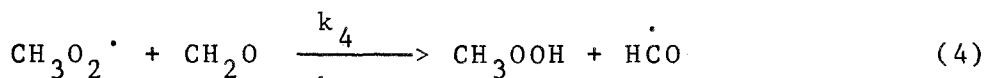
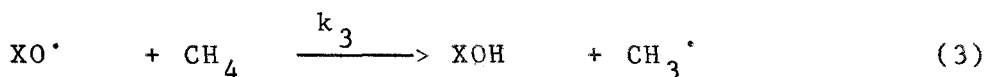
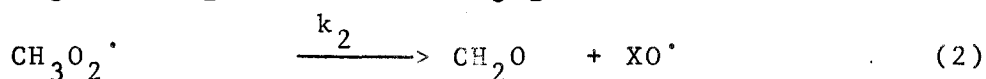
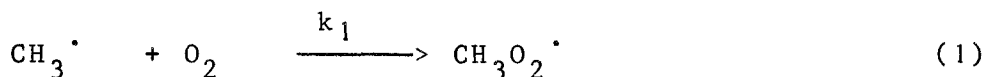


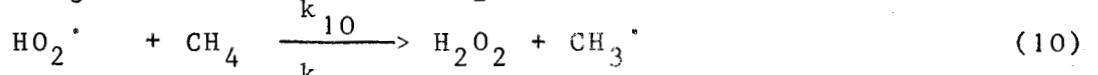
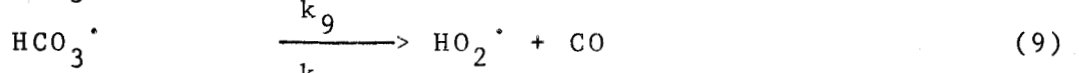
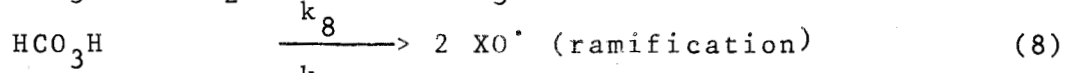
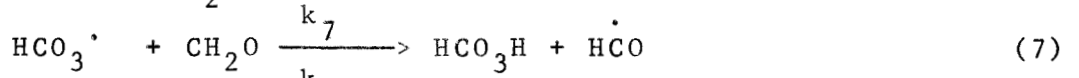
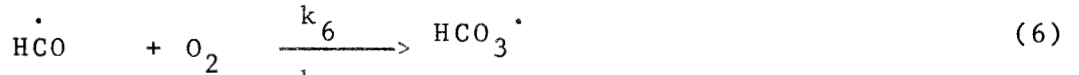
HBr jouant ensuite le rôle de donneur d'hydrogène (29).

D) CALCULS CINETIQUES

Pour effectuer des calculs il n'est pas question de rendre compte de la formation de tous les produits. Nous simplifions donc le schéma réactionnel au maximum. En première approximation nous appellerons $\text{XO}^\cdot$ tous les radicaux oxygénés tels que $\text{OH}^\cdot$, $\text{HCO}_2^\cdot$ et $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$. Nous négligeons par ailleurs la consommation des réactifs initiaux par la réaction d'initiation.

Compte tenu de ces simplifications le mécanisme que nous proposons est le suivant :





Nous définissons la vitesse de la réaction par la disparition du comburant.

$$W = - \frac{d(\text{O}_2)}{dt} = k_1 (\text{CH}_3^\bullet) (\text{O}_2) + k_6 (\text{HCO}^\bullet) (\text{O}_2)$$

En appliquant le principe de l'état quasi stationnaire à tous les radicaux nous aboutissons au système d'équations suivant :

$$\frac{d(\text{CH}_3^\bullet)}{dt} = - k_1 (\text{CH}_3^\bullet) (\text{O}_2) + k_3 (\text{XO}^\bullet) (\text{CH}_4) + k_{10} (\text{HO}_2^\bullet) (\text{CH}_4) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d(\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet)}{dt} = k_1 (\text{CH}_3^\bullet) (\text{O}_2) - k_2 (\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet) - k_4 (\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet) (\text{CH}_2\text{O}) - k_{11} (\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d(\text{XO}^\bullet)}{dt} = k_2 (\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet) - k_3 (\text{XO}^\bullet) (\text{CH}_4) + 2 k_5 (\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}) + 2 k_8 (\text{HCO}_3\text{H}) = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d(\text{HCO}^\bullet)}{dt} = k_4 (\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet) (\text{CH}_2\text{O}) - k_6 (\text{HCO}^\bullet) (\text{O}_2) + k_7 (\text{HCO}_3^\bullet) (\text{CH}_2\text{O}) = 0 \quad (4)$$

$$\frac{d(\text{HCO}_3^\bullet)}{dt} = k_6 (\text{HCO}^\bullet) (\text{O}_2) - k_7 (\text{HCO}_3^\bullet) (\text{CH}_2\text{O}) - k_9 (\text{HCO}_3^\bullet) = 0 \quad (5)$$

$$\frac{d(\text{HO}_2^\bullet)}{dt} = k_9 (\text{HCO}_3^\bullet) - k_{10} (\text{HO}_2^\bullet) (\text{CH}_4) = 0 \quad (6)$$

De ce système nous allons déduire les valeurs de $k_1 (\text{CH}_3^\bullet) (\text{O}_2)$ et $k_6 (\text{HCO}^\bullet) (\text{O}_2)$.

