



**HAL**  
open science

# Etude cinétique du reformage thermique des produits issus de la gazéification de la biomasse

Hélène Thouvenin Hiblot

► **To cite this version:**

Hélène Thouvenin Hiblot. Etude cinétique du reformage thermique des produits issus de la gazéification de la biomasse. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010. Français. NNT : 2010INPL028N . tel-01748799

**HAL Id: tel-01748799**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748799v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ENSIC - NANCY

THÈSE

Présentée à l'INPL

Ecole doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés UPR 3349 CNRS - INPL

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'INPL

en Génie des Procédés et des Produits

Par

Hélène HIBLOT

Sujet :

Etude cinétique du reformage thermique des produits issus de la  
gazéification de la biomasse

Soutenue publiquement le 23 juin 2010 devant la Commission d'Examen

### Membres du Jury

Président	Pr. Jean-François Pauwels (PC2A, Lille)
Rapporteurs	Pr. Sylvain Salvador (Ecole des Mines, Albi-Carmaux) Pr. Laurent Catoire (ICARE, Orléans)
Examineurs	Pr. René Fournet (LRGP, Nancy) Dr. Pierre-Alexandre Glaude (LRGP, Nancy) Dr. Isabelle Ziegler-Devin (LRGP, Nancy)
Invitée	Dr. Ing. Sylvie Valin (CEA, Grenoble)



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Département de Chimie Physique des Réactions (devenu depuis le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés) à l'ENSIC.

Je souhaite tout d'abord vivement remercier mes directeurs de thèse : René Fournet, professeur à l'ENSIC, Pierre-Alexandre Glaude, chargé de recherche au CNRS et Isabelle Ziegler-Devin, maître de conférences à l'ENSIC. Un grand merci à tous les trois pour leur disponibilité, leur soutien au long de ces trois années ainsi que pour les nombreux conseils prodigués au cours de cette thèse. Bravo à PAG pour avoir supporté mes nombreuses irrptions dans son bureau lorsque ma manip était récalcitrante. Isa, tu m'as fait découvrir les joies de la chromato et de l'enseignement (merci pour les TP) ; merci pour ton soutien moral : « j'ai eu beaucoup de soucis aussi pendant ma thèse et tu vois où je suis maintenant, il n'y a pas de raison que tu n'y arrives pas ».

Que les membres du jury soient assurés de l'honneur qu'ils m'ont fait en s'intéressant à mon travail : Jean-François Pauwels, en présidant ce jury ainsi que Sylvain Salvador et Laurent Catoire qui ont eu la lourde tâche de « rapporter » (même si ce n'est pas bien de rapporter, n'est-ce-pas PAG ?) cette thèse. Merci également à Sylvie Valin, porteuse du projet ANR CINE-HT pour le CEA, d'avoir décalé de quelques jours son congé maternité pour assister à ma soutenance ; nos réunions semestrielles ayant été l'occasion de discuter et de comparer nos résultats.

Merci au personnel technique et administratif du laboratoire, notamment Denise, Christelle (à qui j'ai parfois cassé les pieds avec mes questions sur la chromato), Marie-Jo et Alain pour avoir rendu mon travail plus facile et plus agréable.

Merci également aux chercheurs et étudiants du laboratoire comme ceux de passage pour leur convivialité (café/belote) : Matthieu, Olivier, Moïse, Rémy, Joffrey, Audrey et Céline. Les folles... euh pardon les filles, vous avez su rendre mes derniers moments au labo plus fun, avec des bons fous rires à la clé...

Merci à mes parents pour leurs encouragements et pour m'avoir permis de faire mes études dans les meilleures conditions. A Nicolas, qui m'a soutenue et supportée (et c'est peu dire ;-)) tout au long de cette aventure. A mes Nours qui m'ont tenu compagnie. A ma puce, Nina, arrivée en cours de route.



# Sommaire

## Introduction générale

I - Contexte de l'étude .....	1
II - La biomasse .....	2
III - La conversion thermochimique du bois .....	3
III.1 Pyrolyse du bois .....	3
III.2 Nature des produits de pyrolyse .....	5
III.3 Mécanismes globaux de pyrolyse du bois .....	6
III.3.1 Mécanismes de pyrolyse en une seule étape .....	6
III.3.2 Mécanismes de pyrolyse en plusieurs étapes .....	7
III.4 Gazéification du bois .....	8
IV - Objectifs de la thèse .....	10

## Chapitre 1 - Etat de l'art

I - Traitement des espèces légères gazeuses .....	13
I.1 Formation du méthane .....	13
I.2 Conversion thermique du méthane et modèles globaux .....	14
I.2.1 Conversion du méthane pur .....	14
I.2.2 Conversion du méthane en mélanges complexes .....	15
I.3 Modèles cinétiques .....	16
I.3.1 Mécanismes détaillés de conversion du méthane (et du gaz naturel) .....	17
I.3.2 Mécanismes détaillés de réaction des C <sub>2</sub> .....	19
I.3.3 Mécanismes détaillés concernant les C <sub>3</sub> .....	20
II - Les goudrons ou vapeurs condensables .....	23
II.1 Formation et maturation des goudrons (tars) .....	23
II.1.1 Classification .....	24
II.1.2 Influence des paramètres de la gazéification .....	27
II.2 Traitement des goudrons issus de la gazéification de la biomasse .....	29
II.2.1 Craquage thermique pur .....	31
II.2.1.1 Réactions des goudrons issus de la pyrolyse ou de la gazéification du bois ....	31
II.2.1.2 Craquage des composés modèles de goudrons .....	32
II.2.2 Le craquage à la vapeur ou le vaporeformage .....	32
II.2.3 L'oxydation partielle .....	33
II.3 Modélisation du reformage des goudrons .....	34
III - Réactions hétérogènes en phase gazeuse – Formation des suies .....	37
IV - Conclusion .....	39

## Chapitre 2 - Montage expérimental et méthodes analytiques

I - Dispositif expérimental .....	41
II - Alimentation du réacteur .....	42
II.1 Contrôle des gaz .....	42
II.2 Contrôle et évaporation du liquide, mélange des réactifs .....	43
III - Zone réactionnelle .....	44
III.1 Réacteurs .....	44
III.2 Four haute température .....	45
III.3 Caractérisation du réacteur piston .....	46
III.4 Conditions opératoires .....	47
III.5 Méthodes analytiques .....	47
III.5.1 Hydrocarbures légers .....	48
III.5.2 Hydrocarbures lourds .....	50

## Chapitre 3 - Mécanisme de reformage des gaz issus de la gazéification de la biomasse

I - Architecture du modèle cinétique.....	53
I.1 Réactions mises en jeu.....	53
I.1.1 Amorçages unimoléculaires.....	53
I.1.2 Réactions de transfert et de propagation.....	54
I.1.3 Les réactions de terminaison.....	54
I.1.4 Les réactions moléculaires.....	55
I.2 Données cinétiques.....	55
I.3 Données thermodynamiques.....	56
I.4 Relations entre grandeurs cinétiques et thermodynamiques.....	57
II - Description du mécanisme utilisé.....	58
II.1 Base de réactions C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub> .....	58
II.2 Base de réactions des hydrocarbures insaturés en C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub> .....	59
II.3 Mécanisme d'oxydation du benzène.....	59
II.4 Mécanisme d'oxydation du toluène.....	60
II.5 Sous-mécanisme du naphthalène et des espèces associées.....	60
III - Modifications apportées.....	60
III.1 Données thermodynamiques du radical OH.....	61
III.2 Mises à jour des constantes cinétiques.....	61
III.2.1 Pyrolyse du méthane.....	61
III.2.2 Pyrolyse des hydrocarbures en C <sub>2</sub> .....	64
III.2.3 Réactions du radical OH.....	66
III.2.4 Réactions des petits hydrocarbures insaturés avec CO <sub>2</sub> .....	73
III.3 Réactions concernant les hydrocarbures lourds.....	74
III.4 Réaction de parois.....	75
IV - Simulations avec Chemkin II.....	76

## Chapitre 4 - Résultats expérimentaux et simulés

I - Travaux préliminaires : vérification des effets des parois et du dépôt de carbone.....	77
II - Reformage du méthane.....	79
II.1 Pyrolyse du méthane pur.....	80
II.2 Vaporeformage du méthane.....	82
II.3 Influence de l'hydrogène sur la pyrolyse du méthane.....	84
II.4 Influence de CO sur la conversion du méthane.....	88
II.5 Influence de la teneur en CO <sub>2</sub> sur la conversion du méthane.....	90
II.6 Etude de mélanges complexes contenant du méthane.....	91
II.6.1 Influence de la température.....	92
II.6.2 Influence de l'eau en fonction de la température.....	93
II.6.3 Influence de CO <sub>2</sub> .....	95
II.7 Réaction H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> .....	96
II.7.1 Résultats expérimentaux et simulés.....	96
II.7.2 Etude bibliographique des constantes cinétiques.....	97
II.7.3 Influence de traces d'oxygène sur le système H <sub>2</sub> / CO <sub>2</sub> .....	100
II.8 Bilan de l'étude du méthane.....	101
III - Reformage des hydrocarbures en C <sub>2</sub> .....	101
III.1 Etude du reformage de l'éthane.....	102
III.2 Etude du reformage de l'éthylène.....	104
III.2.1 Pyrolyse du mélange CH <sub>4</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	104
III.2.2 Vaporeformage du mélange CH <sub>4</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....	108
III.2.3 Reformage de mélanges contenant du méthane et de l'éthylène.....	111
III.2.3.1 Influence de l'hydrogène.....	112
III.2.3.2 Influence de la température.....	114



III.2.3.3 Influence de la teneur en CO à 1473 K .....	117
III.3 Etude du reformage de l'acétylène .....	119
III.3.1 Influence de la température .....	119
III.3.2 Influence de H <sub>2</sub> sur le mélange CH <sub>4</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O / CO / H <sub>2</sub> à 1373 K .....	123
III.3.3 Effet de la teneur en eau sur le mélange CH <sub>4</sub> / C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> / CO à 1373 K .....	126
III.4 Bilan de l'étude des hydrocarbures en C <sub>2</sub> .....	127
IV - Etude du benzène .....	128
IV.1 Vaporeformage du benzène .....	128
IV.2 Vaporeformage d'un mélange C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> / H <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O. Effet de la température .....	131
IV.3 Influence de la teneur en hydrogène sur la pyrolyse du benzène .....	134
IV.4 Influence de la teneur en vapeur d'eau sur le vaporeformage du benzène .....	136
IV.5 Vaporeformage du benzène en mélange complexe .....	137
IV.6 Influence du méthane sur la conversion du benzène en mélange complexe .....	140
IV.7 Bilan de l'étude du benzène .....	143
V - Conclusions .....	143
<b>Chapitre 5 - Analyse de flux et confrontations à des résultats de la littérature</b>	
I - Etudes paramétriques .....	145
I.1 Influence de l'hydrogène sur la conversion du méthane .....	145
I.2 Influence de la vapeur d'eau sur la conversion du méthane .....	147
I.3 Influence du monoxyde de carbone sur la conversion du méthane .....	149
I.4 Influence du dioxyde de carbone sur la conversion du méthane .....	150
I.5 Conclusions sur l'influence des différents co-réactifs .....	152
II - Analyse de flux .....	152
III - Simulations du pilote Pégase (CEA) .....	153
III.1 Vaporeformage du méthane en fonction de la température .....	154
III.2 Influence de la teneur en vapeur d'eau sur le vaporeformage du méthane .....	155
III.3 Influence de la teneur en hydrogène sur le vaporeformage du méthane .....	157
III.4 Mélange complexe contenant du benzène .....	158
IV - Vaporeformage du benzène, du toluène et du naphthalène .....	159
V - Mélange réel .....	162
V.1 Influence de la température .....	163
V.2 Analyse de flux .....	165
V.3 Influence du temps passage .....	166
V.4 Influence de la pression .....	167
V.5 Influence de la présence d'oxygène dans les mélanges réactifs .....	169
VI - Conclusions .....	169
Conclusions - Perspectives .....	173
Références bibliographiques .....	179
<b>Annexes</b>	
Annexe 1 - Le réacteur piston .....	205
Annexe 2 - Méthodes analytiques et identifications des produits lourds .....	211
Annexe 3 - Récapitulatif des résultats expérimentaux .....	217
Annexe 4 - Méthode de calcul des bilans en carbone .....	235
Annexe 5 - Mécanisme cinétique détaillé .....	235



# Introduction générale



## I - Contexte de l'étude

De par sa capacité à recycler, capter et stocker le CO<sub>2</sub>, la biomasse est une source d'énergie renouvelable conduisant à un bilan de gaz à effet de serre avantageux lors de sa valorisation énergétique. Compte tenu de l'augmentation de l'impact de l'activité humaine sur l'environnement, la biomasse revêt une importance croissante en substitution aux énergies fossiles. Sa valorisation énergétique peut se faire suivant deux voies : la voie biologique, qui consiste en la transformation de la biomasse en éthanol par l'action de micro-organismes et la voie thermochimique, voie « sèche » à laquelle nous allons nous intéresser et qui met en jeu la pyrolyse, la gazéification ainsi que la combustion pour la production de gaz de synthèse.

La pyrolyse correspond à la décomposition thermique de la biomasse sous l'action de la chaleur et en l'absence d'agents oxydants. La pyrolyse est dite lente, rapide ou flash suivant la vitesse de chauffe de la biomasse. Lorsque le but est la production de gaz, la pyrolyse flash est la plus adaptée.

La combustion de la biomasse est une réaction exothermique qui correspond à son oxydation en présence d'air ou d'oxygène, dont l'énergie libérée peut être utilisée directement ou convertie en électricité.

La gazéification est une réaction de transformation d'un solide en gaz au sens plus large que la combustion : la biomasse peut être gazéifiée sous l'action d'oxygène, de vapeur d'eau ou de dioxyde de carbone. Dans les études actuelles de conversion thermochimique de la biomasse, cette réaction est conduite de manière à privilégier la formation de gaz de synthèse, composé de monoxyde de carbone et d'hydrogène, utilisables en l'état ou convertibles en combustibles liquides.

Différents procédés de gazéification de la biomasse existent déjà mais ils conduisent à des gaz de synthèse plus ou moins purs ; or la pureté de ce biogaz est nécessaire. Ainsi, certains procédés comme la synthèse Fischer Tropsch ou encore les piles à combustible, utilisant à la base un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène, tolèrent très mal la présence de goudrons, de particules ou d'espèces mineures organiques et inorganiques. Il est donc nécessaire d'explorer de nouveaux procédés de gazéification.

Dans ce contexte, la gazéification, suivie du reformage, à haute température (>1000°C) est prometteuse et semble une alternative à la voie catalytique, déjà abondamment explorée. Plusieurs solutions techniques permettent de réduire les impuretés. Il serait ainsi possible de gazéifier directement à haute température la biomasse prétraitée dans un réacteur de type « flux entraîné ». Une autre solution consisterait à adjoindre aux procédés actuels (lit fluidisé) une étape

supplémentaire de reformage haute température du biogaz. Dans les deux cas, il est nécessaire de mieux comprendre les cinétiques de transformation à haute température de la phase gaz comme de la phase solide résiduelle.

## II - La biomasse

La biomasse est la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, et de la sylviculture et des industries connexes. Elle est également composée des déchets et résidus végétaux issus de l'industrie. Notre étude s'intéressera uniquement à la valorisation thermochimique de la biomasse lignocellulosique, constituée par le bois et les résidus verts, la paille, la bagasse de canne à sucre et le fourrage.

La biomasse est principalement composée de carbone (C), d'oxygène (O), d'hydrogène (H) mais également d'azote (N) et de matières minérales (retrouvées dans les cendres). Si la composition en carbone est assez constante entre les différents types de biomasses, le taux d'azote varie de manière plus importante. Le pourcentage et la nature des cendres peuvent également varier dans de grandes proportions comme le montre le tableau 1 (*Phyllis Database*). Les sous-produits agricoles et herbacés génèrent un taux de cendres élevé par rapport au bois.

*Tableau 1 : composition massique de quelques biomasses végétales (Phyllis Database)*

Composition moyenne %	C	H	O	N	Autres (S, Cl,...)	Cendres
Chêne	49,5	6,0	44,5	0,0	0,0	0,0
Pin	51,9	6,2	41,7	0,1	0,0	0,1
Pailles	47,5	5,9	40,8	0,7	0,6	4,5
Balles de riz	38,9	5,1	36,8	0,6	0,0	18,6
Bagasse	39,8	5,5	46,8	0,2	0,0	7,7
Tiges de coton	51,2	5,0	37,1	1,2	0,9	4,6

La composition chimique de la biomasse est complexe et présente une grande hétérogénéité. La biomasse végétale est essentiellement constituée de matériaux macromoléculaires : cellulose, hémicellulose et lignine. Chaque type de biomasse (bois, paille,...) a une composition en cellulose, hémicellulose et lignine qui lui est propre.

### III - La conversion thermochimique du bois

La majeure partie des informations contenues dans ce paragraphe proviennent d'un ouvrage traitant des différentes filières de production des biocarburants (*Ballerini, 2006*).

#### III.1 Pyrolyse du bois

Dans son sens étymologique (pyro = feu et lyse = coupure), la pyrolyse est une décomposition thermique en absence ou à fort défaut de gaz oxydant (oxygène, ou air, ou eau). Dans le cas du bois, la pyrolyse conduit à la formation de gaz condensables (appelés « goudrons »), légers ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ) et d'une matrice solide résiduelle, appelée « charbon », riche en carbone. La cinétique de pyrolyse, la répartition des phases gaz/liquide/solide et les compositions chimiques des produits issus de la pyrolyse dépendent de la température, de la pression, de la vitesse de chauffe, de la densité de flux de chaleur apportée au solide, de la granulométrie des particules, du temps de séjour des gaz à haute température, de la nature du combustible (essence de bois, ...), etc.

En fonction de la température de pyrolyse du bois, on distingue quatre stades de transformation :

- pour des températures inférieures à  $120^\circ\text{C}$ , la principale réaction est le séchage du bois,
- entre  $120^\circ\text{C}$  à  $250^\circ\text{C}$ , le bois se décompose lentement pour perdre approximativement 10% de la masse anhydre à  $250^\circ\text{C}$ . La perte de masse est essentiellement due à la dégradation des hémicelluloses puis de la cellulose en passant par un intermédiaire instable dans ces conditions, le levoglucosane. Cet intermédiaire produit ensuite l'acide acétique, le méthanol et l'acide formique.
- A partir de  $250^\circ\text{C}$ , on observe la dégradation de la cellulose et de la lignine. Le dégagement de gaz (gaz combustibles  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CH}_4$  et produits condensables aromatiques, comme les phénols, les crésols, la vanilline, ...) devient important.
- Au-delà de  $500^\circ\text{C}$ , on obtient du charbon de bois.

De manière générale, la quantité de gaz qui se dégage est fortement dépendante de la vitesse de chauffe et de la température maximale atteinte. La quantité de charbon (appelé char en anglais) est principalement due à la fraction de lignine présente dans la biomasse. Les conditions opératoires auxquelles sont soumises les particules de bois favorisent suivant les cas la

production de charbon, de gaz ou de goudrons. Enfin, en fonction des conditions opératoires (fraction d'oxygène,...), les réactions mises en jeu peuvent être endothermiques, exothermiques ou athermiques.

La vitesse de pyrolyse est l'un des paramètres qui jouent le plus sur la composition des produits de pyrolyse. Dans la littérature, on distingue trois procédés de pyrolyse :

- La pyrolyse lente

C'est une technique ancienne utilisée pour la production de charbon de bois. Elle est caractérisée par une vitesse de chauffe du bois faible (de 5 à 60°C.min<sup>-1</sup> en réacteur thermogravimétrique et de l'ordre de 30°C.min<sup>-1</sup> en réacteur piston), une température finale inférieure à 500°C et un temps de séjour long. Elle peut être réalisée par deux sortes de procédés : en cycles allant de quelques heures à plusieurs jours (batch) ou en continu dans des fours tournants (temps de séjour de la biomasse : 30-45 minutes, particules ~ 10 cm). De par sa facilité de mise en œuvre, la pyrolyse lente est le procédé le plus couramment employé actuellement.

- La pyrolyse rapide

Elle est caractérisée par une vitesse de chauffe comprise entre 100 et 1000°C.min<sup>-1</sup>, une température finale modérée (de l'ordre de 600°C) et un temps de séjour de la phase vapeur inférieur à 2 secondes. Par rapport à la pyrolyse lente, le rendement en gaz incondensables (contenant des hydrocarbures légers saturés et insaturés) est favorisé au détriment du charbon et du jus pyroligneux. Actuellement, cinq procédés sont utilisés : les lits fluidisés et entraînés, les pyrolyses ablative, sous vide et à cône rotatif.

- La pyrolyse flash

La pyrolyse flash est une technique récente qui a pour objectif la production d'un produit énergiquement ou chimiquement valorisable. Elle est caractérisée par une vitesse de chauffe très élevée (>1000°C.s<sup>-1</sup>), une température minimale de réaction supérieure à 500 °C et un temps de séjour inférieur à la seconde.



La figure 1 décrit l'influence du temps de séjour, de la température et de la puissance de chauffe sur la répartition des produits de pyrolyse (gaz incondensables/goudrons/charbon). A basse température (autour de 500°C), on augmente la teneur en goudrons au détriment du charbon et des gaz ; à haute température (autour de 1000°C) : on augmente la teneur en gaz au détriment des goudrons et du charbon.

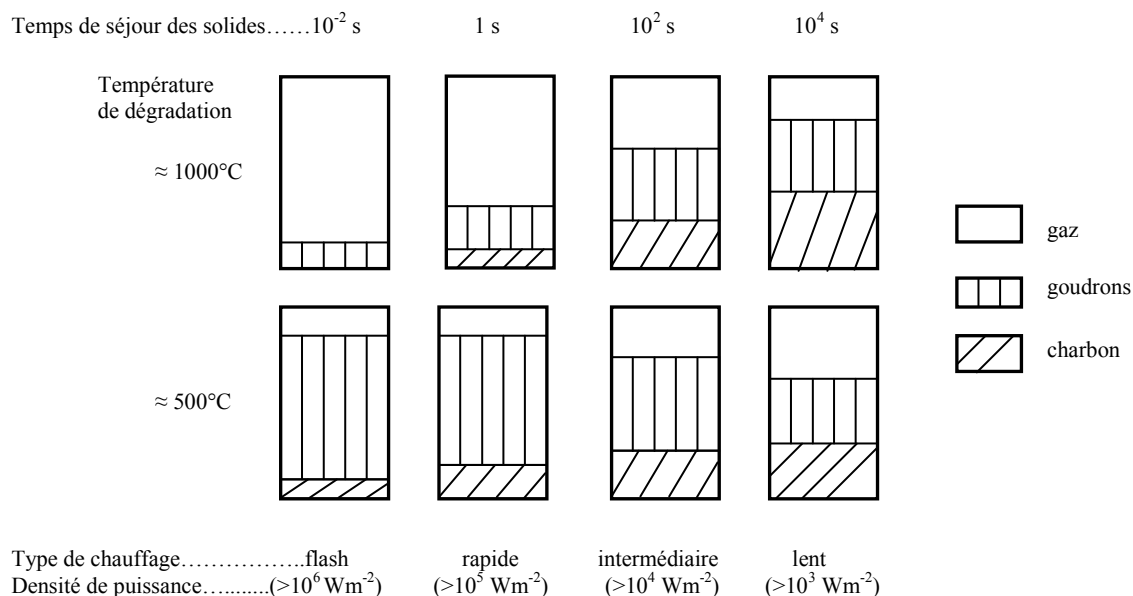


Figure 1 : influence des paramètres temps de séjour, température et densité de puissance sur la répartition des produits issus de la pyrolyse de bois (Déglise et Donnot, 2004)

Dans le cadre de nos travaux pour lesquels la production de gaz est à favoriser, la pyrolyse rapide et la pyrolyse flash de biomasse à haute température sont les techniques les plus intéressantes.

### III.2 Nature des produits de pyrolyse

Bien que la concentration des différents gaz de pyrolyse puisse varier suivant les conditions opératoires, ils sont généralement composés de :  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , et  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Maschio *et al.*, 1994 ; Zanzi *et al.*, 2002 ; Dupont *et al.*, 2008). Les quantités obtenues sont comprises entre 70 et 90% de la masse initiale de bois introduite dans le réacteur. A titre d'exemple, la composition des gaz de pyrolyse issus de différents types de biomasse est présentée dans le tableau 2.

Tableau 2 : composition molaire des gaz de pyrolyse (sans prendre en compte  $N_2$  et  $H_2O$ )  
(Zanzi et al., 2002)

Biomasse	Paille		Granulés de paille		Déchets d'olive				Bouleau		
	0,5-1,0		0,5-1,0		0,5-0,8		0,8-1,0		0,5-0,8		0,8-1,0
T (°C)	800	1000	800	1000	800	1000	800	1000	800	800	1000
$H_2$	35,0	43,9	24,2	38,8	15,8	32,1	12,8	21,1	17,3	16,8	34,0
$CH_4$	9,5	4,8	16,2	8,0	24,1	13,5	24,1	18,3	15,7	16,2	11,7
$C_2H_2, C_2H_4$	3,1	*	4,7	0,1	3,4	0,3	3,9	0,5	5,8	6,2	0,5
$C_2H_6$	0,1	*	0,5	*	0,7	0,1	0,9	0,2	0,3	0,3	*
Benzène	0,6	0,1	0,7	*	0,6	0,2	0,5	0,2	1,2	1,2	0,6
$CO_2$	23,7	5,0	19,3	4,7	15,7	8,6	18,2	12,3	9,6	8,3	7,5
CO	28,0	46,2	34,4	48,4	39,2	45,2	40,1	47,4	50,0	50,7	45,7

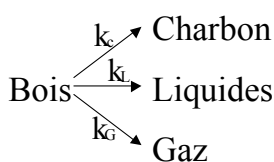
\* : inférieur à la limite de détection

### III.3 Mécanismes globaux de pyrolyse du bois

Dans la suite du texte, nous allons discuter de mécanismes cinétiques globaux et détaillés. Les premiers sont basés sur la stoechiométrie des réactions ; les processus ne sont pas élémentaires et les constantes de vitesse globales sont, la plupart du temps, obtenues empiriquement. Les mécanismes cinétiques détaillés sont constitués de processus élémentaires ; les constantes sont issues de calculs ou d'expériences.

#### III.3.1 Mécanismes de pyrolyse en une seule étape

Pour rendre compte de la décomposition thermique de la biomasse et de ses constituants, plusieurs modèles ont été proposés ces quarante dernières années. Ces modèles ont le plus souvent été établis sur la cellulose, composé pur bien connu contrairement aux hémicelluloses et lignines dont la structure varie selon le procédé d'extraction. Le modèle le plus couramment utilisé est celui de *Thurner et Mann (1981)*, directement dérivé de la pyrolyse du bois pour un chauffage très lent entre 20 et 40°C.min<sup>-1</sup> et qui prévoit la décomposition du bois en trois catégories de produits suivant le schéma suivant :



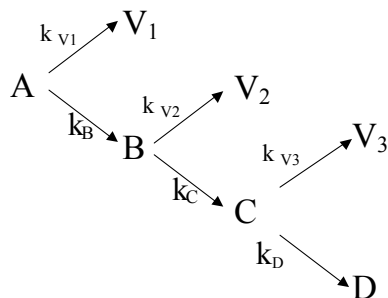
où  $k_C$ ,  $k_L$  et  $k_G$  sont les constantes de vitesse associées, avec la constante globale de ce système  $k = k_C + k_L + k_G$ .

Les énergies d'activation pour ces trois réactions restent du même ordre de grandeur, ce qui ne permet pas de déplacer la sélectivité vers un des produits. L'énergie d'activation ( $E_a$ ) pour la réaction globale de constante  $k$  est comprise entre 89 et 175  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  en fonction des conditions expérimentales dans lesquelles elles ont été déterminées. Ces données ont été classées par *Di Blasi (2008)*, en fonction des domaines de température pour lesquelles ces énergies d'activation ont été estimées.

- Pour les données à haute température (jusqu'à  $1100^\circ\text{C}$ ),  $E_a = 69\text{-}91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Pour les données à basse température (en dessous de  $400\text{-}500^\circ\text{C}$ ), les énergies d'activation proposées varient du simple au triple ; elles se situent en effet entre 50 et  $174 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

### III.3.2 Mécanismes de pyrolyse en plusieurs étapes

Les mécanismes en une seule étape, simples à étudier, sont cependant insuffisants pour représenter la pyrolyse du bois, d'où la nécessité d'avoir recours à des modèles plus complexes à plusieurs étapes. Les produits issus de la première étape de pyrolyse se décomposent pour produire des produits secondaires, puis tertiaires, et ainsi de suite. Ainsi, les premières étapes de pyrolyse d'un composé pourront être représentées de la manière suivante (*Branca et Di Blasi, 2004*) :



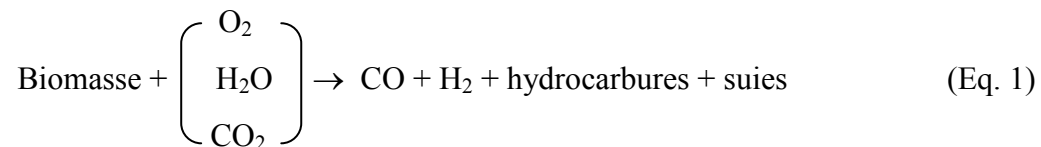
où les constantes de vitesse globales de décomposition sont  $k_1 = k_{v1} + k_B$ ,  $k_2 = k_{v2} + k_C$  et  $k_3 = k_{v3} + k_D$ .

Dans ce schéma, A est le bois, B et C sont des produits solides intermédiaires,  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$  sont trois classes de matières volatiles produites et D est le charbon. La plupart des modèles

cinétiques considèrent que cette dévolatilisation (perte des matières volatiles) peut être représentée par des réactions parallèles. Des fractions des pseudo-composants sont définies dans le solide, chacune ayant une cinétique de dégradation différente, et n'interagissant pas entre elles. Les constantes cinétiques de ces réactions suivent une loi d'Arrhenius et dépendent fortement des conditions opératoires.

#### III.4 Gazéification du bois

La gazéification est une réaction hétérogène entre un solide riche en carbone (charbon, coke, tourbe, bois...) et un composé gazeux oxygéné ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ). Cette réaction a généralement pour but de transformer le solide en vue d'obtenir un mélange composé essentiellement de monoxyde de carbone et d'hydrogène (Equation 1).



*Evans et Milne (1987)* ont identifié les constituants gazeux présents et la nature des principales réactions en phase gazeuse et phase solide. La gazéification haute température de la biomasse produit trois phases différentes : une phase solide (suies, particules), une phase condensable appelée communément goudron et des gaz permanents ( $CH_4$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,...). La nature des produits formés (figure 2) ainsi que leur quantité dépendent des paramètres opératoires de la gazéification tels que la nature de la biomasse, le type de réacteur (réacteurs idéaux de laboratoire, pilotes...), la température, la pression, le temps de passage ou encore la présence d'un catalyseur. Ces paramètres sont à choisir en fonction de l'utilisation finale souhaitée des produits.

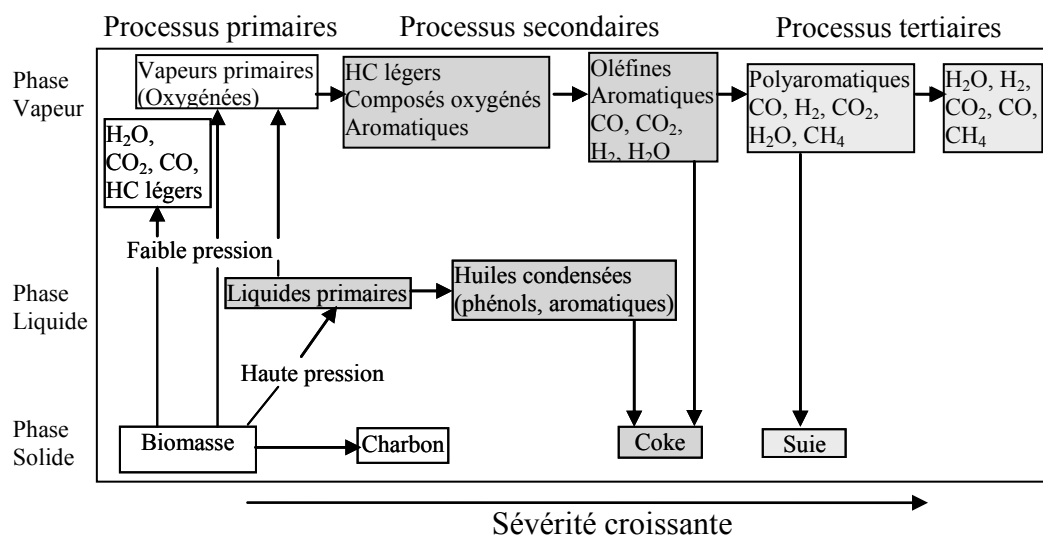


Figure 2 : produits observés par gazéification de la biomasse (Evans et Milne, 1987)

Lors de la pyrolyse de particules de pins de 0,4 mm de diamètre à 1073 K, dans un réacteur tubulaire et pour un temps de passage inférieur à 1 seconde, Dupont *et al.* (2008) ont obtenu un mélange gazeux dont la composition molaire est la suivante : CH<sub>4</sub> (7,9 %), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (2,5 %), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (2,3 %), H<sub>2</sub> (20,9 %), CO (44,4 %), CO<sub>2</sub> (3,0 %) et H<sub>2</sub>O (19,0 %). Ils n'ont pas dosé les goudrons mais se basent sur des études de la littérature pour estimer qu'ils obtiennent, au final, environ 10 % massiques de ces composés lourds.

La gazéification est généralement représentée par des réactions en une étape. Une synthèse des résultats des cinétiques de gazéification à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone est donnée par Klose *et Wolki* (2005) et Barrio *et al.* (2000). Par ailleurs, ces derniers ont mis en évidence des phénomènes d'inhibition par l'hydrogène des sites actifs du charbon lors de la gazéification sous vapeur d'eau.

Les principales études réalisées dans le domaine de la gazéification de la biomasse portent sur des procédés catalytiques. Ainsi, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'influence de différents catalyseurs placés directement dans le gazéifieur tandis que d'autres équipes les ont utilisés lors du reformage de molécules modèles représentatives des produits issus du gazéifieur. Lammers *et al.* (1996, 1997) ont par exemple travaillé sur le reformage du naphthalène en présence de dolomite tandis que Simmel *et al.* (1997) se sont intéressés aux réactions du toluène en présence d'un catalyseur à base de nickel. Il reste cependant un obstacle à l'utilisation des catalyseurs : leur durée de vie limitée. Les conditions contraignantes rencontrées lors de la

gazéification de la biomasse (présence de composés azotés et soufrés par exemple) empoisonnent ou désactivent les catalyseurs.

#### IV - Objectifs de la thèse

Les gaz issus directement des procédés de pyro-gazéification nécessitent une épuration drastique qui peut être soit catalytique, soit thermique à haute température. La première voie souffre de la durée de vie réduite des catalyseurs. Pour une optimisation de la seconde solution, il est nécessaire de connaître les cinétiques de reformage à très haute température des différents composés formés.

L'objectif de cette thèse est de développer un mécanisme réactionnel détaillé décrivant les réactions des espèces gazeuses présentes dans les mélanges issus de la gazéification de la biomasse. Ce mécanisme permettra par la suite de réaliser le dimensionnement de procédés de reformage des gaz issus de la gazéification de la biomasse. Le travail de thèse est composé de deux parties liées entre elles ; l'une expérimentale, l'autre de simulations numériques des résultats obtenus dans la première partie.

La partie expérimentale consiste en la mise en place et l'utilisation d'un dispositif expérimental de traitement thermique d'hydrocarbures en réacteur tubulaire. Ce montage nous permet d'étudier l'influence des conditions opératoires sur la conversion des gaz présents dans le milieu réactionnel.

Le travail de modélisation vise en premier lieu à faire le point sur les modèles de cinétiques réactionnelles mises en jeu dans le traitement des effluents gazeux en phase homogène. La seconde étape a pour but d'écrire un mécanisme contenant les réactions de pyrolyse et d'oxydation des hydrocarbures afin de simuler les quantités de produits obtenus expérimentalement.

Ce mémoire de thèse regroupant tous ces travaux se décompose en cinq parties.

La première partie établit une analyse bibliographique du vaporeformage des gaz issus de la gazéification de la biomasse et des mécanismes détaillés existants.

La deuxième partie décrit le dispositif expérimental mis au point pour étudier les mécanismes de vaporeformage.

La troisième partie explique le choix du mécanisme cinétique détaillé parmi ceux existant dans la littérature ainsi que les modifications apportées.

La quatrième partie regroupe tous les résultats expérimentaux et simulés obtenus au cours de cette thèse. Leur confrontation va permettre de valider le mécanisme développé.

Suite à cette validation sur des résultats expérimentaux en pilote de laboratoire, le modèle a été extrapolé aux conditions du procédé en pilote industriel. La cinquième partie présente différentes analyses (de flux, paramétriques,...) réalisées à l'aide de ce mécanisme et permettant l'étude de l'influence des conditions opératoires, ainsi que la simulation d'autres résultats issus de la littérature.





# Chapitre 1 - Etat de l'art



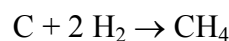
Les petits hydrocarbures sont présents en faible quantité dans le mélange gazeux issu de la gazéification de la biomasse mais leur traitement par vaporeformage va permettre d'augmenter le rendement en monoxyde de carbone et hydrogène. La plupart des petits hydrocarbures ( $C_0$  à  $C_5$ ), qui possèdent une masse molaire inférieure à celle du benzène, sont considérés comme des espèces légères et sont gazeux à température ambiante.

## I - Traitement des espèces légères gazeuses

### I.1 Formation du méthane

Le mélange gazeux obtenu lors de la gazéification de la biomasse contient une quantité importante de méthane ( $CH_4$ ) ainsi que d'autres hydrocarbures légers, souvent insaturés, en  $C_2$ - $C_3$ , ce qui représente une partie non négligeable de la capacité calorifique du gaz.

*Blackwood (1959)* a été parmi les premiers à étudier la formation du méthane par gazéification de la biomasse dans une gamme de température comprise entre 650 et 750 °C. Il propose une cinétique d'ordre 1 pour l'hydrogénation du carbone solide en méthane :



avec une constante  $k = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mole}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  de biomasse.

*Blackwood et McCarthy (1966)* ont étudié par la suite les réactions de formation du méthane en proposant un mécanisme de formation en deux étapes :

1<sup>ère</sup> étape : hydrogénation rapide des espèces volatiles formées par décomposition thermique de la biomasse. La vitesse de cette réaction est proportionnelle à  $P_{H_2}^n$ , où  $P_{H_2}$  est la pression partielle en hydrogène dans le gaz formé et  $n$  est un exposant d'ordre inférieur à 1.

2<sup>nde</sup> étape : hydrogénation lente du carbone fixe résiduel. Sa vitesse est également proportionnelle à la pression partielle en hydrogène.

Par ailleurs, *Johnson (1974)* a proposé un modèle cinétique en trois étapes pour la production de méthane dans le cas de la gazéification de charbon :

1<sup>ère</sup> étape : dégradation thermique du charbon,

2<sup>ème</sup> étape : hydrogénation des composés volatils en phase gaz,

3<sup>ème</sup> étape : hydrogénation rapide du charbon résiduel.

Le modèle proposé dépend également de la pression partielle en hydrogène.

Quelques études expérimentales sont actuellement menées afin de mettre au point un modèle de prédiction des quantités de gaz légers obtenus par pyrolyse de la biomasse (*Couhert et al., 2009a et 2009b*). Déterminer la composition d'un mélange gazeux issu de la gazéification de la biomasse connaissant l'analyse élémentaire ou les teneurs en cellulose, hémicellulose et lignine de cette dernière semble néanmoins pour le moment difficile à réaliser.

## I.2 Conversion thermique du méthane et modèles globaux

Le reformage du méthane et des autres hydrocarbures légers permet de les convertir en hydrogène et monoxyde de carbone. Plusieurs processus de reformage existent : le reformage autothermique (ATR), l'oxydation partielle (POX) et le vaporeformage (Steam Methane Reforming).

Cette dernière méthode est la plus couramment utilisée pour produire un mélange CO/H<sub>2</sub> à partir du gaz naturel. La conversion du méthane varie entre 60 et 90% pour un gaz issu de la biomasse, car elle dépend de la concentration initiale en méthane et de la pression appliquée lors de la gazéification de la biomasse.

### I.2.1 Conversion du méthane pur

*Kassel (1932)* a étudié la décomposition du méthane pur entre 700 et 850°C et propose une loi cinétique d'ordre 1 avec les constantes suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = 5.10^{11} \text{ s}^{-1} \\ E_a = 330 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{array} \right.$$

Par ailleurs, *Skinner et Ruehrwein (1959)* ont procédé à des études expérimentales de pyrolyse et d'oxydation du méthane entre 925 et 1525°C. Ils obtiennent également une vitesse globale d'ordre 1 avec une énergie d'activation de 420 kJ.mol<sup>-1</sup>.

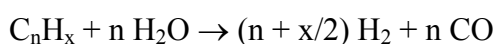
*Minkoff et Tipper (1962)* ont étudié la pyrolyse du méthane pur pour des températures supérieures à 1050°C. La cinétique est également d'ordre 1 avec les constantes suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = 1,06.10^{14} \text{ s}^{-1} \\ E_a = 400 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{array} \right.$$

*Liinanki et al. (1982)* ont recensé les travaux traitant de la dégradation du méthane pur en phase homogène pour des températures allant de 700°C à 2050°C. Mais les publications traitant de températures supérieures à 1200°C (*Skinner et Ruehrwein, 1959*) considèrent la conversion du méthane au sein d'un mélange « simple » méthane/oxygène et non d'un gaz de synthèse où l'oxydation du méthane prend une importance majeure.

### I.2.2 Conversion du méthane en mélanges complexes

*Tijmensen (2000)* a étudié le vaporeformage du méthane entre 700 et 1100°C en faisant varier la pression de 10 à 35 atm. Il a décrit le reformage des hydrocarbures par l'eau selon la réaction globale suivante :



Les seules études traitant de la conversion du méthane au sein d'un gaz de pyrolyse à des températures supérieures à 1000°C ont été réalisées par *Liinanki et al. (1982)*, *Jönsson (1985)* et *Valin et al. (2009)*.

*Jönsson (1985)* a étudié la conversion du méthane au sein d'un gaz de pyrolyse, en réacteur tubulaire, en fonction de la température, du temps de séjour et de la teneur en vapeur d'eau et en oxygène. La conversion maximale de l'hydrocarbure atteinte est de 60% à 1250°C, elle semble peu sensible à l'ajout de vapeur d'eau ou d'oxygène dans ces conditions. Cet auteur s'est également intéressé à l'influence de l'hydrogène sur la conversion du méthane ; son effet inhibiteur augmente avec sa concentration. Cet effet a également été observé expérimentalement et modélisé par *Eisenberg et Bliss (1967)*.

En se basant sur leurs expériences entre 700 et 1100°C et entre 4 et 20 atm, *Liinanki et al. (1982)* proposent les réactions suivantes :



Le méthane est formé par hydrogénation des goudrons (réaction (1)), lesquels sont également décomposés par la réaction (2). Le méthane est simultanément décomposé en charbon (réaction (3)) et réagit aussi avec la vapeur d'eau pour former du CO et de l'hydrogène (réaction de reformage du méthane (4)).

Les réactions (1) et (2) sont rapides et interviennent après l'entrée des gaz dans le reformeur. Les goudrons sont totalement décomposés à la sortie du reformeur. La réaction (4) est très lente dans cette gamme de température. Par conséquent, la teneur en méthane est contrôlée par sa décomposition (réaction (3)) : il se forme un charbon possédant une très haute réactivité et en pseudo-équilibre avec l'hydrogène et le méthane.

*Valin et al. (2009)* ont étudié en réacteur tubulaire la conversion à haute température du méthane dans un mélange gazeux représentatif de celui obtenu par pyrolyse de la biomasse. A 1380°C et pour un temps de passage de 2 secondes, 90 % du méthane sont convertis. Ils ont également réalisé des études sur l'influence des concentrations en réactifs à 1180°C ; la conversion du méthane est accélérée par une augmentation de sa concentration et inhibée par l'hydrogène.

Devant la complexité des systèmes réactifs étudiés, il est nécessaire de faire appel à des modèles cinétiques détaillés destinés à prédire le comportement de mélanges gazeux en fonction des conditions opératoires.

### I.3 Modèles cinétiques

De nombreux modèles cinétiques détaillés existent (une liste non-exhaustive des plus fréquemment utilisés est dressée dans le tableau 1-1) ; ils concernent surtout la combustion et l'oxydation partielle des hydrocarbures. Ces modèles contiennent les réactions mises en jeu dans le vaporeformage à haute température bien que ces dernières n'aient encore pas été validées dans ces conditions.

### I.3.1 Mécanismes détaillés de conversion du méthane (et du gaz naturel)

#### - Pyrolyse

*Chen et al. (1976)* ont étudié expérimentalement la cinétique de pyrolyse du méthane entre 527 et 827°C et proposé un mécanisme validé à l'aide d'expériences en tube à ondes de choc.

Billaud et différents collaborateurs (*Olsvik et Billaud, 1993 ; Guéret et Billaud, 1994 ; Guéret et al., 1997*) ont développé un modèle cinétique de 33 réactions radicalaires. Ce modèle a été validé par des expériences de pyrolyse du méthane en réacteur tubulaire entre 1200 et 1500°C à pression atmosphérique. A 1000°C, *Billaud et al. (1992)* ont utilisé le modèle de 119 réactions élémentaires de *Roscoe et Thompson (1985)* pour simuler leurs expériences. Ce même modèle, dont toutes les réactions étaient considérées comme réversibles, a été repris par l'équipe de Dean (*Dean, 1990 et Matheu et al., 2003*) pour simuler leurs résultats expérimentaux obtenus en réacteur piston respectivement à 0,58 atm et 765°C, et à 900°C.

#### - Oxydation partielle et combustion

*Ranzi et al. (1994)* ont réalisé un mécanisme cinétique détaillé comportant 70 espèces impliquées dans plus de 1600 réactions élémentaires et capable de décrire un grand nombre de données expérimentales concernant la pyrolyse, l'oxydation partielle et la combustion du méthane.

Une étude expérimentale et de modélisation de l'oxydation du méthane et de l'éthane à pression atmosphérique entre 500 et 1300°C a été menée par *Barbé et al. (1995)* au DCPR (Département de Chimie Physique des Réactions) en réacteur parfaitement agité isotherme et en réacteur tubulaire. Ces auteurs ont déterminé les profils des espèces stables et proposé un mécanisme de 835 réactions comprenant 42 espèces dont les hydrocarbures insaturés en C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub>. Ce modèle a été mis à jour par *Fournet et al. (1999)* et *Belmekki et al. (2002)*.

*Berger et Marin (1999)* ont modélisé l'oxydation partielle du méthane par 40 réactions radicalaires réversibles avec 13 molécules à l'aide de leurs résultats expérimentaux obtenus en réacteur continu tubulaire pour des domaines de pressions et de températures allant respectivement de 300 à 800 kPa et de 757 à 1027°C.

Le Gas Research Institute a développé un mécanisme pour décrire l'inflammation du méthane (*GRI-Mech I.2, 1995*) et l'a ensuite complété afin de modéliser la combustion des hydrocarbures comprenant moins de trois atomes de carbone.

Un modèle de 190 réactions comportant 38 espèces, basé sur GRI-Mech 1.2, a été présenté par *Petersen et al. (1999)*. Ils ont étendu la validité du mécanisme vers les basses températures en ajoutant les réactions spécifiques.

La pyrolyse et l'oxydation du méthane ont été modélisées par *Hidaka et al. (1999a)* à l'aide d'un mécanisme cinétique de 157 réactions et 48 espèces, incluant le mécanisme d'oxydation de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane.

*Zhu et al. (2001)* ont proposé un mécanisme basé sur le modèle GRI-Mech 1.2 avec 177 réactions élémentaires et 32 espèces. Ils ont comparé leurs résultats de modélisation de l'oxydation du méthane en réacteur tubulaire entre 900 et 1300°C avec les résultats expérimentaux de la littérature.

Un mécanisme d'oxydation du méthane, réalisé par *Hughes et al. (2001)* à Leeds, traite également de la cinétique d'oxydation de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, de l'éthane et de l'éthylène. Ce mécanisme, dans sa version 1.4, contient 351 réactions irréversibles avec 37 espèces.

*Konnov et al. (2003)* ont modélisé l'oxydation du méthane en réacteur piston à 1,2 atm pour des températures comprises entre 550 et 1258°C. Les réactions importantes impliquant le méthane et les C<sub>2</sub> ont été mises à jour par *Konnov et de Ruyck (2004)* dans le mécanisme d'oxydation précédemment développé.

Les hydrocarbures sont rarement utilisés purs comme carburant mais en mélanges. Le gaz naturel est, par exemple, composé majoritairement de méthane, des alcanes légers possédant moins de six atomes de carbone et d'hydrocarbures lourds. Certains chercheurs ont donc conçu des mécanismes permettant la modélisation, complexe, de ces mélanges gazeux à partir des modèles développés pour la combustion des composés purs.

Le modèle de gaz naturel conçu par *Tan et al. (1994)* couvre un large domaine d'espèces (jusqu'aux C<sub>6</sub>), avec 65 espèces impliquées dans 453 réactions, et comprend les réactions du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, du propane et du propène. Il a été validé expérimentalement en réacteur parfaitement agité pour des températures comprises entre 527 et 967°C, des pressions variant de 1 à 10 atm et une richesse comprise entre 0,1 et 1,5 sur des mélanges CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. *Le Cong et al. (2007a, 2007b et 2008)* ont récemment effectué une mise à jour de ce modèle.

La version actuelle du mécanisme GRI-Mech 3.0 (*Smith et al., 2000*) consiste en 53 espèces combinées en 325 réactions élémentaires et sa validité a été étendue au gaz naturel.

Par ailleurs, *Turbiez et al. (1998)* ont réalisé avec GDF-Kin®, un mécanisme cinétique détaillé pour la combustion du gaz naturel, validé par des résultats en flamme.



### I.3.2 Mécanismes détaillés de réaction des C<sub>2</sub>

Les mécanismes qui décrivent l'oxydation du méthane décrivent aussi l'oxydation des hydrocarbures en C<sub>2</sub>, saturés et insaturés, qui sont des intermédiaires importants lors de l'oxydation du méthane. Ces derniers sont donc contenus dans les modèles présentés ci-dessus. Tous ces modèles ont été validés à haute température. Certains mécanismes supplémentaires ont néanmoins été publiés spécifiquement pour les réactions de molécules en C<sub>2</sub>.

#### - C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

*Hunter et al. (1996)* ont réalisé un modèle cinétique détaillé pour l'oxydation de l'éthane à partir de GRI-Mech 1.1 en y incluant des réactions importantes à basse température et haute pression. Leur mécanisme contient 277 réactions élémentaires impliquant 47 espèces et a été validé à partir de résultats expérimentaux obtenus en tube à onde de choc à 6 atm.

*Naik et Dean (2006)* ont, quant à eux, validé entre 400 et 1800 K un modèle d'oxydation et de pyrolyse de l'éthane à l'aide de données de la littérature. Ils ont utilisé des résultats obtenus à haute pression en tube à onde de choc et des délais d'auto-inflammation de l'éthane aux environs de 10 atm.

#### - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

*Dagaut et al. (1990)* ont mené une étude cinétique de l'oxydation de l'éthylène. Ils ont mis à jour un modèle précédemment développé par leur équipe et l'ont validé à l'aide de données obtenues dans différents types de réacteurs. Ils ont étudié l'oxydation de l'éthylène en réacteur parfaitement agité (P = 1 - 10 atm, T = 880 - 1253 K) et en tube à onde de choc pour avoir accès au délai d'auto-inflammation (P = 0,2 - 12 atm, T = 1058 - 2200 K). Ils ont également réalisé la pyrolyse de cet hydrocarbure entre 2 et 6 atm à très haute température (1700 - 2200 K).

Des expériences en flamme et la modélisation détaillée de la combustion de l'éthylène ont été réalisées par *Castaldi et al. (1996)* afin d'étudier la formation des aromatiques mono- et polycycliques. Le mécanisme contient 664 réactions qui impliquent 150 espèces.

Un mécanisme cinétique détaillé de 340 réactions élémentaires et 90 espèces a été conçu par *D'Anna et Violi (1998)* pour simuler la formation des composés aromatiques.

*Wang et Laskin (1998)* se sont intéressés à l'oxydation de l'éthylène. Ils ont mesuré les délais d'auto-inflammation des flammes prémélangées de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ; leur mécanisme de 527 réactions et 99 espèces prévoit la formation des composés aromatiques.

Le mécanisme de *Varatharajan et Williams (2002)* contient 148 réactions élémentaires impliquant 34 espèces et permet de reproduire les vitesses de flamme obtenues expérimentalement.

*Carrière et al. (2002)* ont développé un mécanisme de 737 réactions, dont 641 réversibles, et 86 espèces afin de modéliser la combustion de l'éthylène. Ce modèle a été validé avec les résultats obtenus en flamme prémélangée laminaire dans leur laboratoire et dans le réacteur tubulaire de Princeton (*Bhargava et Westmoreland, 1998*). Deux campagnes d'expériences ont pour cela été réalisées : la première à basse température (850 - 950 K) et haute pression (5 - 10 atm) pour une richesse de 2,5 en réacteur tubulaire et la seconde à très haute température ( $T > 2000$  K) et basse pression (20 Torr), pour une richesse de 1,9 en flamme.

#### - C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Le mécanisme d'oxydation de l'acétylène par *Eiteneer et Frenklach (2003)* contient 378 réactions impliquant 52 espèces chimiques et a été validé à l'aide de résultats expérimentaux obtenus en tube à onde de choc.

*Ranzi et al. (2000)* ont modélisé des expériences de pyrolyse, d'oxydation partielle et de combustion de C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> insaturés dans différents types de réacteurs : piston turbulent, parfaitement agité et tube à onde de choc. Toutes les données obtenues ont permis de valider leur mécanisme comportant environ 100 espèces mises en jeu dans 1500 réactions.

*Hidaka et al. (1996, 1999b, 2000)* ont étudié la pyrolyse et l'oxydation de l'acétylène, de l'éthylène et de l'éthane en tube à onde de choc et écrit un mécanisme contenant 38 espèces impliquées dans 103 réactions.

*Norinaga et al. (2008)* ont développé un mécanisme de 827 réactions mettant en jeu 227 espèces et validé en réacteur piston avec l'éthylène, l'acétylène et le propène. Leurs simulations ont tenu compte du profil expérimental de température au sein du réacteur.

*l et atos (2008)* ont étudié la combustion de gaz recyclés et de mélanges d'hydrocarbures possédant entre deux et six atomes de carbone et ont généré un mécanisme comprenant 233 réactions, radicalaires et moléculaires. Ils se sont intéressés à la formation de coke et à l'oxydation du carbone menant aux oxydes de carbone.

### I.3.3 Mécanismes détaillés concernant les C<sub>3</sub>

Ces hydrocarbures sont contenus en très faible quantité dans le gaz issu de la gazéification de la biomasse. Il existe des travaux spécifiques sur leurs réactions de combustion ou de pyrolyse dans la littérature.

#### - C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>

Une étude de la structure de flammes de propane (et de méthane) a été présentée par *Leung et Lindstedt (1995)*. Le mécanisme final contient 451 réactions et 87 espèces.

L'équipe ICARE d'Orléans (*Dagaut et al., 1992a ; Voisin, 1997 ; Dagaut et al., 2001*) a analysé la pyrolyse et l'oxydation du propane en réacteur parfaitement agité à pression atmosphérique. Un modèle cinétique détaillé a été réalisé à partir des résultats expérimentaux. Il contient au final 113 espèces et 892 réactions réversibles.

- C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

*Dagaut et al. (1992b)* ont développé un modèle cinétique de 391 réactions et 57 espèces permettant de reproduire les résultats expérimentaux obtenus lors de l'oxydation du propène en réacteur parfaitement agité entre 900 et 1200 K, pour des pressions variant de 1 à 8 atm et des richesses comprises entre 0,15 et 4.

*Davis et al. (1999)* ont écrit un modèle cinétique détaillé de 469 réactions et 71 espèces afin de décrire la cinétique de combustion haute température du propène. Ils ont validé leur mécanisme à l'aide de résultats obtenus en réacteur à écoulement piston, à pression atmosphérique pour des temps de séjour allant de 4 à 180 ms et en flamme laminaire de prémélange à pression atmosphérique.

*Böhm et al. (2000)* ont réalisé une flamme prémélangée de propène afin de valider leur mécanisme dans lequel ils ont tenu compte de la croissance des hydrocarbures aromatiques polycycliques, de la chimie du benzène de Frenklach (*Appel et al., 2000*) et du mécanisme HACA (*Wang et Frenklach, 1997*) de formation des suies.

*Qin et al. (2001)* ont développé un mécanisme comprenant 463 réactions élémentaires permettant de modéliser l'auto-inflammation du propène en tube à onde de choc pour une température allant de 1270 à 1820 K, une pression comprise entre 0,95 et 4,70 atm, une concentration d'hydrocarbure allant de 0,8 à 3,2 % et une richesse de 0,5 à 2,0.

*Heyberger et al. (2001, 2002)* ont modélisé l'oxydation du propène en réacteur fermé et en tube à onde de choc. Devant la complexité de la chimie de combustion et notamment le nombre de réactions impliquées, ils ont adapté le logiciel EXGAS (*Warth et al., 1998*), afin de générer automatiquement les modèles cinétiques détaillés pour l'oxydation en phase gazeuse des alcènes.

Les gaz issus de la gazéification de la biomasse comprennent très peu d'hydrocarbures en C<sub>4</sub> - C<sub>5</sub> du fait du grossissement très rapide des molécules conduisant à la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (suies). Nous ne nous sommes donc pas intéressés aux modèles cinétiques existant les concernant.

Tableau 1-1 : principaux modèles cinétiques existant pour la combustion ou la pyrolyse des hydrocarbures en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>

Equipe	Auteurs	Molécules traitées	Réaction
Ottawa	Chen et al. (1976)	CH <sub>4</sub>	pyrolyse
Lund	Jönsson (1985)	CH <sub>4</sub>	pyrolyse
Politecnico di Milano	Ranzi et al. (1994)	CH <sub>4</sub>	combustion
	Ranzi et al. (2000)	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub>	combustion
DCPR (Nancy)	Billaud et Guéret (1992)	CH <sub>4</sub>	pyrolyse
	Olsvik et Billaud (1993)	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	pyrolyse
	Guéret et Billaud (1994)	CH <sub>4</sub>	pyrolyse
	Barbé et al. (1995)	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	combustion
	Guéret et al. (1997)	CH <sub>4</sub>	pyrolyse
	Heyberger et al. (2001)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	combustion
	Heyberger et al. (2002)	petits alcènes	combustion
GDF-PC2A (Lille)	Turbiez et al. (1998)	CH <sub>4</sub> -C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	combustion
LLNL (Livermore)	Marinov et al. (1998)	CH <sub>4</sub>	combustion
	Castaldi et al. (1996)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	combustion
Princeton	Sung et al. (1998)	CH <sub>4</sub>	combustion
	Wang et Laskin (1998)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	combustion
	Davis et al. (1999)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	pyrolyse et combustion
Gand	Berger et Marin (1999)	CH <sub>4</sub>	oxydation partielle
Ehime University (Japon)	Hidaka et al. (1996,1999, 2000)	CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub>	pyrolyse et combustion
Stanford	Petersen et al. (1999)	CH <sub>4</sub>	combustion
Gas Research Institute (Berkeley)	Smith et al. (2000)	CH <sub>4</sub>	combustion
Centre for fuels and energy (Australie)	Zhu et al. (2001)	CH <sub>4</sub>	oxydation partielle
Leeds	Hughes et al. (2001)	CH <sub>4</sub>	combustion
Université du Texas (Austin)	Qin et al. (2001)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	combustion
VUB (Bruxelles)	Konnov (2003)	CH <sub>4</sub>	oxydation partielle
	Konnov et De Ruyck (2004)	C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	combustion
Imperial College of London	Leung et Lindstedt (1995)	C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	combustion
Pennsylvania State University	Hunter et al. (1996)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	combustion
Colorado School of Mines	Naik et Dean (2006)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	combustion
Naples	D'Anna et Violi (1998)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	combustion
University of California (San Diego)	Varatharajan et Williams (2002)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	combustion
University of Massachusetts (Amherst)	Carrière et al. (2002)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	combustion
ICARE (Orléans)	Dagaut et al. (1990)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	oxydation
	Dagaut et al. (1992a)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	pyrolyse et combustion
	Dagaut et al. (1992b)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	combustion
	Tan et al. (1994)	CH <sub>4</sub>	combustion
	Voisin (1997)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	combustion
	Dagaut et al. (2001)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	combustion

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les goudrons représentent la fraction liquide issue de la gazéification de la biomasse. Leur présence au sein du mélange gazeux obtenu lors de cette réaction nuit à l'utilisation de ce dernier. Le reformage de ces goudrons permet d'augmenter le rendement en monoxyde de carbone et en hydrogène.

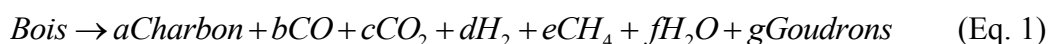
## II - Les goudrons ou vapeurs condensables

Il existe plusieurs définitions des goudrons (tars en anglais) selon les auteurs, les conditions opératoires de la gazéification et l'utilisation finale du mélange gazeux. Pour *Brown et al. (1986a)*, cette appellation regroupe tous les composés ayant une température d'ébullition supérieure à 150°C. *Milne et al. (1998)* définissent les goudrons comme un mélange complexe de composés organiques obtenus lors des processus de destruction thermique de la biomasse. Par conséquent, le terme "goudrons" implique des milliers de substances.

Dans cette étude, nous allons considérer comme des goudrons tous les hydrocarbures possédant une masse molaire supérieure ou égale à celle du benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

### II.1 Formation et maturation des goudrons (tars)

La nature et la quantité des goudrons dépendent des conditions opératoires (pyrolyse, gazéification, température du procédé,...). *Di Blasi et al. (Di Blasi et Lanzetta, 1997 ; Di Blasi, 1998 ; Di Blasi, 2000a et 2000b; Branca et Di Blasi, 2004 ; Di Blasi, 2004)* décrivent la gazéification du bois par une réaction en une étape où les quantités de gaz, charbon de bois et goudrons sont produites selon l'équation 1.



Les goudrons réagissent ensuite à leur tour selon l'équation 2.



Le charbon est un résidu solide à forte teneur en carbone. La formation et l'analyse des goudrons font l'objet de nombreuses études. Les expériences menées dans le four à chute de l'Ecole des Mines d'Albi (*Mermoud et al., 2006*) ainsi que dans le réacteur à lit entraîné du CEA de Grenoble (*Dupont et al., 2008*) ont indiqué des quantités de goudrons de l'ordre d'une dizaine de

pourcents de la masse de bois introduite dans le réacteur. Ces résultats corroborent les travaux d'autres équipes (*Zanzi et al., 2002 ; Prins, 2006*).

### II.1.1 Classification

*Milne et al. (1998)* ont classé les produits lourds de la gazéification en trois catégories, en fonction de la température du réacteur, de la composition de ces produits lourds et de leurs propriétés (Figure 1-1) : les composés primaires, secondaires et tertiaires, ces derniers étant séparés en deux sous-catégories selon qu'ils sont substitués ou non par des groupements méthyles.

1. Les produits primaires : produits dérivés de la cellulose et de l'hémicellulose (levoglucosane, hydroxyacétaldéhyde, furfural, furane,...) et de la lignine du bois (métoxyphénols).
2. Les produits secondaires : oléfines et phénoliques.
  - 3a. Les produits alkyles tertiaires : hydrocarbures aromatiques mono- ou poly-cycliques substitués par un groupement méthyle (méthyl acénaphthylène, toluène) et indène.
  - 3b. Les produits tertiaires condensés : benzène et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (naphtalène, anthracène, pyrène,...). Ce sont les précurseurs des suies.

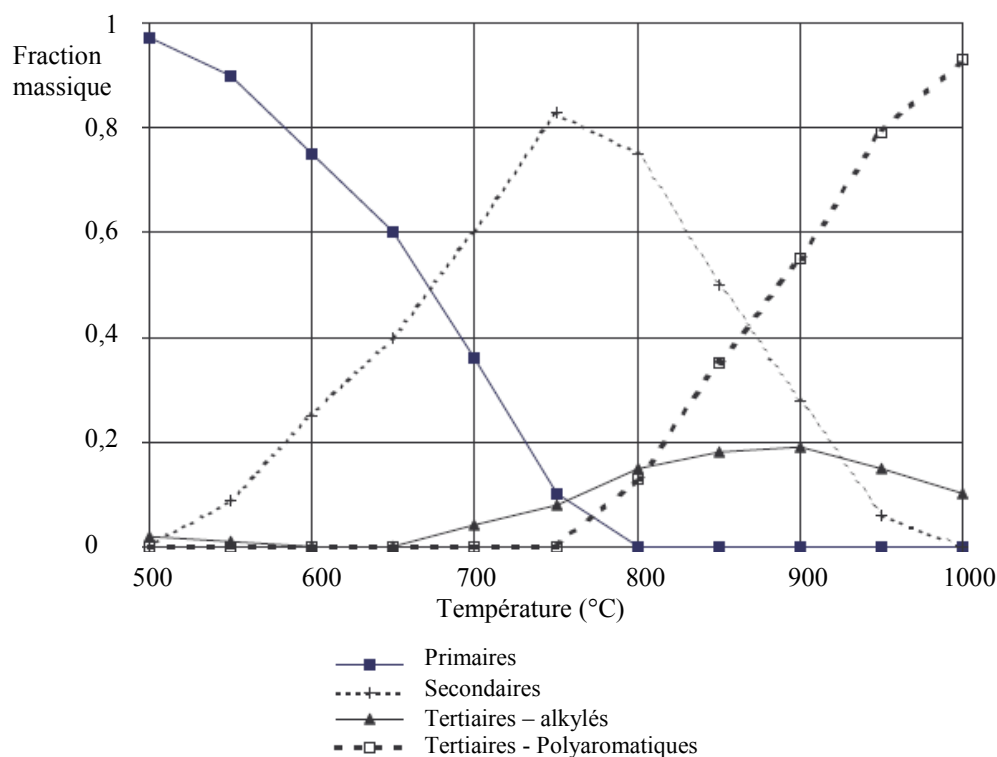


Figure 1-1 : distribution des quatre classes de goudrons en fonction de la température de la pyrolyse ou de la gazéification de la biomasse pour un temps de passage de 0,3 s dans un réacteur piston (Evans et Milne, 1997)

Les produits primaires et tertiaires ne sont pas présents simultanément : les produits primaires sont détruits avant que les produits tertiaires ne soient formés. A 750°C, les produits primaires ont quasiment disparu tandis que les produits tertiaires apparaissent et que les produits secondaires atteignent leur maximum. Cette étude a été corroborée par Morf *et al.* (2002) (Tableau 1-2)

Tableau 1-2 : classification des goudrons par analyse quantitative (Morf et al., 2002)

Tar compound class	Compound type	Compound name	
Primary tar compounds	Acids	Acetic acid	
		Propiionic acid	
		Butyric acid	
	Ketones	Acetol (1-hydroxy-2-propanone)	
		Phenols	Phenol
			2,3-Dimethylphenol
			2,4/2,5-Dimethylphenol
			2,6-Dimethylphenol
			3,4-Dimethylphenol
			3,5-Dimethylphenol
	Guaiacols	Guaiacol	
		4-Methylguaiacol	
	Furans	Furfural	
Furfural alcohol			
5-Methylfurfural			
Secondary tar compounds	Phenols	Phenol	
		o-Cresol	
		p-Cresol	
		m-Cresol	
	Monoaromatic Hydrocarbons	p/m-Xylene	
o-Xylene			
Secondary/tertiary tar	Monoaromatic hydrocarbons	Benzene	
		Ethylbenzene	
		a-Methylstyrene	
		3&2-Methylstyrene	
		4-Methylstyrene	
		3-Ethyltoluene	
		4-Ethyltoluene	
		2-Ethyltoluene	
		Miscellaneous hydrocarbons	2,3-Benzofuran
			Dibenzofuran
	Biphenyl		
	Indene		
	2-Methylnaphthalene		
	Methyl derivatives of aromatics	1-Methylnaphthalene	
		Toluene	
Tertiary tar compounds	PAH : 2-ring	Acenaphthylene	
		Acenaphthene	
		Fluorene	
	3-ring	Naphthalene	
		Phenanthrene	
		Anthracene	
		Fluoranthene	
		Pyrene	
	4-ring	Benz[a]anthracene	
		Chrysene	
		Benz[e]acephenanthrylene	
		Benzo[k]fluoranthene	
	5-ring	Benzo[a]pyrene	
		Perylene	
		Dibenzo[ah]anthracene	
	6-ring	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	
		Benzo[ghi]perylene	



*Van Paasen et Kiel (2004)* ont proposé une autre classification des goudrons en cinq catégories, basée sur leur comportement dans les réacteurs à co-courant (Tableau 1-3).

Tableau 1-3 : classification et composés majoritaires des goudrons (*Van Paasen et Kiel, 2004*)

Classe	Propriétés	Principaux composés
Classe 1	Pas détectables en CPG > coronène (C <sub>24</sub> H <sub>12</sub> )	goudrons gravimétriques
Classe 2	Aromatiques hétérocycliques (avec O, N ou S), grande solubilité dans l'eau du fait de leur polarité	pyridine, phénol, crésol, quinoline, benzofurane,
Classe 3	Aromatiques légers avec 1 noyau. Ne posent pas de problème de condensation ou de solubilité dans l'eau	xylène, styrène, toluène, benzène
Classe 4	Aromatiques légers avec 2 ou 3 noyaux (HAP légers), condensent à des concentrations relativement élevées et des températures moyennes	naphtalène; méthyl-naphtalène; biphényle; éthénylnaphtalène; acénaphtylène; acénaphtène; fluorène; phénanthrène; anthracène
Classe 5	Aromatiques lourds > à 3 noyaux (HAP lourds), condensent à des concentrations faibles et des températures élevées	fluoranthène; pyrène; benzo-anthracène; chrysène; benzo-fluoranthène; benzo-pyrène; pérylène; indéno-pyrène; dibenzo-anthracène; benzo-pérylène

### II.1.2 Influence des paramètres de la gazéification

*Elliott (1987)* a répertorié les composants chimiques des goudrons en fonction des paramètres opératoires de leur obtention (Tableau 1-4). Les résultats obtenus sont en accord avec la classification de Milne et Evans vue précédemment (Figure 1-1) : quatre grandes classes sont bien présentes en fonction de la température, même si elles ne se recouvrent pas totalement.

Tableau 1-4 : composition des vapeurs condensables de pyrolyse et de gazéification de la biomasse (Elliott, 1987)

Pyrolyse Flash 450°C - 500°C	Pyrolyse Flash à Haute Température 600°C - 650°C	Gazéification à la Vapeur 700°C - 750°C	Gazéification à Haute Température à la Vapeur 900°C - 1000°C
Acides Aldéhydes Cétones Furanes Alcools Fonctions oxygénées Phénol Guaiacol Syringol	Benzène Phénols Catéchol Naphtalène Biphényle Phénanthrène Benzofurane Benzaldéhyde	Naphtalène Acénaphtylène Fluorène Phénanthrène Benzaldéhyde Phénol Naphtofurane Benzanthracène	Naphtalène Acénaphtylène Phénanthrène Pyrène Acéphénanthrylène Benzanthracène Benzopyrène HAP 226 MW HAP 276 MW

La figure 1-2 illustre l'augmentation de la masse moléculaire des composés lors d'une augmentation de température de gazéification.



Figure 1-2 : schéma d'évolution des goudrons proposé par Elliott (1987)

Yu *et al.* (1997) ont montré expérimentalement qu'une augmentation de température lors de la pyrolyse de la biomasse diminue la quantité globale de goudrons mais favorise l'apparition de composés polyaromatiques au détriment des classes primaires et secondaires. Cela a été confirmé par Brage *et al.* (2000) lors de leur étude sur les facteurs prépondérants gouvernant l'évolution des goudrons. Ils ont également remarqué qu'à haute température, les goudrons contiennent cinq principaux constituants : le benzène, le toluène, l'indène, le naphtalène et le phénol. Ces espèces peuvent donc servir de molécules modèles pour simuler le reformage. Baker *et al.* (1988) ont montré une relation entre le taux de goudrons et la température de réaction ; quand la température augmente, la quantité de goudrons diminue (Figure 1-3). Ils ont obtenu 12 % massique de goudrons dans un réacteur à co-courant et moins de 1% massique dans un réacteur à contre-courant. Avec injection de vapeur, les générateurs à gaz en lit fluidisé donnent 15% massique de goudrons à 600°C et 4% massique à 750°C. Pour les lits fluidisés où de l'oxygène est injecté, les pourcentages en goudrons sont de 4,3% massique à 750°C et 1,5% massique à 810°C.

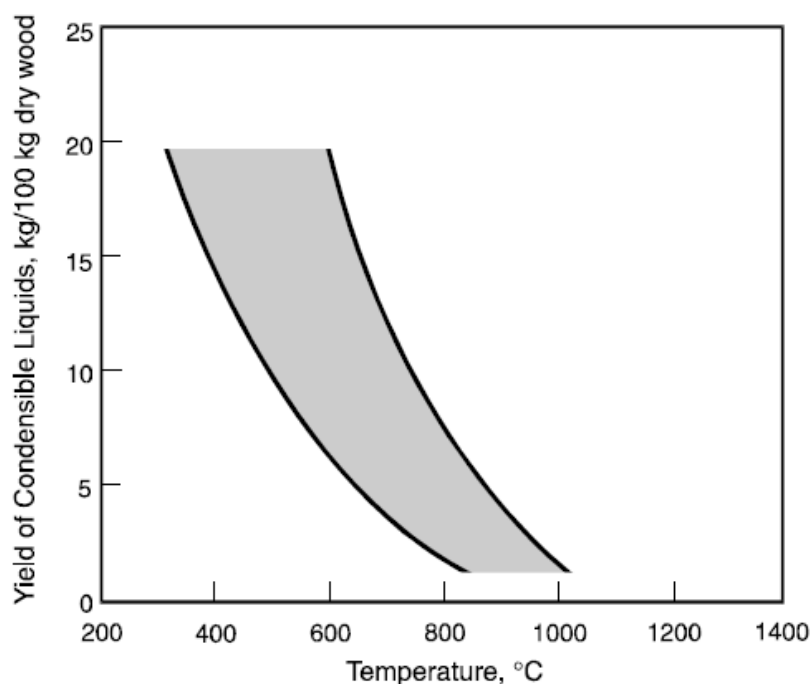


Figure 1-3 : rendement en goudrons en fonction de la température maximale d'exposition (Baker et al., 1988)

## II.2 Traitement des goudrons issus de la gazéification de la biomasse

Il est essentiel de produire un mélange gazeux CO/H<sub>2</sub> de grande pureté utilisable pour la synthèse chimique (synthèse Fischer Tropsch ou du méthanol), par les piles à combustibles ou possédant un pouvoir calorifique important. La présence de produits « secondaires » tels que les goudrons, les composés inorganiques ou les particules peut causer des dommages importants aux moteurs et turbines. Ces impuretés sont également incompatibles avec l'utilisation du mélange gazeux dans les piles à combustible. Les goudrons doivent être convertis en composés tolérés par les procédés utilisant le mélange gazeux. *Milne et al. (1998)* ont répertorié la tolérance aux impuretés en fonction de l'utilisation qui en est faite ; de cette dernière dépend le choix de la méthode de purification du mélange gazeux (Tableau 1-5).

Tableau 1-5 : impuretés tolérées par quelques appareils ou procédés utilisant les gaz issus de la biomasse

Utilisation souhaitée	Quantité de goudrons et impuretés tolérés	Référence
Pile à combustible – reformage interne	impuretés < 80 ppb	Bain, 1997
Synthèse Fischer Tropsch	goudrons = 0 ppb	Tijmensen, 2000
Moteur	goudrons : 10 - 50 mg/m <sup>3</sup> particules : 10 - 50 mg/m <sup>3</sup>	Brown et al., 1986b
Turbine à gaz	goudrons : 8 mg/m <sup>3</sup> particules : 2 - 20 mg/m <sup>3</sup>	Brown et al., 1986b

La présence de ces impuretés pose de plus des problèmes vis-à-vis de l'environnement. Ces sous-produits sont toujours présents, bien qu'en très faibles quantités, dans les gaz issus de la gazéification de la biomasse. De nombreuses expériences, rapportées par *Milne et al. (1998)*, ont été menées afin de réduire la quantité de goudrons en sortie du gazéifieur de la biomasse par optimisation des conditions opératoires.

Les gaz obtenus doivent être traités afin d'éliminer au maximum ces sous-produits. La rigueur des conditions de craquage dépend cependant de la tolérance aux impuretés des appareils qui vont utiliser les mélanges gazeux obtenus. De nombreuses possibilités de traitement des goudrons existent. *Devi et al. (2003)* ont répertorié la majorité des techniques de séparation des goudrons par des méthodes physiques telles que le venturi (*Chowdhury et al., 1992*), le cyclone (*Lédé, 2000*) ou encore des filtres placés à la sortie du gazéifieur. Il est également envisageable de convertir les goudrons par la voie chimique : oxydation ou vaporeformage par exemple. Quelques équipes (*Boroson et al., 1989 ; Coll et al., 2001 ; Fagbemi et al., 2001 ; Morf et al., 2002*) ont étudié l'influence de la température sur le craquage des goudrons en phase gazeuse, sans catalyseur. Cependant, la quasi totalité des études de reformage ont été réalisées en présence de catalyseur afin de diminuer la température nécessaire à une conversion maximale et de comparer l'efficacité des différents catalyseurs.

### II.2.1 Craquage thermique pur

L'objectif est de convertir au maximum les goudrons en CO et H<sub>2</sub>, voire en hydrocarbures légers. En absence de catalyseur, les conditions nécessaires pour craquer les composés aromatiques sont contraignantes : la température doit souvent être supérieure à 1000°C et les temps de séjour sont de l'ordre de quelques secondes.

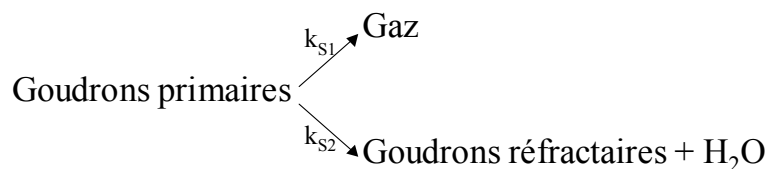
Lors de l'étude de la pyrolyse de sciure de bois sec à haute température dans un lit entraîné en fonction de la température et du temps de séjour des particules, *Hellgren et al. (1991)* ont obtenu une conversion des goudrons de 98% massique à 1400°C pour un temps de séjour des particules de 1 s. En augmentant la température de 800 à 1400°C, pour un temps de séjour des particules de 0,5 s, la conversion des goudrons est passée de 20% à 70%.

*Houben et al. (2002)* ont étudié le craquage thermique des goudrons issus d'un gazogène en lit fluidisé. Ils ont fait varier la température (entre 900 et 1500°C) et le temps de séjour des gaz dans un réacteur tubulaire. Ils ont obtenu le même taux de conversion de 98% que *Hellgren et al. (1991)*, mais pour une température plus faible (1150 °C) et un temps de séjour plus long (4 s).

Deux types d'études expérimentales ont été menés parallèlement par différentes équipes : le reformage des goudrons issus de la gazéification de la biomasse et le craquage de molécules modèles représentatives des composés majoritaires des goudrons.

#### II.2.1.1 Réactions des goudrons issus de la pyrolyse ou de la gazéification du bois

Un mécanisme global a été proposé par *Antal (1983)* pour les réactions secondaires des goudrons primaires :



où  $k_{S1}$  et  $k_{S2}$  sont les constantes de vitesse associées, avec la constante globale de ce système

$$k_S = k_{S1} + k_{S2}.$$

Les données cinétiques proposées par différents auteurs dépendent fortement du type de biomasse étudiée : les énergies d'activation sont comprises entre 80 et 160 kJ/mol et les facteurs préexponentiels entre  $3 \cdot 10^3$  et  $3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

Dans la suite de ce travail, nous allons nous intéresser uniquement à la formation des espèces gazeuses et n'étudierons pas le grossissement des goudrons.

