

50376
1975
19

N° d'ordre : 507

50376
1975
19

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE TROISIEME CYCLE

(CHIMIE PHYSIQUE)

par

Bernard MERIAUX



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

Soutenue le 3 mars 1975, devant la COMMISSION D'EXAMEN

| | | | |
|-------------------|-----|----------------|-----------|
| Membres du Jury : | MM. | M. LUCQUIN | Président |
| | | M. PECQUE | Examineur |
| | | J.P. SAWERYSYN | Examineur |

DOYENS HONORAIRES DE L'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES Des Anciennes Facultés de Droit
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BROCHARD, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORS,
DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF,
LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET,
MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT HONORAIRE DE L'UNIVERSITE DES
SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

R. DEFRETIN

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES
SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. LEBARU

PROFESSEURS TITULAIRES

| | |
|-------------------------|----------------------------------|
| M. BACCHUS Pierre | Astronomie |
| M. BEAUFILS Jean-Pierre | Chimie Physique |
| M. BECART Maurice | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. BLAYS Pierre | Géographie |
| M. BONNEMAN Pierre | Chimie Appliquée |
| M. BONTE Antoine | Géologie Appliquée |
| M. BOUGHON Pierre | Algèbre |
| M. BOUISSET Simon | Physiologie Animale |
| M. BOURIQUET Robert | Biologie Végétale |
| M. CELET Paul | Géologie Générale |
| M. CONSTANT Eugène | Electronique |
| M. CORSIN Pierre | Paléontologie |
| M. DECUYPER Marcel | Géométrie |
| M. DELATTRE Charles | Géologie Générale |
| M. DELHAYE Michel | Chimie Physique |
| M. DER COURT Michel | Géologie Générale |
| M. DURCHON Maurice | Biologie Expérimentale |
| M. FAURE Robert | Mécanique |
| M. FOURET René | Physique du Solide |
| M. GABILLARD Robert | Electronique |
| M. GLACET Charles | Chimie Organique |
| M. GONTIER Gérard | Mécanique |

| | |
|---------------------------|-----------------------------------|
| M. GRUSON Laurent | Algèbre |
| M. GUILLAUME Jean | Microbiologie |
| M. HEUBEL Joseph | Chimie Minérale |
| M. LANSRAUX Guy | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. LEBRUN André | Electronique |
| M. LEHMANN Daniel | Géométrie |
| Mme LENOBLE Jacqueline | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. LINDER Robert | Biologie et Physiologie Végétales |
| M. LOMBARD Jacques | Sociologie |
| M. LUCQUIN Michel | Chimie Physique |
| M. MAILLET Pierre | Sciences Economiques |
| M. MONTARIOL Frédéric | Chimie Appliquée |
| M. MONTREUIL Jean | Biochimie |
| M. PARREAU Michel | Analyse |
| M. POUZET Pierre | Analyse Numérique |
| M. PROUVOST Jean | Minéralogie |
| M. SCHILTZ René | Physique Atomique et Moléculaire |
| Mme SCHWARTZ Marie-Hélène | Géométrie |
| M. TILLIEU Jacques | Physique Théorique |
| M. TRIDOT Gabriel | Chimie Appliquée |
| M. VAILLANT Jean | Analyse |
| M. VIDAL Pierre | Automatique |
| M. VIVIER Emile | Biologie Cellulaire |
| M. WERTHEIMER Raymond | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. ZEYTOUNIAN Radyadour | Mécanique |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

| | |
|---------------------------|----------------------------------|
| M. BELLET Jean | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. BILLARD Jean | Physique du Solide |
| M. BODARD Marcel | Biologie Végétale |
| M. BOILLET Pierre | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. BONNOT Ernest | Biologie Végétale |
| M. BRIDOUX Michel | Chimie Physique |
| M. CAPURON Alfred | Biologie Animale |
| M. DEPRez Gilbert | Physique Théorique |
| M. DEVRAINNE Pierre | Chimie Minérale |
| M. GOUDMAND Pierre | Chimie Physique |
| M. GUILBAULT Pierre | Physiologie Animale |
| M. LABLACHE-COMBIER Alain | Chimie organique |
| M. LACOSTE Louis | Biologie Végétale |
| Mme LEHMANN Josiane | Analyse |
| M. LOUCHEUX Claude | Chimie Physique |
| M. MAES Serge | Physique Atomique et Moléculaire |
| Melle MARQUET Simone | Probabilités |
| M. MIGEON Michel | Chimie Physique |
| M. MONTEL Marc | Physique du Solide |
| M. PANET Marius | Electrotechnique |
| M. RACZY Ladislas | Electronique |
| M. ROUSSEAU Jean-Paul | Physiologie Animale |
| M. SALMER Georges | Electronique |
| M. SEGUIER Guy | Electrotechnique |

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement

| | |
|---------------------------|-------------------------------------|
| M. ADAM Michel | Sciences Economiques |
| M. ANDRE Charles | Sciences Economiques |
| M. ANGRAND Jean-Pierre | Géographie |
| M. ANTOINE Philippe | Analyse |
| M. BART André | Biologie Animale |
| M. BEGUIN Paul | Mécanique |
| M. BKOUCHE Rudolphe | Algèbre |
| M. BOILLY Bénoni | Biologie Animale |
| M. BONNEMAN Jean-Louis | Biologie Végétale |
| M. BOSCO Denis | Probabilités |
| M. BREZINSKI Claude | Analyse Numérique |
| M. BRUYELLE Pierre | Géographie |
| M. CARREZ Christian | Informatique |
| M. CORDONNIER Vincent | Informatique |
| M. CORTOIS Jean | Physique Nucléaire et Corpusculaire |
| M. COQUERY Jean-Marie | Psycho-Physiologie |
| M. COULON Jean | Electrotechnique |
| Melle DACCHARI Monique | Géographie |
| M. DEBOURSE Jean-Pierre | Gestion des Entreprises |
| M. DEBRABANT Pierre | Géologie Appliquée |
| M. DHAINAUT André | Biologie Animale |
| M. DELAUNAY Jean-Claude | Sciences Economiques |
| M. DERIEUX Jean-Claude | Microbiologie |
| M. DOUKHAN Jean-Claude | Physique du Solide |
| M. DRIEUX Baudouin | Informatique |
| M. DUEE Gérard | Géologie Appliquée |
| M. DYMENT Arthur | Mécanique |
| M. ESCAIG Bertrand | Physique du Solide |
| Mme EVRARD Micheline | Chimie Appliquée |
| M. FONTAINE Jacques-Marie | Electronique |
| M. FOURNET Bernard | Biochimie |
| M. FROELICH Daniel | Chimie Physique |
| M. GAMBLIN André | Géographie |
| M. GOBLOT Rémi | Algèbre |
| M. GOSSELIN Gabriel | Sociologie |
| M. GRANELLE Jean-Jacques | Sciences Economiques |
| M. GUIGOU Jean-Louis | Sciences Economiques |
| M. GUILLAUME Henri | Sciences Economiques |
| M. HECTOR Joseph | Géométrie |
| M. HERMAN Maurice | Physique Spatiale |
| M. JOURNEL Gérard | Physique Atomique et Moléculaire |
| Melle KOSMANN Yvette | Géométrie |
| M. KREMBEL Jean | Biochimie |
| M. LANGRAND Claude | Probabilités |
| M. LAURENT François | Automatique |
| Melle LEGRAND Denise | Algèbre |
| Melle LEGRAND Solange | Algèbre |
| M. LENTACKER Firmin | Géographie |
| M. LEROY Jean-Marie | Chimie Appliquée |
| M. LEROY Yves | Electronique |
| M. LHENAFF René | Géographie |
| M. LOCQUENEUX Robert | Physique Théorique |
| M. LOUAGE Francis E | Electronique |

| | |
|----------------------------|----------------------------------|
| M. MAHIEU Jean-Marie | Physique Atomique et Moléculaire |
| Mme N'GUYEN VAN CHI Régine | Géographie |
| M. MAIZIERES Christian | Automatique |
| M. MALAUSSENA Jean-Louis | Sciences Economiques |
| M. MESSELYN Jean | Physique Atomique et Moléculaire |
| M. MONTUELLE Bernard | Biologie Appliquée |
| M. NICOLE Jacques | Chimie Appliquée |
| M. PAQUET Jacques | Géologie Générale |
| M. PARSY Fernand | Mécanique |
| M. PECQUE Marcel | Chimie Physique |
| M. PERROT Pierre | Chimie Appliquée |
| MM. PERTUZON Emile | Physiologie Animale |
| MM. PONSOLLE Louis | Chimie Physique |
| M. POVY Lucien | Automatique |
| M. ROGALSKI Marc | Analyse |
| MM. ROY Jean-Claude | Psycho-Physiologie |
| M. SIMON Michel | Sociologie |
| M. SLIWA Henri | Chimie Organique |
| M. SOMME Jean | Géographie |
| Melle SPIK Geneviève | Biochimie |
| M. STANKIEWICZ François | Sciences Economiques |
| M. THERY Pierre | Electronique |
| M. TOULOTTE Jean-Marc | Automatique |
| M. TREANTON Jean-René | Sociologie |
| M. VANDORPE Bernard | Chimie Minérale |
| M. VILLETTE Michel | Mécanique |
| M. WERNIER Georges | Informatique |
| M. WATERLOT Michel | Géologie Générale |
| M. YVON Jean-Pierre | Analyse numérique |
| Mme ZINN JUSTIN Nicole | Algèbre |

Ce travail a été effectué au laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion que dirige Monsieur le Professeur M. LUCQUIN.

Nous tenons très sincèrement à lui exprimer nos vifs remerciements et notre profonde gratitude pour nous avoir accueilli dans son laboratoire, inspiré ce travail et guidé tout au long de sa réalisation.

Nous sommes très reconnaissant à Monsieur le Professeur PÉCQUE et à Monsieur SAWERYSYN, Maître-Assistant, qui ont accepté de participer à notre Jury.

Nous remercions, en les assurant de notre cordiale amitié, Marie-Colette VANDELDE et Nicolas PELINI qui ont successivement collaboré à ce travail,

nos collègues du laboratoire pour les discussions que nous avons eues avec eux

ainsi que Madame CALONNE, Messieurs LHOYEZ et MAILLE pour les services qu'ils nous ont rendus tant dans l'élaboration du travail que dans la réalisation matérielle de cette thèse.

PLAN

INTRODUCTION GENERALE

| | <i>Pages</i> |
|---|--------------|
| <u>CHAPITRE I</u> : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA FORMATION DU FORMAL- DEHYDE DANS L'OXYDATION MENAGEE DU METHANE. | |
| I - ASPECTS THEORIQUES DE LA REACTION | 3 |
| II - EXAMEN DES REALISATIONS EXPERIMENTALES | 6 |
| | |
| <u>CHAPITRE II</u> : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION D'OXYDATION DU METHANE. | |
| I - DESCRIPTION GENERALE DE LA METHODE EXPERIMENTALE | 12 |
| II - OXYDATION DU METHANE PAR L'OXYGENE EN L'ABSENCE OU EN PRESENCE D'AZOTE | 23 |
| III - OXYDATION DU METHANE DANS UN REACTEUR A RECIRCULATION | 38 |
| IV - OXYDATION DU METHANE PAR L'AIR INITIEE PAR L'OXYDE AZOTIQUE | 48 |
| | |
| <u>CHAPITRE III</u> : DISCUSSION DES RESULTATS. | |
| I - ETUDE DES DIFFERENTS ASPECTS DE LA REACTION D'OXYDATION DU METHANE | 61 |
| II - ROLE DE NO DANS L'OXYDATION DU METHANE | 80 |
| | |
| <u>CONCLUSION GENERALE</u> | |
| | |
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u> | |

INTRODUCTION GENERALE

Malgré la conjoncture difficile dans laquelle se trouve le marché des combustibles naturels, le méthane y conserve une place importante.

Ses sources, en effet, sont à la fois diverses et abondantes. Certes, la pétrochimie ayant supplanté depuis quelques années la carbochimie, les gaz de fours à coke qui, il y a dix ans encore, assuraient à 100 % la production de gaz de synthèse et de chauffage sont en partie remplacés par les gaz de craquage des hydrocarbures. Mais surtout le gaz naturel, dont les réserves sont vraisemblablement sous-estimées, est devenu de nos jours la source la plus importante de méthane.

Toutefois les besoins sont de plus en plus considérables, d'une part comme gaz de synthèse pour l'industrie chimique à l'origine de la fabrication des grands intermédiaires, méthanol et formaldéhyde, dont l'utilisation s'accroît sans cesse, d'autre part comme combustible pour le chauffage industriel ou domestique dont la consommation progresse à un rythme très rapide.

En définitive, compte tenu de l'abondance relative du méthane et du grand nombre d'étapes dans le procédé de fabrication du méthanol et du formaldéhyde, la valorisation du méthane par oxydation ménagée demeure un objectif intéressant. Bien évidemment de nombreuses études expérimentales ont été effectuées dans ce but depuis près d'un demi-siècle dans un grand nombre de pays. Elles n'ont abouti, à notre connaissance, à aucune réalisation industrielle. Sur le plan théorique, la recherche du mécanisme de la réaction d'oxydation ménagée du méthane a conduit à de nombreuses interprétations qui montrent le caractère complexe de cette réaction bien qu'on pouvait s'attendre à un mécanisme simple en raison de la petitesse de la molécule.

4

Aussi, en dépit de l'abondance des travaux qui ont été publiés, sommes-nous persuadé de l'intérêt d'une nouvelle étude de l'oxydation du méthane en fonction d'un certain nombre de paramètres. L'objectif de ce travail est à la fois d'aboutir à une compréhension approfondie du phénomène chimique et de préciser les conditions propres à obtenir le meilleur rendement en formaldéhyde.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA FORMATION DU FORMALDEHYDE DANS L'OXYDATION MENAGEE DU METHANE.

Dans ce premier chapitre, nous nous intéressons d'une part, à la lumière des résultats bibliographiques de ces quarante dernières années, à la formation du formaldéhyde et au rôle qu'il joue dans l'oxydation ménagée du méthane; l'influence de certains facteurs chimiques ou physiques sur l'accumulation où la disparition du formaldéhyde est également étudiée. Nous examinons d'autre part un certain nombre d'essais expérimentaux dont le but est d'atteindre un rendement optimal en formaldéhyde.

I - ASPECTS THEORIQUES DE LA REACTION.

Il existe actuellement plusieurs ouvrages dont ceux de SHTERN (2), MINKOFF et TIPPER (3), JOST (4) qui donnent une synthèse des travaux effectués sur la réaction d'oxydation du méthane et qui ont particulièrement orienté notre recherche bibliographique.

Le développement des travaux sur l'oxydation du méthane fut très important à partir de 1930, époque à laquelle la théorie des réactions en chaînes élaborée par SEMENOV (5) a permis de présenter la réaction d'oxydation du méthane comme une réaction en chaînes à ramification dégénérée.

A la même époque, les études de BONE et ses collaborateurs (6), de NORRISH et ses collaborateurs (7) attribuent au formaldéhyde un rôle de substance intermédiaire active et permettent d'appliquer la théorie de SEMENOV au cas de l'oxydation du méthane.

C'est vers les années 1950-1960 que les recherches ont été les plus nombreuses et les plus déterminantes. VANPEE (8), (9) découvre l'existence des

flammas froides, lesquelles peuvent être produites par des additions de formaldéhyde dans un mélange de méthane et d'oxygène. Il montre ainsi que le formaldéhyde (ou l'acide performique) est le composé intermédiaire critique. SEMENOV (12), ENIKOLOPYAN et ses collaborateurs (10), (11), après avoir effectué une étude cinétique et analytique détaillée de l'oxydation du méthane, proposent un nouveau mécanisme dans lequel apparaissent des réactions de disparition du formaldéhyde à la fois accessoirement par le processus de ramification dégénérée et essentiellement par attaque radicalaire. Ils montrent ainsi que le rendement en formaldéhyde atteint une valeur limite et qu'il ne dépend que des constantes de vitesse des étapes élémentaires de propagation des chaînes et de la concentration des produits initiaux. MARI (13, 41 à 44) met en évidence une évolution de l'état de la paroi du réacteur au cours de la réaction, qui introduit un nouvel effet auto-accélérateur.

Au laboratoire, les travaux sur l'oxydation du méthane sont nombreux. Ils ont débuté, il y a une dizaine d'années, en utilisant deux méthodes complémentaires : en statique, l'étude physicochimique et analytique de la réaction a permis de mettre en évidence les différents aspects de la réaction lente (14) et de proposer un schéma réactionnel original (15, 50) ; en dynamique, le travail - qui fait l'objet d'une partie de cette thèse - a porté essentiellement sur la recherche des conditions paramétriques (température, concentration initiale) les plus favorables à une accumulation de formaldéhyde (51, 52, 53). En outre, depuis quelques années, le champ des méthodes d'investigations de la réaction s'est élargi, d'une part par l'utilisation de méthodes de simulation sur ordinateur et calculatrice hybride de modèles théoriques et confrontations des courbes obtenues avec les résultats expérimentaux (54), d'autre part par l'emploi de méthode spectroscopique par R.P.E. conjointement aux méthodes analytiques ordinaires permettant de déterminer la nature et la concentration de certaines espèces radicalaires (55, 56) et d'apporter une justification expérimentale des principes généraux de la cinétique des réactions complexes (57).

Dans le but d'accroître l'accumulation du formaldéhyde, d'autres études ont porté sur les moyens d'influer sur les processus d'initiation et de rupture des chaînes :

L'adjonction de traces d'initiateurs gazeux a été l'objet d'un grand nombre de travaux. Les substances généralement intéressées sont le fluor (39), le chlore (35, 40), le chlorure d'hydrogène (27), le bromure d'hydrogène (15, 27), l'ozone (47), le nitrométhane (32, 49), le chlorure de nitrosyl (46) et principalement

les oxydes d'azote (17, 18, 20, 21, 22, 27, 30, 31, 33, 45, 48). Il en résulte, d'une manière générale, une diminution importante de la période d'induction et une sensible augmentation du rendement en formaldéhyde (2 à 3 fois plus). Mais le rendement atteint une valeur limite à partir d'une certaine concentration en initiateur (21, 27, 34).

Le rôle des parois dans la recombinaison radicalaire et d'après le principe de microréversibilité dans l'initiation hétérogène a été également étudié. WALSH et ses collaborateurs (36, 37) montrent que la vitesse globale d'oxydation du méthane varie suivant la modification de l'état de la paroi et qu'elle décroît dans l'ordre suivant : réacteur neuf > traité à HF > traité à l'acide silicique ou borique > réacteur vieilli > traité thermiquement > recouvert de PbO > recouvert d'oxydes métalliques. Ils expliquent cette influence par la facilité plus ou moins forte des radicaux HO_2° à se détruire à la paroi. Cette hypothèse se trouve confirmée par les résultats récents de NALBANDYAN et ses collaborateurs (38) qui montrent deux comportements différents dans la cinétique d'oxydation du formaldéhyde, l'un auto-accélééré si le réacteur est propre ou traité à l'acide borique, l'autre évoluant avec une vitesse initiale maximale si le réacteur est traité au tétraborate de potassium. En suivant la concentration des espèces moléculaires et radicalaires par R.P.E., les auteurs concluent à une destruction massive des radicaux HO_2° à la paroi dans le second type de réacteur et au contraire à une attaque préférentielle du formaldéhyde par ces radicaux dans le premier type. Ceci explique l'influence positive sur le rendement en formaldéhyde de certains traitements de paroi.

L'augmentation du rapport S/V diminue sensiblement la vitesse de la réaction ; cette propriété ne vaut que pour une initiation en phase homogène et une rupture hétérogène.

L'addition d'un gaz inerte accroît un peu la vitesse par suite de la diminution de la vitesse de diffusion des radicaux à la paroi. Elle peut aussi ralentir la vitesse par suite de l'augmentation de la recombinaison des radicaux par collisions triples ou grâce à un meilleur transfert de chaleur.

En raison même de la nature de la réaction et du rôle d'intermédiaire primordial que tient le formaldéhyde, on ne peut s'attendre qu'à de faibles rendements, si la réaction a lieu en phase purement homogène. Mais on peut espérer

des résultats plus satisfaisants si l'on dispose d'artifices susceptibles d'agir sur l'initiation des chaînes, ou leur rupture, et sur une évacuation rapide de la chaleur.

II - EXAMEN DES REALISATIONS EXPERIMENTALES EN VUE DE L'OBTENTION DE FORMALDEHYDE.

La difficulté principale de la réalisation d'un procédé d'oxydation sélective du méthane en formaldéhyde est de trouver des conditions réactionnelles appropriées dans lesquelles la plus grande partie du méthane qui a réagi soit transformée en formaldéhyde sans que celui-ci soit oxydé ultérieurement. Cela exige des conditions qui facilitent le démarrage de la réaction et freinent son développement.

Les différents procédés utilisés et les nombreux résultats obtenus que nous examinons sont classés en différentes catégories.

1. Réacteurs vides, avec ou sans traitement des parois, avec ou sans initiateurs.

On sait que le rendement en formaldéhyde ne dépasse pas 1 % par rapport au méthane introduit quand la réaction a lieu dans un réacteur statique préalablement vidé. L'addition de traces d'initiateur dans de tels systèmes n'augmente que relativement peu les rendements.

La majeure partie des expériences ont donc été réalisées en régime continu dans des réacteurs en silice dont les parois ont subi un traitement préalable ou un revêtement, en présence d'un initiateur gazeux tels F_2 , Cl_2 , Br_2 , HF , HCl , HBr , O_3 ou surtout les oxydes d'azote (NO , NO_2 , vapeur de HNO_3).

En 1932, BIBB (16) obtenait 41 g CH_2O par m^3 de gaz naturel (constitué de 80 % CH_4 + 16,5 % C_2H_6) saturé de HNO_3 . Plus récemment, SCHNEIDER, IVANOV et NALBANDYAN (17) obtiennent un rendement de 3 % pour un temps de séjour de 0,1 sec d'un mélange de méthane et d'air ($CH_4/air = 1/2$) en présence de HNO_3 , dans un réacteur traité au tétraborate de potassium.

Les Japonais OTSUKA et WATANABE (18), utilisant des mélanges conte-

nant 10 % O_2 - 80 à 90 % CH_4 - 1 à 3 % NO atteignent un rendement de 2 %, entre 600 et 700°C, pour un temps de contact de 0,2 à 0,6 sec.

Dans un brevet français (19) dont l'originalité consiste à injecter tangentiellement à un courant gazeux principal (constitué de méthane et d'oxygène saturé d'acide nitrique) du gaz frais de même composition par plusieurs orifices, on obtient 78,4 g $CH_2O/m^3 CH_4$ pour les meilleures conditions (550 - 650°C, 0,05 - 0,5 % d'initiateur).

Par contre, MAGEE (20) n'annonce qu'un rendement de 1,6 % en utilisant un réacteur en inox recouvert de PbO et un mélange $CH_4/O_2 = 4/1$ saturé de HNO_3 , à 650°C.

2. Réacteurs avec remplissages en lit fixe, avec ou sans traitement, avec initiateurs.

En se basant sur l'action inhibitrice du traitement de parois et du remplissage sur la vitesse d'oxydation du formaldéhyde, on a pu accroître sensiblement les rendements.

Ainsi en utilisant un réacteur rempli d'anneaux en porcelaine préalablement traités au tétraborate de potassium, les chercheurs soviétiques (21) obtiennent un rendement de 3,3 % avec un mélange méthane/air = 1/2 et 0,1 % de NO, vers 650°C. La teneur en CO est 4 à 5 fois inférieure à celle obtenue dans un réacteur vide. Avec la quantité optimale de NO (0,1 %), le rapport CH_2O formé) NO introduit atteint 10 à 12; il décroît ensuite très vite lorsqu'on ajoute davantage de NO.

L'utilisation de substances solides inertes disposées en lit fixe semble aboutir à des moins bons résultats. GUDKOV (22) envoie successivement un mélange CH_4 - air - 0,2 % d'oxydes d'azote sur des lits de quartz, de porcelaine, d'alumine, de silicagel; la porcelaine donne les meilleurs résultats: 0,85 - 0,9 % CH_2O par rapport à CH_4 introduit, 25 % par rapport à CH_4 consommé.

Dans un brevet (23), le réacteur comprend une partie inférieure remplie d'anneaux Raschig qui assure un bon transfert de chaleur et une seconde partie constituée par un lit fixe poreux de pierre ponce italienne au dessus duquel est disposée une maille métallique en alliage; les parois du réacteur sont recouvertes d'une couche de céramique. Un mélange CH_4 /air = 1/5 et 0,1 % NO, à 675°C, donne dans ces conditions 84 g $CH_2O/m^3 CH_4$.

3. Réacteurs avec remplissages en lit fluidisé et avec initiateurs.

Les meilleurs résultats sont généralement obtenus dans des réacteurs où les matériaux sont à l'état de lit fluidisé. La plupart des travaux concernés font l'objet de brevets :

Dans un premier (24), le fluide gazeux ($\text{CH}_4/\text{air} = 1/5$, $\text{NO} : 0,1 \%$) passe d'abord dans un lit fluidisé de pierre ponce, puis dans une zone de trempe constituée par un lit de carbure de silicium. Le rendement moyen est de $6,4 \%$ ($86 \text{ g CH}_2\text{O}/\text{m}^3 \text{ CH}_4$). A des temps de contact plus élevés, on obtient $354 \text{ g}/\text{m}^3$. Le rendement extrême est de $547 \text{ g}/\text{m}^3$ (41% par rapport au méthane introduit).

Dans un second (25), le réacteur en porcelaine est constitué d'une zone de réaction remplie de pierre ponce italienne très divisée à l'état fluidisé, d'une zone de trempe, refroidie extérieurement par une spirale où circule de l'eau, contenant à l'état fluidisé des particules de carbure de silicium, d'oxyde d'aluminium ou de sable et d'une grille en alliage entre les deux zones. La quantité de formaldéhyde produite par ce réacteur avec un mélange $\text{CH}_4/\text{air} = 1/5$, $\text{NO} : 0,1 \%$, temps de contact : $0,35 \text{ sec}$, à 670°C , est extrêmement importante : $837 \text{ g}/\text{m}^3 \text{ CH}_4$. Dans les mêmes conditions, mais en utilisant de la pierre ponce allemande, le rendement tombe à $28 \text{ g}/\text{m}^3$.

Dans un troisième brevet (26), les conditions sont peu différentes. Le meilleur rendement est atteint quand on envoie un mélange CH_4 -air (1 - 5), additionné de $0,3 \%$ de NO , au travers d'un lit fluidisé de pierre ponce italienne, d'une grille en cuivre et d'une autre couche fluidisé. Les quantités de formaldéhyde obtenues sont : $16,7 \text{ g}/\text{m}^3 \text{ CH}_4$ à $470-5^\circ\text{C}$; $149,2 \text{ g}/\text{m}^3$ à $575-80^\circ\text{C}$; $188 \text{ g}/\text{m}^3$ à $670-85^\circ\text{C}$. Si on remplace le filet de cuivre par un tamis en céramique, les rendements sont inférieurs.

Récemment enfin, Mc CONKEY et WILKINSON (27) malgré l'utilisation d'un réacteur à lit fluidisé et d'initiateurs gazeux, ne peuvent pas obtenir des quantités appréciables de formaldéhyde car un bon rendement n'est possible qu'à des faibles conversions de méthane.

4. Réacteurs en série ou à recirculation.

En disposant 4 réacteurs en série et des absorbeurs après chaque

réacteur, BIBB (16) obtient à partir d' 1 m^3 de gaz naturel (80 % CH_4 + 16,5 % C_2H_6) 123,3 g de formaldéhyde (rendement : 9,2 %). Il semble cependant que cette valeur relativement élevée soit due à la présence d'hydrocarbures supérieurs.

RUDKOWSKI et ses collaborateurs (28) transforment 4,8 % du méthane utilisé en formaldéhyde en envoyant des mélanges méthane - air contenant 0,20 - 0,25 % d'oxydes d'azote à travers 3 réacteurs successifs.

ANISONYAN et Al (21) parviennent à un rendement de 7,8 % grâce à l'installation de 3 réacteurs en série remplis d'anneaux en porcelaine traités.

Les mêmes auteurs utilisent cette fois un appareil à recyclage dans lequel le formaldéhyde est absorbé à chaque cycle, une partie des gaz de réaction évacuée et du mélange frais introduit ; après 10 cycles, le rendement est de 16 % ($215 \text{ g/m}^3 \text{ CH}_4$).

5. Installations semi-industrielles.

La grande difficulté de l'application à l'échelle industrielle de l'oxydation du méthane survient avec le problème de l'évacuation de la chaleur.

Les chercheurs soviétiques (21) ont d'abord expérimenté un réacteur constitué de différents tubes en acier d'un diamètre de 38/32 mm et de 5 m de longueur remplis d'anneaux Raschig en porcelaine. Cette réalisation ne s'est pas révélée très satisfaisante, car il n'était pas possible de maintenir la température constante dans les différents tubes.

Les mêmes auteurs ont donc conçu un autre réacteur, cylindrique, en acier, comprenant une zone de réaction proprement dite remplie d'anneaux Raschig et un espace libre parcouru par un serpentín en acier refroidi par de l'eau à 60 - 70°C. Dans un tel réacteur alimenté par un débit gazeux de $150 \text{ m}^3/\text{heure}$ (gaz naturel/air = 1/2 + 0,16 % d'oxydes d'azote) et opérant à un temps de séjour de 0,15 sec et à une température comprise entre 650 et 700°C, le rendement moyen en formaldéhyde est de 2,4 % pour une seule passe des gaz et de 10,6% après six passes.

Une estimation du coût de ce procédé a montré que le prix de revient de la fabrication du formol selon cette méthode serait à peu près la moitié de celui qui existe pour le procédé classique. Pour cette raison sans doute, les Sovi-

tiques (29) ont construit une installation d'oxydation du méthane en formaldéhyde qui serait capable de fournir 3.000 tonnes/an de solution de formol à 37 % en poids. Nous ne savons pas si des installations de ce genre sont en service de nos jours ou si le procédé est abandonné.

6. Conclusion.

Malgré la multitude et la diversité des travaux effectués sur l'oxydation du méthane et l'originalité de certaines réalisations, il est frappant de constater que le choix des paramètres physico-chimiques fondamentaux est sensiblement commun :

le mélange initial est composé de méthane et d'air (de préférence CH_4/air : 1/5)

la pression à laquelle on opère est la pression atmosphérique

la température idéale de réaction est comprise entre 600 et 700°C

les initiateurs gazeux les plus fréquemment utilisés sont les oxydes d'azote dans la proportion de 0,1 à 0,2 %

les temps de séjour des gaz sont généralement faibles, de l'ordre de 0,1 à 0,5 sec.

Cependant toutes ces conditions réunies grâce aux études cinétiques qui ont été préalablement menées, ne sont pas suffisantes pour obtenir des rendements satisfaisants. Les auteurs ont du, à force d'essais et d'ingéniosité, inventer différents artifices de manière à produire une meilleure homogénéisation du mélange, un meilleur transfert de la chaleur produite par la réaction vers les parois, une trempe efficace des produits réactionnels afin d'empêcher la disparition du formaldéhyde in situ. Les procédés choisis consistent essentiellement : par des traitements de la paroi intérieure du réacteur ou des recouvrements par des substances dont il faut préalablement prouver l'efficacité -par l'utilisation d'un remplissage partiel ou total du réacteur à l'aide de matériaux divers inertes sous forme d'anneaux empilés, d'une couche poreuse disposée en lit fixe, d'un lit fluidisé de particules très fines, -par l'adjonction d'un système de réfrigération au sein même du réacteur...etc..

Il faut reconnaître que l'usage de ces artifices permet généralement d'obtenir des quantités importantes de formaldéhyde ; toutefois on doit consi-

dérer avec circonspection certains résultats annonçant des rendements jusque
60 % et d'autres manquant peut-être de reproductibilité.

CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION D'OXYDATION DU METHANE.

I - DESCRIPTION GENERALE DE LA METHODE EXPERIMENTALE.

1. Choix du type de réacteur.

L'étude cinétique de l'oxydation d'un hydrocarbure en phase gazeuse peut s'effectuer selon deux méthodes :

la méthode statique, d'un usage commode pour l'étude de la morphologie de la réaction, c'est-à-dire pour l'établissement des diagrammes isochore ou isobare

la méthode dynamique, qui convient, mieux à l'analyse des produits en fonction des différents paramètres.

Le réacteur dynamique intégral (par opposition au réacteur différentiel), étant celui qui s'apparente le plus au réacteur industriel, se prête le mieux à l'étude de la valorisation du méthane, car il peut fonctionner à taux de transformation variable.

Deux types de réacteur permettent d'opérer dans ces conditions :

le réacteur tubulaire isotherme, où après établissement d'un régime stationnaire, la composition des gaz est constante dans le temps, mais varie en chaque point de l'axe du réacteur

le réacteur dynamique à agitation parfaite, à l'intérieur duquel on maintient, par un procédé quelconque, des concentrations et des températures uniformes en tout point du volume réactionnel.

Nous avons choisi et utilisé, dans nos expériences, des réacteurs du type tubulaire pour deux raisons essentielles :

d'une part leur construction et leur mise en oeuvre sont simples ;

d'autre part la vitesse de transfert de chaleur est plus grande dans un réacteur tubulaire de petit diamètre que dans un réacteur à agitation.

Cependant à cause du caractère exothermique de la réaction étudiée, le contrôle de la température est difficile ; l'emploi d'un régulateur ne résoud pas le problème de manière satisfaisante car la coupure du chauffage du four provoque une baisse de température à l'entrée du réacteur.

Pour la même raison, l'atteinte d'un régime stationnaire est plus ou moins long ; en écrivant le bilan thermique :

$$W \cdot \Delta H \cdot dV_R = U \cdot A \cdot (T_f - T_s) \cdot dz + \Sigma m \cdot C_p \cdot dT$$

| | | |
|--|---|--|
| chaleur fournie par la réaction par unité de temps et par unité de volume | chaleur transférée aux parois par conduction par unité de longueur du réacteur | chaleur servant à échauffer les produits de réaction |
|--|---|--|

où W : vitesse de réaction

ΔH : chaleur de réaction (par mole)

V_R : volume du réacteur

U : coefficient de transfert de chaleur

A : surface des parois

T_f : t° du fluide au centre

T_s : t° à la surface

on constate que les variations de température entre l'entrée et la sortie des gaz sont liées à la plus ou moins grande facilité d'évacuation de la chaleur par transfert aux parois. Elles seront d'autant plus faibles que le rapport de la surface de transfert à la masse de mélange réactionnel sera plus grand et par conséquent que le diamètre du réacteur sera plus petit.

Le fonctionnement en régime stationnaire sera donc difficile à obtenir lorsqu'on utilise des réacteurs de volume important, pourtant nécessaires à l'obtention de temps de séjour suffisamment grands.

2. Comparaison entre réacteur statique et dynamique.

D'une manière formelle, la vitesse d'une réaction est définie par l'expression :

$$W = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

où V est le volume du mélange réactionnel

n le nombre de moles d'un réactant ou d'un produit

t le temps

or $\frac{n}{V} = C$

où C est la concentration du réactant ou du produit

d'où $W = \frac{1}{V} \frac{d(CV)}{dt}$

Dans le cas du réacteur statique (à volume constant) : on a : $W = \frac{dC}{dt}$ (mole.volume⁻¹.temps⁻¹).

Or la concentration C du réactant ou du produit peut s'exprimer en fonction de la concentration initiale C_0 réactant et du taux de conversion ou de formation x du composé = $C = x C_0$

soit :

$$W = C_0 \frac{dx}{dt}$$

Dans le cas du réacteur dynamique tubulaire, la variable n'est plus le temps, mais le volume du réaction

$$W = \frac{dN}{dV}$$

où N est le débit molaire du réactant (mole.temps⁻¹).

Or dN est le produit du débit molaire global F et de la fraction molaire dx du composé : $dN = F \cdot dx$. F peut s'exprimer en fonction du débit volumétrique des gaz D mesuré dans les conditions normales et de la concentration initiale C_0 .

d'où $W = \frac{F \cdot dx}{dV} = C_0 \cdot D \cdot \frac{dx}{dV}$

soit :

$$W = C_0 \frac{dx}{d \frac{V}{D}}$$

Les deux équations sont identiques si le terme $\frac{V}{D}$ correspond au temps de réaction t en statique ; c'est un temps de contact apparent : $\delta = \frac{V}{D}$.

Ce terme est le temps de contact réel lorsque :

la température et la pression sont constantes dans le réacteur ;
le débit est mesuré à la température et à la pression du réacteur ;
il n'y a pas de variation du nombre de moles au cours de la réaction.

Dans toutes nos expériences, nous évaluons le temps de contact apparent δ . On vérifie aisément qu'il est tout à fait comparable au temps t de la réaction effectuée en système statique.

Afin que les résultats obtenus selon les deux méthodes soient présentés de la même manière, le fonctionnement du réacteur dynamique est le suivant : on opère successivement à différents débits $D_1, D_2, D_3 \dots$. Il s'établit différents profils de concentration à l'intérieur du réacteur. On dose les produits de réaction à l'extrémité du réacteur. On en tire les différents taux de conversion ou de formation des composés $x_1, x_2, x_3 \dots$. Les résultats sont mis sous la forme de courbes : $x = f(\delta)$.

3. Description des méthodes d'analyse.

La mise en évidence et le dosage des produits de réaction est le problème fondamental quand on opère en régime dynamique.

C'est pourquoi nous nous sommes efforcé, au cours de notre travail, de mettre en oeuvre des méthodes d'analyse sensibles et adaptées à la fois au système expérimental et à une grande fréquence des dosages.

Cependant la mise en évidence de tous les produits de combustion, bien qu'elle soit d'un grand intérêt, est un travail ardu que nous n'avons pas essayé de réaliser. Nous nous sommes contenté de doser un certain nombre de composés qui nous semblent importants.

a) dosage du formaldéhyde

Le formaldéhyde est un gaz ($T_{eb} = -21^\circ\text{C}$) très soluble dans l'eau. On le trouve d'ailleurs dans le commerce sous forme de solution aqueuse contenant 30 à 40 % en poids de formaldéhyde, 10 % environ d'alcool méthylique et du méthylal $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$. Par évaporation de cette solution, on obtient CH_2O gazeux et comme résidu un solide blanc, le paraformaldéhyde $(\text{CH}_2\text{O})_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ soluble dans l'eau.

Cependant la récupération du formaldéhyde, que ce soit par dissolution dans l'eau ou trempé par le froid, est un problème délicat car le formaldéhyde gazeux se polymérise rapidement jusqu'à une température voisine de 110°C en donnant une masse blanche, le polyoxyméthylène $(CH_2O)_n$ ($T_f = 171-2^\circ C$). Ce composé, insoluble dans l'eau et les solvants organiques, se dépolymérise par action de la chaleur.