La somme de toutes les équations nous donne :

$$(\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot) = \frac{2 k_5 (\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}) + 2 k_8 (\text{HCO}_3\text{H})}{k_{11}}$$

en reportant cette valeur dans (2) on a :

$$k_1 (\text{CH}_3^\cdot)(\text{O}_2) = \left[k_2 + k_{11} + k_4 (\text{CH}_2\text{O}) \right] \cdot \left[\frac{2 k_5 (\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}) + 2 k_8 (\text{HCO}_3\text{H})}{k_{11}} \right] \quad (7)$$

en ajoutant (4) et (5) on a : $k_4 (\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot)(\text{CH}_2\text{O}) = k_9 (\text{HCO}_3^\cdot)$

en reportant la valeur de $(\text{HCO}_3^\cdot)$ dans l'équation (6) on arrive à :

$$k_6 (\text{HCO})(\text{O}_2) = \left[k_7 (\text{CH}_2\text{O}) + k_9 \right] \left[\frac{k_4 (\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot)(\text{CH}_2\text{O})}{k_9} \right]$$

en remplaçant $(\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot)$ par la valeur trouvée plus haut on a :

$$k_6 (\text{HCO})(\text{O}_2) = \left[k_7 (\text{CH}_2\text{O}) + k_9 \right] \left[\frac{k_4 (\text{CH}_2\text{O}) \left(2 k_5 (\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}) \text{ et } 2 k_8 (\text{HCO}_3\text{H}) \right)}{k_9 \cdot k_{11}} \right] \quad (8)$$

La somme de (7) et (8) nous conduit à l'expression de la vitesse de la réaction :

$$W = \left[k_2 + k_{11} + 2 k_4 (\text{CH}_2\text{O}) + \frac{k_7 k_4}{k_9} (\text{CH}_2\text{O})^2 \right] \left[\frac{2 k_5 (\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}) + 2 k_8 (\text{HCO}_3\text{H})}{k_{11}} \right] \quad (9)$$

1. Détermination de l'énergie d'activation globale de la réaction

Comme on peut le constater l'expression de la vitesse est relativement compliquée. Il est possible de la simplifier en considérant que, suivant les conditions expérimentales l'une ou l'autre des ramifications est prépondérante.

a) la ramification par l'hydroperoxyde de méthyle est négligeable

Cette hypothèse peut se justifier dans la zone des fortes concentrations en oxygène.

Négliger la ramification par l'hydroperoxyde de méthyle, cela revient à dire que $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}) \approx 0$ et par suite $k_4 (\text{CH}_2\text{O}) \approx 0$. De plus il est logique de considérer que la vitesse de la réaction d'isomérisation

est nettement supérieure à celle de rupture : donc $k_2 \gg k_{11}$

L'expression de la vitesse se simplifie et devient

$$W \approx \frac{2 k_2 \cdot k_8}{k_{11}} (\text{HCO}_3\text{H})$$

La valeur théorique de l'énergie d'activation globale de la réaction est par conséquent :

$$E \approx E_2 + E_8 - E_{11}$$

Etant donné que nos expériences n'ont pas été effectuées dans cette zone, il ne nous est pas possible de déterminer une valeur expérimentale de l'énergie d'activation globale de la réaction.

b) la ramification par l'acide performique est négligeable

Cette hypothèse est valable ici si l'on se place dans la zone des fortes concentrations en hydrocarbure et à basse température. Il est alors possible de négliger les réactions de formation d'acide performique, d'où : $(\text{HCO}_3\text{H}) \approx 0$ ce qui implique $k_7 (\text{CH}_2\text{O}) \approx 0$. De plus on peut négliger la réaction de rupture (11) devant celle de propagation (4).

Soit $k_4 (\text{CH}_2\text{O}) \gg k_{11}$

L'expression de la vitesse se réduit alors à

$$W \approx \left(k_2 + 2 k_4 (\text{CH}_2\text{O}) \right) \cdot \frac{2 k_5 (\text{CH}_3\text{O}_2\text{H})}{k_{11}}$$

ANTONIK et LUCQUIN (29) ont montré que les réactions (2) et (4) sont compétitives et qu'il existe un rapport simple et peu élevé entre leur vitesse respective, égal à λ tel que :

$$\lambda = \frac{k_4 (\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot) (\text{CH}_2\text{O})}{k_2 (\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot)}$$

Finalement la vitesse de la réaction peut s'écrire :

$$W \approx 2 \left(\frac{1}{\lambda} + 2 \right) \frac{k_4 k_5}{k_{11}} (\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}) (\text{CH}_2\text{O})$$

De cette expression nous pouvons déduire l'énergie d'activation globale théorique de la réaction.

$$\text{on a : } E_{th} = E_4 + E_5 - E_{11}$$

Pour la réaction $\text{RO}_2\text{H} \rightarrow 2 \text{XO}^\bullet$ KIRK et KNOX (39) donnent une énergie d'activation de 38 à 40 Kcal. Par analogie nous prendrons donc cette valeur pour E_5 .

L'énergie d'activation E_4 est celle d'une réaction du type radical + molécule exothermique. Elle vaut 5 à 10 Kcal.

Nous prenons pour E_{11} la valeur utilisée par ANTONIK (25) c'est-à-dire 10 Kcal.