### II.2.1.2 Craquage des composés modèles de goudrons

A cause de la composition très complexe des goudrons issus de la gazéification de la biomasse, l'identification de tous les composés constituant ces goudrons est impossible (actuellement, seulement environ 70 % des produits sont identifiés). Il est donc nécessaire d'utiliser des composés modèles afin de simuler au mieux le comportement des goudrons. Le choix de ces composés reste cependant arbitraire : faut-il choisir le composé le plus abondant dans les goudrons, celui représentatif de la classe majoritaire ou bien celui ayant la cinétique de dégradation limitante ? De plus, si des mélanges de composés modèles sont étudiés, quels seront les effets de couplage ?

*Bruinsma et al. (1988a et 1988b)* ont déterminé les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation des réactions globales de craquage impliquant 24 composés cycliques modèles. Ces valeurs étant 2 à 3 fois plus grandes que celles des goudrons de la biomasse, elles ne représentent pas toujours bien le craquage de ces goudrons (particulièrement à haute température où les composés modèles se craquent 1 000 à 10 000 fois plus vite).

### II.2.2 Le craquage à la vapeur ou le vaporeformage

Très peu d'expériences de vaporeformage des hydrocarbures lourds ont été menées dans les conditions que nous allons étudier (très hautes températures, sans catalyseur).

*Jess (1996)* a étudié le vaporeformage du benzène, du toluène et du naphthalène en présence d'hydrogène et de vapeur d'eau dans un réacteur tubulaire entre 700 et 1400°C à 1,6 atm. Le toluène est totalement reformé dès 1030°C alors que le benzène nécessite une température de 1430°C. Cette étude confirme le fait que le benzène est une des molécules modèles de goudrons les plus difficiles à reformer. Elle a également montré que l'hydrogène augmente la conversion du toluène.

*Coll et al. (2001)* ont déterminé que les goudrons issus de la biomasse étaient composés principalement de cinq hydrocarbures aromatiques modèles (le toluène, le benzène, le naphthalène, l'anthracène et le pyrène) et ont étudié leur reformage à la vapeur.

*Jönsson (1985)*, qui souhaitait convertir les différents hydrocarbures et goudrons présents dans le mélange gazeux issu de la biomasse afin de produire du méthanol à partir du CO, rapporte, pour une température de 1050°C, un temps de passage de 4 secondes et une composition de 0,2g de vapeur et 0,1g d'O<sub>2</sub> par gramme de goudron, une conversion maximale de 90% du goudron dans un réacteur à lit fixe.

### II.2.3 L'oxydation partielle

Lorsque de l'oxygène est ajouté lors de l'étape de craquage des vapeurs condensables, la conversion des goudrons primaires augmente. Les produits obtenus sont plus facilement dégradables. *Evans et Milne (1997)* ont étudié l'influence de l'oxygène sur le craquage des goudrons entre 500 et 800°C. Ils ont montré que travailler en dessous de 650°C permettait d'éviter la formation de goudrons plus réfractaires.

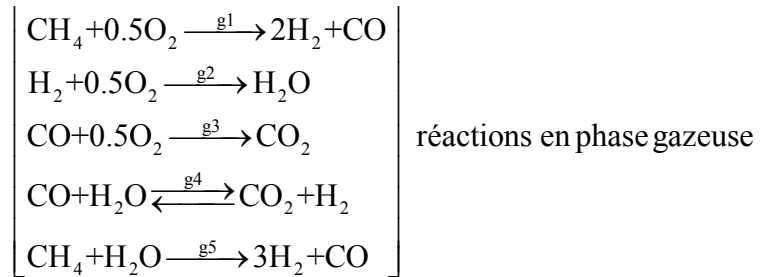
*Gil et al. (1999)* ont étudié l'influence de la vapeur d'eau et de l'oxygène sur la concentration en goudrons en lit fluidisé (Tableau 1-6). La quantité de goudrons est divisée par deux lorsque de l'air est ajouté dans le gazéifieur mais les composés obtenus sont plus difficiles à éliminer. Les goudrons obtenus par gazéification en présence de vapeur d'eau sont plus facilement réformables que ceux obtenus avec de l'air.

*Tableau 1-6 : concentrations en goudrons en lit fluidisé (Gil et al., 1999)*

Agent gazéifiant	Air	H <sub>2</sub> O <sub>vap</sub> + O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>vap</sub>
Concentration en goudrons (g.Nm <sup>-3</sup> )	2 - 20	4 - 30	30 - 80

### II.3 Modélisation du reformage des goudrons

Un mécanisme souvent utilisé pour représenter le reformage thermique et les réactions de la phase gazeuse lors de la gazéification des goudrons contient les cinq réactions suivantes :



Les données cinétiques proposées par différents auteurs pour chacune de ces réactions sont regroupées dans le Tableau 1-7.



Tableau 1-7 : données cinétiques pour les réactions en phase gazeuse

Réaction	Vitesse de réaction (mol.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	Constante Cinétique (E <sub>a</sub> [=] J/mol ; A[=] mol, m <sup>3</sup> ,s)	Auteurs
g <sub>1</sub>	$r_{g1} = k_{g1} C_{CH_4}^{0.5} C_{O_2}^{1.2}$ $r_{g1} = k_{g1} C_{CH_4}^{0.7} C_{O_2}^{0.8} f_{g1}$	$k_{g1} = 3.49 \times 10^9 \exp(-125640 / (RT_g))$ $k_{g1} = 1.58 \times 10^{10} \exp(-202641 / (RT_g))$ $f_{g1} = 100$	Partanen (2003) Petersen (2005)
g <sub>2</sub>	$r_{g2} = k_{g2} C_{H_2}^{1.5} C_{O_2}$ $r_{g2} = k_{g2} C_{H_2}^2 C_{O_2} C_{CO}^{-1}$ $r_{g2} = k_{g2} C_{H_2} C_{O_2}$ $r_{g2} = k_{g2} C_{H_2} f_{g2}$ $r_{g2} = k_{g2} C_{H_2} C_{O_2}$ $r_{g2} = k_{g2} C_{H_2}^{0.85} C_{O_2}^{1.42}$	$k_{g2} = 1.631 \times 10^9 \exp(-28517 / (RT_g)) T_g^{-1.5}$ $k_{g2} = 3.09 \times 10^{11} \exp(-99768 / T_g)$ $k_{g2} = 1 \times 10^{11} \exp(-42000 / (RT_g))$ $k_{g2} = 1.08 \times 10^{10} \exp(-125525 / (RT_g))$ $f_{g2} = 0.001$ $k_{g2} = 2.19 \times 10^{12} \exp(-109137 / (RT_g))$ $k_{g2} = 3.9 \times 10^{17} \exp(-170437 / (RT_g))$	Chejne (2002), Liu (2003) Corella (2005), Kim (2000) Di Blasi (2000a) Petersen (2005) Wurzenberger (2002) Yang (2005)
g <sub>3</sub>	$r_{g3} = k_{g3} C_{CO} C_{O_2}^{0.25} C_{H_2O}^{0.5}$ $r_{g3} = k_{g3} C_{CO} C_{O_2}$ $r_{g3} = k_{g3} C_{CO} C_{O_2}^{0.25} C_{H_2O}$ $r_{g3} = k_{g3} C_{CO} C_{O_2}^{0.5} C_{H_2O}^{0.5}$ $r_{g3} = k_{g3} C_{CO} C_{O_2}^{0.25} C_{H_2O}^{0.5} f_{g3}$ $r_{g3} = k_{g3} C_{CO} C_{O_2}^{0.25} C_{H_2O}^{0.5}$ $r_{g3} = k_{g3} C_{CO} C_{O_2}^{0.5} C_{H_2O}^{0.5}$	$k_{g3} = 1.258 \times 10^{10} \exp(-167360 / (RT_g))$ $k_{g3} = 8.83 \times 10^{11} \exp(-99768 / (RT_g))$ $k_{g3} = 10^{17.6} \exp(-166000 / (RT_g))$ $k_{g3} = 3.25 \times 10^7 \exp(-125524 / (RT_g))$ $k_{g3} = 1.78 \times 10^{10} \exp(-180032 / (RT_g))$ $f_{g3} = 0.001$ $k_{g3} = 3.98 \times 10^{14} \exp(-167269 / (RT_g))$ $k_{g3} = 1.3 \times 10^{11} \exp(-521287 / (RT_g))$	Chen (2003) Corella (2005), Kim (2000) Di Blasi (2000a) Liu (2003) Petersen (2005) Wurzenberger (2002) Yang (2005)
g <sub>4</sub>	$r_{g4} = k_{g4} (C_{CO} C_{H_2O} - C_{CO_2} C_{H_2} / K_{g4})$	$k_{g4} = 2.78 \times \exp(-12560 / (RT_g))$ $K_{g4} = 0.0265 \exp(32900 / (RT_g))$	Luo (1998), Chejne (2002), Di Blasi (2000a), Liu (2003), Wurzenberger (2002), Nagpal (2005)
g <sub>5</sub>	$r_{g5} = k_{g5} C_{CH_4} C_{H_2O}$	$k_{g5} = 3.00 \times 10^5 \exp(-125589 / (RT_g))$ $k_{g5} = 3.015 \times 10^3 \exp(-125530 / (RT_g))$	Chen (2003), Partanen (2003) Corella (2005), Liu (2003)

L'analyse de cette bibliographie montre une très grande disparité des valeurs selon les biomasses étudiées. C'est pourquoi l'étude cinétique détaillée du reformage des goudrons est nécessaire. Ce dernier peut être modélisé à l'aide de mécanismes construits à partir de mécanismes de combustion, de pyrolyse et d'oxydation de molécules modèles, recensés dans le tableau 1-8. Les molécules modèles de goudrons sont choisies pour leur simplicité par rapport aux goudrons, trop complexes à étudier, mais aussi pour leur représentativité des fonctions principales des goudrons. Les molécules modèles les plus fréquemment étudiées sont le benzène, le toluène mais aussi l'indène, le naphthalène et le phénol.

*Zhang et McKinnon (1995)* ont développé un mécanisme de 514 réactions élémentaires pour la combustion basse pression des flammes riches en benzène. Les résultats sont comparés à des profils détaillés de molécules et de radicaux libres mesurés par spectrométrie de masse. En général, le mécanisme prédit correctement les profils des espèces stables et des radicaux libres en flamme.

Un mécanisme cinétique détaillé a été conçu par *Tan et Frank (1996)* pour modéliser le profil des espèces en flamme riche benzène-oxygène-argon.

*Lindstedt et al. (2001)* ont modélisé, à l'aide d'un mécanisme cinétique détaillé, la formation et l'oxydation des composés aromatiques dans les flammes de benzène.

*Klotz et al. (1998)* ont conçu un modèle cinétique chimique apte à prédire l'oxydation à haute température du toluène pur, du butane pur et de mélanges toluène-butane dans un réacteur piston sous pression atmosphérique à environ 900°C. Ils ont également mis à jour le modèle cinétique détaillé d'*Emdee et al. (1996)* basé sur des données de pyrolyse du benzène et du toluène en réacteur piston.

*Lindstedt et Maurice (1996)* ont, quant à eux, étudié la combustion du toluène pour une importante gamme de régimes incluant les flammes de diffusion à contre-courant, les réacteurs piston et des flammes prémélangées.

*Pitz et al. (2002)* ont amélioré leur précédent mécanisme d'oxydation du toluène en tenant compte des réactions phényle + O<sub>2</sub>, benzyle + O et des réactions de décomposition du toluène. Ils ont validé leur modèle à l'aide de résultats expérimentaux obtenus en tube à onde de choc. Ce mécanisme a été mis à jour en 2009 par *Sakai et al.*

*Dagaut et al. (2002)* ont étudié la combustion du toluène en réacteur parfaitement agité à 1 atmosphère entre 1000 et 1375 K. Ils ont mis au point un mécanisme comportant 120 espèces impliquées dans 920 réactions, la plupart réversibles.

L'équipe du DCPR (*Da Costa et al., 2003 ; Bounaceur et al., 2005 et 2007*) a étudié l'oxydation de composés plus lourds que le benzène dans un réacteur parfaitement agité à

pression atmosphérique et pour des températures de 1000 à 1300 K. Les résultats pour le toluène et le naphthalène ont été obtenus en réacteur parfaitement agité, en réacteur à écoulement et en tube à onde de choc pour des températures et pressions comprises respectivement entre 800 et 1500 K et 1 et 13 bar.

*Sivaramakrishnan et al. (2005)* ont établi un mécanisme pour la combustion du toluène composé de 262 réactions impliquant 87 espèces et validé par des résultats expérimentaux obtenus en tube à onde de choc entre 1200 et 1500 K et pour des pressions de 25 à 610 bar.

*Tableau 1-8 : revue de quelques modèles cinétiques de combustion de molécules modèles de goudrons*

Equipe	Auteurs	Molécules traitées
Colorado School of Mines	Zhang et McKinnon (1995)	benzène
Stuttgart	Tan et Frank (1996)	benzène
Princeton	Klotz et al. (1998)	toluène
Imperial College (Londres)	Lindstedt et Maurice (1996)	toluène
	Lindstedt et al. (2001)	benzène
DCPR (Nancy)	Da Costa et al. (2003)	benzène
	Bounaceur et al. (2005)	toluène
	Bounaceur et al. (2007)	naphthalène
ICARE (Orléans)	Dagaut et al. (2002)	toluène
LLNL (Livermore)	Pitz et al. (2002)	toluène
Université de l'Illinois (Chicago)	Sivaramakrishnan et al. (2005)	toluène

Au niveau de température atteint par les gaz lors de la réaction de gazéification ou de reformage en présence d'oxygène, des suies peuvent apparaître. La connaissance des processus de formation de ces composés solides devrait permettre de définir les conditions opératoires limitant leur formation.

### III - Réactions hétérogènes – Formation des suies

Les suies sont des particules sphériques de type graphite, composées essentiellement de carbone et d'hydrogène, et formées à partir de gaz. Ainsi, des réactions de surface peuvent se dérouler entre des espèces en phase gazeuse et la surface de la particule.

La combustion des hydrocarbures conduit à la formation de gaz légers tels que les hydrocarbures comportant de deux à six atomes de carbone, les oxydes de carbone, l'hydrogène

et la vapeur d'eau. Durant cette étape a lieu la formation du premier cycle aromatique, le benzène, ainsi que celle du radical phényle ; ces derniers sont les acteurs importants de la production d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). De nombreuses études sur l'influence des conditions opératoires ont été menées afin de déterminer les voies réactionnelles menant à ce premier cycle aromatique. Les plus importantes ont été proposées par *Frenklach et Warnatz (1987)* pour la voie  $C_4+C_2$  et *Miller et Melius (1992)* pour celle en  $C_3+C_3$ . Une fois produits, le benzène et le radical phényle jouent un rôle prépondérant dans la formation de composés hydrocarbonés lourds. Deux principaux mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation des HAP. Le premier, décrit entre autres par *Marinov et al. (1996)*, met en jeu les radicaux  $C_5H_5$ . Le réarrangement induit par ces derniers permet l'addition d'un nouveau cycle aromatique sur la première molécule de benzène formée. La seconde voie réactionnelle, initialement proposée par *Frenklach et Wang (1990)*, met en jeu l'abstraction d'un atome d'hydrogène suivie de l'addition d'acétylène sur le cycle aromatique. Ce mécanisme est couramment appelé mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction – Carbon Addition). La croissance des HAP ainsi obtenus mène à des composés très lourds qui réagissent entre eux et forment, par nucléation, de petites particules. Ces dernières coagulent pour donner naissance à des particules plus grosses. Toutes les étapes sont représentées dans le schéma réalisé par *Richter et Howard (2000)* (figure 1-4).

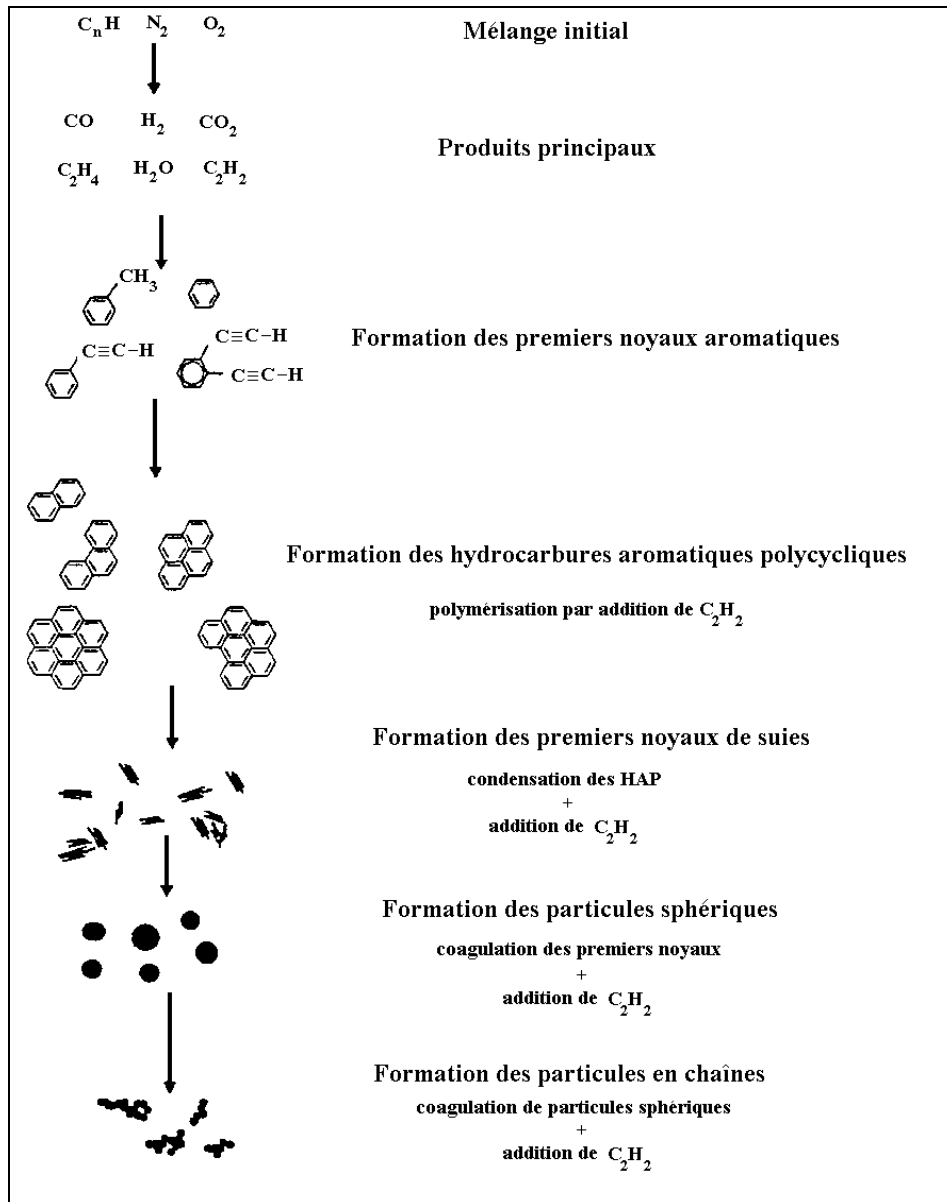


Figure 1-4 : schéma de formation des suies (Richter et Howard, 2000)

#### IV - Conclusion

La pyro-gazéification de la biomasse produit du monoxyde de carbone, de l'hydrogène ainsi que des hydrocarbures légers, d'autres condensables réunis sous le terme générique de goudrons et des résidus carbonés et minéraux solides.

Le but de ce travail est d'étudier la cinétique de craquage des hydrocarbures, que ce soit des espèces légères, des goudrons ou des suies afin d'obtenir un gaz de synthèse compatible avec des utilisations telles que la synthèse catalytique de carburant (Fischer Tropsch,...) ou l'alimentation de piles à combustible en hydrogène. L'étude bibliographique a consisté à

répertorier les modèles cinétiques associés à la pyrolyse et au vaporeformage des molécules issues de la gazéification de la biomasse, à la fois pour les espèces légères (principalement le méthane et les  $C_2$ ) et pour les goudrons.

Les vapeurs condensables sont souvent réparties en trois grandes catégories selon les conditions de formation, leur composition et leurs propriétés. Les classifications proposées dans la littérature distinguent les produits primaires directement issus de la biomasse, les produits secondaires, principalement des oléfines et des phénoliques, et les produits tertiaires constitués d'hydrocarbures aromatiques. Par ailleurs, il a été observé qu'une élévation de température au cours de la gazéification favorise une diminution en masse des goudrons mais conduit à une augmentation des espèces aromatiques très peu réactives.

Il existe des modèles globaux pour la gazéification de la biomasse comme pour le vaporeformage des espèces légères (principalement le méthane) et des vapeurs condensables mais ils dépendent des conditions du procédé de craquage et sont difficilement extrapolables. Les modèles globaux concernant les goudrons s'attachent à étudier le comportement de molécules modèles (toluène, benzène, indène, naphtalène et phénol).

Un certain nombre de modèles cinétiques détaillés existent pour des espèces légères comme le méthane et les composés en  $C_2$ , ainsi que pour les cycles aromatiques tels que le benzène et le toluène. Ces mécanismes sont cependant issus pour la plupart de travaux de combustion dont les conditions sont très éloignées de celles envisagées dans ce projet. C'est pourquoi il est nécessaire de mener des études expérimentales en réacteur pilote pour valider le mécanisme qui sera parallèlement développé afin de permettre le dimensionnement d'installations industrielles de reformage de gaz de synthèse.

L'étude bibliographique réalisée au cours de ce travail montre que les principaux produits obtenus lors la gazéification de la biomasse sont les gaz permanents  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ . La présence de goudrons, dont le benzène, le toluène et le naphtalène, a été observée. Nous avons donc choisi d'étudier le comportement du méthane lors du vaporeformage en présence des différents autres gaz légers car c'est l'hydrocarbure dont la quantité est la plus importante. En ce qui concerne le goudron étudié, notre choix s'est porté sur le benzène car il fait partie des cinq molécules modèles de goudrons. De plus, la littérature semble montrer qu'il est l'un des plus difficiles à reformer.







## Chapitre 2 - Montage expérimental et méthodes analytiques



Il existe dans la littérature très peu de résultats expérimentaux concernant le traitement thermique des hydrocarbures, à haute température, en présence de vapeur d'eau et en l'absence de catalyseur. Un pilote expérimental a été conçu pour l'étude du vaporeformage des hydrocarbures issus de la gazéification de la biomasse. Ce chapitre présente le dispositif ainsi que les moyens analytiques mis en place. Le réacteur utilisé est un réacteur à écoulement piston.

## I - Dispositif expérimental

Le pilote, représenté sur la figure 2-1, est constitué de quatre zones :

- l'alimentation en réactifs et inerte (gaz et vapeur d'eau) (zone 1)
- le dispositif de mélange et d'évaporation de l'eau et des gaz (gaz réactifs et gaz diluant) (zone 2)
- la zone réactionnelle comprenant le réacteur tubulaire placé dans un four haute température (zone 3)
- le dispositif d'analyse et de piégeage des produits (zone 4)

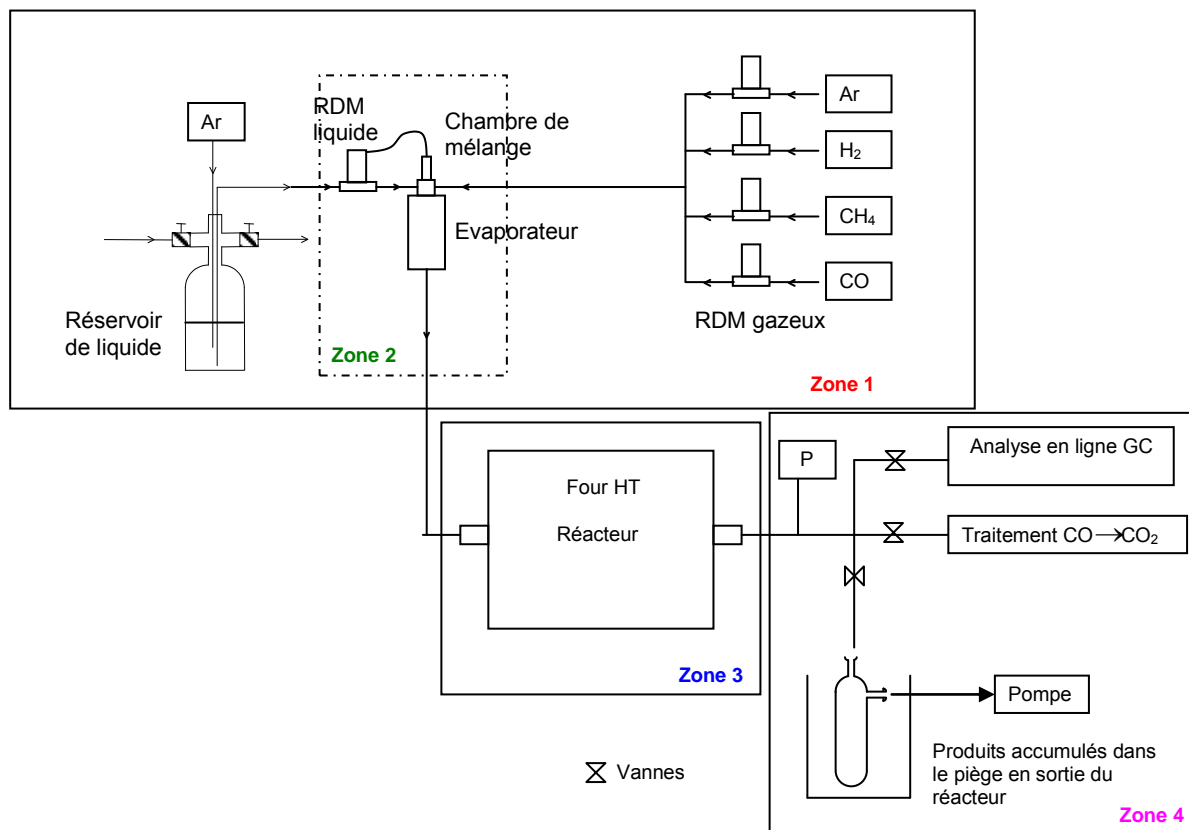


Figure 2-1 : schéma du dispositif expérimental

Au cours des expériences réalisées, nous avons travaillé à la fois avec des réactifs gazeux et des réactifs liquides à température ambiante. Nous avons donc utilisé deux systèmes pour introduire ces réactifs : d'une part, des régulateurs de débit massique pour gaz et d'autre part, un régulateur de débit massique pour les liquides.

## II - Alimentation du réacteur

### II.1 Contrôle des gaz

Les débits de gaz sont contrôlés par des régulateurs de débit massique El-Flow fournis par Bronkhorst ainsi qu'un RDM 280 de chez Alphagaz. Leurs gammes sont données dans le tableau 2-1. Ils sont alimentés par des bouteilles dont les caractéristiques sont précisées dans le tableau 2-2. Certains appareils ont été utilisés pour des gaz différents en fonction des expériences.

Tableau 2-1 : gamme des régulateurs de débit massique utilisés

RDM	Débit (ncc/min) de gaz										
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	He	CO	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Ar	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +He
1	104										186
2		256									
3			5023							4977	
4				210					154		
Liquide					213						
5	30					20	24	50			

Tableau 2-2 : pureté et fournisseur des gaz utilisés

Gaz	Pureté (%)	Fournisseur
Argon	99,999	Messer
Hélium	99,996	Messer
Hydrogène	99,9999	Messer
Monoxyde de carbone	99,97	Messer
Dioxyde de carbone	99,98	Messer
Méthane	99,95	Messer
Ethane	99,5	Air Liquide
Ethylène	99,995	Messer
Acétylène + Argon	Dilué à 10 %	Air Liquide
Benzène + Hélium	Dilué à 3000 ppm	Air Liquide

Afin de limiter les variations de débit volumique dues aux réactions et minimiser l'énergie nécessaire pour vaporiser le réactif liquide, nous avons choisi de travailler en milieu très dilué en ajoutant une quantité importante de gaz inerte aux réactifs. Notre choix s'est porté sur l'argon et l'hélium. Contrairement à l'hélium, l'argon est facilement séparable de l'hydrogène en chromatographie en phase gazeuse. Il a donc été utilisé lors des études des hydrocarbures légers mais, comme il est condensable dans l'azote liquide, nous avons travaillé avec de l'hélium lors des expériences menées sur le benzène.

## II.2 Contrôle et évaporation du liquide, mélange des réactifs

Un dispositif particulier a servi à introduire l'eau dans le réacteur. Il est composé d'un réservoir contenant le réactif, d'un RDM liquide Liqui-Flow, conçu pour débiter jusqu'à  $10 \text{ g.h}^{-1}$  d'eau, et d'une chambre d'évaporation et de mélange de marque Bronkhorst pour vaporiser le liquide. Le réservoir en pyrex (Figure 2-2) est muni d'un tube plongeur (1) qui permet d'éliminer toute trace d'oxygène dissous dans l'eau par bullage d'argon. En effet, l'oxygène pourrait avoir une influence sur la cinétique de la réaction en oxydant l'hydrocarbure. La vanne (2) permet une mise à l'atmosphère pour le remplissage ou le changement de réactif. Le réservoir est mis sous pression (environ 2 bar relatifs) avec de l'argon (3), une fois le dégazage effectué, pour alimenter le régulateur de débit massique liquide (4).

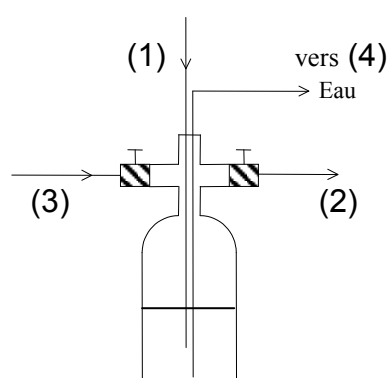


Figure 2-2 : réservoir d'alimentation en liquide

Le RDM liquide ((1) sur la figure 2-3), alimenté par le réservoir, contrôle la quantité de réactif qui pénètre dans la chambre d'évaporation et de mélange (Controlled Evaporator and Mixer (CEM) de la société Bronkhorst). Le liquide est ensuite mélangé aux gaz (2) sous forme de microgouttelettes, avant que le tout soit évaporé (3). La température d'évaporation du mélange est

inférieure à la température d'évaporation du produit pur. Cependant, afin de nous assurer du passage sous forme gazeuse de tout le réactif liquide, la chambre d'évaporation a été maintenue à une température supérieure à celle d'évaporation du liquide. Par exemple, pour l'eau, nous avons choisi de nous placer à 383 K.

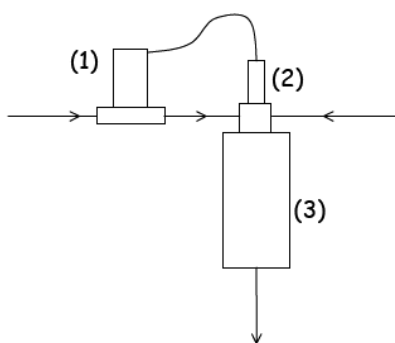


Figure 2-3 : dispositif de mélange et d'évaporation du réactif liquide

Le mélange gazeux obtenu en sortie de chambre d'évaporation est introduit dans le réacteur via un tube en inox chauffé par un cordon chauffant à 398 K. Cela permet d'éviter une éventuelle recondensation de l'eau avant l'entrée du réacteur.

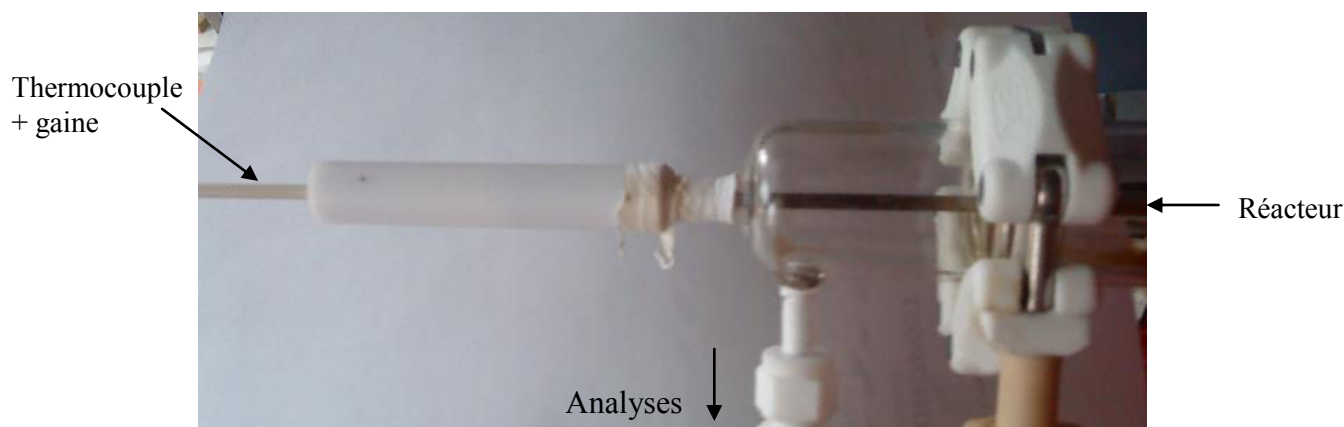
### III - Zone réactionnelle

La zone réactionnelle est composée d'un réacteur tubulaire placé dans un four horizontal haute température.

#### III.1 Réacteurs

Nous disposons de réacteurs en mullite et en quartz de 60 cm de long (embouts de connexion exclus), de 2,4 cm de diamètre interne. Ils présentent une surface intérieure de 452 cm<sup>2</sup> et un volume de 271 cm<sup>3</sup>. Le quartz est un matériau considéré comme inerte vis-à-vis des réactions chimiques mais il ne résiste pas à des températures supérieures à 1330 K. C'est pourquoi il nous a été nécessaire d'utiliser un matériau supportant des températures plus élevées. Nous avons donc opté pour la mullite (un oxyde mixte de silicium et d'aluminium) qui est une céramique réfractaire supportant des températures jusqu'à 1870 K. Afin de vérifier qu'elle n'induisait pas d'effet de paroi lors des réactions, des expériences dans des conditions opératoires identiques ont été menées avec les deux sortes de matériaux (quartz et mullite). Pour l'étude des hydrocarbures légers, les embouts des réacteurs étaient soudés directement sur le tube en mullite,

ce qui rendait impossible l'observation et le nettoyage des réacteurs. Pour remédier à ce problème, nous avons utilisé des réacteurs à connexions démontables (Figure 2-4) lors des expériences sur le benzène, où nous attendions des dépôts de carbone.



*Figure 2-4 : sortie du réacteur (en mullite) avec la connexion démontable, le thermocouple placé dans une gaine et le piquage pour analyses (réacteur en mullite)*

### III.2 Four haute température

Le four horizontal de marque Vecstar possède un régulateur interne mais la température réelle est néanmoins contrôlée par un thermocouple de type S (Pt/Rh, 10 % de Rh) de diamètre 1 mm, prévu pour supporter des températures jusqu'à 1870 K. La longueur de chauffe totale du four est de 52 cm ; en mesurant les profils de température le long du four, nous avons pu constater que les températures affichées et réelles sont identiques sur un palier d'une quinzaine de centimètres (au centre). Nous pouvons voir sur la figure 2-5 qu'il n'est pas possible de négliger les parties excentrées car elles restent à des températures relativement importantes pour lesquelles la réactivité du mélange gazeux n'est pas nulle.

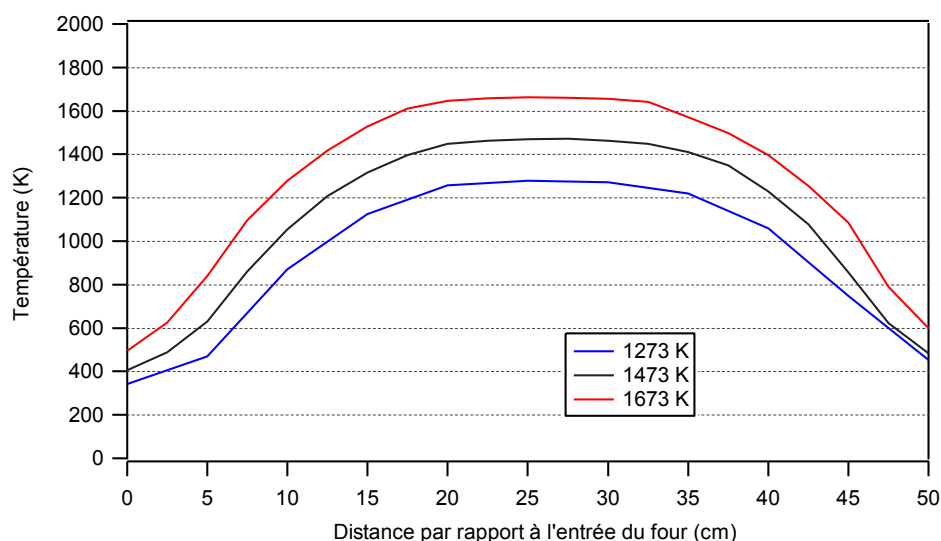


Figure 2-5 : profils de température du four en fonction de la consigne et de la position dans le réacteur

Le thermocouple en platine rhodié, placé au sein du réacteur afin de vérifier la température de la réaction, a tout d'abord été introduit dans un doigt de gant en alumine dans le but d'éviter qu'il fonde. En effet, à partir de 1100 K environ, la silice (un des deux constituants majoritaires de la mullite avec l'alumine) réagit avec le platine du thermocouple pour former un eutectique (phase liquide-solide). Travaillant à des températures plus importantes, il est donc nécessaire de protéger le thermocouple. De plus, la gaine en alumine est fermée à l'extrémité placée dans le four et évite au thermocouple d'être en contact, et éventuellement de réagir, avec les gaz.

Les expériences sont systématiquement réalisées à une pression de 1,07 bar (800 Torr). La pression au sein du réacteur est régulée à l'aide d'une vanne de précision placée en sortie du réacteur et mesurée grâce à un capteur dont le piquage est également placé en sortie du réacteur.

### III.3 Caractérisation du réacteur piston

Dans certaines conditions de température et de débit des gaz, le réacteur tubulaire peut être considéré comme un réacteur piston. Le critère de Peclet,  $Pe$ , permet de vérifier le caractère piston d'un réacteur ouvert à écoulement. D'après la littérature, au-dessus de  $Pe=50$ , le réacteur peut être considéré comme piston. Il a été vérifié que dans nos conditions expérimentales, nous avons toujours des valeurs de Péclet supérieures à 100. Le tableau 2-3 présente les critères de Péclet pour le réacteur en mullite en fonction du temps de passage et de la température. Les



valeurs en gras sont celles dont les conditions sont proches du temps de passage que nous avons étudié (0,68 s). La méthode de calcul du critère Pe et du coefficient de diffusion moléculaire D intervenant dans l'estimation du critère de Péclet est présentée dans l'annexe 1.

Tableau 2-3 : critère de Péclet du réacteur en mullite

T(K)	Temps de passage (s)						
	0,1	0,3	0,5	<b>0,7</b>	1	1,5	2
1000	23,1	66	100	<b>123</b>	141	142	129
1200	31	85	121	<b>139</b>	144	129	110
1400	40	103	136	<b>144</b>	136	112	91
1600	49	119	143	<b>141</b>	124	96	76

#### III.4 Conditions opératoires

Nos expériences ont été réalisées à des températures comprises entre 1000 et 1800 K. Le temps de séjour est de 0,68 s dans la zone chaude pour toutes les expériences afin d'obtenir des résultats comparables. Le calcul de ce temps de séjour a été effectué en tenant compte uniquement de la partie chaude du réacteur (le palier de 16 cm), où la réactivité est la plus importante, soit un volume de 72 cm<sup>3</sup>. Nous avons choisi une pression de travail (1,07 bar) supérieure à la pression atmosphérique afin d'éviter que de l'air entre dans le réacteur en cas de fuite. Les teneurs choisies pour les différents réactifs seront détaillées dans le chapitre présentant les résultats expérimentaux.

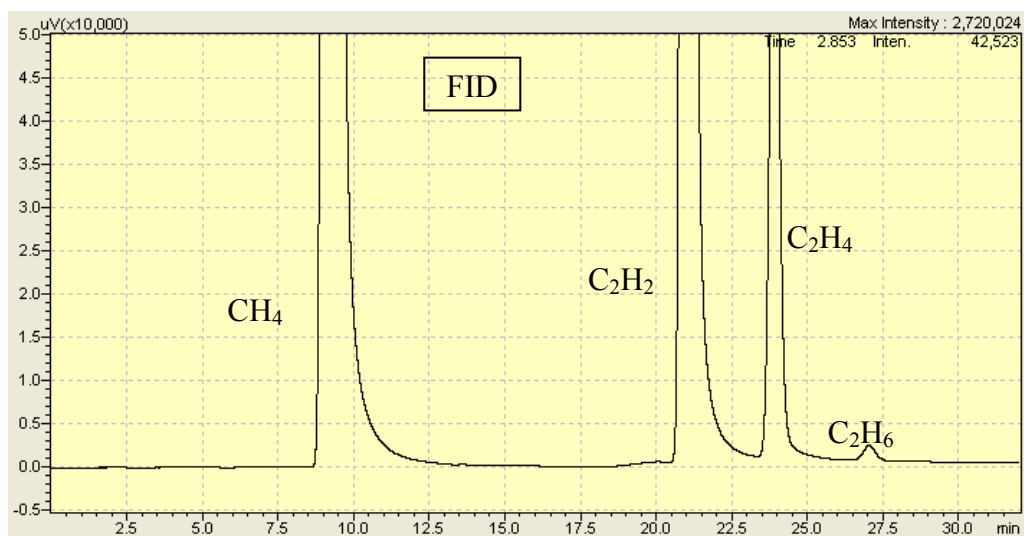
#### III.5 Méthodes analytiques

Le vapocraquage des hydrocarbures conduit à la formation d'une large gamme de produits constitués d'hydrogène, d'oxygène et d'hydrocarbures dont les masses molaires peuvent être plus faibles mais aussi plus élevées que celle de l'hydrocarbure réactif.

Les produits les plus légers, c'est-à-dire l'hydrogène, le monoxyde et le dioxyde de carbone et les hydrocarbures possédant moins de six atomes de carbone sont analysés directement en ligne par deux chromatographes en phase gazeuse placés en parallèle. Le piquage se fait en sortie du réacteur.

### III.5.1 Hydrocarbures légers

Le premier chromatographe, de type Shimadzu GC-2014, possède deux détecteurs installés en série : d'une part un catharomètre (TCD) pour la détection des espèces légères telles que l'hydrogène, le monoxyde et le dioxyde de carbone et d'autre part un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour la détection des hydrocarbures possédant un à deux atomes de carbone. Les injections des échantillons de gaz dans le chromatographe sont réalisées par l'intermédiaire d'une vanne à six voies munie d'une boucle d'échantillonnage. Après balayage de cette dernière par les produits issus du réacteur, l'échantillon est injecté dans la colonne puis envoyé aux deux détecteurs pour analyse après séparation. La colonne utilisée pour la séparation est une colonne remplie de type Carbosphère. L'argon a été choisi comme gaz vecteur et comme gaz de référence du TCD pour détecter l'hydrogène avec la meilleure sensibilité. L'incertitude sur les quantités dosées est estimée inférieure à 5%. Le seuil de détection des hydrocarbures sur le FID est de 0,1 ppm. Le TCD permet, quant à lui, de détecter des teneurs en hydrogène, en monoxyde et en dioxyde de carbone respectivement supérieures à 30, 6 et 5 ppm. Les caractéristiques des colonnes, les méthodes d'analyse et les temps de rétention des produits sont regroupés dans l'annexe 2. La figure 2-6 présente les spectres obtenus lors du vaporeformage du méthane à 1598 K.



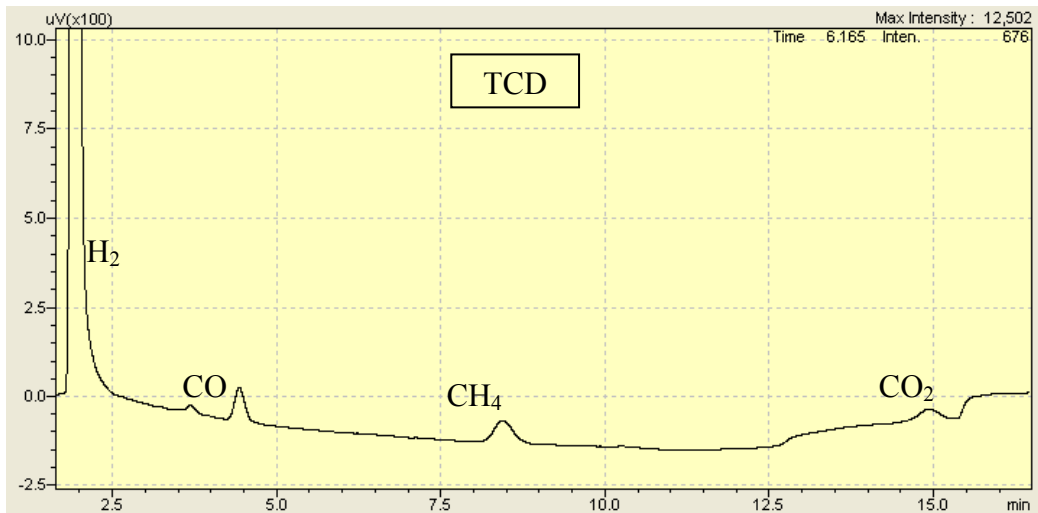


Figure 2-6 : chromatogrammes obtenus avec le chromatographe GC-2014 (colonne remplie : Carbosphère) lors du vaporeformage du méthane à 1598 K [ $\text{CH}_4$  (0,63%) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (4,8%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

Le second chromatographe, de type Shimadzu 14A, est utilisé pour doser les hydrocarbures possédant moins de cinq atomes de carbone. Il est équipé d'un FID et d'une colonne remplie de type Hayesep D. Le gaz vecteur est également l'argon. L'incertitude sur les quantités dosées est estimée inférieure à 5%. Le seuil de détection des hydrocarbures par le FID est de 0,1 ppm. La figure 2-7 présente le chromatogramme obtenu lors du vaporeformage du méthane à 1373 K.

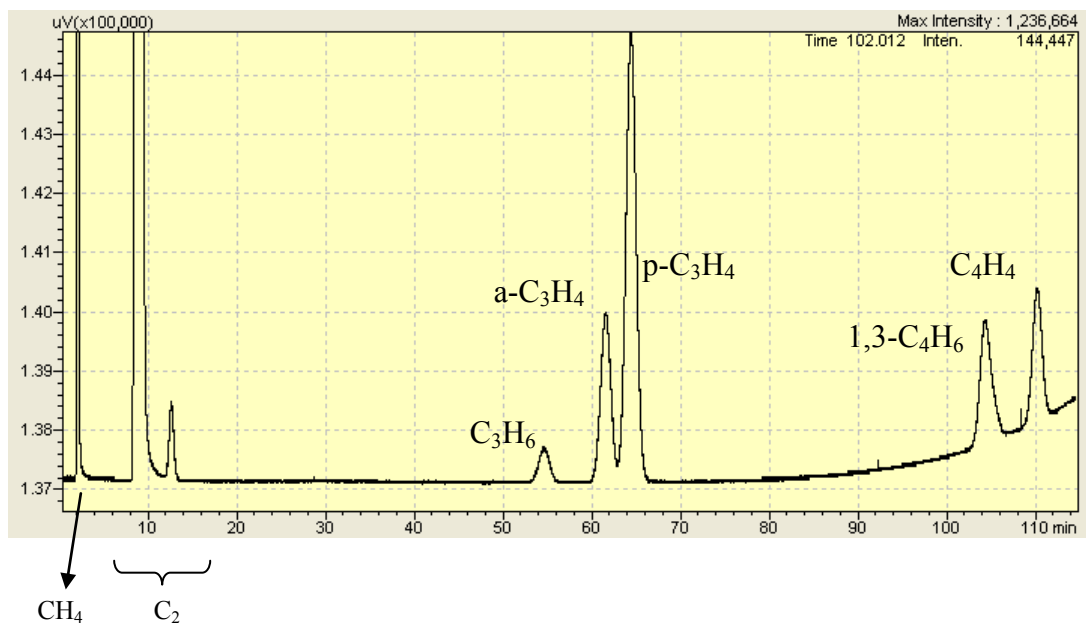


Figure 2-7 : chromatogramme obtenu avec le chromatographe GC-14A (colonne remplie : Hayesep D) lors du vaporeformage du méthane à 1373 K [ $\text{CH}_4$  (0,63%) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (4,8%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

### III.5.2 Hydrocarbures lourds

Le dispositif expérimental utilisé reste le même que celui décrit précédemment. Nous détaillerons ici uniquement les quelques modifications apportées notamment au niveau des analyses chromatographiques et de la mise en place d'un système de piégeage des produits condensables (c'est-à-dire du benzène aux C<sub>16</sub>). Les analyses des produits obtenus ne peuvent pas être réalisées simultanément. D'une part, les espèces légères (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et les hydrocarbures possédant jusqu'à six atomes de carbone) ont été dosées avec deux chromatographes placés en ligne tandis que, d'autre part, les produits lourds accumulés ont été quantifiés a posteriori avec un troisième chromatographe.

#### \* Piégeage

Le gaz inerte utilisé dans les expériences mettant en jeu le benzène en phase gazeuse est l'hélium. Nous n'avons pu conserver l'argon car il se condense dans l'azote liquide qui est utilisé pour piéger une partie des produits de la réaction. L'hélium a également été choisi comme gaz de référence du TCD. La sensibilité de ce dernier vis-à-vis de l'hydrogène diminue mais permet tout de même de le doser précisément.

Les espèces les plus lourdes, qui correspondent aux hydrocarbures possédant 5 atomes de carbone et plus, ont été accumulées directement en sortie du réacteur dans deux pièges en pyrex (Figure 2-8) plongés dans de l'azote liquide. Le volume de ces pièges est d'environ 250 cm<sup>3</sup>. Dans ces conditions, toutes les espèces provenant du réacteur sont condensées sauf l'hydrogène et une partie du méthane. Lorsque l'accumulation des produits est terminée (30 minutes), les pièges sont déconnectés puis nous y ajoutons 10 mL environ d'acétone extra pure et exactement 400 μL d'octane utilisé comme étalon interne. Lorsque la température des pièges est suffisamment élevée, nous versons leur contenu dans un flacon puis procédons à l'analyse de l'échantillon.

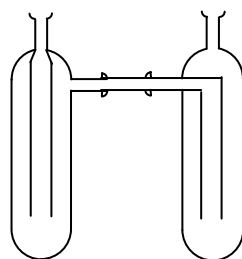


Figure 2-8 : pièges utilisés pour la condensation des produits lourds

### \* Analyses préliminaires

Les produits de quelques expériences ont tout d'abord été analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de type Agilent 6850 couplé à un spectromètre de masse Agilent 5973 afin de les identifier. Nous avons choisi une colonne capillaire (HP1) possédant les mêmes propriétés vis-à-vis des hydrocarbures que celle utilisée pour la quantification (DB5) afin d'avoir le même ordre d'éluion des produits. La programmation de température du four est identique à celle du chromatographe Agilent 6850 (cf annexe 2). Nous avons ainsi pu déterminer les principaux produits du reformage des hydrocarbures lourds. Ceux-ci sont regroupés dans un tableau présenté dans l'annexe 2. Un exemple de chromatogramme obtenu par analyse d'un échantillon gazeux prélevé lors d'une expérience de vaporeformage d'un mélange contenant du benzène et du méthane est également présenté dans cette annexe.

### \* Quantification

En ce qui concerne l'analyse en ligne des espèces légères, la programmation de température du four du premier chromatographe (GC 2014) n'a pas été modifiée. Nous avons choisi l'hélium comme gaz vecteur, son débit est le même que celui de l'argon, utilisé lors des analyses précédentes. La colonne du deuxième chromatographe a été chauffée à 523 K afin de quantifier le benzène, qui a un temps de rétention de 11,0 minutes dans ces conditions.

Les produits lourds piégés dans l'azote liquide au cours des expériences ont ensuite été analysés par un troisième chromatographe en phase gazeuse muni d'un passeur d'échantillons équipé d'un FID (Agilent 6850). La colonne utilisée pour la séparation des hydrocarbures est une colonne capillaire de type DB5 (colonne apolaire) et le gaz vecteur est l'hélium. L'incertitude sur les quantités dosées est estimée inférieure à 5%. Le seuil de détection du FID est de 0,1 ppm. La méthode de l'étalon interne utilisée lors de ces analyses consiste à rapporter chacune des aires des pics du mélange à analyser à l'aire du pic obtenu par l'introduction d'une quantité connue dans le mélange d'une substance de référence. Cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'analyse des mélanges liquides, dont le volume n'est a priori pas connu. Un exemple de chromatogramme obtenu lors du reformage d'un mélange contenant du benzène est présenté sur la figure 2-9.

Certains produits tels que le p-terphényl, le triphénylène et les 1- et 2-méthylnaphtalène ont été détectés en spectrométrie de masse mais ne sont pas quantifiables par chromatographie en phase gazeuse du fait de quantités trop faibles.

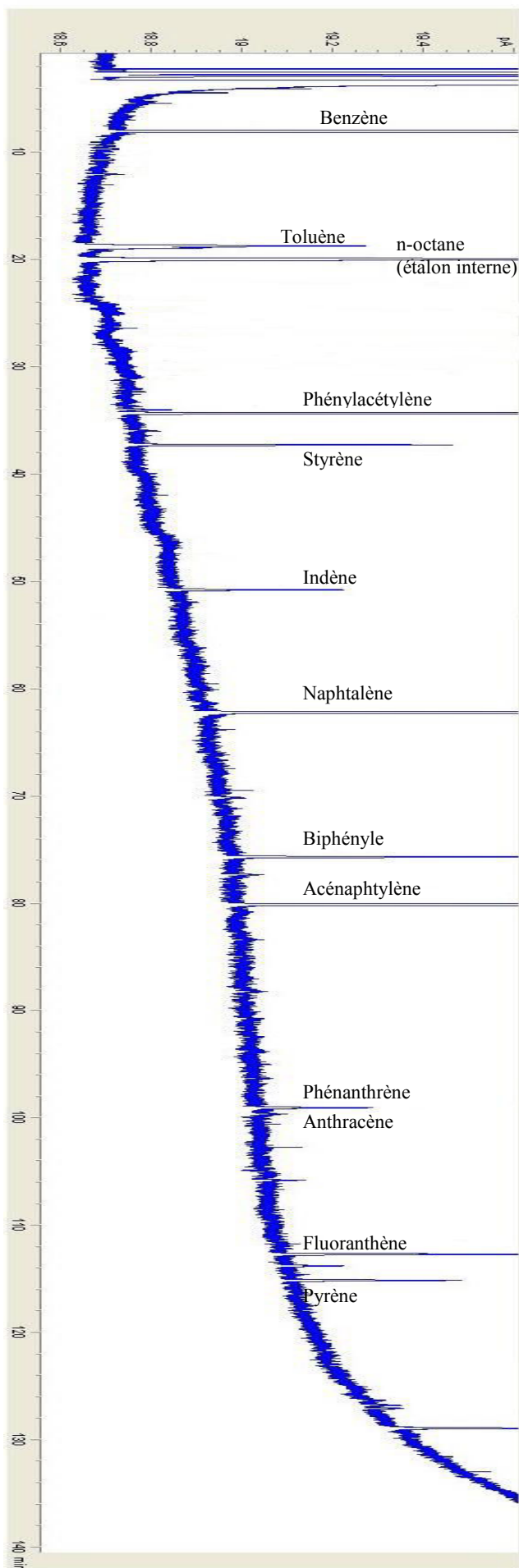


Figure 2-9 : chromatogramme obtenu lors d'une analyse du benzène effectuée avec le chromatographe Ag-6850 (colonne capillaire : DB5)







## Chapitre 3 - Mécanisme de reformage des gaz issus de la gazéification de la biomasse



L'écriture d'un modèle cinétique détaillé de reformage des hydrocarbures au sein d'un syngaz est nécessaire afin de dimensionner des installations industrielles. Une fois le modèle construit, la confrontation des quantités prédites par le mécanisme aux résultats expérimentaux dans des conditions opératoires identiques permettra de le valider. De nombreuses études expérimentales et de modélisation sur l'oxydation des hydrocarbures réalisées au DCPR ont permis de développer des mécanismes cinétiques détaillés permettant de reproduire le comportement des réactifs (évolution des concentrations, délai d'auto-inflammation,...). Après avoir détaillé les types de réactions impliquées dans notre mécanisme d'oxydation, nous décrirons le mécanisme utilisé ainsi que les modifications apportées ; ces dernières tiennent compte du fait que nous travaillons en vaporeformage et non en combustion.

## I - Architecture du modèle cinétique

Le mécanisme a été construit à partir de processus élémentaires. Ces processus, principalement radicalaires, mis en jeu sont des réactions d'amorçage, de transfert, de propagation et de terminaison. Quelques réactions moléculaires ont également été intégrées. En plus de ces réactions élémentaires, le mécanisme contient les données cinétiques et thermodynamiques de toutes les réactions et espèces impliquées. Nous avons pris en compte l'effet de la pression sur certaines réactions mettant en jeu des atomes ou des espèces de petite taille ( $\leq C_2$ ).

### I.1 Réactions mises en jeu

#### I.1.1 Amorçages unimoléculaires

Les amorçages unimoléculaires consistent en la coupure homolytique d'une liaison C—C ou C—H dans une molécule. Ils conduisent à la formation de deux radicaux libres, espèces très réactives intervenant lors des réactions de transfert ou de propagation et de terminaison.

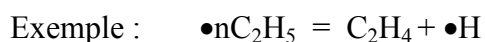
Exemples :  $CH_4 = \bullet CH_3 + H\bullet$

$C_2H_6 = \bullet CH_3 + \bullet CH_3$ .

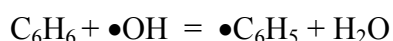
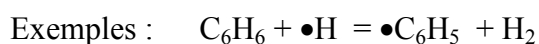
### I.1.2 Réactions de transfert et de propagation

Une espèce radicalaire réagit (avec éventuellement une molécule) pour donner un autre radical (et éventuellement une autre molécule). Il existe cinq types de réactions :

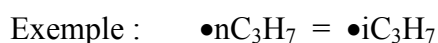
- La  $\beta$ -scission, décomposition unimoléculaire d'un radical, correspond à la rupture d'une liaison C-C ou C-H en position  $\beta$  par rapport au point radicalaire.



- La métathèse est l'arrachement d'un atome d'hydrogène d'une molécule par un radical.



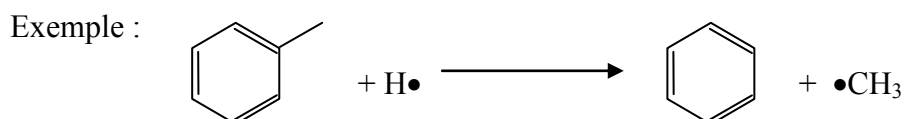
- L'isomérisation correspond au transfert d'un atome d'hydrogène intramoléculaire d'un carbone au carbone portant le point radicalaire.



- L'addition de radicaux libres sur des molécules insaturées conduit à la formation de nouveaux radicaux.

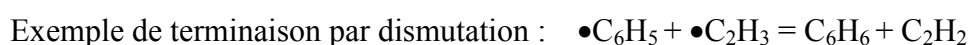


- L'ipso-addition consiste en la substitution d'un groupement porté par un noyau aromatique par un radical.



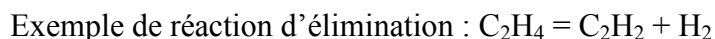
### I.1.3 Les réactions de terminaison

Deux radicaux réagissent pour former une ou deux espèces moléculaires. Le premier cas met en jeu une réaction de combinaison alors que le second implique la dismutation de deux radicaux.



### I.1.4 Les réactions moléculaires

Certaines réactions ne mettent en jeu que des molécules. C'est le cas des isomérisations et des réactions ènes et rétro-ènes, des réactions Diels-Alder et rétro-Diels-Alder et des réactions d'élimination. Les isomérisations moléculaires sont possibles dans le cas des alcènes, des diènes et des alcynes.



### I.2 Données cinétiques

A chaque réaction sont associés des paramètres cinétiques qui décrivent l'évolution de la constante de vitesse de cette réaction en fonction de la température. Ces paramètres décrivent la loi d'Arrhenius modifiée dont l'expression est :

$$k = A T^n \exp(-E_a/RT)$$

où A est le facteur préexponentiel (en  $\text{s}^{-1}$  pour les processus unimoléculaires et en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les processus bimoléculaires)

n, l'exposant de la température

$E_a$ , l'énergie d'activation (en  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

R, la constante des gaz parfaits ( $R = 1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

T, la température (en K)

Ces données proviennent essentiellement de la littérature et peuvent être issues d'études aussi bien expérimentales que théoriques. Les conditions opératoires dans lesquelles elles ont été obtenues sont, dans une majorité des cas, différentes des nôtres (études d'oxydation, réacteurs et réactifs différents, domaine de température éloigné,...). Lorsqu'aucune valeur n'était disponible dans la littérature, nous avons eu recours à des méthodes de corrélation basées sur les relations entre la structure des espèces et leur réactivité. Nous avons pour cela fait des analogies entre des réactions de même type mettant en jeu des espèces de structures proches. Nous avons par exemple assimilé l'addition du radical OH sur les doubles liaisons du 1,3-butadiène à celle sur la double liaison de l'éthylène. Ces corrélations seront plus amplement explicitées dans la suite de ce chapitre. Il faut cependant noter que certaines réactions dépendent de la pression. Leur constante cinétique est, la plupart du temps, calculée à partir de la relation proposée par Trøe

(1974). Cette relation permet de lier la constante de vitesse  $k$ , à une pression donnée, et les constantes extrapolées à pression nulle ( $k_0$ ) et à pression infinie ( $k_\infty$ ) :

$$\frac{k}{k_\infty} = \frac{y}{1+y} F(y) \quad (\text{Eq. 3-1})$$

où  $y = \frac{k_0[M]}{k_\infty}$ ,  $[M]$  étant la concentration molaire totale des espèces dans le milieu.

$F(y)$  est une correction apportée à la relation  $\frac{y}{1+y}$  issue de la théorie de Lindemann, avec :

$$\log F(y) = \frac{1}{1 + \left[ \frac{\log(y) + c}{n - d(\log(y) + c)} \right]^2} \log F_{cent.} \quad (\text{Eq. 3-2})$$

$$c = -0,4 - 0,67 \log F_{cent.}$$

$$n = -0,75 - 1,27 \log F_{cent.}$$

$$d = 0,14$$

$$F_{cent.} = (1-a) \exp\left(-\frac{T}{T^{***}}\right) + a \exp\left(-\frac{T}{T^*}\right) + \exp\left(-\frac{T}{T^{**}}\right) \quad (\text{Eq. 3-3})$$

Les paramètres  $k_\infty$ ,  $k_0$ ,  $a$ ,  $T^{***}$  et  $T^*$  figurent dans le mécanisme. Le terme  $\exp\left(-\frac{T}{T^{**}}\right)$  est négligé la plupart du temps.

Certaines réactions font intervenir un coefficient d'efficacité. Ce dernier permet, en pondérant la vitesse de réaction, de rendre compte de l'efficacité du choc au cours de la collision, c'est-à-dire de l'aptitude du partenaire de collision à favoriser la réaction en fonction de sa nature.

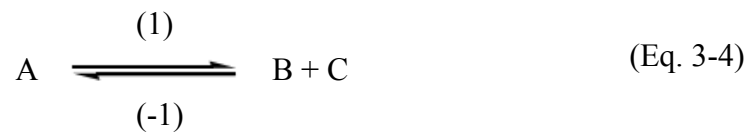
### I.3 Données thermodynamiques

L'entropie, l'enthalpie de formation et la capacité calorifique standard sont les données thermodynamiques, associées à chaque espèce du mécanisme, requises pour le calcul de la constante inverse ou de l'effet thermique d'une réaction. Le formalisme de Chemkin II (Kee, 1993) exige que ces propriétés soient rentrées sous forme de développements polynomiaux à 14 coefficients appelés « polynômes NASA ». Les propriétés thermodynamiques des espèces moléculaires et radicalaires utilisées dans notre mécanisme proviennent soit de la littérature, soit

sont calculées à partir du logiciel Thergas qui est basé sur les méthodes de contribution de groupe et les méthodes dérivées de la mécanique statistique proposées par Benson (*Muller et al., 1995*).

#### I.4 Relations entre grandeurs cinétiques et thermodynamiques

Il existe des relations mathématiques entre les paramètres cinétiques de deux processus élémentaires inverses l'un de l'autre (1 et -1) et les grandeurs thermodynamiques considérées dans le sens direct (1) ; ainsi, pour les deux processus :



$K_1$ , la constante d'équilibre thermodynamique du processus direct (1), s'écrit sous la forme suivante :

$$K_1 = \frac{[B]_{\text{éq}} \times [C]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}} \times c_0} \quad (\text{Eq. 3-5})$$

où  $[A]_{\text{éq}}$ ,  $[B]_{\text{éq}}$  et  $[C]_{\text{éq}}$  sont les concentrations des espèces A, B et C à l'équilibre thermodynamique et  $c_0$  la concentration unitaire.

A l'équilibre, les vitesses des processus direct et inverse sont égales, ce qui se traduit par l'équation :

$$k_1 [A]_{\text{éq}} = k_{-1} [B]_{\text{éq}} [C]_{\text{éq}} \quad (\text{Eq. 3-6})$$

où  $k_1$  et  $k_{-1}$  sont respectivement les constantes cinétiques des processus direct et inverse. Elles suivent la loi d'Arrhenius.

La constante  $K_1$  peut donc être exprimée de la façon suivante :

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1} \times c_0} \quad (\text{Eq. 3-7})$$

L'expression précédente permet de relier les paramètres cinétiques des réactions directe et inverse aux grandeurs thermodynamiques de la réaction directe (*Scacchi et al., 1996*) :

$$E_{a1}-E_{a-1} = \Delta_r U^\circ_1(T) = \Delta_r H^\circ_1(T) - \Delta n RT \quad (\text{Eq. 3-8})$$

$$\ln \frac{A_1}{A_{-1}} = \frac{\Delta_r S^\circ_1(T)}{R} \Delta n \left[ 1 + \ln \left( \frac{R_1 T c_0}{P^\circ} \right) \right] \quad (\text{Eq. 3-9})$$

où  $\Delta_r H^\circ_1$  est l'enthalpie de réaction (dans le sens 1)

$\Delta_r S^\circ_1$ , l'entropie de réaction (dans le sens 1)

$\Delta n$ , la variation du nombre de moles au cours de la réaction

$R$ , la constante des gaz parfait,  $R_1=0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$c_0=1 \text{ mol.L}^{-1}$

$P^\circ=1 \text{ atm}$ , la pression de référence

et  $T$ , la température en K.

Ces deux relations permettent, pour un processus élémentaire, de calculer l'énergie d'activation ou l'enthalpie standard de la réaction, pour la première, et le facteur pré-exponentiel ou l'entropie standard, pour la seconde, connaissant les valeurs pour le processus inverse.

## II - Description du mécanisme utilisé

L'objectif de ce travail est de développer un mécanisme permettant de modéliser le comportement des réactifs lors du vaporeformage des gaz issus de la gazéification de la biomasse. Le mécanisme utilisé comme point de départ de notre travail est composé d'une base de réactions des hydrocarbures en  $C_0-C_2$  (*Barbé et al., 1995*) et d'une base de réactions des composés insaturés  $C_3-C_5$  (*Fournet et al., 1999* et *Gueniche et al., 2007a* et *2007b*) qui rend compte de la formation des hydrocarbures insaturés précurseurs de suies jusqu'au benzène. Deux sous-mécanismes d'oxydation du benzène (*Da Costa et al., 2003*) et du toluène (*Bounaceur et al., 2005*) ont été ajoutés afin de rendre compte de la consommation de ces deux composés.

### II.1 Base de réactions $C_0-C_2$

Cette base, construite par *Barbé et al. (1995)*, contient toutes les réactions uni- et bi-moléculaires des espèces (composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène) possédant jusqu'à deux atomes de carbone. Les données cinétiques utilisées proviennent de la littérature et sont



principalement celles proposées par *Baulch et al. (1994)* et *Tsang et Hampson (1986)*. Depuis 1995, cette base a régulièrement été mise à jour avec les données de la littérature. Ce mécanisme, qui comprend 42 espèces impliquées dans 835 réactions élémentaires, a été construit à l'origine afin de modéliser, entre 773 et 1573 K, l'oxydation du méthane et de l'éthane en réacteur parfaitement agité, en tube à onde de choc et en flamme laminaire de pré-mélange (*Dayma, 2003*).

## II.2 Base de réactions des hydrocarbures insaturés en C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>

Cette base de réactions (*Fournet et al., 1999* ; *Belmekki et al., 2002* et *Gueniche et al., 2008*) comprend toutes les réactions faisant intervenir C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, l'allène et le propyne (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>), les trois isomères de C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, le propène C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, le diacétylène C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, les deux isomères de C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>, le vinylacétylène C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, les deux isomères de C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, le 1,3-butadiène, le 1,2-butadiène, le 1-butyne et le 2-butyne (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) et les six isomères du C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>. Elle contient aussi les réactions impliquant certains composés linéaires et ramifiés en C<sub>5</sub>, le cyclopentène et les composés qui en sont issus et celles menant à la formation du benzène et du toluène. Cette base de réactions a été validée à l'aide de résultats expérimentaux obtenus en flamme de pré-mélange pour le méthane, l'acétylène et le 1,3-butadiène (*Fournet et al., 1999*), l'allène, le propyne, le 1,3-butadiène et le cyclopentène (*Gueniche et al., 2006* et *2007*). Elle a également été utilisée pour prédire les délais d'auto-inflammation en tube à onde de choc de l'acétylène, du propyne, de l'allène et du 1,3-butadiène (*Fournet et al., 1999*), du 1- et 2-butyne (*Belmekki et al., 2002*) et du cyclopentène (*Gueniche et al., 2008*).

Des modifications de cette base C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ont été effectuées par *Gueniche et al. (2006)*. Ils ont amélioré le sous-mécanisme du propène en tenant compte du fait que les constantes cinétiques des différentes réactions de formation de C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> dépendent de la pression. Ils ont ajouté, entre autres, les réactions mettant en jeu l'arrachement d'un atome d'hydrogène vinylique à l'allène. La constante cinétique de la décomposition du propyne en C<sub>2</sub>H et CH<sub>3</sub> a été réévaluée. Les réactions de décomposition des radicaux propargyles en C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>+H et de combinaison avec HO<sub>2</sub> ont été prises en compte.

## II.3 Mécanisme d'oxydation du benzène

Ce mécanisme (*Da Costa et al., 2003*) contient 135 réactions dont celles du benzène, des radicaux libres cyclohexadiényle, phényle, phénylperoxy, phénoxy, hydroxyphénoxy, cyclopentadiényle, cyclopentadiénoxy, hydroxycyclopentadiényle et des principaux produits

primaires tels que l'ortho-benzoquinone, le phénol, la cyclopentadiénone et le vinylcétène. Il a été validé à l'aide de résultats obtenus en réacteur parfaitement agité, en réacteur à écoulement, en flamme laminaire de pré-mélange et en tube à onde de choc.

#### II.4 Mécanisme d'oxydation du toluène

Ce mécanisme (*Bounaceur et al., 2005*) contient 193 réactions dont celles du toluène, des radicaux libres benzyle, tolyle, peroxybenzyle, alcoxybenzyle, crésoxy et du benzaldéhyde, de l'hydroperoxyde benzylique, du crésol, de l'alcool benzylique, de l'éthylbenzène, du styrène et du bibenzyle. Il a été validé à l'aide de résultats obtenus en réacteur parfaitement agité, en réacteur à écoulement et en tube à onde de choc.

#### II.5 Sous-mécanisme du naphthalène et des espèces associées

Le sous-mécanisme du naphthalène, représentatif des composés poly-aromatiques, compris dans le mécanisme de l' $\alpha$ -méthyl-naphthalène (*Bounaceur et al., 2007*) a également été ajouté. Il comprend les réactions du naphthalène, dérivées de celles du benzène, et de tous les composés associés (dont le naphthyle, l'indène, l'indényle, l'indénone, l'indénol et le naphtol). Le mécanisme de l' $\alpha$ -méthyl-naphthalène a été validé à l'aide de résultats expérimentaux obtenus dans plusieurs types de réacteurs, pour des températures et pressions comprises respectivement entre 800 et 1500 K et 1 et 13 bar. Le sous-mécanisme du naphthalène n'a, quant à lui, pas été validé car cet hydrocarbure n'est pas utilisé comme réactif. De plus, les données expérimentales, que ce soit en pyrolyse ou en oxydation, sont rares.

### III - Modifications apportées

La première modification a porté sur la simplification du mécanisme d'oxydation pour le rendre compatible avec le processus de reformage. Nous avons enlevé les réactions impliquant  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  et tous les peroxydes car ces espèces n'interviennent pas en pyrolyse (absence d'oxygène diatomique). Par ailleurs, le sous-mécanisme de l'éthanol de *Marinov (1999)*, inclus dans le mécanisme initial, n'a pas été pris en compte.

Des écarts relativement importants observés entre les premières simulations et les résultats expérimentaux nous ont amenés à modifier certains processus réactionnels mis en jeu dans ces mécanismes. Ces changements ont porté principalement sur la mise à jour de nouvelles

constantes de vitesse ou encore sur la nature des produits formés pour les réactions sensibles ou mal connues. Par ailleurs, quelques réactions ont été ajoutées au mécanisme. L'absence de méthode de simulation automatique nous a imposé d'effectuer de nombreux aller-retours entre les résultats expérimentaux et les simulations pour aboutir au mécanisme final.

### III.1 Données thermodynamiques du radical OH

Le polynôme NASA représentant les données thermodynamiques du radical  $\bullet\text{OH}$  a été modifié. En effet, *Ruscic et al. (2002)* ont montré, expérimentalement et par calculs ab initio, que l'enthalpie de formation du radical hydroxyle jusqu'alors considérée dans les tables thermochimiques était légèrement surestimée. Ces auteurs recommandent de la prendre dorénavant égale à  $8,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$  alors qu'elle était jusque là considérée comme valant  $9,35 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . *Burcat et Ruscic (2005)* ont recalculé le polynôme NASA du radical  $\bullet\text{OH}$  à partir de cette nouvelle valeur d'enthalpie de formation.

### III.2 Mises à jour des constantes cinétiques

Les radicaux importants dans le reformage des hydrocarbures sont les radicaux  $\bullet\text{CH}_3$  et  $\bullet\text{OH}$ . Nous avons effectué une revue des constantes des réactions les mettant en jeu. Nous nous sommes également intéressés aux réactions sensibles impliquant les petites espèces.

#### III.2.1 Pyrolyse du méthane

Le radical  $\bullet\text{CH}_3$  est le radical prépondérant dans nos conditions expérimentales. C'est par lui que se font à la fois le reformage et la pyrolyse. Nous avons donc analysé les constantes cinétiques des réactions l'impliquant. Les tableaux présentés par la suite regroupent les paramètres cinétiques présents dans la littérature des réactions sensibles étudiées, les domaines de température pour lesquelles ils ont été déterminés, les valeurs des constantes de vitesse calculées à 1500 K ainsi que la présence des réactions dans le mécanisme initial (i) ou final (f). Certaines constantes ne modifiant pas les résultats simulés, ce qui est le cas des réactions  $\text{CH}_4 + \bullet\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4 + \bullet\text{H}$  et  $\bullet\text{CH}_3 + \bullet\text{H}$ , ont tout de même été mises à jour d'après les valeurs suggérées par *Baulch et al. (2005)*. En effet, ces auteurs ont effectué une importante revue des constantes cinétiques des réactions de combustion impliquant des espèces possédant moins de trois atomes de carbone. Ces données sont considérées comme précises car issues d'une revue et

d'une analyse relativement exhaustive de la littérature. Lors de l'intervention de la pression dans la constante de vitesse, nous avons fait apparaître dans les tableaux les constantes cinétiques à pression nulle et infinie (respectivement  $k_0$  et  $k_\infty$ ) ainsi que les coefficients  $a$ ,  $T^{***}$  et  $T^*$  intervenant dans la formule  $F_{cent.}$  de Trøe (cf. I.2 de ce chapitre).

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la réaction entre les deux radicaux  $CH_3$  et  $H$  (Tableau 3-1). La constante cinétique de la réaction  $CH_3+H=sCH_2+H_2$  proposée par *Baulch et al.* (2005) a été adoptée car plus fiable que l'ancienne. Pour la réaction de terminaison impliquant un partenaire de collision, les auteurs de GRI-Mech (*Frenklach et Wang, 1994*) proposent une réaction réversible. *Baulch et al.* (1994) considèrent, quant à eux, la même réaction écrite sous la forme de deux réactions irréversibles. Nous avons choisi de conserver ces deux réactions dans le mécanisme final.

Tableau 3-1 : constantes cinétiques des réactions entre  $CH_3$  et  $H$

Réactifs	Produits	T (K)	A ( $cm^3, mol, s$ )	n	Ea ( $cal. mol^{-1}$ )	$k_{1500K}$ ( $cm^3, mol, s, cal$ )	Référence	Dans le mécanisme
$CH_3+H$	$sCH_2^1+H_2$	300 - 2500	$6,00.10^{13}$	0	15000	$3,91.10^{11}$	Baulch 1994	i
		300 - 2500	$1,26.10^{16}$	-0,56	15920	$1,00.10^{12}$	Baulch 2005	f
$CH_3+H(+M)$	$\rightarrow CH_4(+M)$	300	$k_\infty$ $1,67.10^{14}$	0	0	$1,67.10^{14}$	Baulch 1994	i/f
		-	$k_0$ $1,41.10^{24}$	-1,8	0			
		2000	Trøe 0,37	3315	61			
	$CH_4(+M)$	1100	$k_\infty$ $1,39.10^{16}$	-0,53	536	$2,34.10^{14}$	Frenklach 1994	
		-	$k_0$ $2,62.10^{33}$	-4,76	2440			
		3000	Trøe 0,783	74	2941			
$CH_4(+M)$	$\rightarrow CH_3+H(+M)$	300	$k_\infty$ $2,40.10^{16}$	0	104913	$1,24.10^1$	Baulch 1994	i/f
		-	$k_0$ $1,29.10^{18}$	0	90900			
		2000	Trøe 0	1350	1			

→ les réactions précédées de ce symbole sont écrites de façon irréversible dans le mécanisme

Dans la littérature, plusieurs produits sont proposés pour la réaction entre deux radicaux  $CH_3$  (Tableau 3-2). La réaction de terminaison produisant  $C_2H_6$  peut être écrite avec ou sans l'intervention d'un partenaire de collision. La constante cinétique de la réaction écrite par *Frank (1986)* fait partie de la seconde catégorie. En effet, elle ne fait pas intervenir de partenaire de collision car elle a été déterminée expérimentalement à haute pression. Elle n'est donc pas utilisable telle quelle dans un mécanisme si les conditions opératoires sont différentes. Le mécanisme initial adoptait la constante de la réaction mettant en jeu un partenaire de collision

<sup>1</sup>  $sCH_2$  représente le biradical singulet tandis que le triplet est noté  $tCH_2$ .

avec la constante de *Baulch et al. (1994)*. Nous avons conservé cette valeur car la modification de cette constante dans le mécanisme n'a aucune influence sur les résultats simulés. Toutes les constantes cinétiques pour la réaction produisant  $C_2H_5+H$  ont des valeurs à 1500 K très proches. Nous avons conservé la valeur de *Baulch et al. (1994)* initialement présente dans le mécanisme. Malgré les recommandations de *Baulch et al. (2005)* de négliger la réaction produisant  $C_2H_4+H_2$  devant la réaction précédente, nous l'avons conservée dans le mécanisme finale avec la valeur de *Frank (1986)*. Le mécanisme initial contenait également la réaction du méthane avec le triplet  $tCH_2$  conduisant à la formation de deux radicaux  $CH_3$ . Nous avons gardé cette réaction ainsi que la constante cinétique de *Tsang et Hampson (1986)* car plus en accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau 3-2 : constantes cinétiques des réactions entre deux radicaux  $CH_3$

Réactifs	Produits	T (K)	A ( $cm^3, mol, s$ )	n	Ea ( $cal, mol^{-1}$ )	$k_{1500K}$ ( $cm^3, mol, s, cal$ )	Référence	Dans le mécanisme		
$CH_3+CH_3+M$	$C_2H_6+M$	300	$k_{\infty}$	$3,61.10^{13}$	0	0	$3,61.10^{13}$	Baulch 1994	i/f	
		-	$k_0$	$3,63.10^{41}$	-7,0	2760				
		2000	Tröe	0.62	73	1180				
		300	$k_{\infty}$	$6,77.10^{16}$	-1,18	654	$9,72.10^{12}$	Frenklach 1994		
		-	$k_0$	$3,40.10^{41}$	-7,03	2763				
		3000	Tröe	0,619	73,2	1180				
		300	$k_{\infty}$	$9,21.10^{16}$	-1,17	636	$1,39.10^{13}$	Konnov 2005		
		-	$k_0$	$1,13E+36$	-5,24	1705				
		2500	Tröe	0,405	1120	69,6				
$CH_3+CH_3$	$C_2H_6$	1950 - 2300		$8,00.10^{12}$	0	0	$8,00.10^{12}$	Frank 1986		
	$C_2H_5+H$	1200 - 2500		$3,00.10^{13}$	0	13500	$3,24.10^{11}$	Baulch 1994	i/f	
		1200 - 2500		$5,40.10^{13}$	0	16160	$2,39.10^{11}$	Baulch 2005		
		300 - 1600		$6,84.10^{12}$	0,1	10600	$4,06.10^{11}$	GRI-Mech		
		300 - 2500		$5,00.10^{12}$	0,01	10600	$2,94.10^{11}$	Konnov 2005		
	$C_2H_4+H_2$	1950 - 2300		$2,10.10^{14}$	0	19300	$3,24.10^{11}$	Frank 1986	i/f	
		1200 - 2500	pas de recommandation (négligeable devant $C_2H_5+H$ )						Baulch 2005	
		300 - 2500		$1,00.10^{14}$	0	32000	$2,17.10^9$	Konnov 2005		
	$CH_4+ tCH_2^1$	$CH_3+CH_3$	1950 - 2300		$4,30.10^{12}$	0	10035	$1,48.10^{11}$	Frank 1986	
$CH_4+ tCH_2^1$	$CH_3+CH_3$	300 - 2500		$4,20.10^{13}$	0	0	$4,20.10^{13}$	Tsang 1986	i/f	
		300 - 3000		$2,46.10^6$	2	8270	$3,45.10^{11}$	Frenklach 1994		
		300 - 2500		$4,30.10^{12}$	0	10038	$1,48.10^{11}$	Konnov 2005		

En ce qui concerne la réaction entre le méthane et l'atome H, les valeurs (calculées à 1500 K) des constantes cinétiques disponibles dans la littérature (Tableau 3-3) sont très proches. Nous avons donc choisi de mettre à jour la constante de cette réaction avec la valeur de *Baulch et*

al. (2005). Ces derniers proposent également une valeur pour la constante inverse mais nous avons préféré continuer à écrire la réaction à partir d'un processus inversable.