Les méthodes chimiques de dosage du formaldéhyde sont fort nombreuses :

dosage par précipitation par le bisulfite

- par la 2-4 dinitrophénylhydrazine
- par la dimédone

(3-cyclohexane-dione, 5,5-diméthyl)

Nous avons utilisé cette méthode pour étalonner des solutions aqueuses de formaldéhyde.

dosage par l'hydroxylamine

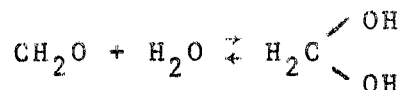
dosage colorimétrique par le réactif de SCHIFF (solution de fuchsine décolorée par SO_2)

dosage colorimétrique par l'acide chromotrope (acide 1,8 - dihydroxynaphthalène - 3,6 - disulfonique)

dosage par l'iode en milieu alcalin.

Les méthodes chimiques étant généralement longues et peu sensibles au dosage des traces, nous avons utilisé la polarographie pour une bonne partie de nos expériences.

On sait (58) que le formaldéhyde en solution aqueuse est réduit à l'électrode à goutte de mercure selon la réaction : $CH_2O + 2 H_2O + 2 e \rightleftharpoons CH_3OH + 2 OH^-$. Or, en solution aqueuse, une quantité de formaldéhyde passe sous forme hydratée selon l'équilibre (59) :



Seule la forme non hydratée est réductible ; par conséquent la réduction polarographique de CH_2O n'a lieu complètement que si elle est précédée de la dissociation de $CH_2(OH)_2$. La vitesse de cette réaction est fortement influencée par les variations de pH et par la température. Elle détermine la hauteur de la vague polarographique car cette transformation est suffisamment lente pour être l'étape déterminante. Le courant limite est dans ce cas un "courant cinétique". Il est maximum pour des pH 13-14.

Malgré cet aspect restrictif de la méthode, l'analyse polarographique du formaldéhyde, contenu dans les produits de combustion, est effectuée dans les conditions suivantes :

le polarographe est un RADIOMETER, type P 04, connecté à une électrode à goutte de mercure (temps de goutte \approx 3 sec) et à une électrode au calomel à KCl saturé, reliées entr'elles par un pont d'agar-agar,

l'électrolyte support est une solution aqueuse de LiOH 0,5 M à pH voisin de 12,

on obtient ainsi une vague très nette, bien qu'elle présente souvent un maximum, dont le potentiel de demi-vague $E_{1/2} = - 1,7$ volt. (fig. 1 - courbe 3).

L'utilisation de la polarographie nécessite d'une part l'accumulation des produits de réaction pendant un certain temps et leur dissolution dans l'eau, d'autre part la préparation des solutions à polarographier. Afin de supprimer ces opérations relativement longues et fastidieuses, nous avons remplacé la polarographie par la chromatographie en phase gazeuse.

Certes, depuis quelques années, l'analyse chromatographique de solutions aqueuses de formaldéhyde donne de bons résultats, que ce soit sur une colonne de Porapak N (60), de Porapak T (61) ou de polyéthylène glycol 20 M sur chromosorb P (62).

Cependant le remplacement de l'injection du formaldéhyde en solution aqueuse par l'utilisation d'une vanne à gaz chauffée et la recherche des conditions optimales de l'analyse ont permis d'avoir une nouvelle méthode de dosage du formaldéhyde tout à fait satisfaisante.* Les conditions de l'analyse sont les suivantes :

colonne de Porapak N, de 1 mètre de long

T° injecteur : 170°C

T° colonne : 145°C

T° détecteur : 170°C

gaz vecteur : He 90-95 ml/min

détecteur à catharomètre

* Nous remercions Messieurs J. MONTASTIER qui nous a procuré la colonne chromatographique et N. PELINI qui a effectué les essais de mise au point du dosage.

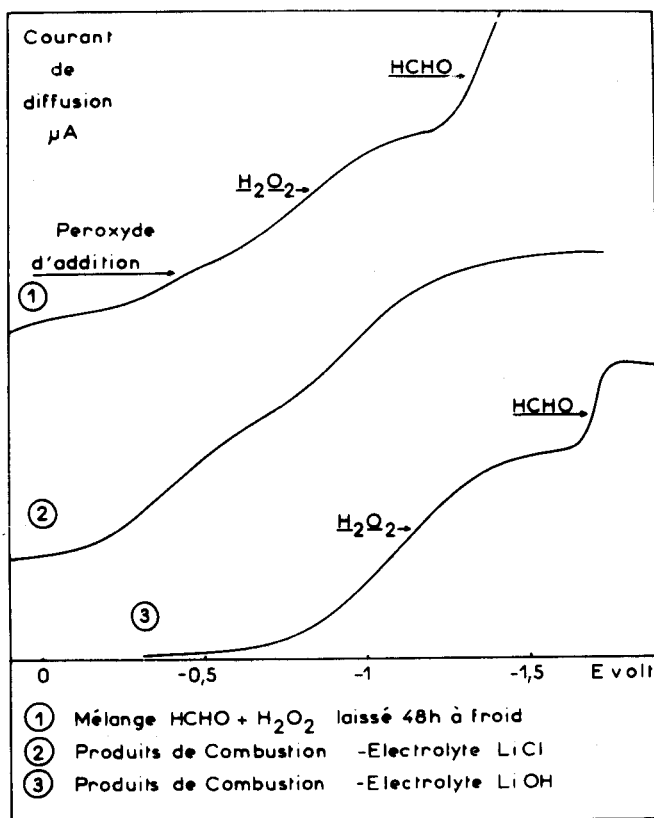


Fig. 1

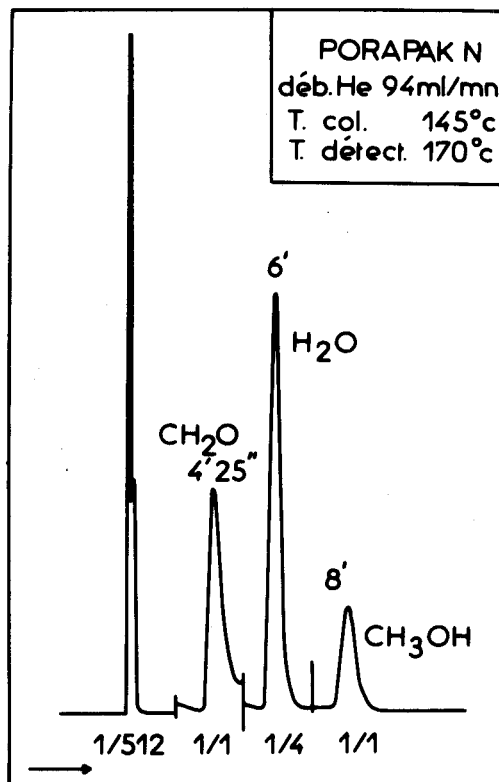


Fig. 2



Un chromatogramme type est représenté sur la figure 2 ; outre les gaz permanents, trois produits sont détectés dans l'ordre suivant : formaldéhyde, eau et méthanol. La séparation est nette, bien que le pic de CH_2O présente une queue que nous n'avons pu supprimer.

b) dosage du peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène, comme le formaldéhyde, est présent dans les produits de combustion recueillis dans l'eau distillée.

Bien que les méthodes chimiques de dosage de H_2O_2 soient d'un usage courant parmi lesquelles on peut citer :

le dosage colorimétrique par le thiocyanate ferreux,

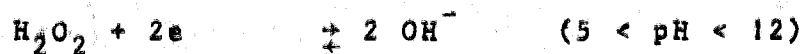
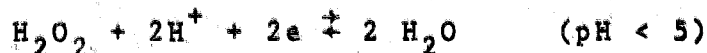
le dosage par iodométrie, grâce à une libération d'iode par action d'une solution acide d'iodure de potassium,

le dosage colorimétrique par action de Ti Cl_4 en milieu acide

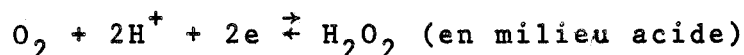
il faut bien reconnaître que seule la troisième méthode est spécifique de H_2O_2 . Les autres méthodes fournissent une estimation globale des peroxydes présents dans la solution, malgré les modifications apportées à la seconde méthode par CULLIS et NEWITT (63). Les peroxydes organiques présents dans les produits de combustion ménagée du méthane sont certes peu nombreux ; toutefois beaucoup d'auteurs sont persuadés de l'existence d'un composé d'addition du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène, l'hydroperoxyde d'hydrométhyl $\text{CH}_2\text{OH-O-OH}$ ou le peroxyde correspondant $\text{CH}_2\text{OH-O-O-CH}_2\text{OH}$, dont la stabilité est reconnue bien supérieure à celle de l'hydroperoxyde de méthyl. Ceci est donc de nature à déconseiller l'utilisation des dosages chimiques.

L'emploi de l'analyse polarographique simultanée du peroxyde d'hydrogène et du formaldéhyde était donc tout indiqué. Les premières analyses des peroxydes par polarographie datent d'avant la dernière guerre (64, 65) et ont été beaucoup améliorées et utilisées durant ces trente dernières années (66 à 74)

on sait en effet que le peroxyde d'hydrogène, comme la plupart des peroxydes organiques, est réduit à l'électrode à goutte de mercure avec rupture de la liaison O-O (58) :



Avec des solutions aqueuses de KCl, LiCl ou Li_2SO_4 pour électrolytes supports, on obtient une vague très arrondie démarrant vers -0,6 volt et de potentiel de demi-vague $E_{1/2} = -0,9$ volt. Toutefois il faut avoir soin de dégazer auparavant la solution de manière à supprimer la vague due à l'oxygène de l'air :



Notre méthode, qui s'inspire des nombreuses données bibliographiques, se présente de la manière suivante :

les produits de combustion condensés sont dissous dans de l'eau distillée
l'électrolyte support est une solution aqueuse 0,5 M de LiCl

on débarasse soigneusement l'échantillon de l'oxygène dissous par barbotage d'azote pendant 15 minutes.

L'examen d'un polarogramme montre l'existence de deux vagues qui s'interpénètrent (fig. 1 - courbe 2) :

la première prend naissance vers -0,2 volt et a un potentiel de demi-vague d'environ -0,35 volt. Elle correspond, semble-t-il, à un hydroperoxyde, vraisemblablement l'hydroperoxyde d'hydroxyméthyl

la seconde, masquée en partie par la première, a un potentiel de demi-vague de -0,95 volt : c'est la vague due à H_2O_2 .

Ce composé d'addition entre le formaldéhyde et le peroxyde d'hydrogène se forme probablement en phase gazeuse, peut-être au sein du milieu réactionnel dans l'ajutage d'évacuation des produits. En laissant en contact durant 48 heures des solutions commerciales de formol et de peroxyde d'hydrogène, la polarographie d'un échantillon dilué de ce mélange montre, outre les vagues de H_2O_2 et CH_2O , une vague qui semble présenter les mêmes caractéristiques que celle d'un hydroperoxyde (fig. 1 - courbe 1).

Ajoutons qu'en effectuant un polarogramme des produits de combustion en présence d'une solution de LiOH, on observe une première vague due à H_2O_2 ($E_{1/2} = -1,1$ volt) et une seconde due à CH_2O ($E_{1/2} = -1,7$ volt) (fig. 1 - courbe 3).

c) dosage du méthanol

Le dosage du méthanol est effectué au laboratoire par chromatographie

en phase gazeuse. Le choix des colonnes est varié :

colonne garnie d'Hallcoaid 15 % sur chromosorb 60/80 et détecteur à ionisation de flamme (75)

colonne de carbowax 1540 sur chromosorb W 45/60 (76) et détecteur à catharomètre ou sur chromosorb W 60/80 (54)

colonne de Porapak Q 60/80 et détecteur à ionisation de flamme (15, 50).

En ce qui nous concerne, le méthanol est convenablement séparé du formaldéhyde et de l'eau sur une colonne de Porapak N (fig. 2). Les conditions de l'analyse ont déjà été décrites.

d) dosage des gaz permanents

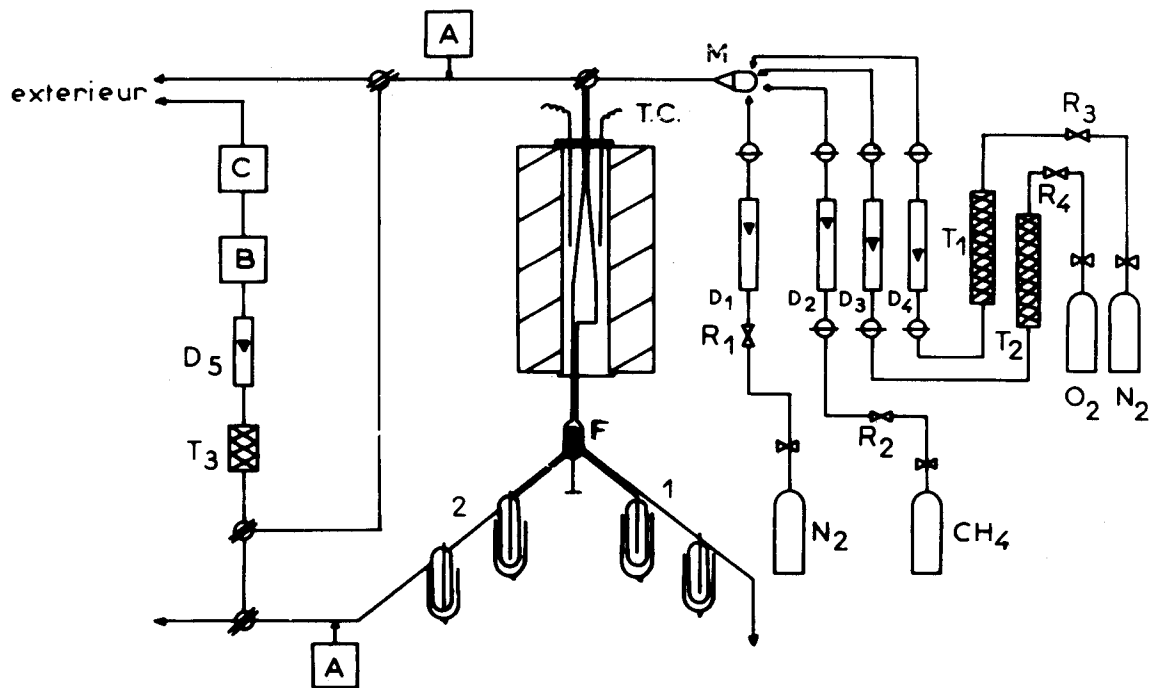
L'oxygène est dosé à l'aide d'un analyseur BECKMAN modèle 777 dont le détecteur polarographique est constitué par une cathode en or et une anode en argent, protégées du gaz à analyser par une membrane en téflon, et reliées l'une à l'autre par un gel de cellulose imprégné de KCl servant d'électrolyte. L'oxygène est réduit à la cathode : $O_2 + 2 H_2O + 4e \rightleftharpoons 4 OH^-$. L'argent est oxydé à l'anode : $4 Ag + 4 Cl^- \rightleftharpoons 4 AgCl + 4e$. La teneur en oxygène dans les gaz est lue directement en pression partielle ou en pourcentage (précision de ± 1 % sur chaque échelle).

Le méthane et l'oxyde de carbone sont dosés à l'aide de deux analyseurs de gaz à absorption de rayonnement infra-rouge (licence ONERA) : échelle 0 à 100% ou 0 à 20 % pour CH_4 , échelle 0 à 10 % pour CO. Grâce à des courbes d'étalonnage, on connaît directement le pourcentage de CH_4 et CO dans le mélange gazeux.

4. Description de l'appareillage et du protocole expérimental.

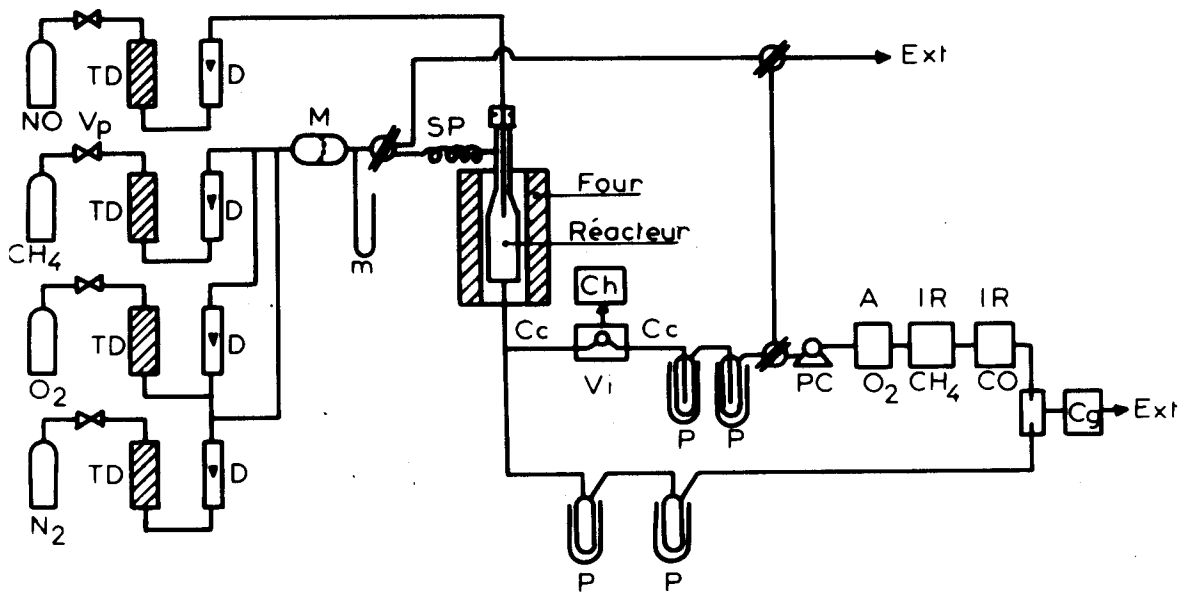
L'appareil que nous avons construit et utilisé est tout à fait classique. Il est constitué de trois parties essentielles (fig. 3) :

. un circuit d'introduction des gaz frais comprenant des bouteilles de gaz comprimés provenant de la société "l'Air Liquide" ; méthane N 30, oxygène ordinaire, azote R; des vannes à pointeau réglant le débit de chaque gaz ; des tubes desséchants garnis de chlorure de calcium ou d'anhydride phosphorique ; des débitmètres type rotamètres de différentes gammes de mesure et enfin un mélangeur vers où convergent les circuits d'introduction du méthane, de l'oxygène et éventuellement de l'azote.



D: Débitmètres M: Mélangeur A: Analyseur à O₂
 R: Robinets à pointeau B: Analyseur à CO
 T: Tubes desséchants-T.C.: Thermocouples C: Analyseur à CH₄

Fig. 3



Vp: Vanne à pointeau SP: Spirale de préchauffage P: Piège à -80°c
 TD: Tube à desséchant Cc: Canalisation chauffée PC: Pompe à circulation
 D: Débitmètre Vi: Vanne d'injection A: Analyseur Beckman
 M: Mélangeur Ch: Chromatographe IR: Analyseur Infra-Rouge
 m: Manomètre à mercure Cg: Compteur à gaz

Fig. 4

BUS
LILLE

. le four disposé verticalement et chauffé électriquement, à l'intérieur duquel on place le réacteur. La température à l'intérieur du four est maintenue constante, en l'absence de réaction, à $\pm 1^\circ\text{C}$ près, grâce à un régulateur électronique "tout ou rien" BRION-LEROUX ; elle est mesurée au moyen d'un couple thermoélectrique chromel-alumel disposé au contact de la paroi du réacteur et relié à un pyromètre potentiomètre MECI.

. un circuit d'évacuation et d'analyse des produits de réaction. Ceux-ci, issus du réacteur, passent dans un ajutage chauffé vers 100°C par une résistance électrique et sont dirigés dans deux voies différentes au moyen d'un robinet spécial à clé pleine (F), lui-même chauffé : la voie 1, utilisée pour la mise en régime stationnaire, évacue les produits directement vers l'extérieur ; la voie 2 est la voie de mesure proprement dite, elle comporte successivement deux pièges refroidis à -80°C permettant de condenser les produits qui seront dosés par polarographie et un circuit d'analyse des gaz permanents (O_2 , CO , CH_4).

Les expériences sont réalisées selon un protocole bien défini :

on opère à un débit global donné, durant un temps préalablement fixé

on laisse la réaction atteindre un régime stationnaire avant d'accumuler les produits à doser

on mesure le débit global des gaz après condensation d'une fraction des produits au moyen d'un débitmètre à bulles

on note les pourcentages d'oxygène, de méthane ou d'oxyde de carbone dans les gaz lorsque ces valeurs sont stables

on balaie le réacteur par un courant d'azote après chaque manipulation.

En effectuant une série d'expériences, selon le même protocole, mais à différentes valeurs du débit global, on peut tracer les courbes des rendements ou des taux de conversion en fonction du temps de contact apparent δ .

On calcule le taux de conversion et les rendements de la façon suivante :

. taux de consommation de O_2 (ou pourcentage d' O_2 consommé) :

$$x_{\text{O}_2} = \frac{D_i \times \%(O_2)_i - D_f \times \%(O_2)_f}{D_i \times \%(O_2)_i} \quad (\times 100)$$

Sachant que : D_i : débit global initial
 D_f : débit global final
 $\%(O_2)_i$: % d'oxygène dans le mélange gazeux initial
 $\%(O_2)_f$: % - - - - - final
 (après condensation)

- taux de consommation de CH_4 : se calcule de la même manière
- taux de formation de CO (où % de CO formé par rapport au méthane initial)

$$x_{CO} = \frac{D_f \times \%(CO)}{D_i \times \%(CH_4)_i} \quad (\times 100)$$

Sachant que : $\%(CO)$: % d'oxyde de carbone dans le mélange gazeux final
 $\%(CH_4)_i$: % de méthane dans le mélange gazeux initial

- taux d'accumulation de CH_2O (ou rendement de CH_2O par rapport au méthane initial)

$$x_{CH_2O} = \frac{n_{CH_2O}}{n_{CH_4}} \quad (\times 100)$$

Sachant que : n_{CH_2O} : nombre de moles de CH_2O accumulé pendant un certain temps t
 n_{CH_4} : nombre de moles de CH_4 qui sortent du réacteur, en l'absence de réaction, pendant un certain temps t

or $n_{CH_4} = \frac{D_i \times \%(CH_4)_i \times t}{V_M}$ où V_M = Volume molaire (T.P.N.)

d'où $x_{CH_2O} = \frac{n_{CH_2O} \times V_M}{D_i \times \%(CH_4)_i \times t} \quad (\times 100)$

- taux d'accumulation de H_2O_2 : se calcule de la même manière que celui de CH_2O .

Le remplacement de l'analyse polarographique par la chromatographie en phase gazeuse a nécessité une légère modification de l'appareillage. La figure 4 donne un nouveau schéma de l'appareil. Comme on le constate, le circuit d'introduction des gaz frais et le système four-réacteur sont semblables. Par contre, seule une fraction des produits de réaction est acheminée, grâce à une pompe à circulation, par une canalisation métallique chauffée à 130-140°C, dans une vanne à gaz et une boucle d'injection elles-mêmes chauffées vers 120-130°C, reliées au chromatographe. Après passage dans deux pièges refroidis à -80°C, le mélange gazeux traverse, comme précédemment, le circuit d'analyse de l'oxygène, du mé-

thane et de l'oxyde de carbone. Un compteur volumétrique à gaz mesure le débit gazeux global.

Avant d'injecter le contenu de la boucle d'injection dans la colonne chromatographique, on s'assure qu'un régime permanent est bien établi grâce à la lecture des analyseurs de gaz.

Connaissant le volume de la boucle d'injection - $8,6 \pm 0,1 \text{ cm}^3$ - et le nombre de moles des composés présents dans la boucle détectés par chromatographie, on peut en déduire leur rendement par rapport au méthane introduit initialement ; on évalue le nombre de moles de méthane, n_{CH_4} , que contient la boucle s'il n'y a pas de réaction par la relation des gaz parfaits : $n_{\text{CH}_4} = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot V}{R \cdot T}$

P_{CH_4} : pression partielle de CH_4 dans le mélange initial

V : volume de la boucle

T : température de la boucle

II - OXYDATION DU METHANE PAR L'OXYGENE, EN L'ABSENCE OU EN PRESENCE D'AZOTE.

Le but de cette étude expérimentale est de suivre l'évolution des principaux produits de la réaction, en particulier le formaldéhyde, en fonction des paramètres essentiels : temps de contact, température de réaction, concentration initiale des mélanges.

Pour l'atteindre de la manière la plus complète et la plus précise, nous avons été amené à utiliser des réacteurs en silice de volumes différents.

1. Réacteur de 90 ml : influence de la température et de la concentration.

Le réacteur disposé verticalement est constitué d'une partie supérieure conique de 17 cm de haut et d'une partie inférieure cylindrique de 8 cm de long et 28 mm de diamètre intérieur. Sa forme qui permet une diminution progressive de la vitesse du fluide gazeux rappelle celle des réacteurs utilisés pour stabiliser des déflagrations. Son volume a été estimé de manière à ce que les temps de contact obtenus permettent d'opérer dans un intervalle important de température.

Les résultats que nous allons examiner ont fait l'objet de publications (51, 53). Nous les exposerons donc de manière succincte.

a) étude de mélanges $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ (- N_2)

Dans cette série d'expériences, le rapport CH_4/O_2 dans les mélanges est maintenu constant et égal à 2. CE choix a été décidé en raison de l'étude morphologique précise qui en a été faite en système statique (14) et qui nous fournit un document de base et de repères indispensable .

La figure 5 représente l'évolution en fonction du temps de contact de la consommation de O_2 (dosé par l'analyseur Beckman) et de l'accumulation de CH_2O et H_2O_2 (analysés par polarographie) à la température de 514°C et à la pression ($P_{\text{CH}_4} + P_{\text{O}_2}$) de 760 torr. Les quantités de O_2 , CH_2O et H_2O_2 , exprimées en moles, correspondent à l'introduction de 0,1 mole de CH_4 .

L'examen des courbes montre bien que la réaction possède les caractéristiques d'une réaction en chaînes à ramification dégénérée :

la consommation de O_2 , après une croissance de type exponentielle, devient linéaire ; autrement dit, la vitesse maximale W_M - que nous évaluons en mesurant la pente de cette partie linéaire - est constante durant un certain intervalle de temps de contact au cours duquel une fraction importante de l'oxygène est consommée (de 15 à 40 % environ). La période d'induction τ_{O_2} est assimilée à la valeur du temps de contact correspondant au milieu de cette partie rectiligne.

les quantités de CH_2O et H_2O_2 , que l'on détecte à des temps de contact très faibles, croissent de manière exponentielle, puis linéaire et passent simultanément par un maximum pour un faible taux de conversion (5 % environ d' O_2 consommé). La quantité de H_2O_2 décroît rapidement ; celle de CH_2O demeure stationnaire pour des taux de consommation de réactifs importants.

Les résultats concernant l'isobare ($P_{\text{CH}_4} + P_{\text{O}_2}$) 760 torr avec le mélange 66,6 % CH_4 et 33,3 % O_2 sont représentés en partie sur la figure 6. Les températures de réaction vont de 476° à 550°C . En dessous de 475°C , les temps de contact réalisables sont insuffisants pour que l'on ait une réaction ; à partir de 575°C , on atteint la limite d'auto-inflammation, qui s'accompagne d'une émission lumineuse jaune très brillante. L'examen des courbes montre que : CH_2O et H_2O_2 passent par un maximum sensiblement pour le même temps de contact quelle que soit la température ;

par contre, au fur et à mesure que croît la température, les maxima de CH_2O

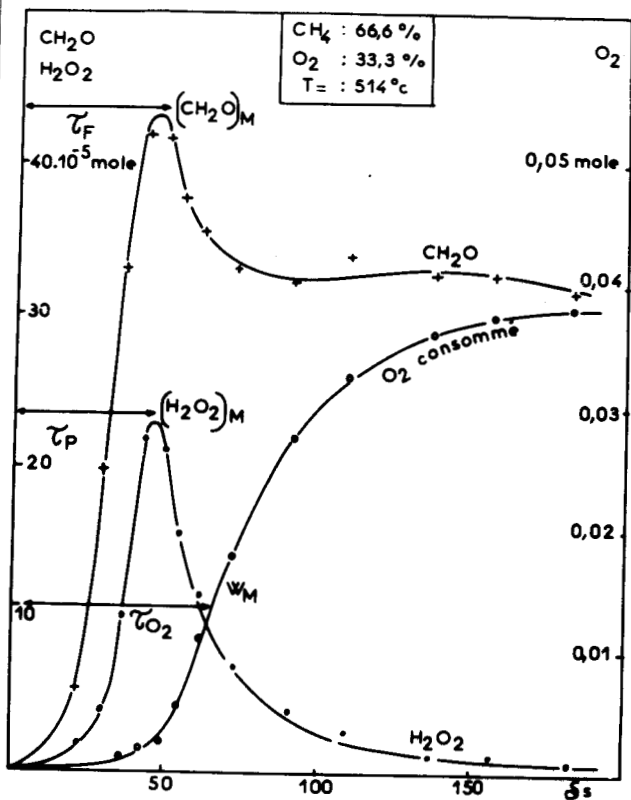


Fig. 5

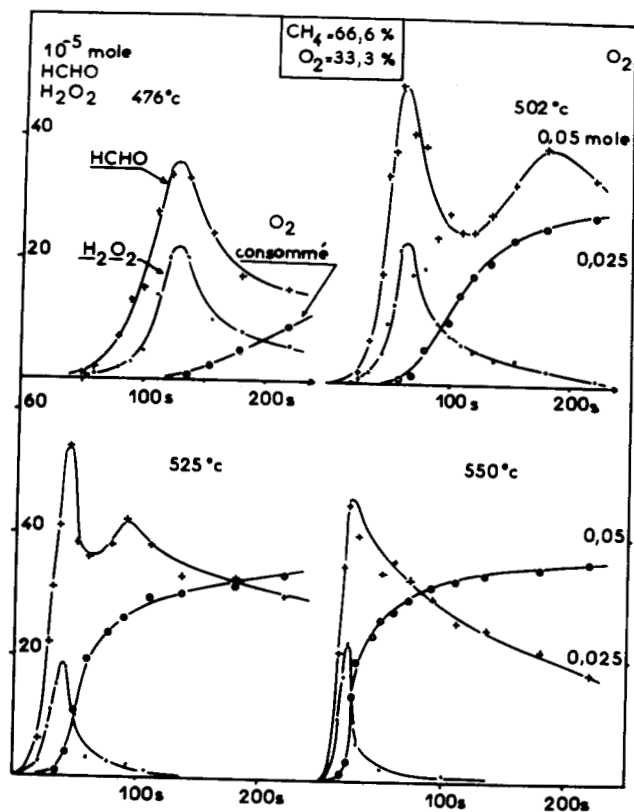


Fig. 6

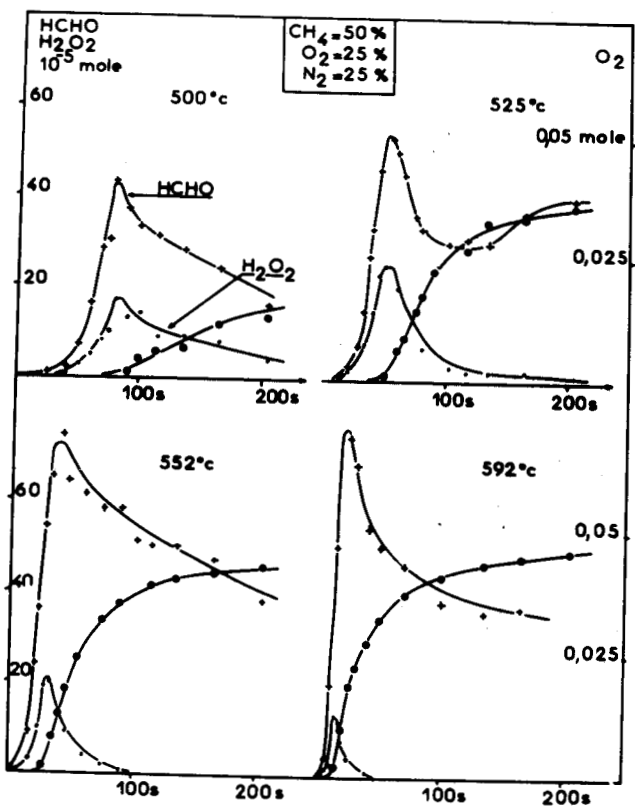


Fig. 7

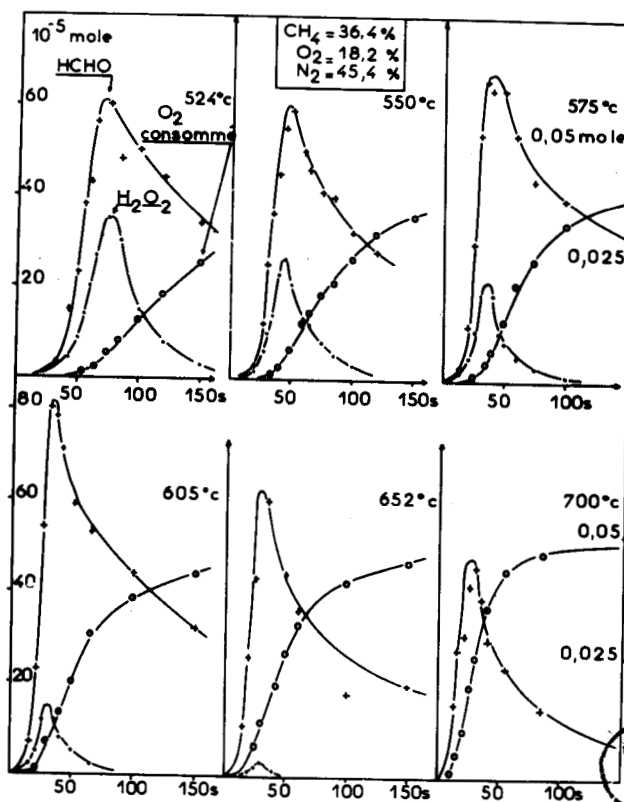


Fig. 8



et H_2O_2 sont atteints au moment où la vitesse de consommation de l'oxygène devient maximale ; autrement dit l'écart entre τ_{O_2} et τ_F (ou τ_P), assez important aux basses températures, diminue et n'existe plus aux températures élevées.

On constate parfois un second maximum de formaldéhyde dont les causes n'ont pu être établies.

L'addition d'azote au mélange initial permet de réduire les pressions partielles de méthane et d'oxygène et par conséquent de porter la limite d'auto-inflammation à des températures beaucoup plus élevées.

Une seconde série d'expériences (figure 7) est donc effectuée sur l'isobare ($P_{CH_4} + P_{O_2}$) 570 torr, avec le mélange initial 50 % CH_4 + 25 % O_2 + 25 % N_2 , entre 485° et 660°C.

Enfin une troisième série (figure 8) est réalisée avec le mélange 36 % CH_4 + 18 % O_2 + 46 % N_2 , sur l'isobare ($P_{CH_4} + P_{O_2}$) 415 torr, entre 500° et 700°C.

On constate que l'évolution globale des produits, intermédiaires ou initial, n'est pas modifiée par la dilution des réactions par l'azote, bien que celui-ci exerce une influence manifeste sur les quantités de certains composés.

C'est ainsi qu'en portant $(CH_2O)_M$ et $(H_2O_2)_M$ en fonction de la température de réaction, pour les seconde et troisième isobares (figure 9), on observe un effet sensiblement positif de l'azote sur l'accumulation du peroxyde d'hydrogène et sur celle du formaldéhyde à haute température. Par contre le rendement optimal en CH_2O , voisin de 0,8 % par rapport au méthane introduit, est indépendant de la dilution. On note seulement un décalage des températures optimales d'accumulation de CH_2O : 570-580°C pour l'isobare 570 torr, 600-610°C pour l'isobare 415 torr. Les quantités de peroxyde d'hydrogène sont nettement inférieures à celles du formaldéhyde ; elles sont maximales vers 525°C (le rendement optimum est voisin de 0,3 %) et diminuent rapidement ; au-delà de 650°C, on n'en détecte plus que des traces.

L'évolution de la période d'induction et de la vitesse maximale de réaction en fonction de la température fait apparaître l'existence de différents

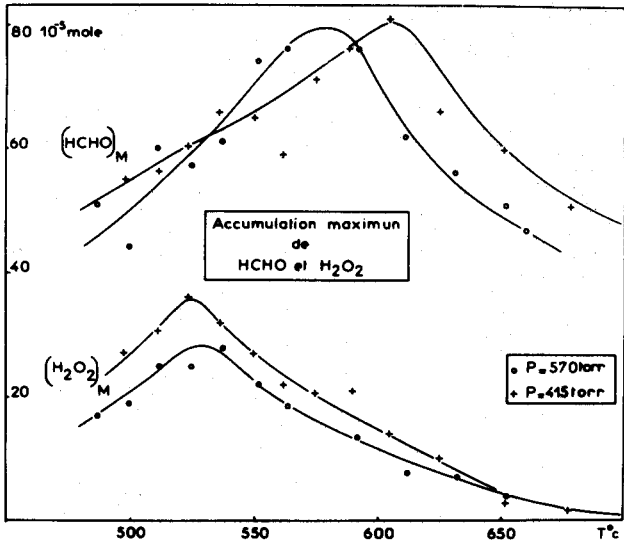


Fig. 9

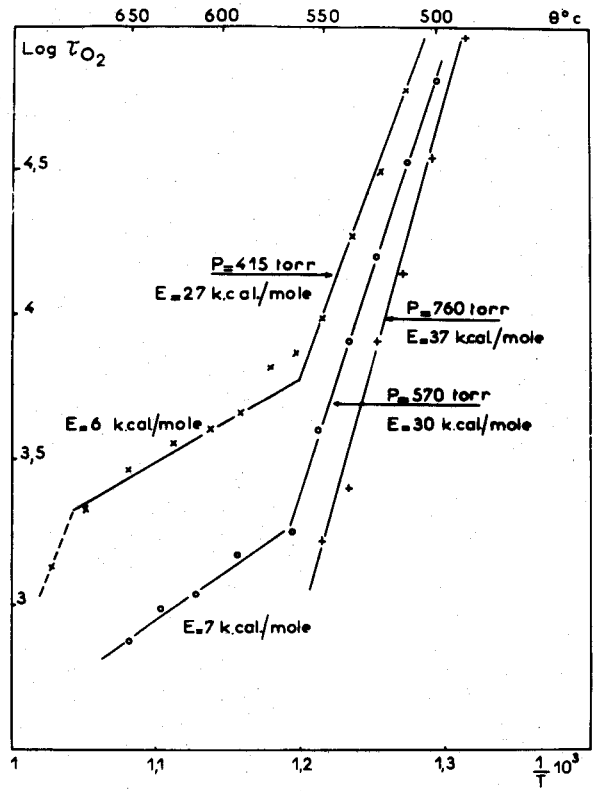


Fig. 10

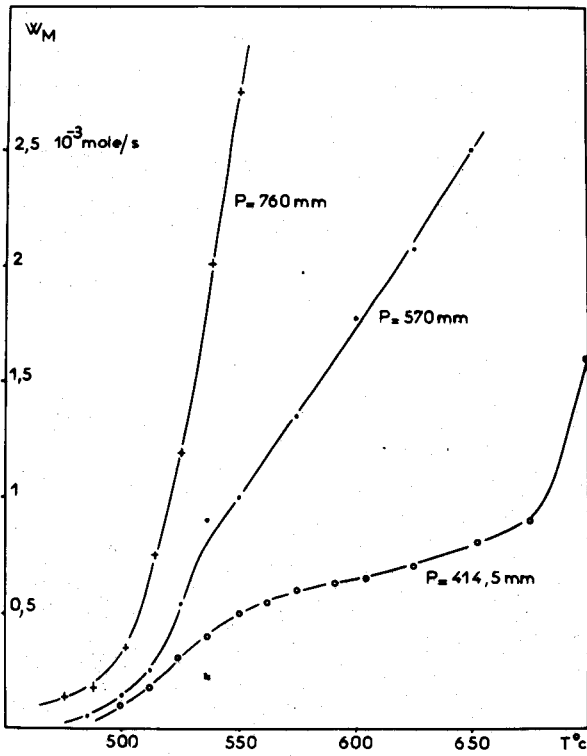


Fig. 11

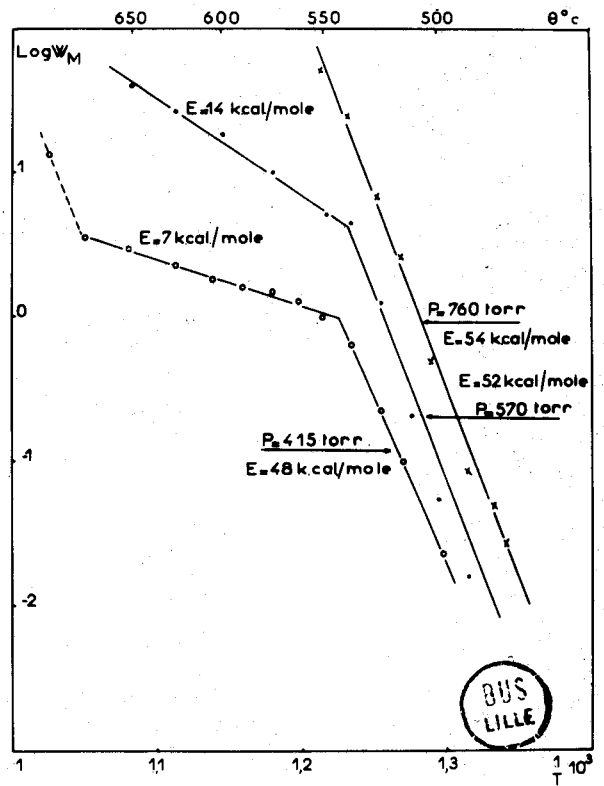


Fig. 12

comportements de la réaction.