L'énergie d'activation théorique globale de la réaction est donc

$$E_{th} \approx 33 \text{ à } 40 \text{ Kcal}$$

Pour déterminer l'énergie d'activation expérimentale nous opérons de la manière suivante :

A pression constante (700 torr) nous mesurons la période d'induction $\tau_{P.A}$ du pic d'arrêt en fonction de la température. On sait en effet qu'à ce moment pratiquement tout l'oxygène est consommé ; on se trouve donc à un degré d'avancement de la réaction constant. Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

$\tau_{P.A} \text{ sec}$	$\log \tau_{P.A}$	$T^\circ\text{K}$	$\frac{1}{T} (^\circ\text{K})^{-1}$
307	5,72	725	$137,9 \cdot 10^{-5}$
385	5,95	718	$139,4 \cdot 10^{-5}$
640	6,45	706	$142,0 \cdot 10^{-5}$

Tableau II

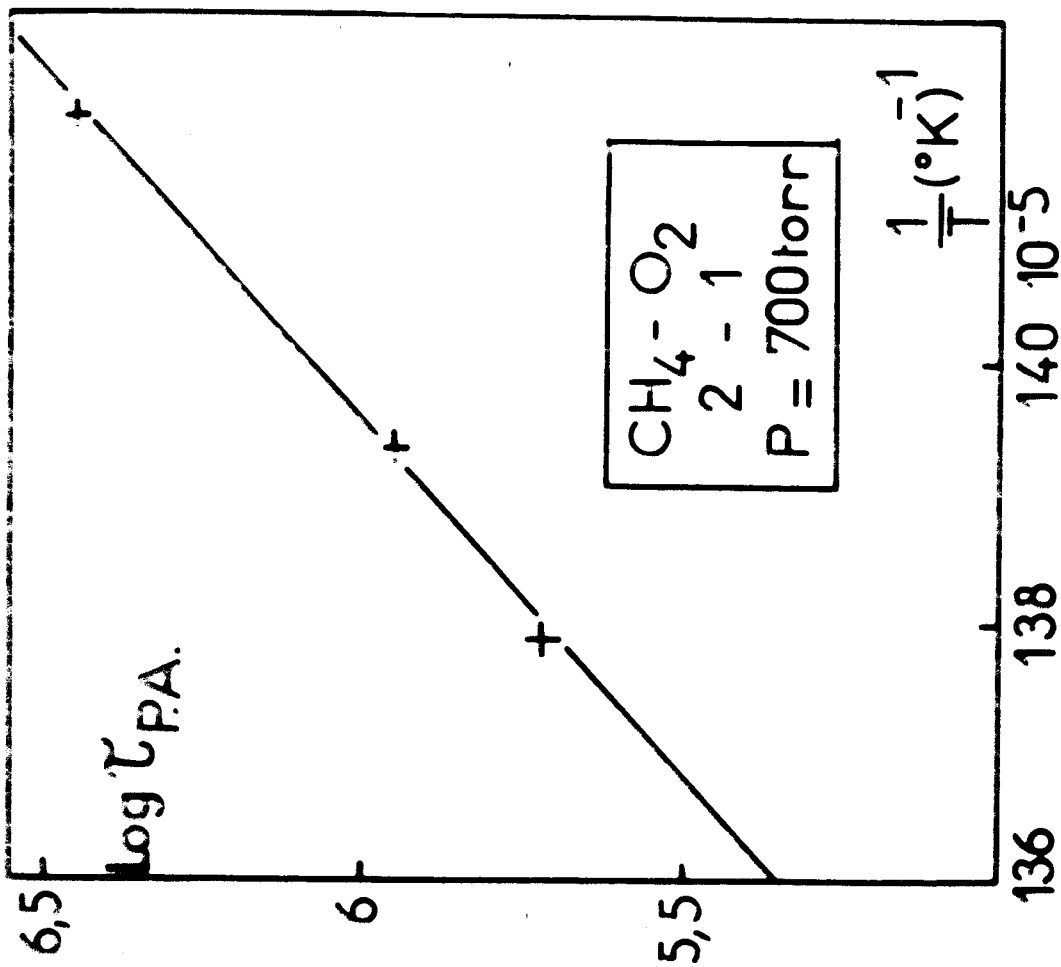


Fig. 42

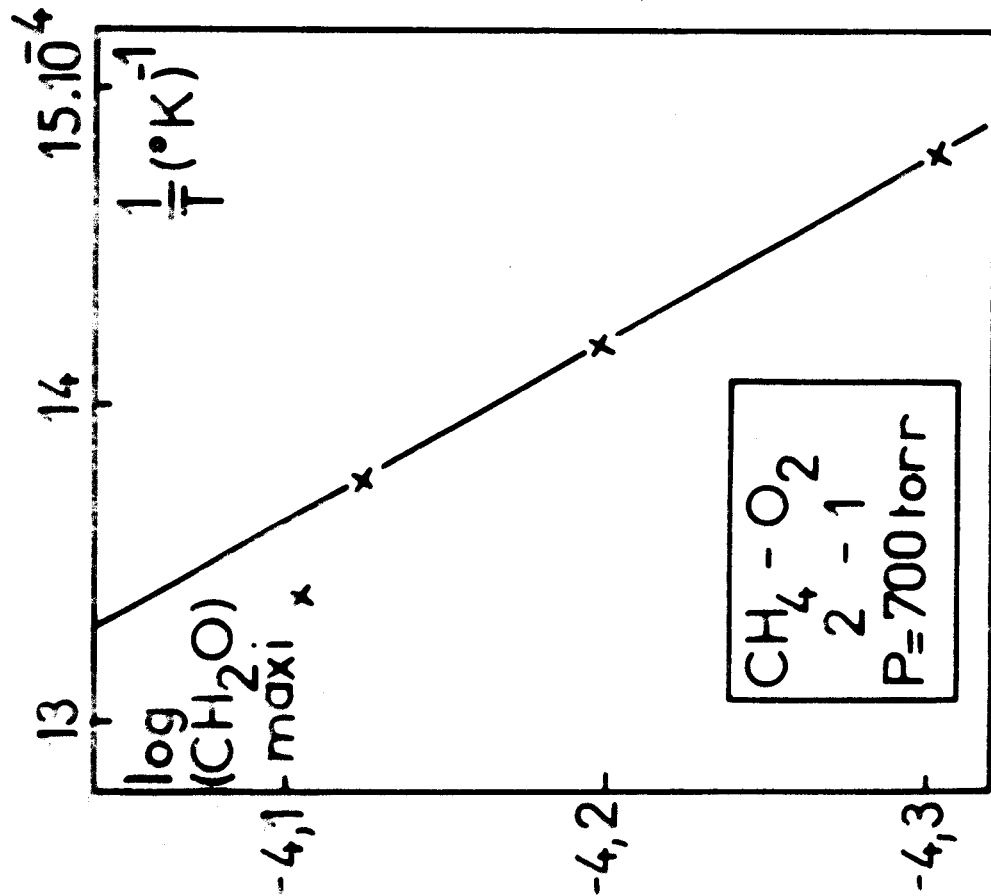


Fig. 41



Nous reportons graphiquement $\text{Log } \tau_{P.A}$ en fonction de $\frac{1}{T}$. Nous obtenons une droite (fig. 42) dont la pente est égale à $\frac{E}{R}$; d'où la valeur de E expérimentale :

$$E_{\text{exp}} \approx 37 \text{ Kcal}$$

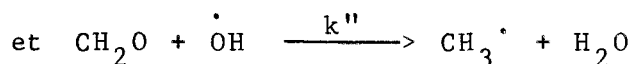
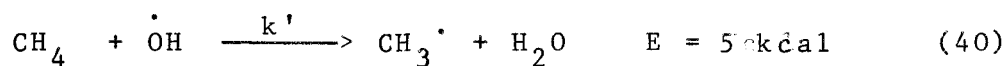
Cette valeur est en bon accord avec la valeur théorique justifiant ainsi nos hypothèses simplificatrices.

2. Détermination expérimentale de l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation des radicaux $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$

Puisque nous avons réalisé nos expériences dans la zone des fortes concentrations en hydrocarbures, nous supposons dans tout ce qui suit que la ramification par l'acide performique est négligeable. De plus nous admettons que le formaldéhyde apparaît par la réaction (2) et ne disparaît en première approximation que par la réaction (4). Sa vitesse d'accumulation est alors :