Tableau 3-3 : constantes cinétiques des réactions entre  $CH_4$  et  $H$

Réactifs	Produits	T (K)	A ( $cm^3, mol, s$ )	n	Ea ( $cal. mol^{-1}$ )	$k_{1500 K}$ ( $cm^3, mol, s, cal$ )	Référence	Dans le mécanisme
$CH_4+H$	$CH_3+H_2$	300 - 2500	$1,30.10^4$	3	8000	$3,00.10^{12}$	Baulch 1994	i
		350 - 2500	$6,14.10^5$	2,5	9650	$2,10.10^{12}$	Baulch 2005	f
		300 - 2500	$1,30.10^4$	3	8050	$2,95.10^{12}$	Konnov 2005	
		300 - 3000	$6,60.10^8$	1,62	10840	$2,43.10^{12}$	Frenklach 1994	
$CH_3+H_2$	$CH_4+H$	370 - 2000	$1,08.10^3$	2,88	8120	$9,98.10^{10}$	Baulch 2005	

### III.2.2 Pyrolyse des hydrocarbures en $C_2$

Les deux principales classes de réactions faisant intervenir les hydrocarbures en  $C_2$  sont les métathèses et les additions.

#### \* Métathèses

Dans le cas de la réaction de métathèse  $C_2H_4+H=C_2H_3+H_2$ , des données récentes existent dans la littérature. Cependant, nous avons conservé la valeur initiale. En effet, comme nous pouvons le voir dans le tableau 3-4 où la valeur des constantes à 1500 K a été calculée et sur la figure 3-1, la valeur d'origine (Knyazev et al., 1996) mène, à haute température, à une consommation moins rapide de  $C_2H_4$ , ce qui est plus en accord avec nos observations expérimentales et semble cohérent avec le fait que la recommandation de Baulch et al. (2005) conduit à une valeur plus faible que celle préconisée en 1994.

Tableau 3-4 : constantes cinétiques de la réaction de métathèse  $C_2H_4+H=C_2H_3+H_2$

Réactifs	Produits	T (K)	A ( $cm^3, mol, s$ )	n	Ea ( $cal. mol^{-1}$ )	$k_{1500 K}$ ( $cm^3, mol, s, cal$ )	Référence	Dans le mécanisme
$C_2H_4+H$	$C_2H_3+H_2$	300 - 2500	$1,33.10^6$	2,53	12200	$2,46.10^{12}$	Tsang 1986	
		700 - 2000	$5,40.10^{14}$	0	14800	$3,77.10^{12}$	Baulch 1994	
		-	$5,00.10^7$	1,93	13000	$8,60.10^{11}$	Knyazev 1996	i/f
		-	$2,35.10^2$	3,62	11266	$1,69.10^{12}$	Baulch 2005	

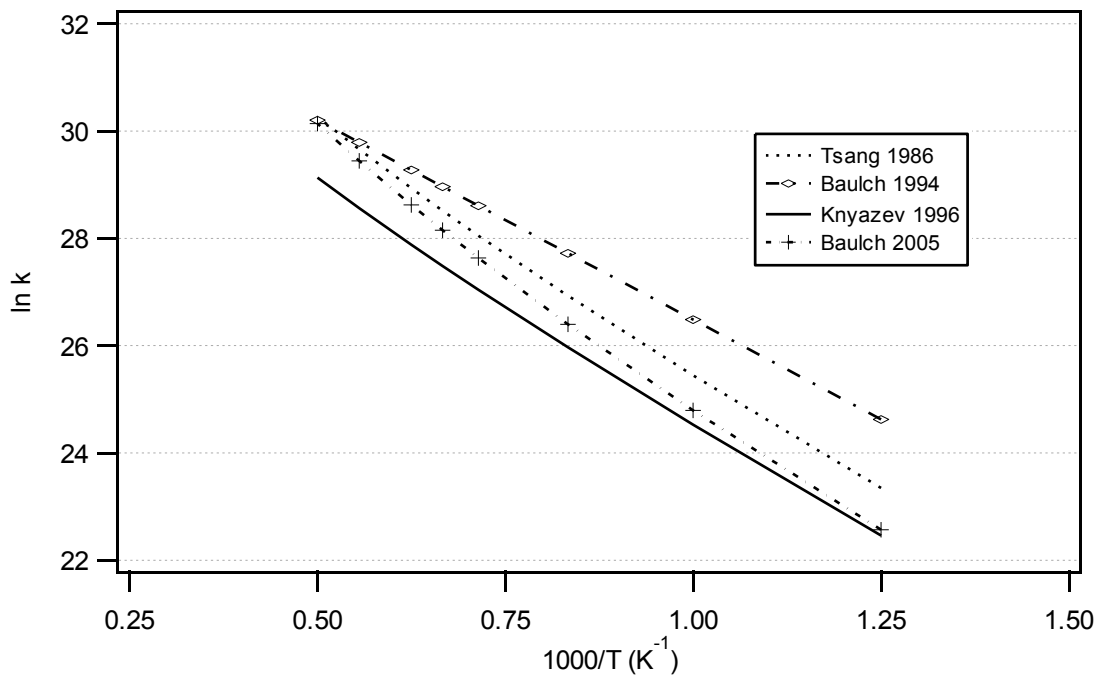


Figure 3-1 : comparaison des constantes de vitesse proposées dans la littérature pour  $C_2H_4+H=C_2H_3+H_2$

\* Les additions ou les décompositions

Nous avons conservé la réaction de décomposition moléculaire de l'éthylène ainsi que sa constante cinétique (Tableau 3-5). En effet, cette réaction est assez sensible dans nos conditions et ne peut pas être négligée dans le modèle.

Tableau 3-5 : constantes cinétiques de décomposition de  $C_2H_4$

Réactifs	Produits	T (K)	A ( $cm^3, mol, s$ )	n	Ea ( $cal. mol^{-1}$ )	$k_{1500 K}$ ( $cm^3, mol, s, cal$ )	Référence	Dans le mécanisme
$C_2H_4+M$	$C_2H_2+H_2+M$	1500 - 3200	$9,97.10^{16}$	0	71600	$3,68.10^6$	Baulch 1994	i/f
		1500 - 3200	$5,85.10^{17}$	0	78268	$2,30.10^6$	Baulch 2005	

La constante cinétique de la réaction de décomposition de  $C_2H_3$  a également été mise à jour (Tableau 3-6). Le coefficient de fall-off donné par *Baulch et al. (2005)* a été exprimé dans le formalisme de *Trøe (1974)* à l'aide d'une régression multilinéaire. Les coefficients sont les suivants :  $a = 0,73$ ,  $T^{***} = 16,0$  et  $T^* = 1082$ . La nouvelle constante prévoit une formation

d'acétylène moins rapide que celle initialement contenue dans le mécanisme, ce qui est en meilleur accord avec nos données expérimentales.

Tableau 3-6 : constantes de décomposition de  $C_2H_3$

Réactifs	Produits	T (K)		A ( $cm^3, mol, s$ )	n	Ea ( $cal. mol^{-1}$ )	$k_{1500K}$ ( $cm^3,$ $mol, s, cal$ )	Référence	Dans le mécanisme
$C_2H_3+M$	$C_2H_2+H+M$	500	$k_\infty$	$2,00.10^{14}$	0	39800	$3,17.10^8$	Baulch 1994	i
		-	$k_0$	$1,19.10^{42}$	-7,5	45550			
		2500	Trøe	0,35	1	$1,0.10^8$			
		200	$k_\infty$	$3,90.10^8$	1,62	37100	$2,14.10^8$	Baulch 2005	f
		-	$k_0$	$6,47.10^{27}$	-3,4	35800			
		2000	Trøe	0,73	16	1082			

### III.2.3 Réactions du radical OH

Le radical  $\bullet OH$  est l'espèce oxygénée la plus importante dans notre milieu réactionnel. En effet, en l'absence des radicaux  $\bullet O\bullet$  et  $\bullet HO_2$ , due à l'absence de dioxygène parmi les réactifs, c'est cette espèce qui va réagir avec les hydrocarbures et conduire à la formation de monoxyde de carbone. Nous avons donc regardé dans la littérature les constantes cinétiques de ses réactions avec les hydrocarbures possédant jusqu'à quatre atomes de carbone.

#### \* Réactions du radical OH avec $CH_4$ et $CH_3$

Le mécanisme initial ne prévoyait que la formation du singulet  $sCH_2$  lors de la réaction de métathèse entre  $\bullet CH_3$  et  $\bullet OH$ . Nous avons ajouté une constante cinétique, déterminée par *Jasper et al. (2007)* pour prendre également en compte la formation du triplet  $tCH_2$  (Tableau 3-7). Les deux réactions de terminaison qui produisent  $HCHO+H_2$  et  $CH_3O+H$  à partir du produit activé  $CH_3OH^*$  ont été conservées avec les mêmes valeurs de constantes cinétiques. Deux autres voies de décomposition du produit activé  $CH_3OH^*$ , conduisant à la formation de  $CH_2OH+H$  (*Woods et Haynes, 1994*) et  $CH_4+O$  (*Baulch et al., 1994*) n'ont pas été prises en compte car nous les avons considérées minoritaires devant les autres voies. La constante de la réaction de formation du méthanol a été conservée et nous avons mis à jour la constante de la métathèse de  $CH_4+OH$  produisant  $CH_3+H_2O$  avec la valeur de *Baulch et al. (2005)*.



Tableau 3-7 : constantes cinétiques des réactions de  $CH_4$  et  $CH_3$  avec OH

Réactifs	Produits	T (K)	A ( $cm^3, mol, s$ )	n	Ea ( $cal, mol^{-1}$ )	$k_{1500K}$ ( $cm^3, mol, s, cal$ )	Référence	Dans le mécanisme	
$CH_3+OH(+M)$	$CH_3OH(+M)$	300 - 2000	$k_\infty$	$6,00.10^{13}$	0	0	$6,00.10^{13}$	Baulch 1994	i/f
			$k_0$	$1,4.10^{44}$	-8,2	0			
			Tröe	0,82	200	1438			
$CH_3+OH$	$sCH_2^1+H_2O$	300 - 1000	$7,23.10^{13}$	0	2782	$2,84.10^{13}$	Baulch 1994	i/f	
	$tCH_2^1+H_2O$	1600 - 3000	$4,24.10^4$	2,57	4000	$1,63.10^{12}$	Jasper 2007	f	
	$HCHO+H_2$	600 - 2500	$3,19.10^{12}$	-0,53	10810	$1,76.10^9$	Dean 1987	i/f	
	$CH_3O+H$	600 - 2500	$5,70.10^{12}$	-0,23	13900	$1,00.10^{10}$	Dagaut 1992a	i/f	
	$CH_2OH+H$	-	$2,00.10^{14}$	0	0	$2,00.10^{14}$	Woods 1994		
	$CH_4+O$	300 - 2500	$7,20.10^8$	1,56	8400	$3,87.10^{12}$	Baulch 1994		
$CH_4+OH$	$CH_3+H_2O$	250 - 2500	$1,60.10^7$	1,83	2700	$4,20.10^{12}$	Baulch 1994	i	
		250 - 2400	$1,37.10^6$	2,18	2682	$4,66.10^{12}$	Baulch 2005	f	

\* Réactions du radical OH avec les hydrocarbures en  $C_2$ 

La réaction entre  $C_2H_4$  et  $\bullet OH$  (Tableau 3-8) peut se faire de deux manières : par métathèse ou par addition. La métathèse conduit à la formation de  $\bullet C_2H_3$  et  $H_2O$  ( $R_1$ ) tandis que l'addition sur la double liaison forme un adduit. Celui-ci se décompose ensuite suivant trois voies réactionnelles qui mènent à la formation des produits  $\bullet CH_3$  et  $HCHO$  ( $R_2$ ),  $CH_2CHOH$  et  $H\bullet$  ( $R_3$ ) et  $CH_3CHO$  et  $H\bullet$  ( $R_4$ ). En 1994, Baulch et al. prenaient uniquement en compte la métathèse. En 2005, ils ont proposé une constante de vitesse globale pour les quatre réactions de métathèse et d'addition mais ont considéré que la métathèse avait une vitesse négligeable par rapport aux trois autres réactions. Dans le mécanisme initial du DCPR, seules la métathèse et la réaction  $R_2$  étaient écrites. Nous avons choisi de ne conserver que ces deux voies réactionnelles dans le mécanisme final en considérant les deux autres voies de décomposition de l'adduit ( $R_3$  et  $R_4$ ) comme minoritaires. Leur constante a toutefois été réévaluée en considérant qu'elles se font à la même vitesse. Nous leur avons donc donné comme valeur la moitié de la constante de la réaction  $R_1$ . Par la suite, nous noterons  $k(C_2H_4+OH)$  la constante cinétique de la réaction d'addition de OH sur  $C_2H_4$  ; elle a pour valeur la moitié de la constante cinétique proposée par Baulch et al. (1994). Le mécanisme initial contenait également trois réactions produisant  $C_2H_4+\bullet OH$ . Pour ces dernières, largement minoritaires, les constantes cinétiques ont été conservées.

Tableau 3-8 : constantes cinétiques des réactions consommant et produisant  $C_2H_4$  et OH

Réactifs	Produits	T (K)	A ( $cm^3, mol, s$ )	n	Ea (cal. $mol^{-1}$ )	$k_{1500K}$ ( $cm^3, mol, s, cal$ )	Référence	N°	Dans le mécanisme	
Consommation de $C_2H_4+OH$										
$C_2H_4+OH$	$C_2H_3+H_2O$	200 - 5000	$4,57.10^5$	2,53	4349	$1,15.10^{13}$	Liu 2002			
		650 - 1500	$2,05.10^{13}$	0	5941	$2,79.10^{12}$	Baulch 1994	R <sub>1</sub>	i	
		300 - 2500	$1,57.10^4$	2,75	4173	$2,10.10^{12}$	Tsang 1986			
		500 - 2000	$3,00.10^{13}$	0	2981	$1,10.10^{13}$	Warnatz 1984			
		1030 - 1300	$2,05.10^{13}$	0	5947	$2,79.10^{12}$	Berger 1999			
		500 - 2000	$3,60.10^6$	2	2500	$3,50.10^{12}$	Wang 1997			
		300 - 2500	$5,53.10^5$	2,3	2900	$4,22.10^{12}$	Konnov 2005			
		650 - 1500	pas de recommandation						Baulch 2005	
	1100-1800	<b><math>1,00.10^{13}</math></b>	<b>0</b>	<b>5941</b>	$1,36.10^{12}$	<b>Ce travail</b>		f		
	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	600 - 3000	$2,26.10^5$	2,28	-2466	$9,01.10^{12}$	Zhu 2005			
		300 - 1500	$5,42.10^{12}$	0	0	$5,42.10^{12}$	Tsang 1986			
	CH <sub>3</sub> +HCHO	200 - 3000	$2,00.10^{12}$	0	900	$1,48.10^{12}$	Glarborg 1986		i	
		1100 - 1800	<b><math>1,00.10^{13}</math></b>	<b>0</b>	<b>5941</b>	$1,36.10^{12}$	<b>Ce travail</b>		f	
		300 - 2500	$2,00.10^{12}$	0	960	$1,45.10^{12}$	Konnov 2005			
CH <sub>3</sub> +HCHO	650 - 1500	$2,05.10^{13(a)}$	0	5941	$2,79.10^{12}$	Baulch 2005	R <sub>2</sub>			
CH <sub>2</sub> CHOH+H	650 - 1500					Baulch 2005	R <sub>3</sub>			
CH <sub>3</sub> CHO+H	650 - 1500					Baulch 2005	R <sub>4</sub>			
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	300 - 2500	$5,42.10^{12}$	0	0	$5,42.10^{12}$	Konnov 2005				
Production de $C_2H_4+OH$										
CH <sub>2</sub> OH+tCH <sub>2</sub>	$C_2H_4+OH$	300 - 2500	$2,40.10^{13}$	0	0	$2,40.10^{13}$	Tsang 1986		i/f	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O+H		830 - 1200	$9,51.10^{10}$	0	5008	$1,77.10^{10}$	Lifshitz 1983		i/f	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +O		900 - 1200	$3,00.10^{13}$	0	0	$3,00.10^{13}$	Dagaut 1992a			
		300 - 2500	$3,46.10^{13}$	0	0	$3,46.10^{13}$	Konnov 2005			

(a) : cette valeur est la somme des constantes des réactions R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> (R<sub>1</sub> supposée négligeable)

Dans le mécanisme initial, deux voies de réaction pour  $C_2H_2+OH$  étaient envisagées (Tableau 3-9) : la métathèse produisant  $C_2H+H_2O$  ainsi que l'addition sur la triple liaison qui mène à la formation de  $CH_2CO+H$  et  $CH_3+CO$ . *Woods et Haynes (1994)* rapportent des travaux de *Miller et Melius (1992)* qui montrent que la voie menant à  $CH_3+CO$  est négligeable devant celle formant  $CH_2CO+H$ . Nous avons donc choisi de prendre la constante cinétique que ces derniers proposent pour la formation de  $CH_2CO+H$  car elle nous permet de mieux reproduire les quantités de  $C_2$  insaturés dosés expérimentalement. Par la suite, nous noterons  $k(C_2H_2+OH)$  la constante cinétique de la réaction d'addition de OH sur  $C_2H_2$  ; elle a pour valeur la constante

cinétique proposée par *Woods et Haynes (1994)*. Par ailleurs, la réaction formant  $\text{CH}_3+\text{CO}$  n'a pas été conservée dans le nouveau mécanisme.

Tableau 3-9 : constantes cinétiques des réactions impliquant  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{OH}$

Réactifs	Produits	T (K)	A ( $\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}$ )	n	Ea ( $\text{cal. mol}^{-1}$ )	$k_{1500\text{K}}$ ( $\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}, \text{cal}$ )	Référence	Dans le mécanisme
$\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	300 - 2500	$1,40.10^4$	2,68	12000	$8,12.10^{10}$	Tsang 1986	i/f
		-	$3,39.10^7$	2	14000	$6,95.10^{11}$	Miller 1992	
	HOCHCH	298-1100	$2,21.10^{12}$	0	457	$1,90.10^{12}$	Baulch 1994	
		250-2500	$1,52.10^8$	1,7	1000	$2,73.10^{13}$	Miller 1989	
	$\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}$	900 - 1200	$2,18.10^{-4}$	4,5	-1000	$5,98.10^{10}$	Dagaut 1992a	i
		1640 - 1950	$1,10.10^{13}$	0	7174	$9,91.10^{11}$	Woods 1994	f
	$\text{CH}_3+\text{CO}$	900 - 1200	$4,83.10^{-4}$	4	-2000	$4,78.10^9$	Dagaut 1992a	i
		négligeable						Woods 1994
	$\text{C}_2\text{H}_3+\text{O}$	300 - 2500	$1,00.10^{13}$	0	0	$1,00.10^{13}$	Konnov 2005	

Les constantes cinétiques des réactions entre les radicaux en  $\text{C}_2$  et  $\text{OH}$  n'ont pas été modifiées. Elles sont cependant présentées dans le tableau 3-10. Les valeurs proposées par *Tsang et Hampson (1986)* sont égales pour la dismutation et la combinaison, pour un même radical  $\text{C}_2$ , et ne dépendent pas de la température.

Tableau 3-10 : constantes cinétiques des réactions des radicaux en C<sub>2</sub> avec OH

Réactifs	Produits	T (K)	A (cm <sup>3</sup> ,mol,s)	n	Ea (cal.mol <sup>-1</sup> )	k <sub>1500 K</sub> (cm <sup>3</sup> , mol, s, cal)	Référence	Dans le mécanisme
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +OH								
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	1400 - 1800	1,00.10 <sup>13</sup>	0	0	1,00.10 <sup>13</sup>	Cooke 1971	
		300 - 2500	2,41.10 <sup>13</sup>	0	0	2,41.10 <sup>13</sup>	Tsang 1986	i/f
	CH <sub>3</sub> +H+HCHO	300 - 2500	2,41.10 <sup>13</sup>	0	0	2,41.10 <sup>13</sup>	Tsang 1986	i/f
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +O	298 - 1500	1,00.10 <sup>-16</sup>	8,8	497	7,54.10 <sup>11</sup>	Cohen 1991	
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +OH								
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +OH	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	300-2500	3,00.10 <sup>13</sup>	0	0	3,00.10 <sup>13</sup>	Tsang 1986	i/f
	CH <sub>3</sub> CHO	300-2500	3,00.10 <sup>13</sup>	0	0	3,00.10 <sup>13</sup>	Tsang 1986	i/f
O+C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	OH+C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	290 - 1510	1,50.10 <sup>7</sup>	1,91	3700	5,05.10 <sup>12</sup>	Mahmud 1987	i/f
C <sub>2</sub> H+OH								
C <sub>2</sub> H+OH	CO+tCH <sub>2</sub> <sup>1</sup>	300-2500	1,81.10 <sup>13</sup>	0	0	1,81.10 <sup>13</sup>	Tsang 1986	i/f
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +O	300-2500	1,81.10 <sup>13</sup>	0	0	1,81.10 <sup>13</sup>	Tsang 1986	i/f
	CHCO+H	900 - 1200	2,00.10 <sup>13</sup>	0	0	2,00.10 <sup>13</sup>	Dagaut 1992a	i/f

\* Réactions d'addition du radical OH sur les hydrocarbures insaturés en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>

Devant la grande disparité des produits et constantes proposés dans la littérature pour les réactions impliquant certains hydrocarbures insaturés en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>, nous avons préféré estimer leur constante d'addition de OH sur une double ou triple liaison par analogie avec les réactions C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + OH et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + OH. Les produits ont également été choisis par analogie avec ceux issus de ces deux réactions. Nous avons attribué la valeur de k(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+OH) aux réactions impliquant des C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> possédant une ou plusieurs liaisons triples et celle de k(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+OH) pour les réactions d'addition sur les liaisons doubles. Par exemple, dans le cas du vinylacétylène HC≡C-CH=CH<sub>2</sub>, l'addition de OH peut se dérouler suivant deux voies : sur la liaison triple ou sur la liaison double. k(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>+OH) et k(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+OH) ont été choisies, respectivement, comme constantes cinétiques de ces deux réactions. En ce qui concerne les réactions de l'allène avec le radical OH, les constantes cinétiques de la métathèse et de l'addition conduisant à la formation de CH<sub>2</sub>CO+CH<sub>3</sub> ont été laissées telles quelles dans le mécanisme final (tableau 3-11). La réaction d'addition formant HCHO+C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> a également été conservée mais sa constante cinétique a été modifiée et déterminée à partir de l'analogie décrite ci-dessus. En effet, nous lui avons assigné comme valeur le double de la constante k(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+OH) car l'allène possède deux doubles liaisons sur lesquelles peut se faire l'addition de OH. Dans le cas du propyne, nous avons gardé la réaction de métathèse présente dans le mécanisme initial et produisant C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O ainsi que sa

constante cinétique. Les deux réactions d'addition formant  $\text{CH}_2\text{CO}+\text{CH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}+\text{H}$  ont été conservées mais nous avons modifié leur constante. Nous avons considéré que ces deux réactions se font à la même vitesse et leur avons donc donné comme constante la moitié de la constante d'addition de OH sur une triple liaison  $k(\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH})$  déterminée précédemment dans le cas de l'acétylène. *Konnov et al. (2005)* ont quant à eux proposé des constantes cinétiques pour la formation, et non la consommation, des composés  $\text{a-C}_3\text{H}_4+\text{OH}$  et  $\text{p-C}_3\text{H}_4+\text{OH}$ . Nous n'en avons pas tenu compte dans l'écriture de notre mécanisme.

Tableau 3-11 : constantes cinétiques des réactions impliquant l'allène et le propyne

Réactifs	Produits	T (K)	A ( $\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}$ )	n	Ea ( $\text{cal. mol}^{-1}$ )	$k_{1500\text{K}}$ ( $\text{cm}^3$ , mol, s, cal)	Référence	Dans le mécanisme
aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +OH	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	-	6,20.10 <sup>6</sup>	2	400	1,22.10 <sup>13</sup>	DCPR	i/f
		900 - 1200	3,62.10 <sup>12</sup>	0	4170	8,93.10 <sup>11</sup>	Le Cong 2007	
		500 - 2000	5,30.10 <sup>6</sup>	2	2000	6,10.10 <sup>12</sup>	Wang 1997	
		-	2,00.10 <sup>7</sup>	2	1000	3,22.10 <sup>13</sup>	Miller 1992	
	CH <sub>2</sub> CO+CH <sub>3</sub>	305 - 613	2,00.10 <sup>12</sup>	0	-200	2,14.10 <sup>12</sup>	Liu 1988	i/f
		900 - 1200	8,44.10 <sup>11</sup>	0	-393	9,63.10 <sup>11</sup>	Le Cong 2007	
	HCHO+C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	305 - 1173	2,00.10 <sup>12</sup>	0	-200	2,14.10 <sup>12</sup>	Liu 1988	i
1100-1800		<b>2,00.10<sup>13</sup></b>	<b>0</b>	<b>5941</b>	<b>2,76.10<sup>12</sup></b>	<b>Ce travail</b>	f	
pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +OH	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	300 - 2500	3,10.10 <sup>6</sup>	2	-300	7,71.10 <sup>12</sup>	Tsang 1991	i/f
		300 - 2500	2,00.10 <sup>7</sup>	2	1000	3,22.10 <sup>13</sup>	Konnov 2005	
		900 - 1200	6,50. 10 <sup>2</sup>	3	201	2,05.10 <sup>12</sup>	Le Cong 2007	
		500 - 2000	1,00.10 <sup>6</sup>	2	100	2,18.10 <sup>12</sup>	Wang 1997	
		305 - 1173	3,54.10 <sup>6</sup>	2,1	870	1,43.10 <sup>13</sup>	Liu 1988	
		-	2,00.10 <sup>7</sup>	2	1000	3,22.10 <sup>13</sup>	Miller 1992	
	CH <sub>2</sub> CO+CH <sub>3</sub>	253 - 343	4,30.10 <sup>11</sup>	0	-800	5,62.10 <sup>11</sup>	Boodaghians 1987	i
		900 - 1200	2,00.10 <sup>-4</sup>	4,5	-1000	5,48.10 <sup>10</sup>	Le Cong 2007	
		1100-1800	<b>5,50.10<sup>12</sup></b>	<b>0</b>	<b>7174</b>	<b>4,96.10<sup>11</sup></b>	<b>Ce travail</b>	f
	H+C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CHO	253 - 343	4,30.10 <sup>11</sup>	0	-800	5,62.10 <sup>11</sup>	Boodaghians 1987	i
		1100-1800	<b>5,50.10<sup>12</sup></b>	<b>0</b>	<b>7174</b>	<b>4,96.10<sup>11</sup></b>	<b>Ce travail</b>	f
C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +OH	300 - 2500	2,00.10 <sup>7</sup>	2	1000	3,22.10 <sup>13</sup>	Konnov 2005	
	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +OH	300 - 2500	2,00.10 <sup>7</sup>	2	1000	3,22.10 <sup>13</sup>	Konnov 2005	

La seule réaction entre  $\text{C}_4\text{H}_2$  et OH considérée, dans le mécanisme initial comme dans le mécanisme final (Tableau 3-12), est l'addition menant à la formation de CHO et  $\text{C}_3\text{H}_2$ . Nous avons cependant mis à jour sa constante cinétique par analogie avec la réaction  $\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH}=\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}$ . Elle a maintenant pour valeur  $2*k(\text{C}_2\text{H}_2+\text{OH})$ , le coefficient deux s'expliquant par la présence de deux liaisons triples dans  $\text{C}_4\text{H}_2$ . Les constantes des deux réactions de métathèse impliquant le vinylacétylène  $\text{C}_4\text{H}_4$  ont été conservées. Nous avons ajouté

deux réactions d'addition conduisant à la formation de  $C_3H_3+HCHO$  et  $CH_2CO+C_2H_3$ . La métathèse du 1,2,3-butatriène  $tC_4H_4$  avec OH, proposée par *Marinov et al. (1998)* et initialement présente dans le mécanisme, a été conservée. Pour la réaction du 1,3-butadiène avec OH, la constante de la métathèse a été conservée. Pour les deux réactions d'addition, nous avons conservé les produits mais modifié les constantes par analogie avec la réaction  $C_2H_4+OH=CH_2CO+H$ . La métathèse du 1,2-butadiène avec OH a été gardée avec la même constante cinétique. Les réactions de OH avec le 1-butyne ( $1C_4H_6$ ) et le 2-butyne ( $2C_4H_6$ ) ont également été conservées.

Tableau 3-12 : constantes cinétiques des réactions impliquant des  $C_4$  insaturés

Réactifs	Produits	T (K)	A ( $cm^3, mol, s$ )	n	Ea ( $cal. mol^{-1}$ )	$k_{1500 K}$ ( $cm^3, mol, s, cal$ )	Référence	Dans le mécanisme
$C_4H_2+OH$	Produits	300 - 2000	$3,00.10^{13}$	0	0	$3,00.10^{13}$	Warnatz 1984	
		1700 - 1900	$5,00.10^{13}$ ( $\pm 2,00.10^{13}$ )	0	0	$5,00.10^{13}$	Bittner 1982	
	$C_4H+H_2O$	-	$1,00.10^7$	2	1000	$1,61.10^{13}$	Miller 1992	
		500 - 2000	$3,37.10^7$	2	14000	$6,92.10^{11}$	Wang 1999	
		1200 - 1800	$1,44.10^4$	2,7	12000	$9,67.10^{10}$	Hidaka 2002	
	$H_2C_4O+H$	296 - 688	$6,66.10^{12}$	0	-410	$7,64.10^{12}$	Perry 1984	
	$C_2H_2+HCCO$	300 - 2000	$1,50.10^{13}$	0	0	$1,50.10^{13}$	Warnatz 1984	
$CHO+C_3H_2$	-	$6,70.10^{12}$	0	-410	$7,69.10^{12}$	Leeds 2001	i	
	1100-1800	<b><math>2,20.10^{13}</math></b>	<b>0</b>	<b>7174</b>	<b><math>1,98.10^{12}</math></b>	<b>Ce travail</b>	f	
$C_4H_4+OH$	$iC_4H_3+H_2O$	500 - 2000	$1,55.10^7$	2	430	$3,02.10^{13}$	Wang 1997	
		-	$1,00.10^7$	2	2000	$1,15.10^{13}$	Miller 1992	i/f
		-	$7,00.10^{13}$	0	3014	$2,55.10^{13}$	Frenklach 1994	
	$nC_4H_3+H_2O$	-	$7,00.10^{13}$	0	3014	$2,55.10^{13}$	Frenklach 1994	
		500 - 2000	$3,10.10^7$	2	3430	$2,21.10^{13}$	Wang 1997	
	-	$7,50.10^6$	2	5000	$3,15.10^{12}$	Miller 1992	i/f	
	$C_3H_3+HCHO$	930 - 1000	$1,00.10^{13}$	0	0	$1,00.10^{13}$	Frenklach 1994	
1100-1800		<b><math>1,00.10^{13}</math></b>	<b>0</b>	<b>5941</b>	<b><math>1,38.10^{12}</math></b>	<b>Ce travail</b>	f	
$CH_2CO+C_2H_3$	1100-1800	<b><math>1,10.10^{13}</math></b>	<b>0</b>	<b>7174</b>	<b><math>9,92.10^{11}</math></b>	<b>Ce travail</b>	f	
$tC_4H_4+OH$	$iC_4H_3+H_2O$	-	$2,00.10^7$	2	2000	$2,30.10^{13}$	Marinov 1998	i/f
$1,3C_4H_6+OH$	$1,3C_4H_5+H_2O$	313 - 623	$1,74.10^6$	2	3744	$1,11.10^{12}$	Liu 1988	
	$1,2C_4H_5+H_2O$	313 - 623	$2,29.10^7$	2	7253	$4,52.10^{12}$	Liu 1988	
	$nC_4H_5+H_2O$	500 - 2000	$6,20E.10^6$	2	3430	$4,41.10^{12}$	Wang 1997	i/f
	$iC_4H_5+H_2O$	500 - 2000	$3,10.10^6$	2	430	$6,04.10^{12}$	Wang 1997	i/f
	$C_4H_6OH$	313 - 623	$3,50.10^{12}$	0	-994	$4,89.10^{12}$	Liu 1988	
	$C_3H_5+HCHO$	1200 - 1900	$2,80.10^{12}$	0	-900	$3,79.10^{12}$	Linstedt 1996	i
		300 - 2500	$7,23.10^{12}$	0	-994	$1,01.10^{13}$	Konnov 2005	
		1100-1800	<b><math>1,00.10^{13}</math></b>	<b>0</b>	<b>5941</b>	<b><math>1,38.10^{12}</math></b>	<b>Ce travail</b>	f
	$CH_3CHO+C_2H_3$	1200 - 1900	$5,60.10^{12}$	0	-900	$7,57.10^{12}$	Linstedt 1996	i
1100-1800		<b><math>1,00.10^{13}</math></b>	<b>0</b>	<b>5941</b>	<b><math>1,38.10^{12}</math></b>	<b>Ce travail</b>	f	
$1,2C_4H_6+OH$	$iC_4H_5+H_2O$	500 - 2000	$3,10.10^6$	2	-298	$7,71.10^{12}$	Wang 1997	i/f
	$1,2C_4H_5+H_2O$	313 - 623	$3,10.10^6$	2	-298	$7,71.10^{12}$	Liu 1988	
		298	$1,62.10^{10}$	0	0	$1,62.10^{10}$	Ohta 1983	
$1C_4H_6+OH$	$CH_2CO+C_2H_5$	253 - 343	$4,3.10^{11}$	0	-800	$5,62.10^{11}$	Boodaghians 1987	i/f
$2C_4H_6+OH$	$2C_4H_5+H_2O$	300 - 2500	$6,2.10^6$	2	-300	$1,54.10^{13}$	Tsang 1991	i/f
	$CO+C_2H_4+CH_3$	253 - 343	$4,3.10^{11}$	0	-800	$5,62.10^{11}$	Boodaghians 1987	i/f

### III.2.4 Réactions des petits hydrocarbures insaturés avec CO<sub>2</sub>

Ayant constaté une influence importante de CO<sub>2</sub> sur le reformage des hydrocarbures légers, nous nous sommes intéressés aux réactions l'impliquant dans le mécanisme. Aucune donnée n'étant disponible dans la littérature pour la réaction C<sub>2</sub>H+CO<sub>2</sub>→CO+HCCO, sa constante cinétique a été estimée par analogie avec les réactions CH<sub>3</sub>+CO<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>+CO<sub>2</sub>. Le tableau 3-13 présente les réactions des C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> insaturés avec CO<sub>2</sub> ainsi que leur enthalpie de réaction. Lors de l'addition de C<sub>2</sub>H sur CO<sub>2</sub>, un intermédiaire radicalaire HC<sub>2</sub>-O-C=O se forme. Il peut, soit redonner C<sub>2</sub>H et CO<sub>2</sub>, soit donner CO et HCCO. Nous avons estimé la constante d'addition de cette seconde voie. Il nous a fallu pour cela déterminer les deux paramètres cinétiques A et E<sub>a</sub>. Le facteur pré-exponentiel a été supposé proche de celui de l'addition d'un radical sur une double liaison. Nous lui avons donc assigné la valeur de 10<sup>13</sup> cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Pour estimer l'énergie d'activation, nous avons tout d'abord calculé l'enthalpie de la réaction C<sub>2</sub>H+CO<sub>2</sub>→produit d'addition→CO+HCCO. Nous avons trouvé une valeur de -12 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ensuite, grâce à l'étude du carbonate de diméthyle par *Glaude et al. (2005)*, qui ont calculé l'énergie d'activation des réactions d'addition de CO<sub>2</sub> sur CH<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, nous avons pu constater que l'énergie d'activation était environ égale à l'enthalpie de la réaction plus 12 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ceci nous a finalement permis de déterminer que l'énergie d'activation était proche de zéro. Les paramètres cinétiques de la réaction C<sub>2</sub>H+CO<sub>2</sub>→CO+HCCO sont donc :

$$\begin{cases} A=10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ E_a=0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{cases}$$

Aucune valeur d'enthalpie de réaction ou d'énergie d'activation n'est disponible dans la littérature pour la réaction C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> = CO + CH<sub>2</sub>CHO. Nous avons introduit cette réaction dans notre mécanisme avec une énergie d'activation de 17 kcal.mol<sup>-1</sup>. En effet, le calcul par Thergas pour la réaction C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> → CH<sub>2</sub>=CH-O- $\dot{\text{C}}$ =O → CO + CH<sub>2</sub>CHO donne une enthalpie de réaction à 298 K d'environ 5,1 kcal.mol<sup>-1</sup>; lorsque nous ajoutons 12 kcal.mol<sup>-1</sup>, comme cela a été expliqué dans le calcul précédent, nous obtenons une énergie d'activation d'environ 17 kcal.mol<sup>-1</sup>. Plusieurs tests de simulations effectués sur différents mélanges gazeux ont montré que cette réaction n'avait pas d'effet sur les profils simulés des espèces ; nous ne l'avons donc pas conservée dans le mécanisme final.

Tableau 3-13 : enthalpie des réactions des radicaux C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> insaturés avec CO<sub>2</sub>

Réactifs	Produit d'addition	E <sub>a</sub> (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Δ <sub>r</sub> H (kcal.mol <sup>-1</sup> ) à 298 K	Référence
CH <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>		34,1	21,5	Glaude et al. 2005
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + CO <sub>2</sub>		31,5	19,5	Glaude et al. 2005
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + CO <sub>2</sub>		17,0	5,1	Ce travail
C <sub>2</sub> H + CO <sub>2</sub>		0,0	-12,0	Ce travail

- : donnée non disponible dans la littérature

### III.3 Réactions concernant les hydrocarbures lourds

La littérature contient peu de données concernant les réactions impliquant des hydrocarbures lourds. C'est pourquoi nous avons dû faire un certain nombre d'analogies afin d'améliorer notre mécanisme. Le tableau 3-14 regroupe les constantes cinétiques ajoutées au mécanisme initial. Nous avons assimilé les réactions d'addition de OH sur les liaisons insaturées de C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> (cyclopentadiène) produisant CHO+C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> et CO+C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> à la réaction C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+OH. Nous leur avons donc assigné la même constante cinétique. La constante d'hydroxylation du phénylacétylène formant du benzyle et du monoxyde de carbone a été choisie égale à celle de l'addition de OH sur la double liaison de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Les constantes de vitesse pour les réactions d'ipso-addition du phénylacétylène, du styrène et du biphenyle avec OH ont été obtenues par analogie avec la constante de vitesse d'ipso-addition de OH sur le toluène (*Seta et al., 2006*). La valeur de la constante de vitesse d'ipso-addition de H sur le toluène a été obtenue dans le cadre de ce travail à partir d'un calcul ab initio en utilisant la méthode CBS-QB3 (*Montgomery et al., 1999*). Cette constante a été également utilisée pour la réaction d'ipso-addition entre le phénylacétylène et H. La constante de vitesse de la réaction C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH+H a été assimilée à la réaction du méthanol avec H•, réaction dont la constante a été déterminée par *Hidaka et al. (1989)*. Dans notre cas, c'est la réaction inverse, qui conduit à la formation de C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH et H•, qui a lieu. Elle permet le reformage du radical phényle.

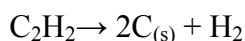


Tableau 3-14 : réactions des hydrocarbures lourds ajoutées au mécanisme initial

Réactions	A (cm <sup>3</sup> ,mol,s)	n	Ea (cal.mol <sup>-1</sup> )	Réaction « modèle »	Référence de la réaction « modèle »
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> +OH=CHO+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	2,0.10 <sup>13</sup>	0	5941	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +OH	Ce travail
C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> +OH=C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> +CO	2,0.10 <sup>13</sup>	0	5941	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +OH	Ce travail
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H+OH=benzyl+CO	1,1.10 <sup>13</sup>	0	7174	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +OH	Ce travail
Toluène+OH=CH <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	7,83.10 <sup>13</sup>	2,88	3219		Seta 2006
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H+OH=C <sub>2</sub> H+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	7,83.10 <sup>13</sup>	2,88	3219	toluène+OH	Seta 2006
Styrène+OH=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	7,83.10 <sup>13</sup>	2,88	3219	toluène+OH	Seta 2006
Biphényl+OH= C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH +C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,57.10 <sup>14</sup>	2,88	3219	toluène+OH	Seta 2006
Toluène+H=C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +CH <sub>3</sub>	5,67.10 <sup>8</sup>	1,43	5650		Ce travail
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H+H=C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>2</sub> H	5,67.10 <sup>8</sup>	1,43	5650	toluène+H	Ce travail
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH+H=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> +H <sub>2</sub> O	2,00.10 <sup>14</sup>	0	5300	CH <sub>3</sub> OH+H=CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	Hidaka 1989

#### III.4 Réaction hétérogène aux parois

Au cours de certaines expériences, nous avons constaté la présence relativement importante de dépôts de carbone sous forme de pyrocarbone dans la zone haute température et de suies déposées dans les parties de basse température (surtout à la sortie du réacteur). Lors de l'étude de dépôt de pyrocarbone par pyrolyse d'hydrocarbures, *Ziegler (2004)* a montré que l'acétylène est un des principaux précurseurs de pyrocarbone et a déterminé les paramètres cinétiques de la réaction globale, d'ordre 1, suivante :



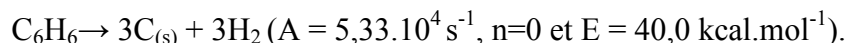
où C<sub>(s)</sub> est le dépôt de pyrocarbone

$$\begin{cases} A = 2,7.10^6 \text{ s}^{-1} \\ E = 40,0 \text{ kcal.mol}^{-1} \end{cases}$$

Ces valeurs ont été déterminées lors de la pyrolyse de propane dans un réacteur parfaitement agité de 100 cm<sup>2</sup> de surface pour un temps de passage d'une seconde dans lequel avait été placé une préforme de carbone de 1,3 g, ce qui correspond à environ 4000 cm<sup>2</sup> de fibres. Ces expériences ont été réalisées à basse pression (20 Torr), à des températures comprises entre 1150 et 1323 K. Dans notre cas, le facteur pré exponentiel a été corrigé du rapport des surfaces de dépôt mises en jeu dans les deux dispositifs expérimentaux afin de l'adapter aux nouvelles conditions opératoires. La constante k a été multipliée par deux, ce qui reste raisonnable car bien inférieur à l'incertitude expérimentale étant donnée l'extrapolation. Les paramètres cinétiques

finalement assignés à la réaction dans notre mécanisme sont les suivants :  $A = 1,6.10^5 \text{ s}^{-1}$ ,  $n = 0$  et  $E_a = 40 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

Ayant également observé des dépôts de suies lors des expériences mettant en jeu du benzène, nous avons introduit une réaction de dépôt de ce réactif, similaire à la réaction de l'acétylène étudiée par *Ziegler (2004)*. Une mole de benzène possédant trois fois plus d'atomes de carbone que l'acétylène, nous avons divisé la constante de dépôt de  $\text{C}_2\text{H}_2$  par trois en considérant une vitesse de dépôt identique. La réaction écrite et ses paramètres cinétiques sont les suivants :



La présence de vapeur d'eau dans le milieu réactionnel empêchant fortement les dépôts de carbone, cette constante n'a été ajoutée au mécanisme que dans les cas de pyrolyse d'hydrocarbures purs.

#### IV - Simulations avec Chemkin II

Afin de tenir compte de la présence d'un profil de température au sein du four, le réacteur piston a été modélisé comme une cascade de réacteurs parfaitement agités (RPA) à l'aide du logiciel Chemkin II développé par Sandia National Laboratories (*Kee, 1993*). Nous avons vérifié, au préalable, que le nombre de RPA pris en compte était suffisant pour pouvoir faire l'hypothèse d'un réacteur piston idéal. Lors de simulations d'expériences réalisées en condition isotherme (au CEA sur le réacteur Pégase, lors de l'étude de la pyrolyse de l'éthane), nous avons modélisé le réacteur comme un réacteur fermé et utilisé le logiciel Senkin. Des simulations de nos résultats par l'équipe de GDF à l'aide de Chemkin IV ont montré des résultats identiques à ceux que nous avons obtenus avec Chemkin II.





# Chapitre 4 - Résultats expérimentaux et simulés



Ce chapitre présente l'étude de l'influence des conditions opératoires (compositions des mélanges gazeux, température,...) sur le reformage des hydrocarbures. Nous avons utilisé le montage présenté précédemment (cf chapitre 2) pour analyser le comportement du méthane, des  $C_2$  et du benzène en présence de différents composés présents dans les gaz issus de la gazéification de la biomasse. Le comportement des réactifs purs et de différents mélanges a été étudié sous une pression de 800 Torr (1,07 bar) dans le réacteur piston en mullite entre 1223 et 1773 K, pour un temps de passage de 0,68 s. Pour l'ensemble des figures de ce chapitre, les résultats expérimentaux sont présentés sous forme de symboles. Sont également tracés en trait plein les résultats prédits par les simulations réalisées avec le modèle présenté au chapitre précédent. Toutes les expériences ont été réalisées plusieurs fois afin de nous assurer de la répétabilité des résultats.

La confrontation des résultats expérimentaux et simulés va nous permettre de vérifier la validité du mécanisme développé au cours de ce travail pour le vaporeformage des hydrocarbures issus de la gazéification de la biomasse. Dans la suite de ce chapitre,  $T_{max}$  représente la température pour laquelle la quantité d'un produit intermédiaire atteint un maximum.

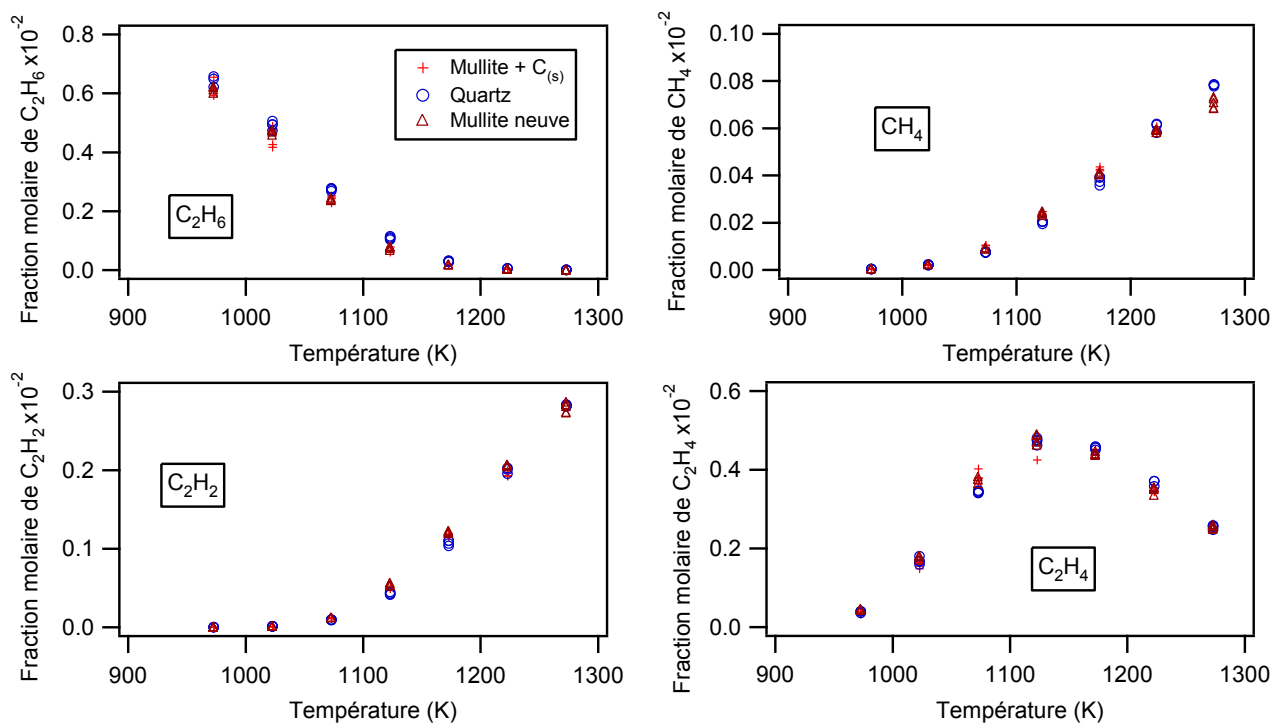
## I - Travaux préliminaires : vérification des effets des parois et du dépôt de carbone

Afin de déterminer si le matériau constituant le réacteur a une influence sur la cinétique de la réaction, une étude préalable du reformage de l'éthane dans différents réacteurs a été conduite entre 973 et 1273 K. Ce gaz a été choisi car très réactif sur ce domaine de températures. Les résultats obtenus dans un réacteur en mullite ont été comparés à ceux obtenus dans les mêmes conditions dans un réacteur en quartz, matériau inerte chimiquement. Une analyse quantitative du réactif et des principaux produits est présentée sur la figure 4-1.

Les réacteurs en mullite et en quartz présentent des profils de conversion et de formation des produits très proches. Aux plus basses températures ( $T < 1000$  K), la mullite semblerait avoir un très léger effet accélérateur sur la réaction. L'écart de conversion entre le quartz et la mullite tend à diminuer lorsque la température augmente. Il n'y a cependant plus d'effet notable au-delà de 1050 K. Pour les hautes températures, domaine dans lequel nous allons travailler, nous pouvons donc raisonnablement supposer que la mullite n'a pas d'effet sur le reformage des hydrocarbures.

Aux températures les plus hautes, lors de certaines expériences, la présence de particules solides carbonées a pu être observée dans les réacteurs en mullite. Nous avons pu remarquer que ce dépôt avait un effet cinétique dans certaines conditions opératoires, notamment en présence d'acétylène. Cette observation sera développée dans le paragraphe regroupant les résultats des mélanges contenant de l'acétylène.

L'influence d'un éventuel dépôt de carbone à la surface d'un réacteur a été étudiée dans le cas du reformage de l'éthane. Nous avons pour cela comparé les résultats obtenus dans un réacteur non coké et ceux obtenus dans un réacteur ayant déjà été utilisé et pour lequel nous avons observé des dépôts de suies en sortie (réacteur coké). Comme le montre la figure 4-1, la présence d'un dépôt de carbone au sein du réacteur semble n'avoir aucun effet sur le reformage de l'éthane sur le domaine de température étudié car les résultats obtenus en réacteur neuf et en réacteur avec dépôt sont identiques. Les faibles écarts observés sur certains produits, notamment l'éthylène, restent inférieurs à l'incertitude expérimentale. Les bilans molaires en carbone de cette expérience sont compris entre 92 et 105 %. Nous avons pu constater qu'ils sont moins bons lorsque la température augmente, ce qui s'explique par la formation de suies et de pyrocarbone non quantifiés. En effet, nous avons pu observer, comme le montre la figure 4-2, la présence d'un dépôt argenté brillant de pyrocarbone sur la partie centrale des parois du réacteur en quartz lors cette étude.





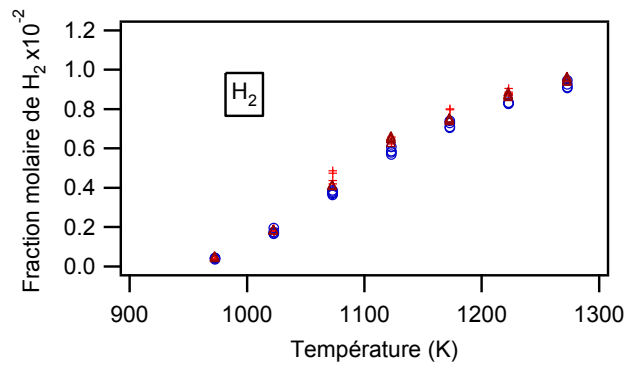


Figure 4-1 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température dans un réacteur en mullite avec dépôt de carbone (croix rouges), dans un réacteur en quartz (ronds bleus) et dans un réacteur en mullite non coké (triangles marron)  
 [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (0,63%) ; τ=0,68 s ; P=800 Torr ; diluant : argon]



Figure 4-2 : dépôt de pyrocarbone sur le réacteur en quartz lors de la pyrolyse de l'éthane pur

## II - Reformage du méthane

Le méthane est l'hydrocarbure présent en plus grande quantité dans les mélanges gazeux issus de la gazéification de la biomasse. Son reformage est important car il permet d'augmenter la quantité de monoxyde de carbone et d'hydrogène et de limiter la formation de suies lors de l'utilisation du mélange.

Les expériences ont été effectuées avec du méthane pur dilué dans de l'argon, des mélanges binaires avec l'eau, l'hydrogène, CO et CO<sub>2</sub>, et avec des mélanges complexes CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>/CO/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O plus représentatifs des gaz à traiter lors du

reformage des gaz issus de la gazéification de la biomasse. Les conditions opératoires sont rassemblées dans le tableau 4-1 ; les paramètres dont l'influence sur la conversion du méthane a été étudiée sont représentés en gras. Pour toutes les expériences réalisées, le temps de passage est maintenu constant et égal à 0,68 s, la pression est de 800 Torr, la température varie entre 1223 et 1773 K.

Tableau 4-1 : conditions expérimentales étudiées (en % mol.; diluant : Argon)

Figures	P (Torr)	$\tau$ (s)	T (K)	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
4-3	800	0,68	<b>1323 - 1773</b>	0,63					
4-4			<b>1323 - 1773</b>	0,63	4,8				
4-6 et 4-7			1523 et 1673	0,63			<b>0 - 8</b>		
4-8 et 4-9			1523 et 1673	0,63				<b>0 - 7</b>	
4-10			1523	0,63					<b>0 - 10</b>
4-11			<b>1223 - 1773</b>	1,26	5	5	5		
4-12			<b>1223 - 1773</b>	1,26		5		5	
4-12			<b>1223 - 1773</b>	1,26	5	5		5	
4-13			<b>1223 - 1773</b>				2		2

## II.1 Pyrolyse du méthane pur

Afin de servir de référence pour quantifier l'influence des différents constituants des mélanges issus de la gazéification de la biomasse sur le reformage du méthane, la décomposition thermique de cet hydrocarbure a tout d'abord été étudiée. Comme le montre la figure 4-3, la conversion du méthane augmente avec la température mais ne commence vraiment qu'au-delà de 1323 K. Au-dessus de 1673 K, le méthane est presque totalement converti. Lorsque la température augmente, nous pouvons observer une production importante de C<sub>2</sub>. La quantité maximale d'acétylène est dix fois plus grande que celle d'éthylène, qui est elle-même dix fois plus grande que celle d'éthane. En fonction de la température, nous observons un maximum, pas toujours facile à déterminer précisément, pour la concentration des C<sub>2</sub>. A haute température, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est le produit le plus stable. La température pour laquelle la quantité de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est maximale (1575 K) est supérieure à celle de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (1420 K), elle-même supérieure à celle de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (1370 K). La température entraîne une déshydrogénation des différentes espèces, dont le méthane, qui mène à une augmentation de la teneur en hydrogène et à la formation de carbone. Nous avons effectivement constaté au cours de ces expériences un important dépôt de carbone solide à haute température.

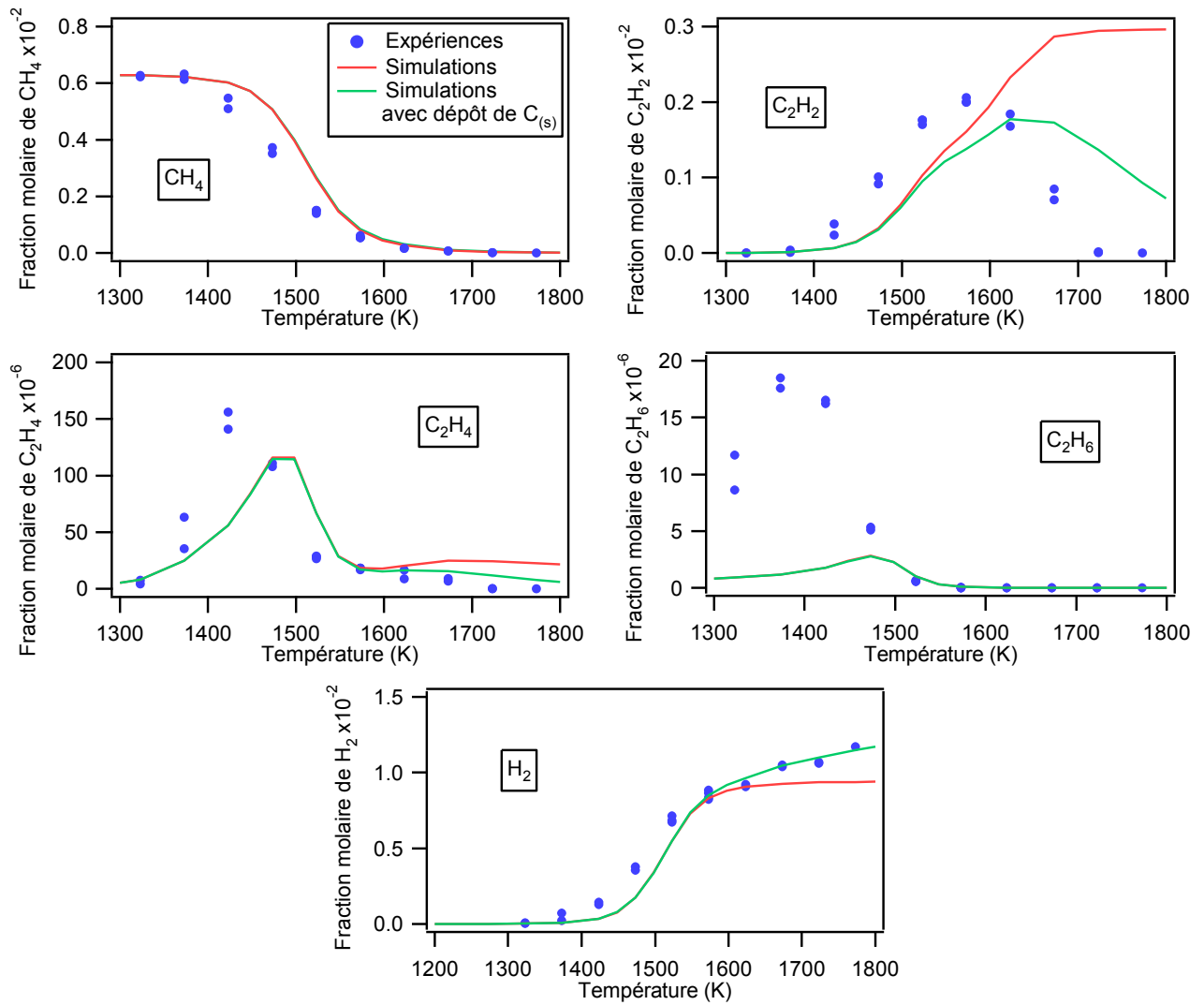


Figure 4-3 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température  
 [CH<sub>4</sub> (0,63%) ;  $\tau=0,68$  s ; P=800 Torr ; diluant : argon]

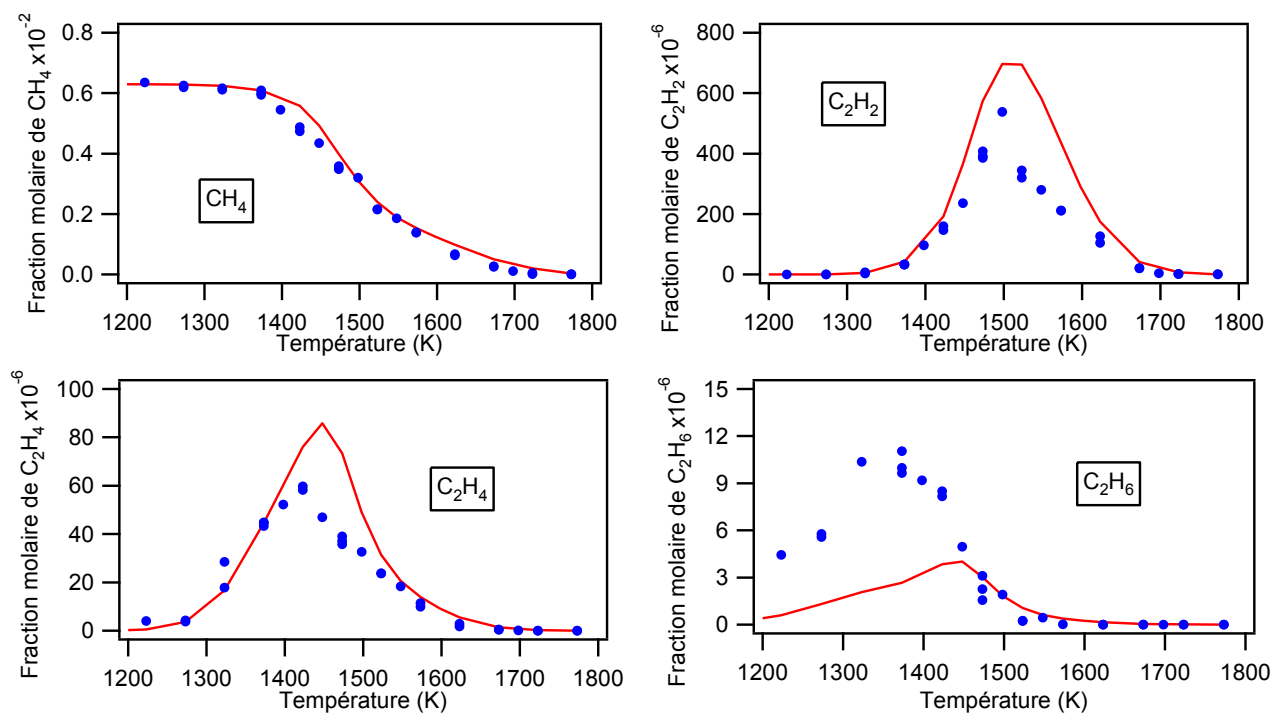
Deux séries de simulations ont été menées : avec le mécanisme simple et avec le mécanisme auquel a été ajoutée la réaction de dépôt  $C_2H_2 = 2C_{(s)} + H_2$  pour tenir compte du dépôt de carbone solide observé lors des expériences.

Avec le mécanisme simple, la forme des profils simulés est en accord avec les profils obtenus expérimentalement. La seule différence importante tient dans le fait que le mécanisme prévoit une formation continue d'acétylène sur tout le domaine de température étudié alors que nous avons observé expérimentalement une diminution de sa fraction aux plus hautes températures. La quantité de méthane est légèrement surestimée entre 1373 et 1573 K. Les  $T_{max}$  des fractions molaires de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sont un peu décalées vers les hautes températures. De plus, l'éthane voit sa quantité sous-estimée, tout comme l'hydrogène au-delà de 1600 K.

La présence de la réaction de dépôt dans le mécanisme permet de pallier le problème rencontré sur le profil de l'acétylène ; à partir de 1600 K, son effet est bien visible, le profil de l'acétylène décroît, en accord avec l'expérience. Cette réaction additionnelle n'a en revanche pas d'influence sur la quantité de méthane simulée ainsi que sur celle d'éthane. A haute température, l'acétylène est bien simulé malgré une température maximale légèrement décalée par rapport à la valeur expérimentale (+ 30 K pour les simulations). A partir de 1600 K, l'éthylène est mieux prédit. Le manque d'hydrogène observé à haute température avec le mécanisme simple est comblé par la formation de ce produit lors du dépôt d'acétylène, ce qui conforte l'hypothèse de l'influence de la réaction gaz-solide au-dessus de 1600 K.

## II.2 Vaporeformage du méthane

Nous avons étudié l'influence de la vapeur d'eau sur la conversion du méthane en fonction de la température. La figure 4-4 présente la conversion du méthane en présence de 4,8 % d'eau ainsi que la formation des différents produits analysés et quantifiés : l'hydrogène, les hydrocarbures en  $C_2$  et les oxydes de carbone.



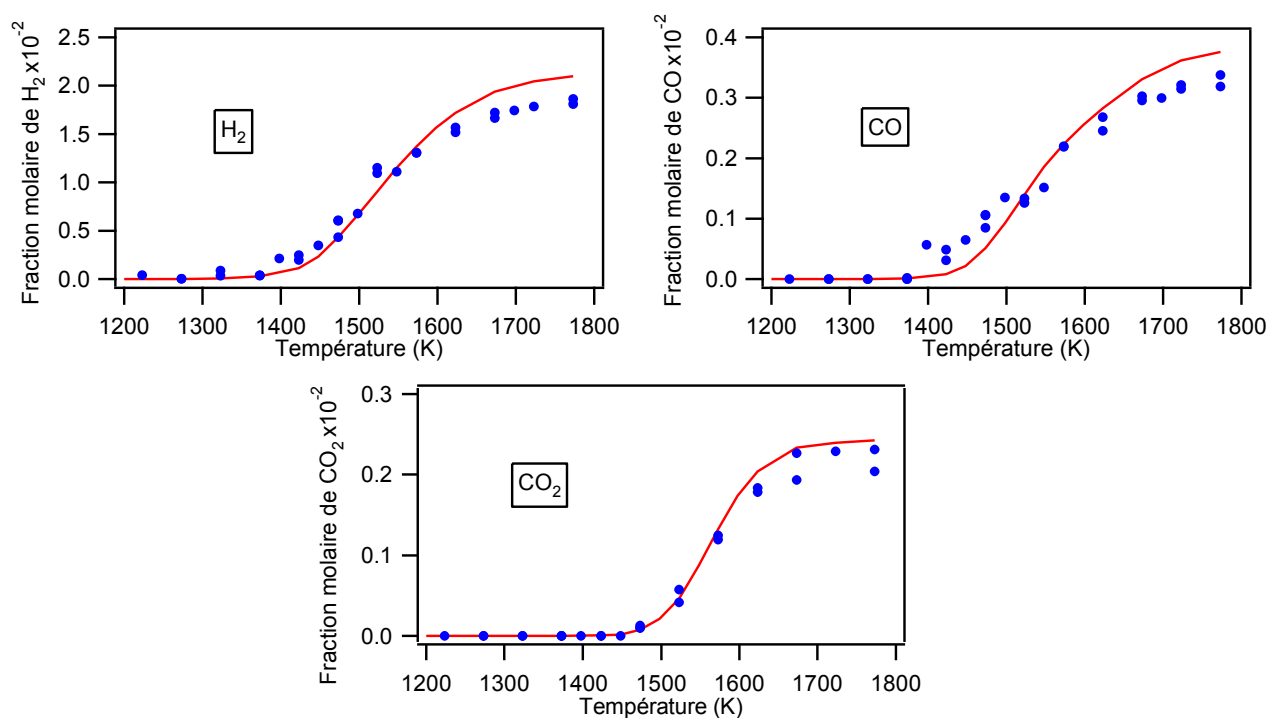


Figure 4-4 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température  
 [CH<sub>4</sub> (0,63%) ; H<sub>2</sub>O (4,8%) ;  $\tau=0,68$  s ; P=800 Torr ; diluant : argon]

Dans le cas du vaporeformage, une température plus importante est nécessaire pour convertir tout le méthane. En effet, à 1673 K tout le méthane est converti en pyrolyse, le vaporeformage nécessite quant à lui de chauffer jusque 1723 K. En dessous de 1400 K, l'eau ne réagit quasiment pas avec le méthane. Les bilans molaires en carbone de cette expérience sont supérieurs à 90 % car la vapeur d'eau tend à diminuer drastiquement la quantité de suies formées, sauf aux plus hautes températures où ils diminuent vers 80%. En ce qui concerne l'étude de la conversion du méthane en fonction de la température, les courbes de pyrolyse et de vapocraquage ont la même forme. Lorsque nous superposons ces deux courbes (figure 4-5), nous pouvons distinguer deux parties. Pour des températures inférieures à 1523 K, l'eau a un effet légèrement accélérateur sur la conversion, alors qu'au-dessus de 1523 K, elle a un effet plutôt inhibiteur. L'influence de la vapeur d'eau sur la conversion du méthane reste cependant relativement faible ; dans les deux cas, le méthane est totalement converti au-delà de 1700 K. La différence importante entre les études de pyrolyse et de vaporeformage tient dans la nature des produits formés. En effet, la présence de vapeur d'eau conduit, en plus du méthane, des C<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>, à la formation des oxydes de carbone, espèces absentes lors de la pyrolyse d'hydrocarbures.

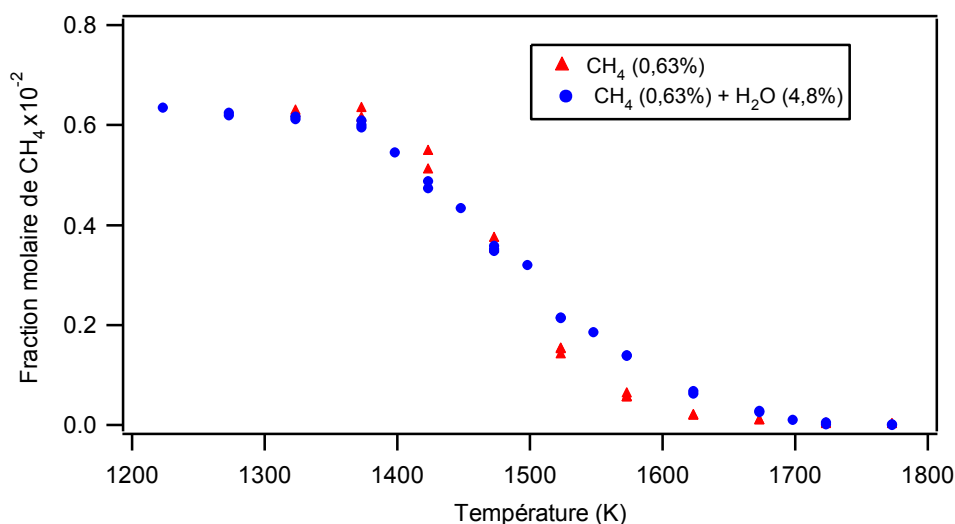


Figure 4-5 : consommation du méthane en l'absence et en présence de vapeur d'eau (4,8% mol.) en fonction de la température

En ce qui concerne les simulations, la présence d'eau limitant fortement les dépôts de carbone, le mécanisme contenant la réaction de dépôt d'acétylène n'a pas été utilisé dans ces conditions. Les valeurs expérimentales et simulées de tous les réactifs et produits présentent un excellent accord qualitatif et quantitatif. Les  $T_{\max}$  simulées des profils de  $C_2$  insaturés sont très légèrement supérieures aux valeurs expérimentales (10-20 K). Autour de ces  $T_{\max}$  (respectivement 1500 et 1430 K), les quantités d'acétylène et d'éthylène sont un peu surestimées. A l'inverse, l'éthane est sous-estimé, mais uniquement en-dessous de 1450 K.

### II.3 Influence de l'hydrogène sur la pyrolyse du méthane

Pour deux températures, 1523 K et 1673 K, nous avons fait varier la teneur en hydrogène en conservant un même taux de méthane (0,63 % mol.). La figure 4-6 présente les fractions molaires de méthane, d'hydrogène, d'éthylène et d'éthane en fonction de la fraction d'hydrogène ajoutée au réactif à 1523 K. Un fort effet inhibiteur de  $H_2$  apparaît dès les faibles ajouts d'hydrogène. A plus forte concentration, la fraction de méthane ne varie quasiment plus, sa quantité tend vers celle introduite (0,63%). La quantité de  $C_2H_4$  reste sensiblement constante ; la présence d'hydrogène change les sélectivités et tend à former des  $C_2$  plus hydrogénés qu'en pyrolyse du méthane pur, ce qui peut permettre de diminuer les risques de formation des suies.

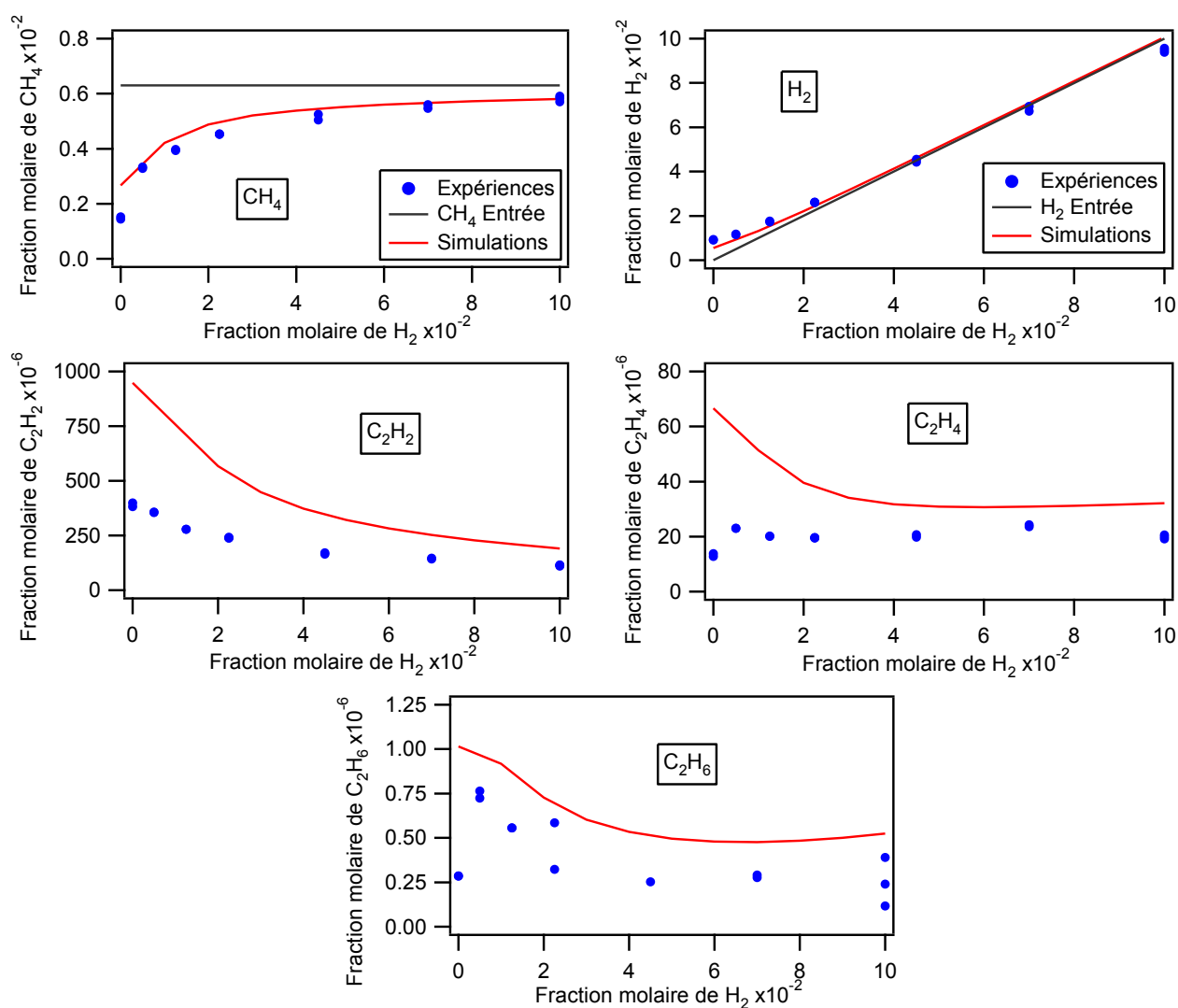


Figure 4-6 : évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en hydrogène à  $1523\text{ K}$  [ $CH_4$  (0,63%) ;  $\tau=0,68\text{ s}$  ;  $P=800\text{ Torr}$  ; diluant : argon]

A  $1673\text{ K}$ , alors que le méthane en condition pyrolytique est presque totalement converti,  $H_2$  conserve un fort pouvoir inhibiteur sans qu'une « saturation » n'apparaisse avant 10% (mol) d'hydrogène dans le mélange (Figure 4-7). L'effet semble cependant moins marqué qu'à  $1523\text{ K}$ . Pour les plus fortes teneurs en hydrogène, la quantité des  $C_2$  insaturés augmente. Ceci est lié au fait qu'il se forme moins de  $C_3 - C_4$  et surtout de suies.

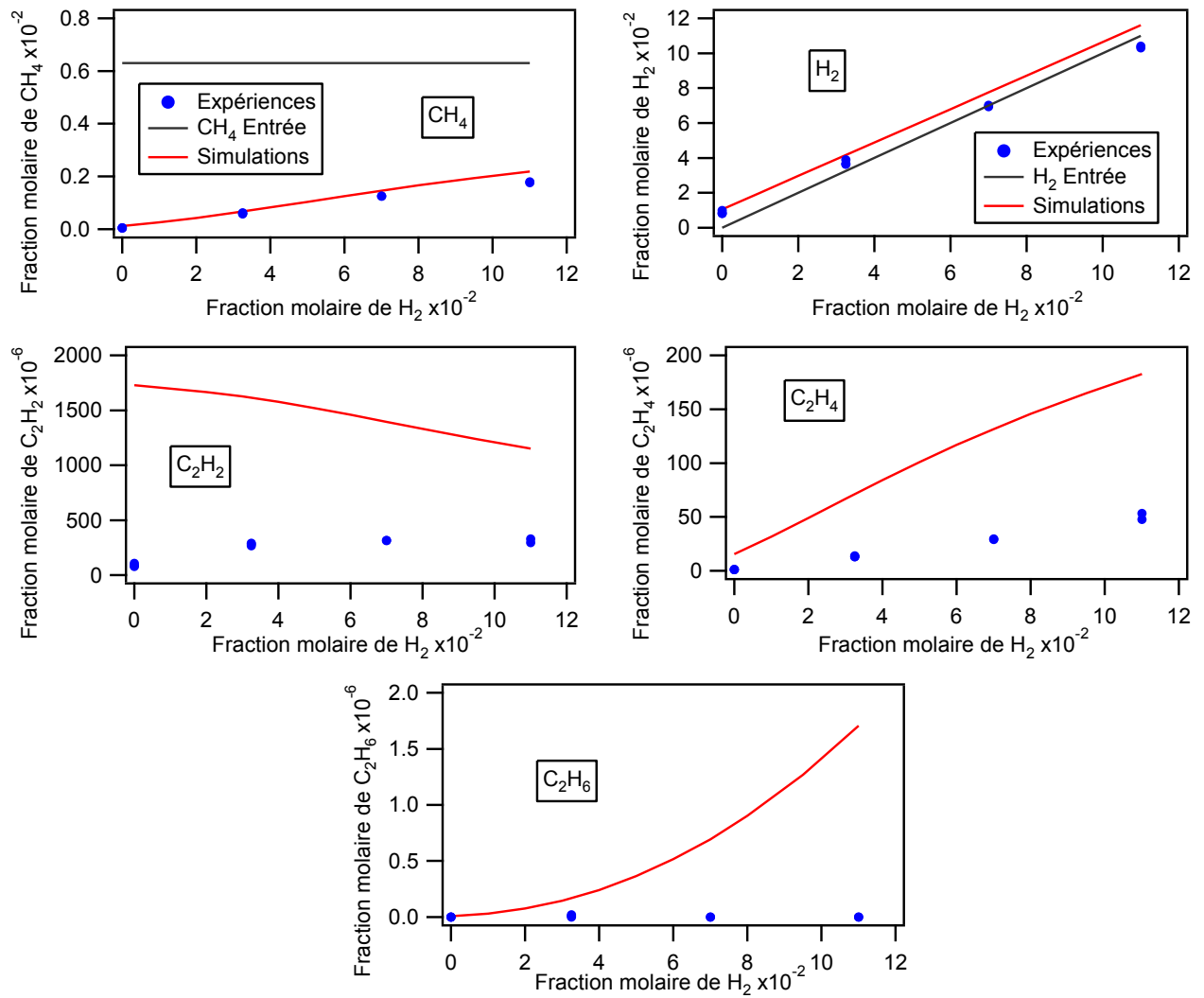


Figure 4-7 : évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en hydrogène à 1673 K  
 [ $CH_4$  (0,63%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

L'augmentation des fractions molaires de  $CH_4$  et  $C_2H_4$  lorsque la teneur en hydrogène augmente à 1673 K s'explique par la diminution de la quantité de suies et de pyrocarbone formés, voire de leur hydrogénation, comme le montre les bilans molaires en carbone des expériences de pyrolyse du méthane en présence d'hydrogène (Tableau 4-2). Lorsque la teneur en hydrogène augmente, les bilans molaires en carbone s'améliorent.