A pression de méthane et d'oxygène constante, les variations de $\log \tau_{O_2} = f(1/T)$ permettent de vérifier la loi $\tau \cdot \exp(-E/RT) = \text{Cte}$. La mesure de la pente des droites obtenues fournit des valeurs d'énergie d'activation globale apparente. Sur la figure 10, on peut observer trois domaines de température qui sont la preuve d'une modification de comportement de la réaction :

. jusque 550°C, on a 3 droites de pentes légèrement différentes ; les énergies d'activation apparentes sont égales à 37 Kcal/mole pour l'isobare 760 torr, 30 Kcal pour 570 torr, 27 Kcal pour 415 torr

. de 550 à 670°C, les pentes sont nettement inférieures ; les énergies d'activation sont égales à 7 et 6 Kcal/mole.

. au-delà de 670°C, d'après les résultats de l'isobare 415 torr, la pente de la droite est à nouveau importante.

On aboutit aux mêmes constatations si l'on suit les variations de τ_F ou τ_P avec la température.

De la même façon, l'évolution de la vitesse maximale de consommation de l'oxygène W_M en fonction de la température (figure 11) devient anormale à partir de 530°C pour les isobares 570 et 415 torr. En traçant les courbes $\log W_M = f(1/T)$ (figure 12), on observe à nouveau les trois domaines de température. On peut en déduire, comme précédemment, des énergies d'activation apparentes : 54 Kcal/mole pour l'isobare 760 torr, 52 et 14 Kcal pour 570 torr, 48 et 7 Kcal pour 415 torr.

Les courbes de la figure 11 ~~présentent~~ une analogie manifeste avec l'évolution en fonction de la température de la vitesse maximale mesurée en système statique (14). Nos résultats, en système dynamique, confirment donc l'existence d'une zone de ralentissement mise en évidence par la méthode statique (14, 54).

b) étude de mélanges CH_4 - air

Nous avons choisi de prendre pour comburant de l'air synthétique (20 % O_2 - 80 % N_2) pour deux raisons :

d'une part la dilution par l'azote permet d'opérer dans un domaine de températures plus élevées là où le formaldéhyde s'accumule le plus, comme nous venons de le voir ;

d'autre part l'air est, d'un point de vue industriel, un comburant bon marché.

Nous avons étudié les 3 mélanges méthane - air synthétique suivants :

| | |
|---|----------------------------|
| 1 CH ₄ - 1 O ₂ - 4 N ₂ | CH ₄ /air = 0,2 |
| 2 CH ₄ - 1 O ₂ - 4 N ₂ | - = 0,4 |
| 3,5 CH ₄ - 1 O ₂ - 4 N ₂ | - = 0,7 |

Notons que la pression partielle de l'azote varie en même temps que le rapport CH₄/O₂ ; ce qui peut influencer très sensiblement sur les quantités relatives des composés.

Sur la figure 13, nous pouvons suivre l'évolution de la consommation des réactifs et de l'accumulation du formaldéhyde et du peroxyde d'hydrogène en fonction du temps de contact, à la température de 575°C. On constate que les quantités de méthane et d'oxygène consommés diminuent quand les mélanges s'appauvrissent en air. Ceci vient du fait que les quantités initiales d'oxygène décroissent puisqu'on introduit toujours 0,1 mole de méthane.

En fait les résultats, que l'on schématise dans le tableau suivant, font apparaître un comportement plus complexe de la réaction :

| Mélange CH ₄ /air | % O ₂ consommé | | % CH ₄ consommé | | (CH ₂ O) _M | τ _{CH₂O} |
|---------------------------------|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|----------------------------------|------------------------------|
| | δ = 50 s | δ = 100 s | δ = 50 s | δ = 100 s | % | sec |
| 0,2 | 12 | 40 | 10 | 26 | 1,05 | 55 |
| 0,4 | 18 | 50 | 9 | 20 | 0,65 | 50 |
| 0,7 | 18 | 50 | 5 | 10,5 | 0,50 | 55 |

on remarque en effet, en accord avec (56), que le taux de consommation de O₂ est le plus faible avec le mélange le plus riche en air. De même le taux de consommation du méthane décroît à mesure que le mélange s'enrichit en méthane. Par con-

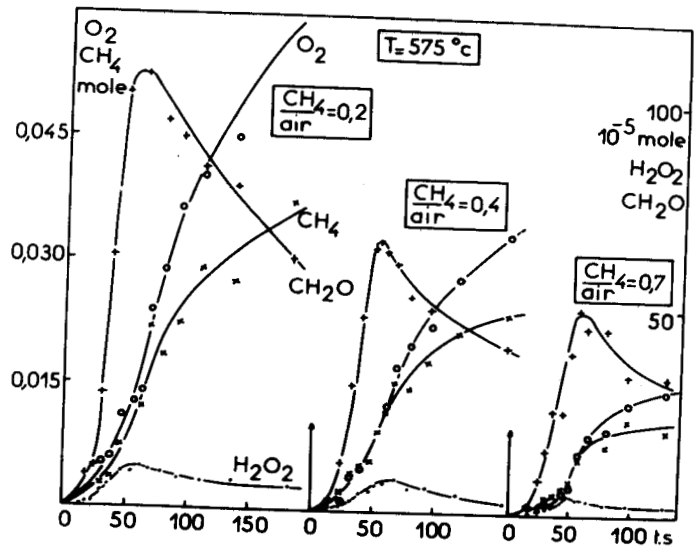


Fig. 13

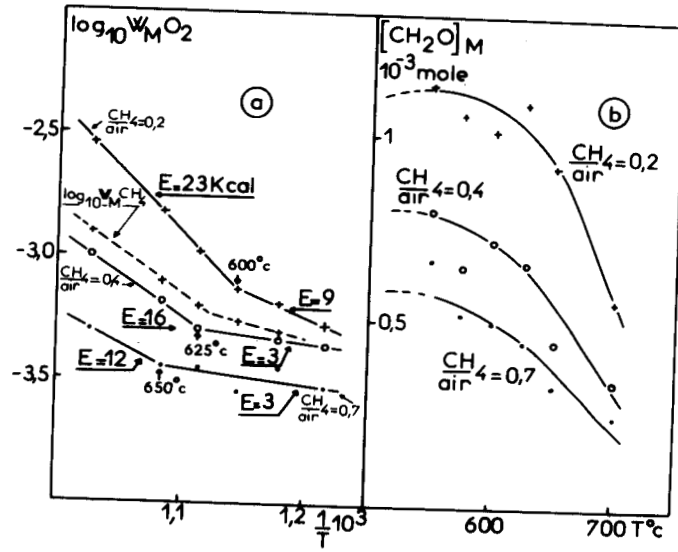


Fig. 14

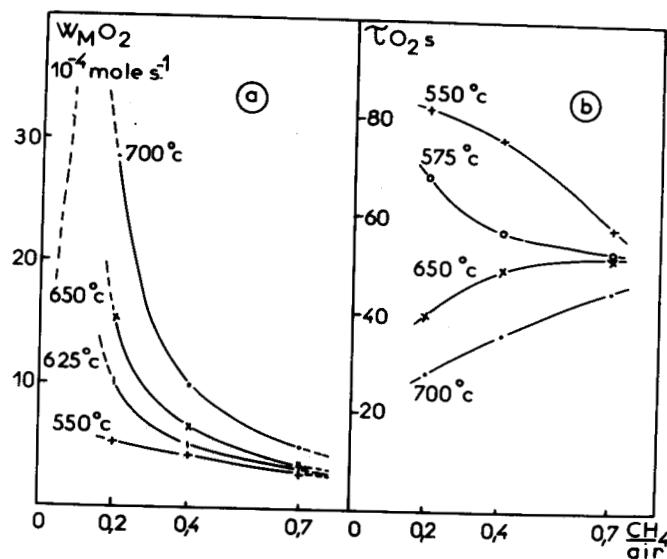


Fig. 15



séquent, plus la concentration de l'un des réactif est élevée, plus sa consommation est faible.

Le rendement maximal en formaldéhyde est obtenu avec le mélange le plus riche en air (16,6 % CH_4 - 83,3 % air). Mais le temps de contact nécessaire pour atteindre ce maximum est légèrement plus faible avec le mélange $2 \text{CH}_4 - 1 \text{O}_2 - 4 \text{N}_2$; il semblerait donc que ce mélange soit plus réactif. Notons enfin que la quantité de formaldéhyde décroît rapidement après le maximum, contrairement aux résultats obtenus dans un réacteur traité par B_2O_3 (56).

Le comportement des trois mélanges est étudié aux températures suivantes : 550, 575, 600, 625, 650 et 700°C. On met ainsi en évidence deux zones de réactivité différente, comme le montrent les courbes $\log W_M = f(1/T)$ (figure 14.a). Pour chaque mélange, on obtient deux droites de pente différente dont les intersections se situent respectivement vers 600, 625 et 650°C quand le rapport CH_4/air passe de 0,2 à 0,7. Les énergies d'activation globales/apparentes que l'on mesure sont respectivement de 9 et 23 Kcal/mole, 3 et 16, 3 et 12. La première zone (faibles énergies d'activation) est vraisemblablement la zone de ralentissement, déjà mise en évidence (figure 12) ; la seconde correspondrait à la zone de réaction lente de haute température.

Les quantités de formaldéhyde sont maximales entre 550 et 600°C quel que soit le mélange initial (figure 14.b) ; mais c'est manifestement le mélange $1 \text{CH}_4 - 1 \text{O}_2 - 4 \text{N}_2$ qui fournit les meilleurs rendements (1 à 1,2 %). Les rendements par rapport au méthane consommé sont de 12 à 16 % pour des taux de conversion de CH_4 de 2 à 4 %.

Comme le montre la figure 15.a, la vitesse maximale de disparition de l'oxygène, W_M , croît quand le mélange s'enrichit en air et passe vraisemblablement par un maximum au voisinage du stoechiométrique ($\text{CH}_4/\text{air} = 0,1$). L'évolution de W_M est d'autant plus marquée que la température de réaction est élevée.

Les variations de la période d'induction τ_{O_2} avec le rapport CH_4/air se présentent de deux manières : de 550 à 600°C, τ_{O_2} décroît lorsque le mélange s'enrichit en méthane ; au delà de 600°C, τ_{O_2} croît comme dans les résultats de MAGEE (77) obtenus avec des mélanges CH_4 -air portés à 800°C. Ce nouveau comportement de la période d'induction pourrait correspondre au mécanisme de haute température.

2. Réacteur de 470 ml : influence de la concentration.

L'appareillage et la méthode utilisés sont les mêmes. Le réacteur de 90 ml est remplacé par un réacteur en silice de 470 ml ayant une forme identique, à savoir une partie conique de 22 cm de haut et une partie cylindrique de 20 cm de long et 46 mm de diamètre intérieur. Outre O_2 , CH_4 , CO et CH_2O , on dose le di-oxyde de carbone par chromatographie en phase gazeuse, sur une colonne de silicagel de 90 cm de long, thermostatée à $110^\circ C$.

Cette étude, effectuée en utilisant de l'oxygène comme comburant, concerne l'influence de la composition initiale des mélanges sur l'évolution de la réaction. Elle est complémentaire de l'étude des différents mélanges méthane-air. Nous avons choisi la température de $475^\circ C$ afin d'opérer de manière certaine dans la zone de réaction lente.

Les mélanges étudiés contiennent respectivement 80 ; 66,7 ; 60 ; 50 et 40 % de méthane. Nous ne manipulons volontairement que des mélanges plus riches en hydrocarbure que le stoechiométrique.

Les quatre premiers mélanges ont un comportement analogue à celui qui est représenté sur la figure 16.a :

les courbes de consommation des réactifs, après une croissance exponentielle, suivent une allure linéaire pendant un certain temps ;

le formaldéhyde passe par un maximum sensiblement au maximum de vitesse de la réaction

le mono et le di-oxyde de carbone évoluent de la même manière que les réactifs.

Le 5ème mélange (40 % CH_4 - 60 % O_2) est caractérisé par l'existence d'une période d'induction plus longue (figure 16.b) et d'une vitesse maximale de disparition de l'oxygène plus importante.

Il est alors intéressant de suivre l'évolution des principales grandeurs caractéristiques en fonction de la concentration initiale :

la période d'induction τ_{O_2} décroît quand la concentration en méthane augmente (figure 17.c) ; τ_{CH_4} , $\tau_{(CH_2O)_M}$ et τ_M mesurée en statique (15) varient de la même

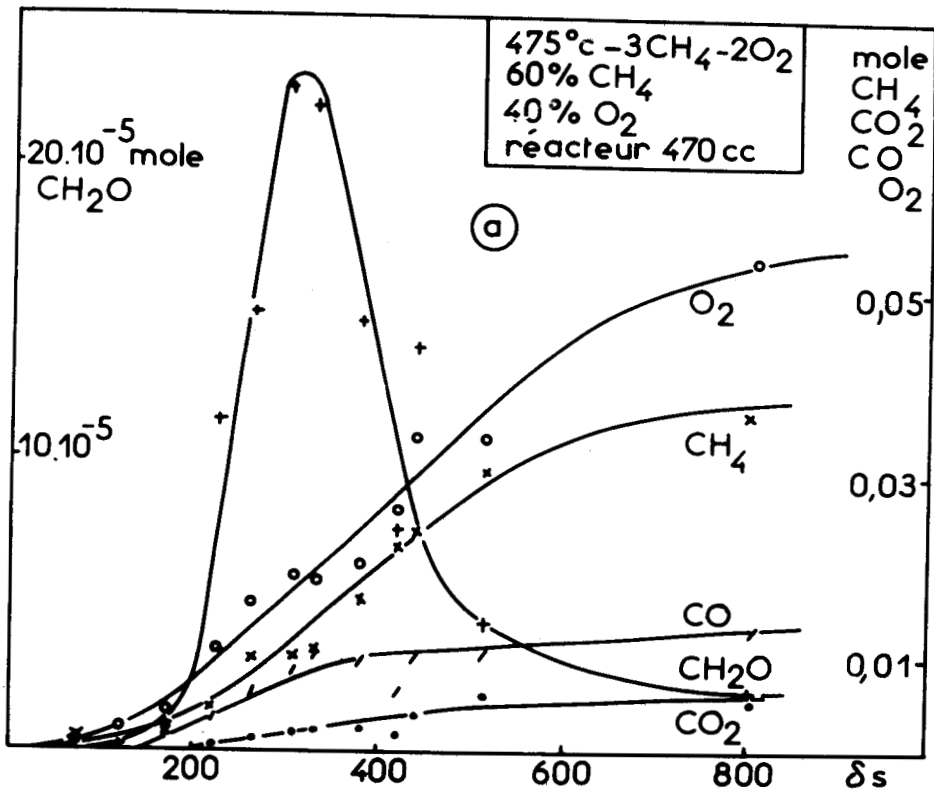
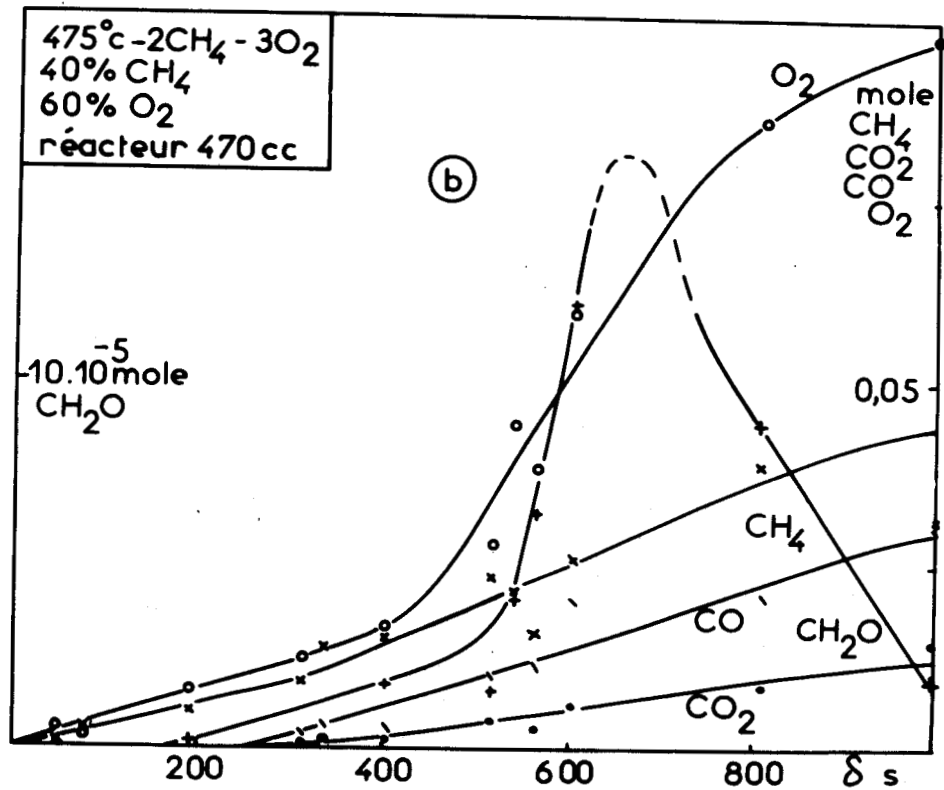


Fig. 16



BUS
LILLE

manière. Ceci signifie que le mélange devient de plus en plus riche au fur et à mesure que la concentration en hydrocarbure augmente.

la vitesse maximale de consommation de l'oxygène $W_M O_2$ croît quand le mélange s'enrichit en oxygène dans l'intervalle des concentrations étudiées (figure 17.a) ; il est vraisemblable que la courbe passe par un maximum au voisinage du stoechiométrique.

la vitesse maximale de consommation du méthane $W_M CH_4$ passe par un maximum lorsque le mélange initial contient environ 60 % de méthane (figure 17.b) ; il en est de même pour la vitesse maximale de formation de CO et pour les quantités maximales de CH_2O (figure 17.d) contrairement à (15) où le maximum de formaldéhyde se situe aux environs de 80 % de méthane.

les quantités de mono et de dioxyde de carbone accumulées en fin de réaction semblent augmenter régulièrement en fonction de l'enrichissement du mélange en oxygène (figures 17.e et 17.f) en accord avec (56) mais différemment de (15).

La vitesse de consommation du méthane et l'accumulation du formaldéhyde sont donc étroitement dépendantes l'une de l'autre. Par contre W_{O_2} et W_{CH_4} ne semblent pas obéir à la même loi cinétique quand les proportions combustible/comburant sont différentes.

3. Réacteur de 1650 ml : influence de la température.

L'existence de périodes d'induction fort longues lors de l'oxydation du méthane de basse température nécessite l'obtention de temps de contact importants et par conséquent l'utilisation d'un gros réacteur.

Celui-ci est un cylindre en verre "pyrex" de 1650 ml (33 cm de long et 80 mm de diamètre intérieur). Il est disposé dans un four électrique vertical dont le profil thermique longitudinal varie de $\pm 5^\circ$.

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 4 ; les produits de réaction chauds (en totalité ou en partie suivant le débit) sont amenés directement dans la boucle d'injection, elle-même chauffée, d'un chromatographe : CH_2O , H_2O et CH_3OH sont ainsi dosés par chromatographie en phase gazeuse. O_2 , CH_4 et CO sont analysés comme précédemment. La quantité des produits obtenus est exprimée par rapport à 100 moles de méthane introduites.

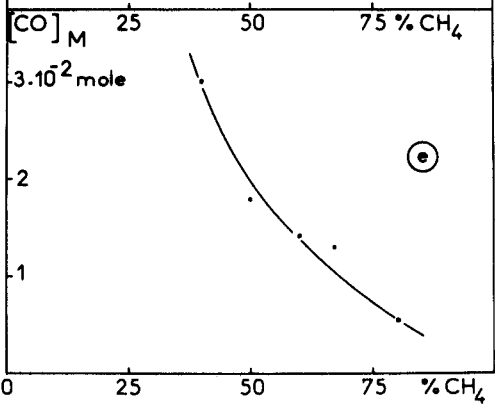
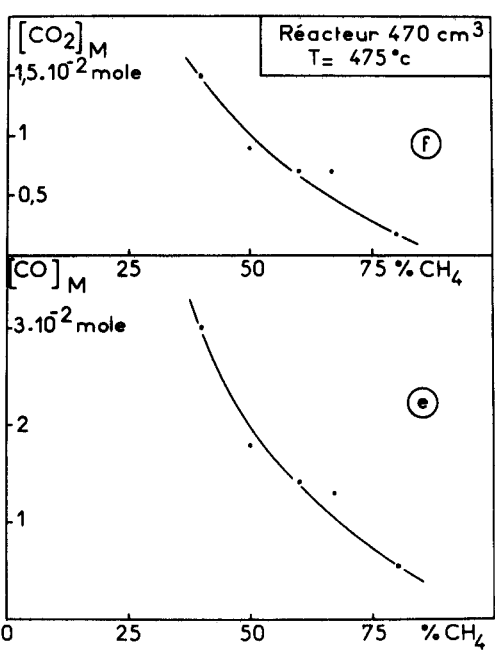
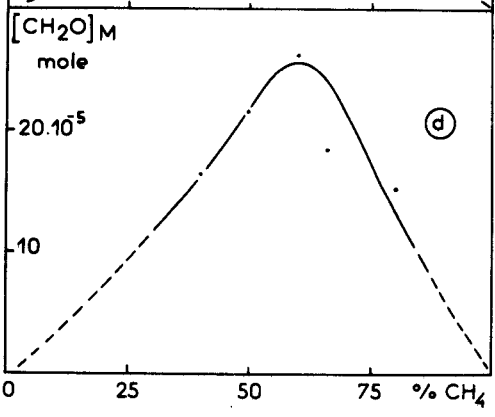
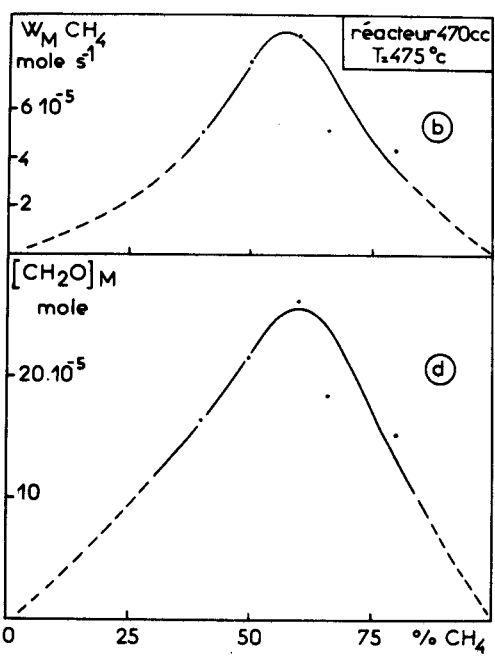
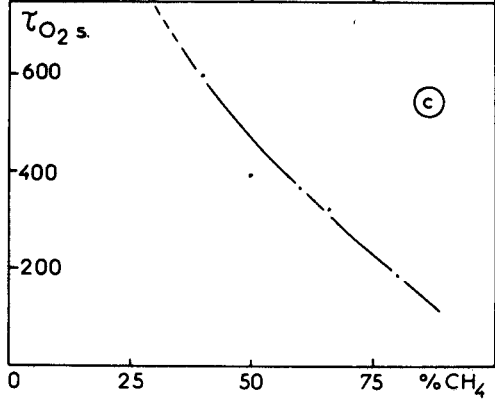
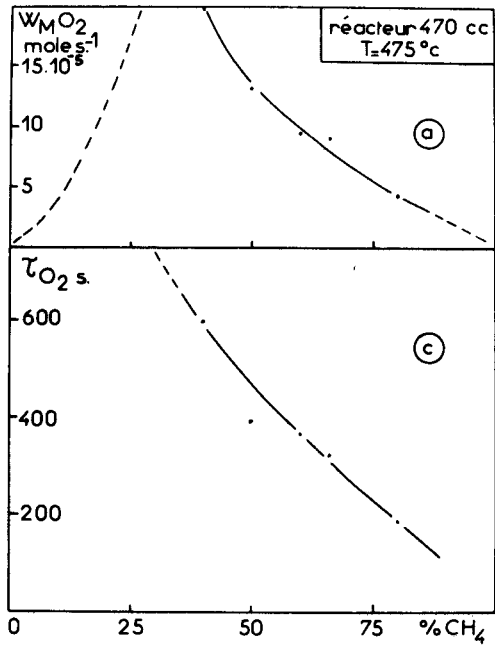


Fig. 17



On s'assure qu'un régime stationnaire est atteint en vérifiant d'une part que la température aux parois du réacteur s'est stabilisée et d'autre part que la composition du mélange gazeux final est constante. Etant donné les dimensions importantes du réacteur, le temps de mise en régime permanent est relativement long (1 à 2 heures).

On mesure la température grâce à quatre couples thermo-électriques fixés à égale distance sur la paroi externe du réacteur. La température de l'expérience est celle que nous lisons pendant le régime stationnaire. Nous essayons, au cours de la première série de manipulations, d'opérer de manière isotherme en se servant d'un régulateur.

a) *étude isotherme des mélanges* $2 \text{ CH}_4 - \text{O}_2$ et $2 \text{ CH}_4 - 1 \text{ O}_2 - 1 \text{ N}_2$

Le premier mélange étudié a la composition suivante : 66,7 % CH_4 - 33,3 % O_2 ($P_{\text{CH}_4} + P_{\text{O}_2} = 760$ torr). Nous l'avons choisi, d'une part parce qu'il est l'un des plus réactifs, d'autre part parce qu'il fait l'objet d'une étude similaire en système statique (50).

On opère successivement à 470,450, 433, 418, 407 et 393°C.

En-dessous de cette température, il n'est plus possible d'effectuer des expériences car les temps de réaction sont trop longs pour être accessibles.

A plus haute température, il n'est pas possible également car on atteint vers 485 - 490°C le domaine d'auto-inflammation.

La majeure partie des résultats sont représentés sur la figure 18. L'évolution des produits en fonction du temps de contact se présente de la manière suivante :

. les quantités de O_2 et CH_4 consommés, de CO et H_2O formés varient selon une allure identique ; à noter en particulier, pour un faible taux d'avancement de la réaction, que les courbes évoluent linéairement, ce qui correspond à une certaine constance de la vitesse de la réaction.

. le formaldéhyde est le premier composé que l'on détecte ; s'accumulant d'abord selon une croissance exponentielle, puis suivant une allure linéaire, il atteint une valeur maximale alors que le taux de conversion des réactifs est faible (8 à 10 % de CH_4 consommé à 450°C, 6 à 8 % à 407°C). Ayant une certaine

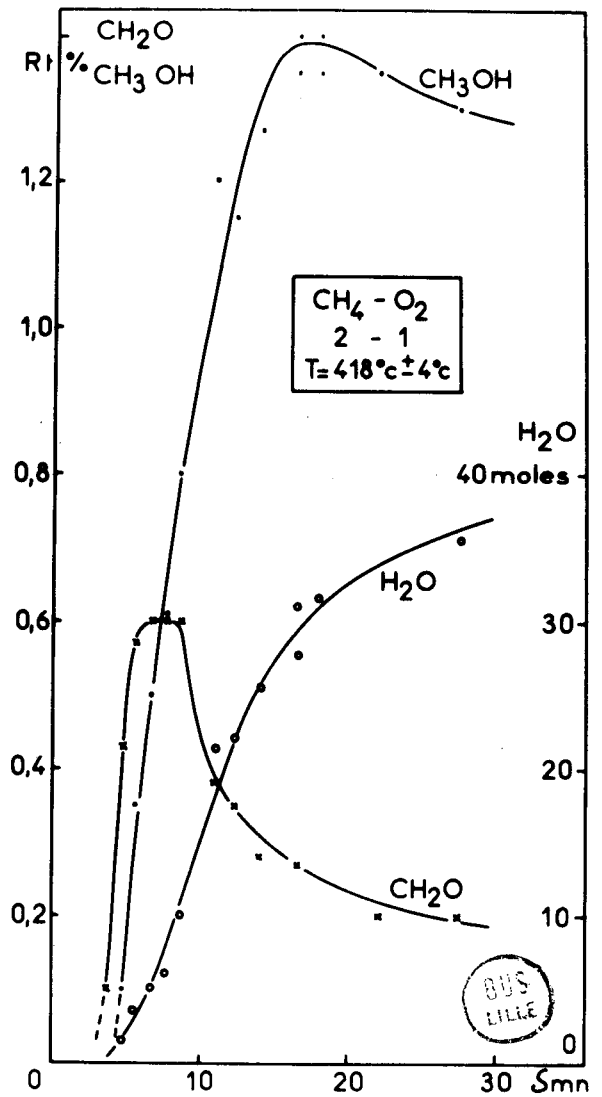
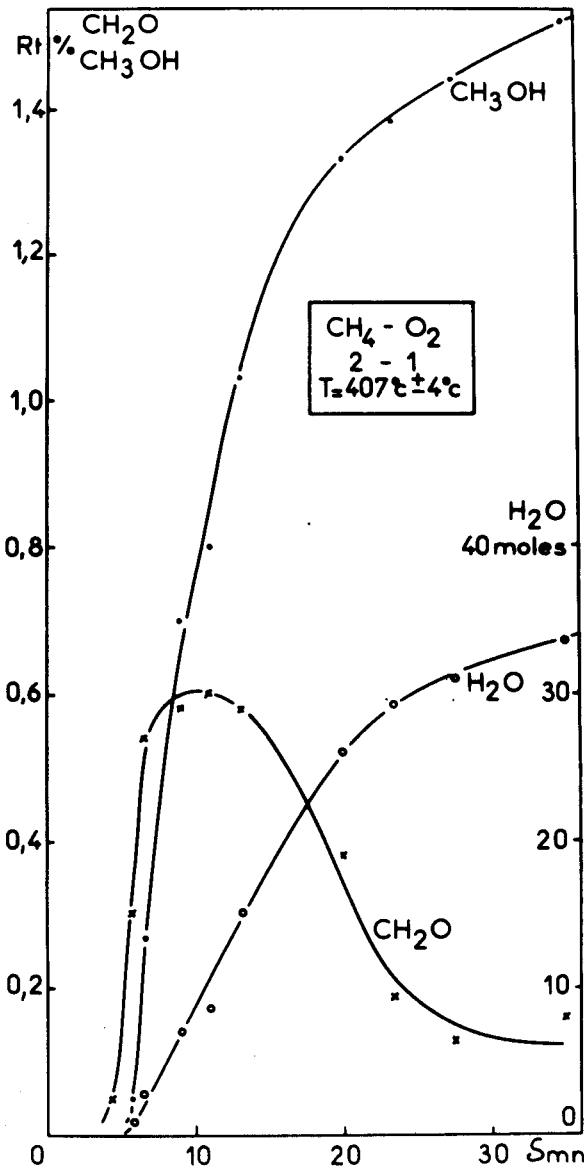
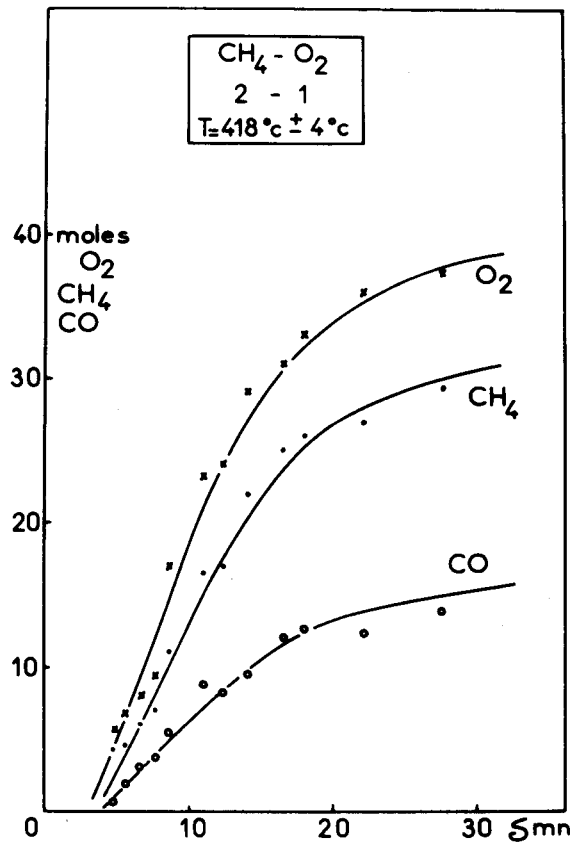
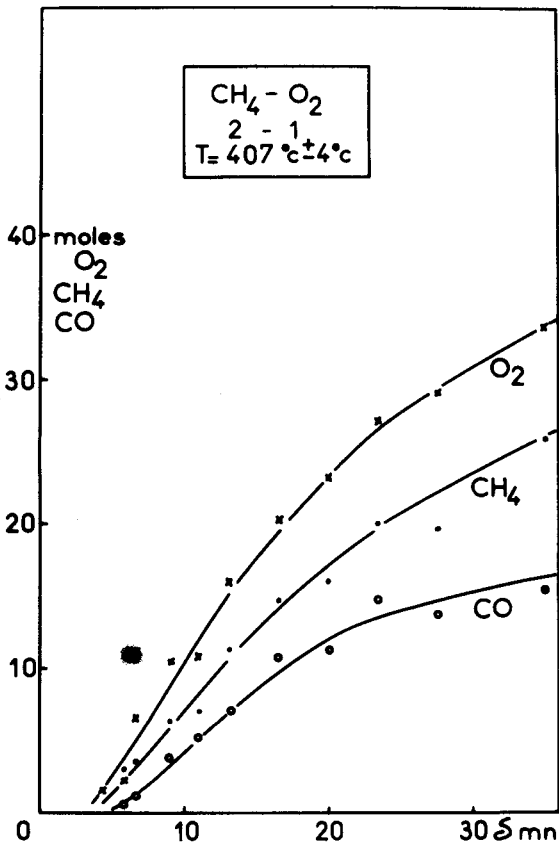


Fig. 18

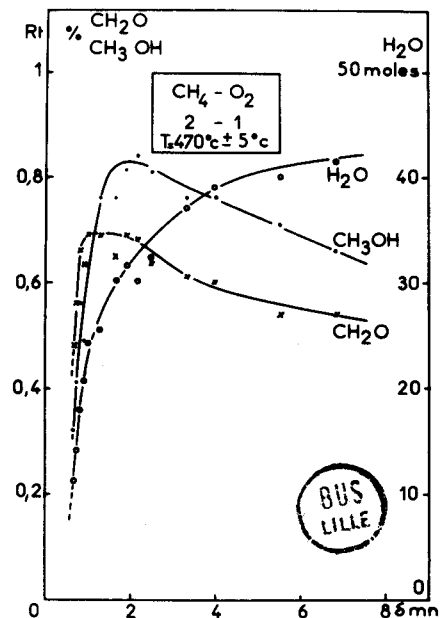
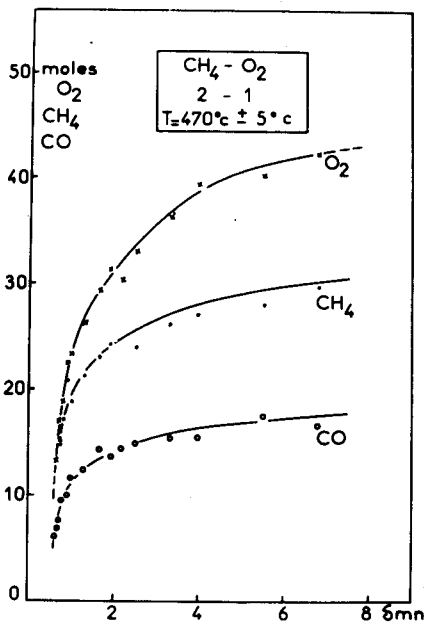
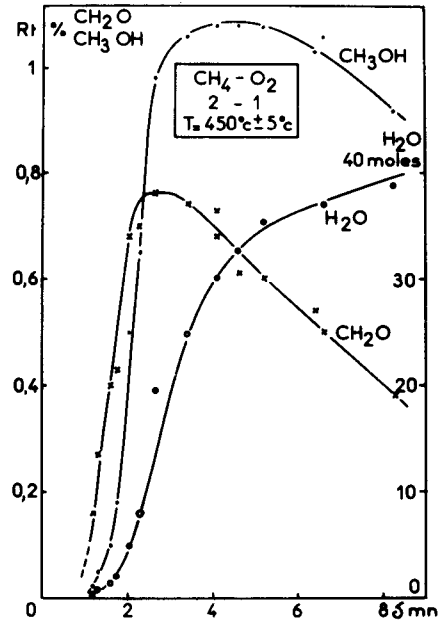
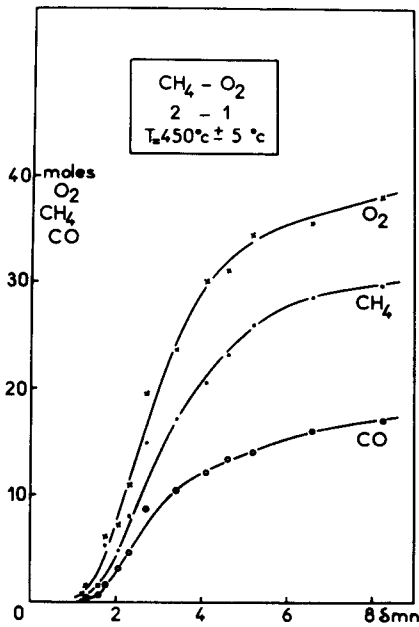
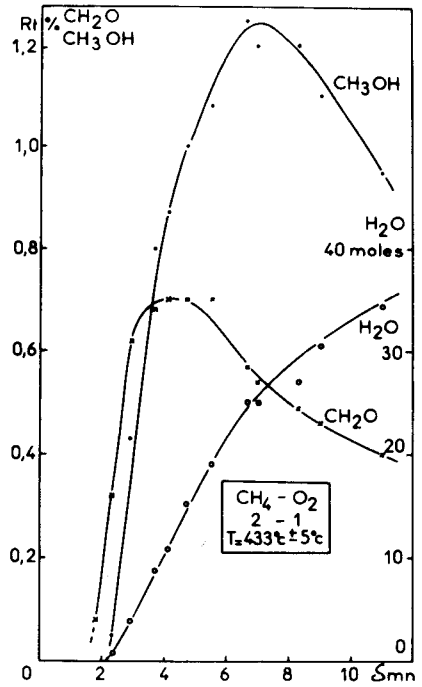
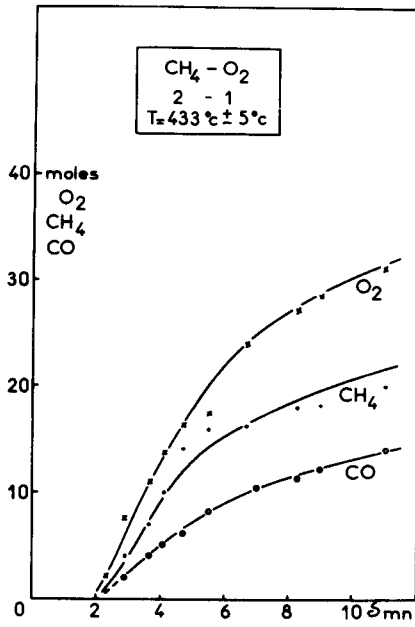


Fig. 18

valeur stationnaire pendant un temps donné durant lequel la consommation des réactifs varie linéairement, la quantité de formaldéhyde décroît ensuite nettement.

le méthanol apparaît dans les produits de réaction après qu'une certaine quantité de formaldéhyde se soit accumulée. Il s'accumule alors d'une manière linéaire jusqu'à ce que la quantité de CH_2O soit maximale (les vitesses maximales d'accumulation de CH_2O et de CH_3OH sont analogues). Dès ce moment, la vitesse de formation de CH_3OH commence à décroître. Le méthanol passe par un maximum pour un taux d'avancement assez important (environ 25 % de CH_4 consommé), mais tend à se comporter comme produit final à mesure qu'on abaisse la température de réaction, comme cela est constaté en système statique (50).