$$\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = k_2 (\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot) - k_4 (\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot) (\text{CH}_2\text{O})$$

En effet on peut montrer que la disparition du formaldéhyde par les réactions d'attaque des radicaux $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$, $\text{OH}^\cdot$ et $\text{HO}_2^\cdot$ est pratiquement négligeable. Ces derniers réagiront de préférence avec la molécule de méthane. Considérons par exemple la réaction d'abstraction d'un hydrogène par les radicaux $\text{OH}^\cdot$; on a :



$$\text{on a } v' = k' (\text{CH}_4) (\text{OH}^\cdot) = A' e^{-\frac{5000}{RT}} (\text{CH}_4) (\text{OH}^\cdot)$$

$$\text{et } v'' = k'' (\text{CH}_2\text{O}) (\text{OH}^\cdot) = A'' e^{-\frac{E''}{RT}} (\text{CH}_2\text{O}) (\text{OH}^\cdot)$$

La liaison H - CHO ayant une énergie plus faible que la liaison H - CH_3 on peut prendre raisonnablement $E'' = 3 \text{ Kcal}$

$$\text{d'où } v'' = A'' e^{-\frac{3000}{RT}} (\text{CH}_2\text{O}) (\text{OH}^\cdot)$$

Faisons le rapport des vitesses :

$$\frac{v'}{v''} = \frac{A' e^{-5000/RT}}{A'' e^{-3000/RT}} \cdot \frac{(CH_4) (\dot{OH})}{(CH_2O) (\dot{OH})}$$

Or, approximativement on a $A' = A'' = 10^{11}$ mole. l^{-1} sec $^{-1}$

$$\text{d'où } \frac{v'}{v''} = e^{-\frac{2000}{RT}} \cdot \frac{(CH_4)}{(CH_2O)}$$

Plaçons nous à 452°C sous 700 torr. Pour $(CH_2O)_{\text{maxi}} = 0,75 \cdot 10^{-5}$ mole on a $CH_4 = 11,2 \cdot 10^{-4}$ mole :

$$\text{d'où } \frac{v'}{v''} \approx e^{-2000/2.725} \cdot \frac{11,2 \cdot 10^{-4}}{0,75 \cdot 10^{-5}} e^{-1000/725} \cdot 14,9 \cdot 10^1$$

$$\text{soit } \frac{v'}{v''} \approx 149 \cdot e^{-1,4} = 149 \cdot 0,25 \approx 37$$

La réaction d'abstraction d'un hydrogène sur la molécule de formaldéhyde est donc secondaire. Il en sera de même avec les radicaux $CH_3O^\cdot$ et $HO_2^\cdot$.