Tableau 4-2 : bilans molaires en carbone (en %) effectués sur les espèces légères gazeuses ( $C_1$ - $C_2$ ) en fonction de la teneur en hydrogène ajoutée pour 1523 et 1673 K lors de la pyrolyse du méthane

T (K) \ H <sub>2</sub> (% mol)	0	0,5	1,25	2,25	3,25	4,5	7,0	10,0	11,0
1523	36,3	64,6	72,2	80,1		87,7	93,2	96,6	
1673	3,6				18,8		30,8		39,7

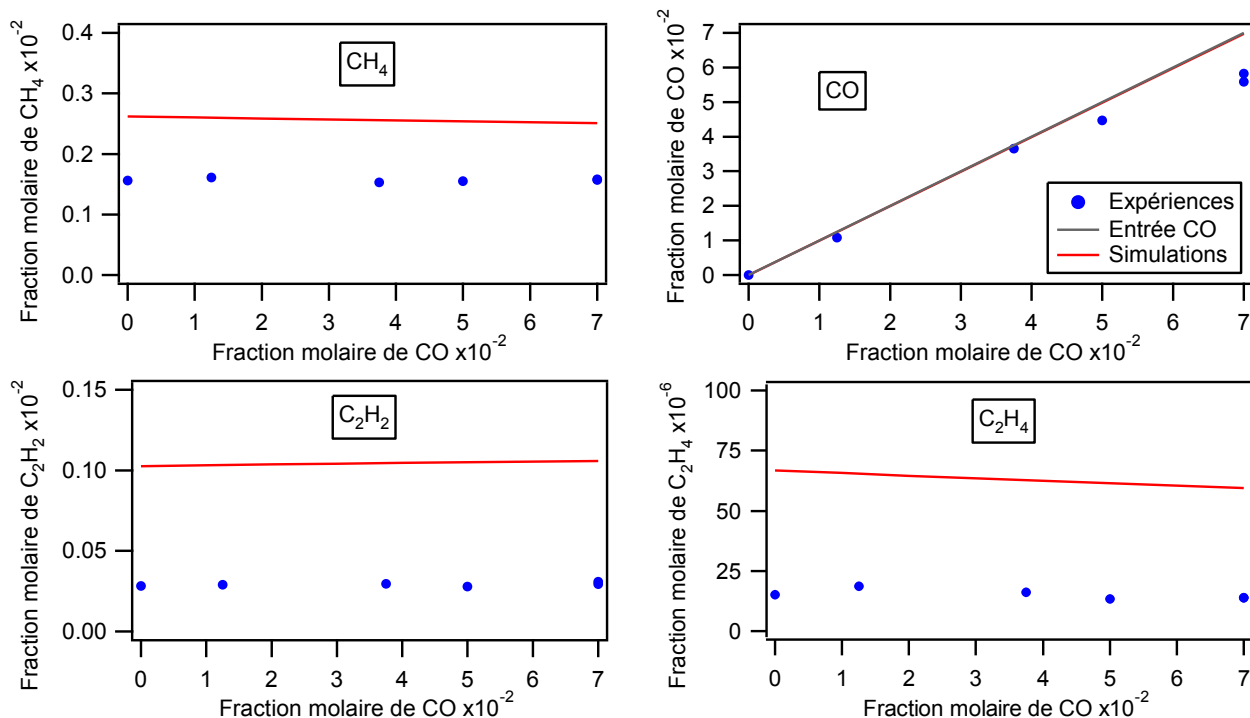
Nous avons pu constater dans ces deux séries d'expériences que les fractions molaires en acétylène sans ajout d'hydrogène (c'est-à-dire les points d'abscisses 0) (cf. figures 4-6 et 4-7) étaient différentes des valeurs obtenues lors de la pyrolyse du méthane pur (cf. figure 4-3). Les études paramétriques, en fonction de la teneur en H<sub>2</sub> ajoutée, ont été réalisées à la suite de celle de la pyrolyse de méthane. Au cours de cette expérience, nous avons pu observer le dépôt de particules de carbone en sortie du réacteur et pouvons donc supposer qu'il s'en est également déposé au sein du réacteur. Comme nous le montrerons par la suite dans l'étude de l'acétylène (§ III.3.1), les dépôts de carbone solide ont une forte influence sur la conversion de cet hydrocarbure. Il faut donc prendre les valeurs présentées dans les deux expériences paramétriques comme une tendance qualitative et non comme des quantités précises. L'étude du reformage de l'acétylène a de plus montré que les dépôts de carbone n'avaient qu'une influence faible, voire nulle, sur les fractions molaires des autres produits. Nous pouvons donc supposer que les teneurs obtenues pour le méthane, l'éthylène et le monoxyde de carbone sont proches de celles que nous aurions pu observer en utilisant un réacteur non coké. Ce problème de différence au niveau des fractions molaires d'acétylène a également été rencontré au cours des études paramétriques avec le monoxyde de carbone (§ II.4).

En ce qui concerne la modélisation, l'effet inhibiteur de l'hydrogène sur la pyrolyse du méthane est correctement prédit par le mécanisme. A 1523 K, ce dernier prévoit bien l'augmentation de la quantité de méthane tout comme la diminution de celle d'éthane lorsque la teneur en hydrogène dans le mélange augmente. Au-dessus de 7 % molaires d'hydrogène, le mécanisme montre une tendance à produire de l'éthylène alors que nous avons observé une quantité presque constante de ce produit. A 1673 K, la diminution de la conversion du méthane et l'augmentation de la teneur en éthylène lorsque la fraction molaire d'hydrogène croît sont bien prédites par les simulations. Le mécanisme prévoit la formation d'éthane lorsque la teneur en

hydrogène augmente alors que nous n'en avons pas observé expérimentalement mais les quantités restent très faibles (<2 ppm). A 1523 et 1673 K, les quantités de méthane et d'hydrogène sont très bien représentées par le modèle. A 1523 K, les quantités d'éthane et d'éthylène simulées sont proches des valeurs expérimentales malgré une légère surestimation aux faibles teneurs en hydrogène. A 1673 K, il existe un facteur 3 entre les quantités simulées et expérimentales d'éthylène.

#### II.4 Influence de CO sur la conversion du méthane

A 1523 et 1673 K, nous avons fait varier la teneur en monoxyde de carbone à pourcentage constant de méthane (0,63 % mol.). Les figures 4-8 et 4-9 présentent les fractions de méthane, d'hydrogène, de monoxyde de carbone, d'éthane et d'éthylène en fonction de la teneur en CO ajoutée au réactif respectivement à 1523 et 1673 K. A 1523 K, la quantité de méthane ne varie pas quelle que soit la fraction molaire de CO.



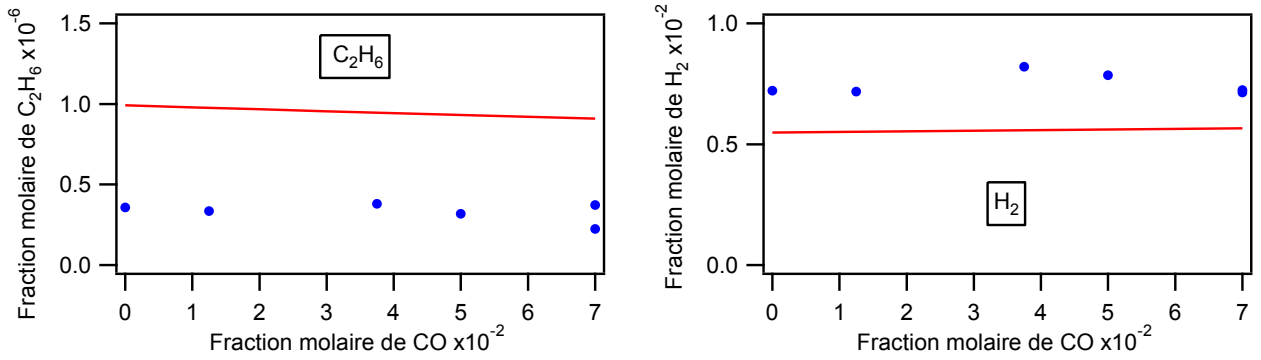


Figure 4-8 : évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en monoxyde de carbone à 1523 K [ $CH_4$  (0,63%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

A 1673 K, la teneur en CO n'a pas plus d'effet sur la conversion du méthane, comme le montre la figure 4-9. Par ailleurs, à cette température, il n'a pas été détecté d'éthane.

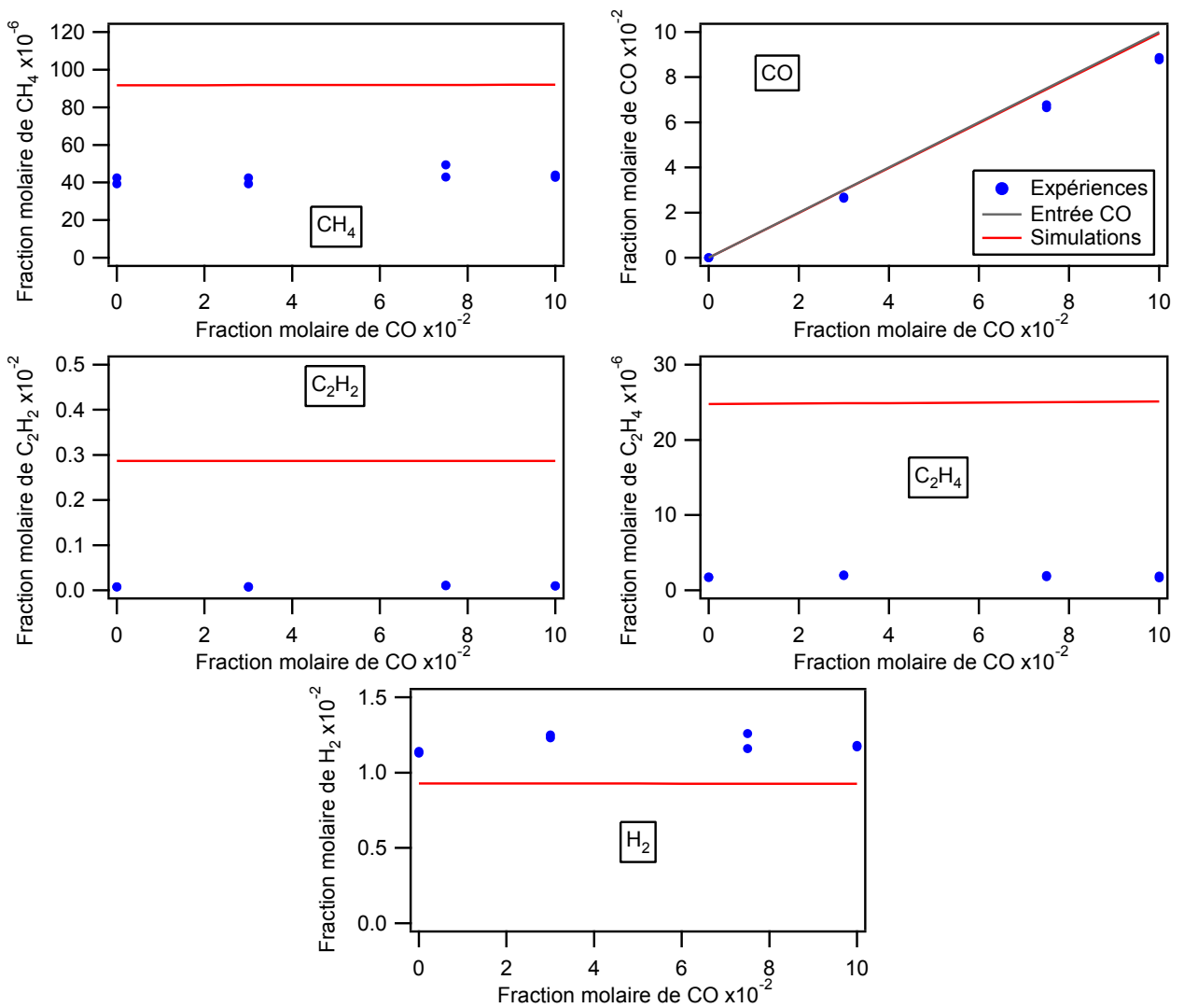
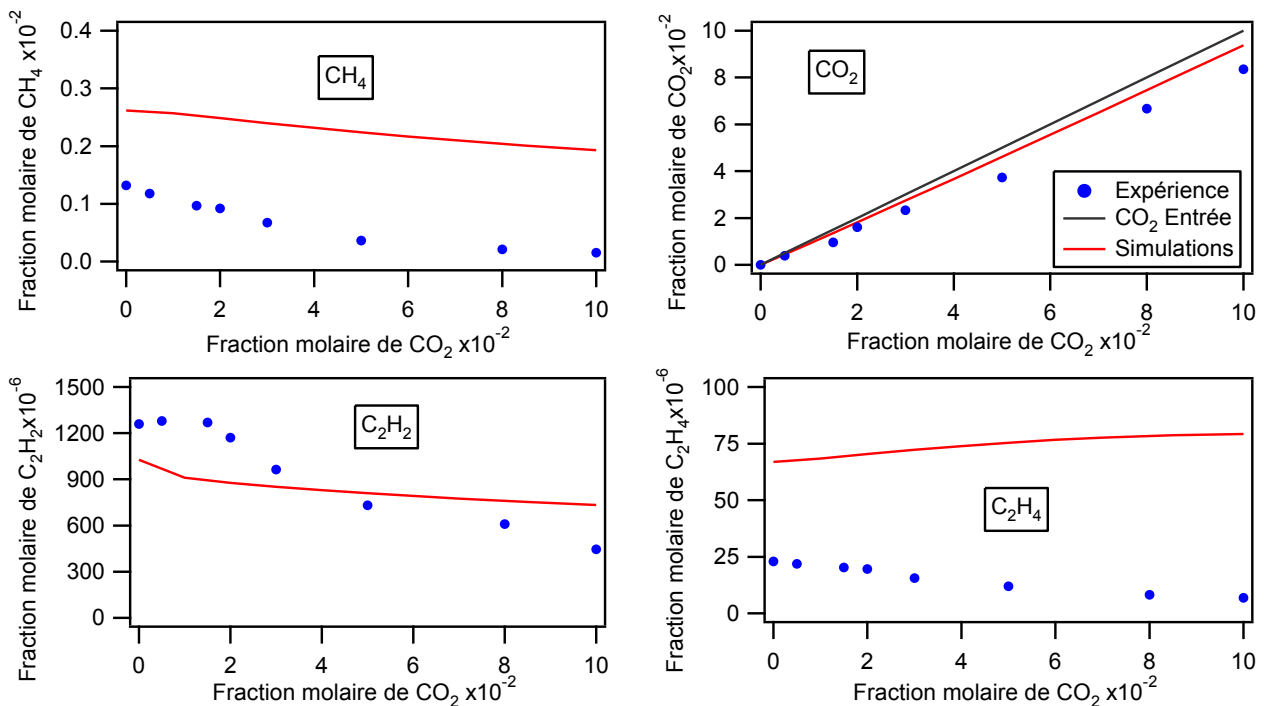


Figure 4-9 : évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en monoxyde de carbone à 1673 K [ $CH_4$  (0,63%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

Le mécanisme prévoit bien le fait que le monoxyde de carbone n'a pas d'influence notable sur la conversion du méthane quelles que soient la température et la teneur en CO. A 1523 et 1673 K, les teneurs en hydrocarbures sont surestimées et celles en hydrogène légèrement sous-estimées.

### II.5 Influence de la teneur en CO<sub>2</sub> sur la conversion du méthane

L'effet du dioxyde de carbone, qui est contenu en quantité non négligeable dans les gaz issus de la gazéification de la biomasse, a été étudié à 1523 K. Nous avons fait varier la teneur en dioxyde de carbone (entre 0 et 10 %) à pourcentage constant de méthane (0,63 % mol.). La figure 4-10 présente les profils des différents produits en fonction de la quantité de CO<sub>2</sub> ajoutée à 1523 K. CO<sub>2</sub> a un effet inducteur important sur la conversion du méthane. En effet, CO<sub>2</sub> est réduit en CO par les atomes H qui produisent les radicaux OH, responsables du reformage de l'hydrocarbure, selon la réaction  $\text{CO}_2 + \text{H} = \text{CO} + \text{OH}$ . Nous avons observé une forte diminution de la teneur en hydrogène, qui est consommé, ainsi qu'une production importante de monoxyde de carbone. Les fractions molaires d'éthylène et d'acétylène diminuent lorsque la teneur en CO<sub>2</sub> augmente. Ceci est dû au fait que la quantité de radicaux OH croît et augmente ainsi le reformage de ces hydrocarbures.



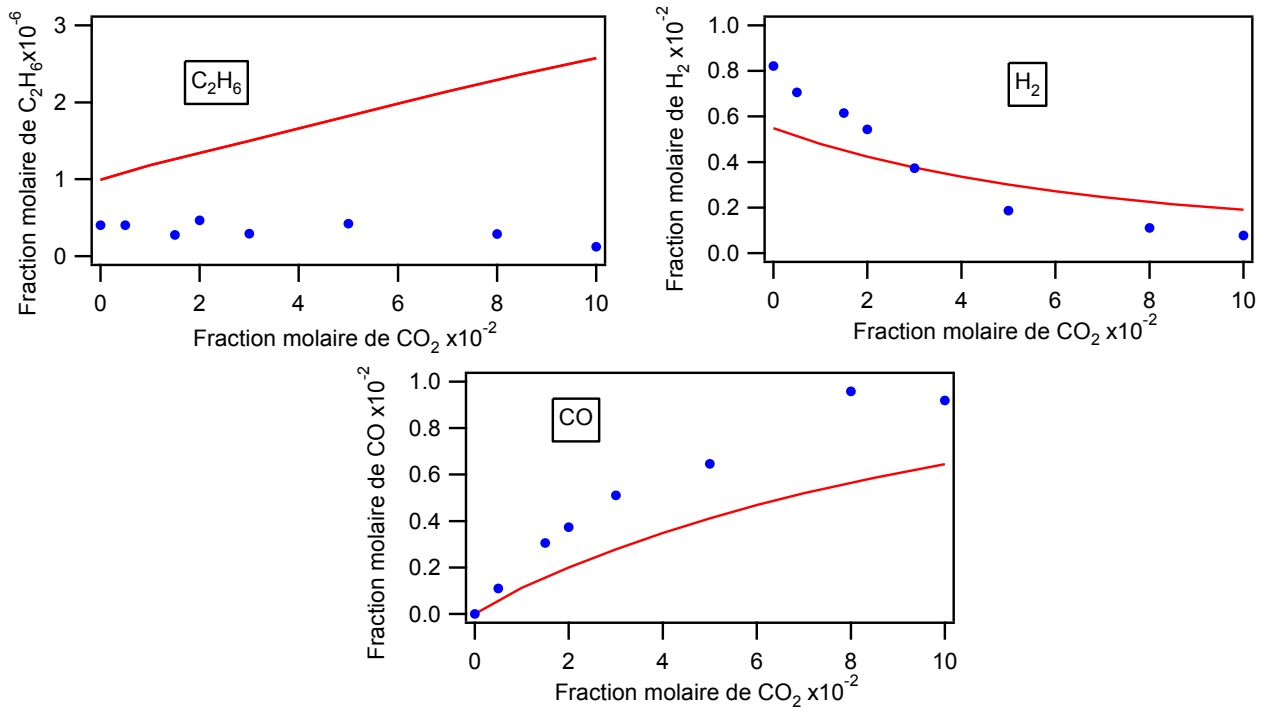


Figure 4-10 : évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en dioxyde de carbone à 1523 K [ $CH_4$  (0,63%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

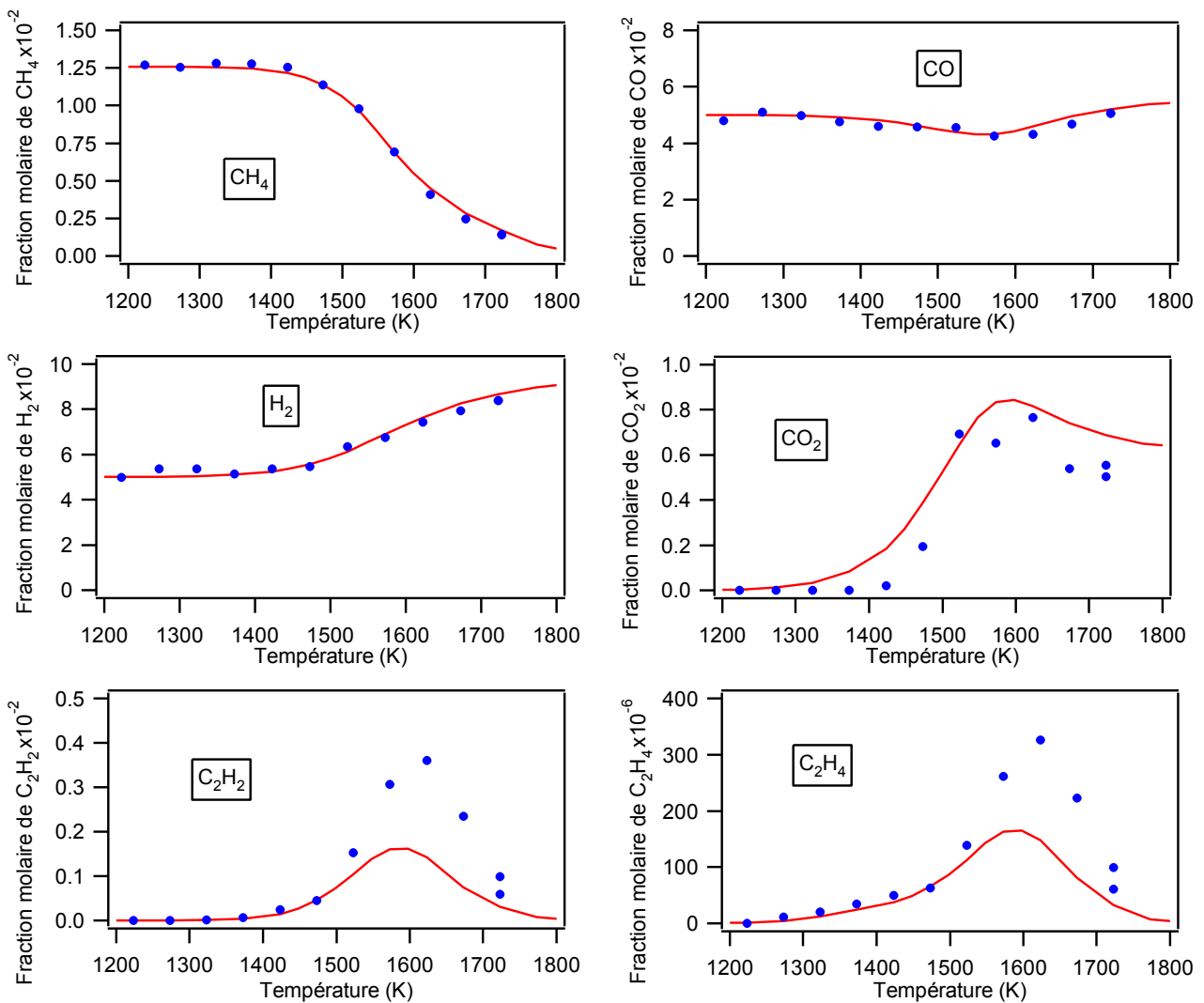
Les tendances de l'évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en dioxyde de carbone sont correctement prédites par le mécanisme sauf pour l'éthylène pour lequel les simulations prévoient une augmentation de la teneur alors que nous avons observé expérimentalement sa diminution lorsque la fraction molaire de CO<sub>2</sub> croît. Le méthane, l'éthane et l'éthylène sont surestimés par le mécanisme mais l'impact de CO<sub>2</sub> est bien simulé. La fraction molaire de CO<sub>2</sub> est également surestimée, ce qui se confirme par le fait que CO est sous-estimé. L'acétylène et l'hydrogène sont, quant à eux, sous-estimés respectivement jusque 4 et 3 % de CO<sub>2</sub> alors qu'ils sont surestimés au-delà. Malgré les différences observées, les quantités ont le bon ordre de grandeur.

## II.6 Etude de mélanges complexes contenant du méthane

Nous nous sommes intéressés à l'influence sur la conversion du méthane, en fonction de la température, de la présence de monoxyde ou de dioxyde de carbone au sein de mélanges complexes.

### II.6.1 Influence de la température

Un mélange, de composition molaire  $\text{CH}_4$  (1,26%) /  $\text{CO}$  (5%) /  $\text{H}_2$  (5%) /  $\text{H}_2\text{O}$  (5%), représentatif de gaz issus de la gazéification de biomasse a été étudié. La figure 4-11 présente les résultats obtenus pour la conversion du méthane et les profils de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$ . La conversion du méthane commence aux alentours de 1423 K. Il faut atteindre une température de 1573 K pour convertir la moitié du méthane présent dans le mélange. Les profils de  $\text{C}_2\text{H}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  présentent un maximum vers 1600 K. L'éthane est présent, mais en faible quantité, aux basses températures et sa courbe présente un maximum aux alentours de 1400 K. Il faut atteindre des températures supérieures à 1773 K pour convertir complètement le méthane.  $\text{CO}_2$ , produit de l'oxydation de  $\text{CO}$  par l'eau, décroît aux températures élevées par réaction inverse de réduction par  $\text{H}$ ,  $\text{CO}$  devenant thermodynamiquement plus stable que  $\text{CO}_2$ .



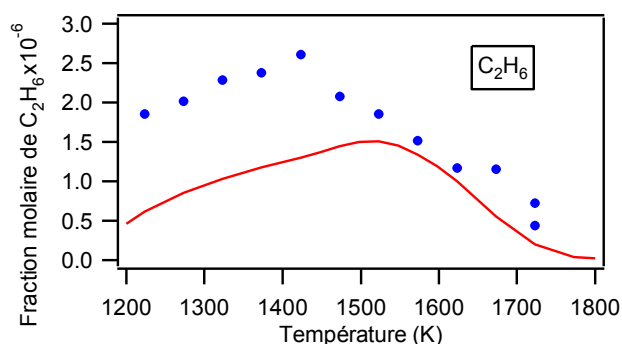


Figure 4-11 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température [CH<sub>4</sub> (1,26%) ; CO (5%) ; H<sub>2</sub> (5%) ; H<sub>2</sub>O (5%) ;  $\tau=0,68$  s ; P=800 Torr ; diluant : argon]

Pour ce mélange, le mécanisme prédit correctement le comportement des réactifs et des produits en fonction de la température. Les quantités expérimentales et simulées du méthane, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sont en excellent accord. La production puis la reconsommation du dioxyde de carbone sont très bien prédites tout comme le minimum du profil de CO à 1550 K. A la différence de la pyrolyse du méthane pur, les hydrocarbures en C<sub>2</sub> sont légèrement sous-estimés avec des T<sub>max</sub> légèrement décalées.

### II.6.2 Influence de l'eau en fonction de la température

Deux mélanges complexes ont été étudiés avec et sans eau afin de quantifier l'effet cinétique de l'eau sur le reformage de l'hydrocarbure en milieu réducteur en fonction de la température. Ils ont pour composition CH<sub>4</sub> (1,26%) / CO<sub>2</sub> (5%) / H<sub>2</sub> (5%) et CH<sub>4</sub> (1,26%) / CO<sub>2</sub> (5%) / H<sub>2</sub> (5%) / H<sub>2</sub>O (5%). La figure 4-12 présente les profils de méthane, d'hydrogène, des oxydes de carbone, d'éthane, d'éthylène et d'acétylène. Expérimentalement, la présence d'eau accélère fortement la conversion du méthane et diminue la température de réaction, contrairement au cas du vaporeformage du méthane seul pour lequel nous avons observé un effet légèrement inhibiteur de l'eau sur la conversion totale du méthane à haute. Les C<sub>2</sub> insaturés, précurseurs de suies, sont présents en quantité moins importante et à des températures légèrement plus basses. La T<sub>max</sub> est inférieure d'environ 100 K. L'eau aurait donc pour conséquence de diminuer la quantité d'hydrocarbures lourds, donc les suies formées. Il a effectivement été observé moins de dépôt de carbone au sein du réacteur pour les expériences en présence d'eau. En dessous de 1350 K, nous pouvons constater que la réactivité du mélange est quasi nulle.

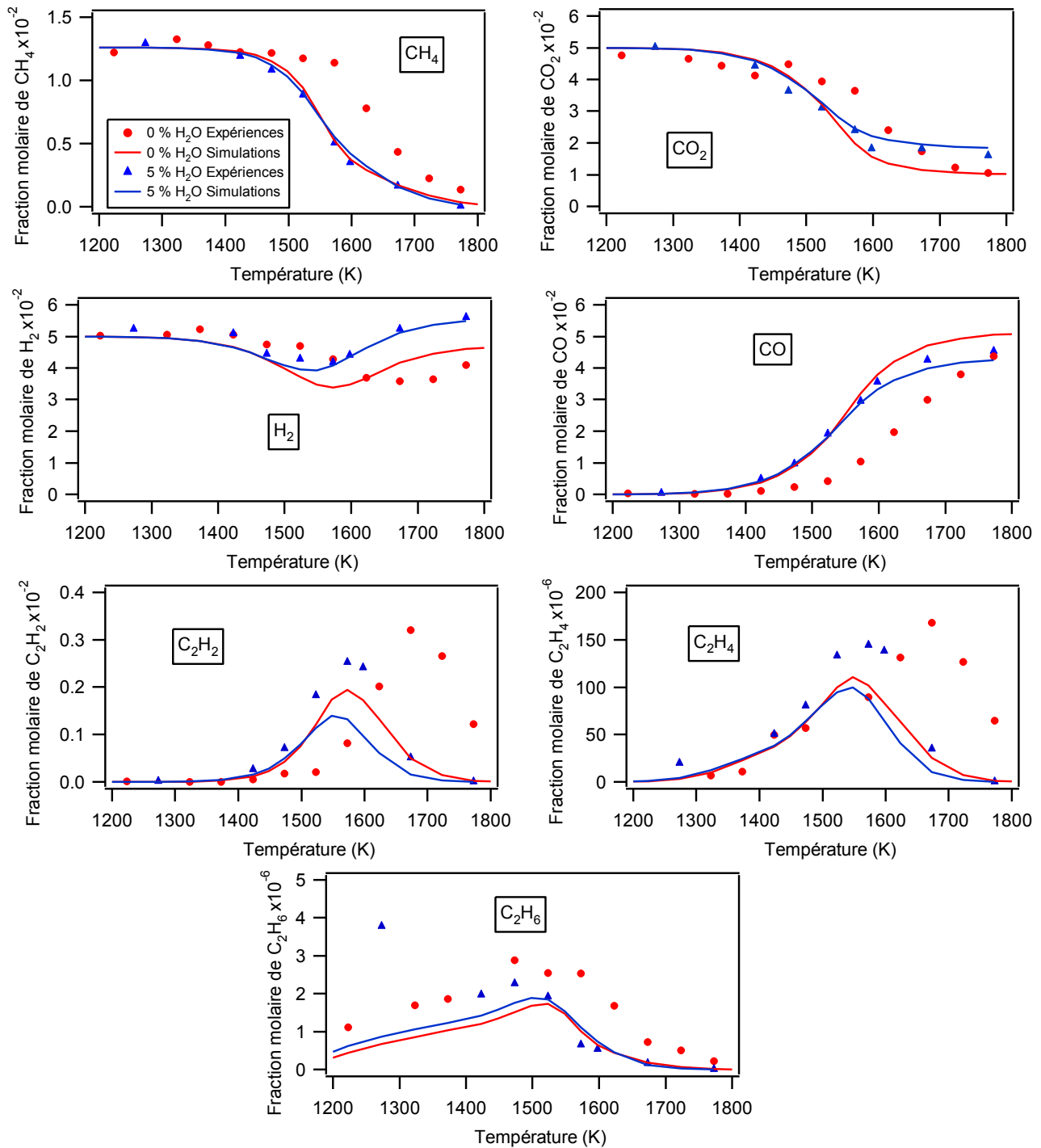


Figure 4-12 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température pour le mélange  $\text{CH}_4$  (1,26%)/ $\text{CO}_2$  (5%)/ $\text{H}_2$  (5%) (ronds et traits rouges) et le même additionné de  $\text{H}_2\text{O}$  (5%) (triangles et traits bleus) [ $\text{CH}_4$  (1,26%) ;  $\text{CO}_2$  (5%) ;  $\text{H}_2$  (5%) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (0 et 5%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

Le mécanisme prévoit relativement correctement l'évolution des réactifs et produits lors de la réaction du mélange complexe  $\text{CH}_4$  (1,26%) /  $\text{CO}_2$  (5%) /  $\text{H}_2$  (5%). Il existe cependant un décalage de réactivité : le mécanisme prévoit la conversion du méthane pour des températures inférieures (une cinquantaine de Kelvin) à celles observées expérimentalement. Les quantités



expérimentales et simulées sont proches. Le méthane et le dioxyde de carbone sont sous-estimés respectivement entre 1470 et 1770 K et 1470 et 1720 K. Le CO<sub>2</sub> manquant a été converti en CO, qui est, quant à lui, surestimé. Les hydrocarbures insaturés en C<sub>2</sub> sont sous-estimés d'un facteur 1,5 par le modèle. Leurs profils présentent des T<sub>max</sub> décalées d'une centaine de Kelvin. L'éthane est légèrement sous-estimé.

Les simulations pour le reformage du mélange complexe CH<sub>4</sub> (1,26%) / CO<sub>2</sub> (5%) / H<sub>2</sub> (5%) / H<sub>2</sub>O (5%) prédisent des résultats en meilleur accord avec les valeurs expérimentales que pour le mélange précédent. Les valeurs simulées et les données expérimentales pour les réactifs et le monoxyde de carbone sont très proches. Pour les C<sub>2</sub> insaturés, les quantités maximales sont légèrement sous-estimées, du même facteur 1,5 que pour le mélange sans eau précédent, mais les T<sub>max</sub> sont correctes. L'éthane, présent en très faible quantité, est correctement prédit.

Alors que nous avons expérimentalement observé un effet, le modèle ne montre aucun changement à l'ajout de l'eau. L'influence de CO<sub>2</sub> en présence d'hydrogène est peut-être surestimée par notre mécanisme.

### II.6.3 Influence de CO<sub>2</sub>

Nous avons comparé la conversion du méthane en mélange complexe en présence de monoxyde ou de dioxyde de carbone. Nous avons pour cela superposé les profils du méthane, de l'hydrogène et des C<sub>2</sub> obtenus dans les deux sous-paragraphes précédents. La figure 4-13 présente les fractions molaires de ces composés dans les mélanges CH<sub>4</sub> (1,26%) / CO (5%) / H<sub>2</sub> (5%) / H<sub>2</sub>O (5%) et CH<sub>4</sub> (1,26%) / CO<sub>2</sub> (5%) / H<sub>2</sub> (5%) / H<sub>2</sub>O (5%) en fonction de la température. Comme nous avons déjà pu le constater auparavant, la présence de dioxyde de carbone permet d'augmenter la conversion du méthane. Cette dernière est, par exemple, à 1573 K, de 45 % en présence de CO alors que le CO<sub>2</sub> permet d'atteindre 56%. A 1773 K, le méthane est presque entièrement converti lorsqu'il y a du CO<sub>2</sub> dans le mélange étudié tandis qu'avec CO il en reste 6%. Le CO<sub>2</sub> permet donc de diminuer la température de reformage total du mélange gazeux. Comparé à la présence de CO, l'ajout de dioxyde de carbone diminue la teneur en hydrogène. En effet, ces deux composés réagissent selon la réaction inverse de la réaction de gaz à l'eau (water-gas shift) pour donner CO et H<sub>2</sub>O. La présence de CO<sub>2</sub> permet de diminuer la quantité de C<sub>2</sub> insaturés à partir de 1500 – 1550 K. En-dessous de 1550 K, l'éthane est formé en plus grande quantité quand il y a du dioxyde de carbone. Au-delà de cette température, la tendance s'inverse.

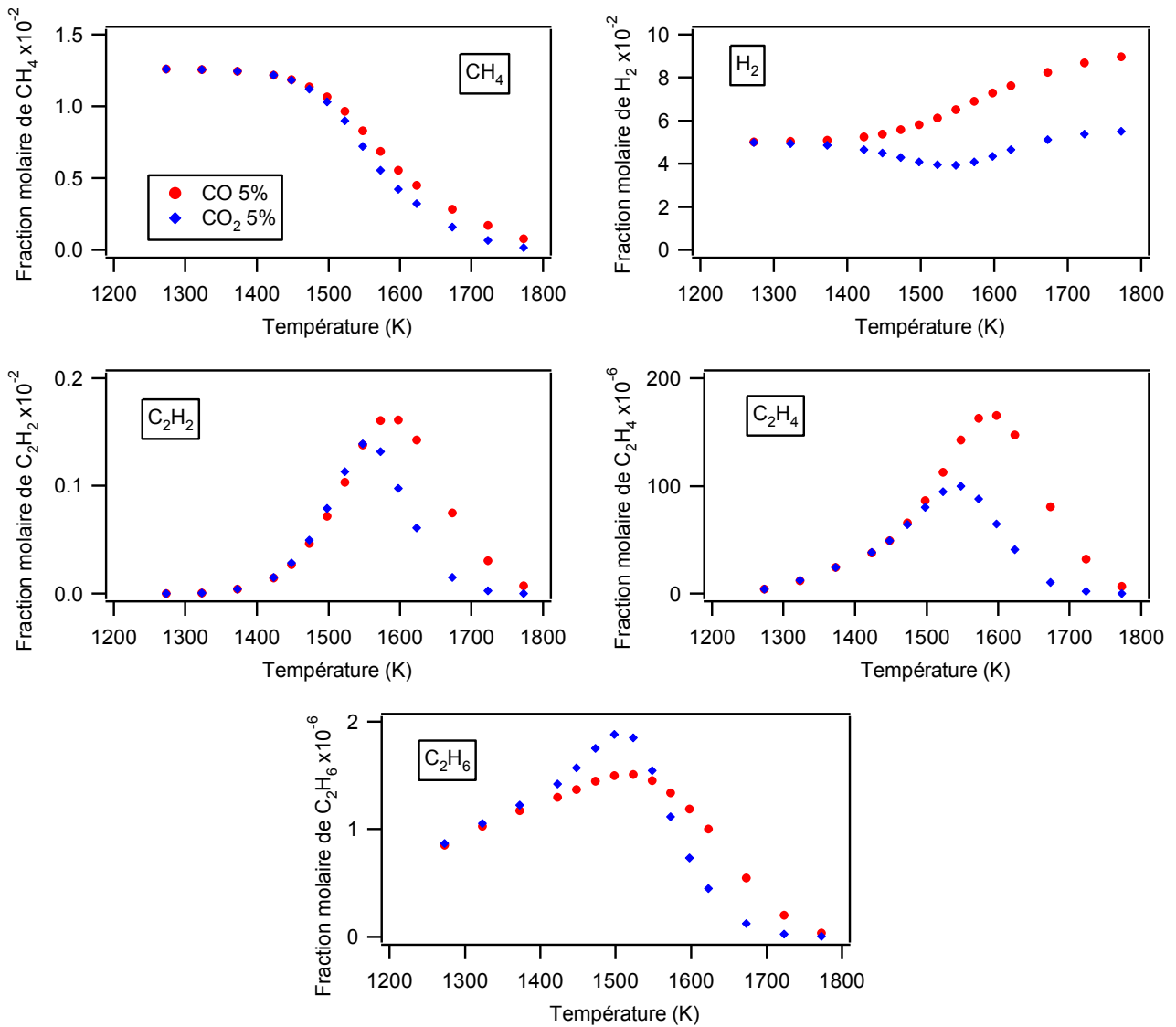


Figure 4-13 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température pour les mélanges  $CH_4$  (1,26%)/CO (5%)/H<sub>2</sub> (5%)/ H<sub>2</sub>O (5%) (points rouges) et  $CH_4$  (1,26%)/CO<sub>2</sub> (5%)/H<sub>2</sub> (5%)/ H<sub>2</sub>O (5%) (losanges bleus)

## II.7 Réaction H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

Le rôle cinétique de CO<sub>2</sub>, plus important que celui de CO dont l'ajout semble sans effet cinétique notable, nous a amené à nous intéresser à la réaction de CO<sub>2</sub> avec l'hydrogène afin de vérifier la cohérence des modèles cinétique pour ce mélange.

### II.7.1 Résultats expérimentaux et simulés

L'étude en fonction de la température du mélange H<sub>2</sub> (2%) / CO<sub>2</sub> (2%) a permis de montrer que l'équilibre thermodynamique de la réaction inverse de water-gas shift semble être atteint au-delà de 1673 K, comme l'indique la figure 4-14 sur laquelle sont représentés les points

expérimentaux (ronds bleus) et les conditions de l'équilibre thermodynamique (trait pointillé violet) en fonction de la température. Les résultats à l'équilibre thermodynamique ont été obtenus à l'aide du logiciel « GasEq » (Morley, 2005) qui permet de minimiser l'enthalpie libre du système étudié à chaque température. Nous pouvons constater que l'approche thermodynamique n'est valable pour le mélange  $H_2/CO_2$  qu'à très haute température, au-delà de 1600 K.

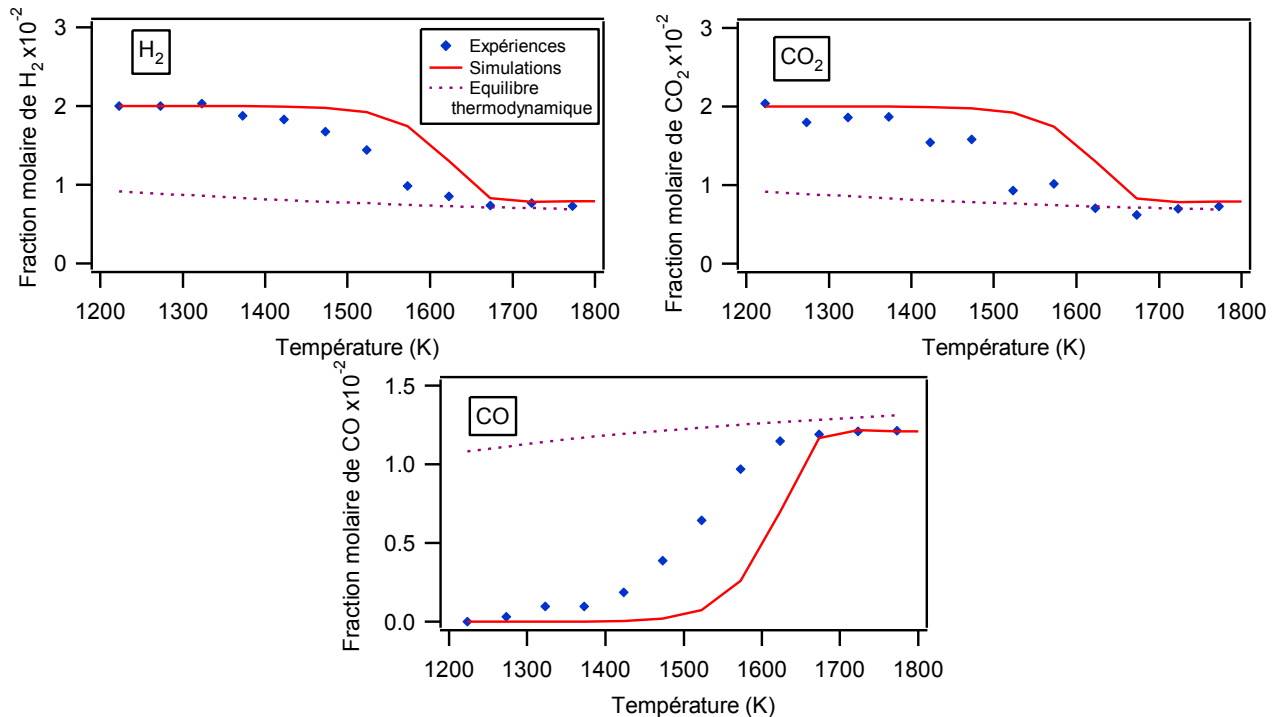


Figure 4-14 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température (ronds bleus) comparées à celles obtenues à partir de l'équilibre thermodynamique (trait pointillé violet) [ $H_2$  (2%) ;  $CO_2$  (2%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

Les résultats obtenus par simulation (trait rouge) sont relativement proches des valeurs expérimentales. Un décalage de réactivité aux températures moyennes est cependant observé : le mécanisme manque de réactivité entre 1350 et 1650 K. En effet, l'hydrogène et le dioxyde de carbone sont surestimés par le modèle, à l'inverse du monoxyde de carbone.

### II.7.2 Etude bibliographique des constantes cinétiques

Nous avons tenté de modifier les constantes des six réactions les plus sensibles intervenant dans le système  $H_2+CO_2$  afin d'améliorer les résultats simulés. Le tableau 4-3 présente une revue bibliographique des ces constantes, où les données en italiques sont celles

contenues dans le mécanisme initial ainsi que la valeur des constantes à 1473 K. Le tableau 4-4 contient les prédictions des quantités de réactifs et produits en fonction des constantes modifiées et rappelle les valeurs obtenues avec le mécanisme initial ainsi que les données expérimentales. Nous avons effectué les modifications suivantes :

- la modification M1 a consisté à ralentir la réaction  $\text{CO} + \text{OH} = \text{CO}_2 + \text{H}$  en lui donnant la constante déterminée par *Li et al. (2007)* plutôt que celle de *Baulch et al. (1994)*. La teneur en CO simulée a légèrement diminué et est encore plus éloignée de la valeur expérimentale qu'avec le mécanisme initial.

- Deux modifications de la constante de la réaction  $\text{OH} + \text{H} + \text{M} = \text{H}_2\text{O} + \text{M}$  ont été tentées. Nous avons d'une part essayé d'accélérer le processus avec la constante de *Li et al. (2004)* (modification M2) qui possède une valeur calculée à 1473 K double des autres. La principale différence entre les auteurs pour la réaction réside dans le coefficient d'efficacité du partenaire de collision M. La seconde modification a donc consisté à changer la valeur de celui de l'argon. En effet, *Tsang et Hampson (1986)* considèrent que ce gaz permet des efficacités de chocs moléculaires plus importantes. Ces deux changements n'ont eu aucune influence sur les valeurs simulées.

- En ce qui concerne la réaction  $\text{H}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$ , nous avons remplacé la constante de *Baulch et al. (1992)* par celle, un peu plus rapide à 1473 K, de *Smith et al. (2000)* (modification M4).

- Lors de la modification M5, nous avons remplacé la constante de *Wang et al. (1997)* par celle de *Li et al. (2007)*.

- La dernière modification M6 a consisté à faire varier le coefficient d'efficacité du  $\text{CO}_2$  (3,0 au lieu de 1,5) des deux réactions faisant intervenir un partenaire de collision.

A 1473 K, les constantes proposées pour la réaction  $\text{HCO} + \text{H}$  sont très proches les unes des autres quels que soient les auteurs ; c'est également le cas pour la réaction  $\text{HCO} + \text{OH}$ . Nous n'avons donc pas modifié la constante de ces deux réactions. Les valeurs simulées avec les mécanismes modifiés étant très proches ou identiques à celles obtenues avec le mécanisme initial, nous avons choisi de ne pas tenir compte de ces modifications et les données initiales ont finalement été conservées.

Cette étude bibliographique montre qu'il est difficile de trouver un changement cinétique qui ne remette pas tout en cause dans les systèmes  $\text{H}_2 / \text{O}_2$  et  $\text{CH}_4 / \text{O}_2$  pour lesquels le mécanisme est validé. Il faudrait en effet multiplier, par exemple, certaines constantes par 100 ou 1000 ; ce qui est bien au-delà des incertitudes acceptables en modélisation.

Tableau 4-3 : revue bibliographique des constantes cinétiques des réactions les plus sensibles dans le système  $H_2 / CO_2$ 

Auteurs	A ( $cm^3, mol, s$ )	n	E (cal, mol)	$k_{1473 K}$ ( $cm^3, mol, s,$ cal)		
CO+OH=CO <sub>2</sub> +H						
<i>Baulch1994</i>	$6,30.10^6$	1,5	-500	$4,23.10^{11}$		
Rightley1997	$4,40.10^6$	1,5	-741	$3,21.10^{11}$		
Davis2005	$9,60.10^{11}$	0,14	7350	$3,08.10^{11}$	}	somme
Davis2005	$7,32.10^{10}$	0,03	-16			
Li2007	$2,23.10^5$	1,89	-1160	$3,22.10^{11}$		M1
HCO+H=CO+H <sub>2</sub>						
Timonen1987	$7,23.10^{13}$	0	0	$7,23.10^{13}$		
<i>Baulch1994</i>	$9,00.10^{13}$	0	0	$9,00.10^{13}$		
Rightley1997	$1,00.10^{14}$	0	0	$1,00.10^{14}$		
Friedrichs2002	$1,20.10^{14}$	0	0	$1,20.10^{14}$		
HCO+OH=CO+H <sub>2</sub> O						
Tsang1986	$3,02.10^{13}$	0	0	$3,02.10^{13}$		
Baulch1992	$9,00.10^{13}$	0	0	$9,00.10^{13}$		
<i>Baulch1994</i>	$1,10.10^{14}$	0	0	$1,10.10^{14}$		
Rightley1997	$5,02.10^{13}$	0	0	$5,02.10^{13}$		
OH+H+M=H <sub>2</sub> O+M						
					k*CE(Ar)	
Tsang1986	$2,21.10^{22}$	-2	0	$1,02.10^{16}$	$3,87.10^{15 (a)}$	M3
Baulch1992	$2,20.10^{22}$	-2	0	$1,01.10^{16}$		
<i>Barbé1995</i>	$5,53.10^{22}$	-2	0	$2,59.10^{16}$	$3,82.10^{15 (b)}$	
Smith2000	$2,20.10^{22}$	-2	0	$1,01.10^{16}$	$3,85.10^{15 (a)}$	
Li2004	$3,80.10^{22}$	-2	0	$1,75.10^{16}$	$6,66.10^{15 (a)}$	M2
Saxena2006	$4,00.10^{22}$	-2	0	$1,84.10^{16}$		
H <sub>2</sub> +OH=H <sub>2</sub> O+H						
Smooke1982	$1,17.10^9$	1,3	3640	$4,43.10^{12}$		
<i>Baulch1992</i>	$1,00.10^8$	1,6	3300	$3,80.10^{12}$		
Smith2000	$2,16.10^8$	1,51	3430	$4,07.10^{12}$		M4
HCO+M=CO+H+M						
Lindstedt1997	$1,86.10^{17}$	-1	17000	$3,79.10^{11}$		
<i>Wang1997</i>	$1,90.10^{17}$	-1	17000	$3,87.10^{11}$		
Friedrichs2002	$9,35.10^{16}$	-1	17000	$1,91.10^{11}$		
Li2007	$4,75.10^{11}$	0,66	14900	$3,60.10^{11}$		M5

Coefficients d'efficacités (CE) de l'argon : (a) 0,38

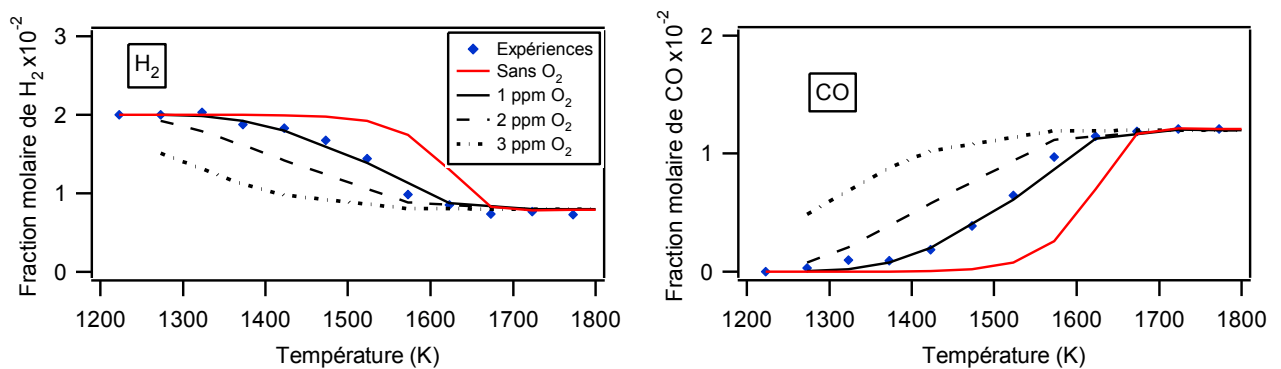
(b) 0,15

Tableau 4-4 : fractions molaires simulées d'hydrogène et des oxydes de carbone après modification des constantes de vitesse ( $T=1473\text{ K}$ )

Modifications	Auteurs	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO
Valeurs expérimentales		$1,67.10^{-2}$	$1,58.10^{-2}$	$3,88.10^{-3}$
Mécanisme initial		$1,97.10^{-2}$	$1,97.10^{-2}$	$2,83.10^{-4}$
M1	Li2007	$1,98.10^{-2}$	$1,98.10^{-2}$	$2,16.10^{-4}$
M2	Li2004	$1,97.10^{-2}$	$1,97.10^{-2}$	$2,83.10^{-4}$
M3	Tsang1986	$1,97.10^{-2}$	$1,97.10^{-2}$	$2,83.10^{-4}$
M4	Smith2000	$1,97.10^{-2}$	$1,97.10^{-2}$	$2,84.10^{-4}$
M5	Li2007	$1,97.10^{-2}$	$1,97.10^{-2}$	$2,83.10^{-4}$
M6	Ce travail	$1,97.10^{-2}$	$1,97.10^{-2}$	$3,06.10^{-4}$

### II.7.3 Influence de traces d'oxygène sur le système H<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub>

Les différences observées entre données expérimentales et simulées sur un système aussi simple nous ont amenés à nous interroger sur les causes de ces écarts. La modification des constantes cinétiques des réactions importantes n'ayant pas eu d'effet sur les valeurs simulées, nous avons voulu savoir si les écarts observés pouvaient être dus à la présence d'oxygène dans le mélange. Nous avons pour cette étude utilisé le mécanisme avec les constantes et réactions mises à jour auquel nous avons rajouté toutes les réactions impliquant l'oxygène et le radical O. Nous avons simulé les quantités de produits obtenus en fonction de la teneur en oxygène dans le système initial. Comme le montre la figure 4-15, la différence entre les résultats expérimentaux et les simulations effectuées avec le mécanisme modifié pourraient s'expliquer par la présence d'environ 1 ppm d'oxygène dans le mélange réactif. Une partie de cet oxygène provient probablement du CO<sub>2</sub> introduit (le fournisseur indique qu'il peut contenir jusque 5 ppm d'oxygène en impureté).



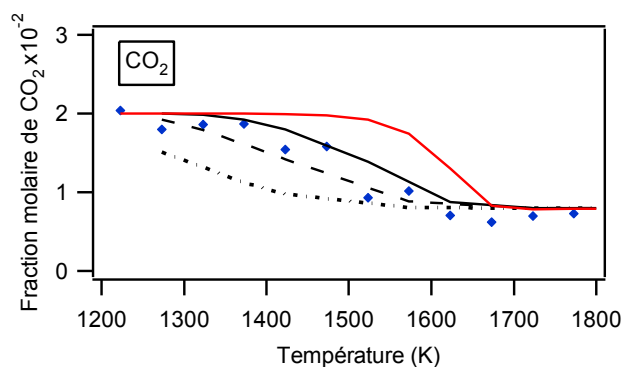


Figure 4-15 : influence de la teneur en oxygène sur l'évolution des réactifs et produits [ $H_2$  (2%) ;  $CO_2$  (2%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

### II.8 Bilan de l'étude du méthane

Les expériences ont porté sur le méthane pur, sur des mélanges binaires et sur des mélanges complexes représentatifs des gaz à traiter lors du reformage. Nous nous sommes intéressés à l'influence de la température et des concentrations en hydrogène, en vapeur d'eau et en oxydes de carbone sur la conversion du méthane lors de son reformage en mélanges complexes. Nous avons pu observer un effet accélérateur de la température et du dioxyde de carbone. Au contraire, l'hydrogène inhibe fortement la conversion du méthane. L'eau et le monoxyde de carbone ont, quant à eux, respectivement peu et pas d'effet cinétique sur le reformage du méthane. La charge a toujours été fortement diluée dans un gaz inerte afin de limiter l'effet thermique de la réaction et de pouvoir négliger la variation du débit molaire gazeux. D'une manière générale, pour convertir en quasi totalité le méthane, il faut atteindre des températures supérieures à 1700 K pour un temps de passage de l'ordre d'une seconde. Lors de la plupart de ces expériences, nous avons pu observer la présence de dépôt de carbone au sein mais surtout en sortie du réacteur.

Nous avons pu constater, lors de l'étude précédente du vaporeformage du méthane, la formation d'une quantité relativement importante d'hydrocarbures possédant deux atomes de carbone. Nous nous sommes donc intéressés par la suite au comportement de ces composés.

## III - Reformage des hydrocarbures en $C_2$

Les expériences ont porté sur le mélange binaire  $C_2H_6/H_2O$ , sur la pyrolyse d'un mélange  $CH_4/C_2H_4$  et sur les mélanges complexes  $CH_4/C_2H_4/H_2O$ ,  $CH_4/C_2H_4/H_2O/H_2$  et  $CH_4/C_2H_4/H_2O/H_2/CO$  en fonction de la température d'une part et en fonction de la teneur en CO ou  $H_2$  d'autre part. En ce qui concerne l'acétylène, un mélange complexe  $CH_4/C_2H_2/H_2O/H_2/CO$

a été étudié en fonction de la température. Nous nous sommes également intéressés à l'influence de la teneur en eau et en hydrogène sur ce même mélange à 1373 K. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le tableau 4-5 ; les paramètres dont l'influence sur la conversion des hydrocarbures est étudiée sont représentés en gras. Le temps de passage est maintenu constant à 0,68 s, la pression égale à 800 Torr ; la température varie entre 973 et 1673 K.

Tableau 4-5 : conditions expérimentales étudiées (en % mol.; diluant : Argon)

Figures	P (Torr)	$\tau$ (s)	T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO	
4-1 et 4-16	800	0,68	<b>973-1273 K</b>				0,63				
4-16			<b>973-1273 K</b>				0,63	1,26			
4-17 et 4-18			<b>1273-1523 K</b>	0,63		0,315					
4-20 et 4-21			<b>1273-1523 K</b>	0,63		0,315		2,835			
4-22 et 4-23			1473 K	0,3		0,15		1	<b>0 - 4,75</b>		
4-24 et 4-25			<b>1273-1673 K</b>	0,3		0,15		1	1	1	1
4-26 et 4-27			1473 K	0,3		0,15		1	1	<b>0 - 4,25</b>	
4-28 et 4-29			<b>1273-1673 K</b>	0,2	0,1			1	1	1	1
4-31 et 4-32			1373K	0,2	0,1			1	<b>0 - 2</b>	1	1
4-33			1373K	0,2	0,1			<b>0 - 2</b>	1	1	1

### III.1 Etude du reformage de l'éthane

L'éthane est un hydrocarbure réactif dès 950 K. Après avoir étudié la pyrolyse de l'éthane pur (Figure 4-1), nous nous sommes intéressés à son comportement en présence de vapeur d'eau sur le même domaine de température (973 - 1273 K). La figure 4-16 présente la conversion de l'éthane (0,63 %) et la production d'hydrogène et d'hydrocarbures en C<sub>2</sub> sans et en présence de 1,26 % d'eau. La composition a été choisie afin de satisfaire au rapport stœchiométrique du vaporeformage dont la réaction est la suivante :  $C_2H_6 + 2H_2O = 2CO + 5H_2$ . L'absence des composés oxygénés CO et CO<sub>2</sub> mais aussi la superposition parfaite des courbes expérimentales montrent bien que l'eau ne réagit pas sur le domaine de température étudié.



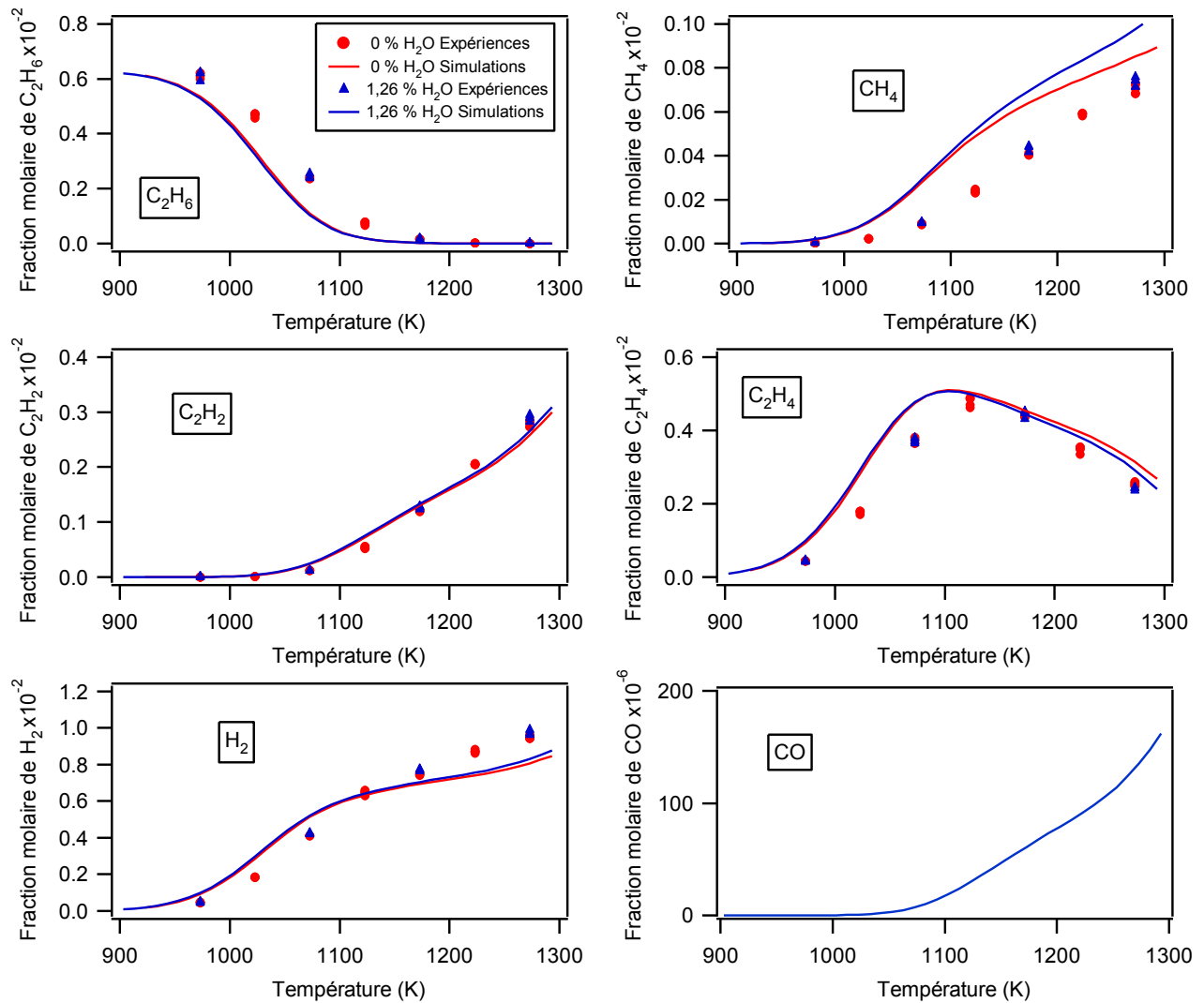


Figure 4-16 : évolution des réactifs et produits en l'absence (ronds rouges) et en présence d'eau (triangles bleus) en fonction de la température  
 [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (0,63 %) ; H<sub>2</sub>O (0,0 et 1,26%) ;  $\tau=0,68$  s ; P=800 Torr ; diluant : argon]

Ne possédant pas les profils de température de notre four entre 900 et 1200 K, nous avons considéré une température constante au sein du réacteur et avons donc utilisé Senkin en faisant l'hypothèse d'un réacteur fermé se déplaçant le long du réacteur piston (approche lagrangienne) plutôt que de représenter notre réacteur piston comme une cascade de réacteurs parfaitement agités. La réactivité de l'éthane étant quasi nulle en dessous de 900 K, nous avons négligé les parties « extérieures » des profils de température et n'avons considéré que la partie la plus chaude du four, c'est-à-dire la partie centrale de 16 cm.

Le mécanisme prédit correctement la réactivité de l'éthane lors de sa pyrolyse entre 900 et 1300 K. Les profils simulés de concentration des produits sont en bon accord avec les données obtenues expérimentalement. L'éthane est légèrement sous-estimé alors que la production de

méthane est un peu surestimée. Les quantités simulées de  $C_2$  insaturés ainsi que de l'hydrogène sont très proches des valeurs expérimentales.

En ce qui concerne le vaporeformage de l'éthane, l'évolution des concentrations des réactifs et produits est très bien prédite par le mécanisme. Ce dernier prévoit cependant la formation de monoxyde de carbone en faible quantité (200 ppm à 1300 K) alors qu'il n'en a pas été observé expérimentalement malgré un seuil de détection du TCD largement inférieur (6 ppm). Selon le modèle, l'eau n'aurait de l'influence sur la pyrolyse de l'éthane qu'à partir de 1100 K.

### III.2 Etude du reformage de l'éthylène

Le comportement de l'éthylène a été étudié en présence de méthane afin de nous placer dans des conditions proches des gaz issus de la gazéification de la biomasse. Nous avons tout d'abord étudié la pyrolyse d'un mélange d'hydrocarbures purs avant de nous intéresser à l'influence de la vapeur d'eau sur le comportement de ce même mélange. Nous avons également traité des mélanges complexes en faisant varier la température ou la teneur en réactifs.

#### III.2.1 Pyrolyse du mélange $CH_4 / C_2H_4$

Le comportement du mélange  $CH_4$  (0,63%) +  $C_2H_4$  (0,315%) a été étudié entre 1273 et 1523 K. La concentration en éthylène a été choisie volontairement faible afin d'éviter la formation importante de suies dans le réacteur. La figure 4-17 présente les courbes de consommation des hydrocarbures en  $C_1$  et  $C_2$  ainsi que la production d'hydrogène en fonction de la température. Vers 1450 K, la moitié du méthane initialement introduit est converti. L'acétylène présente une courbe possédant un maximum vers 1400 K et n'est pas entièrement converti à haute température. L'éthane et l'éthylène sont quasi totalement consommés dès 1500 K. Lors de ces expériences, une quantité non négligeable de suies a été observée en sortie du réacteur.

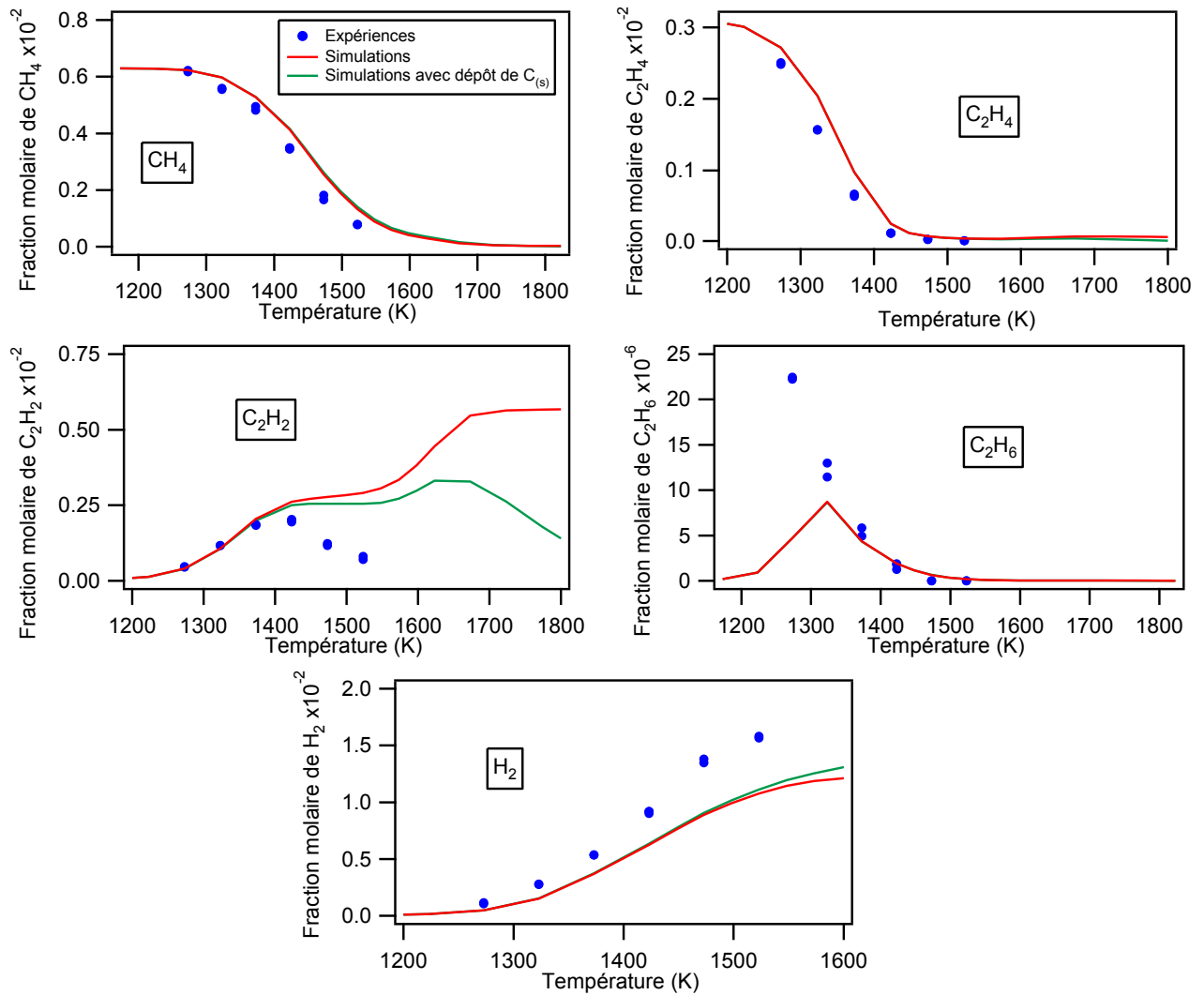


Figure 4-17 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température [ $CH_4$  (0,63 %) ;  $C_2H_4$  (0,315 %) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

La figure 4-18 regroupe les fractions molaires des espèces en  $C_3$  et  $C_4$  présentes dans le mélange gazeux en fonction de la température. Le méthane et les  $C_2$ , qui réagissent ensemble, forment en quantité non négligeable du propène ( $C_3H_6$ ), de l'allène et du propyne (a- $C_3H_4$  et p- $C_3H_4$ ) ainsi que du 1,3-butadiène (1,3- $C_4H_6$ ). Nous avons également observé la formation de butène. Du fait de sa plus grande stabilité, le propyne est présent en quantité plus importante, d'environ un facteur deux, que l'allène.

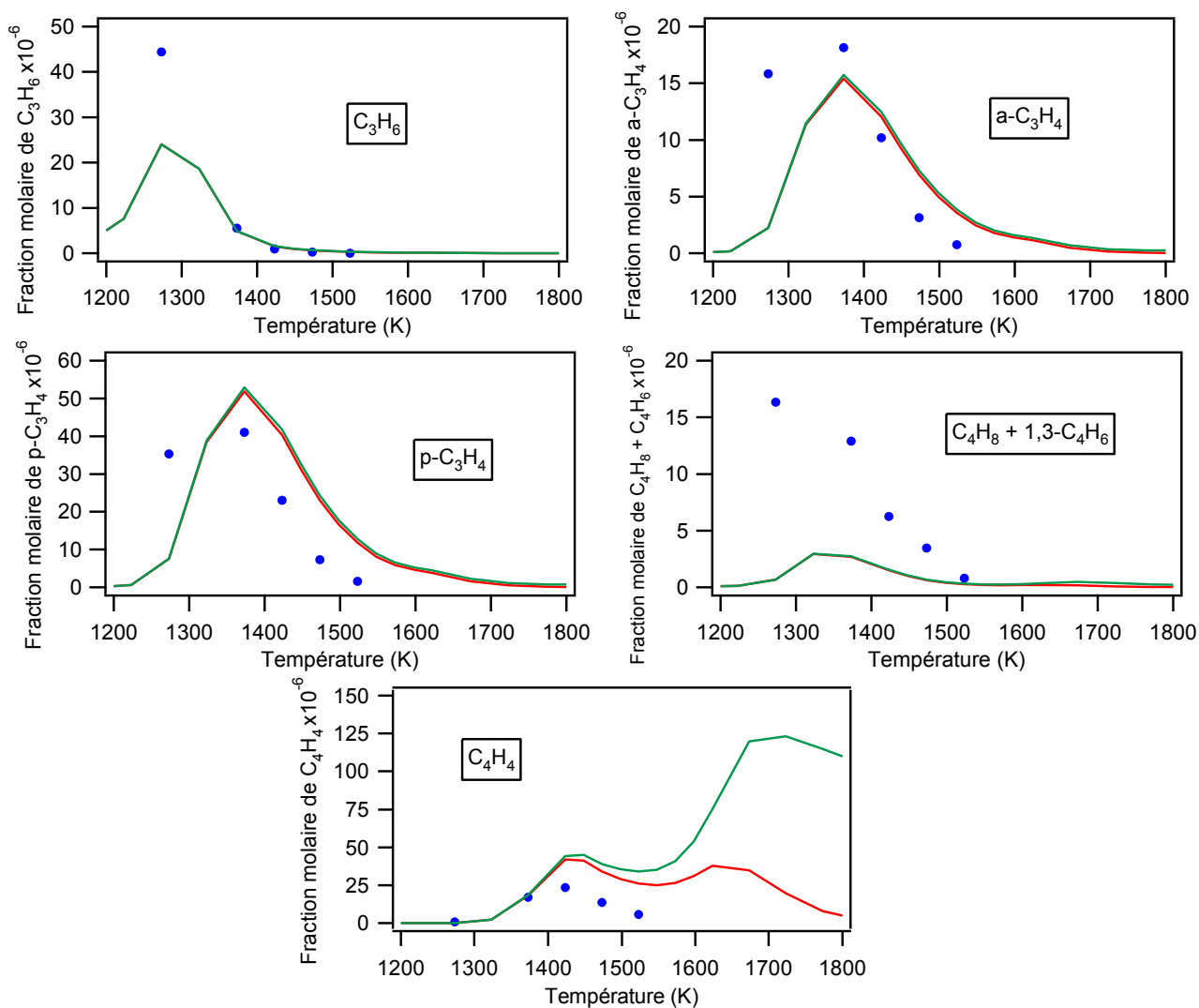


Figure 4-18 : évolution des C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> en fonction de la température  
 [CH<sub>4</sub> (0,63 %) ; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (0,315 %) ; τ=0,68 s ; P=800 Torr ; diluant : argon]

La figure 4-19 compare les courbes de pyrolyse du méthane pur (triangles rouges) et du mélange CH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (losanges verts). La présence d'éthylène permet d'abaisser la température de réaction du méthane ; cette dernière commence dès 1273 K au lieu de 1323 K dans le cas du méthane pur.

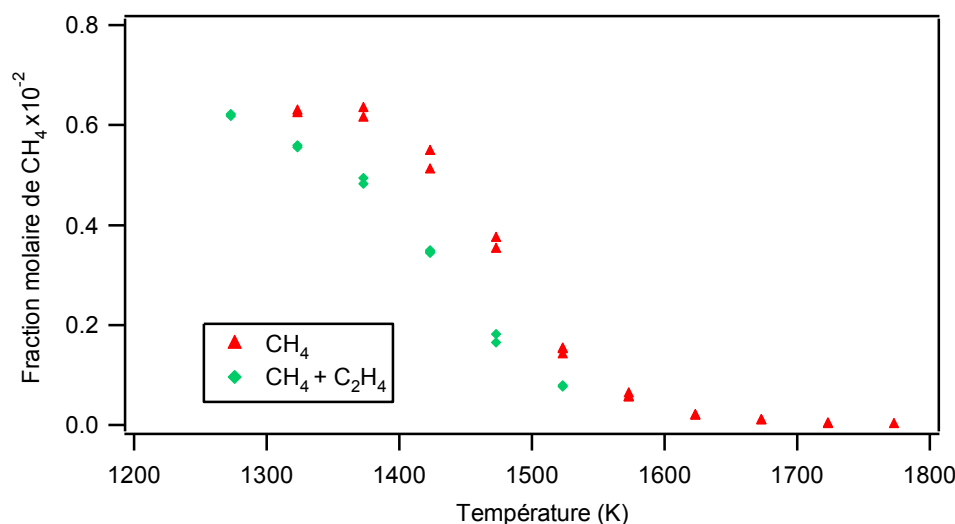
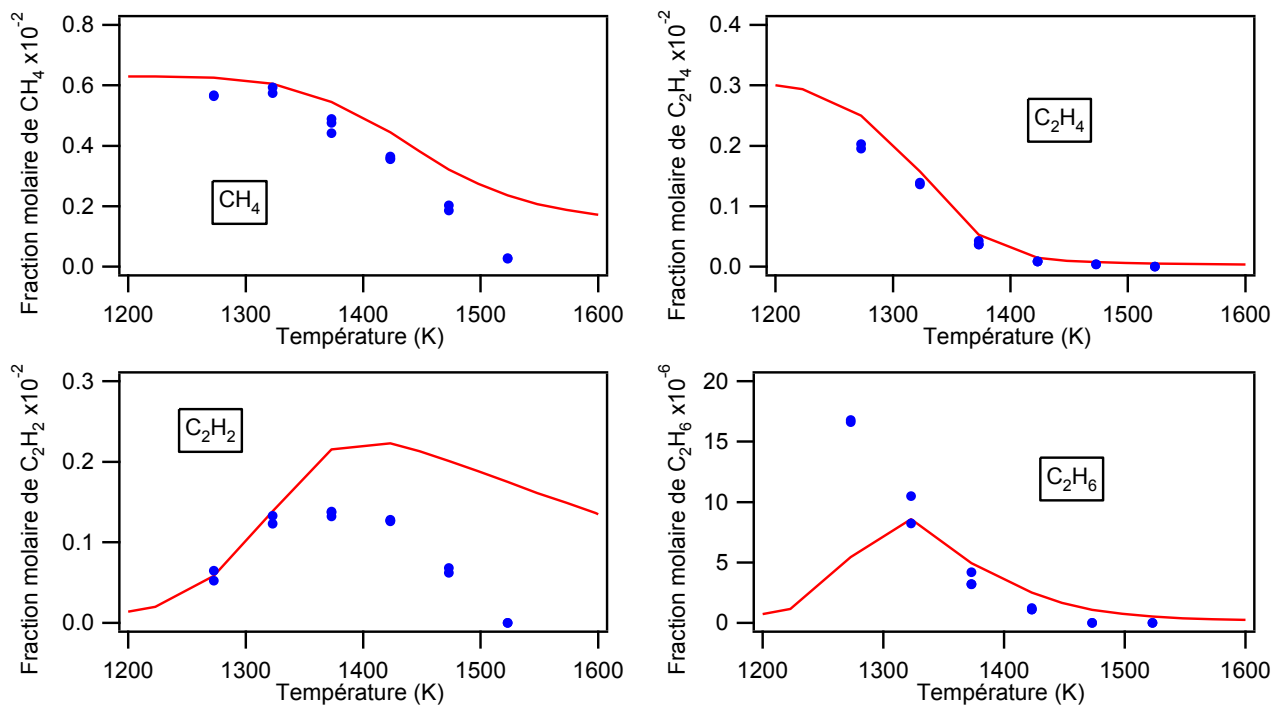


Figure 4-19 : consommation du méthane (0,63%) en l'absence (triangles rouges) et en présence de 0,315% molaire d'éthylène (losanges verts) en fonction de la température

Nous avons utilisé le mécanisme avec et sans la réaction de dépôt de l'acétylène. La conversion des deux réactifs est très bien reproduite en simulation. Le modèle prédit correctement l'évolution des concentrations des hydrocarbures possédant entre deux et quatre atomes de carbone. Seuls les profils simulés d'acétylène et de vinylacétylène divergent des profils expérimentaux. En effet, au-dessus de 1450 K, nous pouvons constater la présence d'un second pic de produit, non observé expérimentalement. Ce second pic voit son importance diminuer en présence de la réaction de dépôt de carbone dans le mécanisme. L'existence de ce pic est probablement due au fait qu'il manque des voies de consommation de l'acétylène à haute température et que la formation des hydrocarbures lourds, des suies et du carbone solide aux parois n'est pas prédite par le mécanisme. En-dessous de 1300 K, le mécanisme ne prévoit que peu d'éthane alors que c'est à ces températures qu'il en a été observé expérimentalement la plus grande quantité. Le manque de réactivité de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> à très haute température (T > 1450 K) se retrouve dans le fait que l'hydrogène est assez fortement sous-estimé. Ces deux observations laissent à penser que des suies ou du pyrocarbone ont été formés lors des expériences ce dont le mécanisme ne rend pas compte. Les profils de propène, d'allène et de propyne sont bien simulés et présentent des T<sub>max</sub> expérimentale et simulée en bon accord. Le butène et le 1,3-butadiène, non séparés en chromatographie en phase gazeuse, sont sous-estimés par le mécanisme. Le vinylacétylène C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> est, quant à lui, correctement prédit jusque 1500 K. Au-delà de cette température, nous avons pu voir un second pic comme dans le cas de l'acétylène. La surestimation de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub> est liée à celle de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Il manque probablement des voies de consommation de ces hydrocarbures insaturés dans le mécanisme.