Dans le but de traverser la zone de "flammas froides" ou la zone de ralentissement, nous opérons avec le mélange : 50 % CH_4 - 25 % O_2 - 25 % N_2 , comme lors de l'étude effectuée avec le réacteur de 110 ml.

La figure 19 représente les résultats obtenus successivement à 450, 468, 485 et 500°C. On observe la même évolution des produits et des réactifs que précédemment. On peut signaler cependant une irrégularité de la courbe d'accumulation de CH_3OH à 500°C.

A partir des courbes expérimentales, il est intéressant de tracer les courbes d'évolution des produits, intermédiaires et finals, en fonction du taux de disparition du méthane. L'examen des figures 20a et 20b, issues des résultats obtenus à 407 et 450°C, montre mieux encore les phénomènes essentiels :

- l'accumulation immédiate de CH_2O , H_2O et CO ,
- le décalage très net entre la formation de CH_2O et celle de CH_3OH ,
- l'existence d'une concentration stationnaire en CH_2O ,
- l'existence d'une relation linéaire entre les quantités de CO et H_2O formés et celle de CH_4 consommé, au moins jusqu'à une certaine valeur du taux de conversion de CH_4 .

Si l'on appelle sélectivité S d'un composé, son rendement par rapport au méthane consommé, c'est-à-dire la valeur du rapport $R_t/x\text{CH}_4$, la pente des courbes tracées sur la figure 20 donne la valeur de la sélectivité. A titre d'exemple, la sélectivité maximale de CH_2O (obtenue à partir de la pente à l'origine) est de 20 % à 407°C et 24 % à 450°C.

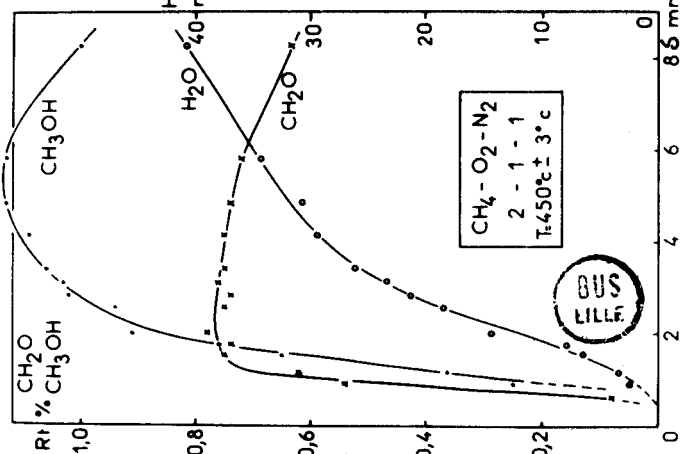
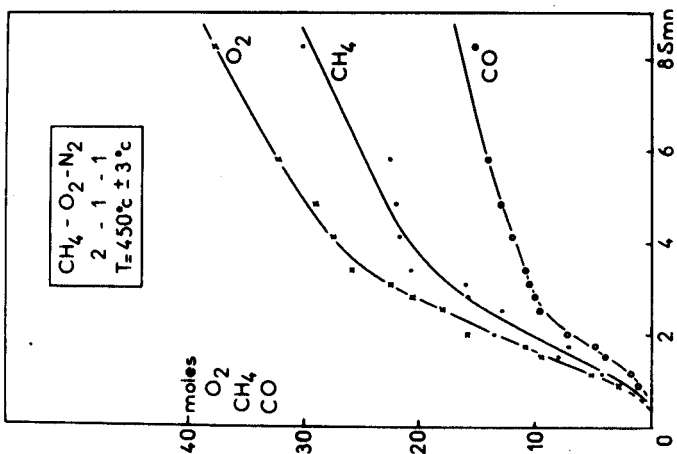
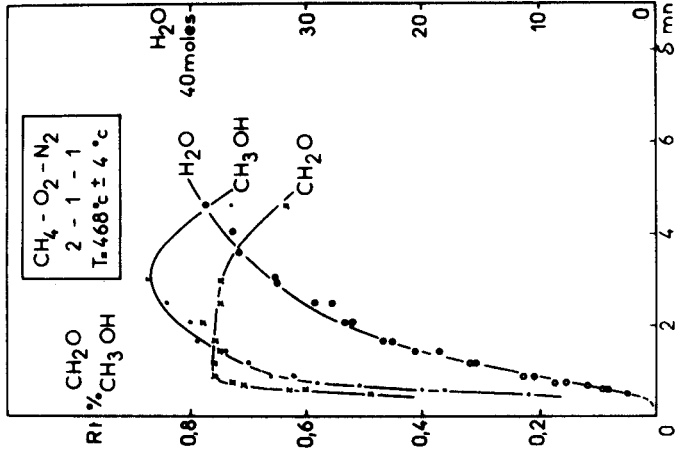
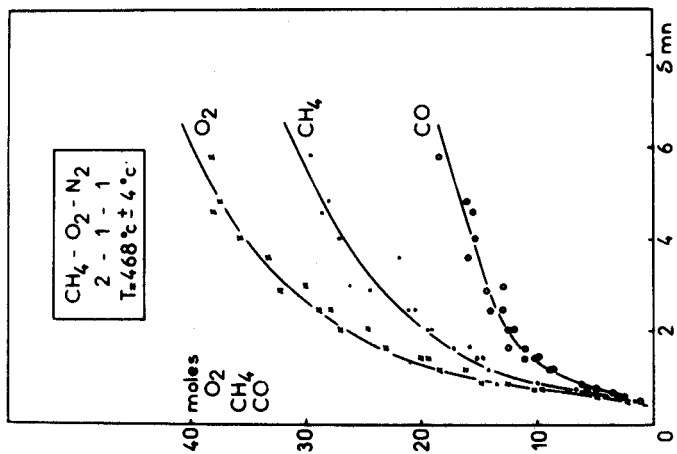
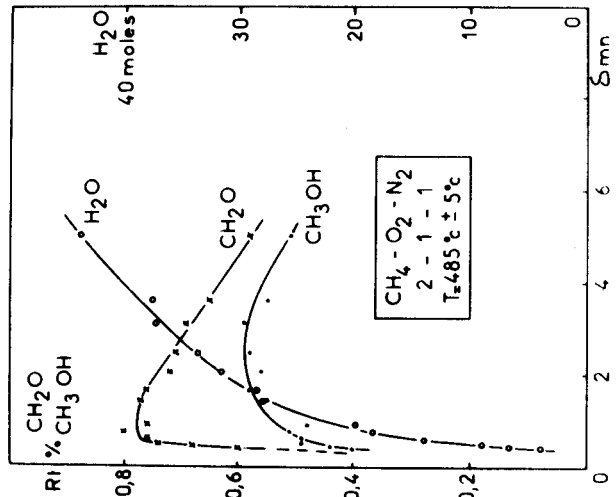
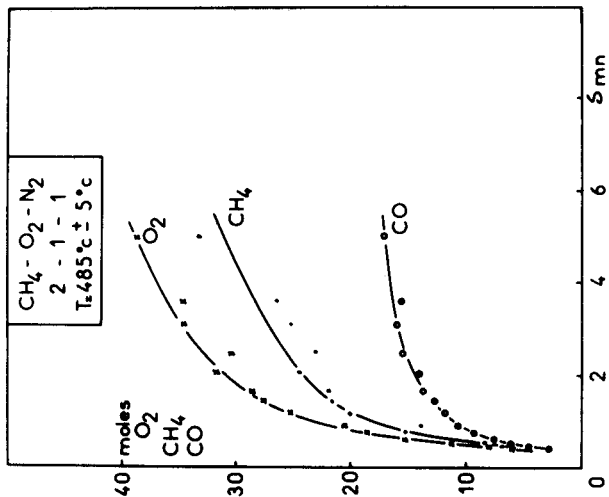
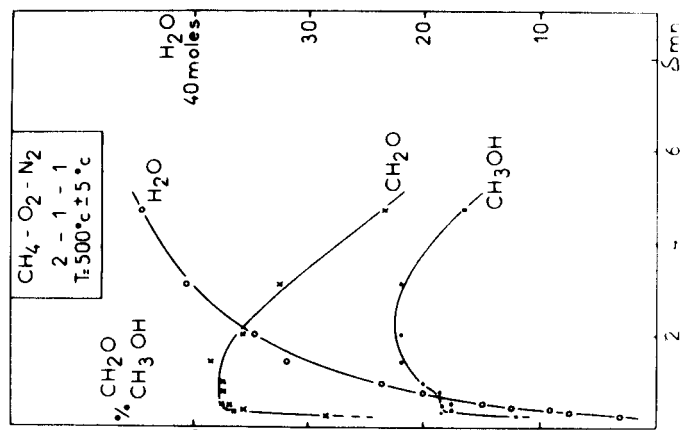
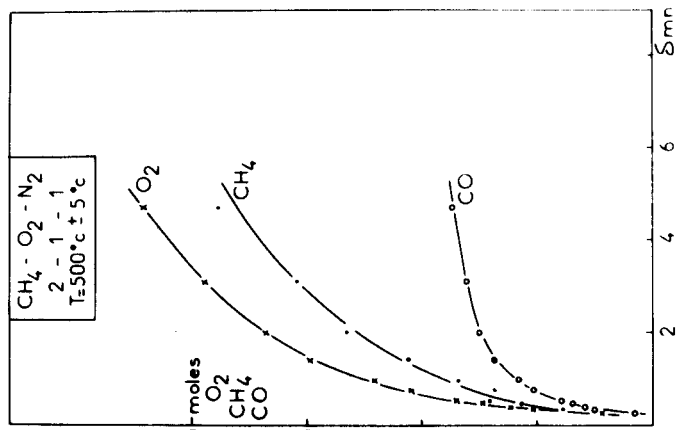


Fig. 19

Il est cependant plus significatif de calculer la sélectivité de chaque produit pour différentes valeurs du taux de conversion. On peut alors essayer de dresser un bilan en carbone, oxygène et hydrogène ; celui-ci sera forcément incomplet puisqu'on ne dose que 4 composés. Les sélectivités et les bilans, calculés aux températures de 407 et 450°C, sont indiqués dans les tableaux suivants :

T = 407°C

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|------------------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| SELECTIVITE | : x_{CH_4} : | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 | 15 | 20 |
| | : x_{O_2} : | 3,6 | 4,8 | 6 | 7,8 | 9 | 11,5 | 14,2 | 16,6 | 20,5 | 27,2 |
| | : S_{CH_2O} : | 17 | 17 | 14 | 12 | 10 | 7,5 | 5,9 | 4,6 | 3 | 0,9 |
| | : S_{CO} : | 25 | 33 | 50 | 56 | 58 | 62 | 66 | 67 | 70 | 69 |
| | : S_{CH_3OH} : | 3,5 | 8,7 | 11 | 11,6 | 11 | 10,2 | 10 | 9,3 | 8,4 | 7 |
| | : S_{H_2O} : | 50 | 67 | 100 | 120 | 123 | 130 | 138 | 141 | 150 | 150 |
| BILAN | : C : | 45,5 | 58,7 | 75 | 79,6 | 79 | 79,7 | 81,9 | 80,5 | 81,4 | 77 |
| | : O : | 26,5 | 39 | 58 | 67,6 | 73 | 77 | 80,3 | 84 | 83 | |
| | : H : | 37 | 50,6 | 68 | 77,6 | 77,8 | 79 | 82 | 82,5 | 85 | 82,5 |

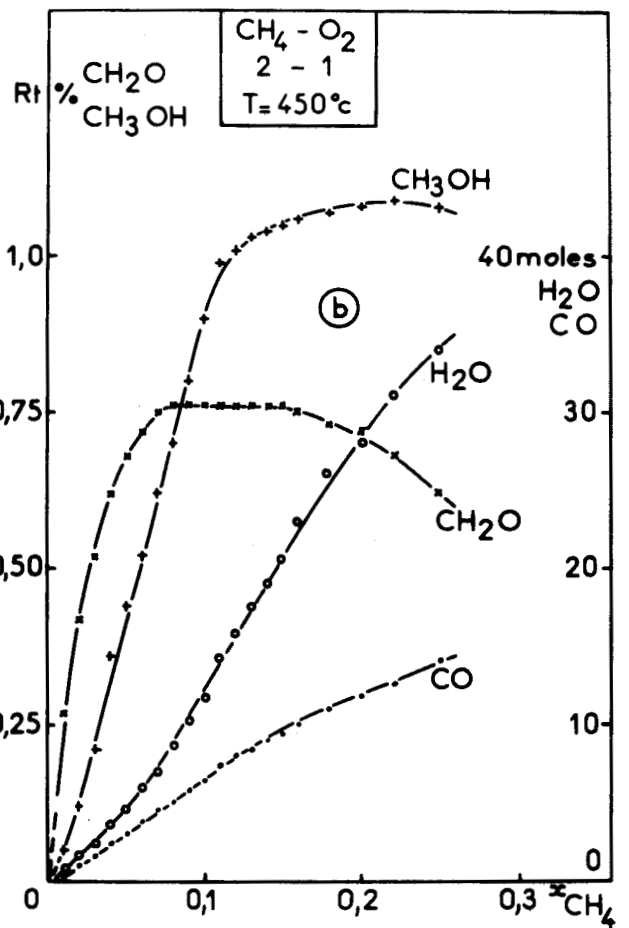
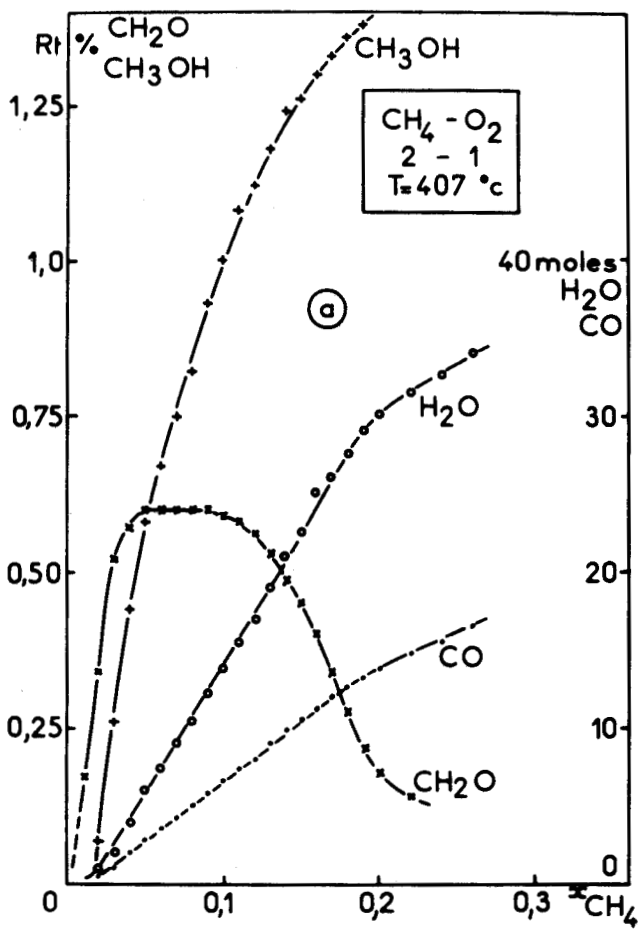


Fig. 20

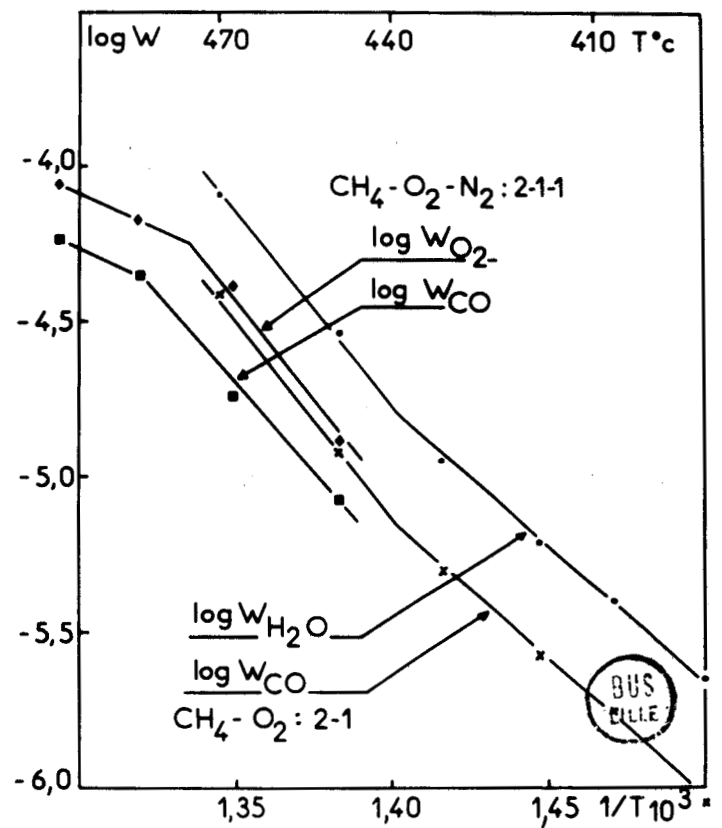
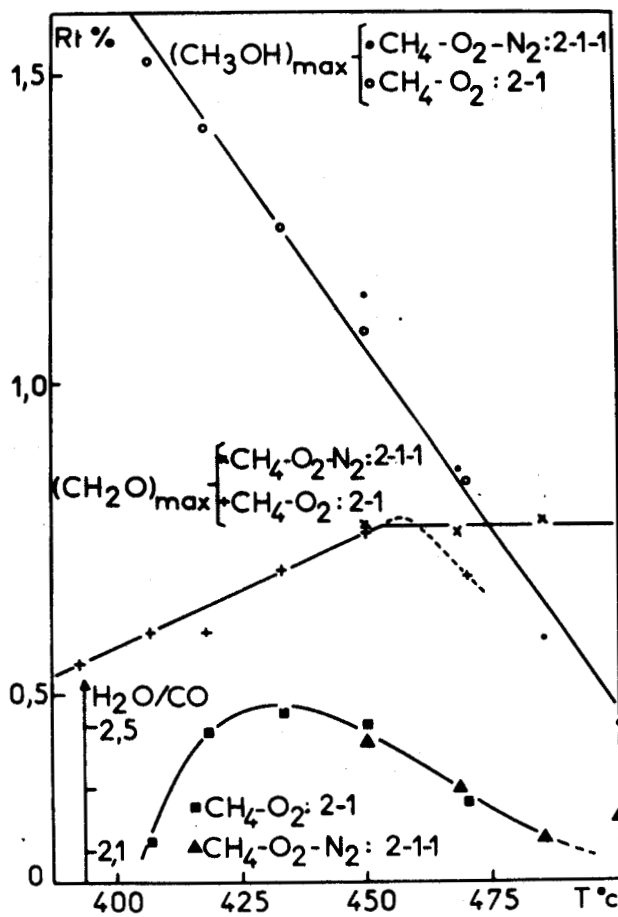


Fig. 21

Fig. 22

T = 450°C

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | x_{CH_4} | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 | 15 | 20 |
| | x_{O_2} | 3,4 | 5 | 7 | 8,2 | 9,4 | 12 | 14,6 | 18 | 21,4 | 28,4 |
| SELECTIVITE | S_{CH_2O} | 21 | 17 | 15,5 | 13,6 | 12 | 9,5 | 7,6 | 6,3 | 5 | 3,6 |
| | S_{CO} | 50 | 53 | 60 | 60 | 63 | 62,5 | 64 | 66,6 | 63 | 59 |
| | S_{CH_3OH} | 6 | 7 | 9 | 9 | 8,7 | 8,7 | 9 | 8,4 | 7 | 5,4 |
| | S_{H_2O} | 82,5 | 80 | 90 | 92 | 100 | 108 | 118 | 131 | 137 | 140 |
| BILAN | C | 77 | 77 | 84,5 | 82,6 | 83,7 | 80,7 | 80,6 | 81,3 | 75 | 68 |
| | O | 47 | 47,3 | 50 | 53 | 58 | 63 | 68 | 71 | 74 | 73 |
| | H | 57,7 | 55,7 | 61,7 | 61,6 | 64,6 | 67,8 | 71,8 | 77,3 | 78 | 77,2 |

On en tire un certain nombre de renseignements :

la sélectivité de CH_2O est maximale dans les tout premiers débuts de la réaction ; elle ne fait que décroître à partir de taux de conversion en méthane supérieurs à 2 %. Il faut remarquer en particulier que la sélectivité de CO est toujours supérieure à celle de CH_2O , quels que soient la température et le taux d'avancement,

la sélectivité de CH_3OH est maximale pour un taux de conversion de CH_4 de 4 à 6 % ; elle décroît lorsque la température augmente (11-12 % à 407°C, 9 % à 450°C),

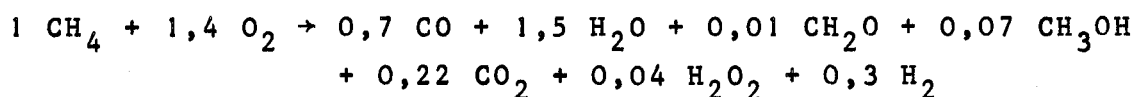
la sélectivité de CO devient, au-delà d'un certain degré d'avancement, sensiblement constante et égale à 60-65 % ; celle de H_2O augmente au fur et à mesure que croît le taux de consommation de CH_4 , elle atteint 140-150 % pour $x_{CH_4} = 20$ % (la sélectivité maximale de H_2O est de 200 %).

En ce qui concerne les bilans matière, il en ressort que le bilan en

C et O est relativement correct, si on y adjoint une quantité de CO_2 environ 3 fois plus faible que celle de CO (c'est ce qui a été obtenu lors des expériences effectuées à 475°C dans le réacteur de 470 ml). On constate cependant un bilan très insuffisant, à la température de 407°C , pour un taux de consommation du méthane inférieur à 4 % ; bien qu'il soit très délicat d'évaluer la sélectivité des produits à des très faibles taux de conversion, on peut toutefois supposer l'existence d'autres composés intermédiaires qui échappent à notre analyse.

Le bilan en H est également déficitaire, même si l'on tient compte d'une certaine quantité de peroxyde d'hydrogène et d'un dosage de l'eau par défaut. Il faudrait estimer à environ 15 % la présence d'H sous forme de H_2 , ce qui est compatible avec les résultats de (78).

A partir de ces données, il est possible d'établir une équation stoechiométrique globale, valable pour un taux d'avancement relativement important (15 à 20 %) et une zone de température avoisinant 450°C :



L'influence de la température sur les rendements maxima en formaldéhyde et en méthanol, pour les deux isobares étudiées, est matérialisée sur la figure 21 :

Le rendement optimum en CH_3OH décroît linéairement de manière très marquée quand on accroît la température de réaction (3 fois moins de méthanol à 500° qu'à 400°C),

Celui en CH_2O croît linéairement, mais d'une manière moins prononcée, entre 400 et 450°C , puis demeure constant.

La troisième courbe représente l'évolution du rapport de la quantité de H_2O formée à celle de CO à taux de conversion constant (60 % de O_2 consommé) ; ce rapport qui est toujours supérieur à 2 passe par un maximum vers 430°C . En admettant qu'il se forme 2 moles de H_2O pour 1 mole de CO (d'après l'équation stoechiométrique) on peut penser qu'il existe d'autres étapes de formation de l'eau dans une zone de température allant de 420 à 450°C environ.

L'influence de la température sur la vitesse maximale de la réaction est mise en évidence de plusieurs manières. On peut en effet mesurer les vitesses

maximales de consommation des réactifs, W_{CH_4} et W_{O_2} , de formation des produits W_{CO} , W_{H_2O} , W_{CH_2O} et W_{CH_3OH} . On peut alors en déduire les valeurs relatives suivantes :

$$W_{O_2} \approx \frac{4}{3} W_{CH_4} \quad W_{H_2O} \approx \frac{7}{3} W_{CO} \quad W_{CH_2O} \approx W_{CH_3OH}$$

Ces rapports sont sensiblement constants, quelle que soit la température.

Sur la figure 22, sont tracées les variations de $\log W_{O_2}$, $\log W_{H_2O}$ et $\log W_{CO}$ en fonction de $1/T$.

Pour l'isobare 760 torr (mélange 2 CH_4 - O_2), les variations de $\log W_{H_2O}$ et $\log W_{CO}$ sont analogues ; on obtient, pour l'une et l'autre, deux droites de pente différente dont l'intersection se situe vers $440^\circ C$. A partir de la mesure des pentes, on en déduit les valeurs des énergies d'activation globales apparentes : $40,5 \pm 0,5$ Kcal/mole et 56 ± 1 Kcal/mole.

Pour l'isobare 570 torr (mélange 2 CH_4 - 1 O_2 - 1 N_2), les variations de $\log W_{O_2}$, comme celles de $\log W_{CO}$, entre 450 et $500^\circ C$, donnent deux droites de pente différente qui se coupent vers $485^\circ C$. Les valeurs de E sont respectivement 52 ± 1 Kcal/mole et 21 ± 1 Kcal/mole.

L'apparition d'une zone de température (au delà de $485^\circ C$) où la vitesse croît modérément correspond vraisemblablement à la zone du ralentissement que nous avons déjà observée. Par contre l'observation d'une cassure vers $440^\circ C$ est inattendue.

b) *étude non isotherme du mélange 2 CH_4 - 1 O_2 - 1 N_2*

Au cours des expériences précédentes, réalisées avec le mélange 2 CH_4 - 1 O_2 - 1 N_2 dans le réacteur de 1650 ml, on observe une légère discontinuité dans l'évolution de la vitesse maximale avec la température.

Si l'on se réfère au diagramme morphologique $P = f(T)$ établi en système statique (14), on peut penser que l'isobare 570 torr traverse effectivement le domaine des "flammes froides" et du ralentissement.

Or on sait que l'allure explosive d'une réaction d'oxydation est attribuable non seulement à une multiplication importante des centres actifs, mais

encore à une élévation de température du système réactionnel ; il est donc souhaitable de laisser, dans ce domaine paramétrique, la réaction se dérouler sans contrainte.

Les températures sont prises sur la paroi externe du réacteur et le temps mis pour atteindre effectivement un régime stationnaire dépend donc essentiellement de la vitesse de transfert de chaleur produite par la réaction.

Les résultats, représentés sur la figure 23, sont obtenus pour des températures initiales de 435, 465 et 485°C.

A 435°C, la réaction démarre, de manière perceptible, par une accumulation de type exponentiel du formaldéhyde puis se déroule par une évolution simultanée de l'accumulation de CH_2O et CH_3OH suivant des vitesses comparables, de la consommation des réactifs et de la formation de CO et H_2O avec des vitesses maximales, de l'élévation de la température ; celle-ci n'excède pas une dizaine de degrés, ce qui est caractéristique d'une réaction lente, compte-tenu de la dimension du réacteur. Lorsque l'élévation de température a atteint une valeur maximale, la vitesse de la réaction commence à décroître.

A 465 et 485°C, les courbes ont une allure différente :

l'élévation de température est brutale et importante, parallèlement à une consommation rapide des réactifs ;

au maximum de l'effet thermique, qui suit légèrement le maximum de la quantité de CH_2O et de CH_3OH , on observe simultanément une chute de la concentration en CH_2O et CH_3OH et un maximum de la concentration d'un composé non identifié X (pic chromatographique précédant celui du formaldéhyde sur colonne de porapak N),

immédiatement après le pic de température, on constate une discontinuité dans les courbes d'évolution de O_2 , CH_4 , CO et H_2O , qui traduit un ralentissement de la vitesse de réaction,

la réaction se poursuit par une décroissance exponentielle de la température et une évolution, à nouveau normale, de la consommation des réactifs et de la formation des produits finals ; pendant ce temps, le formaldéhyde repasse par un maximum, de même le méthanol pour un taux d'avancement plus important.

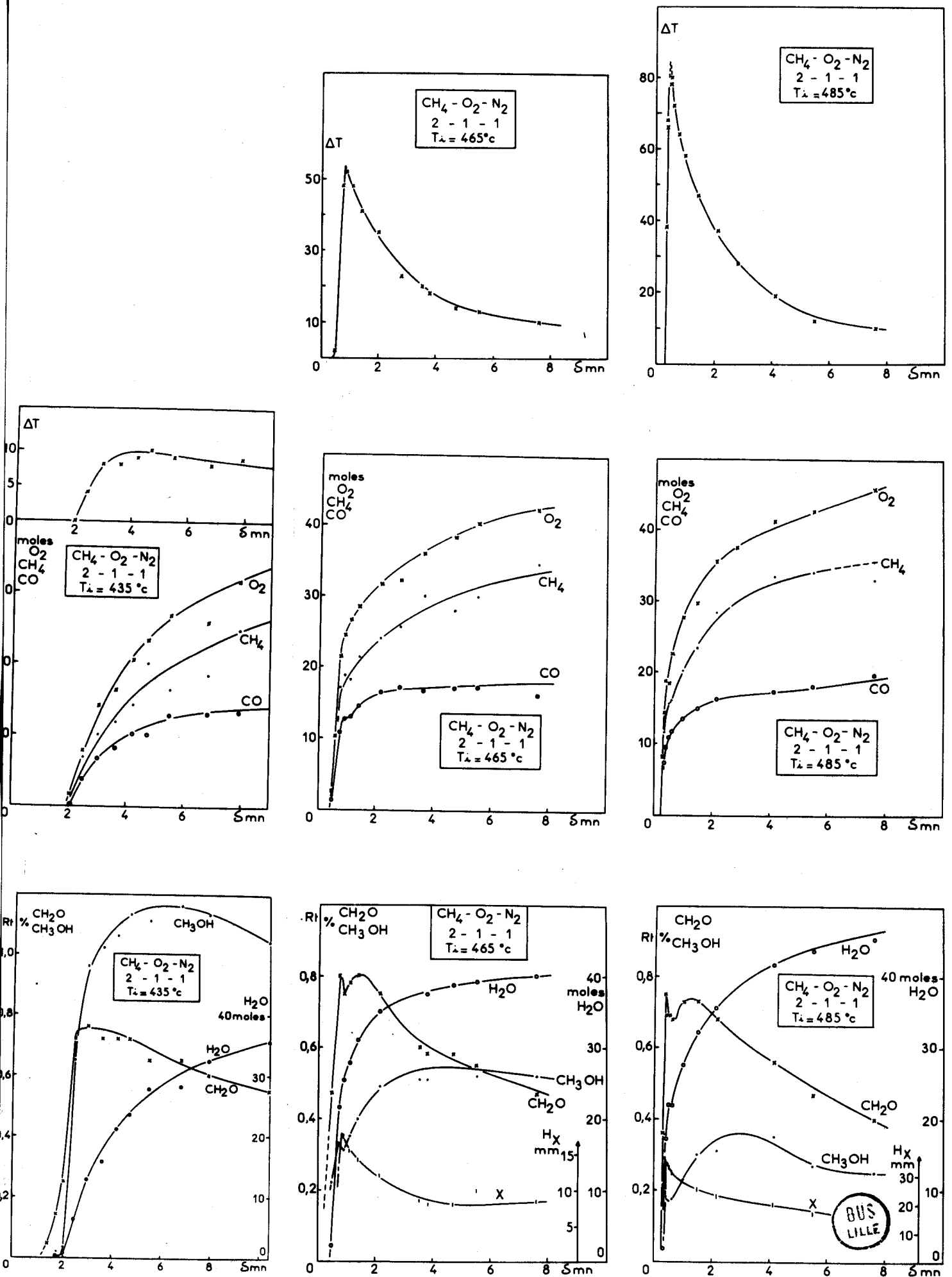


Fig. 23

Les résultats, que nous venons de décrire, présentent une analogie manifeste avec les courbes de MONTASTIER (54) obtenues au cours de l'évolution d'une flamme froide, à 480°C et 650 torr ; la période d'induction qui était de 48 sec est tout à fait du même ordre de grandeur que les temps de contact atteints au moment des maxima de température.

L'examen de la variation de ΔT_{\max} ou de W_M avec la température initiale de réaction montre clairement une discontinuité de comportement entre 435 et 465°C et l'accentuation du phénomène à 485°C.

Il est permis de supposer que cette transition corresponde à celle entre la zone de réaction lente et la zone de flammes froides.

III - OXYDATION DU METHANE DANS UN REACTEUR A RECIRCULATION.

Le couplage d'un réacteur dynamique de n'importe quel type avec une pompe à circulation de gaz peut être avantageusement appliqué à l'étude d'une réaction catalytique ou non.

En effet le réacteur à recyclage combine à la fois certains avantages du réacteur à agitation et du réacteur tubulaire ; avec une grande vitesse de circulation et un petit volume réactionnel par rapport au volume total du système, la conversion par passe est très faible, mais sur une grande période la conversion peut devenir importante.

L'application de ce système à l'étude de l'oxydation ménagée du méthane est intéressante sur le plan pratique puisque le rendement en formaldéhyde par rapport au méthane introduit ne dépasse guère 1 % en une seule passe alors que le taux de conversion du méthane n'est que de 5 à 15 % environ.

L'examen de la bibliographie nous montre qu'un certain nombre de travaux ont été effectués selon cette méthode, dont ceux de ANISONYAN et ses collaborateurs (21) qui obtiennent un rendement de 16 % en recyclant dix fois un mélange de méthane, d'air et d'oxyde d'azote.

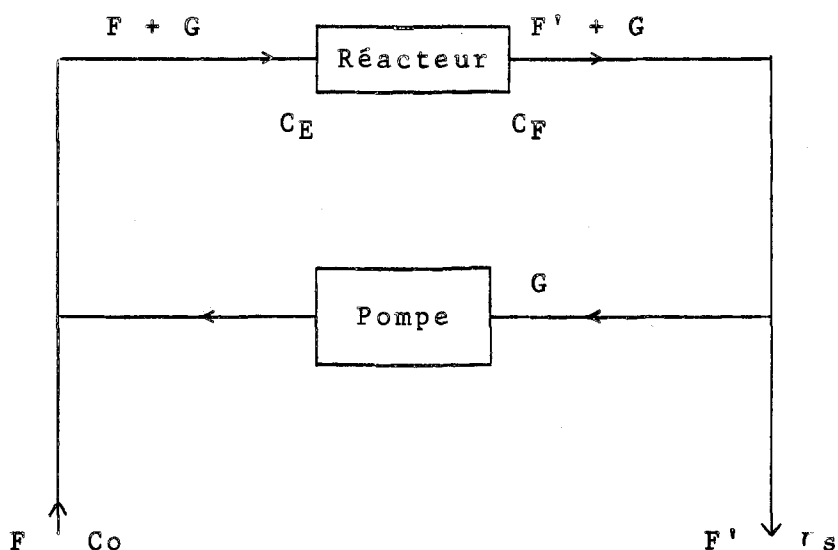
Ayant connaissance, grâce à nos résultats précédents, des principales conditions paramétriques les plus favorables à l'accumulation du formaldéhyde

en une passe, nous avons pu, après la mise au point de l'appareillage et de la méthode opérationnelle, effectuer une étude expérimentale rapide.

1. Principe du réacteur à recirculation.

Le principe consiste à recycler une grosse partie des réactifs qui n'ont pas réagi à l'aide d'une pompe à circulation, en effectuant simultanément l'introduction d'une certaine quantité de gaz frais dans le circuit et le rejet d'une certaine quantité de gaz de réaction.

Le schéma de principe est représenté ci-dessous :



Sachant que :

F : débit d'entrée (ou d'alimentation)

F' : débit de sortie (ou de purge)

G : débit de recyclage

Co, Cs : fractions molaires des réactifs à l'entrée et à la sortie du circuit de recyclage

CE, CF : fractions molaires à l'entrée et à la sortie du réacteur

Après chaque passe des gaz dans le réacteur, en supposant que le débit gazeux est le même à l'entrée et à la sortie, le taux de conversion partiel τ_p est donné par :

$$\tau_p = \frac{C_E - C_F}{C_E}$$

La vitesse de conversion V_p en une passe est : $V_p = (C_E - C_F)(F + G)\text{mole.temps}^{-1}$

soit :

$$\tau_p = \frac{V_p}{C_E (F + G)}$$

Le taux de conversion partiel est inversement proportionnel au débit de recyclage, donc dépend directement du temps de contact des gaz comme dans tout réacteur dynamique.