Pour une température et une pression données le formaldéhyde passe par un maximum au cours du temps. Mathématiquement cela veut dire que la dérivée par rapport au temps en ce point est nulle. On peut donc écrire au maximum de formaldéhyde :

$$\frac{d(CH_2O)}{dt} = k_2 (CH_3O_2^\cdot) - k_4 (CH_3O_2^\cdot) (CH_2O)_{\text{maxi}} = 0$$

$$\text{d'où } (CH_2O)_{\text{maxi}} = \frac{k_2}{k_4} \cdot \frac{(CH_3O_2^\cdot)}{(CH_3O_2^\cdot)} = \frac{k_2}{k_4}$$

$$\text{or } k_2 = A_2 e^{-E_2/RT} \text{ et } k_4 = A_4 e^{-E_4/RT}$$

$$\text{d'où } (CH_2O)_{\text{maxi}} = \frac{k_2}{k_4} = \frac{A_2}{A_4} \cdot e^{-\frac{(E_2 - E_4)}{RT}}$$

On appelle ΔE la différence $E_2 - E_4$ et on aboutit en fin de compte à :

$$\log (CH_2O)_{\text{maxi}} = \log \frac{A_2}{A_4} - \frac{\Delta E}{2,3 \cdot RT}$$

A une pression donnée (700 torr) on porte sur un graphique le logarithme de la quantité maximale de formaldéhyde en fonction de $\frac{1}{T}$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.

$(\text{CH}_2\text{O})_{\text{maxi}}$ en mole	$\log (\text{CH}_2\text{O})_{\text{maxi}}$	$\frac{1}{T} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$
$5 \cdot 10^{-5}$	- 4,3	$148 \cdot 10^{-5}$
$6,4 \cdot 10^{-5}$	- 4,2	$142 \cdot 10^{-5}$
$7,6 \cdot 10^{-5}$	- 4,12	$137,9 \cdot 10^{-5}$
$7,9 \cdot 10^{-5}$	- 4,1	$134 \cdot 10^{-5}$

Tableau III

On obtient une droite (fig. 41) dont la pente est égale à $-\frac{\Delta E}{R}$

d'où $\Delta E = 8 \text{ Kcal}$

Par ailleurs nous avons attribué à E_4 une valeur comprise entre 5 à 10 Kcal (réaction radical + molécule)

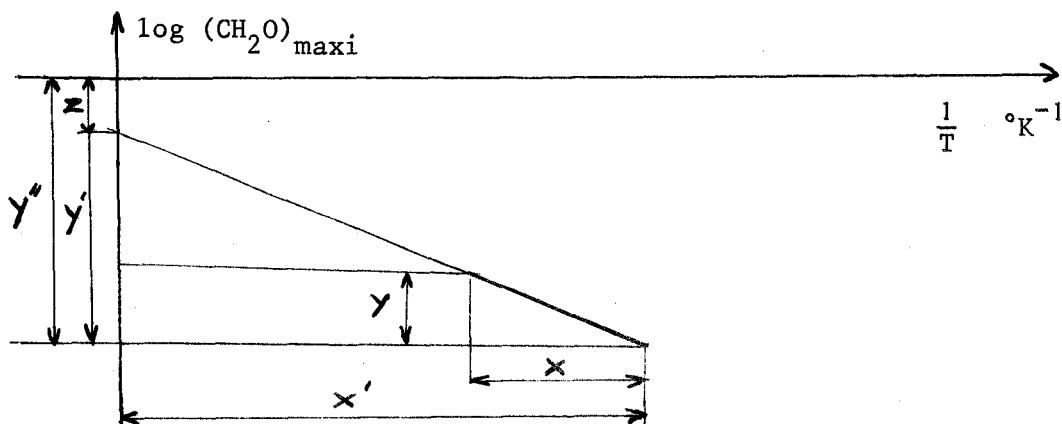
d'où

$$E_2 \approx 13 \text{ à } 18 \text{ Kcal}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle proposée par POMART (41) pour la réaction globale : $\text{CH}_3 \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \dot{\text{O}}\text{H}$ avec $E \approx 18 \text{ Kcal}$.

L'extrapolation à la valeur $\frac{1}{T} = 0$ de la droite $\log (\text{CH}_2\text{O})_{\text{maxi}} = f(\frac{1}{T})$ permet de déterminer une valeur expérimentale du rapport $\frac{A_2}{A_4}$ des facteurs pré-exponentiels.

Considérons le schéma suivant à partir de la figure 41.



$$\text{on a } \frac{y}{y'} = \frac{x}{x'} \quad y' = \frac{x' y}{x}$$

$$\text{d'où } z = y'' - \frac{x' y}{x}$$

$$\text{on en déduit } \log \frac{A_2}{A_4} = -1,71 \Rightarrow \frac{A_2}{A_4} = 1,9 \cdot 10^{-2}$$

Si l'on prend pour A_4 la valeur 10^{11} mole l^{-1} s^{-1} couramment admise on a pour A_2

$$A_2 \approx 1,9 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$$

La constante de vitesse de la réaction d'isomérisation des radicaux $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ peut donc se mettre sous la forme :

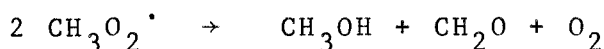
$$k_2 \approx 1,9 \cdot 10^9 e^{-E_2/RT} \text{ sec}^{-1}$$

avec $E_2 = 13$ à 18 Kcal

Remarque :

Nous avons vu précédemment que $\Delta E \approx 8$ Kcal. Donc l'énergie d'activation de la réaction d'apparition du formaldéhyde est supérieure à celle de disparition. Ceci explique pourquoi dans nos conditions expérimentales la quantité maximale de formaldéhyde augmente avec la température. En effet on sait que l'élévation de température favorise toujours la réaction dont l'énergie d'activation est supérieure. Par conséquent, le formaldéhyde apparaît bien par la réaction d'isomérisation du radical $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$.