### III.2.2 Vaporeformage du mélange $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4$

Les teneurs en réactifs ( $\text{CH}_4$  (0,63 %) ;  $\text{C}_2\text{H}_4$  (0,315 %) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (2,835%)) ont été choisies afin d'avoir le même nombre de moles de carbone apportées par l'éthylène que par le méthane et un large excès d'eau. En effet, la teneur en vapeur d'eau dans le mélange est trois fois supérieure à la valeur stœchiométrique déterminée d'après la réaction  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{CO} + 7\text{H}_2$ . Par rapport au nombre de moles de carbone dans l'éthylène, il faut que la fraction molaire d'eau corresponde à 1,5 fois la quantité d'éthylène. La figure 4-20 présente les profils de consommation des hydrocarbures en  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_2$  ainsi que la production d'hydrogène et de monoxyde de carbone en fonction de la température. La vapeur d'eau ne semble pas avoir d'effet significatif sur la conversion thermique du mélange méthane/éthylène en dessous de 1325 K. L'acétylène apparaît à des températures plus basses en présence d'eau que dans le cas de la pyrolyse du mélange méthane / éthylène. Nous avons pu observer, au cours de cette série d'expériences, des dépôts de carbone au sein du réacteur malgré la présence d'eau parmi les réactifs.



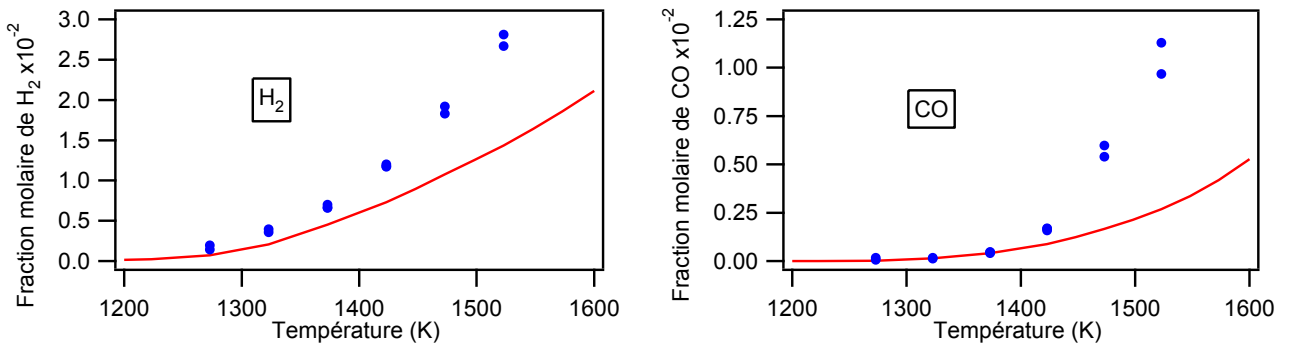
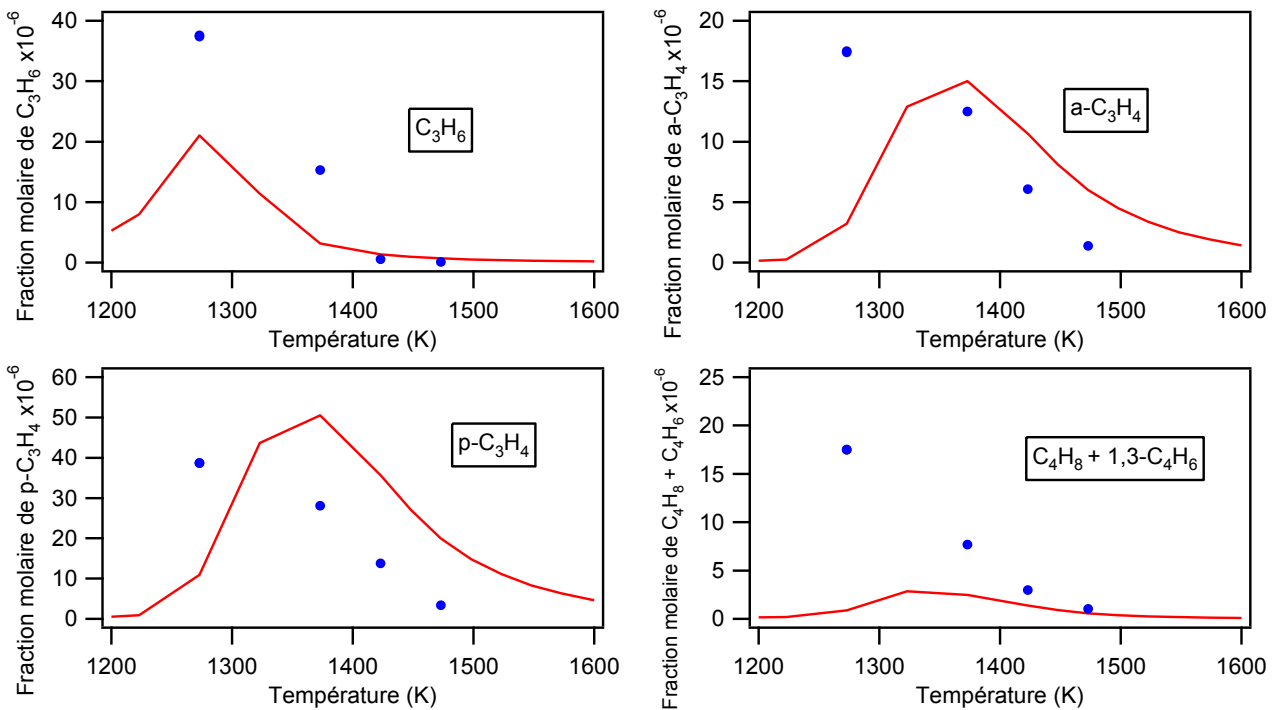


Figure 4-20 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température  
 [CH<sub>4</sub> (0,63 %) ; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (0,315 %) ; H<sub>2</sub>O (2,835%) ; τ=0,68 s ; P=800 Torr ; diluant : argon]

La figure 4-21 présente les profils des fractions molaires des hydrocarbures en C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> en fonction de la température. Lorsque cette dernière augmente, leur quantité diminue, ce qui pourrait s'expliquer en partie par la formation de dépôt carboné dans le réacteur. A partir de 1500 K, le 1,3-butadiène et le butène ne sont plus formés.



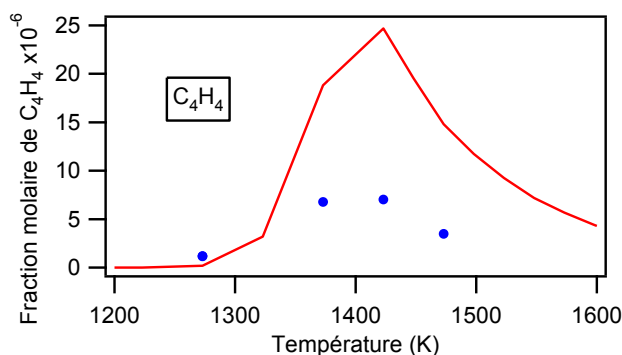


Figure 4-21 : évolution des  $C_3$  et  $C_4$  en fonction de la température  
 [ $CH_4$  (0,63 %) ;  $C_2H_4$  (0,315 %) ;  $H_2O$  (2,835%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

Le mécanisme prédit assez correctement l'évolution des teneurs en réactifs et produits lors du vaporeformage du mélange d'hydrocarbures méthane / éthylène. La réactivité du méthane est toutefois sous-estimée par le modèle au-delà de 1400 K, tandis que celle de l'éthylène est proche de celle observée expérimentalement. A haute température, l'éthylène est converti directement en acétylène sans former de radicaux  $C_2H_3$ . Il manque peut-être des voies concurrentes de consommation des  $C_2$ . Alors que le profil d'acétylène présente des  $T_{max}$  expérimentale et simulée en accord, sa conversion quasi-totale à haute température n'est pas prévue par le mécanisme. L'éthane, comme sur le mélange précédent, est sous-estimé aux basses températures. La surestimation des quantités d'hydrocarbures par le mécanisme entraîne une sous-estimation de l'hydrogène et du monoxyde de carbone à partir de 1400 K. Les quantités des hydrocarbures en  $C_3$  sont bien prédites tandis que le butène et le 1,3-butadiène sont sous-estimés. Le vinylacétylène est au contraire surestimé (d'un facteur 5) mais présente des  $T_{max}$  expérimentale et simulée en bon accord.

La figure 4-22 compare les teneurs en réactifs et produits majoritaires mesurées lors de la pyrolyse et du vaporeformage du mélange méthane / éthylène. Sur tout le domaine de température étudié, la vapeur d'eau n'a presque aucune influence sur la réactivité du méthane lorsqu'elle est ajoutée au mélange méthane / éthylène. Elle diminue très légèrement les fractions molaires d'éthylène et d'éthane en dessous de 1400 K. Son effet est plus marqué sur l'acétylène ; elle diminue sa fraction molaire au-dessus de 1350 K et abaisse sa  $T_{max}$  d'environ 50 K. Au-delà de 1400 K, la fraction molaire d'hydrogène est plus importante en présence d'eau. A partir de 1520 K, il reste encore de l'acétylène et du méthane lors de la pyrolyse du mélange méthane/éthylène tandis que tout est consommé en présence d'eau.



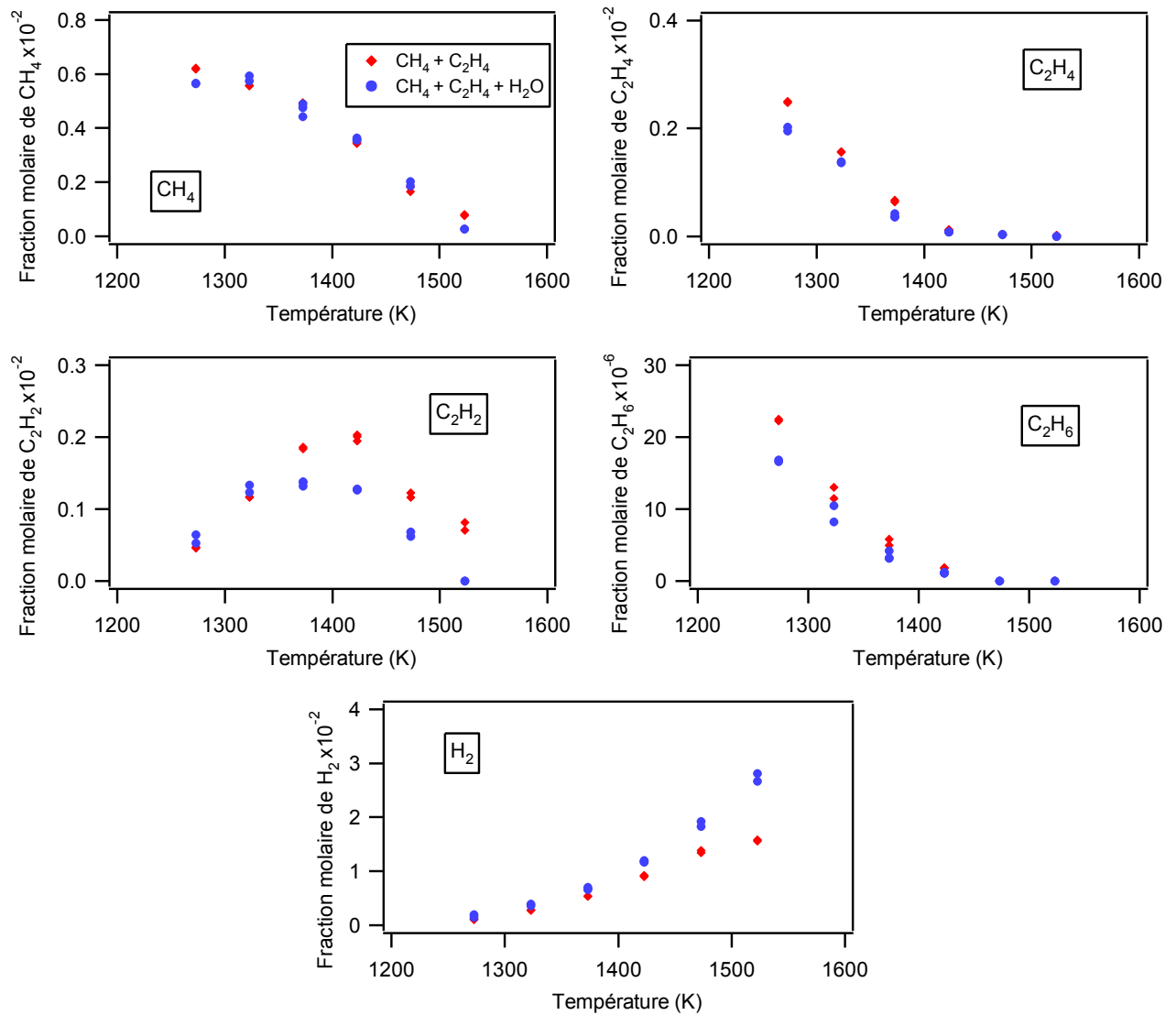


Figure 4-22 : évolution des réactifs et produits en l'absence (losanges rouges) et en présence d'eau (points bleus) dans le mélange méthane/éthylène en fonction de la température [ $\text{CH}_4$  (0,63 %) ;  $\text{C}_2\text{H}_4$  (0,315 %) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (0 ou 2,835%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

### III.2.3 Reformage de mélanges contenant du méthane et de l'éthylène

Les quantités de réactifs précédemment utilisées conduisant à une formation importante de suies, les fractions molaires des hydrocarbures réactifs ont été abaissées à 0,3 % pour le méthane et 0,15 % pour l'éthylène afin de déposer le moins possible de particules et de diminuer l'encrassement du réacteur et des lignes analytiques.

## III.2.3.1 Influence de l'hydrogène

La figure 4-23 présente les fractions molaires de méthane, d'hydrogène, d'éthane, d'éthylène et d'acétylène en fonction de la fraction d'hydrogène ajoutée à un mélange  $\text{CH}_4$  (0,3%) /  $\text{C}_2\text{H}_4$  (0,15%) /  $\text{H}_2\text{O}$  (1%) à 1473K. Un fort effet inhibiteur de  $\text{H}_2$  sur la conversion de  $\text{CH}_4$  apparaît dès les faibles ajouts d'hydrogène, ce qui n'est pas le cas de  $\text{C}_2\text{H}_4$  pour lequel il faut atteindre des teneurs de l'ordre de 1,5% avant de remarquer un effet. A plus forte concentration d'hydrogène (aux alentours de 5 %), le méthane n'est plus converti, sa quantité tend vers celle introduite (0,3 %), et les concentrations en  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  se stabilisent. L'effet inhibiteur de l'hydrogène, bien que relativement important sur la conversion de l'éthylène, est plus faible que sur la conversion du méthane.  $\text{C}_2\text{H}_4$  donne très rapidement  $\text{C}_2\text{H}_2$ , par l'intermédiaire de  $\text{C}_2\text{H}_3$ , alors que  $\text{CH}_4$  mène à la formation des radicaux  $\text{CH}_3$  et qui réagissent avec  $\text{H}_2$  pour former à nouveau  $\text{CH}_4$ .

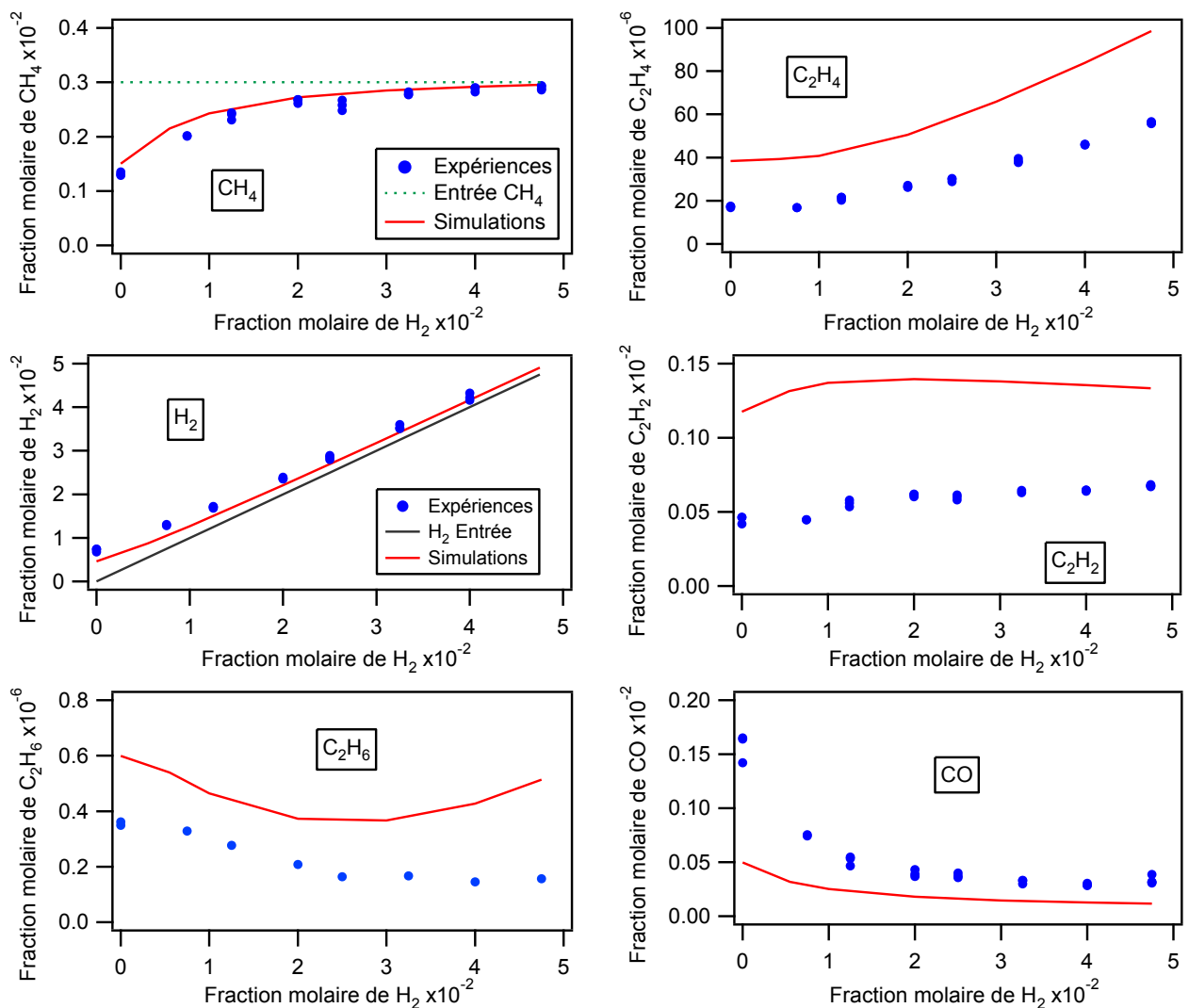


Figure 4-23 : évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en hydrogène à 1473 K [ $\text{CH}_4$  (0,3 %) ;  $\text{C}_2\text{H}_4$  (0,15 %) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

La figure 4-24 présente les fractions molaires de propène, d'allène, de propyne, de 1,3-butadiène, de butène et de vinylacétyle en fonction de la fraction molaire de  $H_2$  ajoutée aux réactifs à 1473 K. La quantité de propène augmente avec la teneur en hydrogène ajoutée tandis que celles d'allène, de propyne et de vinylacétyle diminuent très légèrement. Les quantités cumulées de butène et de 1,3-butadiène augmentent avec la teneur en hydrogène.

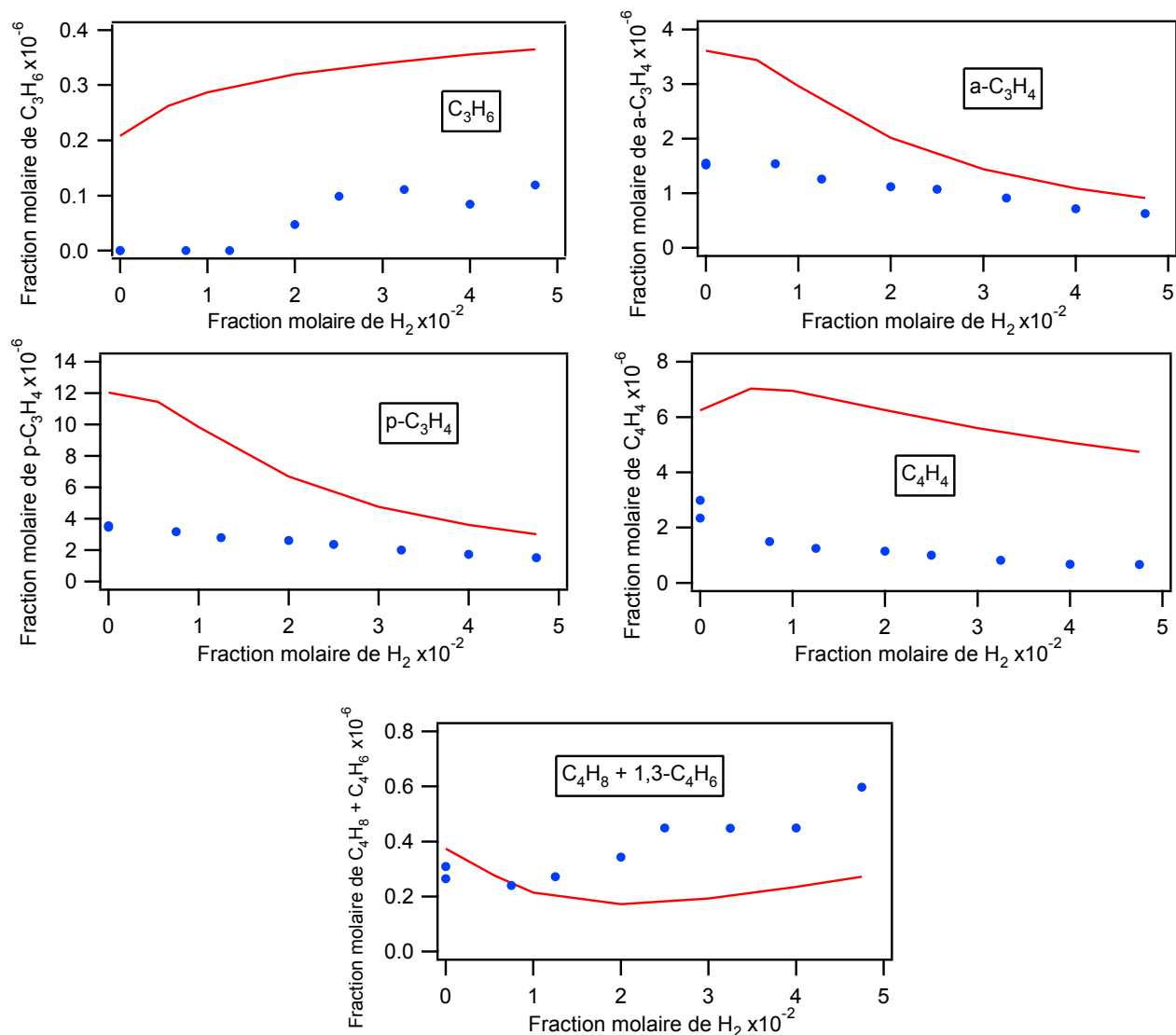


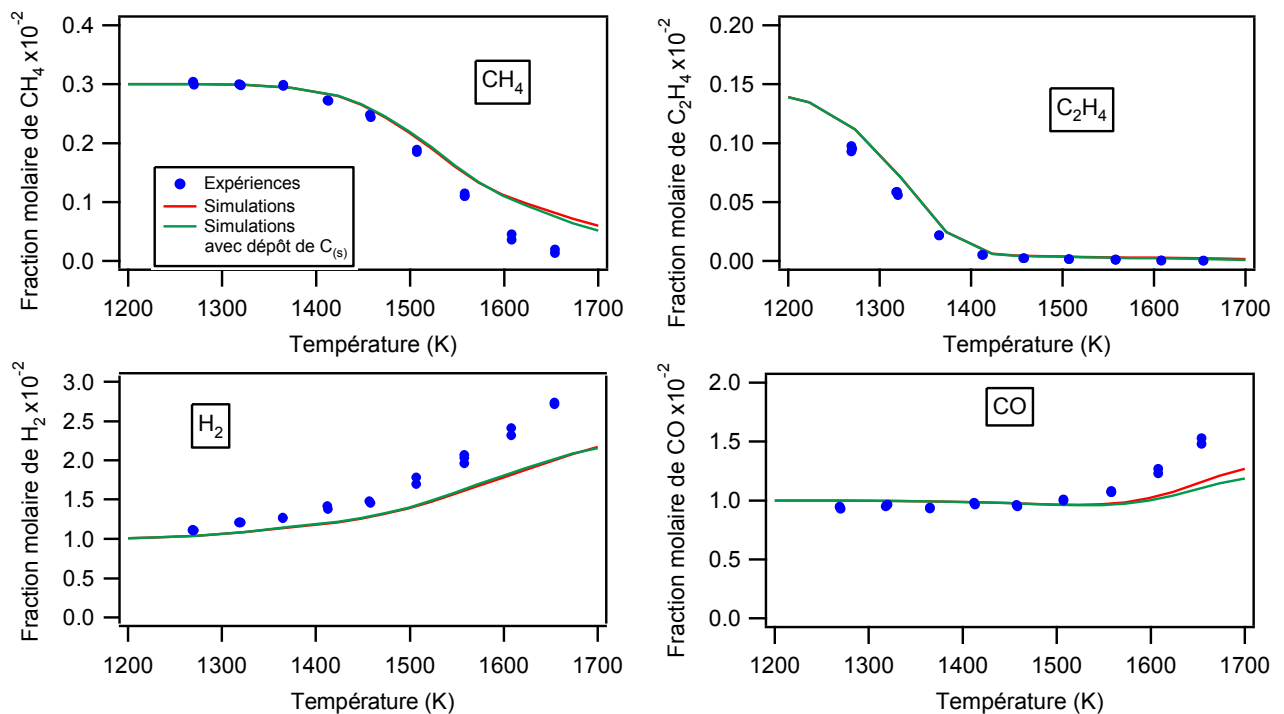
Figure 4-24 : évolution des  $C_3$  et  $C_4$  en fonction de la teneur en hydrogène à 1473 K [ $CH_4$  (0,3 %) ;  $C_2H_4$  (0,15 %) ;  $H_2O$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

Le mécanisme prévoit correctement l'évolution des réactifs et produits lors de l'ajout d'hydrogène, sauf pour l'éthane. En effet, au-dessus de 3 % d'hydrogène, nous avons observé une quantité quasi constante de cet hydrocarbure lorsque la teneur en hydrogène ajoutée augmente alors que le modèle en prévoit la production. Les données simulées pour le méthane et l'hydrogène sont très proches des valeurs expérimentales. Le monoxyde de carbone est

légèrement sous-estimé notamment pour des teneurs faibles en hydrogène (inférieures à 1%). Les  $C_2$  insaturés sont surestimés d'un facteur 2 mais les tendances sont bien reproduites. Les formes des courbes modélisées et expérimentales des  $C_3 - C_4$  sont en assez bon accord. Les teneurs en propène et en vinylacétylène sont surestimées d'un facteur 3. C'est également le cas des fractions molaires d'allène et de propyne, mais uniquement jusqu'à un ajout de 3 % d'hydrogène. Au-delà, leurs quantités sont mieux prédites. Vu les teneurs dosées pour le butène et le 1,3-butadiène (inférieures au ppm), le mécanisme prédit correctement l'évolution de ces produits, malgré une très légère sous-estimation.

### III.2.3.2 Influence de la température

La figure 4-25 regroupe les courbes de consommation des hydrocarbures en  $C_1$  et  $C_2$  ainsi que la production d'hydrogène et des oxydes de carbone en fonction de la température pour un mélange  $CH_4$  (0,3%) /  $C_2H_4$  (0,15%) /  $H_2O$  (1%) /  $H_2$  (1%) /  $CO$  (1%). Le méthane ne commence à réagir qu'au-delà de 1350 K. L'éthylène est quant à lui quasi totalement converti dès 1450 K. C'est également à cette température qu'est formé du CO. L'acétylène présente un maximum aux alentours de 1400 K et est totalement converti à 1650 K.



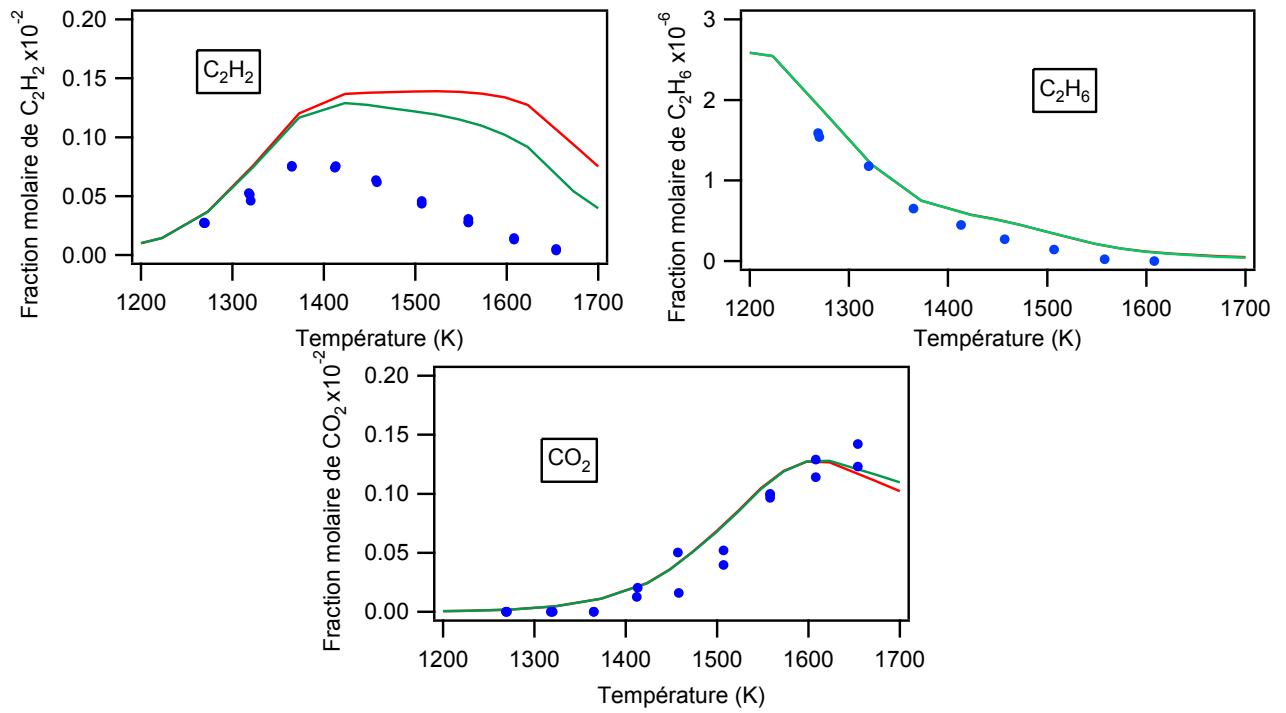
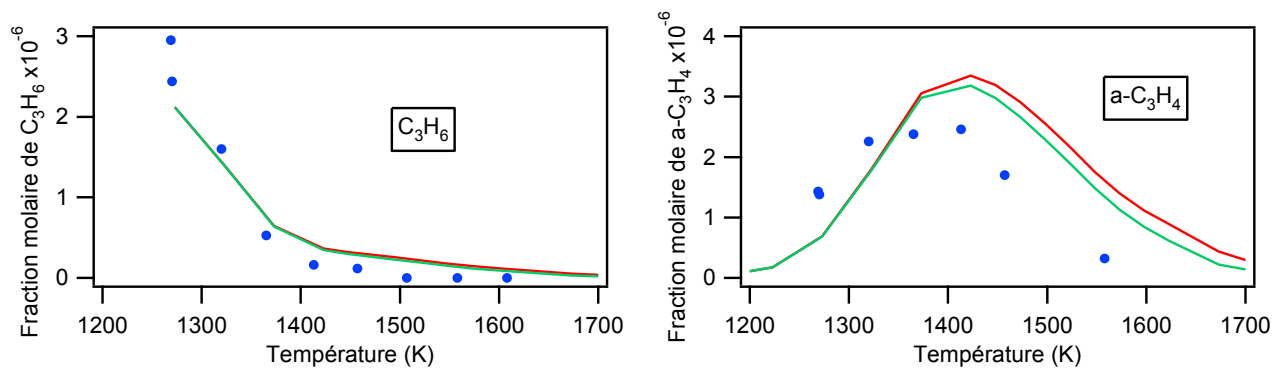


Figure 4-25 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température  
 [CH<sub>4</sub> (0,3 %) ; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (0,15 %) ; H<sub>2</sub>O (1%) ; H<sub>2</sub> (1%) ; CO (1%) ; τ=0,68 s ; P=800 Torr ;  
 diluant : argon]

La figure 4-26 présente les profils des C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> en fonction de la température. Les quantités de propène et de 1,3-butadiène et de butène diminuent lorsque la température augmente tandis que celles d'allène et de propyne présentent un maximum vers 1400 K. Au-delà de 1650 K, il n'y a plus d'hydrocarbures possédant moins de cinq atomes de carbone dans le mélange gazeux.



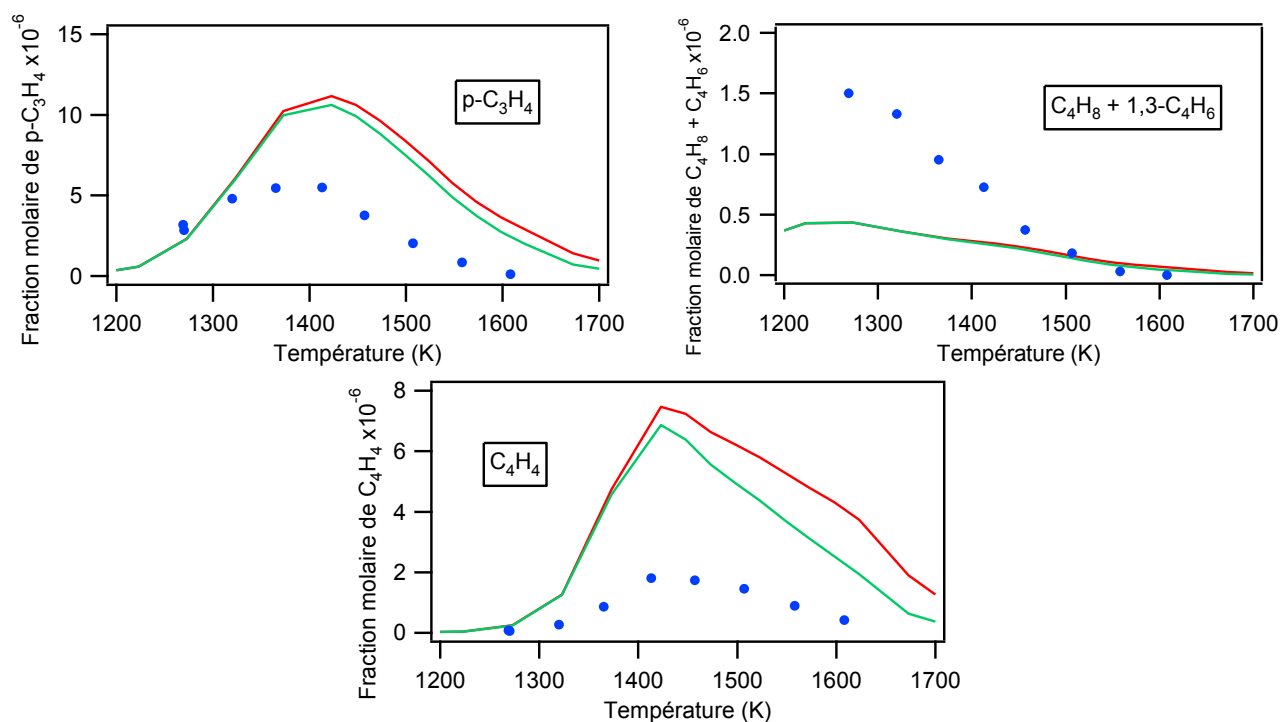


Figure 4-26 : évolution des  $\text{C}_3$  et  $\text{C}_4$  en fonction de la température  
 [ $\text{CH}_4$  (0,3 %) ;  $\text{C}_2\text{H}_4$  (0,15 %) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (1%) ;  $\text{H}_2$  (1%) ;  $\text{CO}$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ;  
 diluant : argon]

Le comportement des réactifs et produits lors du vaporeformage du mélange complexe contenant du méthane et de l'éthylène est correctement prédit par le mécanisme. Au-dessus de 1550 K, la fraction molaire de méthane est légèrement surestimée. A l'inverse, l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont sous-estimés à haute température. Les prédictions pour l'éthylène, l'éthane et le dioxyde de carbone présentent un excellent accord avec les valeurs observées expérimentalement. La formation d'acétylène est surestimée par le modèle, que ce soit avec ou sans la réaction de dépôt. La  $T_{\text{max}}$  de cet hydrocarbure est cependant correcte. Les  $\text{C}_3$  sont très bien prédits. En-dessous de 1500 K, les produits  $\text{C}_4\text{H}_8$  et 1,3- $\text{C}_4\text{H}_6$  sont sous-estimés. Le mécanisme prévoit une formation légèrement plus importante de vinylacétylène que celle observée. Les faibles différences existant entre les valeurs simulées avec et sans la réaction de dépôt de l'acétylène montrent qu'elle a très peu d'influence dans ce cas, ce qui est normal en présence d'eau.

### III.2.3.3 Influence de la teneur en CO à 1473 K

La figure 4-27 présente les fractions molaires de méthane, d'hydrogène, d'éthane, d'éthylène et d'acétylène en fonction de la fraction de CO ajoutée au mélange complexe  $\text{CH}_4$  (0,3%) /  $\text{C}_2\text{H}_4$  (0,15%) /  $\text{H}_2\text{O}$  (1%) /  $\text{H}_2$  (1%) à 1473 K. Comme dans le cas de la pyrolyse du méthane pur, de faibles ajouts de CO ne semblent pas avoir d'effet observable sur les différents produits du reformage du mélange à 1473 K. L'éthane est présent en quantité inférieure à 0,5 ppm. La formation de  $\text{CO}_2$  a été observée. Ceci est probablement dû à la réaction de water gas shift.

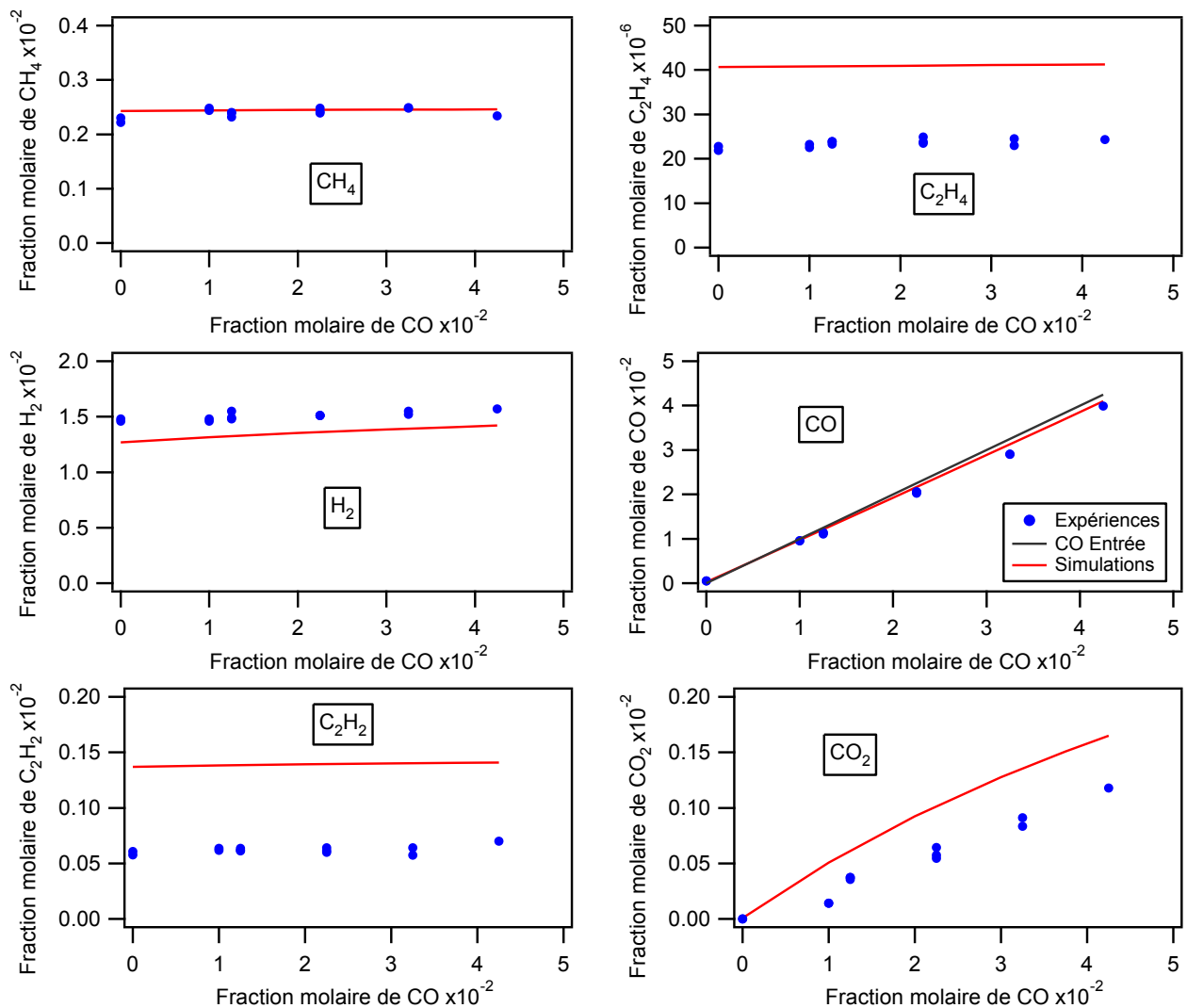


Figure 4-27 : évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en monoxyde de carbone à 1473 K

[ $\text{CH}_4$  (0,3 %) ;  $\text{C}_2\text{H}_4$  (0,15 %) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (1%) ;  $\text{H}_2$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

La figure 4-28 présente les fractions molaires de propène, d'allène, de propyne et de 1,3-butadiène + butène en fonction de la fraction de CO ajoutée aux réactifs à 1473 K. L'ajout de CO n'a pas d'effet sur la quantité des produits formés.

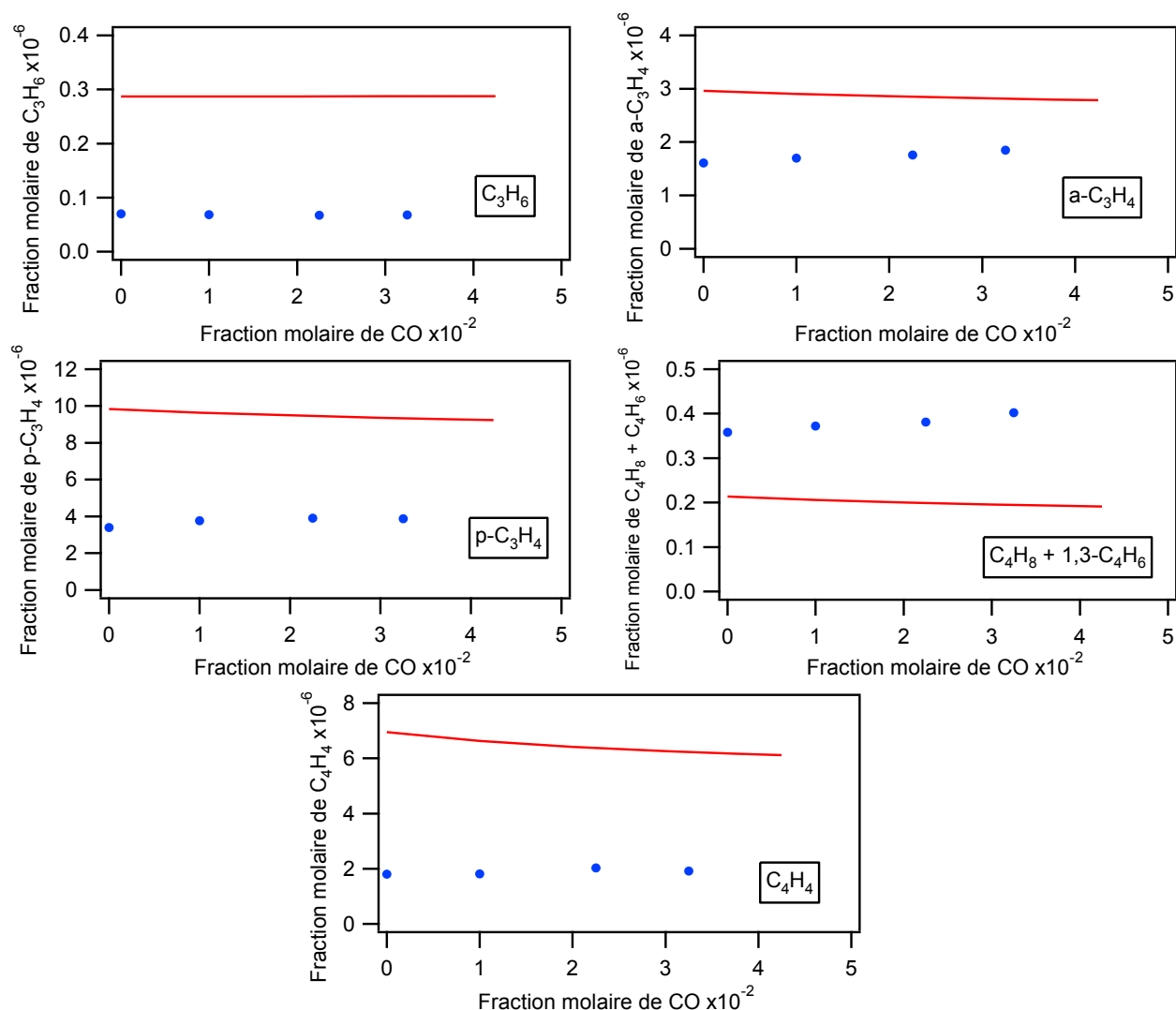


Figure 4-28 : évolution des C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> en fonction de la teneur en monoxyde de carbone à 1473 K [CH<sub>4</sub> (0,3 %) ; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (0,15 %) ; H<sub>2</sub>O (1%) ; H<sub>2</sub> (1%) ; τ=0,68 s ; P=800 Torr ; diluant : argon]

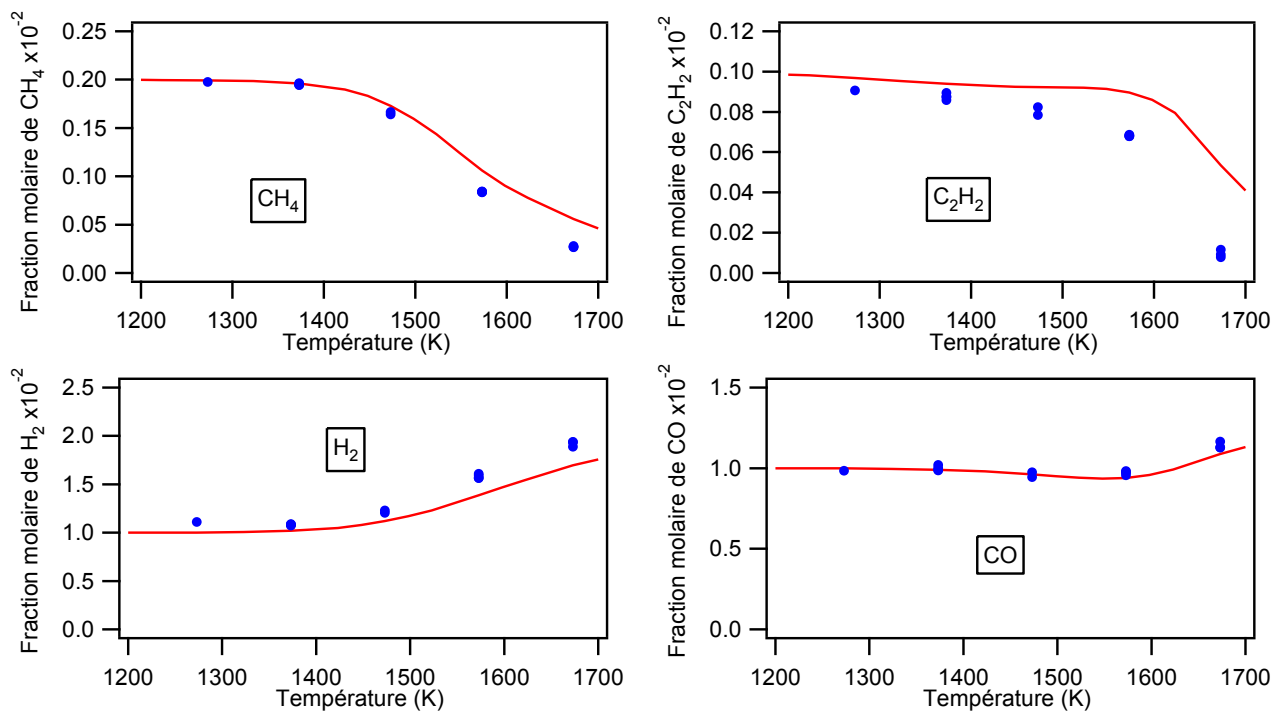
Les simulations reproduisent bien le peu d'effet cinétique du monoxyde de carbone sur le reformage du méthane et de l'éthylène. Les courbes modélisées du méthane, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone présentent un excellent accord avec les données expérimentales. Les C<sub>2</sub> insaturés ainsi que le dioxyde de carbone sont légèrement surestimés. Le mécanisme prévoit correctement les tendances pour les C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub>. Le propène, l'allène, le propyne et le vinylacétyleène sont surestimés à l'inverse de la quantité cumulée de butène et de 1,3-butadiène.



### III.3 Etude du reformage de l'acétylène

#### III.3.1 Influence de la température

L'acétylène étant un important précurseur des suies, nous avons choisi de travailler avec des faibles quantités d'hydrocarbures afin de limiter les dépôts de carbone dans le réacteur. La figure 4-29 regroupe les courbes de consommation des hydrocarbures en C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> ainsi que la production d'hydrogène et des oxydes de carbone en fonction de la température pour le mélange complexe CH<sub>4</sub> (0,2%) / C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0,1%) / H<sub>2</sub>O (1%) / H<sub>2</sub> (1%) / CO (1%). Même aux plus hautes températures étudiées pour ce mélange gazeux, les hydrocarbures ne sont pas totalement consommés. Les conversions du méthane et de l'acétylène démarrent respectivement aux alentours de 1380 et 1200 K. A 1673 K, il reste 14 % de méthane et 9 % de l'acétylène initialement introduits. De l'hydrogène est produit à partir de 1400K. Le monoxyde de carbone est très faiblement consommé entre 1373 et 1573 K puis présente une augmentation de sa teneur au-delà. Les quantités de dioxyde de carbone augmentent avec la température jusque 1600 K puis diminuent. La fraction molaire d'éthylène diminue lorsque la température croît. Le profil de l'éthane présente un maximum vers 1380 K. Nous pouvons de plus remarquer que les fractions molaires de cet hydrocarbure sont très faibles.



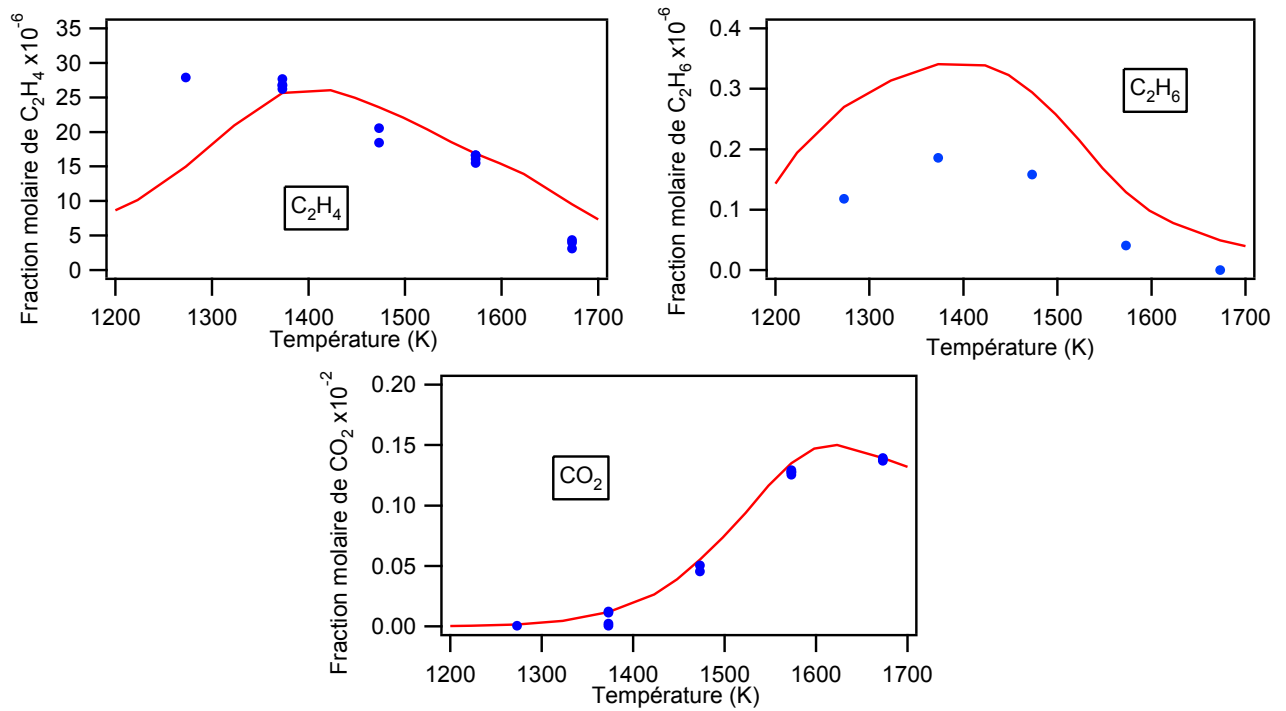
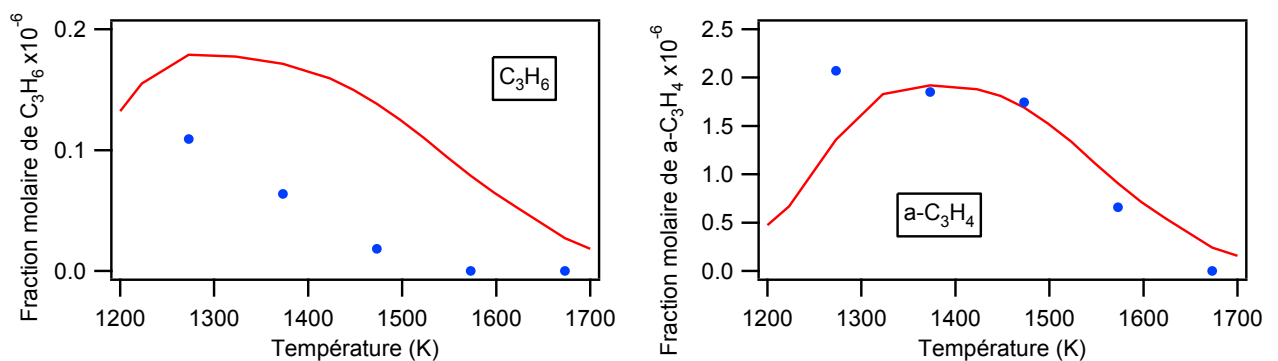


Figure 4-29 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température  
 [CH<sub>4</sub> (0,2 %) ; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0,1 %) ; H<sub>2</sub>O (1%) ; H<sub>2</sub> (1%) ; CO (1%) ;  $\tau=0,68$  s ; P=800 Torr ;  
 diluant : argon]

Comme le montre la figure 4-30 qui regroupe les fractions molaires de C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub>, ceux-ci sont totalement consommés à partir de 1700 K. Les teneurs en propène, allène, propyne et 1,3-butadiène + butène diminuent avec la température. Nous avons pu constater la formation, aux températures intermédiaires, d'autres hydrocarbures insaturés possédant quatre atomes de carbone tels que le vinylacétylène dont la fraction molaire présente un maximum aux alentours de 1470 K. Du diacétylène est produit aux plus hautes températures.



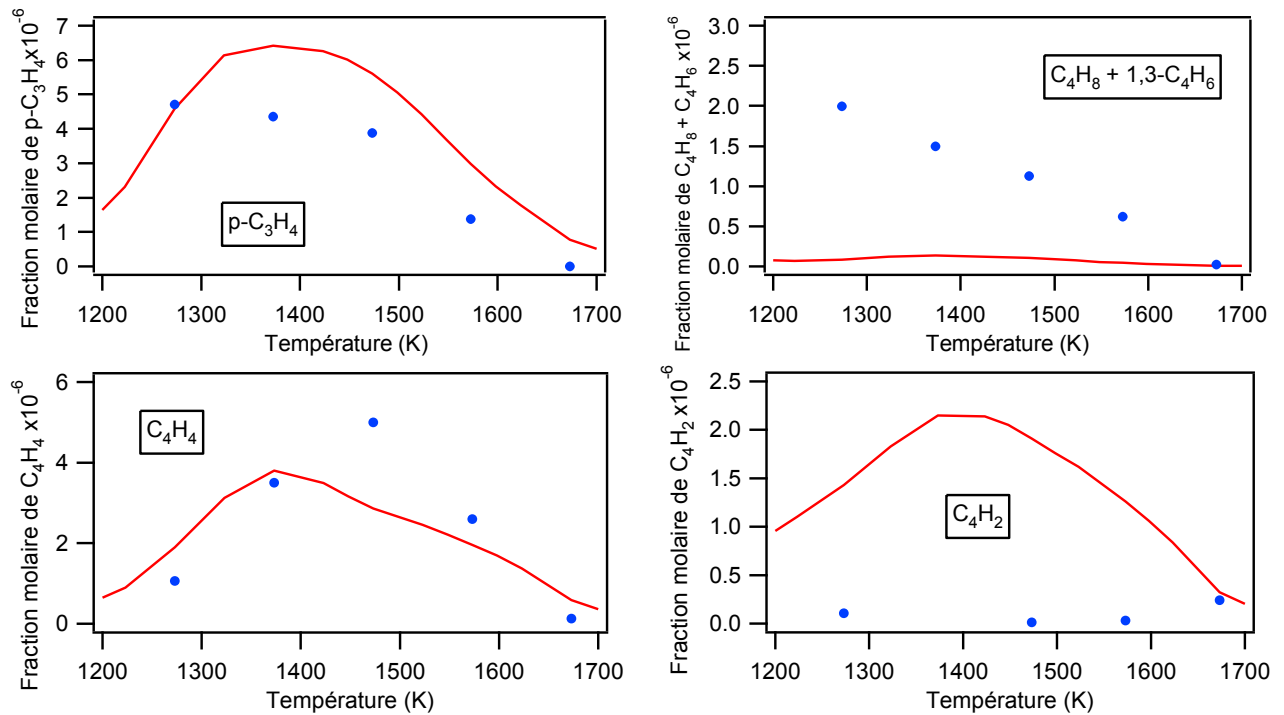


Figure 4-30 : évolution des C<sub>3</sub> et C<sub>4</sub> en fonction de la température  
 [CH<sub>4</sub> (0,2 %) ; C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0,1 %) ; H<sub>2</sub>O (1%) ; H<sub>2</sub> (1%) ; CO (1%) ;  $\tau=0,68$  s ; P=800 Torr ;  
 diluant : argon]

Le mécanisme prédit avec un très bon accord la conversion des réactifs et la formation des produits légers. Seul l'éthane est très légèrement surestimé mais nous retrouvons qualitativement l'évolution de sa concentration avec la température. Concernant les C<sub>3</sub> – C<sub>4</sub>, le propène reste un peu surestimé tandis que l'allène, le propyne et le vinylacétylène sont très correctement simulés, malgré une  $T_{\max}$  un peu décalée pour ce dernier. Les simulations n'arrivent pas à prévoir les quantités de C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> et surestiment C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. Ce problème peut être lié à des voies de consommation de l'acétylène ou à des constantes cinétiques mal évaluées.

L'étude du mélange précédent a été réalisée en réacteur propre et en réacteur contenant beaucoup de carbone solide (sous forme de suies). La figure 4-31 présente les fractions molaires des espèces pour lesquelles nous avons pu observer les plus grands écarts en absence (ronds rouges) et en présence de particules solides (triangles noirs). Le carbone augmente la conversion, ce qui équivaut à augmenter la température de reformage. L'acétylène semble être beaucoup plus sensible que l'éthane vis-à-vis de l'influence des dépôts de carbone présents au sein du réacteur.

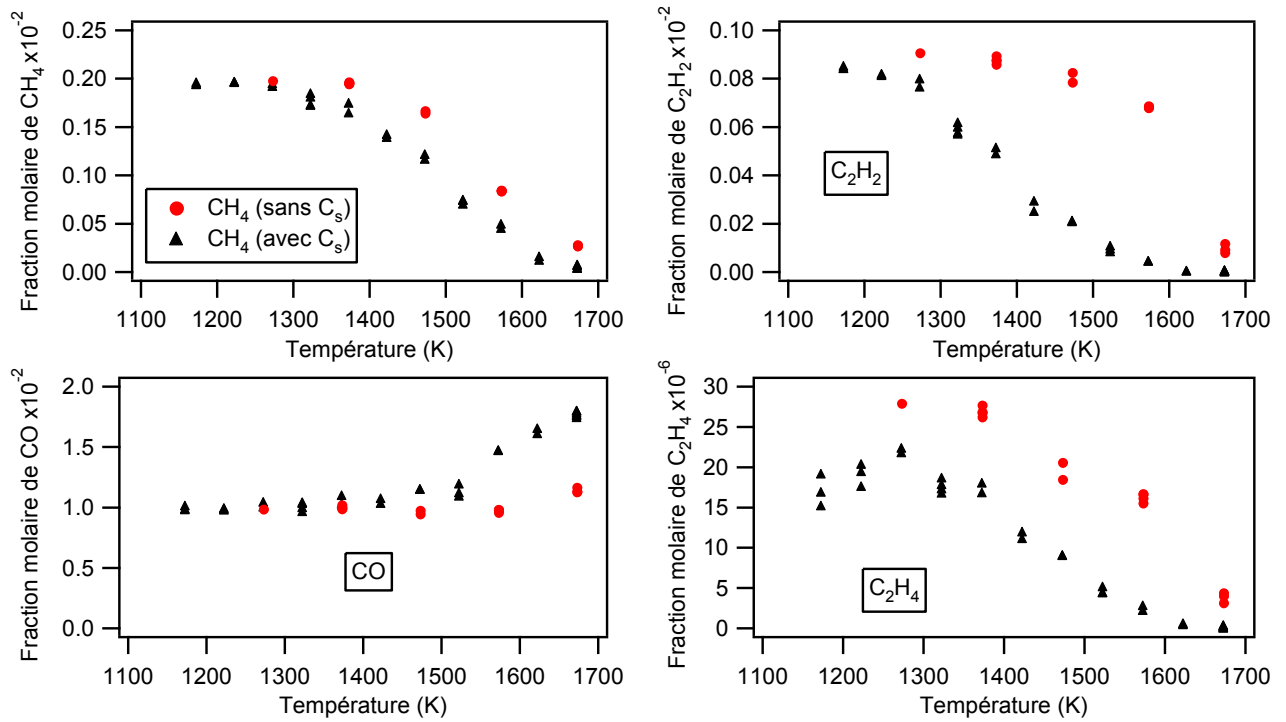


Figure 4-31 : influence d'un dépôt de carbone sur les fractions molaires du méthane, de l'acétylène, du monoxyde de carbone et de l'éthylène en fonction de la température

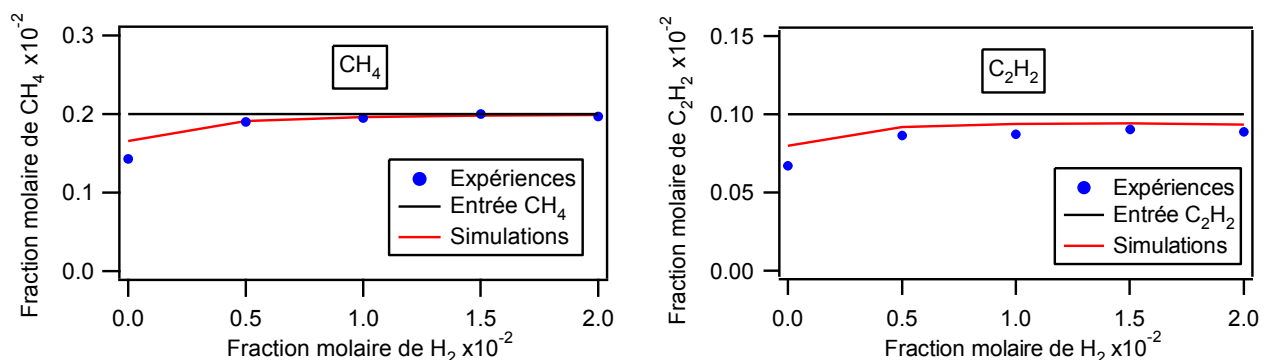
Comme nous l'avons montré précédemment (§ I.2) lors de l'étude de l'éthane, le carbone solide se déposant sur les parois du réacteur ne semble pas avoir d'effet sur le reformage de cet hydrocarbure. En revanche, nous avons pu mettre en évidence un effet inducteur de ce dépôt sur la conversion du méthane en présence d'eau et d'acétylène. Les deux derniers cas présentés dans le tableau 4-6 laissent à penser que l'eau tendrait à augmenter l'effet accélérateur en présence de dépôt de carbone au sein du réacteur. Il faut cependant noter que lors du passage de vapeur d'eau dans un réacteur contenant des dépôts de carbone, nous n'avons observé ni monoxyde de carbone ni hydrocarbure en sortie du réacteur.

Tableau 4-6 : influence d'un dépôt de carbone sur les fractions molaires de  $CH_4$  et  $C_2H_2$  dans certaines conditions expérimentales

Température		Réacteur non coké	Conversion (%)	Réacteur coké	Conversion (%)
CH <sub>4</sub> (0,63%) pur					
1323 K	CH <sub>4</sub>	6,20E-03	1,6	5,70E-03	9,5
	H <sub>2</sub>	7,50E-05		8,00E-04	
1673 K	CH <sub>4</sub>	7,20E-05	98,9	3,00E-05	99,5
	H <sub>2</sub>	1,04E-02		1,12E-02	
CH <sub>4</sub> (0,63%) + H <sub>2</sub> O (4,8%)					
1373 K	CH <sub>4</sub>	6,00E-03	4,8	4,10E-03	35,0
CH <sub>4</sub> (0,2%) + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (0,1%) + H <sub>2</sub> (1%) + CO (1%) + H <sub>2</sub> O (1%)					
1373 K	CH <sub>4</sub>	1,95E-03	2,5	1,70E-03	15,0
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	8,70E-04	13,0	5,10E-04	49,0
	CO	1,00E-02		1,10E-02	

### III.3.2 Influence de H<sub>2</sub> sur le mélange CH<sub>4</sub> / C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O / CO / H<sub>2</sub> à 1373 K

La figure 4-32 présente les fractions molaires de méthane, d'hydrogène, d'éthane, d'éthylène, d'acétylène et d'oxydes de carbone en fonction de la fraction d'hydrogène ajoutée aux réactifs à 1373 K. Un fort effet inhibiteur de H<sub>2</sub> apparaît dès les faibles ajouts. A plus forte concentration, la fraction molaire de méthane ne varie plus, sa quantité tend vers celle introduite (0,2 %). L'acétylène tend également vers un pallier mais sa quantité (0,09 %) reste toutefois légèrement inférieure à celle introduite (0,1 %). La teneur en monoxyde de carbone ne varie pas sur le domaine de concentration étudié. La quantité d'hydrogène dosée en sortie du réacteur est sensiblement identique à celle introduite initialement. La fraction molaire d'éthylène diminue entre 0 et 0,5 % puis augmente au-delà. Celles d'éthane et de dioxyde de carbone décroissent lorsque la teneur en hydrogène ajoutée augmente.



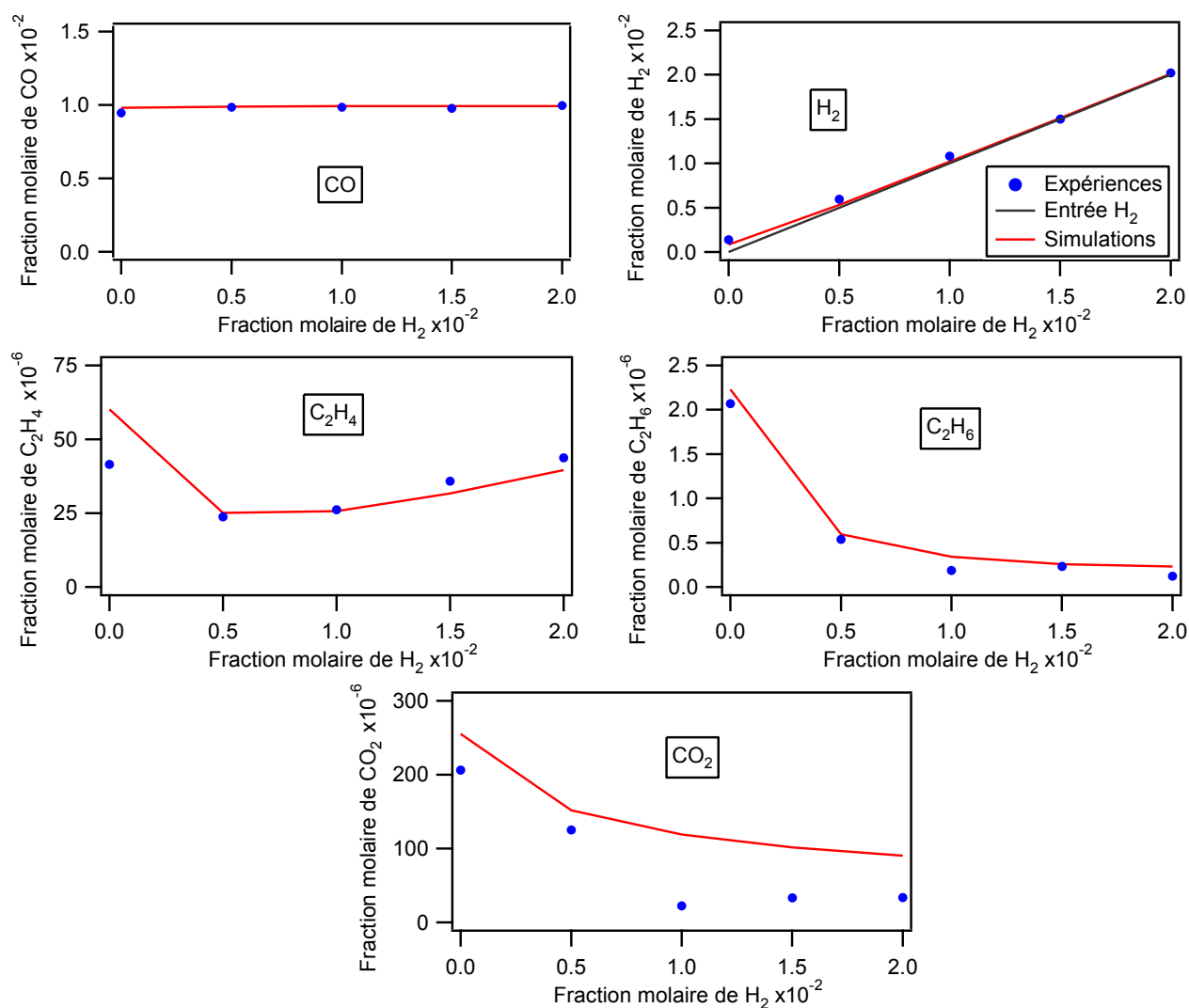


Figure 4-32 : évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en hydrogène à  $1373\text{ K}$  [ $CH_4$  (0,2 %) ;  $C_2H_2$  (0,1 %) ;  $H_2O$  (1%) ;  $CO$  (1%) ;  $\tau=0,68\text{ s}$  ;  $P=800\text{ Torr}$  ; diluant : argon]

La figure 4-33 présente les fractions de propène, d'allène, de propyne, de 1,3-butadiène + butène et la somme des autres  $C_4$  en fonction de la fraction molaire de  $H_2$  ajoutée aux réactifs à  $1373\text{ K}$ . Toutes ces espèces, sauf le propène, voient leur quantité diminuer lorsque la teneur en hydrogène augmente. Le profil du propène présente un minimum pour 0,5 % d'hydrogène ajouté.

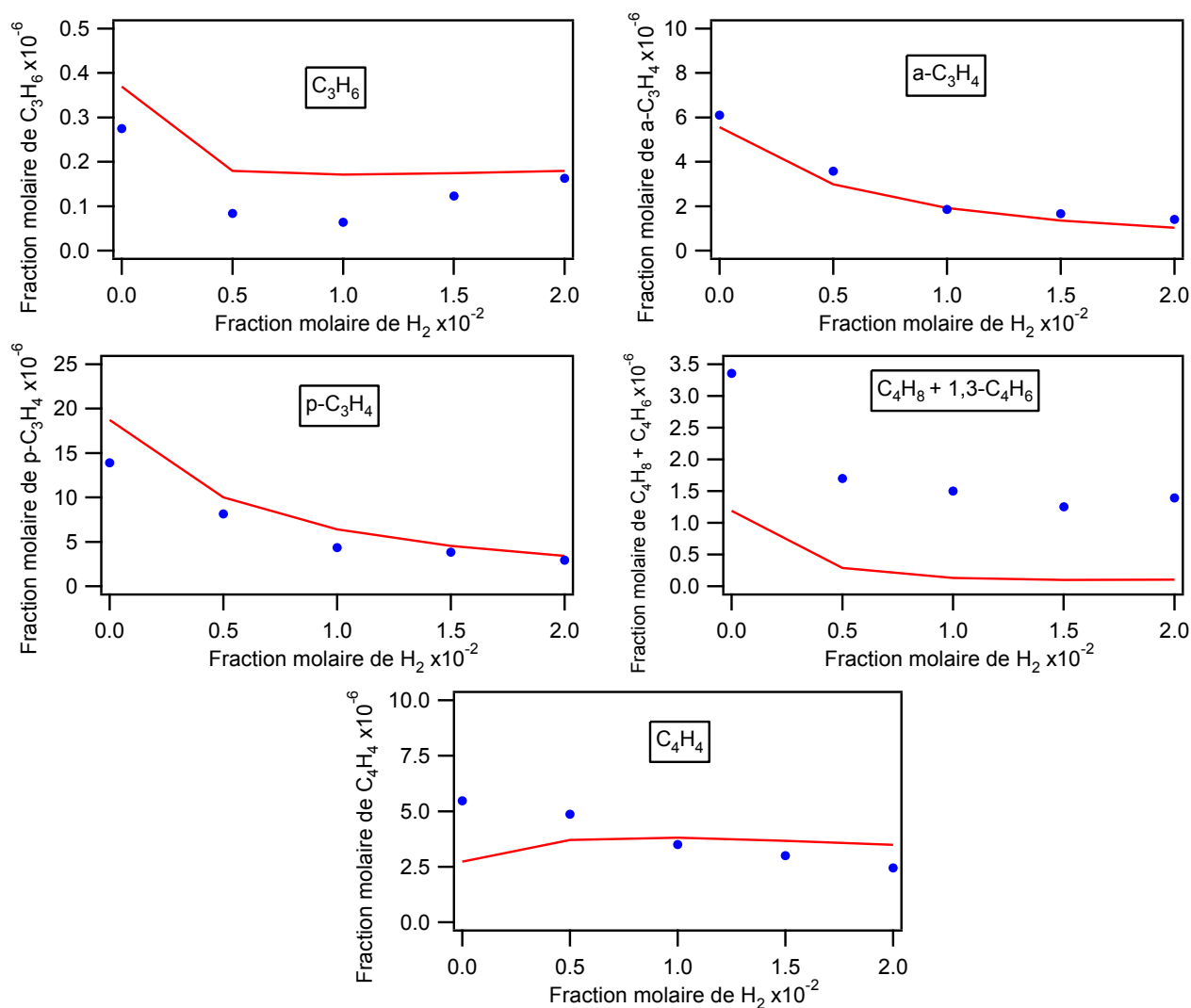
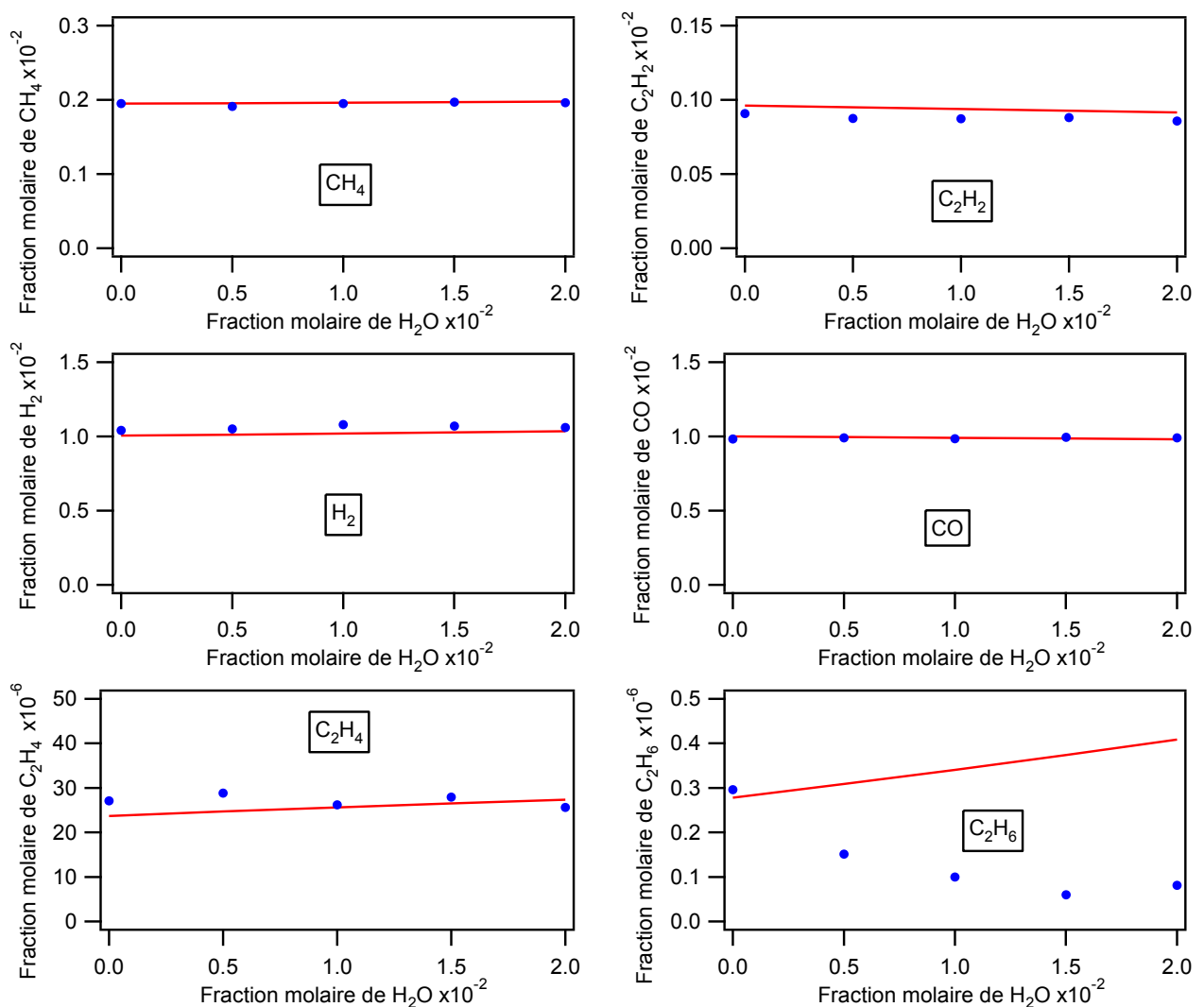


Figure 4-33 : évolution des  $C_3$  et  $C_4$  en fonction de la teneur en hydrogène à 1373 K [ $CH_4$  (0,2 %) ;  $C_2H_2$  (0,1 %) ;  $H_2O$  (1%) ;  $CO$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

L'effet inhibiteur de l'hydrogène sur le reformage des hydrocarbures est bien représenté par le modèle. Les profils simulés du méthane, de l'éthane, de l'éthylène, de l'acétylène, de l'hydrogène et des oxydes de carbone sont en parfait accord avec les données expérimentales. Les fractions molaires d'allène et de propyne sont très bien prédites. Alors que le profil expérimental est reproduit qualitativement pour  $C_4H_8+1,3-C_4H_6$ , les quantités sont sous-estimées d'un facteur 3. Leur teneur quasi constante au-delà de 1% d'hydrogène est bien reproduite par le mécanisme. Malgré des fractions molaires modélisées de vinylacétylène proches des valeurs expérimentales, le mécanisme prévoit son augmentation avec la fraction molaire d'hydrogène alors que nous avons observé l'effet inverse.