Connaissant la composition des gaz qui entrent dans le circuit de recyclage et qui en sortent, et supposant $F = F'$, on peut déduire le taux de conversion global τ_g :

$$\tau_g = \frac{C_o - C_s}{C_o}$$

la vitesse globale de la réaction étant :

$$V_g = (C_o - C_s) F$$

on tire :

$$\tau_g = \frac{V_g}{F \cdot C_o}$$

Le taux de conversion global est donc d'autant plus important que le débit d'alimentation et de purge est plus faible.

Quand un état d'équilibre est atteint, la vitesse globale de réaction V_g est égale à la vitesse partielle V_p . Il vient donc :

$$(C_E - C_F)(F + G) = (C_o - C_s) F \quad (1)$$

soit

$$\frac{F + G}{F} = \frac{C_o - C_s}{C_E - C_F} \quad (2)$$

Comme on cherche à obtenir $(C_o - C_s)$ le plus grand possible, on doit donc avoir :

$$F + G \gg F$$

on peut ainsi négliger F devant G dans toutes les relations.

Si on appelle C_f la fraction molaire du formaldéhyde dans les produits après une passe, on peut exprimer le rendement par rapport à la quantité de réactif introduit selon la relation :

$$Rt = \frac{G \cdot C_f}{F \cdot C_o} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \text{Or d'après (1) : } F \cdot C_o &= (C_E - C_F) G + F \cdot C_s \\ &= V_p + F \cdot C_s \\ &= \tau_p \cdot C_E \cdot G + F \cdot C_s \end{aligned}$$

soit
$$Rt = \frac{G \cdot C_f}{\tau_p \cdot C_E \cdot G + F \cdot C_s} \quad (4)$$

Ceci montre que le rendement dépend à la fois des conditions cinétiques (influence de G ou de τ_p) et de la quantité purgée F . Cs.

2. Description du dispositif expérimental.

L'appareil que nous avons mis au point et utilisé, comprend trois parties principales (figure 24) :

- le circuit d'introduction des gaz frais
- le circuit de recyclage
- le circuit d'évacuation des gaz (ou circuit de purge)

a) *circuit d'introduction*

Les débits de méthane, d'oxygène et d'azote, ajustés au moyen de vannes à pointe et mesurés à l'aide de rotamètres, convergent dans un mélangeur.

Le débit global peut être modifié à volonté grâce à une fuite réglable. Un débitmètre à bulle, placé en amont de la fuite, permet de mesurer le débit d'introduction des gaz frais.

b) *circuit de recyclage*

Il comprend :

- un dispositif de préchauffage des gaz vers 200°C
- le four et le réacteur ; celui-ci en silice a un volume de 110 ml (partie conique de 13 cm de haut, partie cylindrique de 14 cm de long et 30 mm de diamètre intérieur). Un couple thermo-électrique est placé au centre du four le long de la paroi du réacteur.
- une pompe à recirculation, minipompe à gaz COMEDO dont les performances quant au débit vont de 0 à 2500 ml/min ; elles sont en fait largement réduites par les nombreuses pertes de charge du circuit.
- un dispositif de piégeage du formaldéhyde constitué de deux barboteurs en série, contenant 15 à 20 ml d'eau distillée, refroidis dans un bain d'eau

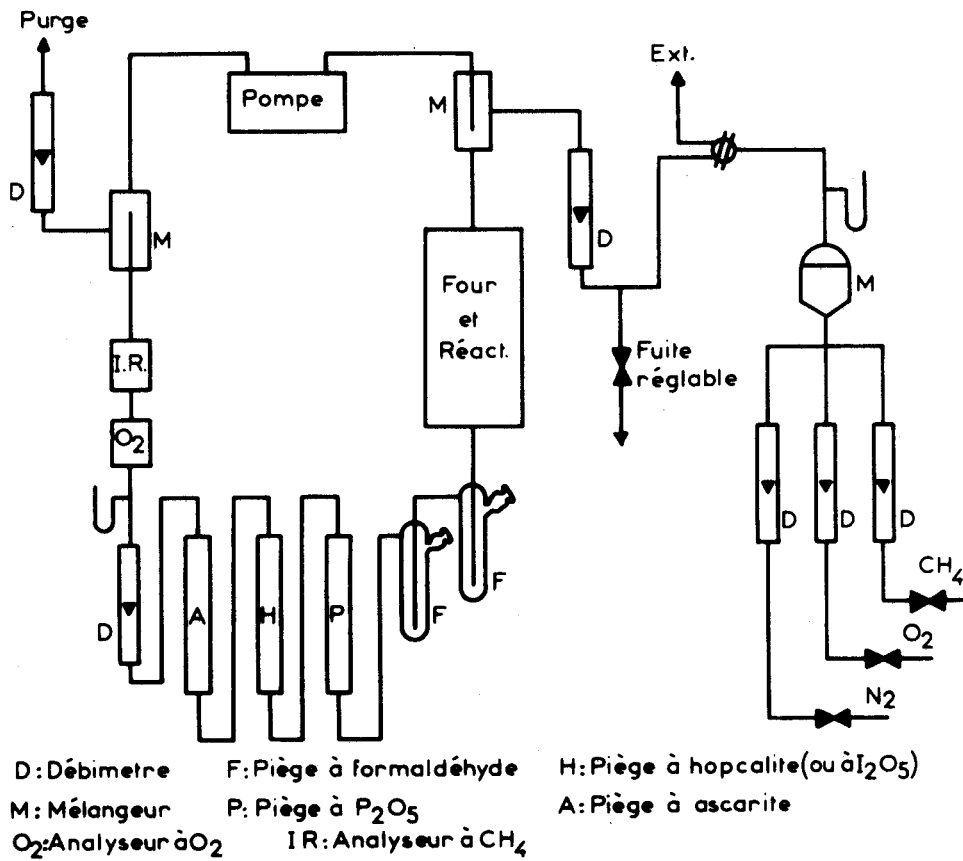


Fig. 24

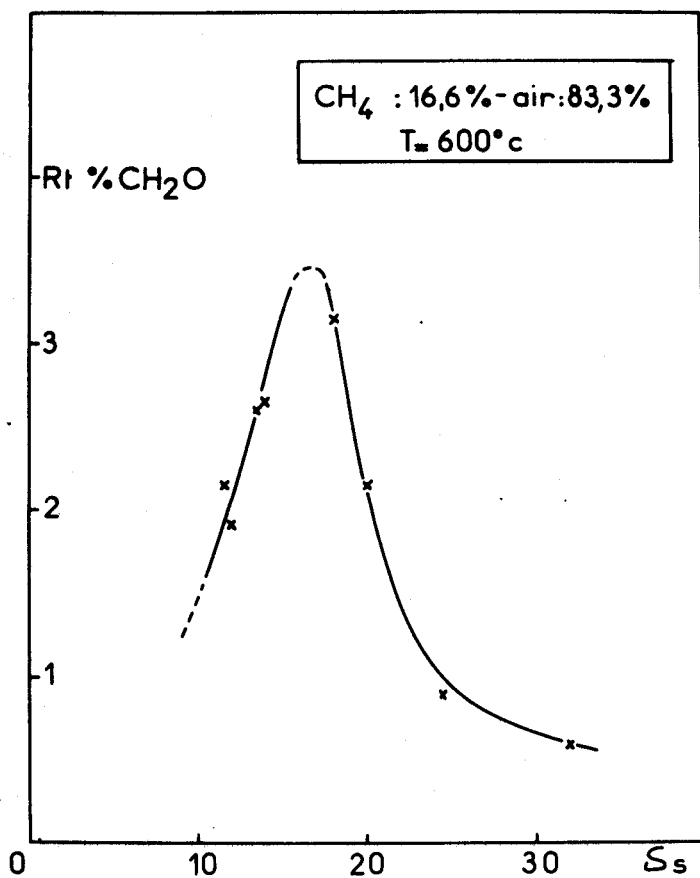


Fig. 25

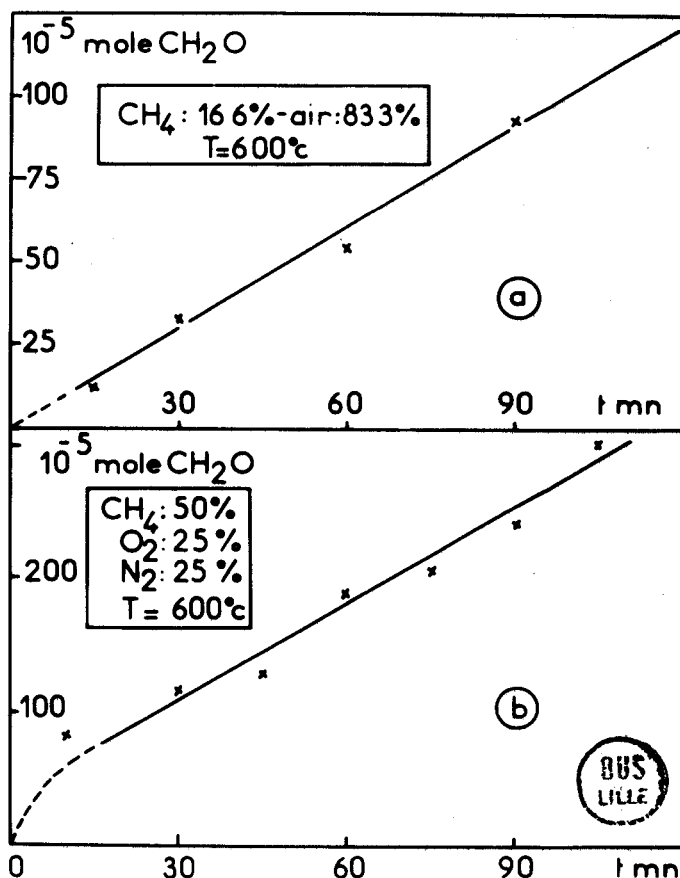


Fig. 26

glacée ; à leur partie supérieure est soudé latéralement un assemblage torion qui permet de faire aisément en cours d'expériences des prises d'essai de la solution à l'aide d'une microsiringue de 100 à 200 μ l. Les analyses du formaldéhyde sont effectuées par polarographie.

- un train d'arrêt des produits de réaction ; afin d'éviter un enrichissement du mélange en vapeur d'eau, mono et di-oxyde de carbone qui risqueraient d'altérer la réaction, nous avons disposé après les barboteurs successivement un tube à P_2O_5 imprégné de pierre ponce qui retient l'eau, un tube contenant de l'anhydride iodique mélangé à de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré pour retenir l'oxyde de carbone (selon la réaction $I_2O_5 + 5 CO \rightarrow 5 CO_2 + I_2$) et un tube à ascarité (amiante sodée) qui arrête le gaz carbonique. L'élimination de CO par I_2O_5 libère de l'iode facilement entraînable, malgré l'adjonction d'un piège refroidi à $-60^\circ C$; pour cette raison, nous avons remplacé ce tube par un tube à hopcalite (catalyseur d'oxydation à froid de CO en CO_2) dans une partie des expériences.

- un système d'analyse des réactifs qui permet de connaître à chaque instant les pourcentages d'oxygène et de méthane dans le circuit ; O_2 et CH_4 sont dosés comme précédemment par un analyseur BECKMAN et un analyseur I.R.

- un débitmètre à bulles indiquant la valeur approximative du débit de recyclage.

c) circuit d'évacuation des gaz

Relié au circuit de recyclage en aval de la pompe, ce circuit comprend essentiellement un débitmètre à bulles pour mesurer le débit de purge. On peut en outre y évaluer les pourcentages de méthane et d'oxygène.

3. Etude des conditions opératoires

La mise en oeuvre d'un procédé à recyclage est délicate car l'efficacité d'un tel système dépend non seulement des paramètres cinétiques de la réaction mais aussi des conditions de fonctionnement qui dépendent essentiellement de la valeur relative des débits de recyclage et de purge. Le critère d'efficacité est la valeur du rendement en formaldéhyde par rapport au méthane initial.

a) influence du débit d'entrée

L'étude expérimentale de l'influence du débit d'introduction des gaz frais, lequel conditionne le débit de purge, est réalisée de la manière suivante :

- envoi dans le circuit réactionnel d'un mélange de composition donnée, à un débit analogue au débit de recyclage souhaité, durant un temps tel que le régime stationnaire soit atteint.

- mise en marche de la pompe à circulation à la vitesse convenable.

- réglage du débit d'entrée des gaz frais à l'aide de la fuite réglable.

Dans le tableau ci-dessous, sont reportés un certain nombre de résultats, concernant l'influence du débit d'entrée sur le rendement en formaldéhyde, en maintenant sensiblement constant le débit de recyclage :

| | Débit d'entrée (1/h) | Débit de recyclage (1/h) | rapport $\frac{G}{F}$ | R_{CH_2O} (%) |
|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------|
| Mélange | 3,3 | 25,5 | 7,7 | 0,6 |
| 16,6 % CH ₄ - 83,3 % air | 2,3 | 24 | 10,4 | 2,8 |
| T = 600°C | 1,6 | 25 | 15,6 | 6,8 |
| Mélange | 4,2 | 37,5 | 9 | 0,33 |
| 12 % CH ₄ - 88 % air | 2,2 | " | 17 | 0,6 |
| T = 565°C | 1,6 | " | 23,5 | 1,3 |
| | 1,0 | " | 37,5 | 2,2 |

Les résultats montrent nettement que le rendement en CH₂O croît lorsqu'on augmente le rapport G/F, comme l'indique d'ailleurs la relation (3).

De même, comme le montre l'expression (4), en maintenant G constant, τ_p et C_f sont constants, par conséquent le rendement R ne dépend plus que de la quantité purgée elle-même fonction de la quantité de gaz frais introduits.

On comprend aisément que le nombre de cycles parcourus par le mélange gazeux est d'autant plus grand que les débits d'alimentation et de purge sont plus faibles.

b) influence du débit de recyclage

En adoptant le processus expérimental décrit précédemment, on effectue

une série d'expériences à différentes vitesses de recyclage, en gardant constant le débit d'entrée. Les dosages du formaldéhyde sont toujours faits lorsque le régime permanent est établi.

L'évolution du rendement en CH_2O (figure 25) en fonction du temps de contact, évalué par le rapport $\frac{V}{G}$, est tout à fait comparable à celle obtenue avec un réacteur dynamique à une seule passe. Le débit de recyclage est donc un paramètre cinétique important.

Cependant, dans nos conditions expérimentales, comme le taux de conversion partiel τ_p varie avec la valeur des temps de contact, il en résulte une variation de la fraction molaire C_F des réactifs à la sortie du réacteur, ainsi que celle des réactifs à la sortie du circuit de recyclage C_s ; par conséquent la fraction purgée, $F.C_s$, est différente à chaque expérience. La variation du rendement en CH_2O résulte donc d'une évolution d'ordre cinétique (temps de contact) et d'une variation de la quantité purgée (sans rapport avec la cinétique).

c) choix des conditions opératoires

Il s'agit en premier lieu de l'étude de la mise en régime qui est un problème fondamental.

Dans ce but nous avons étudié le fonctionnement du réacteur en fonction du temps ; on utilise un mélange de 16,6 % CH_4 - 83,3 % air, injecté à un débit de 1 l/h, à un débit de recyclage constant de 22,5 l/h ; on laisse se dérouler l'expérience pendant 120 minutes. La figure 26.a montre que la quantité de formaldéhyde accumulée varie linéairement avec le temps de réaction. Ceci indique clairement que le temps de mise en régime est très bref et que dans ces conditions le réacteur à recirculation fonctionne en régime permanent.

Toutefois les conditions de fonctionnement sont parfois moins bonnes, telles celles obtenues avec un mélange 50 % CH_4 - 25 % O_2 - 25 % N_2 , à 600°C ; la figure 26.b montre en effet que l'établissement du régime permanent diminue la vitesse d'accumulation du formaldéhyde.

Il s'agit en second lieu de l'étude de la mise en marche du réacteur à recyclage. Ce processus de démarrage, qui doit être sans influence sur la réaction proprement dite, doit permettre de réduire au maximum le temps néces-

saire à atteindre le régime permanent. Pour tendre vers cet objectif, il faut évidemment que les conditions initiales de mélange et de débits soient les plus proches possibles de celles obtenues en régime stationnaire.

4. Etude de l'influence des paramètres température et concentration.

Nous avons essayé, en réalisant un certain nombre d'expériences, de rechercher la température et la concentration de mélange les plus propices à l'accumulation de formaldéhyde.

Nous opérons dans la plupart des cas avec des mélanges méthane-air afin que les pressions partielles des produits à arrêter après chaque passe soient faibles et que l'effet thermique de la réaction soit négligeable.

a) *influence de la température*

Chaque expérience est effectuée, en gardant constants les débits d'entrée et de recyclage, pendant 30 mn au terme desquelles on dose la solution de formaldéhyde.

Dans le tableau ci-dessous sont indiqués certains résultats, ainsi que les conditions dans lesquelles ils sont obtenus :

| Composition des mélanges | Température (°C) | Débit d'entrée (1/h) | Débit de recyclage (1/h) | Rendement en CH ₂ O (%) |
|-------------------------------------|---------------------|----------------------------|--------------------------------|--|
| 16,6 % CH ₄ - 83,3 % air | 600 | 2,3 | 24 | 2,8 |
| | | 1,5 | 22,5 | 11,3 |
| | | 1,0 | 22,5 | 5,7 |
| | 655 | 1,5 | 24 | 8,7 |
| | | 1,5 | 20 | 10 |
| | | 1,5 | 11,5 | 5,3 |
| | 670 | 1,6 | 20 | 8,8 |
| | | 1,0 | 24 | 14 |
| | | 1,0 | 18 | 11 |
| | 700 | 1,5 | 39 | 11 |
| | | 1,5 | 36 | 13,4 |
| | | 1,5 | 31 | 13 |
| 1,5 | | 25 | 4 | |

| Composition des mélanges | Température (°C) | Débit d'entrée (1/h) | Débit de recyclage (1/h) | Rendement en CH ₂ O (%) |
|---------------------------------|---------------------|----------------------------|--------------------------------|--|
| 12 % CH ₄ - 88 % air | 565 | 1,15 | 32 | 2,2 |
| | | 1,15 | 27,5 | 1,6 |
| | | 1,15 | 21 | 3 |
| | | 1,15 | 14 | 3,2 |
| | 650 | 1,15 | 30 | 15,6 |
| | | 1,15 | 25 | 13,4 |
| | | 1,15 | 22,5 | 10,9 |
| | | 1,15 | 19 | 7,6 |
| 700 | 1,3 | 47 | 13 | |
| | 1,3 | 36 | 12 | |

Quelques remarques s'imposent :

. comme pour le réacteur à une passe, il faudrait faire varier, pour chaque température, le temps de contact sur un intervalle plus important.

. le choix du débit d'entrée n'est pas déterminé expérimentalement, mais pris au hasard.

On peut cependant constater que les rendements obtenus avec des mélanges méthane-air atteignent des valeurs de 12 à 15 %, entre 600 et 700°C. Rien n'interdit de penser, toutefois, qu'avec des temps de contact plus importants, des mélanges moins riches en azote et une température de réaction inférieure, de meilleurs rendements en formaldéhyde ne soient obtenus.

b) influence de la composition initiale des mélanges

Les expériences sont effectuées en maintenant constant le débit d'alimentation, mais en faisant varier quelque peu le débit de recyclage. Comme précédemment, on suit la réaction par la mesure de la quantité de formaldéhyde accumulé. Les résultats, indiqués dans le tableau ci-après, sont obtenus à 700°C.

Il semble manifestement que le rendement en formaldéhyde soit plus élevé lorsque les mélanges sont plus riches en air. Cette constatation est identique à celle que nous avons faite à propos de la réaction d'oxydation du méthane

par l'air dans un réacteur à une passe.

| Composition du mélange initial % CH ₄ - % O ₂ - % N ₂ | Débit d'entrée (l/h) | Débit de recyclage (l/h) | Rendement en CH ₂ O (%) |
|--|----------------------------|--------------------------------|--|
| 16,6 - 16,6 - 66,6 | 1,5 | 39 | 11 |
| | 1,5 | 36 | 13,4 |
| | 1,5 | 31 | 13 |
| | 1,5 | 25,5 | 4 |
| 29 - 14,5 - 56,5 | 1,5 | 39 | 7,3 |
| | 1,5 | 36 | 7,8 |
| | 1,5 | 30 | 7,3 |
| | 1,5 | 25 | 4,6 |
| | 1,5 | 19 | 1,3 |
| 41 - 11,7 - 47,3 | 1,5 | 42 | 3,5 |
| | 1,5 | 36 | 4 |
| | 1,5 | 34 | 3,5 |
| | 1,5 | 24 | 1,8 |

Il faut noter l'influence du débit de recyclage qui est toujours un paramètre fondamental.

Il faut également signaler que la série d'expériences est très insuffisante car nous n'avons pas opéré à d'autres températures de réaction, ni à d'autres valeurs de débit d'alimentation.

5. Conclusion

Cette étude sommaire de l'oxydation du méthane dans un réacteur dynamique à recirculation n'avait d'autre objectif que de montrer l'intérêt et l'efficacité de cette méthode pour accroître le rendement en formaldéhyde.

En effectuant une étude expérimentale succincte du rôle et de l'influence des principaux paramètres, nous avons tenté de préciser les conditions les plus satisfaisantes d'obtention du formaldéhyde :

. le rapport du débit de recyclage au débit d'entrée doit être grand afin que le taux de conversion à chaque passe soit faible et que le nombre de cycles soit important ; toutefois le choix du débit de recyclage est intimement lié à la valeur du temps de contact que l'on veut obtenir.

. il semble préférable d'utiliser des mélanges $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ ou $\text{CH}_4 - \text{air}$, malgré le volume que cela entraîne, de manière à ce que la vitesse de réaction soit peu importante et que le réacteur fonctionne dans des conditions quasi-isothermes.

. il semble enfin que les conditions de température et de concentration des mélanges soient approximativement les mêmes que celles requises par la méthode dynamique classique.

Certes, comme cela a été fait, l'addition d'un initiateur au mélange réactionnel doit améliorer le rendement. Il faudrait, en outre, connaître l'effet précis sur la cinétique de la réaction et sur l'accumulation du formaldéhyde en particulier, des produits de réaction plus ou moins bien éliminés après chaque passe. L'influence d'un initiateur est étudiée, dans le chapitre suivant, selon la méthode dynamique classique ; celle des produits de réaction n'a pas été entreprise.

Nous remercions Monsieur A. PEREZ, Ingénieur I.G.C., pour ses remarques judicieuses sur cette partie de notre travail.

IV - OXYDATION DU METHANE PAR L'AIR INITIEE PAR L'OXYDE AZOTIQUE.

Comme cela a été décrit dans le premier chapitre, l'addition de certaines substances à l'état de traces au mélange méthane-oxygène peut diminuer considérablement la période d'induction de la réaction et accroître sensiblement le rendement en formaldéhyde. Dans ce but et celui de préciser comment s'exerce l'influence de l'initiateur, nous avons entrepris une étude expérimentale de l'oxydation du méthane par l'air en présence d'un initiateur.

Notre choix s'est orienté vers les oxydes d'azote du fait de leur utilisation au laboratoire en système statique, soit additionnés au système

butane-oxygène (76, 79), soit ajoutés au mélange méthane-oxygène (80). L'introduction et la mesure de faibles pressions partielles de peroxyde d'azote NO_2 dans des réacteurs statiques ne posent pas de problèmes techniques, alors que le réglage et la mesure de très faibles débits sont des problèmes délicats.

Aussi avons-nous tourné la difficulté en utilisant de l'oxyde azotique dilué dans de l'azote comprimé. Le mélange, réalisé par la société l'AIR LIQUIDE, contient $7,5 \pm 0,1$ % en volume de NO. De cette manière, les débits nécessaires sont mesurables à l'aide de rotamètres.

Les expériences sont d'abord effectuées dans le réacteur de 110 ml qui a déjà été utilisé. Le choix des conditions de concentration des mélanges et de température de réaction s'est fait en fonction des résultats précédemment obtenus.

1. Réacteur de 110 ml

a) *appareillage et essais préliminaires.*

L'appareil utilisé est schématisé sur la figure 4 et a été décrit antérieurement. Les modifications apportées concernent le système d'introduction de l'oxyde azotique dans le mélange gazeux principal.

La partie essentielle est un système "torion" (figure 27) soudé sur l'ajutage du réacteur. Un tube en quartz de 5 mm de diamètre extérieur peut y coulisser et injecter NO en différents endroits du réacteur, indépendamment du fluide principal.

Trois couples thermoélectriques sont placés contre la paroi externe du réacteur, respectivement au sommet, au milieu et à la base de la partie cylindrique du réacteur comme l'indique la figure 27.

Les réactifs et l'oxyde de carbone sont dosés comme précédemment ; le formaldéhyde, la vapeur d'eau et l'alcool méthylique sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Afin de déterminer la position d'injection de NO la plus efficace sur la réactivité, des essais préliminaires sont faits dans les conditions suivantes :

mélange comprenant 16,7 % CH₄ + 83,3 % air + 0,1 % en volume de NO par rapport au débit global

température initiale de réaction : 550°C

débits globaux variant de 20 à 300 l/h (T.P.N.)

on vérifie auparavant qu'aucune réaction n'a lieu, dans ces conditions, en l'absence d'oxyde azotique. On effectue une série d'expériences en faisant varier le débit global et en introduisant NO à sept endroits respectifs du réacteur, comme cela est indiqué sur la figure 27. Les temps de contact sont calculés en prenant le volume compris entre l'extrémité de l'injecteur et l'extrémité du réacteur.

On observe une auto-inflammation des mélanges, stabilisée ou non stabilisée, accompagnée dans ce cas de fortes oscillations des débits. Une lueur bleue intense est observée facilement à l'oeil et la consommation des réactifs est importante (85 à 90 % d'oxygène consommé). Le temps de contact minimal correspondant à l'auto-inflammation est quelque peu différent suivant la position de l'injecteur :

| Position de l'injecteur | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|--------------------------------|------|------|-----|------|-----|---|---|
| temps de contact minimal (sec) | 1,45 | 1,45 | 1,2 | 1,45 | 1,6 | 2 | 2 |

Il est alors facile de conclure que l'introduction de NO à la position n°3, c'est-à-dire approximativement au sommet de la partie cylindrique du réacteur, est la plus efficace vis à vis de la réactivité des mélanges. C'est ce qui a motivé le choix de la position du tube d'injection pour les expériences suivantes.

b) résultats expérimentaux.

Une étude en fonction du temps de contact de l'évolution des réactifs et des principaux produits est effectuée à différentes températures initiales de réaction. Le mélange utilisé est constitué de 16,7 % CH₄ + 83,3 % air + 0,1 % NO. Les résultats obtenus à 522, 538, 550, 572 et 625°C sont représentés sur les figures 28 à 32.

Les courbes présentent toutes, de manière frappante, une évolution

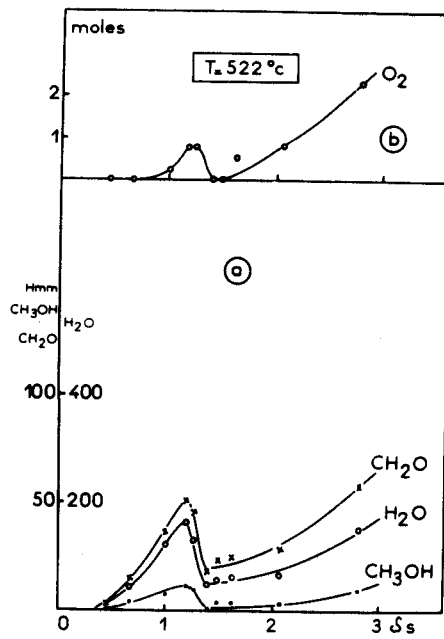


Fig. 28

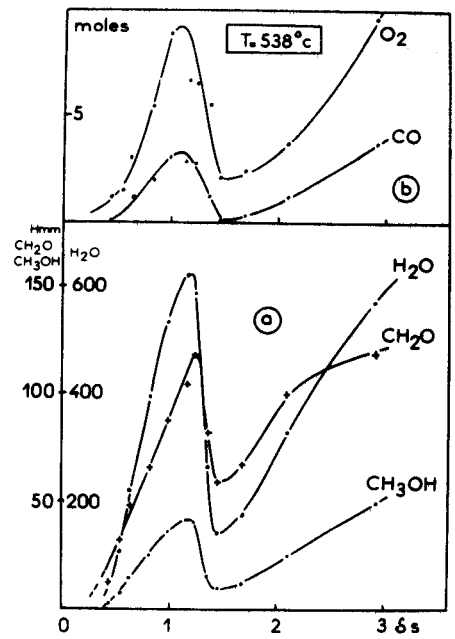


Fig. 29

Fig. 30

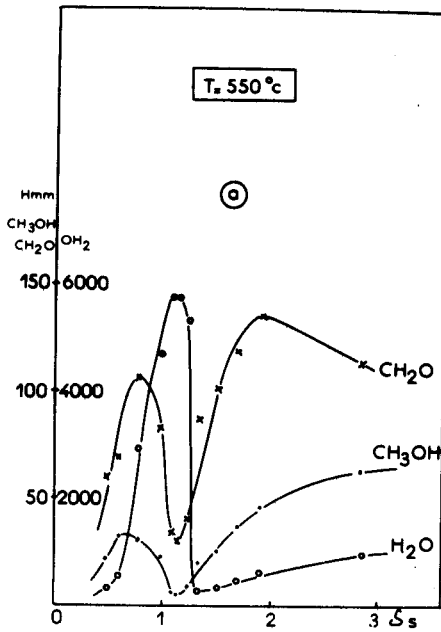
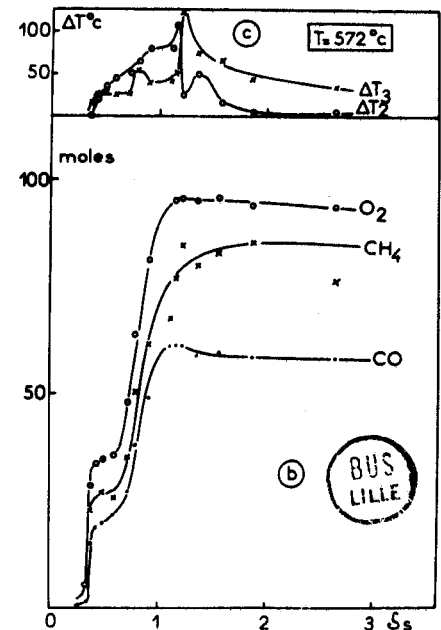
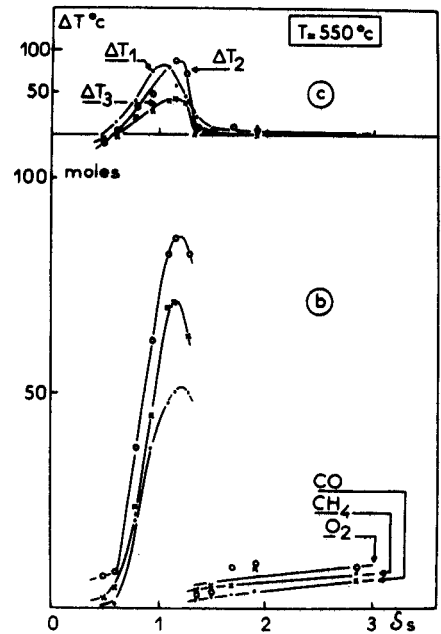
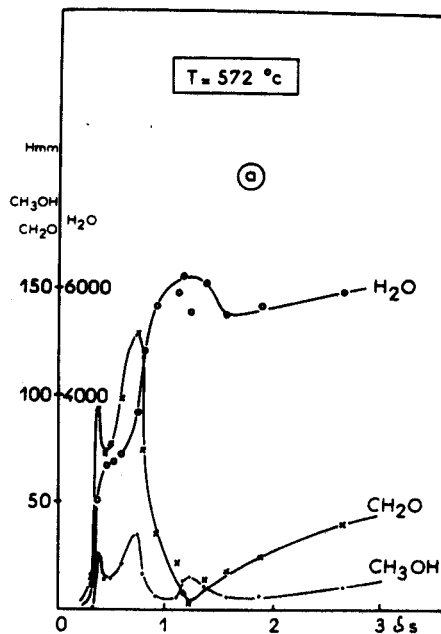


Fig. 31



anormale en fonction du temps de contact. On constate en effet :

- . d'abord une croissance d'allure exponentielle jusque $\delta = 1,2$ sec de la consommation des réactifs et de la formation des produits, que ce soit à 522, 538 ou 550°C;

- . puis une diminution brutale de la réactivité des mélanges, pour les mêmes températures;

- . enfin, pour $\delta > 1,4$ sec environ, une évolution à nouveau croissante de la réactivité.

Il est intéressant de constater que l'allure exponentielle, observée à 522 et 538°C pour $\delta < 1,2$ sec, se transforme en auto-inflammation à 550°C pour un temps de contact de 1,2 sec (ce qu'on observe dans les essais préliminaires). Ce comportement explosif se manifeste par (figure 30) :

- . une émission lumineuse bleue très intense (observable à l'oeil),
- . une élévation de température relativement forte ($\Delta T_2 \text{ max} \approx 90^\circ\text{C}$),
- . une consommation importante des réactifs (85 % d'oxygène et 70 % de méthane sont consommés),
- . une chute brutale de la quantité de formaldéhyde et de méthanol, alors que ces composés passent par un maximum pour un temps de contact inférieur.

A 572°C (figure 31) les courbes ont un autre aspect : on observe à un temps de contact d'environ 0,4 sec une brusque accélération de la vitesse de consommation des réactifs, simultanément à une rapide accumulation de formaldéhyde ; puis un ralentissement de l'évolution et à nouveau une consommation accrue des réactifs qui aboutit à une auto-inflammation pour un temps de contact d'environ 1,2 sec, accompagnée d'une chute brutale de la concentration en formaldéhyde. Si l'on examine les variations de l'effet thermique, on constate que ΔT_2 est maximal (environ 100°C) au voisinage de $\delta = 1,2$ sec, puis chute brusquement alors que ΔT_3 devient maximum (près de 125°C). Il semble donc que, dans un petit intervalle de débits, une flamme prend naissance au voisinage de l'extrémité du tube d'injection de NO ($\Delta T_3 \text{ max}$), puis pour un débit global légèrement supérieur elle se stabilise au centre du réacteur ($\Delta T_2 \text{ max}$).

A 625°C (figure 32.a) on constate que le phénomène d'accélération brusque de la vitesse, observé à 572°C, se transforme en une auto-inflammation ; la seconde auto-inflammation se produit comme précédemment. Il est possible que ce phénomène, que l'on observe vers $\delta = 0,4$ sec, soit une flamme froide qui se

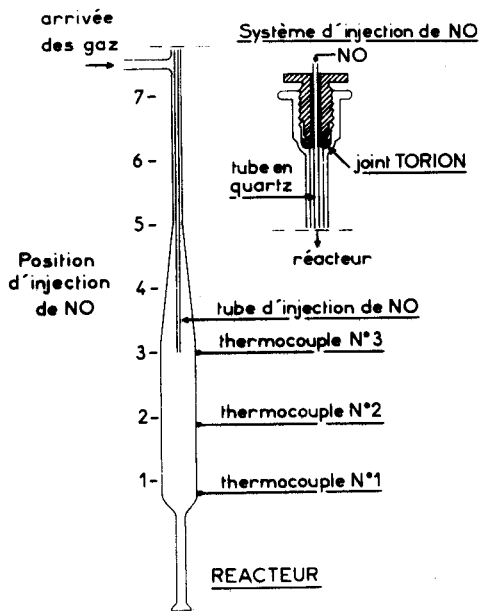


Fig. 27

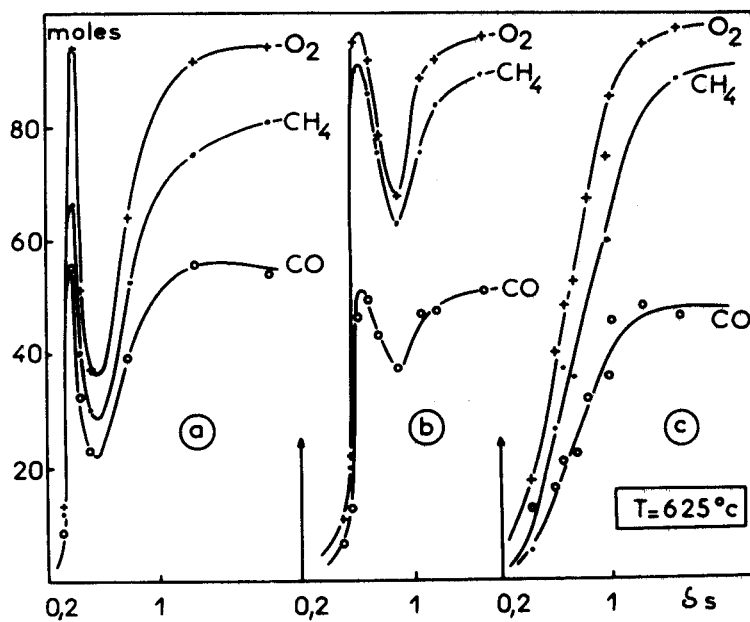


Fig. 32

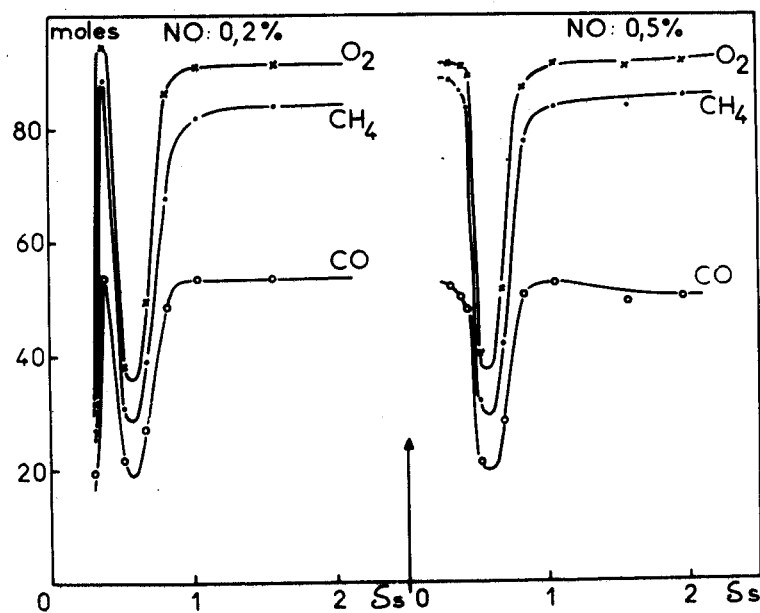
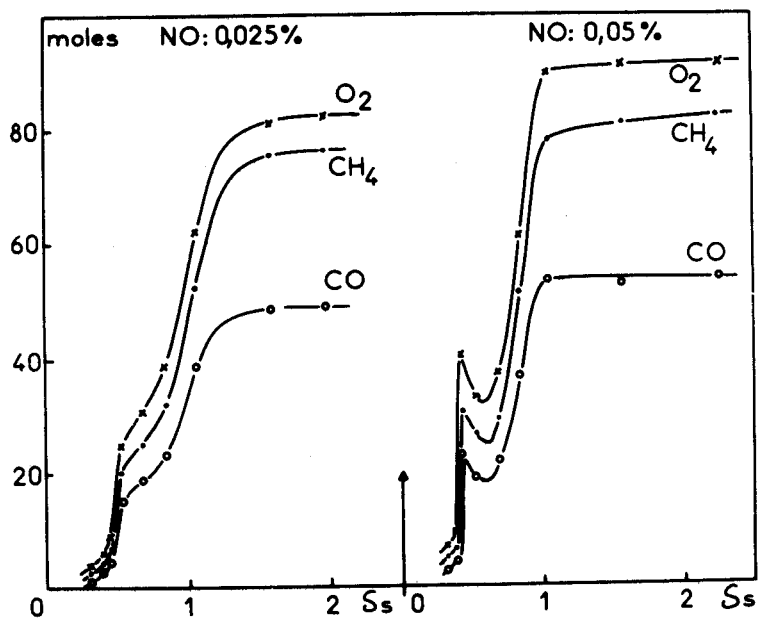


Fig. 33

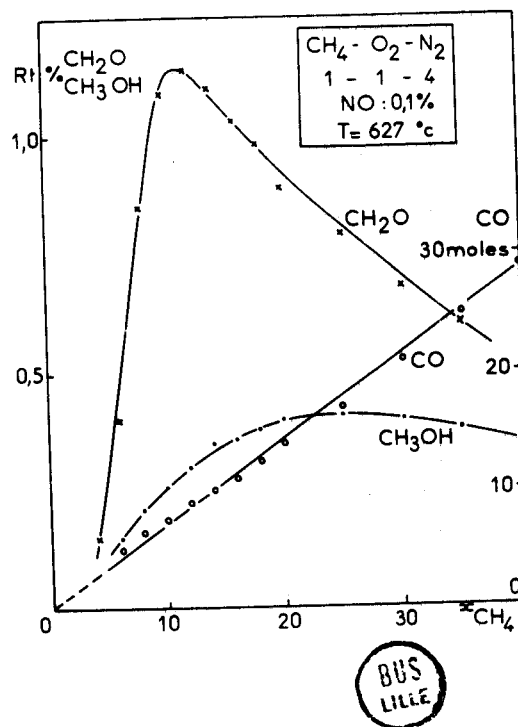


Fig. 34

transformerait en flamme normale de second stade.