Envisageons par exemple la possibilité de formation du formaldéhyde par des chocs biradicalaires du type :



L'énergie d'activation de tels processus est pratiquement nulle. Dans ce cas la différence entre l'énergie d'activation de la réaction d'apparition et celle de disparition serait alors négative et la réaction de destruction du formaldéhyde serait favorisée par une élévation de température. Tout ceci serait en contradiction avec l'expérience puisque la quantité de formaldéhyde augmente avec la température et la pente de la droite $\log (\text{CH}_2\text{O})_{\text{maxi}} = f \left(\frac{1}{T} \right)$ donne un ΔE positif.

3. Détermination des concentrations radicalaires

Nous allons déterminer les quantités relatives des radicaux présents dans le milieu réactionnel à un instant donné, pour une température et une pression données, en utilisant le même procédé de calcul que CARLIER (43).

Nos expériences ayant été réalisées dans la zone de forte concentration en hydrocarbure (66,6 % CH_4) la ramification par l'acide performique sera négligée. C'est pourquoi le schéma réactionnel que nous utilisons (tableau IV) ne tient compte que de la ramification par l'hydroperoxyde de méthyle.

Les valeurs des facteurs pré-exponentiels et des énergies d'activation utilisées sont de l'ordre de grandeur de celles couramment citées dans la littérature. Pour la réaction (2), nous utiliserons la valeur expérimentale trouvée précédemment par nos soins.

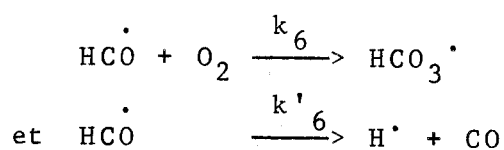
Remarque :

Les résultats que nous utilisons concernent le mélange à 66,6 % de méthane à 452°C et sous 700 torr (fig. 33). La concentration maximale en formaldéhyde obtenue à 140 sec est de $0,75 \cdot 10^{-4}$ mole/l. Les concentrations en méthane et oxygène sont alors respectivement de $1,12 \cdot 10^{-2}$ mole/l et $4,5 \cdot 10^{-3}$ mole/l (valeurs expérimentales).

Schéma réactionnel	: A sec ⁻¹ ou mole l ⁻¹ sec ⁻¹	: E Kcal mole ⁻¹	: (452°C) k sec ⁻¹ ou mole l ⁻¹ sec ⁻¹
CH ₃ [•] + O ₂ $\xrightarrow{1}$ CH ₃ O ₂ [•]	10 ⁸	0	10 ⁸
CH ₃ O ₂ [•] $\xrightarrow{2}$ CH ₂ O + OH [•]	1,9.10 ⁹	18	7,6.10 ³
OH [•] + CH ₄ $\xrightarrow{3}$ CH ₃ [•] + H ₂ O	10 ¹¹	5	3.10 ⁹
CH ₃ O ₂ [•] + CH ₂ O $\xrightarrow{4}$ CH ₃ O ₂ H + HCO [•]	10 ¹¹	10	10 ⁸
CH ₃ O ₂ H $\xrightarrow{5}$ CH ₃ O [•] + OH [•]	10 ¹⁵	38	10 ³
CH ₃ O [•] + CH ₄ $\xrightarrow{5'}$ CH ₃ OH + CH ₃ [•]	10 ¹¹	11	5.10 ⁷
HCO [•] $\xrightarrow{6'}$ H [•] + CO	10 ¹³	18	4.10 ⁷
H [•] + O ₂ $\xrightarrow{9'}$ HO ₂ [•]	10 ⁸	0	10 ⁸
HO ₂ [•] + CH ₄ $\xrightarrow{10}$ H ₂ O ₂ + CH ₃ [•]	10 ¹¹	18	4.10 ⁵
CH ₃ O ₂ [•] $\xrightarrow{11}$ PF.	10 ⁸	10	10 ⁵

Tableau IV

Le radical HCO[•] peut se transformer suivant deux réactions :



Si l'on fait le rapport des vitesses v_6 et v'_6 on a

$$\frac{v_6}{v'_6} = \frac{k_6 (\text{HCO}^{\bullet}) (\text{O}_2)}{k'_6 (\text{HCO}^{\bullet})} = \frac{k_6 (\text{O}_2)}{k'_6}$$

or à 452°C $k_6 = 10^8 \text{ mole l}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

$k'_6 = 4.10^7 \text{ sec}^{-1}$

$(\text{O}_2)_{\text{initial}} \approx 7.10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$

d'où $\frac{v_6}{v'_6} \approx \frac{10^8}{4.10^7} \cdot 7.10^{-3} \approx 1,7.10^{-2}$

v'_6 est donc bien plus grand que v_6 , c'est pourquoi nous négligerons la réaction (6) dans notre schéma.

Pour le schéma proposé, nous écrivons les vitesses d'accumulation de tous les radicaux et leur appliquons le principe de l'état quasistationnaire.

Le radical $\text{HO}_2^\cdot$ étant considéré comme le plus stable, nous le prendrons comme référence.