### III.3.3 Effet de la teneur en eau sur le mélange $\text{CH}_4 / \text{C}_2\text{H}_2 / \text{H}_2 / \text{CO}$ à 1373 K

La figure 4-34 présente les fractions molaires de méthane, d'hydrogène, d'éthane, d'éthylène, d'acétylène et d'oxydes de carbone en fonction de la fraction de  $\text{H}_2\text{O}$  ajoutée aux réactifs à 1373 K. Les faibles ajouts de vapeur d'eau ne semblent avoir d'effet que sur l'éthane et le dioxyde de carbone ; ce dernier voit sa fraction molaire augmenter en même temps que celle de l'eau. Les variations de ces deux produits restent néanmoins très faibles et sont relativement proches de leur limite de détection. Les bilans massiques en carbone de ces expériences sont compris entre 97,3 et 99,0% ; la présence d'eau limite les dépôts de suies. Par ailleurs, cette étude confirme que l'eau n'a que très peu d'effet chimique pour des températures inférieures à 1400 K.





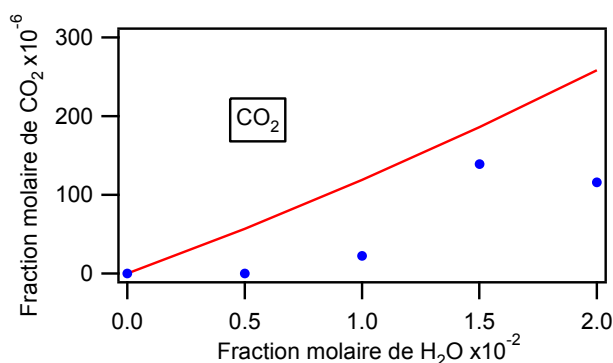


Figure 4-34 : évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en eau à **1373 K** [ $\text{CH}_4$  (0,2 %) ;  $\text{C}_2\text{H}_2$  (0,1 %) ;  $\text{H}_2$  (1%) ;  $\text{CO}$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

Le mécanisme confirme le fait qu'à 1373 K l'eau n'a pas d'influence sur le reformage d'un mélange complexe contenant du méthane et de l'acétylène. Tous les réactifs et produits présentent des simulations en excellent accord avec les valeurs expérimentales. Seul l'éthane diffère : le mécanisme prévoit une augmentation de sa teneur avec celle d'eau alors que nous avons observé l'inverse. Il est cependant important de préciser que les quantités impliquées sont très faibles, de l'ordre de 0,1 ppm, et proches de la limite de détection du FID.

#### III.4 Bilan de l'étude des hydrocarbures en C<sub>2</sub>

Différents mélanges gazeux complexes contenant des hydrocarbures possédant deux atomes de carbone (éthane, éthylène et acétylène) ainsi que des composés présents dans les gaz issus de la biomasse ont été étudiés en fonction de la température ou de la teneur en réactifs. Le comportement de l'éthane a été étudié en pyrolyse et en vaporeformage. Au-delà de 1300 K, il est totalement converti en méthane et en hydrocarbures insaturés en C<sub>2</sub>. La conversion de l'éthylène et de l'acétylène a toujours été analysée en présence de méthane afin de se placer dans des conditions proches de la composition des gaz de synthèse. L'ajout d'éthylène au méthane accélère le reformage de ce dernier. Les effets cinétiques de l'eau, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone sur la conversion de l'éthylène et de l'acétylène sont identiques à ceux observés sur la conversion du méthane. En effet, le monoxyde de carbone et la vapeur d'eau ne modifient pas ou peu la conversion des C<sub>2</sub> insaturés alors que l'hydrogène l'inhibe fortement. Cet effet est cependant moins important que pour le méthane.

La suite de ce travail a consisté à étudier le reformage d'une molécule modèle de goudrons, le benzène, afin de représenter la présence de ces molécules dans les gaz issus de la gazéification. Le chapitre suivant regroupe les résultats expérimentaux obtenus avec le benzène. Afin de ne pas déposer trop de particules de suies, la pyrolyse de cet hydrocarbure pur n'a pas été étudiée.

#### IV - Etude du benzène

La conversion du benzène a été étudiée en présence d'eau et d'hydrogène en fonction de la température. Nous avons également fait varier les teneurs de ces deux réactifs à une température fixe. Nous nous sommes finalement intéressés à deux mélanges complexes comportant, en plus de l'hydrogène et de l'eau, du dioxyde de carbone pour l'un, du méthane et du monoxyde de carbone pour le second. Les compositions des différents mélanges étudiés sont rassemblées dans le tableau 4-7 ; les paramètres dont l'influence sur la conversion du benzène est étudiée sont représentés en gras.

*Tableau 4-7 : Composition des mélanges gazeux étudiés (en ppm pour le benzène, en % molaire pour les autres réactifs ; diluant : hélium)*

Figures	P (Torr)	$\tau$ (s)	T (K)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
4-35 et 4-36	800	0,68	<b>1123-1473</b>	300	1				
4-37 et 4-38			<b>1123-1623</b>	300	1	1			
4-39			1473	300		<b>0 - 13</b>			
4-41			1323	300	<b>1 - 13</b>				
4-42 et 4-43			<b>1223-1623</b>	300	1	1		1	
4-45 et 4-46			<b>1223-1573</b>	300	1	1	1		0,2

##### IV.1 Vaporeformage du benzène

Nous avons étudié l'influence de la vapeur d'eau sur la conversion du benzène. La figure 4-35 présente la conversion du benzène et la production d'hydrogène, des hydrocarbures en C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> et du monoxyde de carbone en présence de 1 % d'eau. La conversion du benzène commence aux alentours de 1170 K ; au-delà de 1500 K, il est quasi totalement converti. L'éthylène présente un maximum aux alentours de 1320 K alors que les quantités d'acétylène, de

méthane, d'hydrogène et de monoxyde de carbone augmentent en même temps que la température. En dessous de 1325 K, il n'y a aucune production d'hydrogène. Nous n'avons pas observé de dioxyde de carbone même aux plus hautes températures.

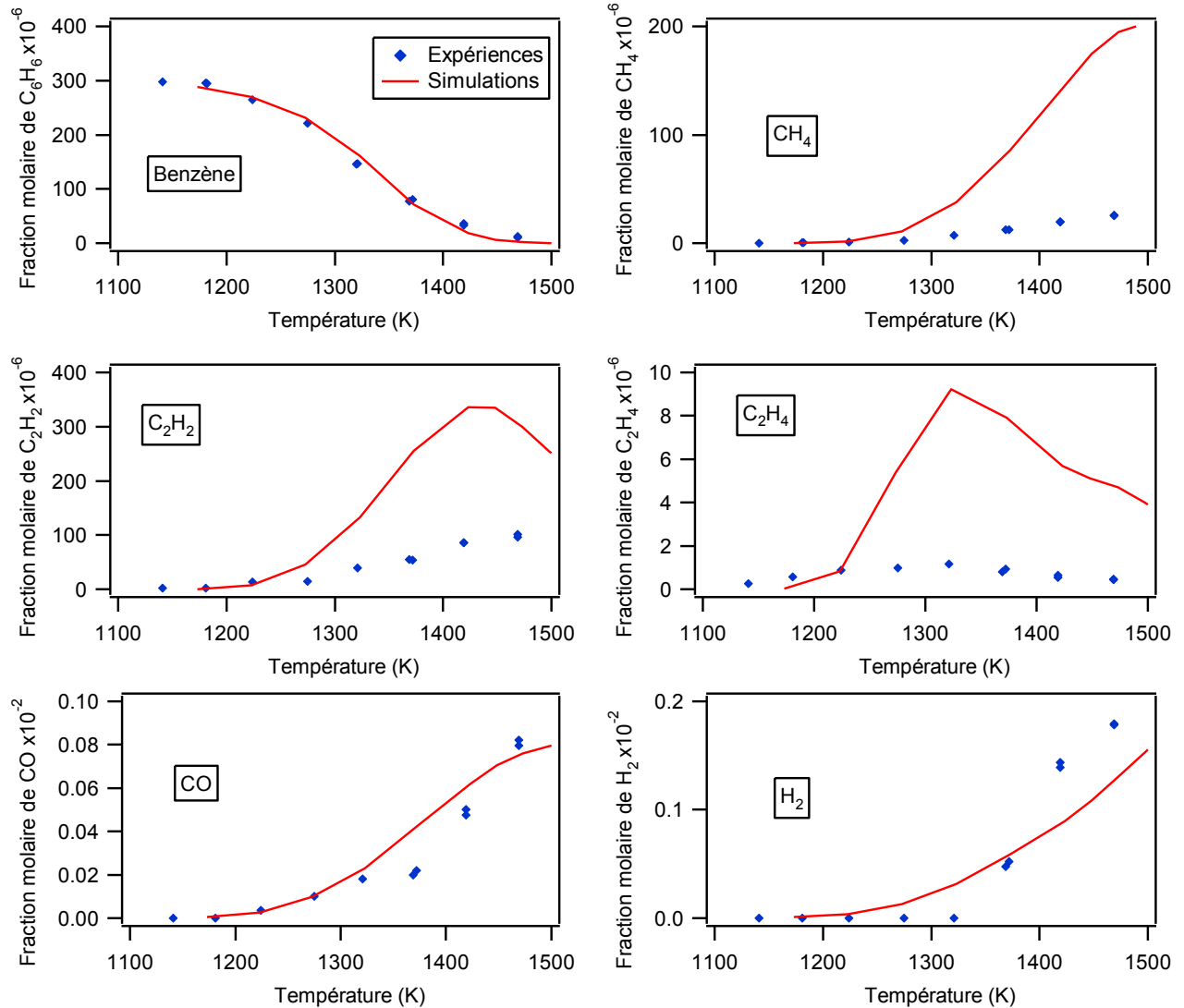


Figure 4-35 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température [ $C_6H_6$  (300 ppm) ;  $H_2O$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : hélium]

La figure 4-36 présente les profils des espèces lourdes piégées au cours du vaporeformage du benzène. De nombreux produits ont été détectés mais non quantifiés. Dès les plus basses températures, nous avons pu observer la formation de toluène, de phénylacétylène, de naphtalène, de biphényle ainsi que de l'acénaphthylène. Ces produits présentent tous un maximum à 1323 K sauf le biphényle qui a un maximum à 1273 K. Le biphényle est celui des cinq hydrocarbures lourds qui est formé en plus grande quantité : il y en a entre trois et dix fois plus que les quatre autres. Aux plus hautes températures, il ne reste que du toluène. Les autres

hydrocarbures ont probablement été reformés ou ont conduit à la formation de HAP ou de suies. Des dépôts de carbone ont en effet été observés dans les pièges en sortie de réacteur.

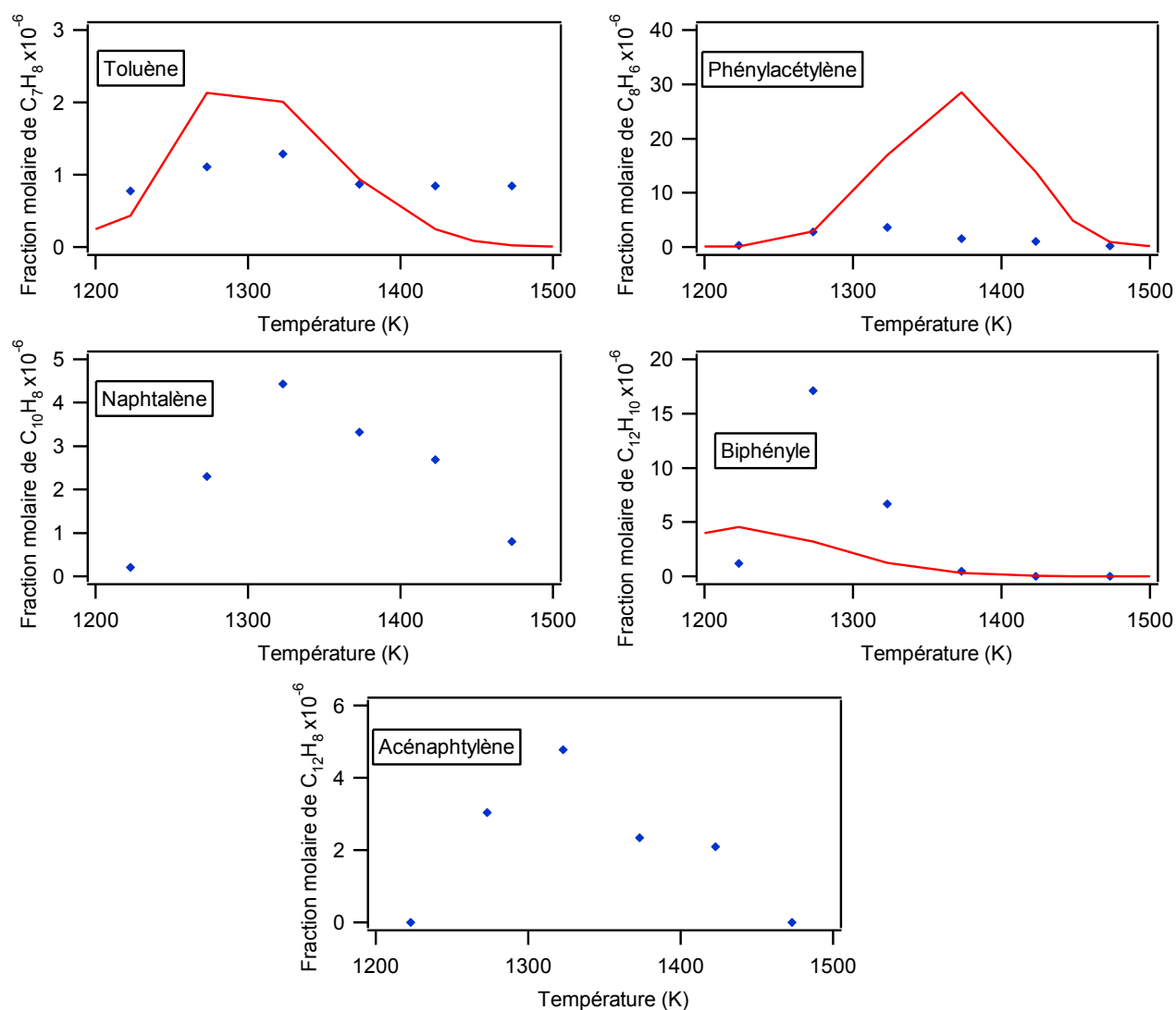


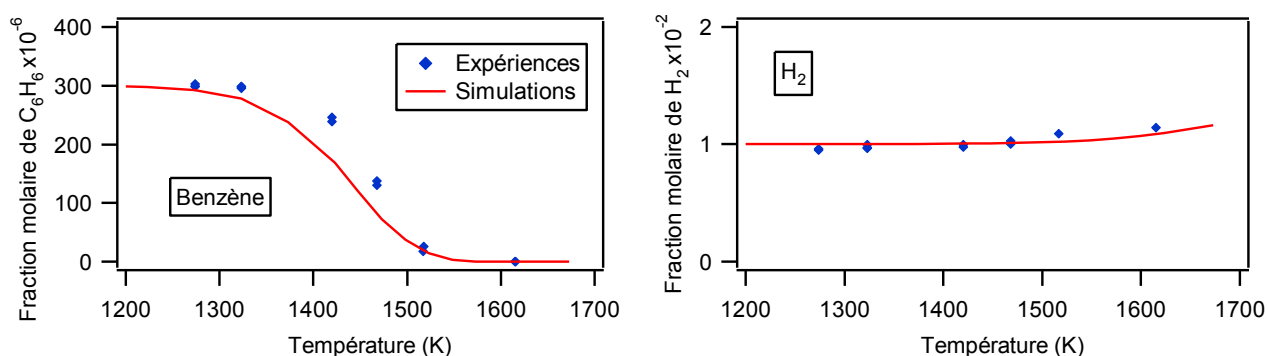
Figure 4-36 : évolution des fractions molaires des hydrocarbures lourds en fonction de la température [ $C_6H_6$  (300 ppm) ;  $H_2O$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : hélium]

La conversion du benzène est correctement prédite par le mécanisme. L'évolution simulée des fractions molaires de produits est en accord avec celle obtenue expérimentalement. L'hydrogène est sous-estimé au-dessus de 1400 K. Entre 1320 et 1450 K, la teneur en monoxyde de carbone prédite par le mécanisme est légèrement trop importante. La production des hydrocarbures en C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> est fortement surestimée à haute température. Il se peut que le mécanisme prévoit une décomposition trop rapide des espèces intermédiaires possédant entre deux et six atomes de carbone ou un reformage trop lent de ces composés. De plus, des voies de formation des suies à partir des C<sub>1</sub> – C<sub>2</sub> ou à partir des hydrocarbures lourds, notamment du

benzène ou du toluène, seraient peut-être à envisager. En ce qui concerne les espèces possédant plus de six atomes de carbone, la quantité de toluène est correctement prédite. Le phénylacétylène est surestimé tandis que le biphényle est sous-estimé. La  $T_{\max}$  simulée de ce dernier est inférieure d'une cinquantaine de Kelvin à la valeur expérimentale. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques possédant plus de douze atomes de carbone ne sont pas inclus dans le mécanisme ; c'est pourquoi nous avons présenté uniquement leurs valeurs expérimentales. Alors que nous avons observé expérimentalement jusqu'à 6 ppm de naphthalène, les valeurs simulées sont quasi nulles. Cependant, le mécanisme actuel ne contient pas (ou très peu) de voies de formation pour ces hydrocarbures lourds et il serait nécessaire, à terme, de considérer l'ensemble des réactions les impliquant.

#### IV.2 Vaporeformage d'un mélange $C_6H_6 / H_2 / H_2O$ . Effet de la température

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la température sur la conversion du benzène en présence d'hydrogène et de vapeur d'eau. Afin de limiter les dépôts de suies, nous avons conservé 1 % de vapeur d'eau dans le mélange réactionnel. La figure 4-37 présente la conversion du benzène en fonction de la température ainsi que la production du méthane, de l'éthylène de l'acétylène et du monoxyde de carbone. La conversion du benzène débute vers 1300 K au lieu de 1150 K en vaporeformage, ce qui montre que l'hydrogène possède un effet inhibiteur important sur le benzène comme sur le méthane. A cette température, dans le cas du mélange benzène/eau, la moitié du benzène est déjà convertie. Dès 1623 K, quasiment tout le benzène est consommé. Les profils de l'éthylène et de l'acétylène présentent un maximum aux alentours de 1500 K. L'eau ne commence à réagir avec les hydrocarbures qu'à partir de 1400 K.



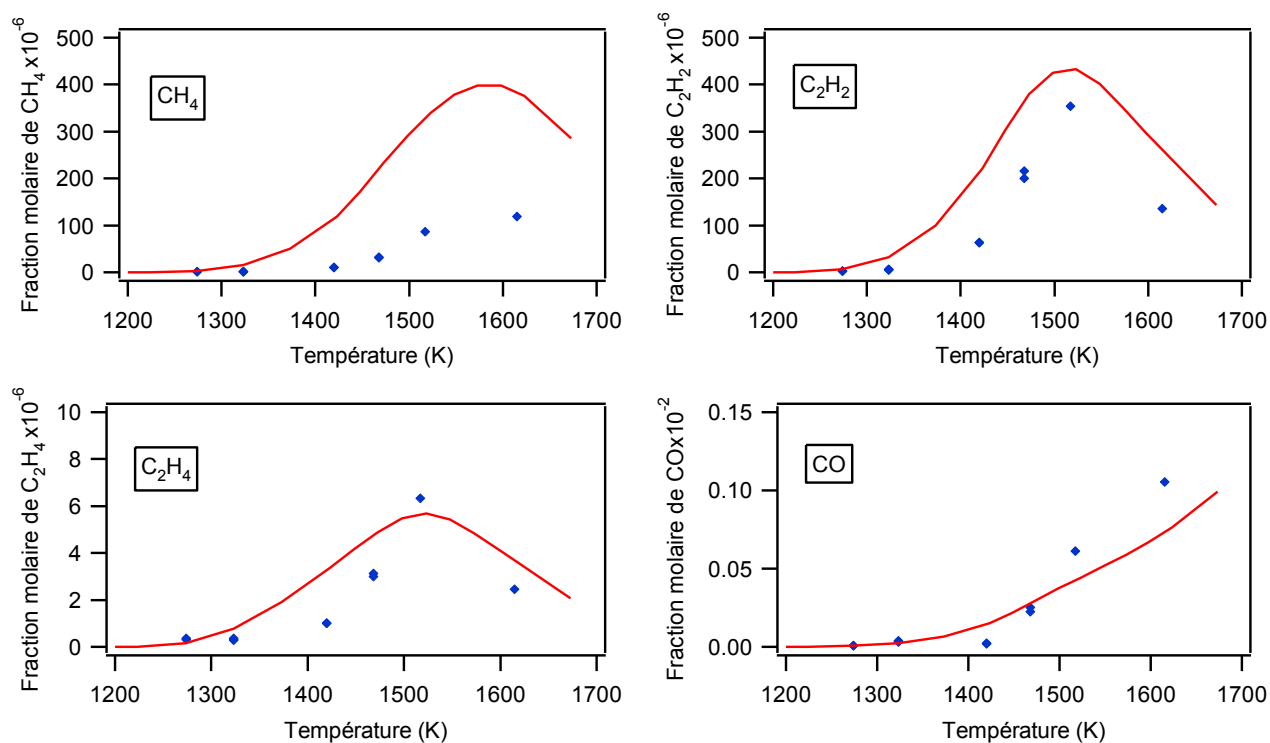
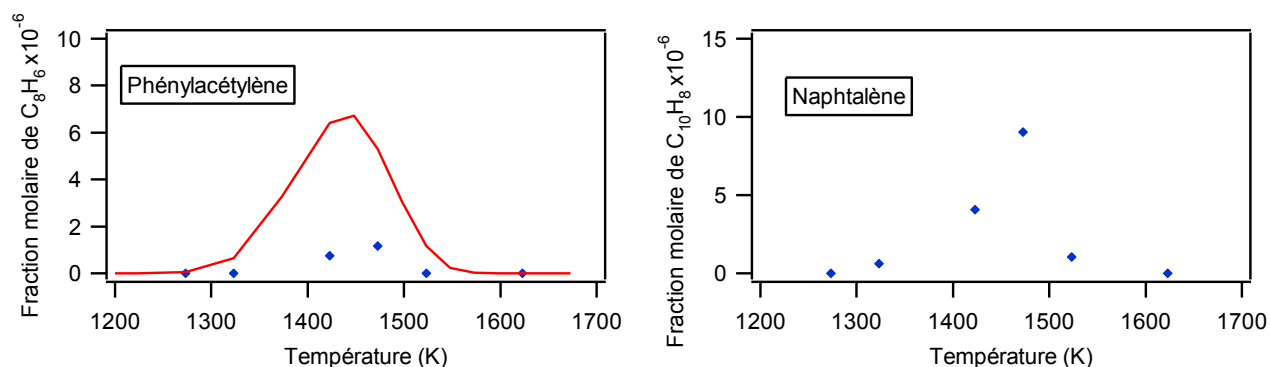


Figure 4-37 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température [ $\text{C}_6\text{H}_6$  (300 ppm) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (1%) ;  $\text{H}_2$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : hélium]

La figure 4-38 présente les espèces lourdes piégées et quantifiées. Nous avons pu constater la présence de phénylacétylène, de naphthalène, de biphenyle, d'acénaphthylène, de phénanthrène et de pyrène. Le phénylacétylène, le naphthalène, l'acénaphthylène et le pyrène présentent des quantités maximales aux alentours de 1473 K. Les fractions molaires de biphenyle et de phénanthrène sont quant à elles maximales vers, respectivement, 1323 et 1523 K. Le biphenyle, qui est un produit présent à basse température, est probablement un produit primaire de réaction du benzène.



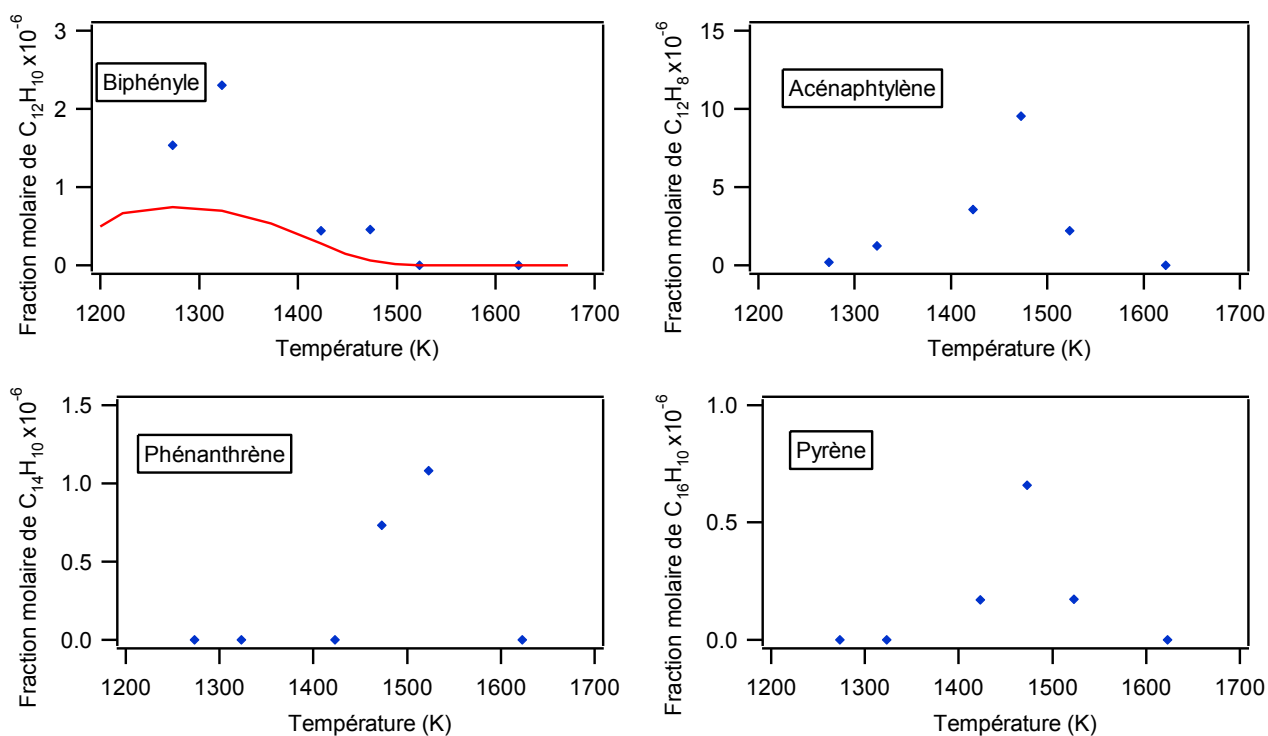


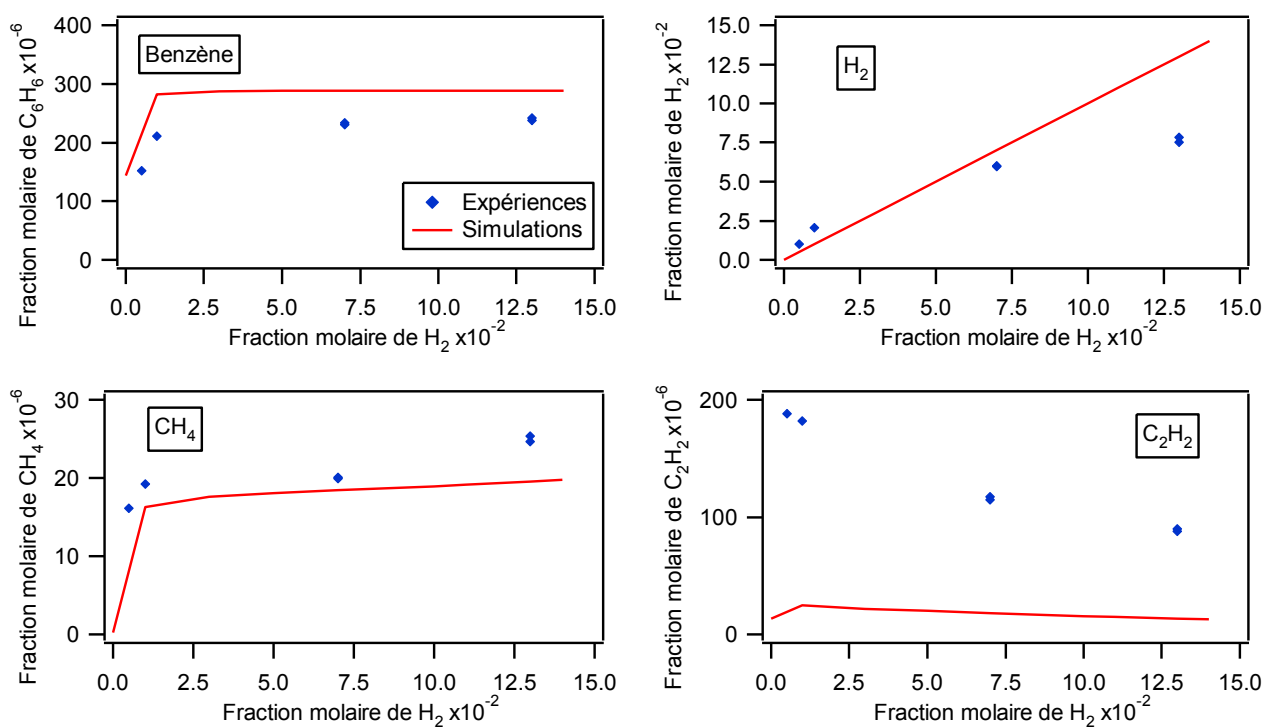
Figure 4-38 : évolution des hydrocarbures en  $C_7 - C_{16}$  en fonction de la température [ $C_6H_6$  (300 ppm) ;  $H_2O$  (1%) ;  $H_2$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : hélium]

L'évolution des réactifs et produits en fonction de la température est correctement prédite par le modèle. La réactivité du benzène est très légèrement surestimée. De plus, nous pouvons observer un décalage de 20 – 30 K entre les températures expérimentale et simulée pour obtenir une conversion identique entre 1350 et 1450 K. L'hydrogène est très bien prédit. Le monoxyde de carbone est sous-estimé à haute température alors que le méthane est surestimé dès 1330 K. Les hydrocarbures en  $C_2$  présentent un très bon accord entre expériences et simulations ; les  $T_{max}$  sont identiques et les quantités très proches. Le phénylacétylène est surestimé d'un facteur quatre mais la  $T_{max}$  est correctement simulée. Le biphényle est sous-estimé d'un facteur deux avec une  $T_{max}$  légèrement décalée. Le mécanisme prévoit des teneurs quasi nulles de naphthalène alors qu'il en a été observé expérimentalement des quantités non négligeables.

Les résultats simulés sont meilleurs que ceux obtenus précédemment pour le vaporeformage du benzène et montrent bien qu'il manque dans le modèle des voies de formation des suies car en présence d'hydrogène, l'importance de ces dernières diminue et les profils des espèces minoritaires sont mieux prédits par le mécanisme.

### IV.3 Influence de la teneur en hydrogène sur la pyrolyse du benzène

A 1473 K, dans un mélange gazeux ne contenant pas d'eau, nous avons fait varier la teneur en hydrogène à pourcentage constant de benzène (300 ppm). La figure 4-39 présente les profils du benzène et des espèces légères en fonction de la fraction molaire d'hydrogène ajoutée. Comme pour la pyrolyse du méthane en présence d'hydrogène, nous avons observé une diminution de la conversion dès les plus basses teneurs en hydrogène. Cependant, contrairement au cas du méthane pour lequel la conversion était nulle pour de fortes teneurs en hydrogène, le benzène est, quant à lui, toujours converti. Ainsi, par exemple, en présence de 13 % molaire d'hydrogène, environ 20 % du benzène sont consommés. Au-dessus de 5 % d'hydrogène, nous avons constaté que la quantité d'hydrogène dosé en sortie de réacteur était bien inférieure à la fraction en entrée. L'hydrogène a donc réagi avec le benzène ou avec les hydrocarbures insaturés produits à partir du benzène afin de former des hydrocarbures plus saturés. Ce fait est bien visible notamment sur les  $C_2$ . Lorsque la teneur en hydrogène augmente, la quantité d'acétylène formé diminue tandis que celles d'éthylène et d'éthane augmentent. Les produits lourds n'ont pas été dosés au cours de cette série d'expériences.





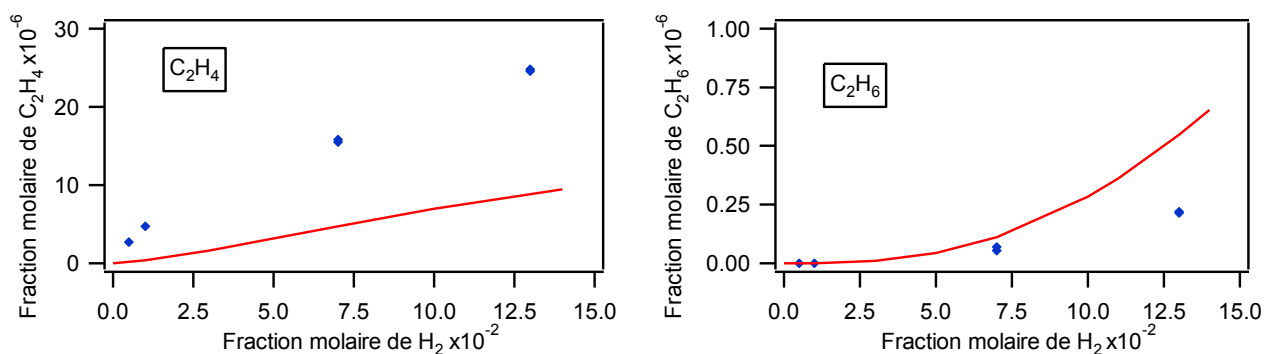


Figure 4-39 : évolution des réactifs et produits légers en fonction de la teneur en hydrogène à **1473 K** [ $C_6H_6$  (300 ppm) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : hélium]

Les solutions contenant les produits récupérés par piégeage présentent une coloration jaune significative de la présence de composés aromatiques ou polyaromatiques (Figure 4-40). Ceux-ci n'ont pas été dosés quantitativement mais la couleur des solutions nous permet de conclure sur l'évolution globale de leur concentration. Ces résultats sont à considérer avec prudence car tous les composés ne sont pas jaunes et, de plus, n'ont pas les mêmes nuances selon leur teneur. Il semblerait toutefois que plus la fraction molaire d'hydrogène ajoutée augmente, plus la solution est claire et donc moins il y a de composés aromatiques qui ont été formés au cours de la réaction.

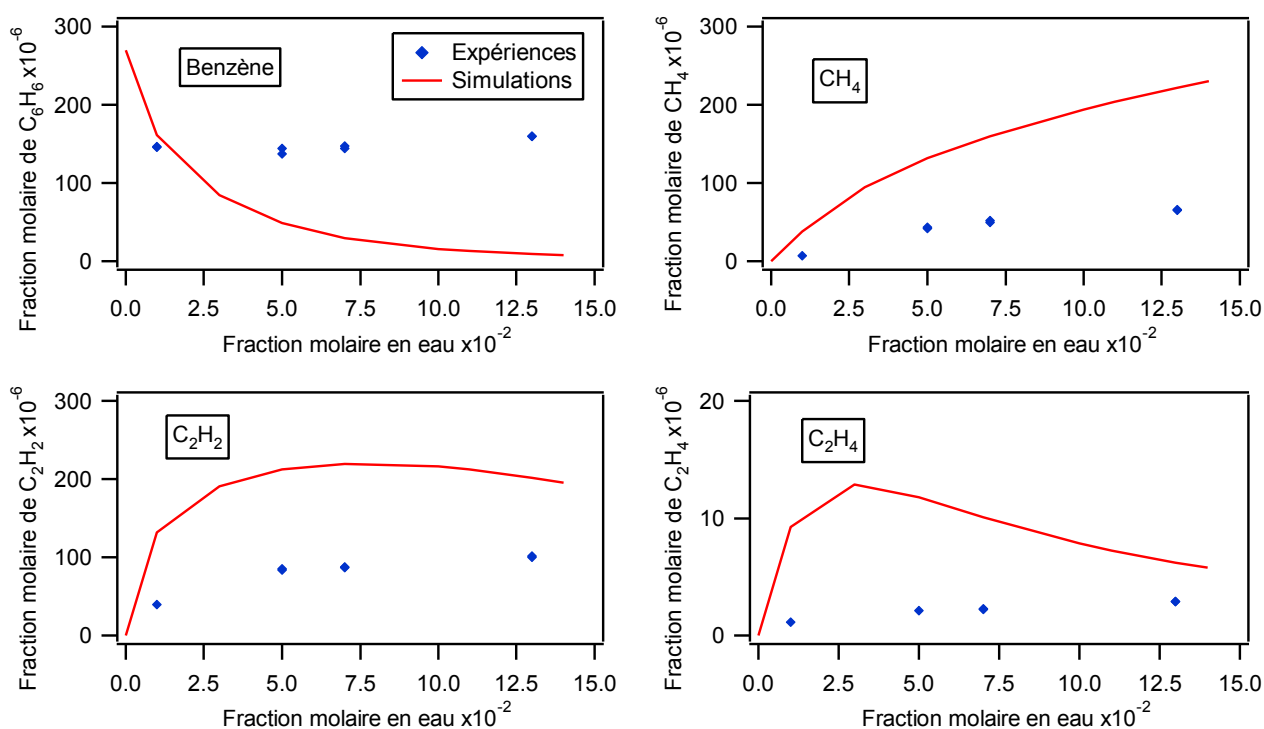


Figure 4-40 : évolution de la couleur des solutions obtenues par piégeage en fonction de la teneur en hydrogène à **1473 K** (de gauche à droite : 1, 7 et 13 % molaires d'hydrogène) [ $C_6H_6$  (300 ppm) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : hélium]

Malgré des tendances bien prévues par le mécanisme, l'effet inhibiteur de l'hydrogène sur la conversion du benzène est légèrement surestimé par le mécanisme. Les fractions molaires modélisées de cet hydrocarbure sont supérieures à celles obtenues expérimentalement. La production de méthane est correctement prédite, tout comme celle de l'éthane. L'éthylène et, surtout, l'acétylène sont fortement sous-estimés.

#### IV.4 Influence de la teneur en vapeur d'eau sur le vaporeformage du benzène

A 1323 K, nous avons fait varier la teneur en vapeur d'eau à pourcentage constant de benzène (300 ppm). La figure 4-41 présente la consommation du benzène et les profils des espèces légères dosées en fonction de la fraction molaire d'eau ajoutée. La teneur en vapeur d'eau ne semble pas avoir d'influence sur la conversion du benzène mais joue un rôle sur les produits. En effet, lorsque la fraction molaire de vapeur d'eau augmente, les quantités d'hydrocarbures légers en  $C_1$  et  $C_2$  ainsi que de CO augmentent. Ces gaz proviennent probablement du reformage des hydrocarbures plus lourds ou du fait que la formation de ces derniers soit inhibée.



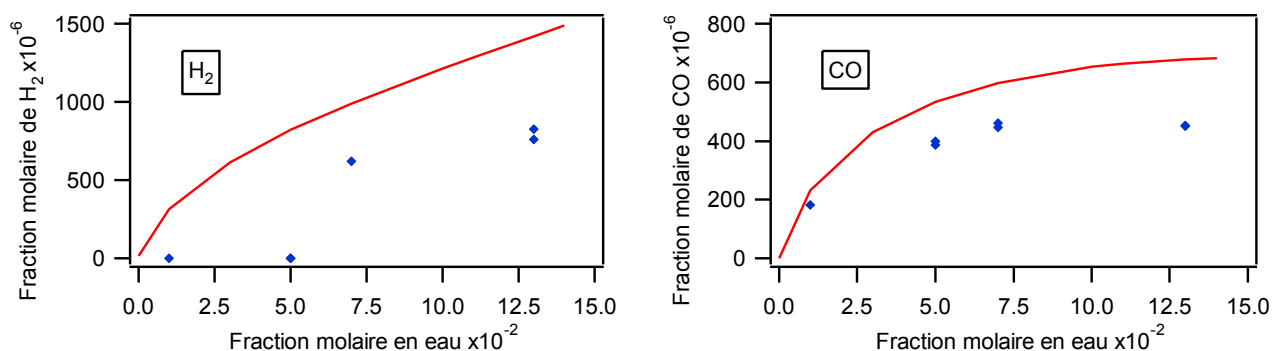


Figure 4-41 : évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en eau à **1323 K**  
 [ $C_6H_6$  (300 ppm) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : hélium]

Alors que nous n'avons observé que très peu de variation de la quantité expérimentale de benzène, le mécanisme prévoit un fort effet accélérateur de l'eau sur le reformage du benzène. Cet effet se retrouve sur les produits qui sont tous surestimés en simulation. La tendance des courbes reste cependant cohérente ; lorsque la fraction molaire d'eau augmente, les quantités de méthane, d'hydrogène, de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures en  $C_2$  augmentent. La fraction molaire d'éthylène ne varie quasiment pas sur tout le domaine de concentration en vapeur d'eau étudié. Sa courbe simulée présente un maximum vers 3 % d'eau ajoutés. Le mécanisme prévoit la formation d'éthane lorsque la teneur en eau augmente alors qu'il n'en a pas été détecté expérimentalement. Il prévoit également une sensibilité à la vapeur d'eau trop importante.

#### IV.5 Vaporeformage du benzène en mélange complexe

L'influence d'une teneur constante en dioxyde de carbone (1%) sur la conversion du benzène (300 ppm) dans un mélange complexe contenant 1% d'hydrogène et d'eau a été étudiée. La figure 4-42 présente la consommation du benzène, du dioxyde de carbone et de l'hydrogène ainsi que la production des hydrocarbures en  $C_1$  et  $C_2$  et du monoxyde de carbone. La conversion du benzène commence à une température plus importante (1200 K) que dans le cas du vaporeformage (1150 K) mais à une température plus faible qu'en présence d'hydrogène (1300 K). La production de CO démarre aux alentours de 1300 K, c'est-à-dire lorsque le  $CO_2$  commence à être consommé. Au-delà de 1450 K, la quantité d'hydrogène diminue car il réagit avec le dioxyde de carbone selon la réaction  $H_2 + CO_2 = CO + H_2O$ .

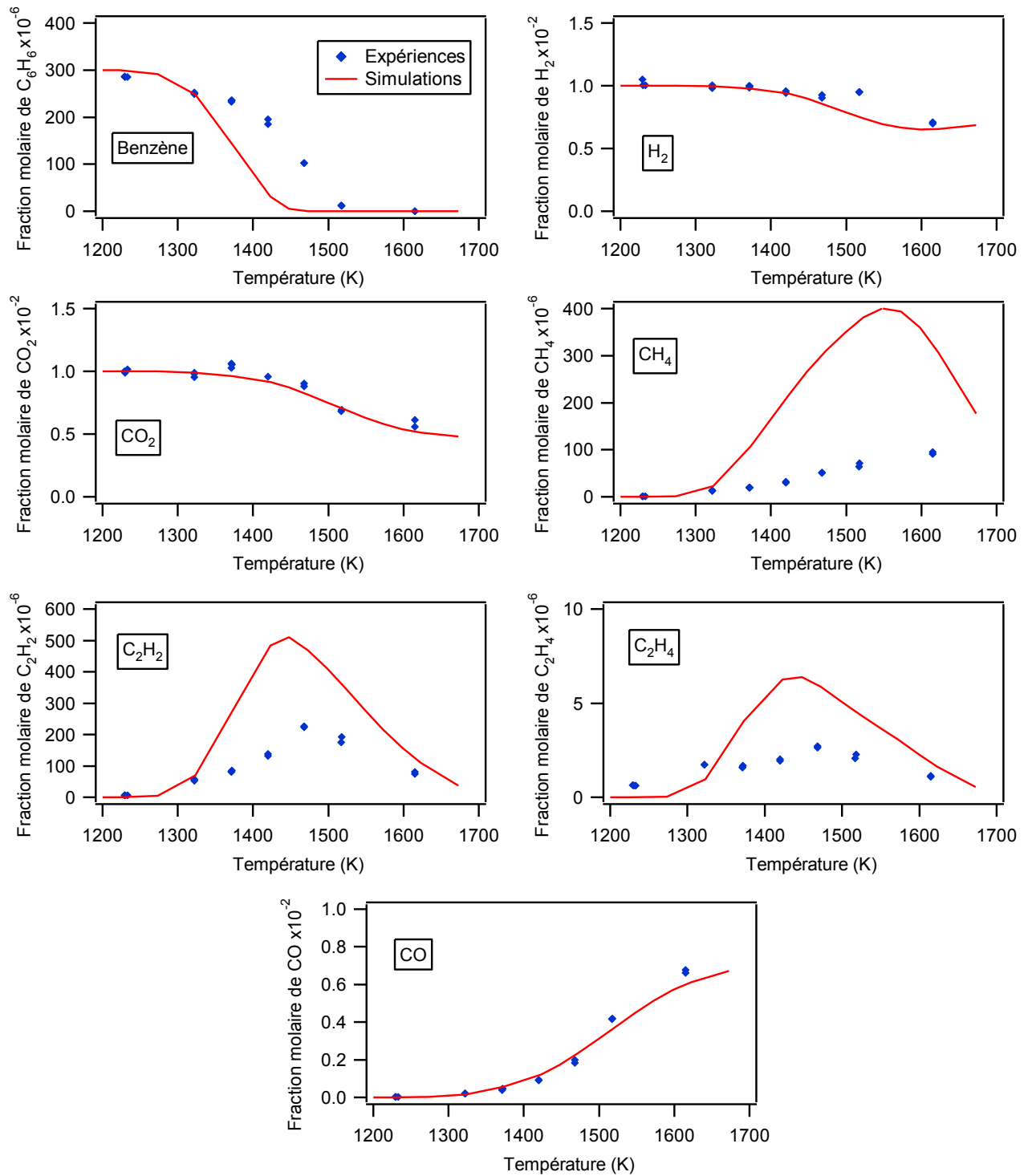


Figure 4-42 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température  
 [ $C_6H_6$  (300 ppm) ;  $H_2$  (1%) ;  $H_2O$  (1%) ;  $CO_2$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : hélium]

La figure 4-43 présente les hydrocarbures possédant entre sept et seize atomes de carbone qui ont été dosés au cours de ces expériences. Nous avons pu observer la présence de phénylacétylène, de naphthalène, de biphenyle, d'acénaphthylène et de pyrène. Le phénylacétylène et le biphenyle ont des quantités maximales proches de 2 ppm ; celles de naphthalène et

d'acénaphthylène avoisinent les 8 ppm. Le pyrène est quant à lui présent en très faible quantité par rapport aux précédents hydrocarbures (0,7 ppm).

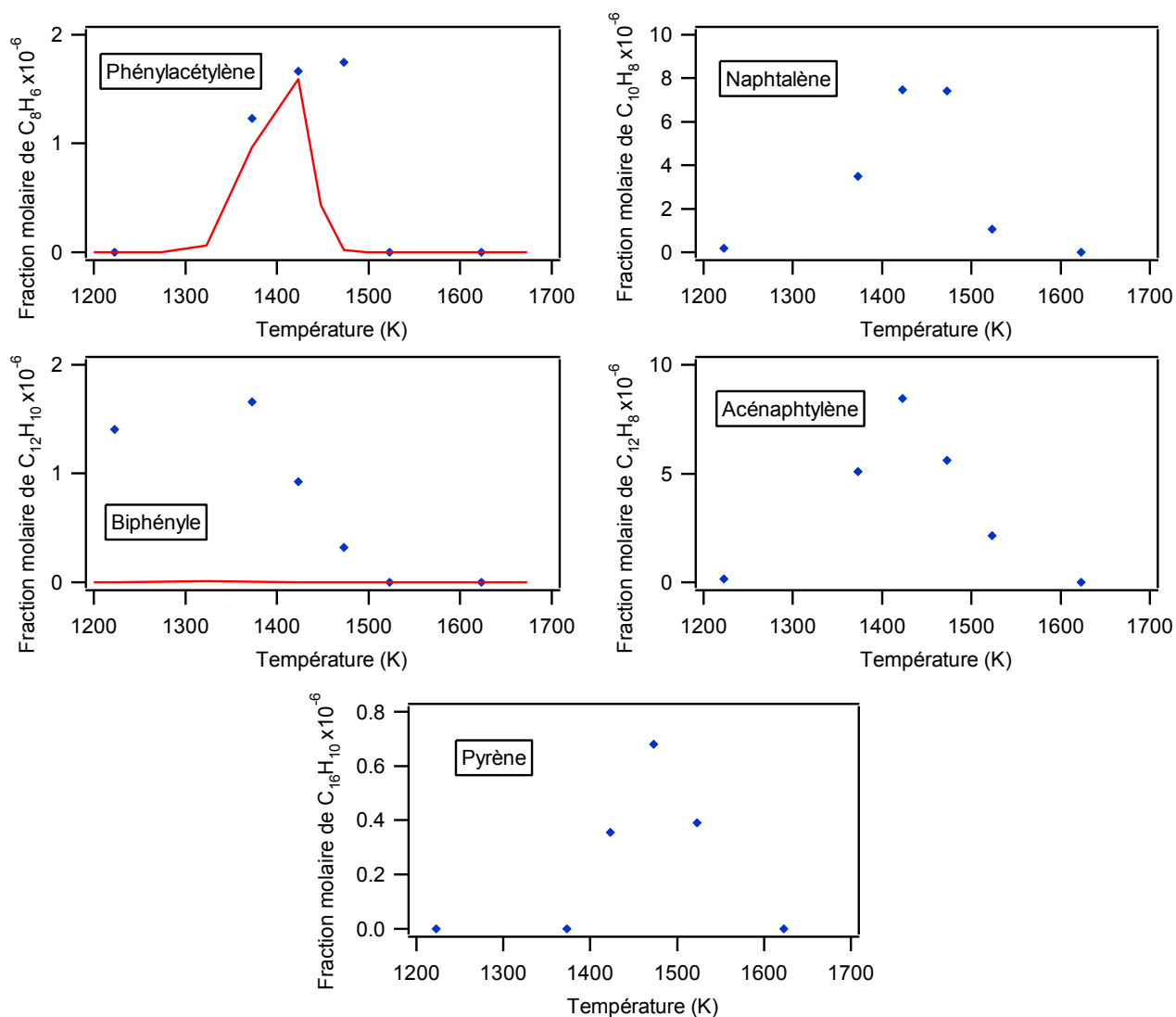


Figure 4-43 : évolution des hydrocarbures lourds en fonction de la température [ $C_6H_6$  (300 ppm) ;  $H_2$  (1%) ;  $H_2O$  (1%) ;  $CO_2$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : hélium]

Les solutions contenant les produits récupérés par piégeage présentent une coloration jaune significative de la présence de composés aromatiques (Figure 4-44). De transparente aux plus basses températures, la solution prend une teinte jaune de plus en plus soutenue jusque 1473 K puis redevient de plus en plus claire lorsque la température augmente. Nous pouvons donc supposer que le profil des composés aromatiques présente un maximum aux alentours de 1473 K. Encore une fois, ces résultats sont à prendre au conditionnel car les composés aromatiques n'ont pas tous la même teinte.

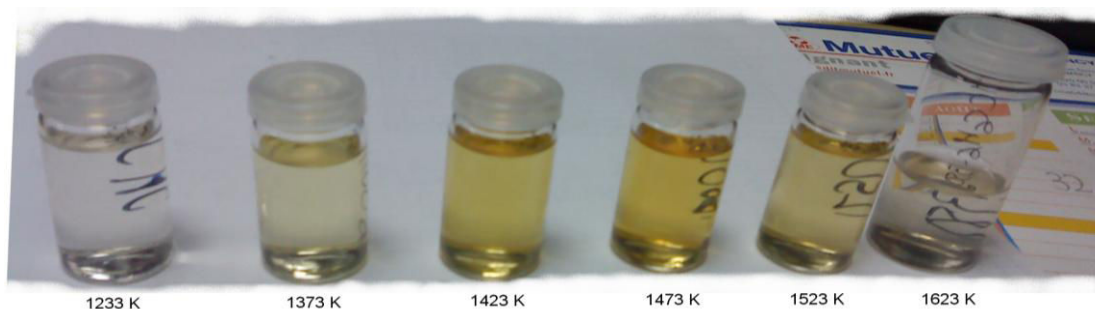


Figure 4-44 : évolution de la couleur des solutions obtenues par piégeage en fonction de la température

[ $C_6H_6$  (300 ppm) ;  $H_2$  (1%) ;  $H_2O$  (1%) ;  $CO_2$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : hélium]

Le mécanisme prédit correctement l'évolution des gaz légers et du phénylacétylène. La réactivité du benzène est surestimée par le mécanisme entre 1320 et 1520 K. En revanche, les profils expérimentaux et simulés de l'hydrogène et des oxydes de carbone sont en excellent accord. La production du méthane est fortement surestimée par le mécanisme dès 1320 K. Les quantités d'hydrocarbures en  $C_2$  sont surestimées d'un facteur deux, mais les  $T_{max}$  simulées sont proches des données expérimentales. Le phénylacétylène est correctement prédit. La formation de biphényle, observée lors des expériences, n'est pas prévue par le mécanisme. Là encore, l'absence dans le mécanisme de réactions de formation des suies est préjudiciable pour les profils de méthane et de  $C_2$ .

#### IV.6 Influence du méthane sur la conversion du benzène en mélange complexe

Un mélange représentatif de gaz issus de la gazéification de la biomasse a également été étudié. Il a pour composition molaire  $C_6H_6$  (300 ppm) /  $CH_4$  (0,2%) /  $CO$  (1%) /  $H_2$  (1%) /  $H_2O$  (1%). La figure 4-45 présente les résultats obtenus pour la conversion du benzène et du méthane et les profils de  $H_2$ ,  $CO$  et  $CO_2$ . La conversion du benzène et du méthane débute vers 1300 K. L'hydrogène se forme à partir de 1400 K. La quantité de monoxyde de carbone ne varie quasiment pas avec la température. Aux alentours de 1500 K, les fractions molaires des  $C_2$  insaturés sont maximales avec un facteur quarante entre les deux ; l'acétylène, plus stable, est en plus grande quantité que l'éthylène. Les quantités d'éthane dosées sont très faibles, avec un maximum de 0,6 ppm, ce qui explique les incertitudes assez importantes au niveau expérimental. Au-delà de 1580 K, il ne reste que du méthane et des  $C_2$  insaturés.

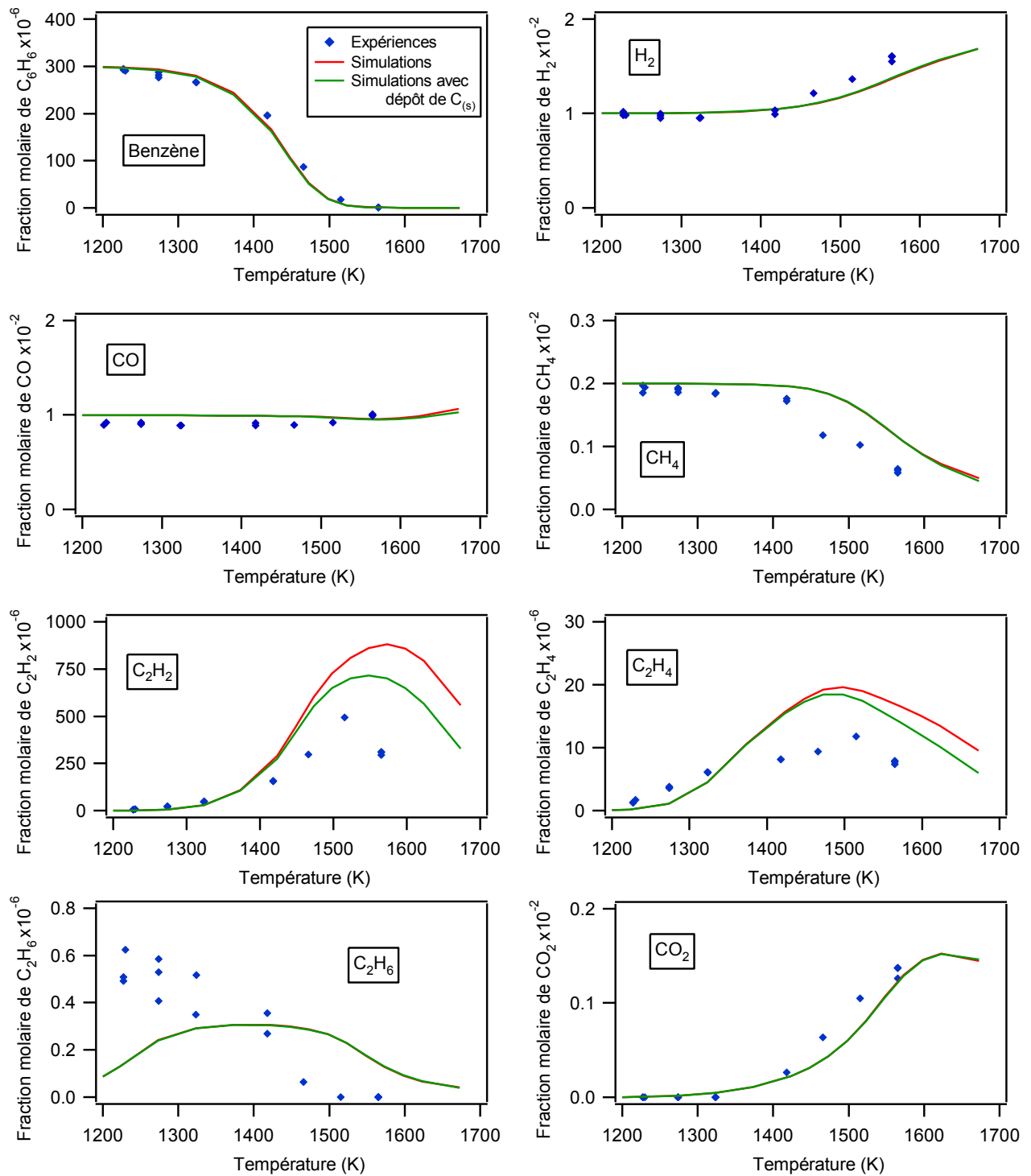


Figure 4-45 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température  
 [ $C_6H_6$  (300 ppm) ;  $CH_4$  (0,2%) ;  $H_2$  (1%) ;  $H_2O$  (1%) ;  $CO$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ;  
 diluant : hélium]

La figure 4-46 présente les hydrocarbures possédant entre sept et seize atomes de carbone qui ont été dosés au cours de ces expériences. Nous avons pu observer la présence de toluène, de phénylacétylène, de styrène, de naphthalène, de biphenyle et d'acénaphthylène. Les fractions

molaires de toluène, de phénylacétylène et de naphthalène passent par un maximum aux alentours de 1423 K. Les quantités de styrène et d'acénaphthylène sont maximales vers 1473 K, celle de biphényle à 1300 K.

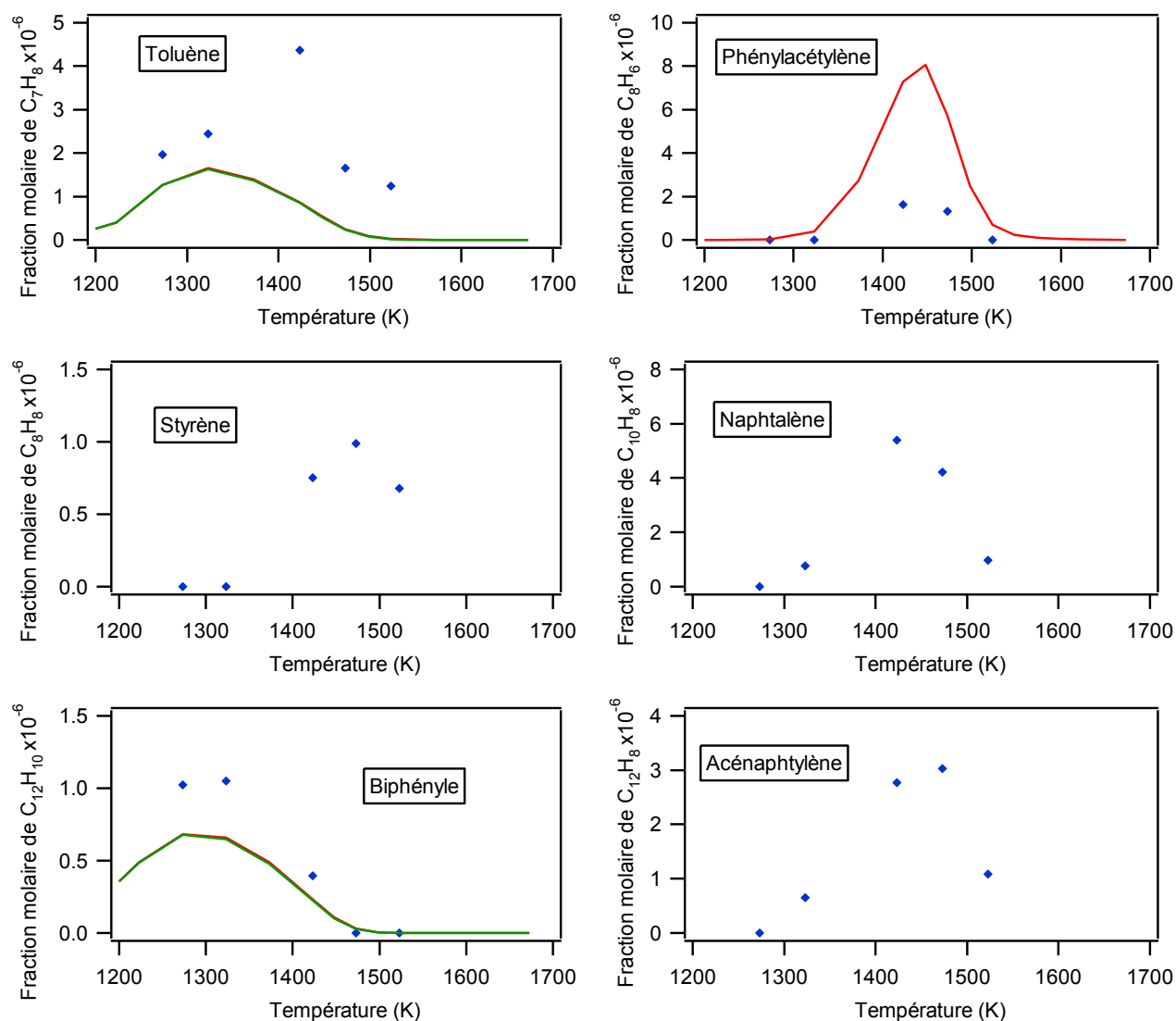


Figure 4-46 : évolution des fractions molaires des hydrocarbures en C<sub>7</sub>– C<sub>12</sub> en fonction de la température [ $C_6H_6$  (300 ppm) ;  $CH_4$  (0,2%) ;  $H_2$  (1%) ;  $H_2O$  (1%) ;  $CO$  (1%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : hélium]

Le mécanisme utilisé pour réaliser les simulations contenait les réactions de dépôt de l'acétylène et du benzène. Les simulations donnent des résultats en bon accord avec les données expérimentales pour les quantités de benzène, d'hydrogène et d'oxydes de carbone. La réactivité du méthane reste toutefois un peu sous-estimée à haute température ( $T > 1400$  K). Les  $T_{max}$  des profils des C<sub>2</sub> insaturés sont proches des valeurs expérimentales. Ces deux produits sont



légèrement surestimés par le mécanisme mais la présence de la réaction de dépôt de l'acétylène diminue les quantités prédites. La réaction de dépôt du benzène était également prise en compte dans le mécanisme mais il semble que sa présence n'avait pas d'influence sur les résultats simulés. La production d'éthane est prévue entre 1200 et 1400 K alors qu'il est habituellement observé sur un domaine de température plus bas. Il y a un décalage de 100 K entre les  $T_{\max}$  expérimentale et simulée du toluène, qui est légèrement sous-estimé. Les profils de phénylacétylène expérimental et simulé présentent des  $T_{\max}$  en accord et un facteur quatre entre les quantités simulées et expérimentales. Le mécanisme prévoit une évolution correcte du biphényle, que ce soit au niveau de la  $T_{\max}$  ou des quantités.

#### IV.7 Bilan de l'étude du benzène

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés au comportement du benzène en présence des différents gaz contenus dans les gaz de synthèse issus de la gazéification de la biomasse. Comme dans les études précédentes du méthane et des  $C_2$ , plusieurs paramètres tels que la température ou la concentration en co-réactifs ont été analysés. Les observations effectuées ont confirmé les résultats précédemment obtenus. L'hydrogène inhibe la conversion du benzène, le dioxyde de carbone l'augmente et la vapeur d'eau n'a quasiment pas d'effet cinétique. En mélange complexe, avec et sans méthane, le benzène est totalement consommé à partir de 1550 - 1600 K.

### V - Conclusions

Lors de cette étude, l'influence de nombreuses conditions opératoires, telles que la température et la concentration en réactifs, sur la conversion des hydrocarbures ont été analysées.

Nous avons tout d'abord vérifié que le matériau composant le réacteur n'avait pas d'influence sur la cinétique des réactions auxquelles nous nous intéressons.

L'étude du reformage du méthane a été menée à bien en prenant en compte différents mélanges afin d'étudier l'effet cinétique des gaz issus de la gazéification de la biomasse. Nous avons pu observer les effets suivants sur la pyrolyse du méthane :

- pour des températures inférieures à 1400 K, l'eau accélère légèrement la conversion du méthane tandis qu'elle l'inhibe à partir de 1400 K.
- L'hydrogène possède un fort pouvoir inhibiteur

- CO n'a aucun effet cinétique
- CO<sub>2</sub> augmente de façon importante la conversion du méthane.

Nous avons pu observer que l'eau dans les mélanges complexes n'avait aucun impact sur les réactions en dessous de 1400 K alors qu'en mélange binaire avec le méthane, elle favorise légèrement son reformage.

Il faut atteindre une température de l'ordre de 1700 K et un temps de passage proche d'une seconde pour convertir entièrement le méthane.

Ayant observé une formation importante d'hydrocarbures en C<sub>2</sub> lors des études concernant le méthane, nous nous sommes intéressés par la suite à leur reformage. Nous avons observé le même effet de la température, des oxydes de carbone et de l'hydrogène sur leur conversion. L'éthane, l'éthylène et l'acétylène sont totalement convertis, respectivement, dès 1300, 1500 et 1700 K. C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est l'hydrocarbure possédant deux atomes de carbone le plus difficile à reformer. En effet, les expériences réalisées ont montré qu'il nécessite une température proche de celle du méthane, c'est-à-dire 1700 K, pour être consommé en totalité.

La présence au sein de notre réacteur de particules de suie au cours des expériences réalisées sur le méthane et les C<sub>2</sub> nous a conduit à étudier le comportement des hydrocarbures lourds, précurseurs de suies dont le benzène fait partie, dans nos conditions opératoires. Le vaporeformage du benzène ainsi que l'influence de l'hydrogène, du dioxyde de carbone et du méthane sur la conversion du benzène ont été étudiés. Au-delà de 1500 K, tout le benzène introduit comme réactif dans les mélanges complexes étudiés est converti.

Un mécanisme cinétique détaillé a été développé en parallèle des études expérimentales. Basé sur un modèle de combustion précédemment écrit au DCPR, il est destiné à prédire le comportement de gaz de synthèse lors de leur reformage à haute température. Il a été confronté aux données obtenues lors de nos expériences et conduit à des résultats satisfaisants dans l'ensemble. En effet, il permet de reproduire plutôt fidèlement l'influence de la température ou de la fraction molaire en différents réactifs, tels que l'hydrogène ou la vapeur d'eau, sur le reformage des hydrocarbures légers en C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub> et du benzène. Ce mécanisme a été validé pour des mélanges fortement dilués entre 1000 et 1800 K.





## Chapitre 5 - Analyse de flux et confrontations à des résultats de la littérature



La bonne adéquation entre les résultats simulés et les données expérimentales nous a permis de valider le modèle développé sur un large domaine de température et de teneur en réactifs. Nous allons maintenant effectuer une étude paramétrique à partir de ce mécanisme et analyser les différentes voies réactionnelles mises en jeu dans le reformage des principaux réactifs étudiés précédemment. Nous allons aussi confronter notre modèle avec d'autres résultats expérimentaux obtenus dans des conditions opératoires différentes des nôtres pour étendre sa validité. Nous l'utiliserons ensuite pour prédire le comportement de syngas réels en unités industrielles.

## I - Etudes paramétriques

Nous avons étudié, à l'aide du mécanisme précédemment développé, l'influence de l'hydrogène, de l'eau et du monoxyde de carbone sur la conversion du méthane dans un mélange complexe. Nous avons choisi comme référence le point de fonctionnement de composition  $\text{CH}_4$  (1,26%) +  $\text{CO}$  (5%) +  $\text{H}_2$  (5%) +  $\text{H}_2\text{O}$  (5%) et avons fait varier la composition autour de ce point. Nous nous sommes également intéressés à l'effet du dioxyde de carbone sur la conversion du méthane en remplacement du monoxyde de carbone. Les figures suivantes représentent la fraction molaire de méthane en fonction de la teneur en co-réactif ajouté entre 1273 et 1773 K.

### I.1 Influence de l'hydrogène sur la conversion du méthane

Comme le montre la figure 5-1, qui présente les profils des réactifs et produits, et comme nous avons pu le constater expérimentalement, l'hydrogène possède un important effet inhibiteur sur la conversion du méthane. Cependant, aux très hautes températures, tout le méthane est converti, même avec 10 % d'hydrogène dans le mélange. La réactivité de l'hydrocarbure est donc simplement décalée vers des températures plus élevées en présence d' $\text{H}_2$ . Lorsque la teneur en hydrogène augmente :

- la fraction molaire de monoxyde de carbone augmente. L'effet de l'hydrogène n'est cependant visible qu'à partir de 1350 K.

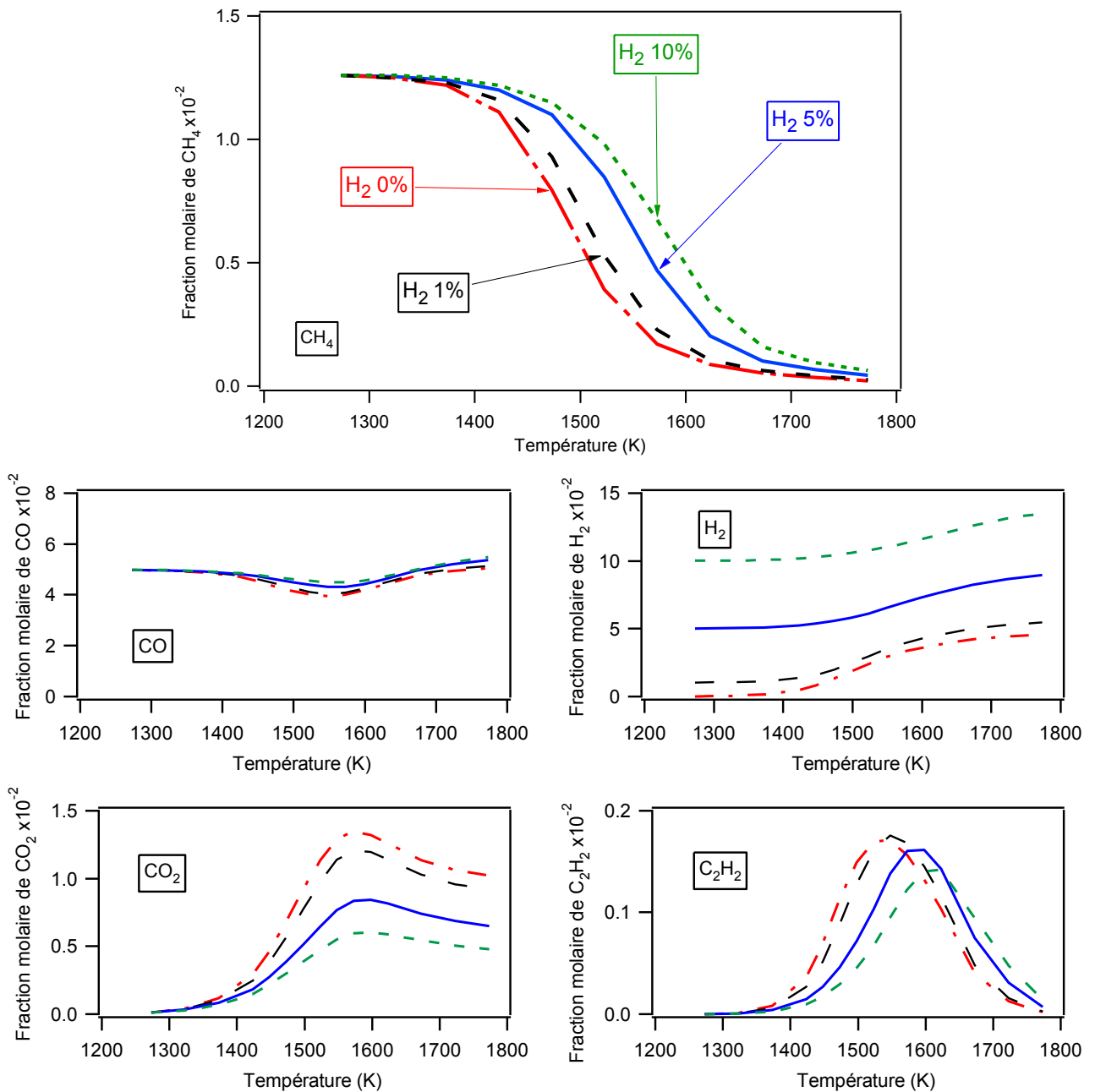
- La teneur en dioxyde de carbone diminue. L'hydrogène réagit avec ce dernier pour donner de l'eau et du  $\text{CO}$  (réaction inverse de la réaction de gaz à l'eau), ce qui explique le résultat précédent.

- La quantité d'acétylène diminue et sa  $T_{\text{max}}$  augmente de 100 K entre 0 et 10 % d'hydrogène ajouté.

- La teneur en éthylène diminue lorsque 1 % d'hydrogène est ajouté au mélange CH<sub>4</sub>/CO/H<sub>2</sub> et augmente au-delà. La T<sub>max</sub> à 10% d'hydrogène est supérieure d'environ 150 K à la T<sub>max</sub> sans H<sub>2</sub>.

- De 0 à 5% d'hydrogène ajouté, la fraction molaire en éthane diminue. Cette dernière croît pour des teneurs plus importantes. La T<sub>max</sub> augmente en même temps que la quantité d'hydrogène.

Nous pouvons de plus remarquer que l'influence de l'hydrogène n'est pas linéaire. En effet, l'inhibition sur la conversion du méthane n'est pas proportionnelle à la teneur en hydrogène dans le mélange ; elle est importante aux faibles ajouts puis diminue.





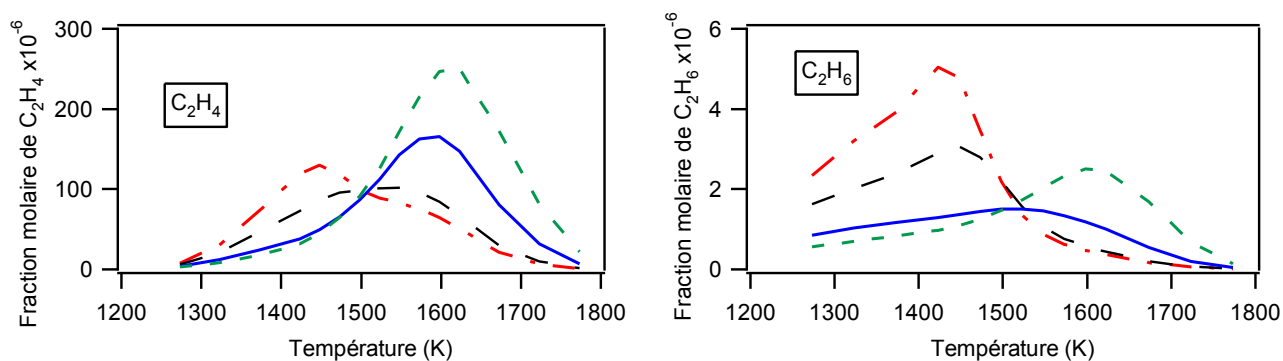


Figure 5-1 : influence de la teneur en hydrogène sur les fractions molaires des réactifs et produits en fonction de la température  
 [CH<sub>4</sub> (1,26%) ; CO (5%) ; H<sub>2</sub>O (5%) ;  $\tau=0,68$  s ; P=800 Torr ; diluant : argon]

### I.2 Influence de la vapeur d'eau sur la conversion du méthane

En-dessous de 1550 K, la conversion du méthane est plus importante lorsque la teneur en eau varie de 0 à 10 % (Figure 5-2). Si cet effet sur la réactivité de l'hydrocarbure reste très limité, nous avons en revanche pu constater un changement de sélectivité au niveau des produits. Expérimentalement, nous avons observé un effet plus marqué de la vapeur d'eau que ce que prévoit le mécanisme. Lorsque la teneur en eau augmente :

- la fraction molaire de monoxyde de carbone diminue,
- la concentration en hydrogène augmente,
- la teneur en dioxyde de carbone croît,
- la quantité d'acétylène diminue ainsi que sa  $T_{\max}$ ,
- la teneur, tout comme la  $T_{\max}$  de l'éthylène diminuent

- et la fraction molaire d'éthane augmente globalement.  $T_{\max}$  est à peu près constante sur tout le domaine de température étudié et quelle que soit l'ajout d'eau. Le profil de cet hydrocarbure présente cependant un second pic aux alentours de 1700 K alors qu'il est expérimentalement totalement consommé au-delà de 1300 K (cf chapitre 3 § I). Le modèle est probablement incomplet et ne prévoit pas la formation de carbone solide.