Il est manifeste que l'obtention de tels phénomènes dépend non seulement de paramètres d'ordre cinétique mais aussi de facteurs liés à l'injection de NO dans le mélange gazeux principal. Cette hypothèse est confirmée par les résultats (représentés sur la figure 32) obtenus à 625°C en injectant NO successivement au centre du réacteur (position n° 3), au sommet de l'ajutage (position n° 7) et prémélangé au fluide méthane-air. On constate que les anomalies observées dans les courbes de consommation des réactifs et de formation de CO (figure 32.a) s'amenuisent lorsque NO est introduit dans l'ajutage (figure 32.b) et disparaissent avec un prémélange en laissant apparaître une évolution normale des courbes (figure 32.c). On observe en particulier la suppression totale de la première auto-inflammation. Ces résultats nous persuadent du rôle important sur la cinétique de la réaction de l'homogénéisation des mélanges ou du régime d'écoulement des fluides.

En dépit des anomalies dans le comportement de la réaction, l'étude de l'influence de la concentration en oxyde azotique est intéressante pour discerner les phénomènes de nature chimique. Les expériences sont effectuées à 625°C en injectant l'oxyde d'azote comme précédemment à des concentrations croissantes : 0,025 - 0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,5 % en volume. La figure 33 représente les courbes de consommation des réactifs et de formation de l'oxyde de carbone. L'évolution des courbes quand on accroît la concentration en NO rappelle celle observée lorsqu'on augmente la température ; elle se traduit, pour des temps de contact inférieurs à 0,5 sec, par la transformation de la pseudo inflammation froide en inflammation normale (à partir de 0,1 % de NO). Cependant le comportement anormal des courbes cinétiques entre 0,5 et 1 sec demeure.

c) interprétation des phénomènes.

L'origine des phénomènes observés étant manifestement liée à l'injection de NO, l'idée nous est venue d'observer à l'oeil l'écoulement de NO dans un courant d'oxygène. On injecte l'oxyde azotique au même endroit du réacteur dans un courant d'oxygène dont on fait varier le débit D_{O_2} de 20 à 450 l/h (T.P.N.). Le rapport des débits de NO et de O_2 est comparable à celui qui existe dans les expériences.

La formation instantanée du peroxyde d'azote NO_2 , de couleur rousse, permet de visualiser nettement l'écoulement et le mélange des fluides gazeux.

On observe globalement deux types de phénomènes :

. pour $30 \text{ l/h} < D_{O_2} < 190 \text{ l/h}$, le peroxyde d'azote formé dès l'extrémité de l'injecteur remonte vers le haut du réacteur et diffuse ensuite dans tout le volume du réacteur en formant un mélange assez bien homogène.

. pour $240 \text{ l/h} < D_{O_2} < 450 \text{ l/h}$, NO_2 s'écoule en rafales tourbillonnantes dans le fluide principal.

. entre ces deux types d'écoulement, soit approximativement pour $190 \text{ l/h} < D_{O_2} < 240 \text{ l/h}$, on observe à la fois un mouvement en tourbillon au voisinage de l'extrémité du tube d'injection, une légère remontée vers le haut et un écoulement homogène dans la partie inférieure du réacteur.

Or si l'on confronte les observations décrites ci-dessus aux résultats expérimentaux, on s'aperçoit que les changements de régime d'écoulement coïncident globalement avec les variations du régime de combustion. Ainsi :

. pour $D_{O_2} \times 240 \text{ l/h}$, soit $\delta < 1,2 \text{ sec}$ à la température de réaction, la consommation des réactifs et la formation des produits évoluent de manière exponentielle en fonction du temps de contact pour les températures de 522, 538 et 550°C.

. pour $190 \text{ l/h} < D_{O_2} < 240 \text{ l/h}$, soit $1,2 < \delta < 1,4 \text{ sec}$, on a, aux mêmes températures de réaction, un régime transitoire au cours duquel la vitesse de la réaction décroît brusquement.

. pour $D_{O_2} < 190 \text{ l/h}$, soit $\delta > 1,4 \text{ sec}$, le comportement de la réaction en fonction du temps de contact est de nouveau normal.

Nous ne pouvons expliquer le phénomène qui apparaît à 572 et 625°C pour $\delta = 0,4 \text{ sec}$ car les débits d'oxygène ne sont pas suffisamment grands.

L'interprétation théorique de ces phénomènes est délicate à fournir, car le problème de l'écoulement d'un fluide par un ajutage noyé dans un fluide principal est un problème complexe de dynamique des fluides ; les facteurs essentiels sont d'une part la nature du régime d'écoulement du fluide principal et d'autre part le rapport entre les vitesses ou les quantités de mouvement du fluide central et périphérique.

Connaissant la section de l'ajutage ($S_1 = 0,157 \text{ cm}^2$), le diamètre et la section du réacteur ($S_2 = 6,15 \text{ cm}^2$, $D_2 = 2,8 \text{ cm}$), le diamètre et la section

du tube d'injection de NO ($S_3 = 0,0314 \text{ cm}^2$, $D_3 = 0,2 \text{ cm}$), ainsi que la densité ρ et la viscosité μ du fluide central considéré comme de l'azote ($\rho = 12,5 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ et $\mu = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ Poise}$), et celles du fluide périphérique pris pour de l'air ($\rho = 11,66 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ et $\mu = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ Poise}$), on peut successivement calculer en fonction du débit volumique F :

la vitesse moyenne : $\bar{v} = \frac{F}{S}$
 la quantité de mouvement : $mV = F \cdot \rho \cdot \frac{F}{S} = \frac{\rho F^2}{S}$
 le nombre de Reynolds : $Re = \frac{D \bar{v} \rho}{\mu}$

Toutes ces grandeurs sont indiquées dans le tableau suivant :

| | | | | | | |
|---|-------------------|------|------|------|-------|--------|
| Débit du fluide principal F_1 (l/h) | : | 450 | 300 | 200 | 100 | 30 |
| Débit du fluide central F_2 (l/h) | : | 6 | 4 | 2,7 | 1,3 | 0,4 |
| Vitesse dans l'ajutage du fluide principal \bar{v}_1 (cm/sec) | : | 795 | 530 | 350 | 175 | 53 |
| dans le réacteur v_2 (cm/sec) | : | 20 | 13,5 | 9 | 4,5 | 1,3 |
| Vitesse du fluide dans le tube d'injection \bar{v}_3 (cm/sec) | : | 52,5 | 35 | 23,5 | 11,7 | 3,5 |
| Quantité de mouvement (g.cm.sec ⁻²) | $m_1 \bar{v}_1$: | 116 | 51,5 | 23 | 5,7 | 0,5 |
| | $m_2 \bar{v}_2$: | 2,9 | 1,3 | 0,58 | 0,14 | 0,013 |
| | $m_3 \bar{v}_3$: | 0,11 | 0,05 | 0,02 | 0,005 | 0,0005 |
| Nombre de Reynolds | Re_1 : | 2030 | 1350 | 900 | 450 | 135 |
| | Re_2 : | 365 | 240 | 160 | 80 | 24 |
| | Re_3 : | 75 | 50 | 35 | 17 | 5 |

On peut faire les remarques suivantes :

. les valeurs du nombre de Reynolds caractérisent théoriquement pour chaque fluide un régime laminaire, quels que soient les débits, ce qui empêche toute conclusion.

. le rapport des vitesses moyennes du fluide principal dans l'ajutage et du fluide central (\bar{V}_1/\bar{V}_2) est important ; par contre \bar{V}_2/\bar{V}_3 est inférieur à 1 ; ceci peut expliquer le fait que l'introduction de NO dans l'ajutage donne lieu à une anomalie moins grande dans les courbes cinétiques (figure 32.b) par rapport aux courbes de la figure 32.a.

. le débit de quantité de mouvement du fluide central est nettement moins élevé que celui du fluide périphérique , ce qui crée des conditions contraires à un bon mélange des fluides.

Aux faibles débits, en supposant que le fluide principal suit un régime laminaire, on peut penser que le profil de vitesse des gaz est tel que la vitesse est nulle le long des parois du réacteur et des parois du tube d'injection, ce qui peut provoquer une mauvaise diffusion de NO dans le mélange gazeux et son retour en arrière.

Au contraire, aux débits élevés, en supposant un régime turbulent pour le fluide principal, les échanges entre NO et le mélange sont du type convectif et de véritables bouffées de gaz sont à l'origine des échanges de matière, ce qui s'observe par les tourbillons dans l'écoulement des gaz.

Quant à l'interprétation des phénomènes de nature chimique et de leur évolution en fonction de la température et du pourcentage d'initiateur, elle est tout à fait possible si l'on considère les courbes cinétiques tranche par tranche, comme cela a été décrit.

En ce qui concerne la tranche des faibles débits ($\delta > 1,4$ sec), on constate une discontinuité entre 550 et 572°C qui indique une limite d'auto-inflammation. Au voisinage de $\delta = 1,2$ sec, on observe une seconde limite d'auto-inflammation entre 538 et 550°C. Enfin, à température plus élevée, il apparaît vers $\delta = 0,4$ sec une pseudo flamme froide qui se transformerait en flamme normale de second stade vers 600°C.

2. Réacteur de 15 ml

Le choix d'un réacteur de volume plus faible s'est opéré pour les deux raisons suivantes :

la diminution des périodes d'induction et l'abaissement des limites d'auto-inflammation quand on introduit NO, sont tels qu'il est nécessaire d'obtenir des temps de contact plus courts si l'on veut travailler à des températures de réaction plus élevées.

l'apparition de phénomènes liés à l'écoulement de NO dans le fluide principal et à l'homogénéisation du mélange incite à modifier la forme et les dimensions du réacteur de manière à ce que le rapport des vitesses moyennes des courants gazeux soit élevé.

Le réacteur en silice a un volume de 15 ml (longueur : 12 cm, diamètre extérieur : 15 mm). L'oxyde azotique est introduit à l'entrée du réacteur au moyen d'une tige en quartz de 2 mm de diamètre intérieur. Les produits de réaction sortent dans un ajutage sur lequel est soudé un système "torion" par où on soutire les produits en phase gazeuse à l'aide d'une seringue à gaz de 5 ml chauffée vers 50°C. Ces produits sont injectés dans le chromatographe pour la mesure du formaldéhyde et du méthanol. Le protocole expérimental est toujours le même : on fait varier le taux d'avancement de la réaction en faisant varier le débit gazeux global (entre 30 et 300 l/h T.P.N.). Tous les mélanges étudiés ont pour comburant de l'air synthétique. Dans ces conditions paramétriques, on n'observe aucune réaction en l'absence d'oxyde azotique.

a) comportement de la réaction

Les premières expériences concernent à nouveau le mélange 1 CH₄ - 1 O₂ - 4 N₂ (16,7 % CH₄ - 83,3 % air) additionné de 0,1 % en volume de NO. Les courbes de consommation des réactifs et d'accumulation des produits (CO, CH₂O, CH₃OH) en fonction du temps de contact présentent une allure classique, que ce soit à 600, 627 ou 652°C. A titre indicatif, nous représentons les résultats obtenus à 627°C en traçant les variations des rendements en CH₂O, CH₃OH et CO en fonction du taux de consommation de CH₄ (figure 34). Cette figure qui illustre l'ensemble des résultats montre les points suivants :

la quantité de CO est proportionnelle à la quantité de CH₄ consommé, comme cela a déjà été constaté dans la réaction d'oxydation de basse température en l'absence de NO. Environ 70 % du méthane consommé se trouve sous forme d'oxyde

de carbone, quel que soit l'avancement de la réaction.

la quantité de CH_2O accumulé est maximale (rendement de 1,1 à 1,2 % entre 600 et 650°C) pour un taux de conversion du méthane de 10 à 12 % ; la courbe d'évolution du rendement en formaldéhyde présente des différences avec la même courbe des figures 20.a et 20.b : d'une part il n'y a plus de concentration stationnaire en CH_2O ; d'autre part la pente maximale de la courbe ne passe plus par l'origine. Ce fait pourrait signifier une modification du processus de formation du formaldéhyde.

le rendement en alcool méthylique, qui passe de 0,6 à 0,3 % quand la température croît de 600 à 650°C, atteint un maximum pour un taux de consommation de CH_4 de 20 à 25 %, comme dans toute réaction.

On peut donc dire que l'influence de NO s'exerce essentiellement sur les premières étapes de la réaction.

b) influence du rapport CH_4/air

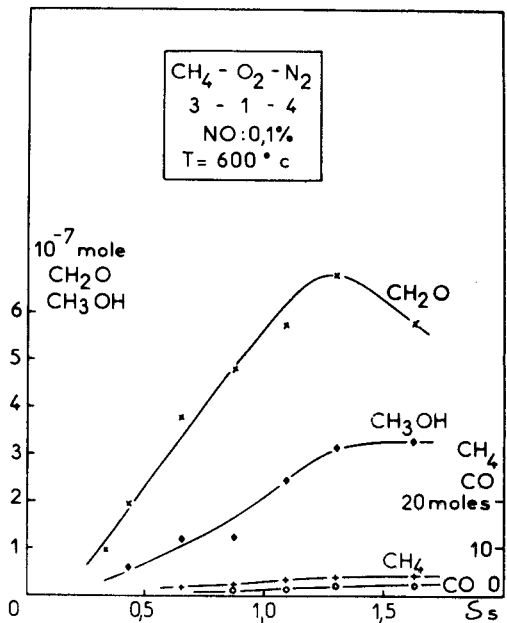
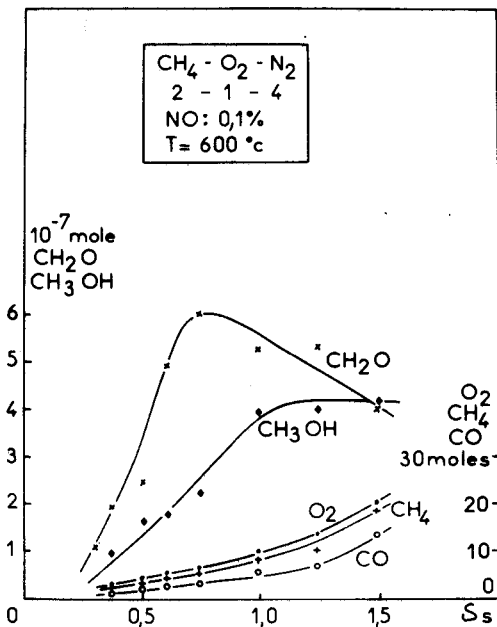
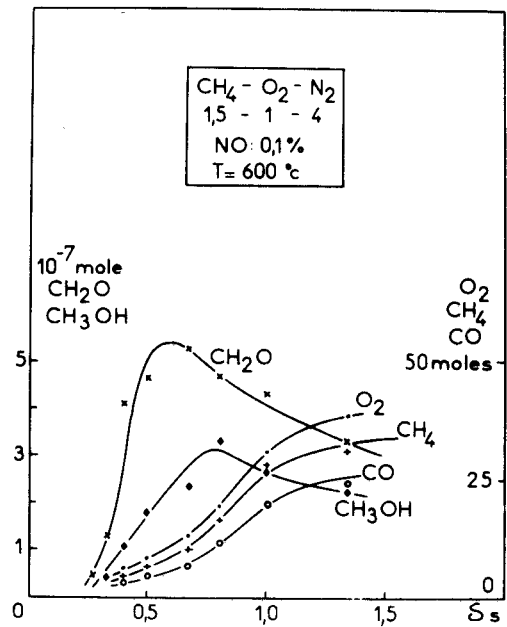
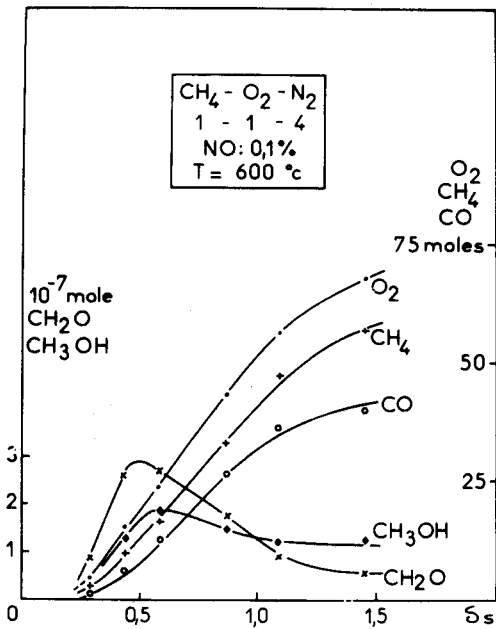
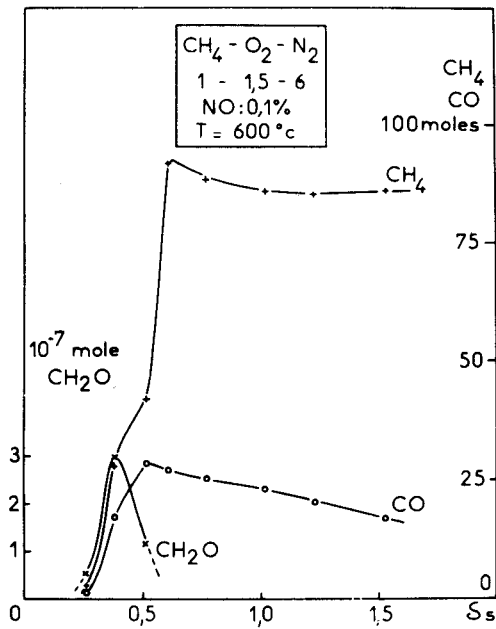
L'étude de l'influence du rapport CH_4/air , en maintenant constant le % en volume d'oxyde d'azote, est effectuée à 600°C. Elle porte sur les mélanges suivants :

| | | | |
|----------------------|---|------------|--|
| 11,7 % CH_4 | - | 88,3 % air | (1 CH_4 - 1,5 O_2 - 6 N_2) |
| 16,7 % CH_4 | - | 83,3 % " | (1 CH_4 - 1 O_2 - 4 N_2) |
| 23 % CH_4 | - | 77 % " | (1,5 CH_4 - 1 O_2 - 4 N_2) |
| 28,5 % CH_4 | - | 71,5 % " | (2 CH_4 - 1 O_2 - 4 N_2) |
| 37,5 % CH_4 | - | 62,5 % " | (3 CH_4 - 1 O_2 - 4 N_2) |

Signalons que nous n'avons pu faire varier le taux de conversion dans de larges limites pour chacun des mélanges car les temps de contact atteints sont insuffisamment longs.

Examinons les résultats représentés sur la figure 35 :

. dans le cas du mélange le plus riche en air (1 - 1,5 - 6) on observe une évolution rapide du taux de conversion (jusque 30 % de méthane consommé), puis un ralentissement de l'allure et enfin une accélération brusque jusqu'à une consommation de 90 % du méthane environ. Ce phénomène présente vraisemblablement le caractère d'une flamme froide suivie d'une flamme normale de second stade, que nous avons antérieurement observées.



BUS
LILLE

Fig. 35

. à mesure que les mélanges s'appauvrissent en air, la vitesse de consommation des réactifs diminue et la période d'induction augmente, comme dans le cas des mélanges méthane-air en l'absence d'initiateur.

Les indications concernant le formaldéhyde, le méthanol et l'oxyde de carbone sont rassemblées dans le tableau suivant :

| Mélanges | I | II | III | IV | V |
|---|---------|-------|---------|-------|---------|
| $\text{CH}_4 - \text{O}_2 - \text{N}_2$ | 1-1,5-6 | 1-1-4 | 1,5-1-4 | 2-1-4 | 3-1-4 |
| Rt max. CH_2O (%) | 1,35 | 0,9 | 1,25 | 1,1 | 0,95 |
| $\tau_{\text{CH}_2\text{O}}$ (sec) | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,75 | 1,3 |
| x_{CH_4} (%) | 29 | 10 | 8,5 | 5,5 | 4 |
| Sélectivité en CH_2O (%) | 4,65 | 9 | 14,7 | 20 | 24 |
| Rt max. CH_3OH | traces | 0,6 | 0,7 | 0,75 | maximum |
| $\tau_{\text{CH}_3\text{OH}}$ | | 0,6 | 0,8 | 1,5 | non |
| x_{CH_4} | | 15 | 16,5 | 20 | atteint |
| Sélectivité en CH_3OH | | 4 | 4,2 | 3,75 | |
| Sélectivité moyenne en CO | Inflam. | 70 | 70 | 60 | 50 |
| Rapport $n_{\text{CH}_2\text{O}}/n_{\text{NO}}$ | 1,5 | 1,5 | 2,8 | 3,1 | 3,5 |

On peut faire les observations suivantes :

. le rendement en CH_2O varie relativement peu quand on modifie la concentration des mélanges.

. la sélectivité en CH_2O (rendement par rapport au méthane consommé au maximum d'accumulation de CH_2O), par contre, augmente de façon appréciable quand on enrichit les mélanges en méthane. Les valeurs des sélectivités optimales sont même supérieures à celles indiquées dans ce tableau ; elles sont de l'ordre de 12 % pour le mélange II, 17 % pour le III, 25 % pour le IV, 30 % pour le V.

- . le rendement et la sélectivité en CH_3OH sont faibles et varient peu.
- . l'écart entre les maxima de CH_2O et CH_3OH augmente nettement quand la concentration en CH_4 croît.
- . le rapport du nombre de moles de CH_2O obtenues au nombre de moles de NO introduites croît quand le mélange s'appauvrit en air.

c) influence du pourcentage de NO

Cette étude est effectuée à 620°C avec le mélange $2 \text{CH}_4 - 1 \text{O}_2 - 4 \text{N}_2$ (28,5 % CH_4 - 71,5 % air). On fait varier le pourcentage de NO de 0,05 à 0,5 % (en volume) par rapport au débit global.

Les résultats sont représentés sur la figure 36 et quelques chiffres concernant le formaldéhyde sont indiqués dans le tableau suivant :

| % NO | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,5 |
|--|------|------|------|------|
| Rt max. CH_2O (%) | 0,9 | 1,25 | 1,25 | 1,25 |
| $\tau_{\text{CH}_2\text{O}}$ (sec) | 0,65 | 0,7 | 0,5 | 0,55 |
| x_{CH_4} (%) | 4 | 12 | 10 | 8 |
| Sélectivité en CH_2O (%) | 22,5 | 10 | 12,5 | 15,5 |
| $n_{\text{CH}_2\text{O}}/n_{\text{NO}}$ | 5,2 | 0,5 | 1,8 | 0,7 |

Les principales constatations que l'on peut faire sont :

- . le rendement en CH_2O atteint à partir de 0,1 % de NO une valeur limite, indépendante de la teneur en NO ; la sélectivité est grande lorsqu'on introduit peu de NO ; elle augmente à partir d'une certaine concentration initiale de l'oxyde d'azote.
- . le rendement en CH_3OH , comme on le constate sur les courbes, est constant et égal à 0,7 % environ quel que soit le pourcentage de NO .
- . la sélectivité moyenne en CO , sensiblement voisine de 70 %, semble indépendante de la concentration de l'initiateur.
- . la vitesse maximale de consommation des réactifs ou de formation des pro-

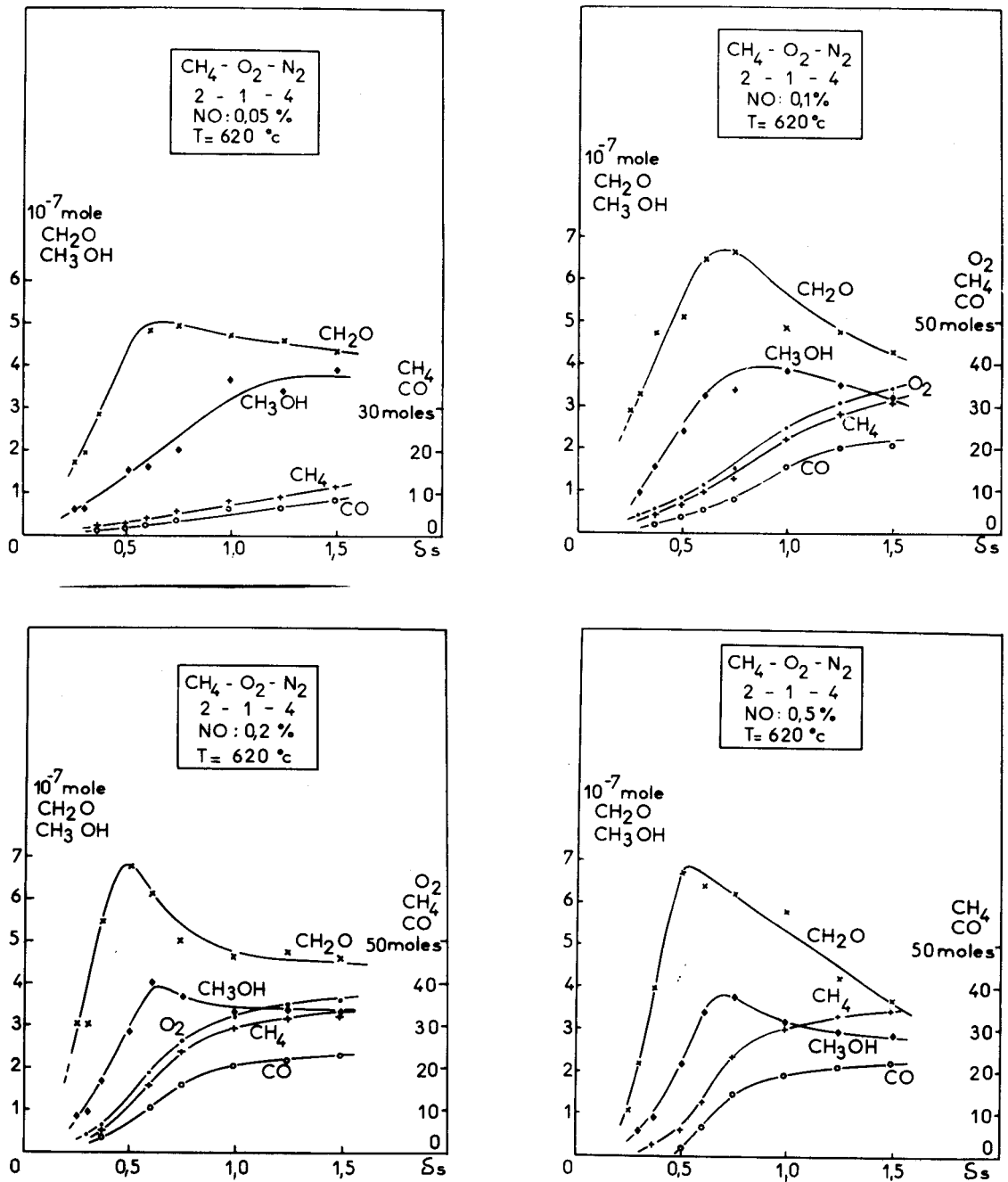


Fig. 36

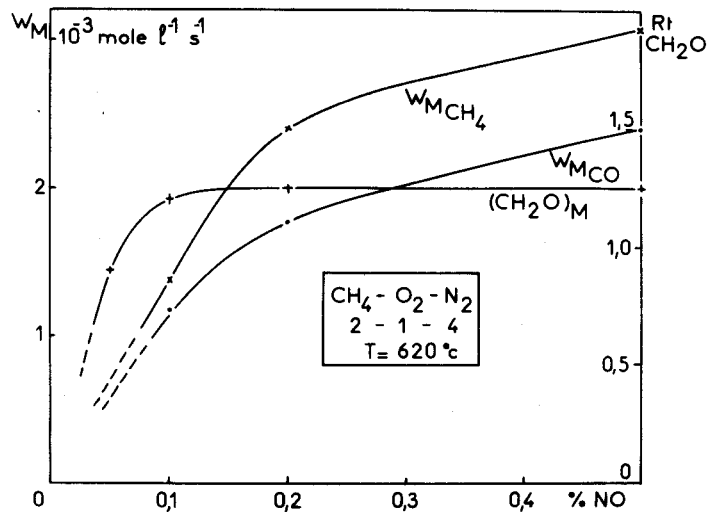


Fig. 37

duits finaux croît de façon importante jusque 0,2 % de NO, puis plus lentement au delà, ce qui tend à signifier que l'effet de NO s'atténue à mesure que sa concentration croît. Ceci se constate également à partir des périodes d'induction.

Les courbes de la figure 37 montrent bien que l'effet de l'oxyde d'azote est surtout marquant quand il est introduit en très faibles quantités.

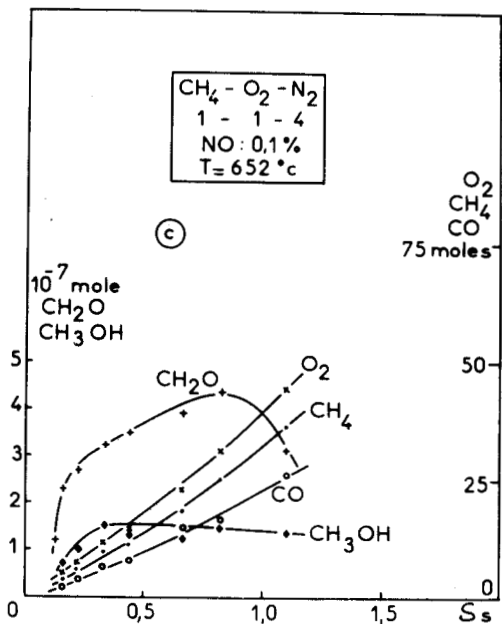
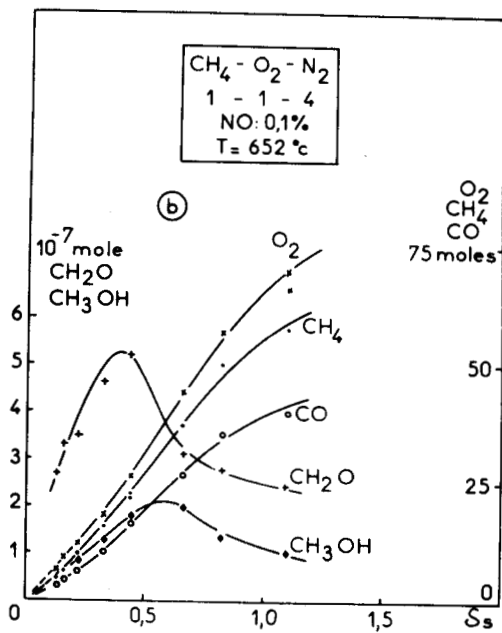
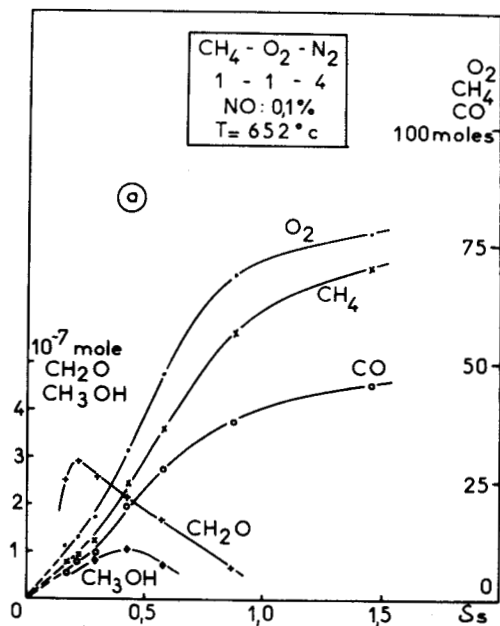
d) influence d'un remplissage et d'un traitement de parois

On introduit dans la partie inférieure du réacteur des baguettes de quartz de 4 mm de diamètre extérieur et 6 cm de longueur.

On opère à 652°C avec le mélange $1 \text{ CH}_4 - 1 \text{ O}_2 - 4 \text{ N}_2 + 0,1 \text{ \% NO}$. Les courbes de la figure 38.a représentent les résultats obtenus dans le réacteur vide dans les mêmes conditions de température et de concentration.

Avec le réacteur garni de remplissages, les temps de contact sont calculés à partir du nouveau volume libre du réacteur (11 cm^3). Les résultats sont sur la figure 38.b : on n'observe aucun effet sur la consommation des réactifs au début de la réaction ; toutefois la vitesse maximale est inférieure. Les rendements en CH_2O et CH_3OH augmentent sensiblement (environ 1,6 % de formaldéhyde), mais les temps de contact correspondant aux maxima sont supérieurs.

En lavant le réacteur et les baguettes de quartz par une solution saturée de BaCl_2 , l'allure des courbes est modifiée (figure 38.c) : la vitesse de consommation des réactifs et de formation de l'oxyde de carbone est plus faible ; la courbe d'accumulation de CH_2O semble présenter une sorte de maximum prolongé de la concentration en formaldéhyde en fonction du temps de contact. Ceci semble dû à une destruction des radicaux sur les parois traitées et donc à une diminution de la décomposition de CH_2O par attaque radicalaire, comme cela a été décrit dans le chapitre I.



BUS
LILLE

Fig. 38

CHAPITRE III

DISCUSSION DES RESULTATS.

I - ETUDE DES DIFFERENTS ASPECTS DE LA REACTION D'OXYDATION DU METHANE.

La discussion de nos résultats obtenus en système dynamique à la pression atmosphérique doit nécessairement tenir compte des résultats acquis en système statique.

Une étude physico-chimique préalable présente en effet un double intérêt :

d'une part la connaissance des diagrammes d'explosion qui permettent de localiser de manière précise les différents domaines paramétriques correspondant à différents aspects de la réaction nous aide à situer la réaction suivant les conditions paramétriques utilisées ;

d'autre part le rapprochement des résultats morphologiques et analytiques permet d'établir la nature des mécanismes de la réaction et de voir comment l'importance relative de ces mécanismes varie avec les différents paramètres.

En examinant le diagramme Pression-Température de VANPÉE (9) et celui plus complet de LUCQUIN et coll. (14), on peut observer le domaine des inflammations normales de second stade dont la limite comporte un lobe, le domaine des flammes froides et le domaine des réactions lentes compris entre la limite réactionnelle et les limites d'explosion : ce dernier domaine comprend les zones de basse et de haute température et une zone intermédiaire dite de ralentissement. En opérant selon la méthode dynamique, nous avons pu, avec une certaine difficulté, mettre en évidence une partie de ces domaines.

Nous essayons dans cette partie de préciser la nature des mécanismes chimiques qui rendent compte à la fois des résultats morphologiques et de nos résultats analytiques.

1. La réaction lente de basse température.

L'évolution de la réaction lente de basse température en fonction du temps se résume de la manière suivante :

une accumulation de formaldéhyde et de peroxyde d'hydrogène dès le démarrage de la réaction ;

une concentration maximale de CH_2O et H_2O_2 atteinte presque simultanément pour un faible taux d'avancement de la réaction ;

un maximum très décalé du méthanol ;

une vitesse maximale de consommation des réactifs atteinte pour un faible taux de conversion du méthane et demeurant stationnaire un certain temps.

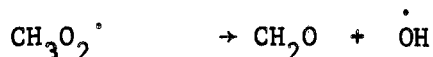
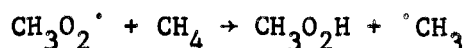
Lorsqu'on fait varier la température, la quantité de méthanol décroît dès 400°C , celle de formaldéhyde croît linéairement jusqu'à ce que soient atteints les domaines d'inflammation ou du ralentissement.

Quand on modifie la composition initiale du mélange, on constate que la concentration du formaldéhyde et la vitesse maximale de consommation du méthane passent par un maximum avec des mélanges contenant 60 à 66,6 % de CH_4 .

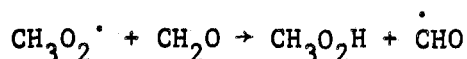
a) mécanismes de la réaction lente de basse température

De nombreux faits expérimentaux ont amené un certain nombre d'auteurs à expliquer la nature de la réaction de combustion de basse température par un jeu de mécanismes compétitifs.

KLEIMENOV et NALBANDYAN (99) observent dans l'oxydation du méthane initiée photochimiquement ($25^\circ < T < 400^\circ\text{C}$) que la vitesse d'accumulation de CH_2O croît sans cesse quand on augmente la température, mais que la vitesse d'accumulation de $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ décroît à partir de 300°C et devient quasi nulle vers 400°C . SEMENOV (12) et ENIKOLOPYAN (107) postulent la formation de l'aldéhyde et de l'hydroperoxyde par les étapes parallèles et compétitives suivantes :



FISHER et TIPPER (108), obtenant aux environs de 400°C des quantités appréciables d'hydroperoxyde de méthyl, en plus de méthanol et de formaldéhyde, suggèrent une autre voie compétitive :



Les études effectuées à des températures inférieures à 400°C et jusqu'à des pressions de 150 atmosphères (109) montrent que le rapport des quantités maximales de CH₃OH et de CH₂O obtenues croît lorsqu'on élève la pression initiale, mais que les quantités de CO et CO₂ formés représentent au moins 70 % du méthanol converti.