La résolution du système nous conduit en fin de compte aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{(\text{H}^\cdot)}{(\text{HO}_2^\cdot)} &= \frac{k_{10} (\text{CH}_4)}{k'9 (\text{O}_2)} \\ \frac{(\text{HCO}^\cdot)}{(\text{HO}_2^\cdot)} &= \frac{k_{10} (\text{CH}_4)}{k'_6} \\ \frac{(\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot)}{(\text{HO}_2^\cdot)} &= \frac{k_{10} (\text{CH}_4)}{k_4 (\text{CH}_2\text{O})} \\ \frac{(\text{CH}_3^\cdot)}{(\text{HO}_2^\cdot)} &= \frac{k_{10}}{k_4} \cdot \frac{(\text{CH}_4)}{(\text{CH}_2\text{O})} \cdot \frac{(k_2 + k_{11} + k_4 (\text{CH}_2\text{O}))}{k_1 (\text{O}_2)} \end{aligned}$$

néanmoins k_{11} peut être négligé devant k_2 et on a :

$$\begin{aligned} \frac{(\text{CH}_3^\cdot)}{(\text{HO}_2^\cdot)} &= \frac{k_{10}}{k_4} \cdot \left(\frac{k_2 + k_4 (\text{CH}_2\text{O})}{k_1 (\text{O}_2)} \right) \cdot \frac{(\text{CH}_4)}{(\text{CH}_2\text{O})} \\ \frac{(\text{CH}_3\text{O}^\cdot)}{(\text{HO}_2^\cdot)} &= \frac{k_{11} k_{10}}{2 k_4 k'_5 (\text{CH}_2\text{O})} \\ \frac{(\text{OH}^\cdot)}{(\text{HO}_2^\cdot)} &= \frac{k_{10}}{(k_4 k_3) (\text{CH}_2\text{O})} \cdot \left((k_2 + \frac{k_{11}}{2}) \right) \end{aligned}$$

or k_{11} est négligeable devant k_2

$$\frac{(\text{OH}^\cdot)}{(\text{HO}_2^\cdot)} = \frac{k_{10} k_2}{(k_4 k_3) (\text{CH}_2\text{O})}$$

En prenant $(\text{CH}_2\text{O}) = (\text{CH}_2\text{O})_{\text{maxi}}$ et pour (CH_4) et (O_2) les valeurs correspondant au maximum de formaldéhyde.

On obtient les résultats suivants :

T	X [·]	CH ₃ O ₂ [·]	CH ₃ O [·]	CH ₃ [·]	H [·]	HCO	OH [·]
452°C	$\frac{(X^\cdot)}{(\text{HO}_2^\cdot)}$	6.10 ⁻¹	5.10 ⁻²	1,3.10 ⁻²	10 ⁻²	1,12.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻⁴

Tableau V

Il est important de constater que les radicaux CH₃O₂[·] et HO₂[·] sont dans un rapport tel que :

$$\frac{(\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot)}{(\text{HO}_2^\cdot)} = 0,6$$

CONCLUSION

Pour rendre compte de nos résultats expérimentaux nous avons repris le mécanisme d'oxydation du méthane déjà proposé par ANTONIK et LUCQUIN (29).

Nos résultats s'interprètent en admettant la compétition entre deux processus de ramification. L'un, assuré par l'intermédiaire de l'hydroperoxyde de méthyle est prépondérant à basse température du côté des fortes concentrations en hydrocarbure ; l'autre, par l'intermédiaire de l'acide performique, l'emporte quand la concentration en oxygène est élevée.

Ces hypothèses nous ont permis, en tenant compte du fait que nos expériences sont réalisées à partir d'un mélange riche en méthane, de déterminer une valeur expérimentale de l'énergie globale de la réaction d'oxydation et celle de la réaction d'isomérisation des radicaux CH₃O₂[·].

Par la suite, un schéma plus complet adapté à nos conditions expérimentales, nous a permis de montrer que le rapport des concentrations en radicaux perméthoxyle et hydroperoxyle à 452°C sous 700 torr est tel que :

$$\frac{(\text{CH}_3\text{O}_2\cdot)}{(\text{HO}_2\cdot)} = 0,6 \text{ au maximum de formaldéhyde.}$$

Notre mécanisme contredit celui proposé antérieurement par CARLIER dans la même zone de température (43).

--oO Oo--

CONCLUSION GENERALE

Nous avons entrepris une étude de l'oxydation et de la combustion de basse température du méthane en utilisant deux méthodes expérimentales différentes : la méthode "dynamique" et la méthode "statique".

Dans le but de rechercher les conditions optimales d'obtention d'un bon rendement en formaldéhyde nous avons entrepris, dans une première partie une étude sommaire, par la méthode "dynamique", de l'oxydation du méthane initiée par NO. Les résultats obtenus ont fait apparaître une anomalie dans l'évolution des différents produits de la réaction en fonction du temps. Nous nous sommes alors attachés à la résolution de ce problème. Nous avons montré en visualisant l'écoulement des réactifs à l'intérieur du réacteur, que cette anomalie est essentiellement due à une répartition homogène ou hétérogène de NO au sein du mélange méthane-air, suivant les débits utilisés. Ceci provient surtout du fait que NO est introduit au centre du réacteur à l'aide d'un tube en quartz.

La seconde partie de notre travail est consacrée à l'étude analytique et cinétique de l'oxydation du méthane par la méthode "statique". Cette étude a été entreprise dans le but de rechercher, d'abord les conditions optimales d'obtention d'un bon rendement en méthanol et ensuite de préciser le mécanisme d'oxydation de basse température du méthane.

Après une étude sommaire de la morphologie de la réaction en l'absence et en présence de brome et de bromure de méthyle, nous présentons les résultats analytiques obtenus entre 400 et 500°C.

Ces derniers s'interprètent à partir d'un mécanisme général déjà proposé par ANTONIK et LUCQUIN et qui peut se résumer de la manière suivante la réaction débute par un processus en chaînes linéaires accumulant du formaldéhyde qui, suivant les conditions paramétriques, conduit à la ramification par l'intermédiaire de l'acide performique ou de l'hydroperoxyde de méthyle.