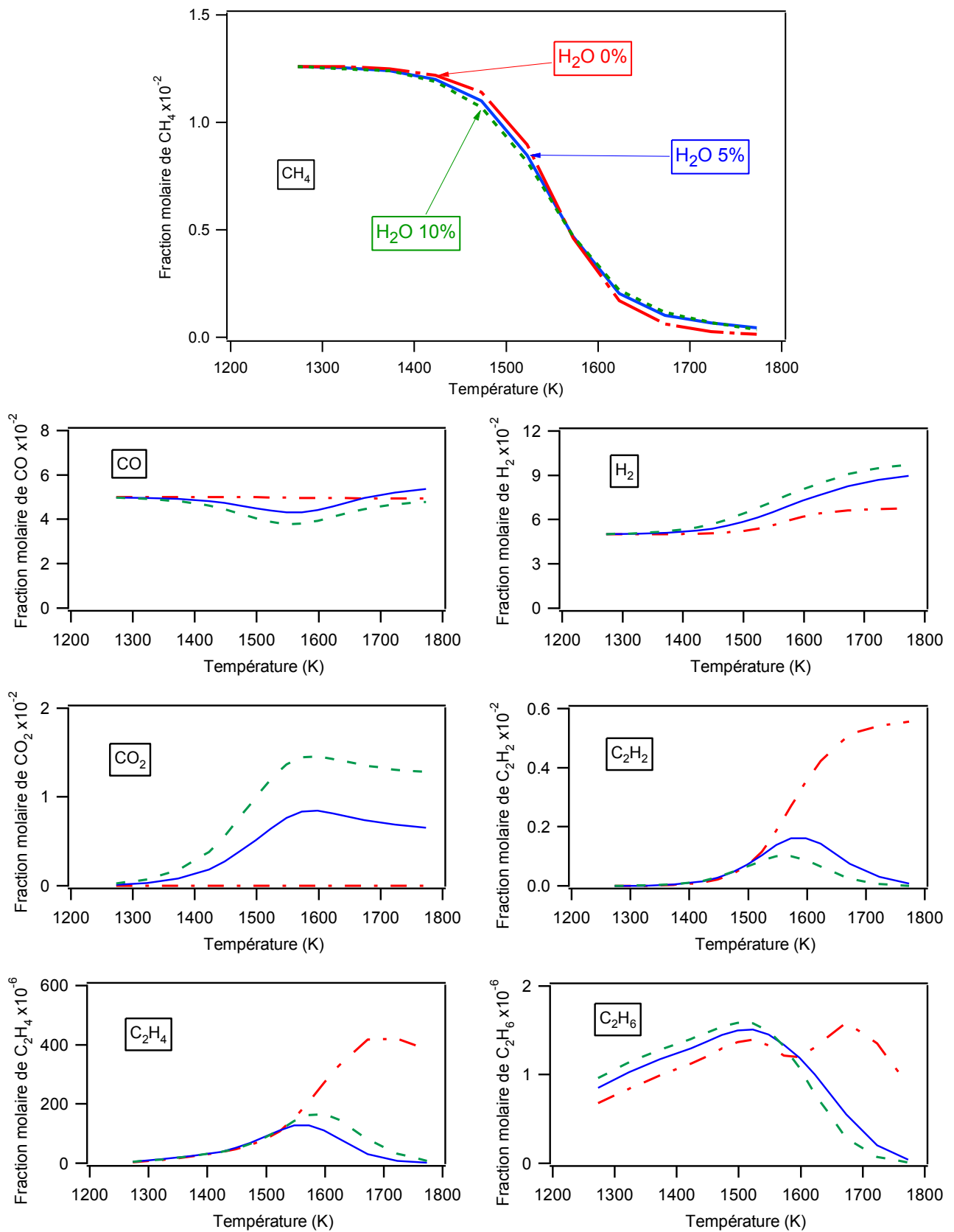


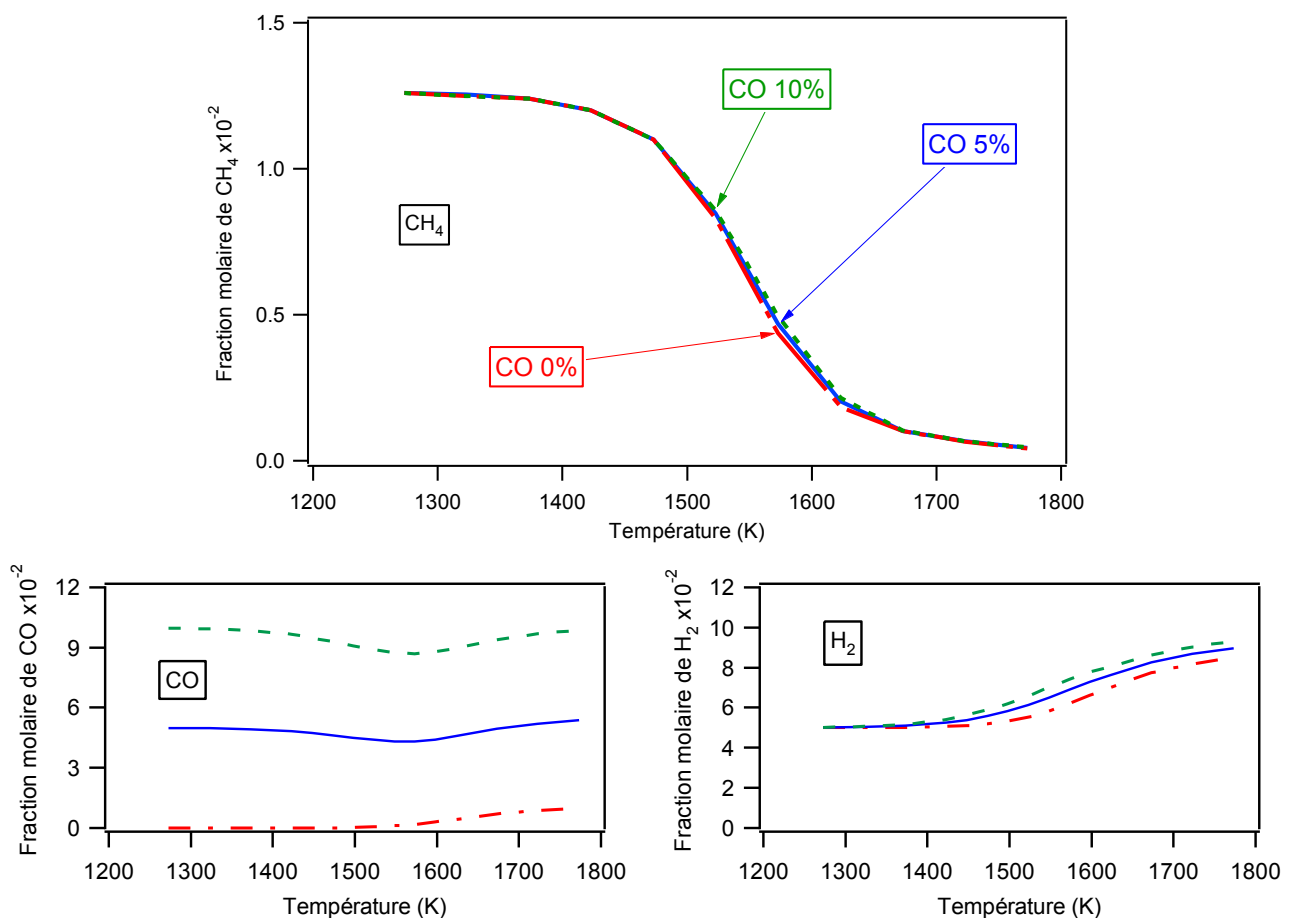
Figure 5-2 : influence de la teneur en eau sur les fractions molaires des réactifs et produits en fonction de la température  
 [CH<sub>4</sub> (1,26%) ; CO (5%) ; H<sub>2</sub> (5%) ;  $\tau=0,68$  s ; P=800 Torr ; diluant : argon]

### I.3 Influence du monoxyde de carbone sur la conversion du méthane

La figure 5-3 montre que le monoxyde de carbone a un effet quasi nul sur la conversion du méthane. La nature des produits n'est pas modifiée par la présence de ce réactif. L'ajout de monoxyde de carbone dans le mélange  $\text{CH}_4 / \text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$  :

- augmente la teneur en hydrogène au-delà de 1400 K,
- augmente la fraction molaire de dioxyde de carbone,
- n'a aucune influence sur la quantité et la  $T_{\text{max}}$  de l'acétylène,
- augmente la teneur en éthylène mais ne modifie pas sa  $T_{\text{max}}$
- et n'a quasiment pas d'effet sur l'éthane ni sur sa  $T_{\text{max}}$ .

Ces résultats sont en accord avec les observations expérimentales faites précédemment et montrent le peu d'influence du monoxyde de carbone sur la réactivité des mélanges étudiés car, même si un effet du monoxyde de carbone sur les teneurs de certains réactifs et produits est observé, il reste toutefois très limité.



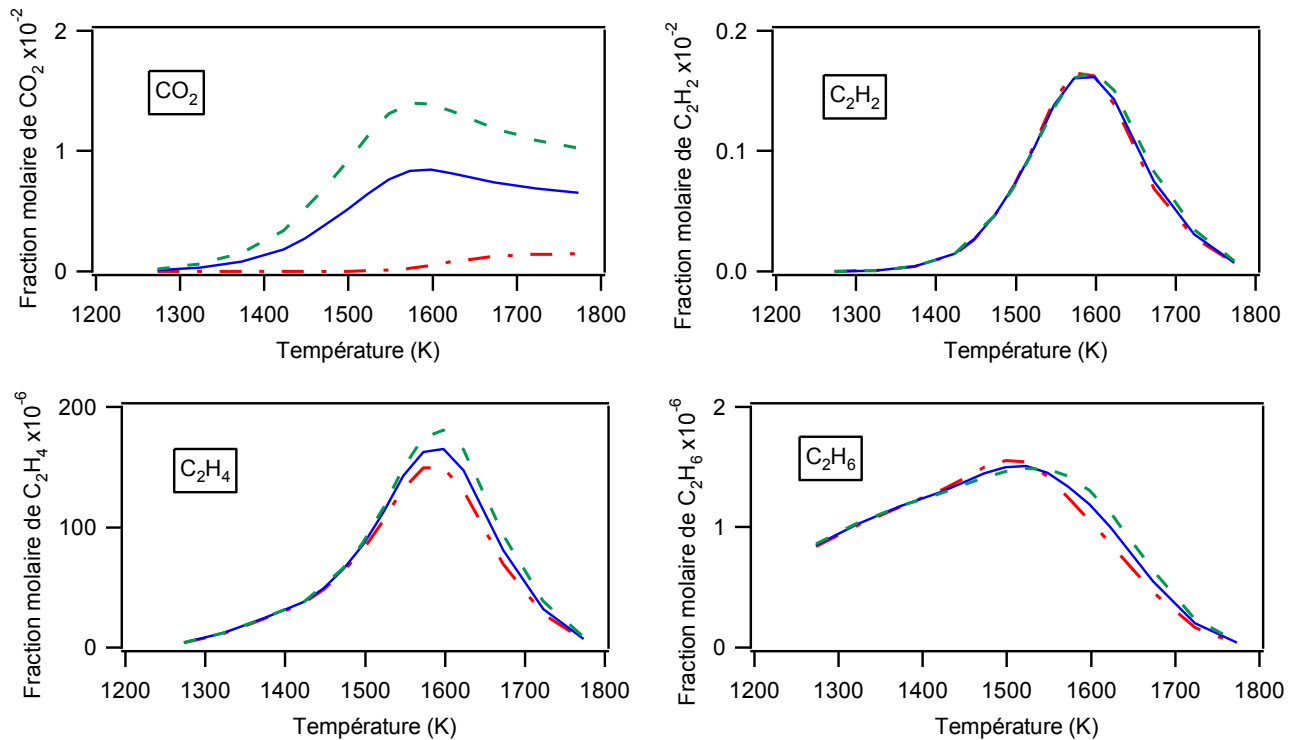


Figure 5-3 : influence de la teneur en monoxyde de carbone sur les fractions molaires des réactifs et produits en fonction de la température  
 [ $\text{CH}_4$  (1,26%) ;  $\text{H}_2$  (5%) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (5%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]

#### I.4 Influence du dioxyde de carbone sur la conversion du méthane

Au-dessus de 1400 K, la teneur en dioxyde de carbone augmente de façon non négligeable la conversion du méthane (Figure 5-4). Lorsque la teneur en dioxyde de carbone augmente :

- la fraction molaire de monoxyde de carbone augmente,
- la concentration en hydrogène diminue à partir de 1350 K,
- la quantité d'acétylène croît alors que sa  $T_{\text{max}}$  baisse,
- la teneur, tout comme la  $T_{\text{max}}$  de l'éthylène, diminuent
- et la fraction molaire d'éthane augmente tandis que la  $T_{\text{max}}$  ne varie pas.

Nous pouvons toutefois remarquer qu'un faible ajout de  $\text{CO}_2$  (5 %) a une influence importante alors que la différence de conversion du méthane entre 5 et 10 % de  $\text{CO}_2$  est plus faible. L'effet promoteur du dioxyde de carbone est, comme l'effet inhibiteur de l'hydrogène, non proportionnel à la teneur ajoutée.

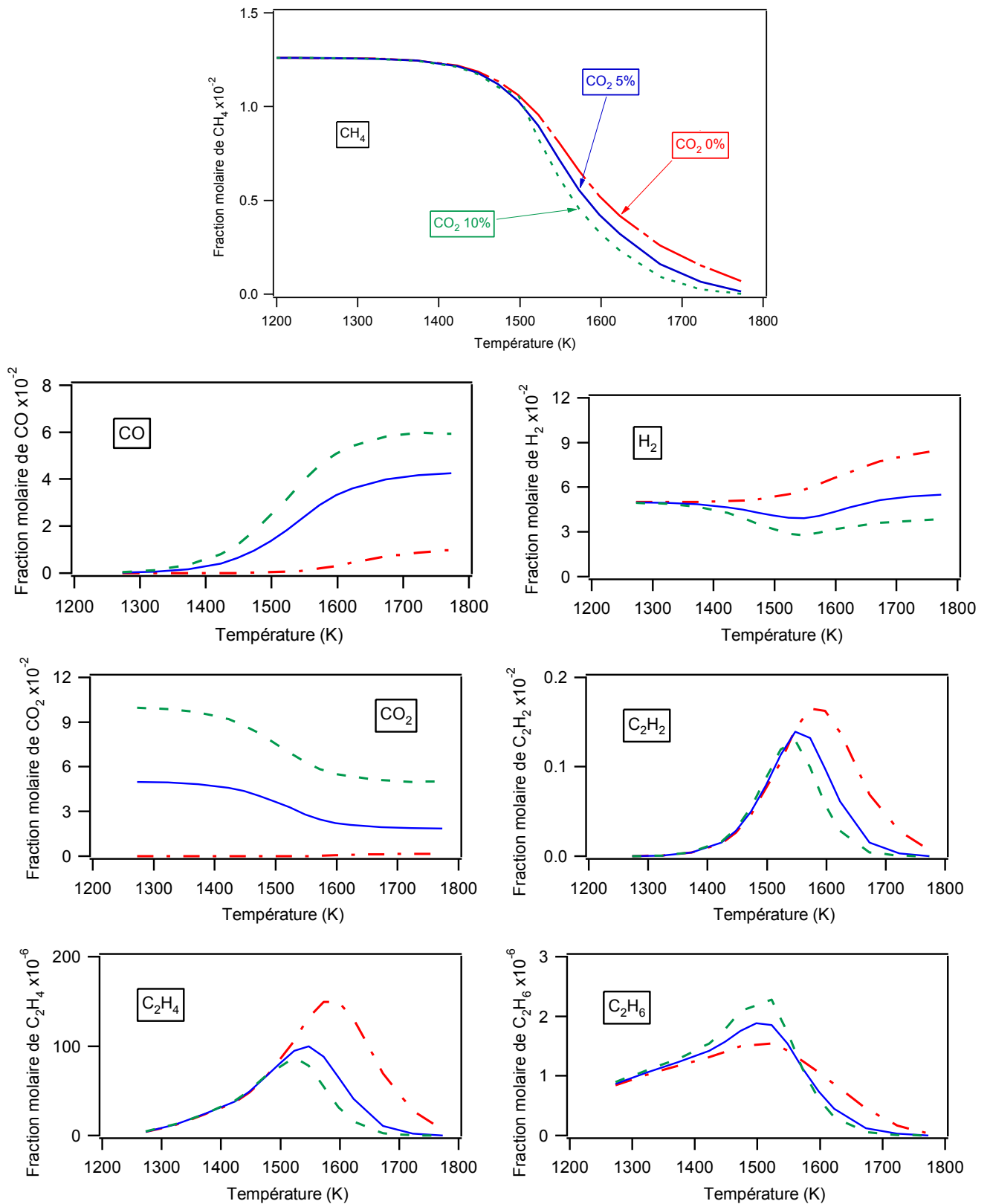


Figure 5-4 : influence de la teneur en dioxyde de carbone sur les fractions molaires des réactifs et produits en fonction de la température  
 [CH<sub>4</sub> (1,26%) ; H<sub>2</sub> (5%) ; H<sub>2</sub>O (5%) ; τ=0,68 s ; P=800 Torr ; diluant : argon]

### I.5 Conclusions sur l'influence des différents co-réactifs

Cette étude paramétrique illustre en simulation les observations effectuées lors de notre campagne expérimentale, à savoir que l'eau et le monoxyde de carbone ont très peu d'effet significatif sur la conversion du méthane. L'hydrogène a un fort pouvoir inhibiteur à l'inverse du dioxyde de carbone qui a un effet promoteur sur la conversion du méthane.

## II - Analyse de flux

Considérant l'accord raisonnable entre les résultats expérimentaux et simulés, nous avons réalisé une analyse de flux dans des conditions de reformage d'un mélange contenant du méthane. La figure 5-5 montre le schéma simplifié représentant les principales voies réactionnelles de consommation du méthane à 1573 K dans le mélange CH<sub>4</sub> (1,26%) + CO (5%) + H<sub>2</sub> (5%) + H<sub>2</sub>O (5%). Dans ces conditions, la conversion du méthane est de 45 %.

Sur ce schéma, l'épaisseur des flèches est proportionnelle aux flux des réactions. Ces derniers sont exprimés en mol.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup> (les réactions minoritaires ayant été négligées, les sommes de flux entrant et sortant sont légèrement différentes). Les flèches rouges et bleues représentent respectivement les voies de pyrolyse et de reformage. Le méthane est rapidement converti en radicaux méthyles. Ceux-ci sont ensuite consommés par plusieurs réactions de pyrolyse et de reformage. L'addition de radicaux •OH sur •CH<sub>3</sub> conduit à la formation de méthanol, qui réagit ensuite pour produire des radicaux hydroxyméthyles •CH<sub>2</sub>OH. Ces derniers sont également formés directement par reformage des radicaux •CH<sub>3</sub>. Le formaldéhyde, produit de la déshydrogénation de •CH<sub>2</sub>OH, mène, après plusieurs réactions, à la production de monoxyde de carbone. En ce qui concerne les voies de pyrolyse, les radicaux méthyles se recombinaient pour former de l'éthane ainsi que des radicaux éthyles •C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, issus de l'éthane, et de l'éthylène. Ce dernier est également formé par décomposition des radicaux éthyles et directement de l'éthane. L'acétylène provient à la fois directement de l'éthylène et des radicaux vinyles •C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, eux-mêmes issus de l'éthylène. L'addition de radicaux •CH<sub>3</sub> sur l'acétylène suivie de la β-scission d'un atome d'hydrogène conduit à la formation de propyne. Ce dernier mène très rapidement à des radicaux propargyles. La recombinaison de ceux-ci produit des hydrocarbures possédant six atomes de carbone, notamment du benzène. La réaction de cycles aromatiques entre eux mène finalement à la production de particules de suies.

Nous pouvons donc constater qu'il existe deux voies de consommation du méthane. La première voie mène à la formation, en plusieurs étapes, de suies à partir de la pyrolyse du méthane. La seconde voie concerne le reformage du radical méthyle et des C<sub>2</sub> insaturés qui

conduit à la formation de monoxyde de carbone. Cette dernière étape est la plus difficile avec des flux de consommation du méthane par reformage environ dix fois plus faibles que ceux impliqués dans la pyrolyse. Cette analyse montre que, dans les conditions de reformage étudiées expérimentalement, la formation de suies ne peut pas être évitée. L'acétylène est très facilement formé alors que le reformage des hydrocarbures légers reste une voie minoritaire.

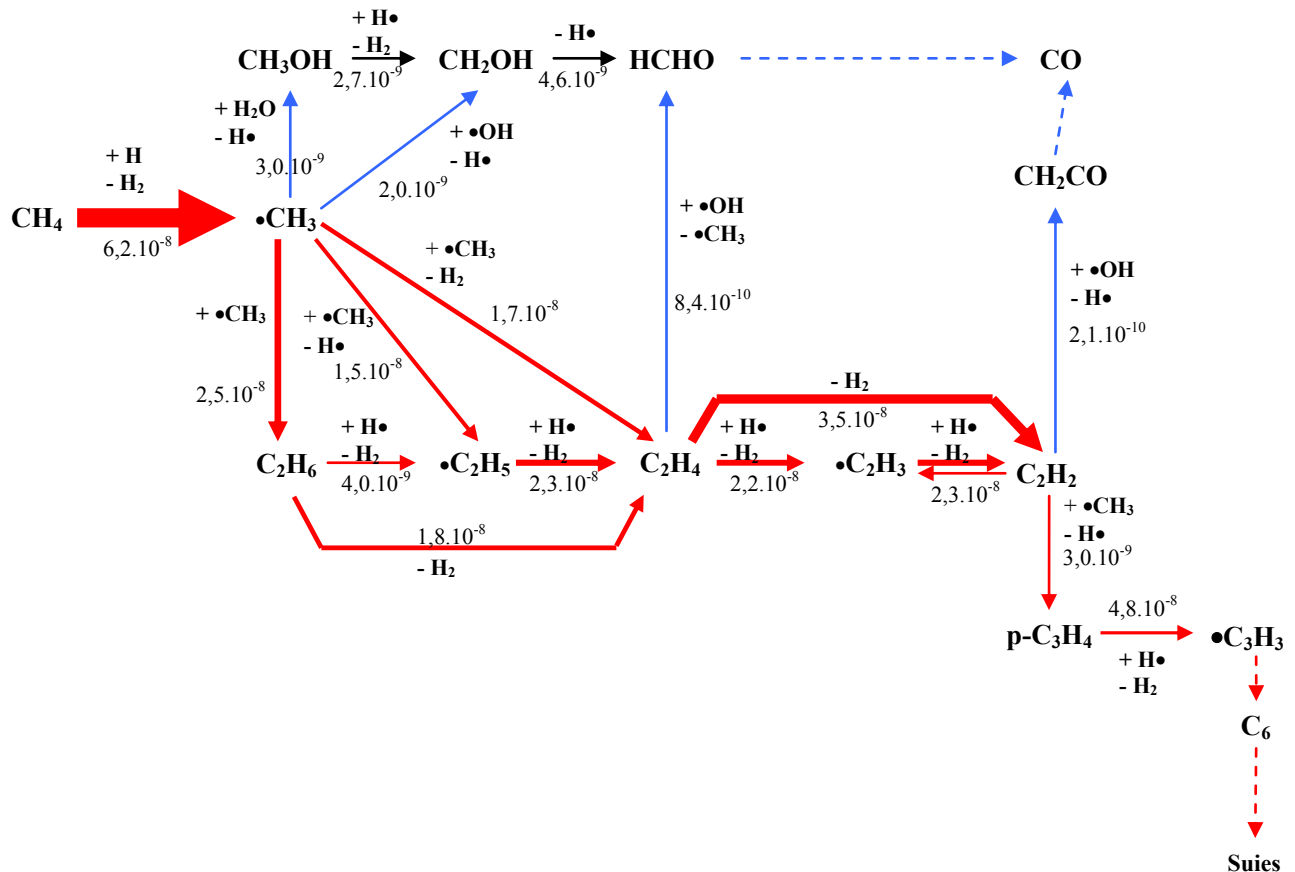


Figure 5-5 : schéma réactionnel simplifié de reformage du méthane à 1573 K  
 [ $\text{CH}_4$  (1,26%) ;  $\text{CO}$  (5%) ;  $\text{H}_2$  (5%) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (5%) ;  $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon]  
 (les nombres sous les flèches représentent les flux molaires en mol.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>)

### III - Simulations du pilote Pégase (CEA)

Après avoir constaté que le mécanisme développé au cours de cette étude donnait des résultats simulés relativement proches de nos valeurs expérimentales, nous avons souhaité le confronter à des données obtenues dans des conditions opératoires différentes des nôtres, notamment avec des teneurs en réactifs plus importantes que celles que nous avons étudiées, et proches des conditions d'un procédé industriel.

Partenaire du DCPR dans le projet ANR intitulé « Etude des cinétiques réactionnelles de produits de la pyrolyse-gazéification de la biomasse par voie haute température », le CEA de Grenoble possède un pilote de taille industrielle de reformage de gaz de synthèse appelé « Pégase » (Valin *et al.*, 2008). Le réacteur tubulaire, d'un volume (à température constante) de  $3227 \text{ cm}^3$ , a permis de mener des études dans des conditions opératoires proches des conditions industrielles réelles, c'est-à-dire de procédés en continu. Tous les résultats expérimentaux présentés par la suite sont réalisés sur ce pilote entre 1273 et 1773 K, sous une pression de 1,3 bar, avec un temps de passage de 2,1 s et avec l'argon comme gaz diluant des mélanges. Pour les trois premiers essais présentés ci-dessous, la composition du mélange étudié est la suivante :  $\text{CH}_4$  (7,0%) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (25%) ;  $\text{H}_2$  (16%) ;  $\text{CO}$  (19%) ;  $\text{CO}_2$  (14%). Le réacteur a été modélisé comme un réacteur piston isotherme.

### III.1 Vaporeformage du méthane en fonction de la température

Une étude de l'influence de la température sur le comportement du méthane a été réalisée entre 1200 et 1800 K. La figure 5-6 présente les fractions molaires de méthane, d'hydrogène, d'oxydes de carbone, d'éthylène et d'acétylène en fonction de la température. Comme dans notre étude du mélange complexe  $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{H}_2 / \text{H}_2\text{O}$ , la conversion du méthane démarre aux alentours de 1300 K et est quasi-totale vers 1700 K. La production d'hydrogène augmente jusque 1650 K puis reste constante pour des températures supérieures. Dans notre cas, nous avons observé une diminution de sa teneur entre 1423 et 1523 K puis une formation au-delà. Dans les deux études, la production du monoxyde de carbone commence à 1400 K. Nous avons observé la conversion du dioxyde de carbone à partir de 1300 K dans notre étude. Celle-ci ne démarre pas en-dessous de 1450 K dans l'étude du CEA. L'éthylène et l'acétylène, dont les teneurs présentent respectivement un maximum à 1400 et 1450 K, sont totalement consommés au-delà de 1650 K. Nous avons, pour notre part, obtenu des  $T_{\text{max}}$  différentes pour les profils de ces deux espèces : 1600 K pour l'acétylène et 1570 K pour l'éthylène. Au niveau des teneurs maximales, celles d'acétylène sont du même ordre de grandeur ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  pour le CEA et  $2,5 \cdot 10^{-3}$  pour le DCPR) alors qu'il existe un facteur dix pour celles d'éthylène ( $1,2 \cdot 10^{-3}$  pour le CEA et  $1,5 \cdot 10^{-4}$  pour le DCPR).

Les quantités prédites par notre mécanisme pour les espèces majoritaires sont extrêmement proches de celles observées expérimentalement. Les courbes expérimentales et simulées du méthane, des oxydes de carbone et de l'hydrogène sont en très bon accord. L'acétylène est légèrement surestimé, à l'inverse de l'éthylène. Les  $T_{\text{max}}$  de ces deux espèces sont cependant globalement bien évaluées.



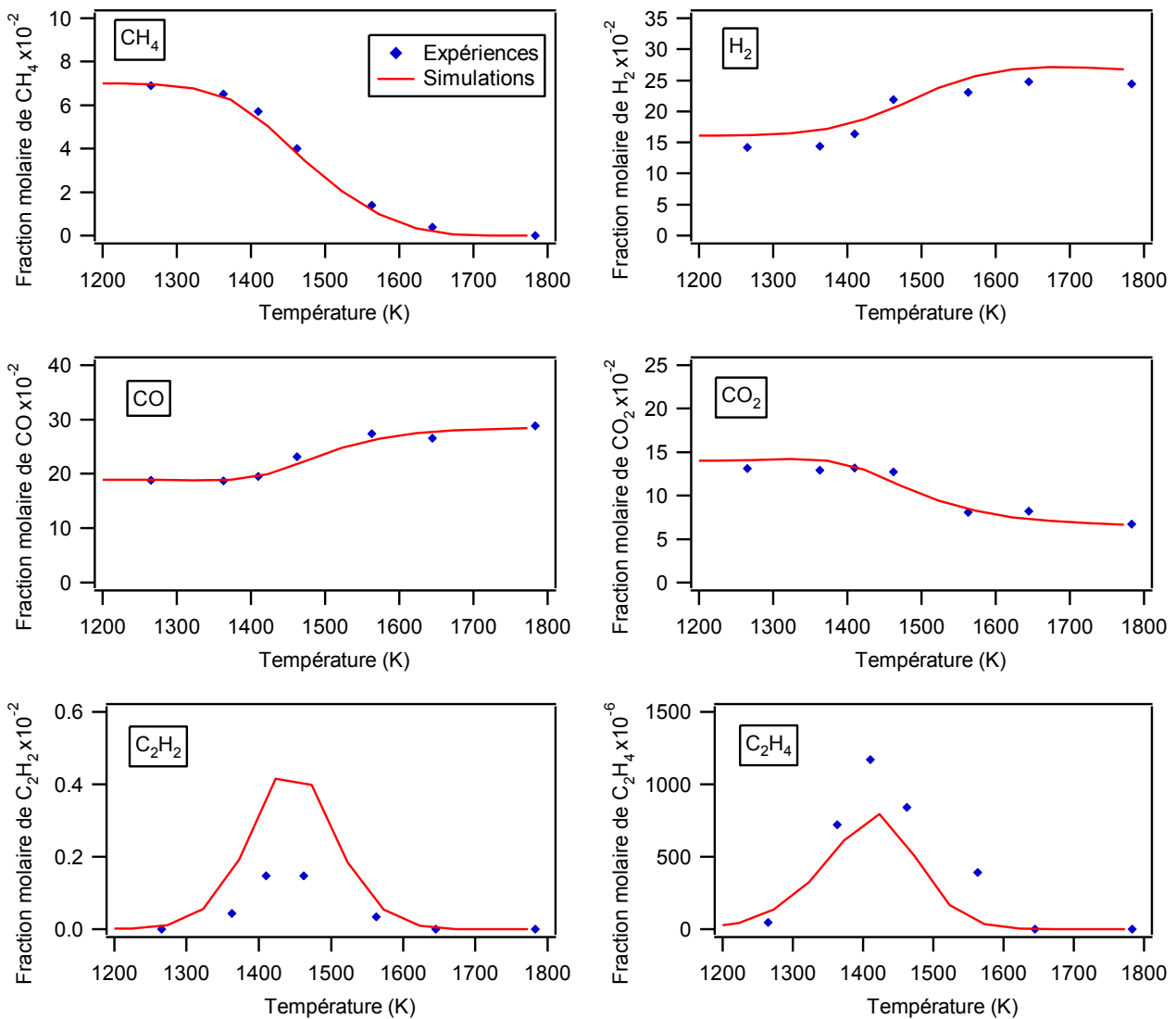


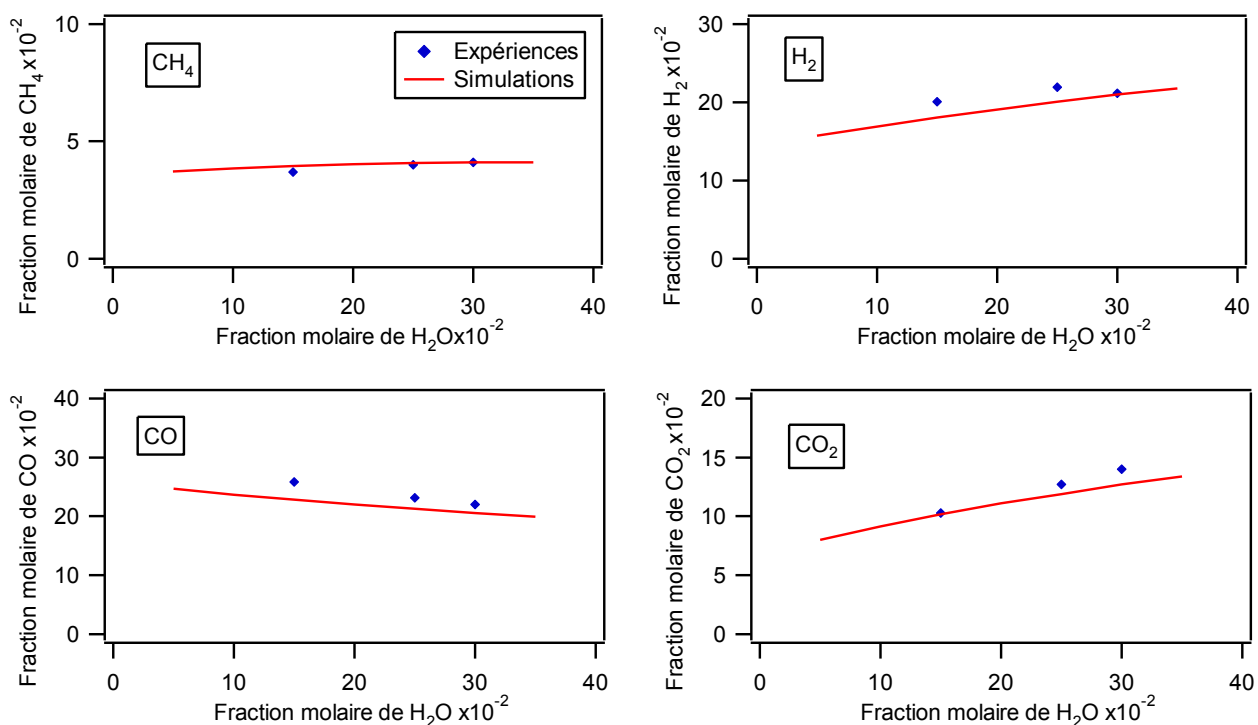
Figure 5-6 : évolution des réactifs et produits en fonction de la température [CH<sub>4</sub> (7,0%) ; H<sub>2</sub>O (25%) ; H<sub>2</sub> (16%) ; CO (19%) ; CO<sub>2</sub> (14%) ; P=1,3 bar ; τ=2,1s ; diluant : argon]

### III.2 Influence de la teneur en vapeur d'eau sur le vaporeformage du méthane

A 1460 K, l'équipe du CEA a fait varier la teneur en eau entre 15 et 30 % dans un mélange de même composition que le précédent. La figure 5-7 présente les fractions molaires de méthane, d'hydrogène, d'oxydes de carbone, d'éthylène et d'acétylène en fonction de la fraction molaire d'eau ajoutée au mélange réactif. Lorsque la teneur en eau ajoutée augmente, les quantités de méthane, d'hydrogène, de dioxyde de carbone et d'éthylène augmentent tandis que celle de monoxyde de carbone diminue. Cette étude montre, comme nous avons pu l'observer précédemment, que la teneur en eau n'a pas d'effet notable sur la conversion de l'hydrocarbure mais davantage sur la sélectivité des produits. Il est cependant difficile de conclure sur le véritable effet de l'eau sur le reformage d'un mélange complexe contenant du méthane. Nous

avons, pour notre part, observé des comportements sensiblement différents lors de l'étude de l'influence de 5 % d'eau sur le reformage du mélange complexe  $\text{CH}_4 / \text{CO}_2 / \text{H}_2$  en fonction de la température. En effet, dans ce cas, l'ajout d'eau augmentait la conversion du méthane. Il est possible que l'influence de l'eau ne soit pas linéaire en fonction de la teneur ajoutée ; il pourrait exister un effet de l'eau important entre 1 et 5 % par exemple et une « saturation » ensuite. Les teneurs en eau choisies par les chercheurs du CEA sont beaucoup plus importantes que celles que nous avons étudiées. Malgré l'attention portée à la pureté de l'eau, il se pourrait qu'elle ait contenu quelques impuretés ; ce qui aurait modifié les résultats, que ce soit dans nos études ou dans celles du CEA.

Les simulations réalisées à l'aide de notre modèle, même si elles ne sont validées que sur trois points expérimentaux, sont très bonnes pour les réactifs. Pour les  $\text{C}_2$  insaturés, le mécanisme prévoit, lorsque la teneur en vapeur d'eau augmente, une diminution de leur fraction molaire alors qu'une légère augmentation de leur quantité a été observée expérimentalement.



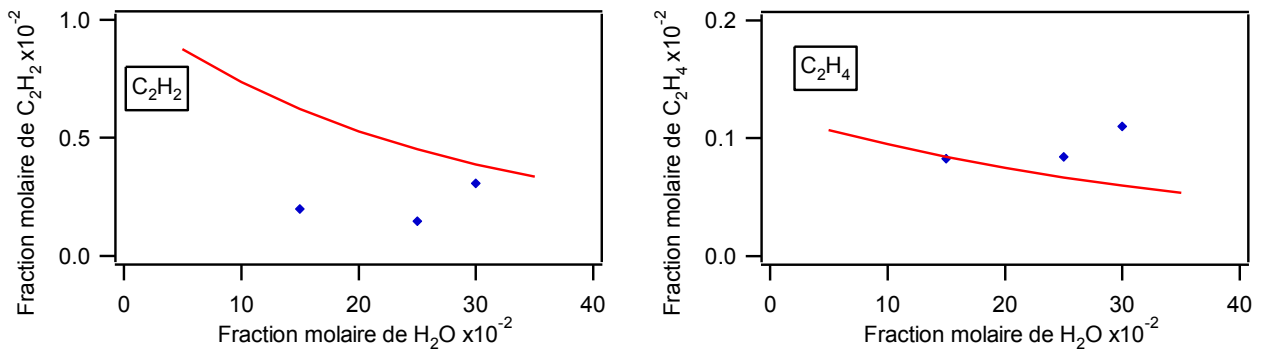
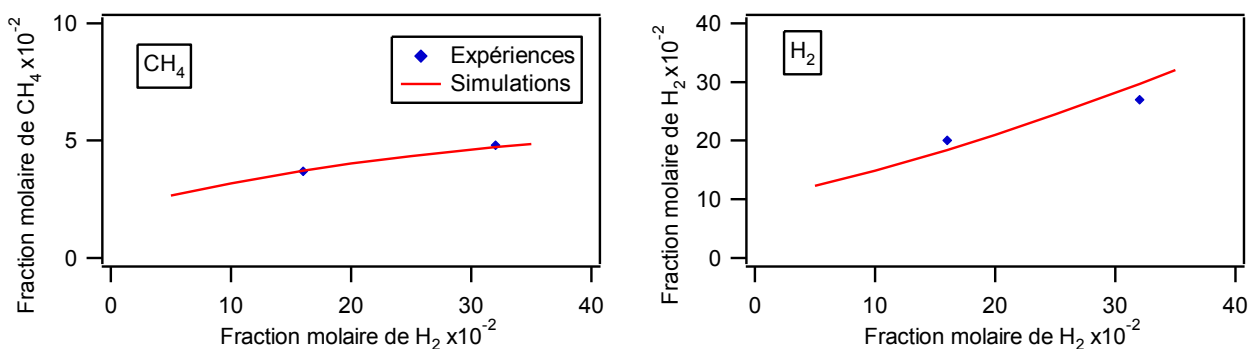


Figure 5-7 : évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en vapeur d'eau à **1460 K** [ $CH_4$  (7%) ;  $H_2$  (16%) ;  $CO$  (19%) ;  $CO_2$  (14%) ;  $P=1,3$  bar ;  $\tau=2,1s$  ; diluant : argon]

### III.3 Influence de la teneur en hydrogène sur le vaporeformage du méthane

A 1460 K, les chercheurs du CEA ont fait varier la teneur en hydrogène en conservant la même fraction molaire de méthane (7 % mol.). La figure 5-8 présente les fractions molaires de méthane, d'hydrogène, d'oxydes de carbone, d'éthane, d'éthylène et d'acétylène en fonction de la fraction molaire d'hydrogène ajoutée au mélange réactif de composition  $CH_4$  (7 %) ;  $H_2O$  (15%) ;  $CO$  (19%) ;  $CO_2$  (14%). Lorsque la teneur en hydrogène double, la conversion du méthane passe de 47,0 à 31,4 %. La quantité de monoxyde de carbone ne varie quasiment pas alors que celle de dioxyde de carbone diminue. Les  $C_2$  augmentent en même temps que la teneur en hydrogène, ce qui est contraire aux résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de l'influence de l'hydrogène sur la pyrolyse du méthane. En effet, nous avons observé une diminution des teneurs en  $C_2$  lorsque la fraction molaire en hydrogène augmente. Cette conclusion est en accord avec le fait que la réactivité du méthane diminue.

Si le modèle prédit correctement le comportement des réactifs, il n'en est pas de même dans le cas des hydrocarbures en  $C_2$  pour lesquels une inversion de tendance est observée dans le cas de  $C_2H_2$ . Il faut cependant garder à l'esprit que nous n'avons que deux points expérimentaux comme comparaison.



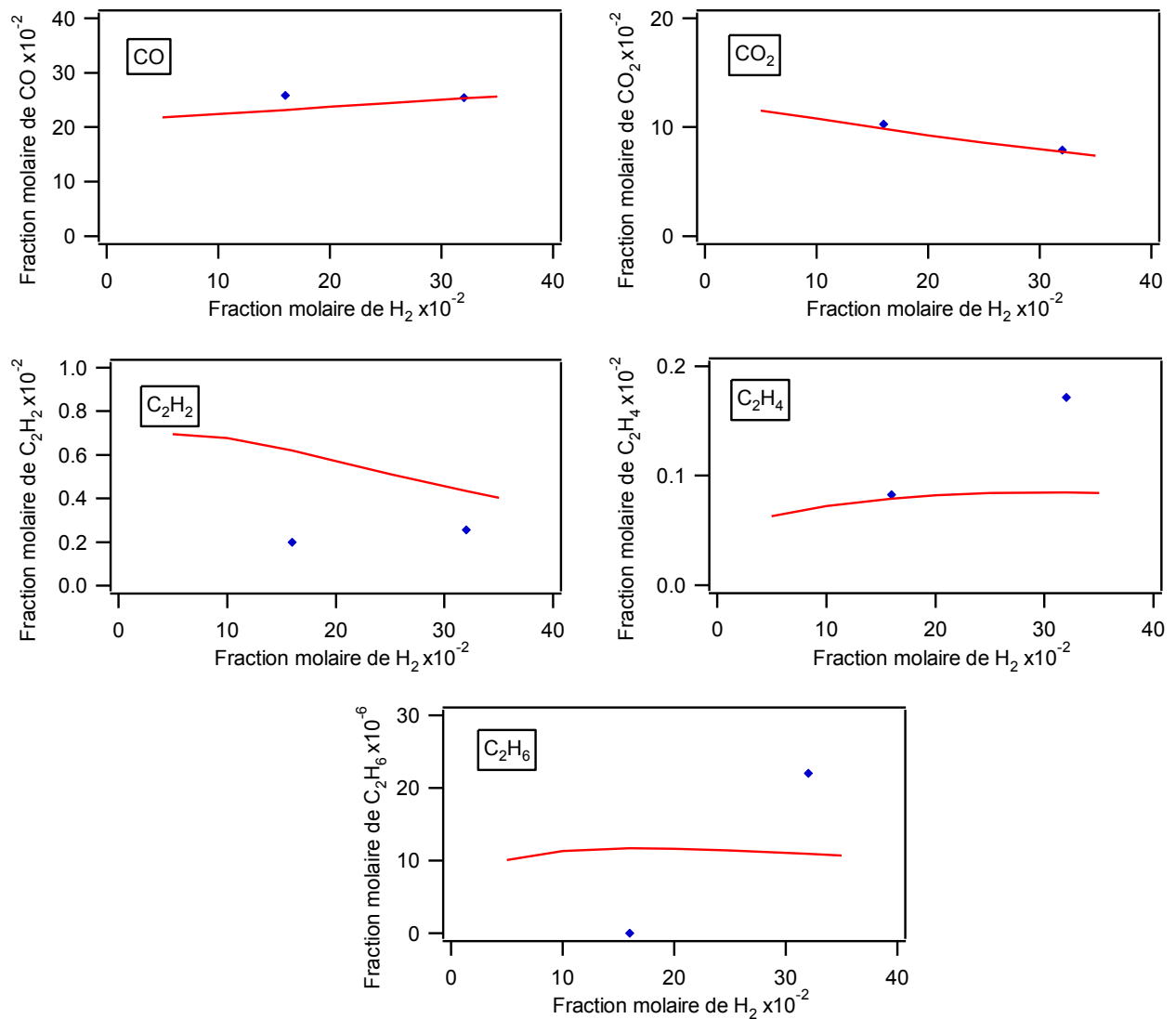


Figure 5-8 : évolution des réactifs et produits en fonction de la teneur en hydrogène à **1460 K** [ $CH_4$  (7,0%) ;  $H_2O$  (25%) ;  $CO$  (19%) ;  $CO_2$  (14%) ;  $P=1,3$  bar ;  $\tau=2,1s$  ; diluant : argon]

#### III.4 Mélange complexe contenant du benzène

Un mélange, de composition molaire  $CH_4$  (7 %) ;  $C_6H_6$  (294 ppm) ;  $H_2$  (16 %) ;  $H_2O$  (25 %) ;  $CO$  (19 %) ;  $CO_2$  (14 %), a été étudié. La figure 5-9 présente la conversion du benzène et du méthane entre 1150 et 1550 K. La consommation du benzène commence avant 1150 K et est quasi-totale vers 1600 K. Pour notre part, nous n'avons pas observé de réactivité du benzène avant 1250 K en mélange complexe. Le méthane n'est pas converti en-dessous de 1250 K. Il faut atteindre une température de 1450 K pour convertir la moitié du méthane présent dans le mélange. Lors de nos expériences, nous n'avons pas observé la conversion du méthane en dessous de 1300 K.

En-dessous de 1350 K, notre mécanisme prévoit une réactivité du benzène beaucoup plus faible que ce qui a été observé expérimentalement. En revanche, le seuil de 1350 K, où tout le benzène est consommé, est bien prédit. Le modèle reproduit parfaitement le comportement du méthane sur tout le domaine de température étudié (1173 - 1573 K).

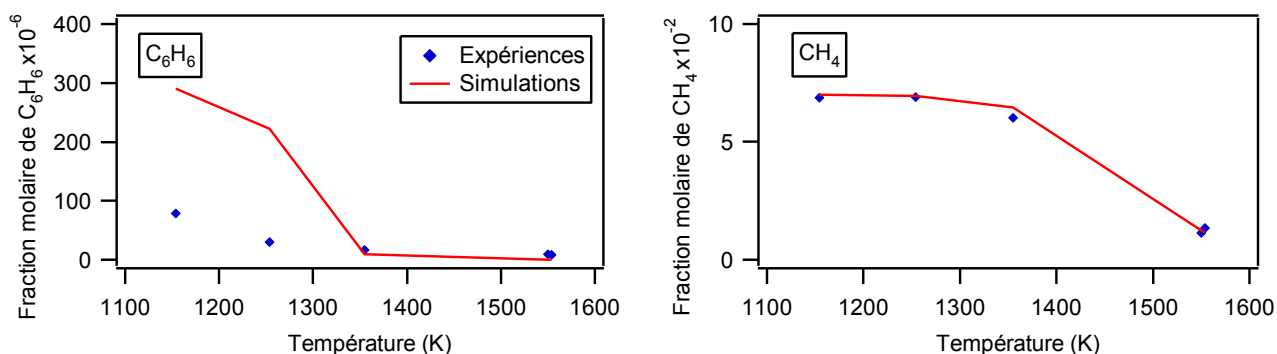


Figure 5-9 : consommation du benzène et du méthane en fonction de la température  
 [CH<sub>4</sub> (7,0%) ; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (294 ppm) ; H<sub>2</sub> (16%) ; H<sub>2</sub>O (25%) ; CO (19%) ; CO<sub>2</sub> (14%) ; P=1,3 bar ;  
 $\tau=2,1s$  ; diluant : argon]

Malgré quelques différences, notamment au niveau de l'évolution du benzène à basse température, les observations effectuées lors de ces études sont très proches de celles que nous avons pu faire lors de toutes nos expériences pour les mélanges contenant du méthane. L'équipe du CEA a observé la conversion du benzène à des températures inférieures à celles mises en évidence lors de nos expériences. L'accord satisfaisant obtenu entre ces résultats expérimentaux et les valeurs simulées par notre mécanisme prouve la validité de ce dernier sur d'autres paramètres que ceux sur lesquels ils ont été établis au départ. Notre modèle cinétique semble donc être valable sur des domaines très différents de conditions opératoires. Il présente en effet un accord globalement correct entre résultats expérimentaux et simulés pour le méthane, l'hydrogène et les oxydes de carbone ainsi qu'un accord qualitatif pour les hydrocarbures en C<sub>2</sub> et le benzène.

#### IV - Vaporeformage du benzène, du toluène et du naphthalène

Une étude du reformage du benzène, du toluène et du naphthalène en réacteur tubulaire pour des températures maximales de 1700 K et pour un temps de passage de 0,5 secondes a été menée à l'université de Karlsruhe (Jess, 1996). Malgré la présence d'un profil de température au sein du réacteur, nous avons réalisé les simulations en considérant une température constante, par

manque de données concernant ce profil. Le réacteur a été modélisé comme un réacteur piston. Le temps de passage, égal à 0,1 s, a été pris sur la zone chaude du réacteur, c'est-à-dire sur les 10 cm où la température est proche de la consigne affichée. Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau 5-1. Comme le montre la figure 5-10 qui compare la réactivité des trois hydrocarbures étudiés, le toluène est beaucoup plus réactif que le benzène et le naphthalène qui ont des comportements relativement proches. Le tableau 5-2 présente les températures approximatives pour lesquelles la réaction des trois hydrocarbures débute, vaut 50 et 100 %. En ce qui concerne le benzène, Jess a observé un début de réactivité à 1200 K et une consommation quasi-totale aux alentours de 1650 K. Les résultats obtenus lors de nos expériences sur le benzène sont globalement en accord avec ces observations. Lors de notre étude du mélange  $C_6H_6 / H_2 / H_2O$ , la conversion du benzène ne démarrerait pas avant 1300 K et était totale au-delà de 1600 K. Les conditions opératoires étant proches, la différence de réactivité entre ces deux expériences peut sûrement s'expliquer, au moins en partie, par la pression et les concentrations plus importantes choisies par Jess.

Tableau 5-1 : conditions expérimentales étudiées (en % mol.; diluant : azote) (Jess, 1996)

Figures	P (Atm)	$\tau$ (s)	T (K)	$C_6H_6$	$C_7H_8$	$C_{10}H_8$	$H_2O$	$H_2$
5-10 et 5-11	1,58	0,5	1073 - 1673	0,6			40	20
5-10 et 5-12			973 - 1673		0,6		40	20
5-10 et 5-13			1223 - 1673			0,5	48	20

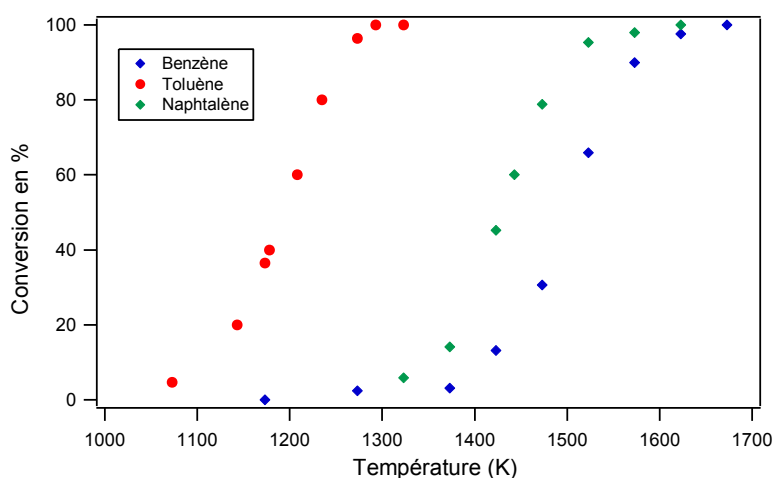


Figure 5-10 : conversion du benzène, du toluène et du naphthalène en fonction de la température

Tableau 5-2 : températures caractéristiques de la conversion du benzène, du toluène et du naphthalène (en Kelvin)

Conversion	0 % (Début de la réaction)	50 %	100 %
Benzène	1200	1500	1650
Toluène	1030	1180	1300
Naphtalène	1280	1430	1600

Les figures 5-11 à 5-13 présentent les résultats expérimentaux et simulés pour, respectivement, le benzène, le toluène et le naphthalène. Notre modèle prévoit une réactivité correcte du benzène, alors qu'il aurait plutôt tendance à la sous-estimer dans les simulations réalisées sur les études du CEA. La conversion du toluène est très légèrement sous-estimée tandis que celle du naphthalène l'est de façon importante, surtout aux plus hautes températures. En effet, à 1600 K, le mécanisme ne prévoit que 31 % de conversion alors qu'il est presque entièrement consommé expérimentalement. Dans l'état actuel des choses, il paraît difficile de savoir si la différence de réactivité du naphthalène est due au modèle cinétique en lui-même, au choix du temps de passage, pris uniquement sur la zone chaude du réacteur ou au profil isotherme fixé pour les simulations malgré la présence expérimentale d'une variation de température le long du réacteur. Toutefois, nous avons pu voir précédemment qu'il manque dans le modèle cinétique des voies importantes pour les réactions du naphthalène. Les différences observées sont donc probablement dues à un mécanisme du naphthalène incomplet pour le reformage ; il est en effet issu de la combustion et n'a pas été validé dans les conditions étudiées ici.

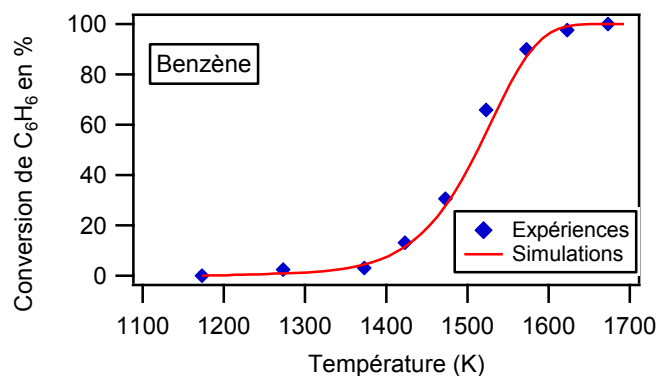


Figure 5-11: évolutions expérimentale et simulée de la conversion du benzène en fonction de la température

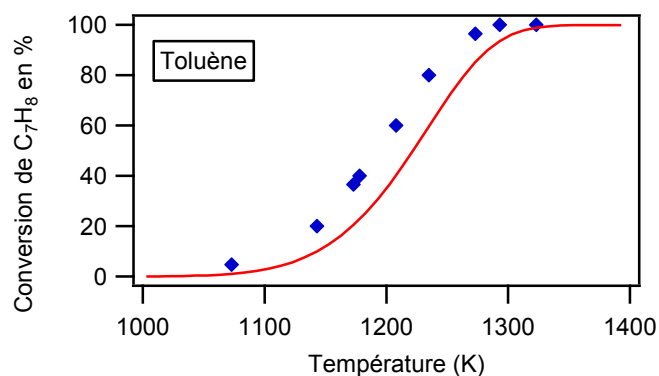


Figure 5-12: évolutions expérimentale et simulée de la conversion du toluène en fonction de la température

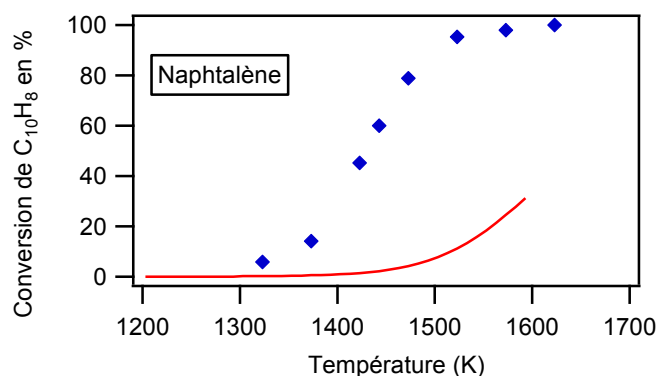


Figure 5-13: évolutions expérimentale et simulée de la conversion du naphthalène en fonction de la température

## V - Mélange réel

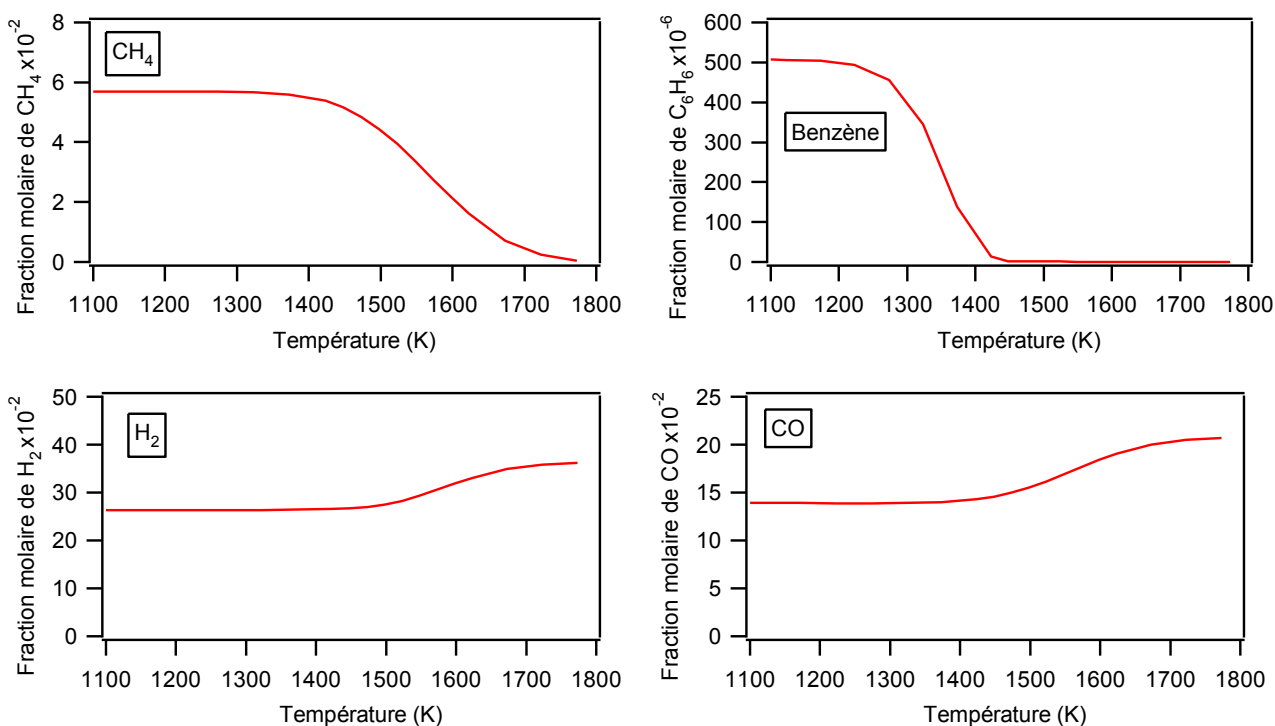
Après avoir validé notre modèle cinétique en milieu très dilué et vérifié, à l'aide des résultats obtenus sur le pilote du CEA, qu'il était également valable pour des mélanges de gaz plus concentrés, nous l'avons utilisé pour prédire le comportement d'un gaz réel issu de la gazéification de la biomasse. La composition du gaz choisie est celle fournie par le CEA pour un flux de 1kg/h de biomasse traitée en gazéifieur. Les teneurs en réactifs sont les suivantes : CH<sub>4</sub> (5,9%) ; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (528 ppm) ; H<sub>2</sub>O (40,8%) ; H<sub>2</sub> (27,3%) ; CO (14,4%) ; CO<sub>2</sub> (11,6%). La quantité de benzène est caractéristique de la composition en goudron d'un gaz issu de la gazéification de la biomasse. Plusieurs études de sensibilité aux différents paramètres expérimentaux ont été menées ; nous nous sommes intéressés à l'influence de la température sur la conversion des réactifs, à la consommation des réactifs hydrocarbonés à l'aide d'une analyse de flux, ainsi qu'à l'effet du temps de passage du mélange au sein du réacteur. Nous nous sommes placés dans les conditions opératoires de nos expériences, c'est-à-dire à 800 Torr, pour un temps de passage de



0,68 s et dans notre réacteur tubulaire possédant une partie centrale de 72 cm<sup>3</sup>. Nous avons pris en compte les profils de température de notre four.

### V.1 Influence de la température

Nous avons étudié le comportement du mélange dont la composition a été donnée ci-dessus en fonction de la température, entre 1100 et 1700 K. La figure 5-14 présente les fractions molaires de méthane, de benzène, d'hydrogène, des oxydes de carbone, des hydrocarbures en C<sub>2</sub> ainsi que de quelques hydrocarbures aromatiques tels que le toluène, le phénylacétylène et le biphényle. La conversion du méthane démarre au-dessus de 1300 K. Celle du benzène débute aux alentours de 1200 K. Il est possible qu'en dessous de 1300 K, la fraction molaire de benzène soit surévaluée par le mécanisme comme cela était le cas pour les données du CEA (§ III.4). Au-delà de 1600 K, il reste encore environ 30 % du méthane introduit initialement alors que le benzène est presque entièrement converti dès 1430 K. La production d'hydrogène et de monoxyde de carbone débute aux alentours de 1400 K. Les trois hydrocarbures en C<sub>2</sub> présentent des courbes de fractions molaires en forme de cloche avec un maximum à 1500 K. L'éthane est prévu en très faible quantité (60 ppm) alors que la formation d'éthylène et d'acétylène est plus importante (0,15 %). Les T<sub>max</sub> des profils des hydrocarbures cycliques sont plus basses que celles des C<sub>2</sub> et leurs quantités sont très faibles (de l'ordre du ppm). Les résultats semblent cohérents avec ce qui a été observé par le CEA en milieu concentré.



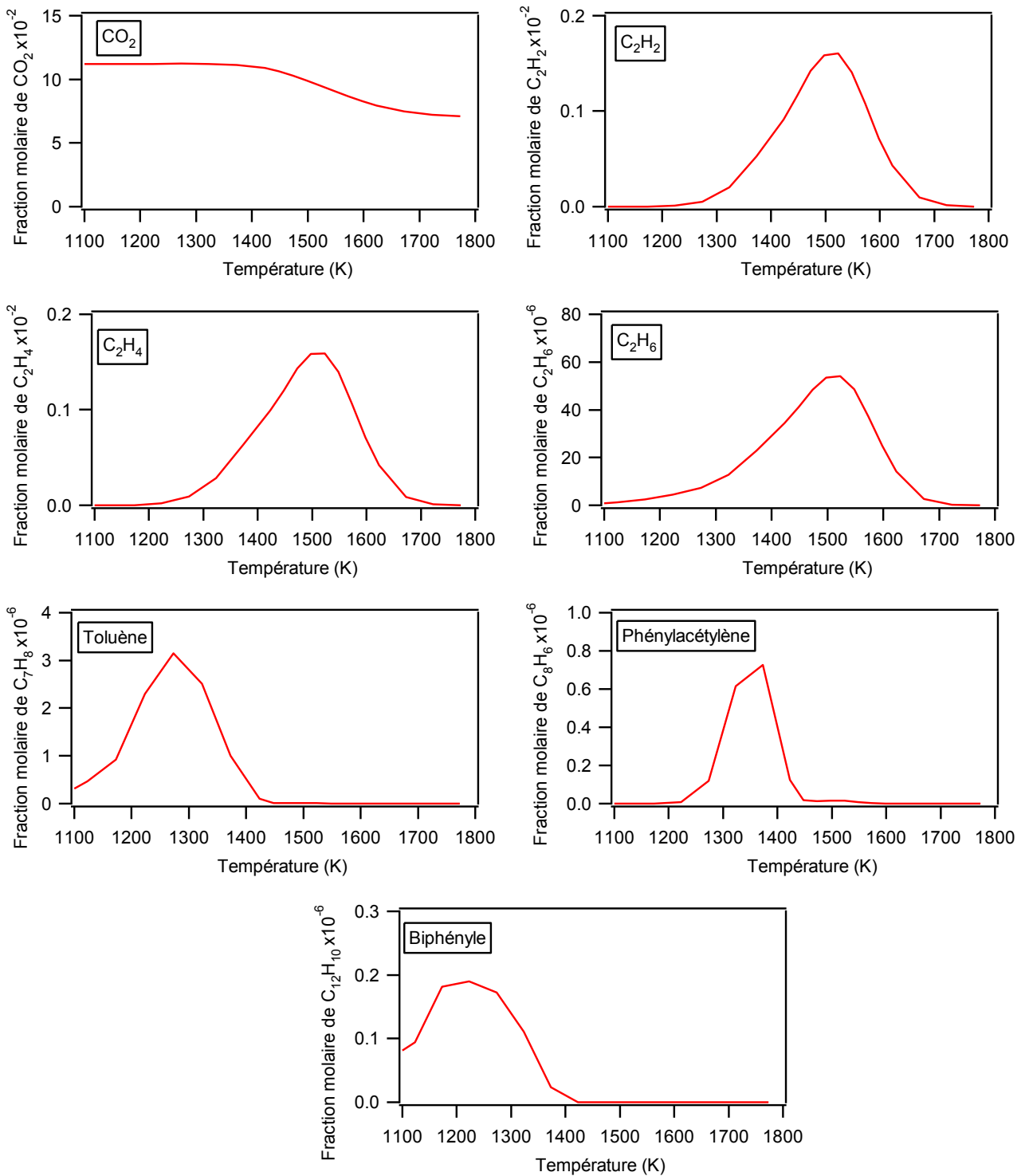


Figure 5-14 : évolution des réactifs et produits d'un mélange réel issu de la gazéification de la biomasse prédite à partir du modèle développé dans ce travail  
 [CH<sub>4</sub> (5,9%) ; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (528 ppm) ; H<sub>2</sub>O (40,8%) ; H<sub>2</sub> (27,3%) ; CO (14,4%) ; CO<sub>2</sub> (11,6%) ;  
 $\tau=0,68$  s ; P=800 Torr ; diluant : argon]

### V.2 Analyse de flux

Nous nous sommes intéressés à la consommation du benzène à 1673 K au sein du mélange  $\text{CH}_4$  (5,9%) +  $\text{C}_6\text{H}_6$  (528 ppm) +  $\text{H}_2\text{O}$  (40,8%) +  $\text{H}_2$  (27,3%) +  $\text{CO}$  (14,4%) +  $\text{CO}_2$  (11,6%) en effectuant une analyse de flux. Comme nous pouvons le voir sur la figure 5-14, à 1673 K, le benzène est totalement converti alors qu'il reste environ 15 % de méthane. Les voies réactionnelles du méthane représentent un flux beaucoup plus important que celles du benzène. Le méthane est principalement pyrolysé pour former des radicaux méthyles qui se recombinent pour produire  $\text{C}_2\text{H}_2$  après déshydrogénation (comme dans le cas étudié sur la figure 5-5). Ce dernier réagit avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$  pour former du monoxyde de carbone. Le benzène est converti à la fois par reformage et par pyrolyse. La figure 5-15 présente les trois voies de consommation principales du benzène qui mènent à la formation de radicaux phényles, au toluène et en très faible quantité au phénol ainsi qu'au phénylacétylène. Dans nos conditions, ce dernier ne provient pas du styrène, contrairement au cas de la combustion. Le toluène conduit à la formation de petits hydrocarbures insaturés (cyclopentadiène) avec comme principale espèce intermédiaire les radicaux benzyles. Les réactions qui mènent à la formation du monoxyde de carbone impliquent les radicaux phényles, le phénol et le phénylacétylène :

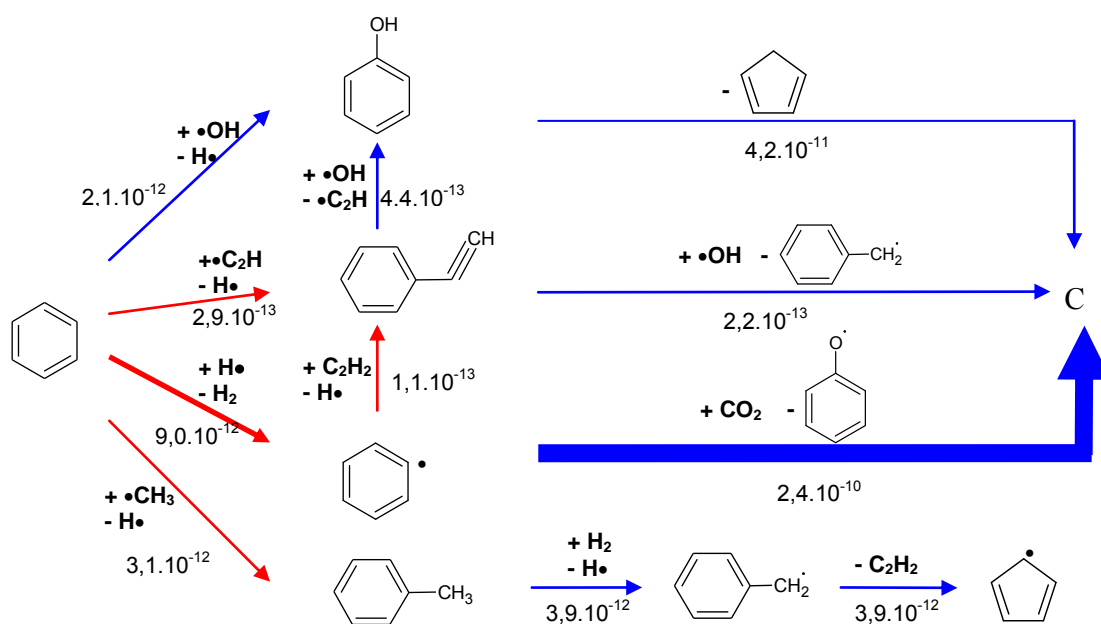
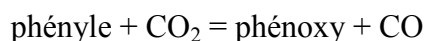
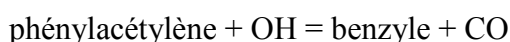
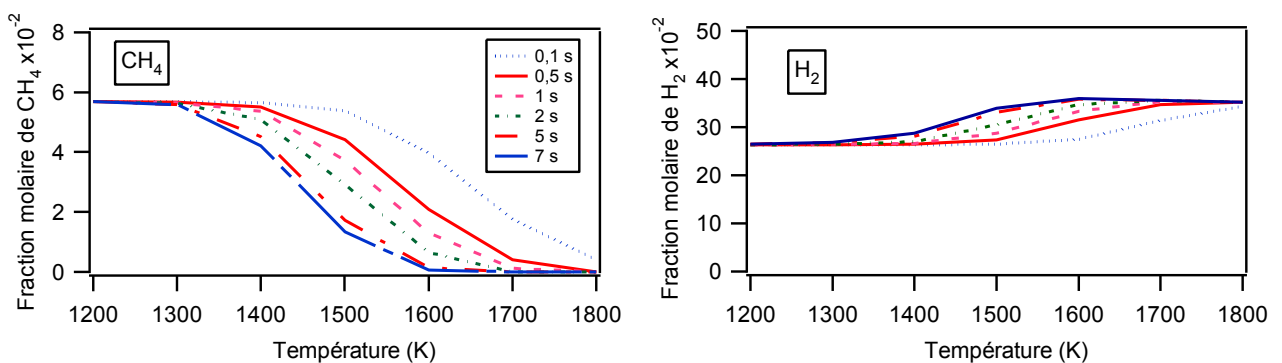


Figure 5-15 : schéma réactionnel simplifié de consommation du benzène à 1673 K  
 [ $\text{CH}_4$  (5,9%) ;  $\text{C}_6\text{H}_6$  (528 ppm) ;  $\text{H}_2\text{O}$  (40,8%) ;  $\text{H}_2$  (27,3%) ;  $\text{CO}$  (14,4%) ;  $\text{CO}_2$  (11,6%) ;  
 $\tau=0,68$  s ;  $P=800$  Torr ; diluant : argon] (flux[=]mol.cm<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>)

### V.3 Influence du temps passage

Ayant travaillé à temps de passage constant lors de nos expériences, nous nous sommes intéressés ici à l'influence de ce paramètre sur la consommation des réactifs au sein du mélange précédemment décrit. Pour sept températures, entre 1200 et 1800 K, nous avons modélisé les quantités de réactifs et produits pour six temps de passage : 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 2 ; 5 et 7 secondes. La figure 5-16 présente les fractions molaires de méthane, d'hydrogène, de monoxyde et de dioxyde de carbone, d'acétylène et de benzène. Lorsque le temps de passage au sein du réacteur augmente, la conversion du méthane croît. Elle est par exemple, à 1600 K, d'environ 30% pour un temps de passage de 0,1 s alors qu'elle atteint 99% pour 7 s. Le méthane est presque entièrement converti au-delà de 1800 K pour tous les temps de passage étudiés excepté pour 0,1 s. Au-dessus de 1300 K, la teneur en hydrogène augmente avec le temps de passage. Le benzène, dont la fraction molaire diminue lorsque le temps de passage augmente, est presque totalement converti pour des températures supérieures à 1500 K. La conversion de cet hydrocarbure passe, à 1300 K, de 3 % pour 0,1 s à 93% pour 7 s. Constante en dessous de 1300 K, la teneur en CO augmente avec le temps de passage. Au-delà de 1700 K et pour un temps de passage supérieur à 0,5 s, le temps de passage n'a plus d'influence sur la réactivité du monoxyde de carbone. Les profils de l'acétylène passent par un maximum qui dépend du temps de passage. Plus ce dernier augmente, plus la température du maximum est « basse ». Pour des températures supérieures à 1300 K, la fraction molaire diminue lorsque le temps de passage augmente.

Dans les installations industrielles, les débits gazeux importants conduisent à des temps de passage faibles et favorisent la production de  $C_2$  et de benzène. Une augmentation du temps de passage de quelques secondes au lieu de ceux utilisés habituellement, qui sont de l'ordre de la seconde, permettrait d'augmenter la conversion des hydrocarbures tout en diminuant les dépôts hydrocarbonés solides. Il faut donc trouver un compromis entre le temps d'expérience et le rendement tout en rendant les quantités de particules minimales.



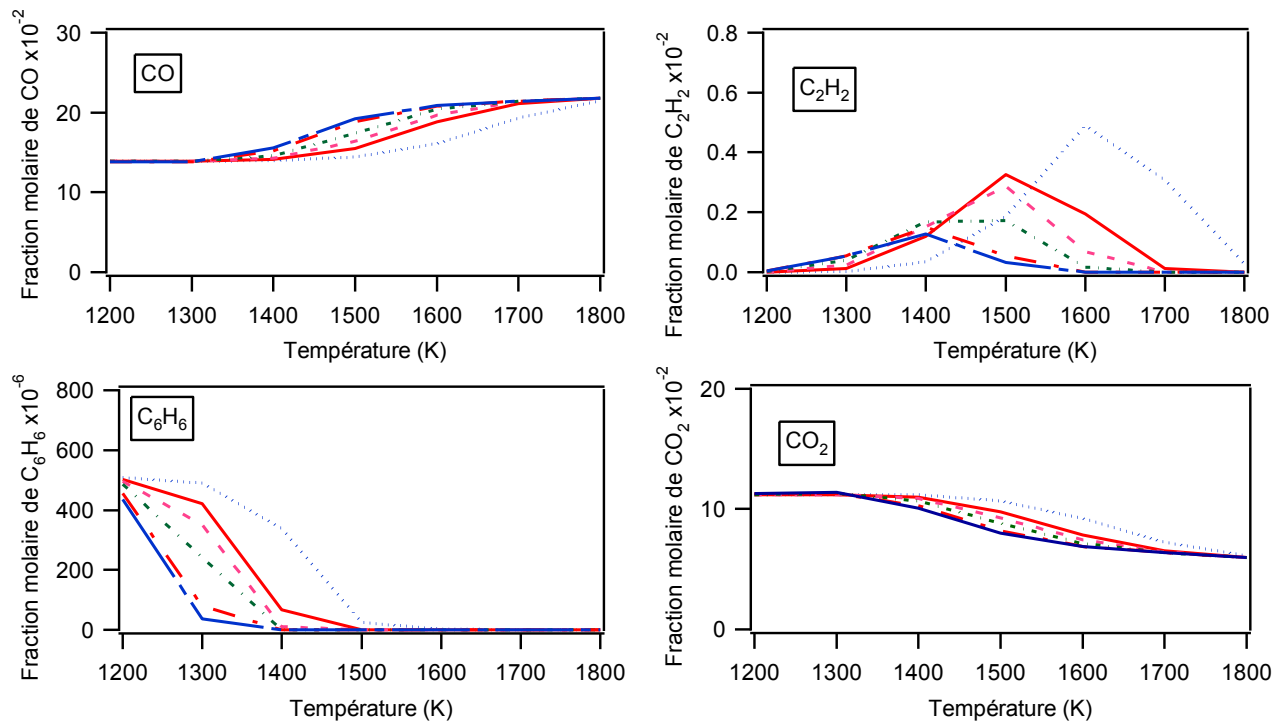


Figure 5-16 : influence du temps de passage sur les fractions molaires des réactifs et produits en fonction de la température

#### V.4 Influence de la pression

Toutes nos données expérimentales ont été obtenues à pression constante. Nous avons cependant souhaité connaître l'influence de ce paramètre sur le reformage d'un mélange réel car les procédés industriels envisagent un travail à haute pression. Nous avons fait varier la pression entre 1 et 20 atm. La figure 5-17 présente le comportement du méthane, de l'hydrogène, du monoxyde et du dioxyde de carbone, de l'éthylène, de l'acétylène et du benzène en fonction de la pression, entre 1200 et 1800 K. Le passage de 1 à 5 atm a une influence notable sur les quantités de réactifs et produits. En effet, les teneurs en méthane et en acétylène diminuent. De plus, le rendement en monoxyde de carbone augmente alors que la teneur en benzène ne varie que faiblement. L'augmentation de pression, entre 5 et 20 atm, n'a que très peu d'influence, sauf pour l'acétylène et l'éthylène. Les teneurs de ces deux hydrocarbures diminuent de façon très significative. Par exemple, la fraction molaire maximale d'acétylène à 1473 K, qui est de  $1,4 \cdot 10^{-3}$  à 5 atm, n'est plus que de  $9,0 \cdot 10^{-9}$  à 20 atm. A 1 atm, la différence entre les vitesses de production et de consommation est d'environ  $3,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . Il s'accumule donc au sein du mélange. En revanche, à 20 atm, sa consommation est plus importante que sa production de  $2,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ . Nous pouvons toutefois noter que les voies majoritaires de formation et de consommation sont identiques dans les deux cas. L'acétylène est produit à partir de  $\text{C}_2\text{H}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$  et consommé en réagissant avec le radical OH pour donner  $\text{CH}_2\text{CO}$ .

Cette étude montre donc l'intérêt de travailler à des pressions importantes. Ceci permet d'augmenter la conversion du méthane et de diminuer de façon significative les hydrocarbures précurseurs de suies. Il faut cependant garder à l'esprit que la mise en place de dispositifs expérimentaux à haute pression peut poser des problèmes de conception et de sécurité.