Au Laboratoire, les résultats obtenus à 440°C en l'absence ou en présence de bromure d'hydrogène (15) et lors d'une étude systématique de 400 à 500°C (50) sont interprétés en fonction de deux mécanismes compétitifs prenant naissance à partir du formaldéhyde : l'un conduit à la ramification par l'hydroperoxyde de méthyle (mécanisme L₁), l'autre par l'acide performique (mécanisme L₂) ; le premier serait prépondérant à basse température et du côté des concentrations élevées en méthane, le second prend de l'importance lorsque la température augmente et que la concentration en oxygène devient plus forte dans le mélange initial.

Nos résultats expérimentaux et plus précisément l'observation d'une cassure dans les courbes $\log W_M = f(1/T)$ aux environs de 440°C (figure 22) renforcent ces hypothèses. En conséquence, nous distinguons pour la réaction lente de basse température deux zones de température et nous proposons pour chaque zone un schéma réactionnel global. Schématiquement, on aurait les processus suivants :

- 1ère zone de température : 400 < T < 440°C

La décomposition des radicaux $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ devient de plus en plus rapide de sorte que leur réaction avec CH_2O soit de plus en plus rare. Par conséquent la ramification assurée par l'hydroperoxyde de méthyle diminue d'importance au profit de la ramification par l'acide performique. Celle-ci demeure cependant un acte rare par rapport à la réaction de transfert de formation de CO.

En ce qui concerne l'influence de la concentration initiale des mélanges, on peut penser que leur enrichissement en oxygène favorise le processus d'hydroperoxydation du formaldéhyde, lequel pourrait conduire, comme nous le verrons plus loin, à la combustion de flammes froides du méthane. Toutefois, compte tenu de la diminution de la concentration en CH_2O (figure 17-d) par suite de sa plus grande oxydabilité, quand la concentration en méthane diminue, la vitesse maximale de consommation du méthane décroît comme le montre la figure 17.b.

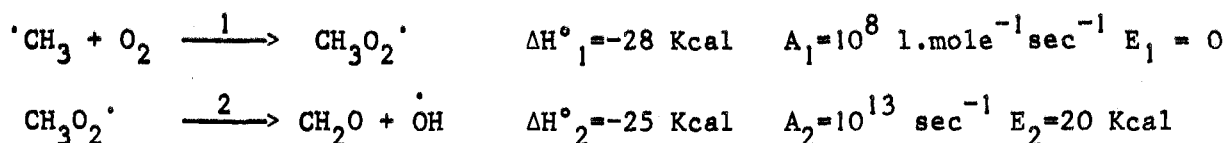
En résumé, les résultats morphologiques et analytiques acquis dans le domaine de réaction lente de basse température montrent bien l'interaction entre des mécanismes compétitifs (mécanisme L_1 et L_3). Au fur et à mesure de l'élévation de la température, le mécanisme d'hydroperoxydation du formaldéhyde (mécanisme L_3), devient le plus important et semble être le seul à l'origine de la transformation de la réaction lente en combustion de flammes froides ou en inflammation normales de second stade.

b) Étapes de formation du formaldéhyde

Après les premières ébauches de mécanisme faites vers les années 1930-35 par SEMENOV (5), NORRISH et ses collaborateurs (7) et abandonnées par la suite, AXFORD et NORRISH (82) postulent en 1948 l'étape globale suivante :



Par analogie avec l'isomérisation de SEMENOV (12) des radicaux peroxydes plus lourds, la réaction ci-dessus est constituée en fait des deux étapes suivantes :



Du point de vue thermochimique, l'exothermicité des deux étapes compense l'endothermicité importante de l'étape d'initiation. En somme le processus de formation du formaldéhyde serait athermique, ce qui semble en accord avec nos expériences (figure 23).

Du point de vue cinétique, il est bien connu que les radicaux peroxyes sont moins réactifs que les radicaux alcoyles, si bien que l'étape 2 est la plus lente.

Cependant d'autres interprétations ont été proposées :

- une réaction trimoléculaire pour la formation des radicaux perméthoxy- les par addition de O_2 sur des radicaux méthyles issus de l'oxydation photochimique de CH_3I (83) ou de l'acétone (84, 85) :



par analogie avec la réaction : $H^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\bullet} + M$

La constante de vitesse k_1' est d'environ $3 \cdot 10^{10} \text{ l}^2 \cdot \text{mole}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$ (86)

- la réaction inverse :

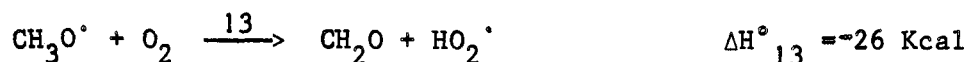


n'est pas à négliger selon BENSON (87). L'auteur propose pour valeur de la constante de vitesse : $k_{-1}' = 10^{15,8} \exp(-26000/RT) \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$

- cette étape de décomposition des radicaux $CH_3O_2^{\bullet}$ est compétitive, selon BENSON (88), avec l'étape d'isomérisation ; l'auteur, se basant d'une part sur l'expérience au cours de laquelle il n'observe aucune réaction mesurable entre les radicaux $^{\bullet}CH_3$ et O_2 de 500 à 1500°K et d'autre part sur des estimations théoriques qui s'appuient sur la formation d'un complexe transitoire cyclique à 4 maillons, juge trop faible la valeur de 20 Kcal pour l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation.

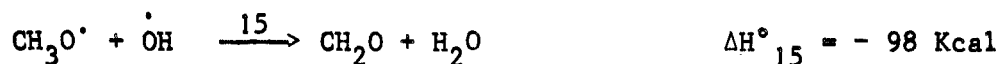
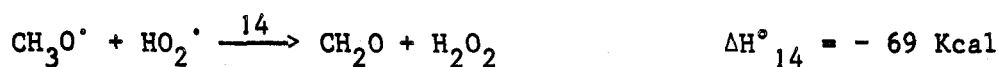
Les réactions de formation de CH_2O à partir des radicaux CH_3O^{\bullet} , qui seraient issus d'une réaction entre radicaux $CH_3O_2^{\bullet}$; cette réaction bi-radicalaire, postulée dans la combustion en phase liquide (89), paraît très peu vraisemblable dans le domaine des températures de combustion du méthane, mais pour-

rait néanmoins expliquer la présence d'hypoiodite de méthyle CH_3OI dans les produits de l'oxydation photo-initiée de CH_3I (94). En outre l'obtention d'une quantité de CH_2O supérieure à celle de CH_3OH dans la décomposition thermique du peroxyde de di-méthyl en présence d'oxygène à 110°C (95) peut s'interpréter par la réaction :

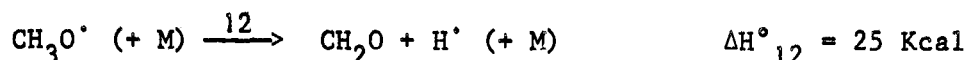


Cette réaction pourrait être en compétition avec la réaction d'abstraction d'hydrogène par les radicaux méthoxyles $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$.

D'autres réactions de formation de CH_2O sont possibles, telles les réactions radicalaires, très exothermiques :



ou encore la réaction de décomposition endothermique, peu probable :



Il ne semble pas cependant que l'on puisse considérer les étapes écrites ci-dessus pour un certain nombre de raisons : d'une part le radical $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ n'est pas un radical formé dans les toutes premières étapes de la réaction alors que le formaldéhyde apparaît dès les premiers instants ; d'autre part il n'existe aucune valeur expérimentale de leur constante de vitesse, ce qui exclut toute étude cinétique comparative ; enfin les réactions $\text{CH}_3\text{O}^\cdot + \text{radical}$ sont très exothermiques de sorte que CH_2O se trouve être dans un état excité, la réaction 15 en particulier étant reconnue responsable de l'émission lumineuse (96). Or l'existence de deux processus différents de formation du formaldéhyde à l'état fondamental et à l'état excité ne fait plus de doute.

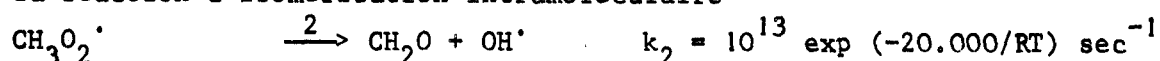
Par conséquent la réaction d'isomérisation des radicaux $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ semble expliquer le mieux la formation de CH_2O . Cette hypothèse est d'ailleurs renforcée par un certain nombre de résultats expérimentaux : en oxydant le méthane avec initiation photochimique à 300°C en présence de $^{14}\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$, KLEIMENOV et

NALBANDYAN (91) montrent que 93 % de CH_2O obtenu proviennent de $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ et 7 % de $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$. Mc KELLAR et NORRISH (92), étudiant l'oxydation de CH_3I par photolyse par flash, observent le radical OH^\cdot par spectroscopie d'absorption. MIYAMA et TAKEYAMA (93) suivent la réaction d'oxydation du méthane dans un tube à ondes de choc par des mesures d'absorption de OH^\cdot et déduisent une énergie d'activation de 21,5 Kcal à partir des périodes d'induction d'apparition des OH^\cdot . L'étape 2 paraît interpréter de façon satisfaisante ces faits expérimentaux.

Le mécanisme de la réaction lente de basse température étant essentiellement fondé, comme nous l'avons vu, sur une compétition de réactions au niveau des radicaux $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$, il nous paraît intéressant d'étudier l'influence de la température sur les vitesses relatives de ces réactions parallèles et concurrentes.

Examinons l'une après l'autre les réactions éventuelles :

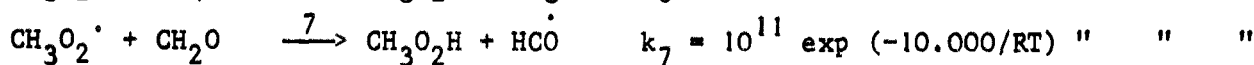
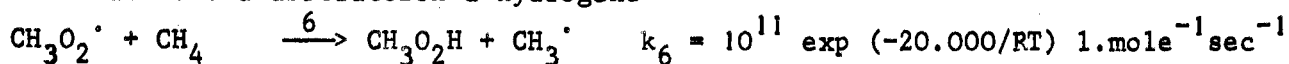
- la réaction d'isomérisation intramoléculaire



- les réactions bi-radicalaires



- les réactions d'abstraction d'hydrogène



Notons que nous ne prenons pas en considération la réaction de décomposition des radicaux $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ en CH_3 et O_2 et que les valeurs des constantes de vitesse des réactions biradicalaires sont dues à des estimations théoriques.

En négligeant les réactions 3 et 4 (concentrations des radicaux CH_3^\cdot et $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ supposées faibles), en prenant $(\text{HO}_2^\cdot) = 10^{-2} (\text{CH}_2\text{O})$ (résultats approximatifs obtenus par R.P.E. (57)), on donne dans le tableau suivant les

valeurs des vitesses relatives des principales réactions :

| T °K | $(\text{CH}_4) = (\text{CH}_4)_0$ mole.l ⁻¹ | $(\text{CH}_2\text{O}) = (\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}}$ mole.l ⁻¹ | (HO_2^\cdot) mole.l ⁻¹ | v_2/v_5 | v_2/v_6 | v_2/v_7 |
|---------|---|--|---|------------------|------------------|------------------|
| 580 | $1,4 \cdot 10^{-2}$ | * $0,3 \cdot 10^{-4}$ | $0,3 \cdot 10^{-6}$ | $3,4 \cdot 10^2$ | $7,7 \cdot 10^3$ | $6 \cdot 10^2$ |
| 630 | 1,3. " | * 0,5. " | 0,5. " | 7,5. " | 8. " | 7. " |
| 680 | 1,2. " | 0,7. " | 0,7. " | $1,7 \cdot 10^3$ | 8,5. " | 8,7. " |
| 723 | 1,1. " | 0,85. " | 0,85. " | 3,7. " | 9,4. " | $1,2 \cdot 10^3$ |
| : | : | : | : | : | : | : |
| : | : | : | : | : | : | : |
| : | : | : | : | : | : | : |

* valeurs obtenues par extrapolation de la courbe $(\text{CH}_2\text{O})_{\text{max}} = f(T)$ (figure 21).
Ces estimations donnent les indications suivantes :

$$\text{à } 580^\circ\text{K} \quad v_2 > v_5 > v_7 > v_6$$

$$\text{à } 680^\circ\text{K} \quad v_2 > v_7 > v_5 > v_6$$

On en tire les remarques suivantes :

- les conclusions paraissent bien refléter l'aspect compétitif des mécanismes qui ont été proposés pour la réaction lente ; en effet seule la réaction 7 d'attaque des radicaux $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ par CH_2O semble être concurrente avec la réaction 2 d'isomérisation aux environs de 400°C . La réaction 7 est elle-même prépondérante vis à vis de la réaction 6 pour une concentration relativement faible de formaldéhyde dans le milieu réactionnel.

- pourtant la vitesse d'isomérisation v_2 ainsi estimée est manifestement très grande par rapport aux vitesses des autres étapes, ce qui est en contradiction avec l'expérience puisqu'on trouve davantage de méthanol que de formaldéhyde dans les produits de réaction vers 400°C . Aussi pour qu'il y ait une véritable compétition entre les étapes de formation du formaldéhyde et de l'hydroperoxyde de méthyle, la valeur de la constante de vitesse k_2 doit être plus faible.

Pour cette raison, la valeur de k_2 déterminée expérimentalement par PELINI (50) : $k_2 = 1,9 \cdot 10^9 \exp(-18.000/RT) \text{ sec}^{-1}$ illustre bien la compétition entre les étapes envisagées ci-dessus entre 580 et 723°K .

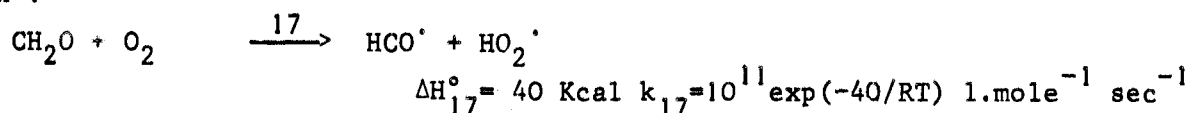
En ce qui nous concerne, une constante de vitesse k_2 constituée d'un facteur pré-exponentiel voisin de 10^{13} et d'une énergie d'activation de 28-30 Kcal pourrait également rendre compte de façon satisfaisante de l'évolution des phénomènes. Nous ne pouvons pas cependant justifier une telle valeur.

c) *Étapes de disparition du formaldéhyde*

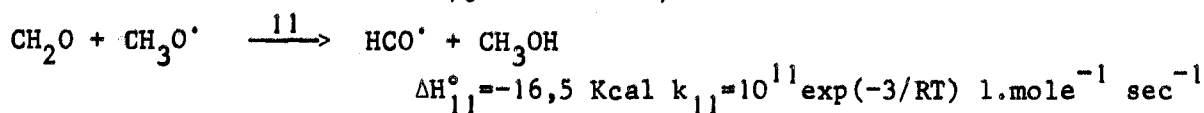
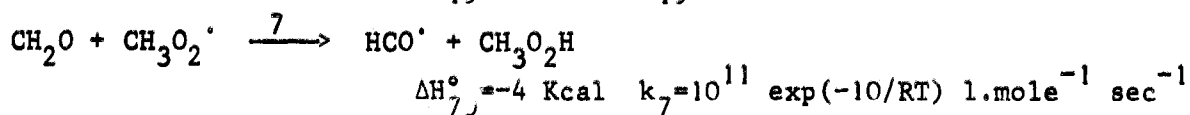
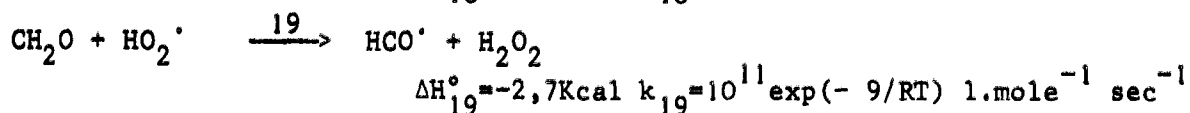
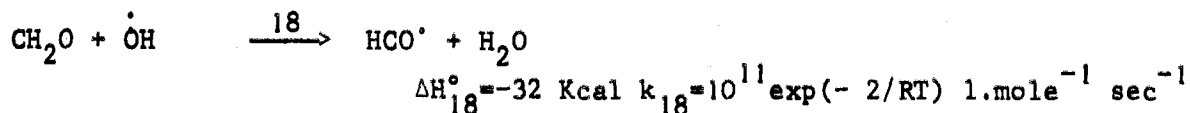
Comme nous l'avons vu antérieurement, le formaldéhyde est à l'origine d'une série de réactions parallèles et successives qui constituent les mécanismes de la réaction lente.

Par conséquent une étude cinétique des réactions de consommation du formaldéhyde ou de formation des composés issus de cette substance s'avère être intéressante.

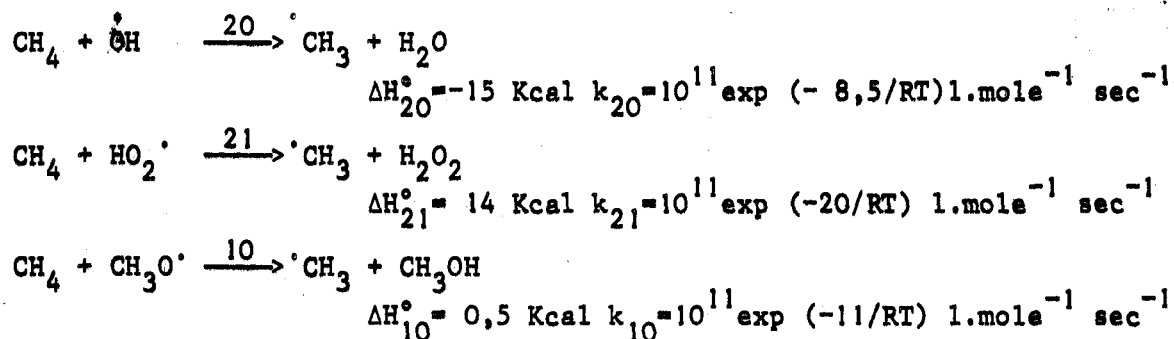
Une chaîne secondaire d'oxydation de CH_2O se développe parallèlement et simultanément à la chaîne primaire d'oxydation de CH_4 , dès les premiers instants de la réaction ; l'expérience montre en effet que l'on trouve déjà environ deux fois plus de CO que de CH_2O dans les produits de réaction pour un taux de consommation du méthane de 2 %. Ces résultats montrent que le formaldéhyde, même en concentration très faible, disparaît non seulement par réaction avec l'oxygène selon :



étape de ramification, extrêmement lente, négligeable à basse température, mais surtout par des attaques radicalaires compétitives, dépendantes des conditions paramétriques :



Toutes ces étapes de consommation du formaldéhyde ont lieu parallèlement aux étapes de disparition du méthane :



Une estimation théorique des vitesses relatives des différentes étapes montre bien l'évolution des mécanismes dans la réaction lente de basse température :

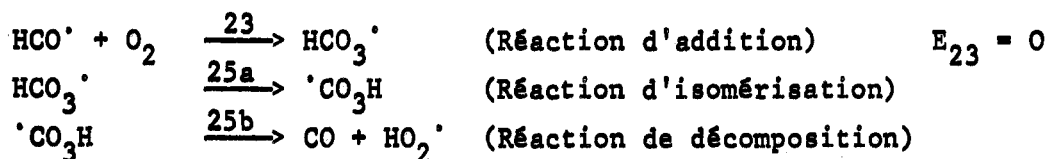
entre 400 et 440°C, comme la décomposition des radicaux perméthoxyles est lente, l'étape 7 a un rôle non négligeable.

au-delà de 440°C, cette étape diminue progressivement d'importance au profit des étapes 18 et 19 plus rapides. Le méthane, comme le formaldéhyde, disparaît essentiellement par attaque radicalaire (étapes 20 et 21).

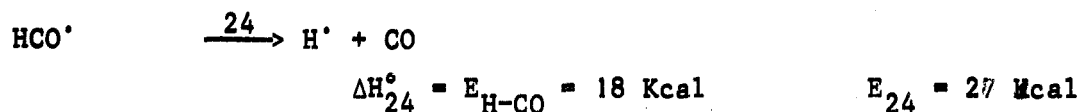
Toutes les réactions de consommation du formaldéhyde engendrent le radical formyl HCO^\cdot , qui est le premier centre actif de la chaîne secondaire. Ce radical doit être relativement stable puisqu'on trouve du glyoxal CHO-CHO dans les flammes d'hydrocarbure (103). Il est indubitable que les radicaux formyl sont à l'origine de la formation de CO. La principale réaction, suggérée par HORNER et coll (104) d'après une étude de l'oxydation photochimique de CH_2O est la suivante :



Cette réaction de transfert est parfois considérée comme la somme des étapes suivantes :



Il faut envisager également la réaction de décomposition thermique :

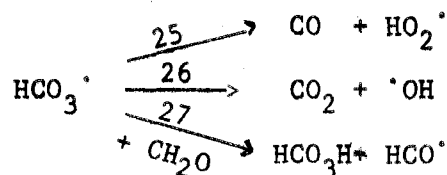


L'évaluation des vitesses relatives des étapes 23 et 24 donne les indications suivantes :

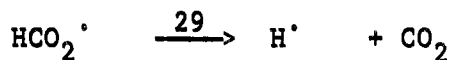
$$\begin{aligned} \text{en prenant } k_{23} &= 10^8 \text{ l.mole}^{-1}.\text{sec}^{-1} \\ k_{24} &= 10^{13} \exp(-27/RT) \text{ sec}^{-1} \\ (O_2) &= (O_2)_0 = (CH_4)_0/2 \\ v_{23}/v_{24} &= 24 \text{ à } 680^\circ\text{K} \\ " &= 1,5 \text{ à } 780^\circ\text{K} \end{aligned}$$

Ces estimations laisseraient supposer que l'étape 24 de dissociation des radicaux HCO^\cdot se substituerait progressivement à l'étape 23 d'addition de O_2 au fur et à mesure de l'élévation de la température.

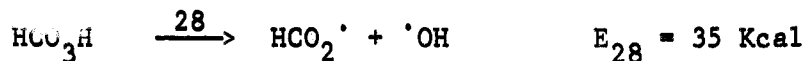
Une compétition se situe également au niveau du radical HCO_3^\cdot :



Il est difficile dans ce cas de prévoir l'influence de la température ou de la composition des mélanges sur la compétitivité de ces réactions. On observe en effet une augmentation de la quantité de CO et CO_2 quand on enrichit le mélange en oxygène (figure 17d,e,f). On note que généralement la formation de CO_2 à partir des radicaux RCO_3^\cdot , peu d'auteurs attribuent la formation de CO_2 à l'étape 26, car on constate dans l'oxydation du formaldéhyde que le rapport des quantités de CO et de CO_2 est grand (6 à 7) alors qu'il est voisin de 3 dans l'oxydation du méthane. Ceci nous amène à considérer d'autres voies de formations de CO_2 , telle la décomposition des radicaux HCO_2^\cdot :



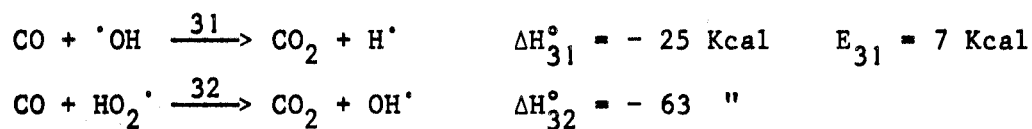
Ces radicaux sont issus de la décomposition homolytique de l'acide performique :



La formation de l'acide performique selon l'étape 27 - mis en évidence dans l'oxydation de CH_2O par spectrométrie de masse (81) - et sa décomposition

homogène selon l'étape 28, postulées dans les schémas d'oxydation du formaldéhyde par un certain nombre d'auteurs (6, 90, 101, 102) et par VANPEE (8) pour le cas de l'oxydation du méthane pour rendre compte de l'allure autoaccélérée de la réaction, constituent le mécanisme L₃ (100). Ce mécanisme est à l'origine de la ramification au voisinage des limites d'explosion.

Signalons enfin qu'une troisième voie de formation de CO₂ n'est pas à exclure, surtout au-delà de 450°C ; il s'agit des réactions suivantes :



L'oxydation de CO peut en effet être "catalysée" par la présence de CH₄ (101, 105) grâce à l'interaction des chaînes réactionnelles.

2. Les flammes froides

La découverte des flammes froides du méthane fut l'oeuvre de VANPEE (8, 9). Quelques années plus tard, elles étaient confirmées au Laboratoire par LUCQUIN et Coll. (14) qui situent en outre le mécanisme de combustion de basse température du méthane par rapport à ceux des autres hydrocarbures. Depuis, leur étude morphologique et analytique, en rapport avec la réaction lente de basse et de haute température, et la zone du coefficient négatif, a fait l'objet d'autres travaux au Laboratoire (15, 35, 54). Parallèlement à cette étude en système statique, nous avons mené des recherches par la méthode dynamique.

Les phénomènes observés d'une part avec le mélange 2 CH₄-O₂-N₂ à 485°C (figure 23) et d'autre part avec des mélanges de CH₄, d'air et de NO (figures 31, 32, 35) présentent une analogie certaine avec l'évolution des réactifs et des produits dans la flamme froide (54). Nous observons en particulier ;

une accélération de la consommation des réactifs, de la formation de CO et H₂O jusqu'à ce que l'amplitude du pic de température soit maximal.

un maximum de CH₂O un peu avant le maximum de l'effet thermique ; le formaldéhyde chute très légèrement au moment du pic thermique.

un ralentissement soudain et momentanée de la consommation des réactifs et de la formation des produits finaux dès l'instant où l'effet thermique commence à décroître ; puis une évolution à nouveau normale avec notamment un second maximum de CH_2O et CH_3OH .

L'hypothèse la plus sérieuse a été formulée par ANTONIK et LUCQUIN (15, 100). Elle repose sur l'existence d'un processus d'hydroperoxydation du formaldéhyde qui conduit à l'acide performique. La ramification par le peroxyde (mécanisme L_3) prend suffisamment d'importance, selon certaines conditions, pour devenir le mécanisme des flammes froides.

Cette interprétation repose sur une série de faits expérimentaux :

- l'observation par LUCQUIN et Coll. (14) du lobe L_3 par analogie avec le lobe L_3 du néopentane, et la mise en évidence d'une inflammation en deux stades.
- les travaux de VANPEE (8) qui montrent qu'il est possible d'induire une inflammation par adjonction de formaldéhyde. Le même auteur montre en outre (98) l'existence en plus de la limite d'inflammation du formaldéhyde, d'une péninsule d'explosion aux fortes concentrations en CH_2O . Il suggère une relation entre ce phénomène et les flammes froides du méthane. L'acide performique serait, selon lui, le composé critique conduisant à l'explosion froide.

D'autres faits, plus récents, sont venus renforcer la validité de cette hypothèse :

- d'une part le point le plus bas en pression du domaine de flammes froides se situe du côté des fortes concentrations en oxygène, comme le montre le diagramme isotherme effectué à 550°C (54)
- d'autre part la disparition simultanée du formaldéhyde et des flammes froides, l'accumulation immédiate de méthanol par addition de HBr (15), l'effet promoteur sur les flammes froides de traces de Cl_2 (35) sont interprétés à partir de la compétition entre les mécanismes L_1 et L_3 .

Tous ces résultats constituent un faisceau d'arguments à la formulation du mécanisme de peroxydation du formaldéhyde dont l'accélération avec la température aboutirait à l'explosion froide.

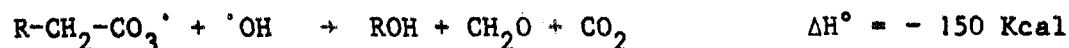
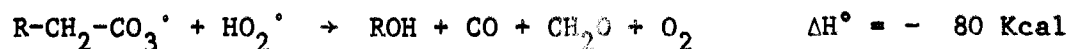
Ce phénomène explosif se manifesterait en raison d'une part d'une auto-accélération de la réaction s'accompagnant de l'accroissement de la concentration du composé intermédiaire critique dont la décomposition subite serait explosive, d'autre part de l'élévation de la température au sein du mélange réactionnel, due à un déséquilibre entre la vitesse de production de la chaleur et la vitesse d'évacuation par conduction aux parois, laquelle pourrait accélérer la réaction à cause de l'accroissement des constantes de vitesse. Ainsi la décomposition homogène de HCO_3H dont l'énergie d'activation est 35 Kcal est-elle 65 fois plus rapide lorsque la température est supérieure de 100° .

La confrontation de nos résultats obtenus dans des conditions isothermes ou non confirme bien l'aspect thermique de la flamme froide.

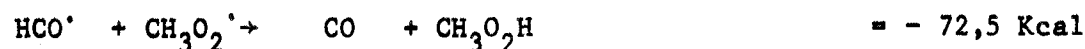
Cette élévation de la température dans le milieu réactionnel accroît simultanément la vitesse de décomposition du peracide et la vitesse de formation du formaldéhyde, ce qui explique que la concentration en CH_2O varie peu durant la flamme froide.

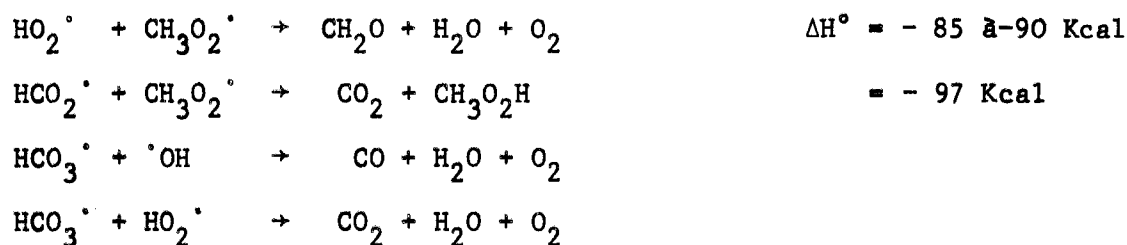
Il est également possible d'envisager, comme processus responsable de l'auto-accélération, des réactions fortement exothermiques qui aboutissent à la formation d'espèces moléculaires excitées dont la décomposition peut engendrer des centres actifs (105).

En outre des réactions du type



ayant été postulées pour les flammes d'hydrocarbures supérieurs (112) on peut envisager, par analogie, un certain nombre d'étapes très exothermiques, du type radical + radical :





L'existence de telles réactions pourrait rendre compte du caractère très exothermique de la flamme froide d'une part, et de la chute des radicaux libres dans la flamme d'autre part. Pourtant les seules réactions de ce type admises sont celles qui expliquent la formation du formaldéhyde excité, telle :



qui est à l'origine de l'émission lumineuse (96). L'importance des radicaux $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ a d'ailleurs été montrée, puisque l'addition de nitrite de méthyl, dont la pyrolyse est source de $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$ (113), a un effet promoteur sur la flamme froide (114).

3. Le ralentissement

La zone de "ralentissement" qui est une manifestation particulière du coefficient négatif de température observé avec les hydrocarbures supérieurs a été découverte par LUCQUIN et Coll. (14) et étudiée ensuite au laboratoire de manière systématique par MONTASTIE (54).

Du point de vue morphologique :

le phénomène se manifeste, pour le mélange $2 \text{CH}_4 - \text{O}_2$, par une évolution plus lente de l'intensité lumineuse maximale I_M et de la vitesse maximale de la réaction $w_M = \frac{d \Delta P}{dt}$, dans une certaine zone de température ;

il n'apparaît qu'avec des mélanges dont la concentration en méthane est supérieure à celle du stœchiométrique ;

on observe un "élargissement" en température lorsque le pourcentage en CH_4 croît, qui se traduit surtout par un déplacement de la limite inférieure vers les basses températures ;

on a un véritable coefficient négatif de température à partir de mélanges contenant 75 % CH_4 et au-delà.

Du point de vue analytique :

la consommation de O_2 et l'accumulation de CO et CO_2 au maximum de vitesse sont minimales et constantes dans tout le domaine ;

la quantité de CH_2O est maximale au voisinage de la limite inférieure du ralentissement ;

le rapport CO/CO_2 passe par un maximum.

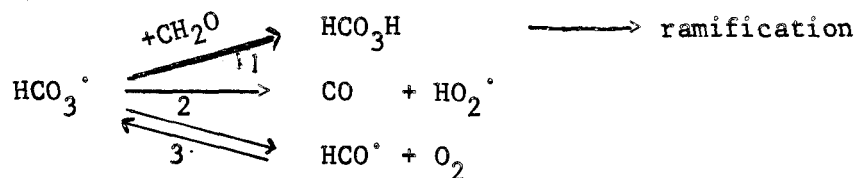
En opérant en système dynamique, sa mise en évidence est plus difficile. Nous avons pu l'observer avec le mélange $2 \text{CH}_4 - \text{O}_2$ à des pressions partielles de méthane et d'oxygène inférieures à la pression atmosphérique. Il se manifeste par une évolution plus lente de la vitesse maximale de consommation de l'oxygène en fonction de la température (figure 11) et correspond à la zone d'accumulation maximale de CH_2O (figure 9).

On peut globalement définir le ralentissement comme une zone de moindre réactivité, liée à une très faible croissance de la concentration radicalaire et de la vitesse de ramification.

Les interprétations qui ont été données font l'objet d'une analyse récente (115). Elles sont presque toutes basées sur l'hypothèse d'une compétition entre des réactions de décomposition donnant des produits inactifs et des réactions de propagation conduisant au composé intermédiaire à l'origine de la ramification.

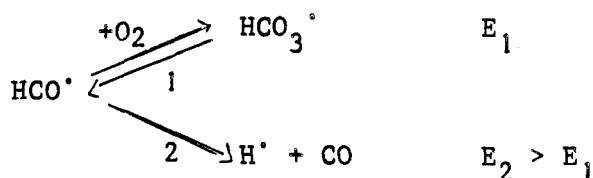
La compétition au niveau des radicaux peroxy $\text{CH}_3\text{O}_2^\circ$ est à rejeter car elle a lieu à des températures inférieures à la zone du ralentissement.

La compétition à partir des radicaux HCO_3° est par contre à considérer :



La décomposition des radicaux (par les étapes 2 ou 3) s'accélère quand la température croît par suite de leur instabilité grandissante. La formation du peracide se trouve ralentie et avec elle la vitesse de ramification.

En ce qui nous concerne, la compétition envisagée au niveau du radical HCO^\cdot paraît une hypothèse aussi sérieuse :



d'une part nous avons déjà signalé que la réaction 2 de décomposition peut devenir prépondérante au-delà de 500°C par rapport à la réaction d'addition avec l'oxygène ;

d'autre part lorsque la concentration en oxygène décroît dans les mélanges, la réaction 1 supposée réversible diminue d'importance dans le sens gauche-droite ; de ce fait on aboutit à une diminution de la vitesse de formation de l'acide performique. Or c'est précisément du côté des faibles concentrations en méthane que le ralentissement est important.

En résumé l'une et l'autre de ces hypothèses préconisent d'une manière générale une diminution de la concentration radicalaire dont l'origine est dans le ralentissement de la vitesse de formation de l'acide performique. Ceci expliquerait d'une part l'accumulation maximale de CH_2O , d'autre part la constance de l'évolution des réactifs consommés et des produits formés. Il n'existe pas, comme pour le coefficient négatif des hydrocarbures supérieurs, une variation de la sélectivité des produits en fonction de la température, ce qui rend difficile le choix de telle ou telle hypothèse.

Signalons enfin que le lien observé pour les hydrocarbures supérieurs

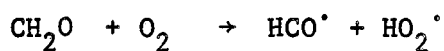
entre le coefficient négatif et les flammes froides ne semble pas exister très nettement dans le cas du méthane. Ceci apparaît clairement sur le diagramme d'explosion $P = f(C)$ (54) qui montre l'importance du ralentissement vers les fortes concentrations en méthane, contrairement aux flammes froides.

4. La réaction lente de haute température

Au-delà de 650°C, avec un mélange 2 CH₄-O₂ à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, la vitesse de consommation de l'oxygène semble évoluer à nouveau de manière exponentielle avec la température (figure 11). On constate en outre une diminution de la quantité de CH₂O et la disparition presque totale de H₂O₂ (figure 9). En fonction du temps de contact (figure 8-700°C) le formaldéhyde passe par un maximum sensiblement au maximum de vitesse de consommation de l'oxygène, contrairement aux températures inférieures.

Le ralentissement étant une zone de réactivité moindre entre le domaine de basse et de haute température, il est manifeste que des nouvelles étapes et en particulier de nouvelles étapes de ramification apparaissent dans le mécanisme.

Nous envisagerons une ramification par le formaldéhyde lui-même :



et une seconde ramification par le peroxyde d'hydrogène :



La production de centres actifs radicalaires redevient vraisemblablement importante, ce qui entraîne de nombreuses réactions par attaque radicalaire, telles que :



A cela, s'ajoutent des réactions faisant intervenir des atomes d'hydrogène.

Signalons que la réaction lente de haute température^a fait l'objet au Laboratoire d'une étude expérimentale et de simulation sur ordinateur et calculatrice hybride (54).

II - ROLE DE NO DANS L'OXYDATION DU METHANE.

L'effet de NO sur la réaction d'oxydation du méthane se manifeste essentiellement, dans nos expériences, par les faits suivants :

des traces de NO sont suffisantes pour initier une réaction, qui ne l'est pas thermiquement,

les périodes d'induction des réactions initiées par NO sont bien inférieures à celles des réactions initiées thermiquement,

l'abaissement de la température d'auto-inflammation des mélanges est considérable (de 200 à 300°),

le rendement en formaldéhyde est légèrement supérieur à celui obtenu sans additif ; toutefois, il atteint une valeur limite à partir d'une certaine quantité d'oxyde d'azote.

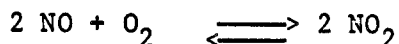
Ces faits expérimentaux traduisent manifestement un effet promoteur de NO sur la réaction d'oxydation du méthane. Cet effet est d'ailleurs bien connu depuis longtemps, car nos résultats ne font que confirmer les nombreuses études réalisées antérieurement (18, 20, 27, 33, 45, 48, 116, 117).

L'effet de NO est généralement interprété en faisant intervenir un autre oxyde d'azote, considéré plus actif, NO₂. Les interprétations font apparaître essentiellement une nouvelle étape d'initiation et un nouveau processus de formation du formaldéhyde. Ces explications font encore l'objet de controverses, car la mise en évidence de produits azotés intermédiaires est difficile.

1. Propriétés de NO

La molécule de NO possédant un électron non apparié se comporte comme un radical libre. Cette molécule paramagnétique a donc une forte tendance à se combiner aussi bien avec d'autres molécules paramagnétiques, telle O₂, qu'avec des radicaux.