Des calculs effectués à partir de ce mécanisme nous ont permis de déterminer l'énergie d'activation globale de la réaction et la constante de vitesse de la réaction d'isomérisation des radicaux perméthoxyle.

Enfin, en prenant un schéma plus complet adapté à nos conditions expérimentales, nous avons montré que les concentrations en radicaux hydroperoxy et perméthoxy étaient les plus importantes dans l'oxydation de basse température du méthane.

--oO Oo--

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - W.A. BONE, H. DAVIES, H. GRAY, H. HEUSTOCK, J. DAWSON
Phil. Trans. Roy. Soc. A, 288, 1915
- 2 - C. HINSHELWOOD, H. FORT
Proc. Royal Soc. A, 129, 284, 1930
- 3 - R.G.M. NORRISH
Discussion Far. Soc. 10, 296, 1951
- 4 - I.N. ENTONOVA, V.A. KOUZMIN, R.I. MOCHKINA, N.B. NEIMAN, A.B. NALBANDYAN
G.I. FEKLISOV
Izvest. A.S. URSS Section Science chimique, 5, 789, 1955
- 5 - M. VANPEE
Thèse Louvain 1955
- 6 - D.E. MOARE, A.D. WALSH
V^e Symp. 467, 1955
- 7 - A. EGERTON, G.J. MINKOFF, K.C. SALOOJA
Proc. Royal Soc. A, 235, 158, 1956
- 8 - L.V. KARMILOVA, A.B. NALBANDYAN, N.S. ENIKOLOPYAN
Zhur, Fiz. Khim. 30, 798, 1956
31, 1046, 1961
- 9 - R. MARI
Thèse Nancy 1960
- 10 - I.P. FISHER, C.F.H. TIPPER
T.F.S 59, 5, 1174, 1963
- 11 - D.M. RUDKOWSKI, A.G. TRIFEL et D.L. LIBINA
C.R. de "Khimgaz" Léningrad 1949

- 12 - A.B. NALBANDYAN, N.S. ENIKOLOPYAN
Zhur. Fiz. Khim. 32, 913, 1959
- 13 - N.Z. TSLAF
Khim. V. shkole 6, 55, 1964
- 14 - A.B. NALBANDYAN, P.S. BUDENKO
Gazov. Promysl. SSSR 8, 35, 1963
- 15 - A.B. NALBANDYAN
Stud. Cerc. Chim 14, n°7, 487, 1966
- 16 - A.A. ANISONIAN, S.F. GUDKOV, N.S. ENIKOLOPYAN, N.A. KLEIMENOV,
A.M. MABKEVICH, A.B. NALBANDYAN et A.P. SIDOROV
Gazov. Promysl. SSSR 6, 32, 1957
- 17 - N.S. ENIKOLOPYAN et G.V. KOROLEV
Dokl. Akad. Nauk SSSR 118, 983, 1958
- 18 - KARMILOVA et KONDRATOV
Zhur. Fiz. Khim. 25, 312, 1951
32, 1193, 1958
- 19 - E. OTSUKA, H. WATANABE
Nenryo Kyokaishi 43, 118, 1964
- 20 - J.G. FIRTH, N.B. HOLLAND
Nature Vol 217, n° 5135, 3, 1252, 1968
- 21 - B. MERIAUX, M.C. VANDEVELDE et M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. 11, 3846, 1970
- 22 - MALLARD et LECHATelier
Annales des mines 4, 274, 1883
- 23 - M. LUCQUIN
J. Chim. Phys. 55, 827, 1958

- 24 - V. Ya SHTERN et S.S. POLAK
Acta Physicochim. URSS 11, 2993, 1939

- 25 - S. ANTONIK
Thèse Lille 1971

- 26 - J.C. DECHAUX
Thèse Lille 1971

- 27 - B. MERIAUX et M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. 3581, 1958

- 28 - J. EGRET, R.L. SOCHET, M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. 2208, 1965

- 29 - S. ANTONIK et M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. 2861, 1970

- 30 - R.I. MOSHKINS, A.B. NALBANDYAN, M.B. NEĬMAN et G.I. FEKLISOV
Izvest Akad Nauk SSSR, otdel Khim. Nauk, 801-5, 1957

- 31 - L.R. SOCHET, J. EGRET, M. LUCQUIN
J. Chim. Phys. 11-12, 1555, 1966

- 32 - W.A. ROSSER, H. WISE et A.A. MILLER
J. Phys. Chem. 63, 1753, 1959

- 33 - A. FISH
Comb. and Flames 8, 84, 1964

- 34 - M. VECCHIO, I. CAMMARATA, G. CEVIDALLI
Chim. Eng. Prog. 60, 50, 1964

- 35 - G. CAPRARA, G. MONTORSI, G. LO. VETERE
Chim. Ind. 50, 200, 1968

- 36 - A.S. MAL'TSEVA, Yn. E. FROLOV, V.M. SERDECHKIN
Khim. Prom. 44 (8), 586, 1968

- 37 - S. ANTONIK
Bull. Soc. Chim. 1973 (sous presse)
- 38 - S. ANTONIK et M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. 4043, 1968
- 39 - A.D. KIRK et J.M. KNOX
Trans. Faraday Soc. 59, 1296, 1947
- 40 - W.E. WILSON et A.A. WESTENBERG
11^{ème} Symp. on Comb. 1143, 1967
- 41 - M.A. POMART
Thèse I.F.P Paris 1973
- 42 - S. ANTONIK et M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. 2796, 1968
- 43 - M. CARLIER
Thèse 3ème cycle Lille 1972

--oO Oo--