On sait (118) qu'entre 140 et 620°C la réaction d'oxydation de NO a lieu selon l'équilibre :



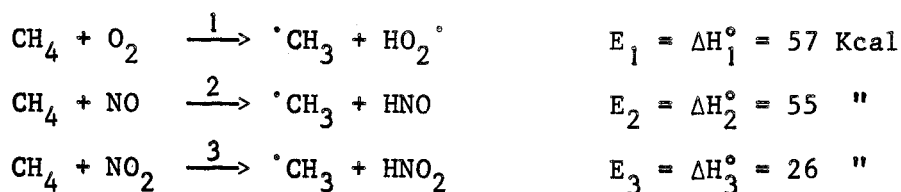
En dessous de 140°C, la réaction est totale ; au delà de 620°C, la vitesse d'oxydation est nulle. C'est un exemple de réaction trimoléculaire dont la vitesse décroît lorsque la température croît : l'énergie apparente d'activation a une valeur négative et faible. La nature du mécanisme est fort discutée et controversée ; il semble cependant qu'actuellement la plupart des auteurs admettent comme intermédiaire le dimère N₂O₂.

Les conditions expérimentales dans lesquelles s'effectue cette réaction sont différentes de celles qu'utilisent les expérimentateurs étudiant la réaction d'oxydation de NO. Du point de vue thermodynamique, le fait que O₂ soit en grand excès et que NO₂ disparaisse par suite de sa grande réactivité, favorise le déplacement de l'équilibre vers la formation de NO₂. Du point de vue cinétique, les conditions expérimentales de température sont peu favorables à l'oxydation de NO.

Il est donc à priori difficile de prévoir la nature de l'oxyde d'azote le plus apte à réagir. Il faut pour y parvenir d'une part évaluer les concentrations respectives de NO et NO₂ dans le milieu réactionnel, d'autre part comparer les réactivités propres de NO et NO₂ vis à vis des substances les plus actives.

2. Rôle de NO dans l'initiation de la réaction.

L'hypothèse la plus communément admise de l'étape d'initiation d'une réaction d'oxydation est une réaction bimoléculaire de dismutation. Dans le cas de la combustion ménagée du méthane en présence de NO, on peut donc envisager les trois étapes d'abstraction d'hydrogène suivantes :



on a en effet :

$$\Delta H_1^\circ = E_{\text{H} \rightarrow \text{CH}_3} - E_{\text{H}-\text{O}_2} = 104 - 47 = 57 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_2^\circ = E_{\text{H}-\text{CH}_3} - E_{\text{H}-\text{NO}} = 104 - 49 (1) = 55 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_3^\circ = E_{\text{H-CH}_3} - E_{\text{H-NO}_2} = 104 - 78 \text{ (1)} = 26 \text{ Kcal}$$

Si l'on attribue la même valeur du facteur pré-exponentiel aux trois constantes de vitesse, on voit que la faible valeur de E_3 confère à la réaction 3 le rôle d'étape d'initiation. Pourtant l'estimation des vitesses relatives de ces trois réactions nécessite que l'on évalue la concentration des espèces moléculaires en jeu.

Pour le mélange contenant 16,7 % CH_4 - 16,7 % O_2 - 66,6 % N_2 - 0,1 % NO -, à la pression atmosphérique, à 860°K, les concentrations initiales en CH_4 , O_2 et NO sont :

$$(\text{CH}_4)_0 = (\text{O}_2)_0 = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1}$$

$$(\text{NO})_0 = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mole.l}^{-1}$$

La concentration de NO_2 est celle obtenue lorsque l'équilibre $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$ est atteint dans nos conditions expérimentales. Sachant que la valeur de la constante d'équilibre est donnée par l'équation suivante (119) :

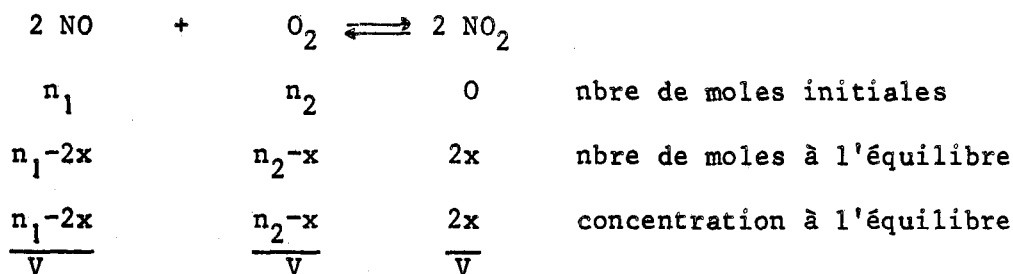
$$\log K = \frac{25200}{4,6 T} - 0,75 \log T + 0,0005 T - 0,925 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cc}$$

Le calcul donne pour $T = 860^\circ\text{K}$

$$\log K = 3,675 \text{ soit } K = 4,730 \cdot 10^3 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cc}$$

$$= 4,73 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l}$$

Le calcul de (NO_2) à l'équilibre se fait de la manière suivante :



$$K = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_1 - 2x}{V}\right)^2 \left(\frac{n_2 - x}{V}\right)}$$

En posant : $\frac{n_1}{V} = A_1$ $\frac{n_2}{V} = A_2$ $\frac{x}{V} = y$

on obtient :

$$K = \frac{4 y^2}{(A_1 - 2y)^2 (A_2 - y)}$$

on aboutit à l'équation du 3ème degré suivante :

$$y^3 + y^2 \left(\frac{1}{K} - A_1 - A_2 \right) + y \left(A_1 A_2 + \frac{A_1^2}{4} \right) - \frac{A_1^2 A_2}{4} = 0$$

équation du type : $y^3 + a y^2 + b y + c = 0$

Connaissant les valeurs de K, A_1 et A_2 , on tire les valeurs de a, b et c :

$$a = 0,21 \quad b = 33.10^{-8} \quad c = 1,15.10^{-13}$$

Comme $\frac{2x}{V}$ doit être inférieur à $\frac{n_1}{V}$, on a forcément $y < 10^{-5}$. La valeur de y^3 étant par conséquent très faible devant celle de y^2 , on peut s'en tenir à la résolution de l'équation du second degré :

$$0,21 y^2 + 3,3.10^{-8} y - 1,15.10^{-13} = 0$$

1 seule racine est positive : $y = 3.10^{-7}$

Les concentrations des substances à l'équilibre sont donc :

$$\begin{aligned} (NO_2) &= 6.10^{-7} \text{ mole.l}^{-1} \\ (NO) &= 1,34.10^{-5} \text{ mole.l}^{-1} \\ (O_2) &= (O_2)_0 = 2,36.10^{-3} \text{ mole.l}^{-1} \end{aligned}$$

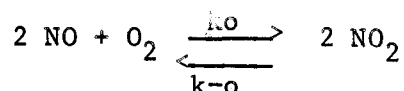
L'équilibre est relativement peu déplacé vers la formation de NO_2 . L'évaluation des vitesses d'initiation à 860°K est alors immédiate :

$$\begin{aligned} v_1 &= 10^{11} \cdot \exp \left(- \frac{57000}{RT} \right) (CH_4)(O_2) = 2,2.10^{-9} \text{ mole.l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \\ v_2 &= 10^{11} \cdot \exp \left(- \frac{55000}{RT} \right) (CH_4)(NO) = 4,0.10^{-11} \quad " \quad " \\ v_3 &= 10^{11} \cdot \exp \left(- \frac{26000}{RT} \right) (CH_4)(NO_2) = 4,5.10^{-5} \quad " \quad " \end{aligned}$$

L'attaque de CH_4 par NO_2 est manifestement la réaction la plus rapide. Sa vitesse est de l'ordre de grandeur de notre valeur estimée de la vitesse d'isomérisation des radicaux CH_3O_2 . C'est donc, malgré tout, une étape relativement lente et difficile, ce qui explique la température élevée (au moins 400°C) à

laquelle a lieu cette réaction.

On déduit aisément qu'il suffit d'une concentration de NO_2 égale à $3 \cdot 10^{-11}$ mole.l⁻¹ pour que v_3 soit supérieure à v_1 . On est donc amené à postuler, comme première étape, la réaction de formation de NO_2 :



On connaît mal la constante de vitesse de la réaction d'oxydation de NO ; on connaît par contre la constante de vitesse de la réaction inverse (119) :

$$k-o = 10^{8,8} \cdot \exp\left(-\frac{25600}{RT}\right) \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$$

A 860°K, connaissant les valeurs de $k-o$ et de $K = \frac{k_o}{k-o}$, on en déduit la valeur de k_o :

$$k-o = 2,2 \cdot 10^2 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$k_o = 1,0 \cdot 10^3 \text{ mole}^{-2} \cdot \text{l}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$$

Cette valeur de k_o est bien de l'ordre de grandeur des valeurs trouvées expérimentalement.

En supposant les conditions de l'équilibre atteintes, la vitesse de formation de NO_2 , à 860°K, est très faible :

$$\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = k_o (\text{NO})^2 (\text{O}_2) - k-o (\text{NO}_2)^2 = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

Malgré les estimations que l'on peut faire, il n'est pas possible de fournir une explication convaincante de l'initiation de la réaction d'oxydation du méthane en présence d'oxyde azotique. Certes la faible valeur de E_3 permet d'attribuer à NO_2 le rôle d'initiateur de la réaction ; mais on constate que le processus de formation de NO_2 aux températures d'expériences est lent et qu'en conséquence la concentration de NO_2 doit être très faible. Peut-être faudrait-il envisager alors un autre processus d'initiation où NO participerait plus activement ?

3. Rôle de NO dans les étapes de formation du formaldéhyde

L'accroissement simultané du rendement en formaldéhyde et de sa vitesse de formation témoigne du rôle promoteur des oxydes d'azote non seulement sur l'étape d'initiation, mais encore sur les étapes de propagation de la chaîne primaire.

Différentes explications ont été postulées :

ou bien c'est l'accroissement de la vitesse d'initiation qui entraîne une augmentation de la concentration des radicaux méthyle et perméthoxyle ;

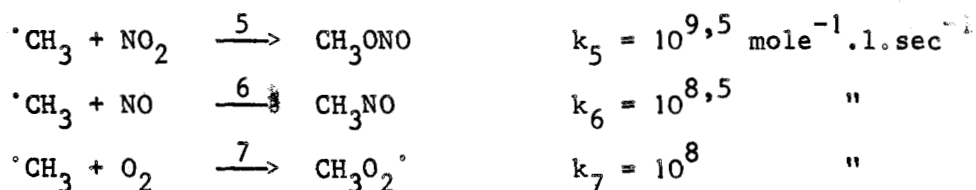
ou bien c'est tout le processus de formation du formaldéhyde qui est accéléré grâce à un nouveau chemin réactionnel plus rapide qui comprendrait un produit intermédiaire azoté instable ;

ou bien enfin c'est un rôle d'inhibiteur de l'oxydation ou de la décomposition du formaldéhyde qu'exerce l'oxyde d'azote.

La première hypothèse est liée au rôle promoteur important de NO ou NO₂ sur l'étape d'initiation de la réaction. Cet effet traduit par un accroissement de la vitesse de production des radicaux méthyle et conséquemment des radicaux perméthoxyl. La vitesse de formation du formaldéhyde par le processus d'isomérisation des radicaux CH₃O₂^{se} se trouve accrue dans ces conditions. Cependant, cette accélération des processus de la chaîne primaire s'accompagne d'une production accrue de radicaux, tels OH, qui seront susceptibles d'augmenter la disparition du formaldéhyde par attaque radicalaire.

La seconde hypothèse a surtout été envisagée pour la réaction de nitration du méthane. Les substances intermédiaires instables dont la décomposition donnerait du formaldéhyde seraient le nitrométhane CH₃NO₂, le nitrite de méthyl CH₃ONO ou éventuellement le nitrate de méthyl CH₃ONO₂. La formation de ces espèces instables s'effectue parmi d'autres étapes éventuelles dont l'étude de leur compétitivité est intéressante à faire. On peut envisager quatre étapes de disparition des radicaux méthyle :

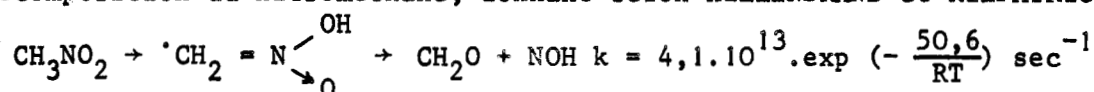




Les énergies d'activation de ces étapes sont considérées nulles ; les valeurs des constantes de vitesse, écrites ci-dessus, sont des valeurs moyennes. Les données bibliographiques indiquent notamment (unités : $\text{mole}^{-1} \cdot \text{ml. sec}^{-1}$) : $\log k_4 = 12,23$ à 363°K et $12,04$ à 443°K (120) ; $\log k_5 = 12,52$ (120) ; $\log k_6 = 11,3$ (121), $\log k_6 = 11,8$ (122, 85), $\log k_6 = 12$ (120). Comme on le constate, la constante de vitesse de la réaction de formation du nitrite de méthyle a la valeur la plus élevée ; mais l'évaluation des vitesses relatives de ces étapes, d'après les valeurs des concentrations indiquées dans le paragraphe précédent, montre que l'étape 7 de formation des radicaux $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ est prépondérante par rapport aux étapes de formation des composés nitrés.

Cependant, malgré la faible concentration de tels dérivés dans le milieu réactionnel, on ne peut négliger leur rôle dans la mesure où leur décomposition est source de nouveaux radicaux propagateurs de chaîne.

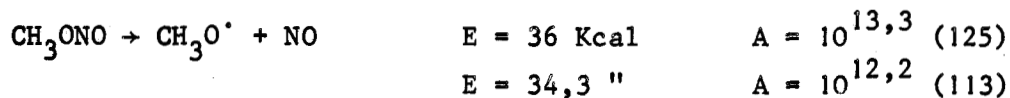
La décomposition du nitrométhane, donnant selon HILLENBRAND et KILPATRICK (123):



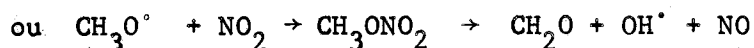
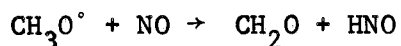
est une réaction difficile et peu probable dans nos conditions expérimentales.

Le rôle du nitrosométhane CH_3NO semble peu vraisemblable car sa décomposition donne surtout HCN , CO , H_2O et NH_3 (124).

La cinétique de décomposition du nitrite de méthyle CH_3ONO est plus rapide et conduit à des centres actifs :



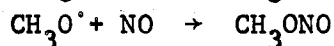
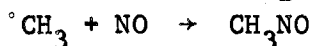
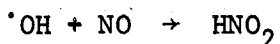
Ces radicaux $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ peuvent être à l'origine de réactions conduisant au formaldéhyde :



Ces réactions de décomposition du nitrite ou du nitrate de méthyle seraient une autre voie de formation du formaldéhyde et pourraient être à l'origine de l'émission lumineuse observée. Il n'est donc pas impossible qu'elles soient responsables de l'abaissement considérable des limites d'explosion.

La troisième hypothèse a trait à une action inhibitrice de NO sur la décomposition de CH_2O . Ainsi OTSUKA et WATANABE (126) ont montré que la pyrolyse de CH_2O dans un courant d'azote est plus lente en présence de NO. Cette hypothèse est fondée sur le rôle bien connu des oxydes d'azote de se combiner facilement avec les radicaux porteurs de chaîne.

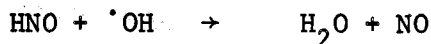
Parmi les réactions postulées, on peut en citer quelques-unes qui peuvent éventuellement avoir lieu :

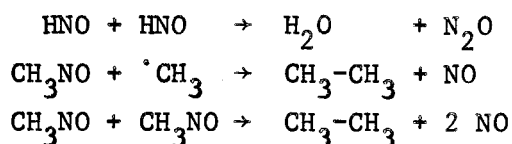


La réaction de combinaison de NO et des atomes d'hydrogène a été très étudiée (127, 128) ; l'existence de HNO est bien établie d'après les études de son spectre d'émission (129), et d'absorption (130). La réaction de formation de CH_3NO (121, 122, 85) a déjà été postulée précédemment.

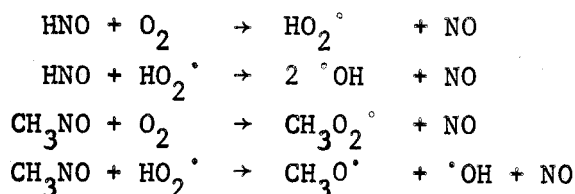
Ces espèces instables obtenues, qui ont néanmoins une durée de vie plus grande que les radicaux libres, peuvent influencer sur le cours de la réaction de deux manières :

ou bien elles provoquent une accélération de la recombinaison des radicaux, par des réactions telles que :





ou bien elles sont à l'origine de nouvelles réactions de propagation :



L'existence de ces réactions, qui a été par ailleurs établie, ne pourrait cependant avoir d'effet sur la réaction d'oxydation du méthane que pour des concentrations relativement importantes d'oxyde d'azote.

4. Limites du rôle de NO sur le rendement en formaldéhyde.

L'obtention d'un rendement limite en formaldéhyde lorsqu'on accroît la concentration en oxyde d'azote est un résultat bien connu.

La courbe à asymptote que nous obtenons (figure 37) est tout à fait comparable à celle de ENIKOLOPYAN (34), de Mc CONKEY et WILKINSON (27), de ANIKONEN et collaborateurs (21). Les résultats convergent même sur la valeur du pourcentage d'oxyde d'azote dans le mélange initial à partir de laquelle le rendement en formaldéhyde devient stationnaire (environ 0,1 %). On observe parfois une diminution du rendement pour des quantités plus importantes d'oxyde d'azote.

Les résultats expérimentaux confirment que le rendement limite est indépendant de la nature et de la concentration de l'initiateur (34) et sont en accord avec le modèle théorique dégénéré de la réaction d'après lequel le rendement en composé intermédiaire ne dépend que des constantes de vitesse des réactions élémentaires de propagation des chaînes et que de la concentration des produits initiaux (10, 57).

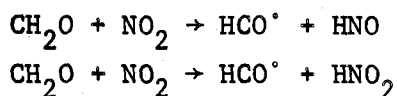
Cette interprétation se trouve renforcée par les résultats de simulation sur calculateurs analogiques (80) ; l'auteur obtient des courbes ana-

logues en faisant varier la vitesse d'initiation d'un schéma de ramification indirecte ; la quantité maximale du composé intermédiaire présente même un maximum en fonction de la vitesse d'initiation.

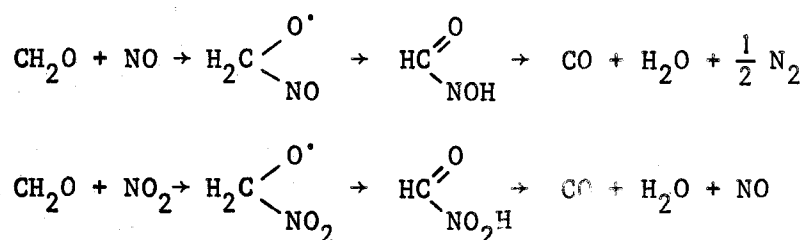
Cet effet inhibiteur de l'oxyde d'azote, quand il se trouve en concentrations importantes, peut s'expliquer de deux manières :

la première serait une conséquence de la combinaison de l'oxyde d'azote avec les radicaux à l'origine de la formation du formaldéhyde (radicaux méthyle, par exemple). Cette hypothèse a été énoncée précédemment,

la seconde serait due à des réactions d'attaque du formaldéhyde par l'oxyde d'azote lui-même, soit par des réactions de dismutation :



soit par des réactions d'addition, suivies de décomposition :



Il en résulte que l'efficacité de NO dans la réaction d'oxydation du méthane est la plus grande dans la mesure où il est introduit sous forme de traces. L'intérêt pratique de l'addition d'oxydes d'azote à des mélanges CH₄-O₂ ou CH₄-air doit donc tenir compte de leur concentration optimale. Les nombreuses expériences (chapitre I, partie II) mises au point pour l'obtention de formaldéhyde montrent que la quantité d'initiateur choisie par les expérimentateurs est généralement voisine de 0,1 % en volume du mélange global.

5. Effet promoteur de NO sur les flammes froides et les flammes normales de second stade.

Les expériences réalisées dans le réacteur de 110 cm³ font apparaître

dans certaines conditions de température, de concentration, de débits (572°C, mélange : 16,7 % CH₄ - 83,3 % air - 0,1 % NO, $\delta = 0,3$ sec ou 625°C, 0,025 et 0,05 % NO, $\delta = 0,4$ sec) une brusque accélération de la consommation des réactifs, simultanément à une élévation de température et à un pic de formaldéhyde.

Ces faits présentent une certaine analogie avec les résultats de NALBANDYAN, SCHNEIDER et leurs collaborateurs relatifs à l'oxydation du méthane initiée par des vapeurs d'acide nitrique en régime dynamique : à savoir la mise en évidence d'un pic de température (17) dont la position et la forme dépendent de la concentration de l'initiateur et du débit gazeux (131) ; la formation de formaldéhyde et d'hydrogène semble directement liée à ce maximum (132), tandis que l'effet lumineux observé indique la présence d'une flamme froide (111, 31).

Nos résultats montrent en outre que ce phénomène peut soit être suivi d'une auto-inflammation des mélanges, accompagnée d'une chute brutale de la quantité de formaldéhyde (figures 31, 35), soit être remplacée par une auto-inflammation quand on augmente la température ou la concentration en NO (figure 33). Cette disparition soudaine du formaldéhyde qui caractérise la transition flamme froide-flamme normale de second stade est observée d'une manière comparable par SCHNEIDER et ses collaborateurs (110).

L'influence considérable de NO sur les limites d'explosion en deux stades, consécutive à un accroissement de la concentration en CH₂O, semble confirmer le rôle du formaldéhyde à l'origine des processus de flamme froide et flamme normale de second stade, comme nous l'avons vu précédemment.

CONCLUSION GENERALE

L'étude de l'oxydation ménagée du méthane que nous avons entreprise avait pour but l'élucidation du mécanisme de la réaction et la mise au point d'une méthode directe de production du formaldéhyde.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique de ces problèmes. Il en résulte que le formaldéhyde est le composé intermédiaire majeur et que par la nature même de la réaction en chaînes son rendement par rapport au méthane introduit ne peut dépasser une valeur limite, indépendante des paramètres d'ordre cinétique. Les nombreuses réalisations expérimentales conçues et éprouvées pour l'amélioration de ce rendement s'appuient essentiellement sur des artifices de nature physique.

Nos résultats "expérimentaux" font l'objet du second chapitre. Ils mettent en évidence des zones de réactivité différente, observées par ailleurs en système statique, à savoir :

une zone de réaction lente de basse température à partir de 400°C dont l'évolution en fonction de la température est marquée par la diminution de la quantité de méthanol et l'augmentation de la quantité de formaldéhyde;

une zone dite de ralentissement, caractérisée par une évolution plus lente de la vitesse maximale de consommation des réactifs en fonction de la température ^{et} par une accumulation maximale de formaldéhyde ;

une zone de flammes froides, lesquelles se manifestent par une élévation soudaine de la température et une légère perturbation dans les courbes d'évolution des réactifs et des produits en fonction du temps de contact.

En outre, comme la quantité de formaldéhyde atteint une valeur maximale pour un faible taux de conversion du méthane, le recyclage des réactifs non consommés pourrait constituer un procédé susceptible d'accroître son rendement.

Par contre l'addition d'oxyde azotique, en dépit d'un abaissement considérable des limites d'auto-inflammation, n'augmente que relativement peu ce rendement.

Les résultats sont discutés dans le troisième chapitre. Excepté vraisemblablement aux environs de 400-440°C, la réaction se développe à partir du formaldéhyde, principalement par des réactions d'attaque radicalaire et accessoirement par un mécanisme d'hydroperoxydation conduisant à un peracide dont la décomposition homolytique est à l'origine de la ramification dégénérée. Ce composé très instable serait responsable des explosions froides. Néanmoins une vérification expérimentale serait d'un grand intérêt. Le rôle promoteur de l'oxyde azotique semble être dû au peroxyde d'azote qui augmente de façon importante la vitesse d'initiation de la réaction.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - S.W. BENSON
Thermochemical Kinetics, John Wiley, 1968
- 2 - V. YA. SHTERN
The gaz phase oxidation of Hydrocarbons, Pergamon Press, 1964
- 3 - G.J. MINKOFF et C.F.H. TIPPER
Chemistry of Combustion Reactions, Butterworths, London, 1962
- 4 - W. JOST
Low Temperature Oxidation, Chapitre 6, 1965
- 5 - N.N. SEMENOV
Chain Reactions, Oxford University Press, 1935
- 6 - W.A. BONE et J.B. GARDNER
Proc. Roy. Soc. A, 134, 578, 1932
Proc. Roy. Soc. A, 154, 297, 1936
- 7 - R.G.W. NORRISH et WALLACE
Proc. Roy. Soc. A, 145, 307, 1934

R.G.W. NORRISH et S. FOORD
Proc. Roy. Soc. A, 157, 503, 1936
- 8 - M. VANPEE et F. GRARD
Fuel, 433, 34, 1955
- 9 - M. VANPEE
C.R. Acad. Sc. Paris, 243, 804, 1956
- 10 - N.S. ENIKOLOPYAN
Zh. Fiz. Khim., 30, 769, 1956
- 11 - L.V. KARMILOVA, N.S. ENIKOLOPYAN et A.B. NALBANDYAN
Zh. Fiz. Khim., 34, 550, 1960 - 34, 990, 1960 - 35, 1046, 1961
- 12 - N.N. SEMENOV
Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity, Pergamon Press, 1959
- 13 - R. MARI
Thèse Nancy, 1960

- 14 - J. EGRET, L.R. SOCHET et M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. P. 2205, 1965
- 15 - S. ANTONIK et M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. P. 2861, 1970

S. ANTONIK
Thèse, LILLE, 1971, p. 57
- 16 - BIBB
Ind. Eng. Chem. 24, 10, 1932
- 17 - I.A. SCHNEIDER, O.S. IVANOV, A.B. NALBANDYAN
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 180, 626, 1968
- 18 - E. OTSUKA, H. WATANABE
Nenryo Kyokaiishi, 43, 118, 1964
- 19 - Brevet français, n° 1.260.500., 1961
- 20 - E.M. MAGEE
Brevets U.S. 3.032.588, 1962
3.232.991, 1966
- 21 - A.A. ANISONYAN, S.F. GUDKOV, N.S. ENIKOLOPYAN, N.A. KLEIMENOV,
A.M. MARKEVICH, A.B. NALBANDYAN, A.P. SIDOROV
Gazovaya Promislennosti 6, 32, 1957
- 22 - S.F. GUDKOV
Tr. Vses. Nauchn. - Issled, 125, 1961
- 23 - Huttenwerk Oberhausen A.G., Brit. Patent 913.581, 1962
- 24 - Bergbau A.G. Neue Hoffnung, Ger. Patent 1.050.752, 1959
- 25 - Huttenwerk Oberhausen A.G., Brit. Patent 926.889, 1963
- 26 - Huttenwerk Oberhausen A.G., Ger. Patent 1.181.192, 1964
- 27 - B.H. Mc CONKEY et P.R. WILKINSON
Ind. Eng. Chem. 6, 436, 1967
- 28 - D.M. RUDKOWSKI, A.G. TRIFEL, D.L. LIBINA
C.R. de "Khimgaz", Leningrad, 1949
- 29 - S.F. GUDKOV, A.K. IVANOV, V.F. KORNILOV, B.I. LUR'E, A.B. NALBANDYAN,
S. RUDENKO
Gazovaya Prom., 8, 35, 1963
- 30 - L.V. KARMILOVA, N.S. ENIKOLOPYAN, A.B. NALBANDYAN
Zhur. Fiz. Khim., 30, 798, 1956
- 31 - I. IOSIF, I.A. SCHNEIDER
Rev; Roumaine Chim., 16, 1039, 1971
15, 1823, 1970

- 32 - N.S. ENIKOLOPYAN, G.P. KONAREVA
Izv. Akad. Nauk SSSR, 419, 1960 - 230, 1961
- 33 - N.S. ENIKOLOPYAN, N.A. KLEIMENOV, L.V. KARMILOVA, A.M. MARKEVICH,
A.B. NALBANDYAN
Zhur. Priklad. Khim. 32, 913, 1959
32, 1132, 1959
- 34 - N.S. ENIKOLOPYAN, G.V. KOROLEV
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 118, 983, 1958
- 35 - S. ANTONIK
Bull. Soc. Chim. p. 3296, 1973
- 36 - D.E. HOARE, A.D. WALSH
Ve Symp. on Comb., Reinhold, p. 467, 1955
- 37 - D.E. CHEANEY, D.A. DAVIES, A. DAVIS, D.E. HOARE, J. PROTHERO, A.D. WALSH
VIIe Symp. on Comb. Butterworths, p. 183, 1959
- 38 - I.A. VARDANYAN, A.B. NALBANDYAN
Kinetics and Catalysis 11, 1970
- 39 - S.S. LEVUSH
Kinet. Catalysis 10, 1122, 1969
- 40 - B.I. LOSEV
Vsesoyuz Zaokhr. Poleteln. Inst. 12, 43, 1955
- 41 - R. MARI, M. LETORT, M. NICLAUSE, M. DZIERZYNSKI
C.R. 252, 3241, 1961
- 42 - R. MARI, M. LETORT, M. NICLAUSE
J. Chim. Phys. 59, 324, 1962
- 43 - R. MARI
J. Chim. Phys. 59, 589, 1962
- 44 - R. MARI, M. LETORT, M. DZIERZYNSKI, M. NICLAUSE
J. Chim. Phys. 59, 596, 1962
- 45 - S.F. GUDKOV
Zhur. Priklad. Khim., 32, 342, 1959
Tr. Vses. Nauch. - Issled 117, 1959
- 46 - O.A. IVANOV, A.B. NALBANDYAN
Neftekhimiya, 4, 280, 1964
- 47 - N.A. KLEIMENOV, A.B. NALBANDYAN
Rev. Chim. 11, 391, 1960
- 48 - E.M. MAGEE
J. Phys. Chem. 67, 938, 1963

- 49 - R.I. MOSHKINA, A.B. NALBANDYAN
Neftekhimiya 4, 286, 1964
- 50 - N. PELINI
Thèse 3ème cycle, LILLE, 1974

N. PELINI, S. ANTONIK
Bull. Soc. Chim., à paraître
- 51 - B. MERIAUX, M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. 3581, 1968
- 52 - M.C. VANDEVOLDE MARGEZ
Thèse 3ème cycle, LILLE, 1968
- 53 - B. MERIAUX, M.C. VANDEVOLDE, M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim., 3846, 1970
- 54 - J. MONTASTIER
Thèse, LILLE, 1973
- 55 - M. CARLIER
Thèse 3ème cycle, LILLE, 1972
- 56 - A. AGKPO
Thèse 3ème cycle, LILLE, 1973
- 57 - L.R. SOCHET
J. Chim. Phys. 70, 456, 1973
- 58 - I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE
Polarography, Interscience, 1946, p. 353
- 59 - P. ZUMAN
Organic polarographic analysis, Pergamon Press, 1964, p. 12
- 60 - H.L. GRUBER, H. PLAINER
Chromatographia Allem., 10, 490, 1970
- 61 - C.F. CULLIS, D.E. KEENE, D.L. TRIMM
Trans. Faraday Soc. 67, 864, 1971
- 62 - M. BOZESANU
Rev. Roumaine Chim. 18, 2037, 1973
- 63 - C.F. CULLIS, D.M. NEWITT
Proc. Roy. Soc. 237, 531, 1956
- 64 - V. Ya. SHTERN; S. POLLYAK
Acta Physicochim. USSR, 11, 797, 1939
- 65 - A. DOBRINSKAYA, M. NEUMAN
Acta Physicochim. USSR, 10, 297, 1939

- 66 - W.R. LEWIS, F.W. QUACKENBUSH, T. DE VRIES
Anal. Chem. 21, 762, 1949
- 67 - M.L. BERNARD
C.R. Acad. Sc. 236, 2412, 1953
Ann. Chim. (Paris) 10, 315, 1955
- 68 - W.M. MAC NEVIN, P.F. URONE
Anal. Chem. 25, 1760, 1953
- 69 - H. BRUSCHWEILER, G.J. MINKOFF, K.C. SALOOJA
Nature, 172, 709, 1953
- 70 - H. BRUSCHWEILER, G.J. MINKOFF
Anal. Chim. Acta, 12, 186, 1955
- 71 - D.A. SKOOG, A.B.H. LAUWZECHA
Anal. Chem. 28, 825, 1956
- 72 - S. SANDLER, Y.H. CHUNG
Anal. Chem. 30, 1252, 1958
- 73 - E.J. KUTTA, F.W. QUACKENBUSCH
Anal. Chem. 32, 1069, 1960
- 74 - R.M. JOHNSON, I.W. SIDDIQUI
J. Polarog. Soc. 11, 72, 1965
- 75 - L.R. SOCHET, J.P. SAWERKSYN, M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. 3596, 1968
- 76 - J.C. DECHAUX
Thèse, LILLE, 1971
- 77 - E.M. MAGEE
J. Amer. Chem. Soc. 81, 278, 1959
- 78 - I.G. MURGULESCU, M. BOESANU
Rev. Roumaine Chim., 17, 1637, 1972
- 79 - G. HERMANT, J.C. DECHAUX, M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim., 2, 473, 1970
- 80 - A. PEREZ
Thèse 3ème cycle, LILLE, 1970
- 81 - J.M. HAY, K. HESSAM
Comb. and Flame 16, 237, 1971
- 82 - AXFORD, R.G.W. NORRISH
Proc. Roy. Soc. A 192, 518, 1948
- 83 - M.I. CHRISTIE
Proc. Roy. Soc. A, 244, 411, 1958

- 84 - D.E. HOARE, A.D. WALSH
Trans. Faraday Soc., 53, 1102, 1957
- 85 - W.C. SLEPPY, J.G. CALVERT
J. Amer. Chem. Soc. 81, 769, 1959
- 86 - G.R. Mc MILLAN, J.G. CALVERT
Oxidation Combust. Rev. 1, 83, 1965
- 87 - S.W. BENSON
J. Am. Chem. Soc., 87, 972, 1965
- 88 - S.W. BENSON
Thermochemical Kinetics, p. 168, 1968
- 89 - I.H. RALEY, L.M. PORTER, F.F. RUST, W.E. VAUGHAM
J. Amer. Chem. Soc., 73, 15, 1951
- 90 - M.D. SCHEER
Ve Symp. on Combustion, Reinhold, New York, p. 435, 1955
- 91 - N.A. KLEIMENOV, A.B. NALBANDYAN
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 124, 119, 1959
- 92 - J.F. Mc KELLAR, R.G.W. NORRISH
Proc. Roy. Soc., A, 263, 51, 1961
- 93 - H. MIYAMA, T. TAKEYAMA
J. Chem. Phys. 40, 2049, 1964
- 94 - J. HEICKLEN, H.S. JOHNSTON
J. Am. Chem. Soc. 84, 4030, 1962
- 95 - P.L. HANST, J.G. CALVERT
J. Phys. Chem. 63, 104, 1959
- 96 - L.M. POSTNIKOV, V. Ya. SHLYAPINTOKH
Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 150, 340, 1963
- 97 - J. HEICKLEN
Oxidation of Organic Compounds -II, p. 23, 1968
- 98 - M. VANPEE
C.R. Acad. Sc. Paris 241, 1955, 951
- 99 - N.A. KLEIMENOV, A.B. NALBANDYAN
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 122, 1, 1958
- 100 - S. ANTONIK, M. LUCQUIN
Bull. Soc. Chim. 6, 2271, 1972
- 101 - M. VANPEE
Thèse, LOUVAIN, 1956

- 102 - B. LEWIS, G. VON ELBE
Combustion, Flames and Explosions in Gases, Academic Press, New-York 1961
- 103 - E.W. MALMBERG
J. Am. Chem. Soc. 76, 890, 1954
- 104 - E.C.A. HORNER, D.W.G. STYLE, D. SUMMERS
Trans. Faraday Soc. 50, 1201, 1954
- 105 - D.E. HOARE, A.D. WALSH
Trans. Faraday Soc. 50, 37, 1954
- 106 - L.R. SOCHET
La cinétique des réactions en chaînes, Dunod, Paris, p. 56, 1971
- 107 - N.S. ENIKOLOPYAN
Zh. Fiz. Khim. 33, 642, 1959
- 108 - I.P. FISHER, C.F.H. TIPPER
Trans. Faraday Soc. 485, 59, 1963
- 109 - D.M. NEWITT, A.E. HAFFNER
Proc. Roy. Soc. A 134, 591, 1932
- 110 - I. IOSIF, I.A. SCHNEIDER, C. VOLANSCHI
Rev. Roumaine Chim. 18, 195, 1973
- 111 - D.P. LAZAR, I.A. SCHNEIDER
Rev. Roumaine Chim. 13, 1285, 1968
- 112 - J.M. HAY
Reactive Free Radicals, Academic Press, p. 108, 1974
- 113 - L. PHILLIPS
J. Chem. Soc. 3082, 1961
- 114 - R.S. SHEINSON, F.W. WILLIAMS
Comb. and Flame, 21, 221, 1973
- 115 - J.C. DECHAUX
Oxidation and Combustion Reviews, 6, 75, 1973
- 116 - A.A. ANISONIYAM, S.F. GUDKOV, A.K. IVANOV, N.S. ENIKOLOPYAN, A.M. MARKEVICH,
A.B. NALBANDYAN
Trudy Vsesoyuz Nauch-Issledovatel, 3, 130, 1958
- 117 - E.A. OVSOYAN, A.A. MANTASHYAN, A.B. NALBANDYAN
Izobret Prom. Obraztsy 45, 14, 1968
- 118 - P. PASCAL
Nouveau traité de chimie Minérale, Masson, tome X, p. 321
- 119 - A.F. TROTMAN-DICKENSON
Gaz Kinetics, Butterworths, London, p. 265, 1955



- 120 - L. PHILLIPS, R. SHAW
Xe Symp. on Combustion, p. 453, 1965
- 121 - R.W. DURHAM, E.W.R. STEACY
J. Chem. Phys. 20, 582, 1952
- 122 - M.I. CHRISTIE
Proc. Roy. Soc. A 249, 248, 1959
- 123 - L.J. HILLENBRAND Jr., M.L. KILPATRICK
J. Chem. Phys. 19, 381, 1951
" 21, 525, 1953
- 124 - B.G. GOWENLOCK
Progress in Reaction Kinetics "vol 3", Pergamon, p. 172, 1965
- 125 - E.W.R. STEACY, G.T. SHAW
Proc. Roy. Soc. 146 A, 388, 1934
- 126 - E. OTSUKA, H. WATANABE
Neuryo Kyokaishi, 42, 807, 1963
- 127 - M.A.A. CLYNE, B.A. THRUSH
Trans. Faraday Soc. 57, 1305, 1961
Discuss. Faraday Soc. 33, 139, 1962
- 128 - M.A.A. CLYNE
Xe Symp. on Combustion, p. 311, 1965
- 129 - CLEMENT, RAMSAY
Can. J. Phys. 39, 205, 1961
- 130 - DALBY
Can. J. Phys. 36, 1336, 1958
- 131 - A.B. NALBANDYAN, I. IOSIF, I.A. SCHNEIDER
Rev. Roumaine Chim., 13, 671, 1968
- 132 - I. IOSIF, I.A. SCHNEIDER, A.B. NALBANDYAN
Rev. Roumaine Chim., 13, 857, 1968
-