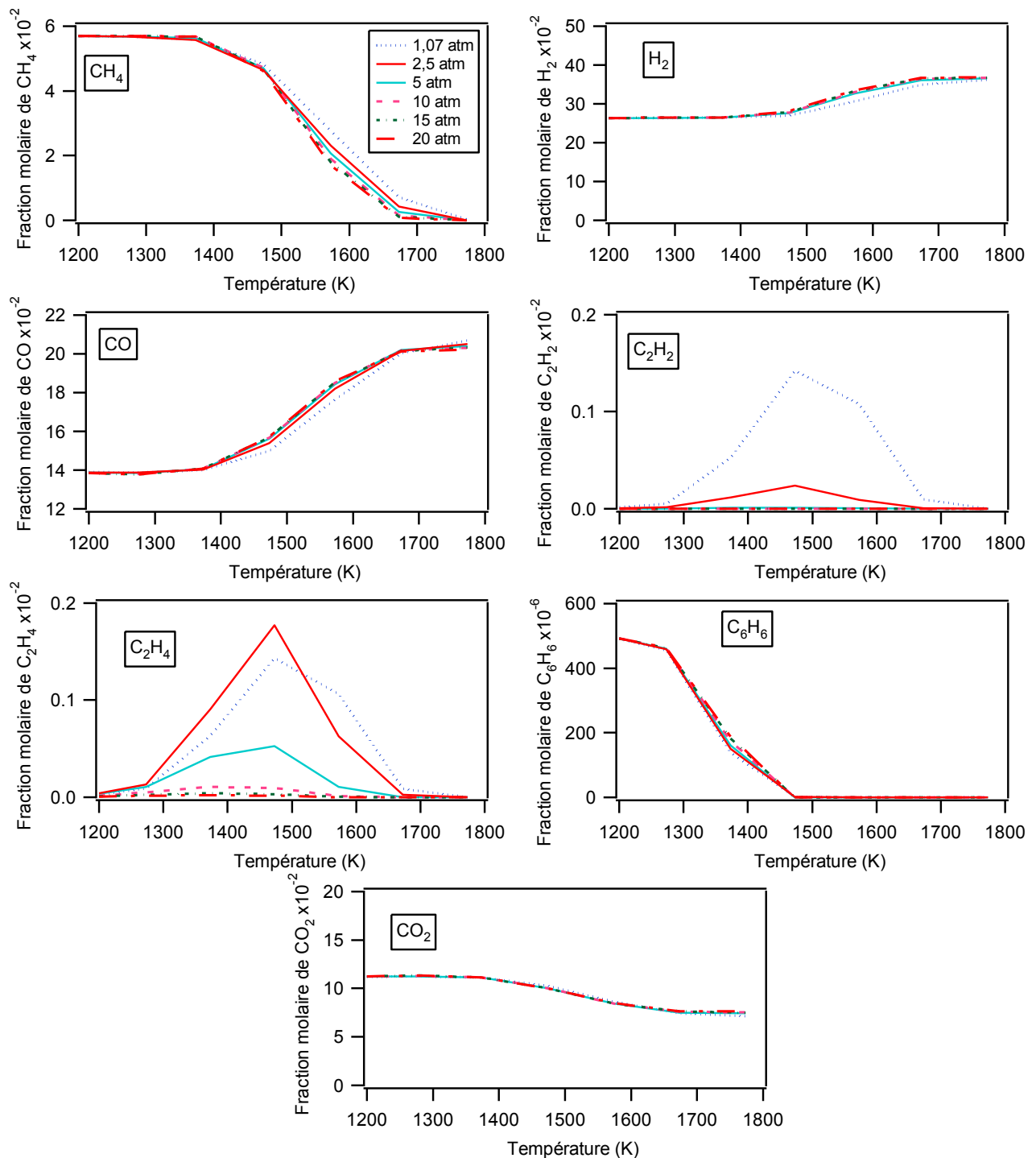


Figure 5-17 : influence de la pression sur les fractions molaires des réactifs et produits en fonction de la température

### V.5 Influence de la présence d'oxygène dans les mélanges réactifs

Des essais avec le mécanisme contenant les réactions avec l'oxygène ont été menés sur le mélange complexe  $C_6H_6 / CH_4 / H_2 / H_2O / CO$ . Nous avons pu constater que la présence d'un ou deux ppm d'oxygène n'a aucune influence sur les résultats simulés.

## VI - Conclusions

Le mécanisme détaillé développé a permis de réaliser des études paramétriques ainsi que des analyses de flux. Nous avons également confronté des résultats simulés avec ce modèle à des données expérimentales de la littérature. Pour finir, nous nous sommes intéressés, uniquement d'un point de vue des simulations, au comportement d'un mélange réel caractéristique obtenu lors de la gazéification de la biomasse.

Les analyses paramétriques ont tout d'abord permis de confirmer les différentes observations expérimentales réalisées concernant l'influence de l'eau, de l'hydrogène et des oxydes de carbone. Pour reformer au maximum le méthane, il faudrait ajouter une forte teneur en dioxyde de carbone. La quantité de monoxyde de carbone n'a pas d'influence sur la conversion de l'hydrocarbure alors que la fraction de vapeur d'eau à introduire dépend du domaine de température choisi. Il est cependant difficile de savoir à l'avance quelle sera la composition du gaz de synthèse à traiter et donc de définir les quantités de co-réactifs à ajouter éventuellement.

L'analyse de flux à 1573 K d'un mélange complexe contenant du méthane montre que cet hydrocarbure est consommé suivant deux voies principales. La plus importante met en jeu des réactions de pyrolyse aboutissant à la formation de suies tandis que la seconde, qui concerne le reformage de tous les petits hydrocarbures insaturés, conduit à la production de monoxyde de carbone. Cette étude montre que, lors du reformage, il est impossible d'éviter la formation de dépôts carbonés solides et ce, quelle que soit la température de travail choisie.

Les résultats obtenus par les chercheurs du CEA de Grenoble sur le pilote « semi-industriel » Pégase sont proches des conclusions déduites de nos propres expériences. En effet, cette équipe a observé des températures caractéristiques (début de conversion du méthane, consommation totale,...) en accord avec celles de nos études. Ils se sont également intéressés à l'influence de la teneur en vapeur d'eau et en hydrogène sur le reformage du méthane. S'ils

observent des comportements identiques pour la consommation de l'hydrocarbure réactif, ils constatent en revanche la formation de  $C_2$  lorsque la fraction molaire en hydrogène augmente, ce qui est en désaccord avec nos propres observations. En ce qui concerne le reformage du benzène en mélange complexe, la conversion débute à une température très inférieure à celle de nos expériences. Au niveau des simulations de ces résultats, notre mécanisme rend très bien compte des tendances comme des quantités pour la plupart des réactifs et produits ainsi que de l'effet de la variation des teneurs en eau et en hydrogène. Les différences portent sur les fractions molaires de  $C_2$  lors de l'étude de l'influence de la teneur en vapeur d'eau et sur la réactivité du benzène aux basses températures donc sur les données pour lesquelles nos observations et celles du CEA sont en contradiction. Nos simulations semblent mieux concorder avec nos résultats qu'avec ceux du CEA. Cependant, le relativement bon accord obtenu entre les données expérimentales et simulées nous permet de valider notre modèle cinétique détaillé sur un grand domaine de concentrations. Le mécanisme pourra donc être utilisé pour simuler le comportement de mélanges réels où les fractions molaires des réactifs sont proches de celles étudiées par le CEA.

Les données expérimentales obtenues par *Jess (1996)* lors de l'étude du vaporeformage du benzène sont en accord avec nos observations. Nous pouvons toutefois noter qu'il a observé la conversion du benzène à des températures plus basses que nous. Il se peut que cela soit dû au fait que les concentrations en réactifs étudiées étaient largement supérieures à celles de nos expériences. Par ailleurs, notre modèle cinétique, qui reproduit correctement les tendances d'évolution des hydrocarbures lourds dans nos expériences, prévoit ici une réactivité correcte du benzène et du toluène alors qu'il sous-estime celle du naphthalène.

Le modèle développé rend non seulement compte des résultats obtenus en pilote de laboratoire mais il reproduit également très bien les données des expériences menées en pilote industriel. En effet, comme nous avons pu le voir précédemment, notre mécanisme donne d'assez bons résultats concernant le reformage des mélanges avec des teneurs en réactifs proches de celles obtenues par gazéification de la biomasse. Nous nous sommes donc intéressés au comportement d'un mélange réel dans les conditions de vaporeformage en fonction de la température, du temps de passage ou encore de la pression. En ce qui concerne l'influence de la température, les prévisions du modèle sont en accord avec ce qui a pu être observé expérimentalement dans les différentes études du DCPR et du CEA. Une augmentation du temps de passage ou de la pression permet d'augmenter la conversion de l'hydrocarbure. Une analyse de flux étudiant les voies de consommation du benzène au sein d'un mélange complexe a également été menée. A 1473 K, le benzène est converti suivant quatre voies dont trois de



pyrolyse et une de reformage. La voie prépondérante est celle qui forme du monoxyde de carbone avec comme espèce intermédiaire le radical phényle. Comme les réactions de formation des hydrocarbures lourds et des suies ne sont pas écrites dans le mécanisme, il est difficile de savoir si les dépôts de particules carbonées sont importants dans ces conditions opératoires. Pour optimiser le rendement du reformage d'un mélange réel, il faut donc travailler à température, pression et temps de passage élevés.

Finalement, l'utilisation du mécanisme, auquel ont été ajoutées les réactions impliquant l'oxygène, a finalement permis de montrer que la présence d'un ou deux ppm d'oxygène au sein du mélange n'avait pas d'influence notable sur le comportement de ce dernier.



## Conclusions - Perspectives



L'objectif de cette thèse portait sur la construction d'un mécanisme cinétique détaillé de reformage des gaz issus de la gazéification de la biomasse afin de l'utiliser lors du dimensionnement de procédés à l'échelle industrielle. Une campagne expérimentale a été réalisée en parallèle à l'écriture du mécanisme réactionnel afin de le valider.

Nous avons tout d'abord mis au point un dispositif expérimental de reformage des hydrocarbures à haute température. Pour atteindre le domaine de température envisagé, nous avons choisi de travailler avec un réacteur tubulaire en mullite. Ce dernier est placé dans un four haute température et alimenté par des régulateurs de débit massique gazeux et liquide. Sa sortie est connectée en ligne à deux chromatographes en phase gazeuse ainsi qu'à un piège en quartz afin de quantifier les produits du reformage. Ce pilote, une fois mis en place, nous a permis de réaliser une série d'études sur le vaporeformage du méthane, des hydrocarbures en  $C_2$  et du benzène.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la pyrolyse du méthane, qui représente l'hydrocarbure majoritaire issu de la gazéification de la biomasse, puis à l'effet de co-réactifs en faisant varier les conditions opératoires (température, nature et concentration en réactifs, etc...). Nous avons tout d'abord analysé l'influence de la température sur la pyrolyse du méthane. L'influence de la quantité de  $H_2$ ,  $CO$  et  $CO_2$  a également été étudiée, en mélange binaire et à température constante (1523 et 1673 K). Par ailleurs, un mélange  $H_2/CO_2$  a été étudié en fonction de la température afin de quantifier l'importance de la réduction de  $CO_2$  par les atomes H dans la production des radicaux hydroxyles OH, responsables du reformage des hydrocarbures. Les principaux résultats montrent, sur la conversion du méthane :

- l'effet fortement inhibiteur de l'hydrogène,
- l'effet plutôt accélérateur de l'eau en mélange binaire en dessous de 1523 K et légèrement inhibiteur au-dessus,
- l'effet accélérateur de l'eau en mélange complexe sur tout le domaine de températures étudié,
- l'influence cinétique presque nulle de  $CO$ ,
- l'effet promoteur de  $CO_2$ . Ce dernier augmente la conversion du méthane en étant une source de radicaux OH par sa réduction par les atomes H.

Lors de l'étude des hydrocarbures en  $C_2$  entre 1200 et 1500 K, nous avons pu observer la formation d'hydrocarbures possédant trois ou quatre atomes de carbone en plus du méthane et des gaz permanents ( $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ). Les résultats montrent :

- une conversion totale de l'éthane au dessus de 1300 K,
- un effet promoteur de l'éthylène sur la conversion du méthane lors de la pyrolyse du mélange binaire,
- une faible réactivité de l'acétylène par rapport aux autres  $C_2$ , ce qui le rend moins réactif et donc plus difficile à reformer. En effet, aux alentours de 1700 K, un mélange complexe contenant du méthane, de l'éthylène,  $H_2$ ,  $CO$  et  $H_2O$  présente comme seuls produits  $H_2$ ,  $CO$  et  $CO_2$ . L'étude du même mélange, mais pour lequel l'éthylène a été remplacé par de l'acétylène, montre qu'il reste du méthane ainsi que de l'éthylène et de l'acétylène à haute température.

Lors du reformage du benzène en fonction de la température, nous avons pu observer :

- un début de conversion de l'hydrocarbure vers 1170 K et une consommation quasi-totale au-delà de 1500 K,
- l'effet inhibiteur de l'hydrogène en ajout au mélange  $C_6H_6 / H_2O$  ; les températures de début de conversion et de consommation quasi-totale sont respectivement de 1300 et 1600 K,
- qu'en mélange binaire, l'ajout d'hydrogène diminue fortement la réactivité du benzène qui n'évolue plus au-delà de 1% d'hydrogène,
- la très faible influence inhibitrice de la vapeur d'eau sur la conversion du benzène.

Plusieurs conclusions importantes ont pu être tirées de ces expériences. En effet, nous avons tout d'abord pu vérifier que la température du vaporeformage représente le paramètre cinétique le plus important car une faible variation de ce dernier entraîne une forte influence sur la conversion des hydrocarbures. Des limites sont toutefois imposées par la résistance du matériau constituant le réacteur ainsi que par le four. Les effets observés sur la conversion des hydrocarbures au cours de ce travail sont les suivants :

- l'hydrogène, présent même en faible quantité dans un mélange réactionnel, possède un fort pouvoir inhibiteur. L'objectif du reformage des gaz issus de la gazéification de la biomasse étant de produire du monoxyde de carbone et de l'hydrogène, ce dernier est présent en quantité non négligeable dans les syngas, ce qui limite la conversion des hydrocarbures et surtout celle du méthane.
- L'eau, en mélange binaire, a un effet promoteur en dessous de 1500 K et inhibiteur au-delà. Cette influence est cependant très faible. En mélange complexe, la vapeur d'eau possède un effet légèrement accélérateur sur la conversion des hydrocarbures. Nous noterons comme

principales actions de la vapeur d'eau dans les mélanges réactifs de changer la sélectivité des produits et de limiter la formation de suies.

- Le monoxyde de carbone n'a quasiment aucun effet cinétique sur le reformage des hydrocarbures.
- Le dioxyde de carbone augmente, de façon assez significative, la conversion du méthane, des  $C_2$  et du benzène.
- Les particules de carbone déposées lors des expériences ont un effet promoteur sur la conversion de l'acétylène.
- Nous avons également pu constater que, dans les conditions de reformage étudiées, la formation de suies par pyrolyse ne peut pas être évitée.

En ce qui concerne le projet CINE-HT, cette étude nous a permis de conclure sur l'intérêt de la voie haute température de reformage. Son atout majeur est son efficacité. En effet, dans une grande partie des travaux menés, nous avons pu atteindre une conversion quasi totale des hydrocarbures. De plus, le travail en milieu homogène évite l'encrassement et le remplacement fréquent des catalyseurs. En revanche, la présence de suies, dues à la pyrolyse qui a toujours lieu en parallèle du reformage, ainsi qu'un coût énergétique important sont des freins au développement de cette technique de production de gaz de synthèse CO et  $H_2$ .

Après avoir effectué un bilan des modèles cinétiques détaillés de combustion des hydrocarbures présents dans la littérature, nous avons complété le mécanisme développé lors d'études antérieures au DCPR afin qu'il tienne compte des conditions opératoires (milieu réducteur, très hautes températures, ...) rencontrées dans ce travail. La confrontation entre les résultats expérimentaux et simulés nous a amené à y apporter trois types de modifications :

- l'ajout de réactions manquantes importantes (réactions d'addition de OH sur les hydrocarbures, ...),
- la modification de voies réactionnelles pour certaines espèces afin de rendre compte des profils expérimentaux observés,
- la mise à jour des constantes de vitesse à partir des données de la littérature et en lien avec les analyses de vitesse réalisées.

Le cas de la pyrolyse des hydrocarbures, où nous avons observé des dépôts de particules relativement importants, nous a conduits à ajouter une réaction de dépôt de l'acétylène en carbone solide. Nous nous sommes pour cela inspirés d'une étude précédemment menée au DCPR sur le dépôt de pyrocarbone à partir du propane.

Nous avons finalement obtenu un mécanisme détaillé de vaporeformage des hydrocarbures contenant 175 espèces (moléculaires, radicalaires et biradicalaires) impliquées dans 948 réactions élémentaires. Il est présenté en annexe 5 et regroupe les réactions ainsi que les constantes cinétiques associées.

Ce mécanisme a tout d'abord été confronté à nos données expérimentales. Globalement, le modèle cinétique développé lors de cette étude permet de représenter les tendances des évolutions des fractions molaires des réactifs et des produits du reformage des gaz issus de la biomasse :

- les fractions molaires des petites espèces comme l'hydrogène, le méthane, les oxydes de carbone et de l'éthane sont généralement très bien simulées.
- Les tendances pour les profils de l'éthylène et de l'acétylène sont correctement estimées par le mécanisme.
- Le benzène est bien représenté, particulièrement dans les mélanges complexes.

L'accord entre les données expérimentales et simulées étant acceptable, nous avons ensuite comparé les résultats expérimentaux d'autres équipes à ceux calculés à l'aide de notre modèle. Nous nous sommes intéressés à des travaux similaires aux nôtres mais réalisés dans des conditions opératoires différentes afin d'étendre le domaine de validité de notre mécanisme. Nous avons utilisé les données présentées par l'équipe du CEA ainsi que l'étude réalisée par Jess. En ce qui concerne les valeurs obtenues sur le réacteur Pégase du CEA, notre mécanisme permet de reproduire avec un très bon accord la conversion des réactifs ainsi que l'évolution des fractions molaires des produits lors du reformage du méthane en mélange complexe. Dans le cas de l'étude de l'influence de la teneur en hydrogène ou en vapeur d'eau, le comportement des réactifs est bien prédit. Dans les conditions opératoires étudiées par l'équipe de Jess à Karlsruhe, la conversion du benzène et du toluène sont globalement bien estimées tandis que celle du naphthalène est sous-estimée. L'analyse de flux réalisée a permis de mettre en évidence les voies réactionnelles importantes avec une compétition entre le reformage et la pyrolyse.

Des analyses de flux et l'étude du comportement d'un mélange réel ont finalement été menées à l'aide du mécanisme.

Le mécanisme cinétique détaillé donne des résultats proches des valeurs obtenues expérimentalement. Le modèle permet de prédire correctement le comportement des hydrocarbures en pyrolyse et reproduit très bien l'influence de l'hydrogène, de l'eau et des



oxydes de carbone sur le reformage du méthane, des  $C_2$  et du benzène. La présence de la réaction de dépôt de carbone permet d'améliorer les fractions molaires simulées d'acétylène lors des études de pyrolyse des hydrocarbures. Nous avons toutefois pu constater que cette réaction n'avait d'effet qu'à partir de 1600 K. Les simulations des études mettant en jeu le benzène sont correctes même si la formation des petits hydrocarbures est légèrement surestimée. Malgré des résultats prédictifs globalement bons, il subsiste parfois des écarts avec les données expérimentales. C'est notamment le cas lorsque l'éthylène est utilisé comme réactif ; le modèle prévoit sans doute trop rapidement sa conversion en acétylène. Les différences observées peuvent être imputées à l'absence de certaines voies réactionnelles dans le mécanisme ou à des constantes de vitesse imprécises. De plus, des incertitudes expérimentales sont peut-être également à l'origine de ces écarts entre résultats expérimentaux et simulés.

Les résultats et conclusions présentés dans ce travail offrent de nombreuses perspectives d'études aussi bien du point de vue expérimental que de la modélisation.

Des expériences complémentaires, notamment l'étude du vaporeformage d'autres molécules modèles de goudrons tels que le toluène, le naphthalène ou bien encore l'indène, pourraient être réalisées afin de mieux comprendre la formation des suies, problème qui n'a pas été abordé au cours de notre étude. Les limitations imposées par les procédés industriels de reformage de gaz de synthèse sont également à étudier. En effet, le principal obstacle reste le coût énergétique de ces systèmes qui nécessitent des temps de passage courts. Afin de garder des dimensions raisonnables, une solution consisterait à travailler sous pression. Il faudrait donc mener des expériences dans ce sens et déterminer la pression maximale envisageable ainsi qu'étudier son influence sur le reformage des hydrocarbures. Il faut de plus travailler à réduire les dépôts de suies afin de limiter l'encrassement par l'utilisation de filtres ainsi que par le choix de conditions opératoires optimisées. Il faudrait de plus s'intéresser à l'effet cinétique des particules, telles que les restes de biomasse non gazéifiés, et des hétéroatomes présents initialement dans la biomasse.

Le mécanisme détaillé développé lors de cette thèse pourra être complété en y ajoutant les réactions, de pyrolyse et d'oxydation, impliquant les hydrocarbures aromatiques polycycliques mais plus généralement ceux possédant plus de 12 atomes de carbone. Ceci permettrait de prévoir le comportement des goudrons en conditions de reformage. La prédiction du comportement du naphthalène pourrait être améliorée. Nous avons également pu constater au cours de ce travail qu'il manquait probablement des voies de consommation des hydrocarbures légers à très haute température.



## Références bibliographiques



Antal M.

–Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose- and kraft lignin-derived volatile matter”. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development 1983, 22, 336-375.

Appel J., Bockhorn H., Frenklach M.

–Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: Laminar premixed flames of C2 hydrocarbons”. Combustion and Flame 2000, 121, 122-136.

Bain RL.

–Biomass fuel cell testing”. In. Golden, Co., USA: National Renewable Energy Laboratory; 1997.

Baker E., Brown M., Elliott D., Mudge L.

–Characterization and treatment of tars from biomass gasifiers” Denver, CO : AIChE 1988 Summer National Meeting, 1-11.

Ballerini D.

–Les biocarburants. Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement—IFP publications - Editions TECHNIP 2006.

Barbé P., Battin-Leclerc F., Côme GM.

–Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K”. Journal de Chimie Physique 1995, 92, 1666-1692.

Barrio M., Gobel B., Risnes H., Henriksen U., Hustad J., Sorensen L.

–Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics”. In proceedings of the conference –Progress in Thermochemical Biomass Conversion” 17-22/9/2000, Tyrol, Austria.

Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J.

–Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling”. Journal of Physical and Chemical Reference Data 1992, 21, 411 - 734.

Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J.A., Murrells T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J.

—Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling. Supplement I". *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 1994, 23, 847 - 1033.

Baulch D.L., Bowman C.T., Cobos C.J., Cox R.A., Just Th., Kerr J.A., Pilling M.J., Stocker D., Troe J., Tsang W., Walker R.W., Warnatz J.

—Evaluated kinetic data for combustion modelling : Supplement II". *Journal of Physical Chemistry Reference Data* 2005, 34, 757-1397.

Belmekki N., Glaude P.A., Da Costa I., Fournet R., Battin-Leclerc F.

—Experimental and modeling study of the oxidation of 1-butyne and 2-butyne". *International Journal of Chemical Kinetics* 2002, 34, 172-183.

Berger R., Marin G.

—Investigation of gas-phase reactions and ignition delay occurring at conditions typical for partial oxidation of methane to synthesis gas". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1999, 38, 2582-2592.

Bhargava A., Westmoreland P.R.

—Measured Flame Structure and Kinetics in a Fuel-Rich Ethylene Flame". *Combustion and Flame* 1998, 113, 333-347.

Billaud F., Guéret C., Weill J.

—Thermal decomposition of pure methane at 1263K. Experiments and mechanistic modelling". *Thermochimica Acta* 1992, 211, 303-322.

Bittner J.D., Howard J.B.

—Mechanism of Hydrocarbon Decay in Fuel-Rich Secondary Reaction Zones". *Symposium of International Combustion Proceedings* 1982, 19.

Blackwood J.D.

—The reaction of Carbon with Hydrogen at High Pressure". *Australian Journal of Chemistry* 1959, 12, 14 - 28.

Blackwood J.D., McCarthy D.J.

–Hydrogen pressure and the two-stage mechanism for the hydrogenation of coal to methane”. Australian Journal of Chemistry 1966, 19, 797.

Bohm H., Lamprecht A., Atakan B., Kohse-Hoinghaus K.

–Modelling of a fuel-rich premixed propene-oxygen-argon flame and comparison with experiments”. Physical Chemistry Chemical Physics 2000, 2, 21, 4956-4961.

Boodaghians R.B., Hall I.W., Toby F.S., Wayne R.P.

–Absolute determinations of the kinetics and temperature dependences of the reactions of OH with a series of alkynes”. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics 1987 83, 11, 2073 – 2080.

Boroson M., Howard J., Longwell J., Peters W.

–Products, yields and kinetics for the vapor-phase cracking of wood pyrolysis tars”. AIChE Journal 1989, 35, 120-128.

Bounaceur R., Da Costa I., Fournet R., Billaud F., Battin-Leclerc F.

–Experimental and modeling study of the oxidation of toluene”. International Journal of Chemical Kinetics 2005, 37, 25-49.

Bounaceur R., Glaude P.A., Fournet R., Battin-Leclerc F., Jay S., Pires da Cruz A.

–Kinetic modelling of a surrogate diesel fuel applied to 3D auto-ignition in HCCI engines”. International Journal of Vehicle Design 2007, 44, 124-140.

Brage C., Yu Q., Chen G., Sjöström K.

–Far evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal”. Biomass and Bioenergy 2000, 18, 87-91.

Branca C., Di Blasi C.

–Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528–708 K”. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2003, 67, 207-219.

Branca C., Di Blasi C.

–Global intrinsic kinetics of wood oxidation”. Fuel 2004, 83, 81-87.

Brown M., Baker E., Mudge L.

–Environmental design considerations for thermochemical biomass energy”. Biomass 1986a, 11, 255-270.

Brown M., Baker E., Mudge L.

–Evaluation of processes for removal of particulates, tars and oils from biomass gasifier product gases” dans Energy from biomass and wastes 1986b, X. Edité par D.L. Klass, Londres : Elsevier, et Chicago : Institute of Gas Technology.

Bruinsma O., Geertsma R., Bank P., Moulijn J.

–Gas phase pyrolysis of coal-related aromatic compounds in a coiled tube flow reactor. 1. Benzene and derivatives”. Fuel, 1988a, 67, 327-333.

Bruinsma O., Tromp P., de Sauvage Nolting H., Moulijn J.

–Gas phase pyrolysis of coal-related aromatic compounds in a coiled tube flow reactor. 2. Heterocyclic compounds, their benzo and dibenzo derivatives”. Fuel, 1988b, 67, 334-340.

Burcat A., Ruscic B.

–New NASA Thermodynamic Polynomials Database With Active Thermochemical Tables updates”. Report ANL 2005, 05/20 TAE 960.

Carrière T., Westmoreland P., Kazakov A., Stein Y., Dryer F.

–Modelling ethylene combustion from low to high pressure”. Proceedings of the Combustion Institute 2002, 29, 1257-1266.

Castaldi M., Marinov N., Melius C., Huang J., Senkan S., Pitz W.

–Experimental and modelling investigation of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a premixed ethylene flame”. Proceedings of the Combustion Institute 1996, 26, 693-702.

Chejne F., Hernandez J.P.

–Modelling and simulation of coal gasification process in fluidised bed”. Fuel 2002, 81, 1687-1702.



Chen C., Back M., Back R.

–Mechanism of the thermal decomposition of methane”. Industrial and laboratory pyrolyses. ACS Symposium Series 1976, 32, 1-16.

Chen Z., Sarofim A., Bockelie M., Whitty K.

–Modeling of black liquor gasification in a bubbling fluidized bed”. Pittsburgh Coal Conference, September 15-19, 2003, USA

Chowdhury R., Chakravarty M., Bhattacharay P.

–Prediction of Venturi scrubber efficiency used in an updraft gasifier cleaning train”. International Journal of Energy Research 1992, 16, 731-741.

Cohen N., Westberg K.R.

–Chemical kinetic data sheets for high-temperature reactions. Part II”. Journal of Physical and Chemical Reference Data 1991, 20, 1211 – 1311.

Coll R., Salvadó J., Farriol X., Montané D.

–Steam reforming model compounds of biomass gasification tars : conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation”. Fuel Processing Technology 2001, 74, 19-31.

Cooke D.F., Williams A.

–Shock-tube studies of the ignition and combustion of ethane and slightly rich methane mixtures with oxygen”. Symposium of International Combustion Proceedings 1971, 13.

Corella J., Sanz A.

–Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers, a pseudo-rigorous model for stationary state”. Fuel Processing Technology 2005, 86, 1021-1053.

Couhert C., Commandre J.-M., Salvador S.

–Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin?” Fuel 2009a, 88, 408-417.

Couhert C., Commandre J.-M., Salvador S.

–Failure of the component additivity rule to predict gas yields of biomass in flash pyrolysis at 950°”. *Biomass and Bioenergy* 2009b, 33, 316-326.

Da Costa I., Fournet R., Billaud F., Battin-Leclerc F.

–Experimental and modeling study of the oxidation of benzene”. *International Journal of Chemical Kinetics* 2003, 35, 503-524.

Dagaut P., Boettner J.C., Cathonnet M.

–Ethylene pyrolysis and oxidation. A kinetic modeling study”. *International Journal of Chemical Kinetics* 1990, 22, 641-664.

Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C.

–Kinetic modeling of propane oxidation and pyrolysis”. *International Journal of Chemical Kinetics* 1992a, 24, 813-837.

Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C.

–A kinetic modelling study of propene oxidation in JSR and flame”. *Combustion Science and Technology* 1992b, 83, 167-185.

Dagaut P., Luche J., Cathonnet M.

–Reduction of NO by propane in a JSR at 1 atm ; experimental and kinetic modeling”. *Fuel* 2001, 80, 979-986.

Dagaut P., Pengloan G., Ristori A.

–Oxidation, ignition and combustion of toluene : Experimental and detailed chemical kinetic modeling”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2002, 4, 10, 1846-1854.

D’Anna A., Violi A.

–Kinetic model for the formation of aromatic hydrocarbons in premixed laminar flames”. *Proceedings of the Combustion Institute* 1998, 27, 425-433.

Davis S., Law C., Wang H.

–Propene pyrolysis and oxidation kinetics in a flow reactor and laminar flames”. *Combustion and Flame* 1999, 119, 375-399.

Davis S., Joshi A., Wang H., Egolfopoulos F.

–An optimized kinetic model of H<sub>2</sub>/CO combustion”. Proceedings of the Combustion Institute 2005, 30, 1283-1292.

Dayma G.

–Etude cinétique de l’oxydation et de la combustion de précurseurs de suies”. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2003.

Dean A.M., Westmoreland P.R.

–Bimolecular QRRK analysis of methyl radical reactions”. International Journal of Chemical Kinetics 1987, 19.

Dean A.

–Detailed kinetic modeling of autocatalysis in methane pyrolysis”. Journal of Physical Chemistry 1990, 94, 1432-1439.

Deglise X., Donnot A.

–Bois énergie”. Sciences et techniques de l'ingénieur 2004, article BE 85, 35.

Devi L., Ptasiński K., Janssen J.J.

–A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes”. Biomass and Bioenergy 2003, 24, 125-140.

Di Blasi C., Lanzetta M.

–Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere”. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1997, 40-41, 287-303.

Di Blasi C.

–Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels”. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 1998, 47, 43-64.

Di Blasi C.

–Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers”. Chemical Engineering Science 2000a, 55, 2931-2944.

Di Blasi C.

—Modelling the fast pyrolysis of cellulosic particles in fluid-bed reactors”. Chemical Engineering Science 2000b, 55, 5999-6013.

Di Blasi C.

—Modelling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor”. AIChE Journal 2004, 50, 9, 2306-2319.

Di Blasi C.

—Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis”. Progress in Energy and Combustion Science 2008, 34, 47–90.

Dupont, C., Commandré, J.-M., Gauthier, P., Boissonnet, G., Salvador, S., Schweich, D.  
—Biomass pyrolysis experiments in an analytical entrained flow reactor between 1073 K and 1273 K”. Fuel 2008, 87, 1155-1164

Eisenberger B., Bliss H.

—Kinetics of methane pyrolysis”. Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 1967, 72, 3-17.

Eiteneer, B., Frenklach, M.

—Experimental and modeling study of shock-tube oxidation of acetylene”. International Journal of Chemical Kinetics 2003, 9, 391-414.

Elliott D.

—Relation of reaction time and temperature to chemical composition of pyrolysis oil”. Pyrolysis oils from biomass 1987. Edité par Soltes J, Milne TA. Denver : American Chemical Society.

Emdee J.L., Brezinsky K., Glassman I.

—A kinetic model for the oxidation of toluene near 1200 K.” Journal of Physical Chemistry 1996, 5, 2151-2161

Evans R., Milne T.

—Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals”. Energy and Fuels 1987, 1, 2, 123-138.

Evans R., Milne T.

–Chemistry of tar formation and maturation in the thermochemical conversion of biomass” dans Developments in thermochemical biomass conversion 1997, 2, 803-816. Edité par A.V. Bridgwater et D.G.B. Boocock. Londres : Blackie Academic & Professional.

Fagbemi L., Khezami L., Capart R.

–Pyrolysis products from different biomasses : application to the thermal craking of tar”. Applied Energy 2001, 69, 293-306.

Fournet R., Baugé J.C., Battin-Leclerc F.

–Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene”. International Journal of Chemical Kinetics 1999, 31, 361-379.

Frank P.

–A high temperature shock tube study on fast reactions of methylene and methyl radicals”. Proc. Int. Symp. Rarefied Gas Dyn. 1986, 2.

Frenklach M., Warnatz J.

–Detailed modeling of PAH profiles in a sooting low-pressure acetylene flame”. Combustion Science and Technology 1987, 51, 265-283.

Frenklach M., Wang H.

–Detailed modeling of soot particle nucleation and growth”. Proceedings of Combustion Institut, 1990, 21, 1559-1566.

Frenklach M., Wang H.

–Detailed mechanism and modeling of soot particle formation”. Springer Series in Chemical Physics 1994, 59, 165 - 192.

Friedrichs G., Herbon J.T., Davidson D.F., Hanson R.K.

“Quantitative Detection of HCO Behind Shock Waves: The Thermal Decomposition of HCO”. Physical Chemistry and Chemical Physics 2002, 4, 5778 – 5788.

G I T., Lakatos B.G.

–Re-pyrolysis of recycled hydrocarbon gas-mixtures : A simulation study.” Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 2008, 47, 4, 603-612.

Gil J., Corella J., Aznar M.P., Caballero M.A.

–Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed : Effect of the type of gasifying agent on the product distribution”. Biomass and bioenergy 1999, 17, 389-403.

Glarborg P., Miller J.A., Kee R.J.

–Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors”. Combustion and Flame 1986, 65, 177 – 202.

Glaude P.A., Pitz W.J., Thomson M.J., Pitz R.

–Chemical kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame”. Proceedings of the Combustion Institute 2005, 30, 1111-1118.

GRI-Mech : <http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/>

Frenklach M., Wang H., Yu C.-L., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Davidson D.F., Chang E.J., Smith G.P., Golden D.M., Gardiner W.C. and Lissiansli V. GRI-Mech I.2, Gas Research Institute (1995).

Gueniche H.A., Glaude P.A., Dayma G., Fournet R., Battin-Leclerc F.

–Rich methane premixed laminar flames doped with light unsaturated hydrocarbons. Part I : allene and propyne”. Combustion and Flame 2006, 146, 620-634.

Gueniche H.A., Glaude P.A., Dayma G., Fournet R., Battin-Leclerc F.

–Rich methane premixed laminar flames doped with light unsaturated hydrocarbons. Part II : 1,3-butadiene”. Combustion and Flame 2007a, 151, 245-261.

Gueniche H.A.

–Compréhension de la formation des suies. Etude de la combustion de précurseurs des cycles aromatiques en flamme laminaire de pré-mélange”. Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2007b.

Gueniche H.A., Glaude P.A., Fournet R., Battin-Leclerc F.

–Rich methane premixed laminar flames doped by light unsaturated hydrocarbons. III. Cyclopentene”. *Combustion and Flame* 2008, 152, 245-261.

Guéret C, Billaud F.

–Thermal coupling of methane : influence of hydrogen at 1330°C. Experimental and simulated results”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1994, 29, 183-205.

Guéret C., Daroux M., Billaud F.

–Methane pyrolysis : thermodynamics”. *Chemical Engineering Science* 1997, 52, 5, 815-827.

Hellgren R., Lindblom M., Andersson L., Bjerle I.

–High-temperature pyrolysis of biomass”. *Energy from biomass and waste* 1991, 15, 877-894.

Heyberger B., Battin-Leclerc F., Warth V., Fournet R., Côme G.M., Scacchi G.

–Comprehensive mechanism for the gas-phase oxidation of propene”. *Combustion and Flame* 2001, 126, 1780-1802.

Heyberger B., Belmekki N., Conraud V., Glaude P.A., Fournet R., Battin-Leclerc F.

–Oxidation of small alkenes at high temperature”. *International Journal of Chemical Kinetics* 2002, 34, 666-677.

Hidaka Y., Oki T., Kawano H.

–Thermal decomposition of methanol in shock waves”. *Journal of Physical Chemistry* 1989, 93, 7134-7139.

Hidaka Y., Hattori K., Okuno T., Inami K., Abe T., Koike T.

”Shock-tube and modeling study of acetylene pyrolysis and oxidation”. *Combustion and Flame* 1996, 107, 4, 401-417.

Hidaka Y., Sato K., Henmi Y., Tanaka H., Inami K.

–Shock-tube and modelling study of methane pyrolysis and oxidation”. *Combustion and Flame* 1999a, 118, 340-358.

Hidaka Y., Nishimori T., Sato K., Henmi Y., Okuda R., Inami K.

–Shock-tube and modelling study of ethylene pyrolysis and oxidation”. *Combustion and Flame* 1999b, 117, 755-776.

Hidaka Y., Sato K., Hoshikawa H., Nishimori T., Takahashi R., Tanaka H., Inami K., Ito N.

–Shock-tube and modeling study of ethane pyrolysis and oxidation”. *Combustion and Flame* 2000, 120, 3, 245-264.

Hidaka Y., Henmi Y., Ohonishi T., Okuno T., Koike T.

–Shock-tube and modeling study of diacetylene pyrolysis and oxidation”. *Combustion and Flame* 2002, 130, 62-82.

Houben M., Verschuur K., De Lange H., Neeft J.P., Daey-Ouwens K.

–An analysis and experimental investigation of the cracking and polymerisation of tar”. 12<sup>th</sup> European Biomass Conference 2002. Amsterdam, NL.

Hughes K., Turányi T., Clague A., Pilling M.

–Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane”. *International Journal of Chemical Kinetics* 2001, 33, 513-538.

Hunter T., Litzinger T, Wang H., Frenklach M.

”Ethane oxidation at elevated pressures in the intermediate temperature regime : experiments and modelling”. *Combustion and Flame* 1996, 104, 505-523.

Jasper A.W., Klippenstein S.J., Harding L.B., Ruscic B.

–Kinetics of the reaction of methyl radical with hydroxyl radical and methanol decomposition”. *Journal of Physical Chemistry A* 2007, 111, 3932-3950.

Jess A.

–Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels”. *Fuel*, 1996, 75, 1441-1448.

Johnson J.L.

–Kinetics of Coal Gasification” 1974, Wiley, New-York



Jönsson O.

–Thermal cracking of tars and hydrocarbons by addition of steam and oxygen in the cracking zone”. Fundamentals of thermochemical biomass conversion 1985, 733-746. Edité par R. Overend, T. Milne and L. Mudge. Londres et New York : Elsevier Applied Science.

Kassell L.S.

–The thermal decomposition of methane”. Journal of American Chemical Society 1932, 54, 3949–3961.

Kee R.J., Rupley F.M. Miller J.A.

–Chemkin II : A FORTRAN Chemical Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics”. Sandia Laboratories Report 1993, SAND 89-8009B.

Kim Y., Lee J., Kim S.

–Modeling of coal gasification in an internally circulating fluidized bed reactor with draught tube”. Fuel 2000, 79, 69-77.

Klose W., Wolki M.

–On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam”. Fuel 2005, 84, 885-892.

Klotz S., Brezinsky K., Glassman I.

–Modelling the combustion of toluene-butane blends”. Proceedings of the Combustion Institute 1998, 27, 337-344.

Knyazev V.D., Benecura ., Stoliarov S.I., Slagle I.R.

–Kinetics of the  $C_2H_3 + H_2 \rightleftharpoons H + C_2H_4$  and  $CH_3 + H_2 \rightleftharpoons H + CH_4$  reactions”. Journal of Physical Chemistry 1996, 100, 11346-11354.

Konnov A.A.

–Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion”. Version 0.5 disponible sur <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>.

Konnov A.A., Zhu J., Bromly J., Zhang D.K.

–Non-catalytic partial oxidation of methane over a wide temperature range”. Proceedings of the European Combustion Meeting 2003.

Konnov A.A., De Ruyck J.

–Report on ongoing progress of C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> detailed kinetic model development”. Safekinx 2004, Project No. EVG1-CT-2002-00072.

Konnov A.A., Barnes F., Bromly J., Zhu J., Zhang D.K.

–The pseudo catalytic promotion of nitric oxide oxidation by ethane at low temperatures”. Combustion and Flame 2005, 141, 191-199.

Lammers G., Orio A., Beenackers A.

–Catalytic tar removal from biomass producer gas with in situ catalyst regeneration”. Biomass for energy and environment : proceedings of the 9<sup>th</sup> European bioenergy conference 1996, 1416-1422. Edité par P. Chartier et al. Pergamon.

Lammers G., Beenackers A., Corella J.

–Catalytic tar removal from biomass producer gas with secondary air”. Developments in thermochemical biomass conversion 1997, 2, 1179-1193. Edité par A.V. Bridgwater et D.G.B. Boocock. Londres : Blackie Academic & Professional.

Le Cong T., Dagaut P.

–Experimental and detailed kinetic modelling of the oxidation of natural gas, natural gas/syngas mixtures and effect of burnt gas”. Proceedings of the 3<sup>rd</sup> European Combustion Meeting 2007a.

Le Cong T.

–Etude expérimentale et modélisation de la cinétique de combustion de combustibles gazeux : Méthane, gaz naturel et mélanges contenant de l’hydrogène, du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone et de l’eau”. Thèse de l’université d’Orléans, 2007b.

Le Cong T., Dagaut P., Dayma G.

–Oxidation of natural gas, natural gas/syngas mixtures and effect of burnt gas recirculation : experimental and detailed kinetic modelling”. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 2008, 130, 41502-41512.

Lédé J.

–The cyclone : a multifunctional reactor for the fast pyrolysis of biomass”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2000, 39, 893-903.

Leeds

2001, version 1.5. <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/methan.html>

Leung K., Lindstedt R.

–Detailed kinetic modeling of C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkane diffusion flames”. *Combustion and Flame* 1995, 102, 129-160.

Levenspiel O.

–Chemical reaction engineering”. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1999, 38, 4140-4143.

Li J., Zhao Z., Kazakov A., Chaos M., Dryer F.L., Scire Jr. J.I.

–An updated comprehensive kinetic model of hydrogen combustion”. *International Journal of Chemical Kinetics* 2004, 36, 566 – 575.

Li J., Zhao Z., Kazakov A., Dryer F.L.

–A comprehensive kinetic mechanism for CO, CH<sub>2</sub>O, and CH<sub>3</sub>OH combustion”. *International Journal of Chemical Kinetics* 2007, 39, 109-136.

Lifshitz A., Ben-Hamou H.

–Thermal reactions of cyclic ethers at high temperatures. 1. Pyrolysis of ethylene oxide behind reflected shocks”. *Journal of Physical Chemistry* 1983, 87, 1782–1787.

Liinanki L., Lindman N., Sjöberg S.O., Ström E.

–Methane yield from biomass gasification at high temperature and pressure”. *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion* 1982 (Meeting date), 923-936.

Lindstedt R., Maurice L.

–Detailed kinetic modelling of toluene combustion”. *Combustion Science and Technology* 1996, 120, 119-167.

Lindstedt R., Maurice L., Meyer M.

–Thermodynamic and kinetic issues in the formation and oxidation of aromatic species”. *Faraday Discuss* 2001, 119, 409-432.

Liu A., Mulac W.A., Jonah C.D.

–Kinetic isotope effects in the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with ethylene in the temperature range 343-1173 K and at 1-atm pressure”. *Journal of Physical Chemistry* 1988, 92, 3828 – 3833.

Liu G.-X., Ding Y.-H., Li Z.-S., Fu Q., Huang X.-R., Sun C.-C., Tang A.-C.

–Theoretical Study on Mechanisms of the High-Temperature Reactions  $C_2H_3 + H_2O$  and  $C_2H_4 + OH$ ”. *Physical Chemistry and Chemical Physics* 2002, 4, 1021 – 1027.

Liu H., Gibbs B.

–Modeling  $NH_3$  and HCN emissions from biomass circulating fluidized bed gasifiers”. *Fuel* 2003, 82, 1591-1604.

Luo C., Aoki K., Uemiya S., Kojima T.

–Numerical modeling of a jetting fluidized bed gasifier and the comparison with the experimental data”. *Fuel Processing Technology* 1998, 55, 193-218.

Mahmud K., Marshall P., Fontijn A.

–A high-temperature photochemistry kinetics study of the reaction of O(3P) atoms with ethylene from 290 to 1510 K ”. *Journal of Physical Chemistry* 1987, 91, 1568 – 1573.

Marinov N.M., Pitz W.J., Westbrook C.K., Castaldi M.J., Senkan S.M.

–Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames”. *Combustion Science and Technology* 1996, 116-117, 211-287.

Marinov N.M., Pitz W.J., Westbrook C., Lutz A., Vincitore A., Senkan S.

–Chemical kinetic modelling of a methane opposed-flow diffusion flame and comparison to experiments”. *Proceedings of the Combustion Institute* 1998, 27, 605-613.

Marinov N.M.

—A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation”. *International Journal of Chemical Kinetics* 1999, 31, 183-2220.

Maschio G., Lucchesi A., Stoppato G.

—Production of syngas from biomass”. *Bioresource Technology* 1994, 48, 119-126.

Matheu D., Dean A., Grenda J., Green W.

—Mechanism generation with integrated pressure dependence : a new model for methane pyrolysis”. *Journal de Chimie Physique* 2003, 107, 8552-8565.

Mermoud F., Golfier F., Salvador S., Van De Steene L., Dirion J.L.

—Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle”. *Combustion and Flame* 2006, 145, 1-2, 59-79.

Miller J.A., Melius C.F.

—A theoretical analysis of the reaction between hydroxyl and acetylene”. *Symposium (International) on Combustion* 1989, 22, 1031-1039.

Miller J.A., Melius C.F.

—Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels”. *Combustion and Flame* 1992, 91, 21-39.

Milne T., Evans R., Abatzoglou N.

—Biomass Gazifiers —Ars” : their Nature, Formation and Conversion”, *Rapport NREL*, 1998.

Minkoff G.J., Tipper C.F.

—Chemistry of Combustion Reactions” 1962, Butterworths, London.

Montgomery Jr J.A., Frisch M.J., Ochterski J.W., Petersson G.A. —A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies —*Journal of Chemical Physics* 1999, 110, 2822-2827.

Morf P., Hasler P., Nussbaumer T.

–Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips”. *Fuel* 2002, 81, 843-853.

Morley C.

Gaseq, 2005. <http://www.arcl02.dsl.pipex.com>

Muller C., Michel V., Scacchi G., Côme G.M.

–THERGAS : a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase”. *Journal de Chimie-Physique* 1995, 92, 1154-1178.

Nagpal S., Sarkar T., Sen P.

–Simulation of petcoke gasification in slagging moving bed reactors”. *Fuel Processing Technology* 2005, 86, 617-640.

Naik C., Dean A.

–Detailed kinetic modeling of ethane oxidation”. *Combustion and Flame* 2006, 145, 16-37.

Norinaga K., Janardhanan V.M., Deutschmann O.

–Detailed chemical kinetic modeling of pyrolysis of ethylene, acetylene, and propylene at 1073-1373 K with a plug-flow reactor model”. *International Journal of Chemical Kinetics* 2008, 40, 4, 199-208.

Ohta T.

–Rate constants for reactions of diolefins with hydroxyl radicals in the gas phase. Estimate of the rate constants from those for monoolefins”. *Journal of Physical Chemistry* 1983, 87, 1209–1213.

Olsvik O., Billaud F.

–Modelling of the decomposition of methane at 1273K in a plug flow reactor at low conversion”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1993, 25, 395-405.

Partanen J.

–Modelling of combustion processes”. *Technology programme report 4/2003*, 54, Tekes, Helsinki.

Perry R.A.

–Absolute rate measurements for the reaction of the OH radical with diacetylene over the temperature range of 296–688K”. *Combustion and Flame* 1984, 58, 221 - 227.

Petersen E., Davidson D., Hanson R.

–Kinetics modeling of shock-induced ignition in low-dilution CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> mixtures at high pressures and intermediate temperatures—*Combustion and Flame* 1999, 117, 272-290.

Petersen I., Werther J.

–Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed”. *Chemical Engineering and Processing* 2005, 44, 717-736.

Phyllis, database for biomass and waste, Energy Research Centre of the Netherlands, <http://www.ecn.nl/phyllis/>

Pitz W.J., Seiser R., Bozzelli J.W., Seshadri K., Chen C.-J., Da Costa I., Fournet R., Westbrook C.K. –Chemical kinetic study of toluene oxidation”. *International Symposium on Combustion Abstracts of Works-in-Progress Posters* 2002, 241.

Plasari E. Communication personnelle.

Prins M.J., Ptasiński K.J., Janssen F.J.J.G.

–Torrefaction of wood. Part 2. Analysis of products.” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2006, 77, 1, 35-40.

Qin Z.W., Yang H.X., Gardiner Jr W.C.

–Measurement and modeling of shock-tube ignition delay for propene”. *Combustion and Flame*, 2001, 124, 246-254.

Ranzi E., Sogaro A., Gaffuri P., Pennati G., Faravelli T.

–A wide range modeling study of methane oxidation”. *Combustion Science and Technology* 1994, 96, 279-325.

Ranzi E., Faravelli T., Goldaniga A., Ferrari F., Lattuada M.

–Pyrolysis and oxidation of unsaturated C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> species”. *Experimental Thermal and Fluid Science* 2000, 21, 1-3, 71-78.

Richter H., Howard J.B.

–Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot-a review of chemical reaction pathways”. *Progress in Energy and Combustion Science* 2000, 26, 4, 565-608.

Rightley M.L., Williams F.A.

–Structures of co diffusion flames near extinction”. *Combustion Science and Technology* 1997, 125, 181-200.

Roscoe J., Thompson M.

–Thermal decomposition of methane : autocatalysis”. *International Journal of Chemical Kinetics* 1985, 17, 967-990.

Ruscic B., Wagner A.F., Harding L.B., Asher R.L., Feller D., Dixon D.A., Peterson K.A., Song Y., Qian X., Ng C.-Y., Liu J., Chen W. , Schwenke D.W.

–On the enthalpy of formation of hydroxyl radical and gas-phase bond dissociation energies of water and hydroxyl”. *Journal of Physical Chemistry A* 2002, 106, 11, 2727-2747.

Sakai Y., Miyoshi A., Koshi M., Pitz W.J. –A kinetic modeling study on the oxidation of primary reference fuel-toluene mixtures including cross reactions between aromatics and aliphatics”. *Proceedings of the Combustion Institute* 2009 32, 411-418.

Saxena P., Williams F.A.

–Testing a small detailed chemical-kinetic mechanism for the combustion of hydrogen and carbon monoxide”. *Combustion and Flame* 2006, 145, 316-323.

Scacchi G., Bouchy M., Foucault J.F., Zahraa O.

–Cinétique et catalyse”. *Génie des Procédés de l'école de Nancy* 1996, *Technique et Documentation*, Lavoisier.



Seta T., Nakajima M., Miyoshi A.

–High temperature reactions of OH radicals with benzene and toluene”. *Journal of Physical Chemistry* 2006, 110, 5081-5090.

Simmel P., Hepola J., Krause A.

–Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot gas cleanup catalysts”. *Fuel* 1997, 76, 12, 1117-1127.

Sivaramakrishnan R., Tranter R.S., Brezinsky K., Simmie J., Mertens J., Hippler H., Tsang W., Li, J.

–A high pressure model for the oxidation of toluene”. *Proceedings of the combustion institute* 2005, 30, 1165-1173.

Skinner G.B., Ruehrwein R.A.

–Shock tube studies on the pyrolysis and oxidation of methane”. *Journal of Physical Chemistry* 1959, 63, 1736-1742.

Smith G., Golden D., Frenklach M., Moriarty N., Eiteneer B., Goldenberg M.  
[http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/) 2000

(Les versions de GRI-Mech 1.2 et 2.11 ainsi que d'autres mécanismes sont disponibles à l'adresse : <http://web.galciit/caltech.edu/EDL/mechanisms/library>)

Smooke M.D.

–Solution of burner-stabilized premixed laminar flames by boundary value methods”. *Journal of Computational Physics* 1982, 48, 72-105.

Sung C.J., Law C.K., Chen J.-Y.

–Augmented reduced mechanism for methane oxidation with comprehensive global parametric validation.” *Symposium (International) on Combustion* 1998 1, 295-304

Tan Y., Dagaut P., Cathonnet M., Boettner J.C.

”Oxidation and ignition of methane-propane and methane-ethane-propane mixtures : experiments and modelling”. *Combustion Science and Technology* 1994, 103, 133-151.

Tan Y., Frank P.

–A detailed comprehensive kinetic model for benzene oxidation using the recent kinetic results”. Proceedings of the Combustion Institute 1996, 26, 677-684.

Turner F, Mann U.

–Kinetic investigation of wood pyrolysis”. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 1981, 20, 482-488.

Tijmensen M.

–The production of Fischer Tropsch liquids and power through biomass gasification”. Thèse Université d’Utrecht, 2000.

Timonen R.S., Ratajczak E., Gutman D.

–Kinetics of the reaction between formyl radicals and atomic hydrogen”. Journal of Physical Chemistry 1987, 91, 692-694.

Troe J.

–Fall-off curves of unimolecular reactions”. Berichte des Bunsengesellschaft. Physical Chemistry 1974, 78, 478.

Tsang W., Hampson R.F.

–Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I : methane and related compounds”. Journal of Physical Chemistry Reference Data 1986, 15, 1087 - 1279.

Tsang W.

–Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part V. Propene”. Journal of Physical and Chemical Reference Data 1991, 20, 221 – 273.

Turbiez A., Desgroux P., Pauwels J.F., Sochet L.R., Poitou S., Perrin M.

–GDF-kin® : a new step towards a detailed kinetic mechanism for natural gas combustion modelling”. Proceedings of the 1998 International Gas Research Conference, San Diego, 8-11 November, vol. IV, 371-382. Chicago : Gas Research Institute.

Valin S., Castelli P., Thiery S.

–Compte-rendu des essais de conversion du toluène, du benzène et du mélange éthylène-méthane dans un gaz modèle de pyrolyse”. Livrable L7. 2008, rapport DEN/DTN/SE2T/LPTM/NT/2008-289/A.

Valin S., Cances J., Castelli P., Thiery S., Dufour A., Boissonnet G., Spindler B.

–Upgrading biomass pyrolysis gas by conversion of methane at high temperature : Experiments and modelling”. Fuel 2009, 88, 834-842.

Van Paasen S., Kiel J.

–Tar formation in a fluidised-bed gasification-Impact of gasifier operating conditions”. –The 2<sup>nd</sup> world conference and technology exhibition on biomass for energy, industry and climate protection” à Rome, Italie, 10-14 mai 2004.

Varatharajan B., Williams F.A.

–Ethylene ignition and detonation chemistry. Part 1. Detailed modelling and experimental comparison”. Journal of Propulsion and Power 2002, 18, 344-351.

Voisin D.

–Cinétique chimique d'oxydation d'hydrocarbures et obtention d'un modèle pour la combustion du kérozène”. Thèse Université d'Orléans, 1997.

Wang H., Frenklach M.

–A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames”. Combustion and Flame 1997, 110, 173-221.

Wang H., Laskin A.

–A comprehensive kinetic model of ethylene and acetylene oxidation at high temperatures”. Progress report. Princeton : AFOSR, 1998.

Warnatz J.

–Rate coefficients in the C/H/O system”. Combustion Chemistry 1984, 197 - 360. Editions W.C. Gardiner Jr., Springer-Verlag, New York.

Warth V., Stef N., Glaude P.A., Battin-Leclerc F., Scacchi G., Côme G.M.

—Computed aided design of gas-phase oxidation mechanisms : Application to the modelling of normal-butane oxidation”. *Combustion and Flame* 1998, 114, 81-102.

Woods I.T., Haynes B.S.

—C<sub>2</sub> chemistry fuel-rich post-flame gases : detailed kinetic modelling”. *Twenty-Fifth Symposium on Combustion* 1994, 909 – 917.

Wurzenberger J.C., Wallner S., Raupenstrauch H., Khinast J.G.

—Thermal conversion of biomass : comprehensive reactor and particle modeling”. *AIChE Journal* 2002, 48, 2398-2411.

Yang Y., Ryu C., Khor A., Yates N., Sharifi V., Swithenbank J.

—Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach-identification of the controlling factors”. *Fuel* 2005, 84, 2116-2130.

Yu Q., Brage C., Chen G., Sjöström K.

—Temperature impact on the formation of tar from biomass pyrolysis in a free-fall reactor”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1997, 40-41, 481-489.

Zanzi R., Sjostrom K., Bjornbom E.

—Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature”. *Biomass and Bioenergy* 2002, 23, 357-366.

Zhang H., McKinnon J.

—Elementary reaction modeling of high-temperature benzene combustion”. *Combustion Science and Technology* 1995, 107, 261-300.

Zhu J., Zhang D., King K.

—Reforming of CH<sub>4</sub> by partial oxidation : thermodynamic and kinetic analyses”. *Fuel* 2001, 80, 899-905.

Zhu R.S., Park J., Lin M.C.

—Ab initio kinetic study on the low-energy paths of the HO+C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> reaction”. *Chemical Physics Letters* 2005, 408, 25 – 30.

Ziegler I.

–Modélisation cinétique des dépôts de pyrocarbone obtenus par pyrolyse d’hydrocarbures”.

Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 2004.



# Annexes





## **Sommaire des annexes**

Annexe 1 - Le réacteur piston

Annexe 2 - Méthodes analytiques et identifications des produits lourds

Annexe 3 - Récapitulatif des résultats expérimentaux

Annexe 4 - Méthode de calcul des bilans en carbone

Annexe 5 - Mécanisme cinétique détaillé



## Annexe 1 - Le réacteur piston



Afin de réaliser des études à haute température, nous avons choisi de travailler avec un réacteur tubulaire. L'utilisation d'un modèle cinétique nécessite tout d'abord de vérifier l'idéalité du réacteur, c'est-à-dire s'il satisfait, ici, aux conditions du réacteur piston. Les calculs présentés dans cette annexe sont issues d'une communication personnelle du *Pr. Plasari*.

## A) Caractérisation d'un réacteur piston

### I - Réalisation d'un réacteur piston

Le réacteur piston est un réacteur idéal, théorique. Dans la pratique, le réacteur le plus proche du réacteur piston est le réacteur tubulaire. C'est ce dernier qui est utilisé pour obtenir les données expérimentales servant à déterminer les lois cinétiques. Le réacteur tubulaire est pratiquement équivalent au réacteur piston s'il satisfait les deux conditions suivantes :

$$\text{Re} = \frac{ud\rho}{\mu} \geq 10^4 \quad (\text{I.1})$$

$$\frac{L}{d} \geq 10^2 \quad (\text{I.2})$$

où Re : critère de Reynolds

u : vitesse moyenne du fluide dans le réacteur tubulaire ( $u = \frac{L}{\tau}$ )

d : diamètre du tube de réacteur

L : longueur du réacteur

$\rho$  : densité du fluide dans le réacteur

$\mu$  : viscosité du fluide dans le réacteur

A partir de ces deux relations, nous pouvons obtenir les dimensions du réacteur ayant pour base de départ le temps de passage donné par l'égalité :

$$\tau = \frac{V}{Q} = \frac{L}{u} = \frac{\pi d^2 L}{4Q} \quad (\text{I.3})$$

où V est le volume du réacteur

et Q le débit du fluide dans le réacteur.

## II - Test de l'écart entre le réacteur tubulaire et le réacteur piston

Un réacteur tubulaire réel peut être modélisé à l'aide de deux modèles bien distincts, le modèle « à dispersion axiale » et le modèle de « la cascade de réacteurs parfaitement agités ». Le premier modèle quantifie l'écart entre le réacteur tubulaire et le réacteur piston à l'aide de son paramètre de base, le critère de Péclet, donné par la relation suivante :

$$Pe = \frac{uL}{D_{ax}} \quad (\text{II.1})$$

où  $D_{ax}$  est le coefficient de dispersion axiale.

D'une manière similaire, le second modèle quantifie cet écart à l'aide de son paramètre de base qui est le nombre équivalent de réacteurs en cascade  $N$ . Entre les deux modèles il existe la relation  $Pe \approx 2(N-1)$ . Les deux modèles caractérisent une gamme très large de réacteurs réels se trouvant entre le réacteur piston ( $Pe=\infty$ ,  $N=\infty$ ) et le réacteur parfaitement agité ( $Pe=0$ ,  $N=1$ ).

Il est bien connu que pour  $N \geq 20$ , les résultats obtenus avec le réacteur tubulaire sont assez proches des résultats théoriques du réacteur piston, donc dans ce cas nous pouvons pratiquement utiliser les relations du réacteur piston pour obtenir des informations cinétiques.

$N \geq 20$  correspond approximativement à  $Pe \geq 50$ . Malgré l'équivalence des deux modèles, surtout pour  $Pe$  et  $N$  grands, pour caractériser l'écart entre le réacteur tubulaire et le réacteur piston nous avons choisi le modèle à dispersion axiale, car pour ce modèle existent des relations permettant de calculer le critère de Péclet.

Le coefficient de dispersion axiale peut être calculé à partir des données physiques et hydrodynamiques du système réactionnel. Pour  $Re \geq 3000$ , il existe une formule semi-empirique caractérisant d'une manière satisfaisante les résultats expérimentaux :

$$\frac{D_{ax}}{ud} = 0,20 \exp \frac{10^4}{Re} \quad (\text{II.2})$$

Dans le cas du régime laminaire, pour  $Re \leq 2300$ , il existe une formule théorique très bien vérifiée par les résultats expérimentaux (Levenspiel, 1999) :

$$\frac{D_{ax}}{D} = 1 + \frac{1}{192} (Re Sc)^2 \quad (\text{II.3})$$

où  $D$  : coefficient de diffusion moléculaire

$Sc$  : critère de Schmidt, donné par l'expression  $Sc = \frac{\mu}{\rho D}$

Après la substitution des critères, la formule précédente prend la forme :

$$D_{ax} = D + \frac{1}{192} \frac{u^2 d^2}{D} \quad (\text{II.4})$$

### III - Dimensionnement d'un réacteur tubulaire proche du réacteur piston en régime laminaire

Dans notre cas, où les gaz sont chauds, le régime est considéré comme laminaire. Des formules (II.1) et (II.4) nous obtenons l'expression :

$$Pe = \frac{L^2}{D\tau + \frac{L^2 d^2}{192D\tau}} \quad (\text{III.1})$$

Les expressions (I.3) et (III.1) servent comme expressions de base pour dimensionner un réacteur tubulaire proche du piston dans le cas du régime laminaire. En substituant le carré du diamètre ( $d^2 = \frac{4Q\tau}{\pi L}$ ) dans l'expression précédente, nous obtenons :

$$Pe = \frac{L^2}{D\tau + \frac{Q}{48\pi D} L} \quad (\text{III.2})$$

### B) Coefficients de diffusion des systèmes gazeux binaires à basse pression : prédictions issues de la théorie

La théorie décrivant la diffusion dans les mélanges gazeux binaires à des pressions de basses à modérées a été largement développée. La théorie provient de la résolution de l'équation de Boltzmann

$$D_{AB} = \frac{3}{16} \frac{(4\pi kT / M_{AB})^{1/2}}{n\pi\sigma_{AB}^2 \Omega_D} f_D \quad (\text{B.1})$$

où  $M_A$  et  $M_B$  sont les masses molaires de A et B et  $M_{AB} = 2[(1/M_A) + (1/M_B)]^{-1}$

$n$  : densité de molécules dans le mélange

$k$  : constante de Boltzmann

$T$  : température absolue

$\Omega_D$ , intégrale de collision pour la diffusion, varie en fonction de la température. Elle dépend également du choix de la loi de force intermoléculaire entre les molécules en collision.  $\sigma_{AB}$  est la longueur caractéristique de la loi de force intermoléculaire.  $f_D$  est un terme correctif, de l'ordre de grandeur de l'unité.

Si  $f_D$  est choisi égal à l'unité et  $n$  est exprimé selon la loi des gaz parfaits, l'équation (B.1) peut s'écrire :

$$D_{AB} = \frac{0.00266T}{PM^{1/2}}$$

avec  $D_{AB}$  : coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

T : température (K)

P : pression (bar)

$\sigma_{AB}$  : longueur caractéristique (Å)

$\Omega_D$  : intégrale collisionnelle de diffusion (sans dimension)

$M_A$  et  $M_B$  sont les masses molaires de A et B et  $M_{AB} = 2[(1/M_A) + (1/M_B)]^{-1}$







## Annexe 2 - Méthodes analytiques et identifications des produits lourds



Au cours de ce travail de thèse, nous avons eu à analyser et quantifier des gaz légers, tels que le méthane, l'hydrogène, les oxydes de carbone, les hydrocarbures possédant de deux à quatre atomes de carbone ainsi que des hydrocarbures plus lourds comme le benzène ou le toluène. Nous avons pour cela utilisé des chromatographes en phase gazeuse.

### I - Colonnes utilisées

Le tableau 1 regroupe les caractéristiques des colonnes utilisées pour identifier et quantifier les produits obtenus lors des différentes expériences réalisées au cours de ce travail.

Tableau 1 : Caractéristiques des colonnes chromatographiques

Colonne	Phase	Longueur (m)	Diamètre (mm)	Catégorie	Épaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )	Granulométrie (mesh)	Fournisseur
Carbosphère	Carbosphère	3,05	3,18	Remplie	2,16	80/100	Alltech
HayeSep D	HayeSep D	3,05	3,18	Remplie	2,16	100/120	Alltech
DB5-MS	5% diphényle 95% diméthyle polysiloxane	50	0,25	Capillaire	0,50		Agilent
HP1-MS	100% diméthyle polysiloxane	30	0,32	Capillaire	0,25		Agilent

### II - Programmations de température des fours

Shimadzu GC 2014 : la colonne utilisée est une Carbosphère. La programmation de la température du four est : 353 K pendant 10 minutes puis une rampe de 10 K.min<sup>-1</sup> jusque 473 K. Les espèces (et leurs temps de rétention  $t_R$  respectifs exprimés en minutes) détectées au cours de l'analyse sont : l'hydrogène (1,7), le monoxyde de carbone (4,4) et le dioxyde de carbone (15,0) pour le TCD et le méthane (8,4), l'acétylène (21,2), l'éthylène (24,2) et l'éthane (27,3) pour le FID (Figure 1 : chromatogramme).

Shimadzu GC-14A : la colonne utilisée est une HayeSep D. La programmation de la température du four est : 313 K pendant 30 minutes, une rampe de 1 K.min<sup>-1</sup> jusqu'à 413 K. Les espèces (et leurs temps de rétention respectifs exprimés en minutes) détectées au cours de cette analyse sont : le méthane (2,2), l'éthane (12,6), le propène (54,5), le propane (59,4), l'allène (61,4), le propyne (64,4), le 1,3-butadiène (105,2) et le butane (110,2)

Agilent 6850 : la colonne utilisée est une DB5-MS. La programmation de température du four est la suivante : 303 K pendant 20 minutes puis une rampe de 2 K.min<sup>-1</sup> jusque 523 K, température maintenue pendant 10 minutes (durée totale : 155 min). Le volume injecté est de 1 µl et le split est de 1/30.

Tableau 2 : Techniques d'identification et de quantification utilisées

Appareil utilisé	Type de détecteur	Type de colonne	Température four	Température détecteur	Température injecteur	Gaz vecteur
<b>Quantification des composés en C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> (analyse en ligne)</b>						
CPG-Shimadzu GC-2014	FID-TCD	Remplie-Carbosphère	353 K (10 min) - 10 K.min <sup>-1</sup> - 473 K (10 min)	473 K	473 K	Ar (21,1 cc/min)
<b>Quantification des composés en C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> (analyse en ligne)</b>						
CPG-Shimadzu GC-14A	FID	Remplie-Hayesep D	313 K (30 min) - 1 K.min <sup>-1</sup> - 413 K (80 min)	473 K	473 K	Ar (28,7 cc/min)
<b>Quantification des hydrocarbures lourds (analyse différée)</b>						
CPG-Agilent 6850	FID	Capillaire-DB5	303 K (20 min) - 2 K.min <sup>-1</sup> - 553 K (10 min)	523 K	523 K	He (1,0 cc/min)

### III - Temps de rétention des hydrocarbures légers et des gaz permanents

Les temps de rétention de tous les gaz détectés et quantifiés lors de l'étude du vaporeformage des hydrocarbures légers en C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Composés légers identifiés

Composés	Nom	Temps de rétention (min)	
		Carbosphère	Hayesep D
CH <sub>4</sub>	Méthane	8'4	-
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acétylène	21'2	-
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethylène	24'2	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Ethane	27'2	-
H <sub>2</sub>	Hydrogène	1'7	-
CO	Monoxyde de carbone	4'4	-
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone	15'1	-
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propène	-	54'5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane	-	59'4
a-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Allène	-	61'4
p-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Propyne	-	64'4
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Butène	-	104'2
1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,3-Butadiène	-	105'2
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	Butane	-	110'2

#### IV - Identification et temps de rétention des hydrocarbures lourds

Les produits entre six et seize atomes de carbone ont été identifiés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse Agilent 6850 couplé à un spectromètre de masse Agilent 5973. La méthode analytique choisie est la suivante :

Colonne : HP1

Injection : 0,2 µl

Split : 1/100

Taille de la boucle : 0,5 ml

Rampe de température du four : 30°C pendant 20 minutes

Puis 5°C/min jusque 280°C (maintenue pendant 40 minutes)

Le spectre obtenu est présenté sur la figure 1.

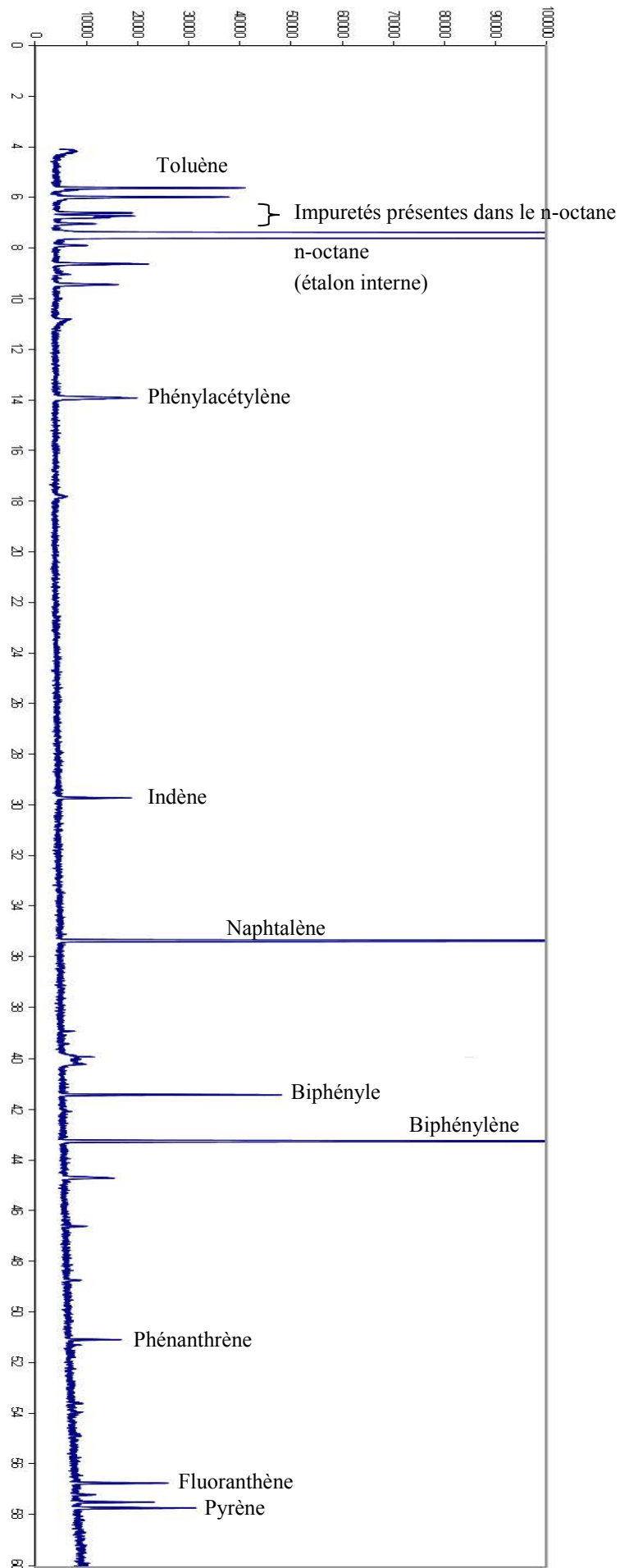

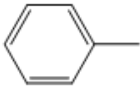
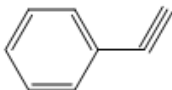
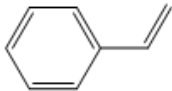
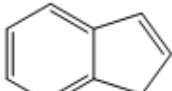
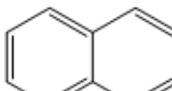
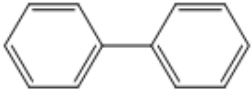
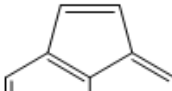
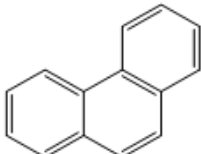
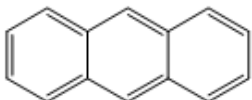


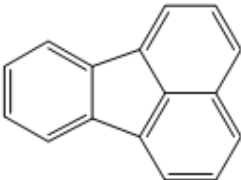
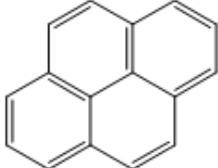
Figure 1 : Chromatogramme obtenu lors d'une analyse des hydrocarbures lourds effectuée avec le GC-MS Ag-6850 (colonne capillaire : HP1)



Le tableau 4 présente le nom des hydrocarbures lourds obtenus lors des expériences de vaporeformage du benzène, leurs formules brutes et développées ainsi que le temps de rétention lors de la quantification en chromatographie en phase gazeuse.

Tableau 4 : Composés lourds identifiés

Composés			Temps de rétention (min)
Nom	Formule développée	Formule brute	DB5
Benzène		C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	8'1
Toluène		C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	18'7
Phénylacétylène		C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	34'3
Styrène		C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	37'3
Indène		C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	50'8
Naphtalène		C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	62'2
Biphényle		C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	75'7
Acénaphtylène		C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	80'2
Phénanthrène		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	98'9
Anthracène		C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	99'1

Fluoranthène	 The image shows the chemical structure of Fluoranthene, a polycyclic aromatic hydrocarbon. It consists of a central benzene ring fused to two naphthalene-like systems, resulting in a total of five fused six-membered rings.	$C_{16}H_{10}$	112'8
Pyrène	 The image shows the chemical structure of Pyrene, a polycyclic aromatic hydrocarbon. It consists of four fused benzene rings in a rectangular arrangement, forming a single continuous polycyclic system.	$C_{16}H_{10}$	115'2





## Annexe 3 - Récapitulatif des résultats expérimentaux



Les tableaux ci-dessous regroupent les fractions molaires des espèces détectées au cours des expériences et présentées dans ce document.

### C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (0,63%) Quartz

**P = 800 Torr,  $\tau = 0,68s$ , T = 973-1273K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
973	3,27E-06	3,28E-07	4,03E-04	6,21E-03	4,35E-04
973	3,11E-06	2,39E-07	3,90E-04	6,57E-03	3,97E-04
973	2,55E-06	1,44E-07	3,54E-04	6,49E-03	3,56E-04
1023	2,35E-05	1,27E-05	1,80E-03	4,72E-03	1,95E-03
1023	2,10E-05	1,08E-05	1,68E-03	4,94E-03	1,74E-03
1023	2,11E-05	1,01E-05	1,66E-03	5,05E-03	1,68E-03
1023	1,89E-05	9,10E-06	1,59E-03	4,93E-03	1,65E-03
1073	7,51E-05	9,23E-05	3,47E-03	2,77E-03	3,87E-03
1073	7,43E-05	9,40E-05	3,45E-03	2,77E-03	3,79E-03
1073	7,34E-05	9,25E-05	3,41E-03	2,74E-03	3,74E-03
1073	7,36E-05	9,22E-05	3,42E-03	2,74E-03	3,69E-03
1073	7,47E-05	9,60E-05	3,41E-03	2,68E-03	3,63E-03
1123	2,05E-04	4,50E-04	4,72E-03	1,03E-03	6,07E-03
1123	2,03E-04	4,28E-04	4,80E-03	1,14E-03	5,86E-03
1123	2,04E-04	4,26E-04	4,76E-03	1,10E-03	5,79E-03
1123	1,95E-04	4,12E-04	4,62E-03	1,07E-03	5,68E-03
1173	3,57E-04	1,04E-03	4,59E-03	3,21E-04	7,29E-03
1173	3,73E-04	1,07E-03	4,50E-03	2,94E-04	7,04E-03
1173	3,93E-04	1,10E-03	4,55E-03	2,82E-04	7,09E-03
1173	3,91E-04	1,10E-03	4,56E-03	2,81E-04	7,40E-03
1223	5,81E-04	1,95E-03	3,58E-03	5,16E-05	8,27E-03
1223	6,18E-04	2,03E-03	3,71E-03	5,32E-05	8,32E-03
1223	6,14E-04	2,01E-03	3,71E-03	5,43E-05	8,27E-03
1273	7,77E-04	2,84E-03	2,47E-03	3,67E-06	9,45E-03
1273	7,83E-04	2,83E-03	2,54E-03	4,49E-06	9,25E-03
1273	7,85E-04	2,81E-03	2,57E-03	1,09E-05	9,10E-03
1273	7,84E-04	2,81E-03	2,58E-03	4,96E-06	9,07E-03

**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (0,63%) Mullite avec un dépôt de carbone**  
**P=800 Torr,  $\tau=0,68s$ , T=973-1273K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
973	4,50E-06	5,65E-07	4,59E-04	6,06E-03	5,08E-04
973	3,32E-06	6,77E-07	4,00E-04	5,92E-03	4,23E-04
973	2,49E-06	2,64E-07	3,34E-04	6,18E-03	3,57E-04
973	2,80E-06	1,71E-07	3,56E-04	6,55E-03	3,67E-04
1023	2,33E-05	1,20E-05	1,66E-03	4,17E-03	1,92E-03
1023	2,16E-05	1,01E-05	1,64E-03	4,76E-03	1,83E-03
1023	2,13E-05	8,97E-06	1,60E-03	4,89E-03	1,77E-03
1023	1,96E-05	7,86E-06	1,55E-03	4,76E-03	1,80E-03
1023	1,98E-05	7,99E-06	1,48E-03	4,76E-03	1,70E-03
1023	2,38E-05	8,15E-06	1,64E-03	4,26E-03	1,77E-03
1073	1,04E-04	1,25E-04	3,80E-03	2,27E-03	4,74E-03
1073	9,70E-05	1,15E-04	3,77E-03	2,48E-03	4,37E-03
1073	1,05E-04	1,24E-04	4,02E-03	2,52E-03	4,87E-03
1073	9,09E-05	1,09E-04	3,64E-03	2,43E-03	4,20E-03
1123	2,33E-04	4,92E-04	4,24E-03	6,13E-04	6,22E-03
1123	2,47E-04	4,97E-04	4,78E-03	7,86E-04	6,58E-03
1173	4,26E-04	1,16E-03	4,42E-03	1,82E-04	8,12E-03
1173	3,88E-04	1,09E-03	4,08E-03	1,68E-04	7,35E-03
1173	4,36E-04	1,19E-03	4,52E-03	1,84E-04	8,01E-03
1173	4,20E-04	1,15E-03	4,36E-03	1,77E-04	7,96E-03
1173	3,59E-04	1,04E-03	3,85E-03	1,58E-04	6,69E-03
1223	5,88E-04	1,92E-03	3,44E-03	2,94E-05	9,06E-03
1223	5,98E-04	1,96E-03	3,51E-03	3,07E-05	8,86E-03
1223	5,85E-04	1,93E-03	3,44E-03	3,12E-05	8,73E-03
1223	6,07E-04	2,00E-03	3,54E-03	3,11E-05	8,79E-03



**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (0,63%) Mullite propre****P = 800 Torr,  $\tau = 0,68s$ , T = 973-1273K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
973	3,66E-06	5,39E-07	4,53E-04	5,99E-03	5,04E-04
973	3,24E-06	5,16E-07	4,33E-04	6,10E-03	4,61E-04
973	3,27E-06	4,93E-07	4,32E-04	6,19E-03	4,56E-04
973	3,28E-06	3,62E-07	4,27E-04	6,22E-03	4,40E-04
1023	2,12E-05	1,21E-05	1,70E-03	4,57E-03	1,83E-03
1023	2,26E-05	1,31E-05	1,80E-03	4,73E-03	1,85E-03
1023	2,22E-05	1,28E-05	1,80E-03	4,74E-03	1,86E-03
1023	2,18E-05	1,25E-05	1,77E-03	4,67E-03	1,83E-03
1073	9,02E-05	1,21E-04	3,75E-03	2,38E-03	4,13E-03
1073	9,26E-05	1,23E-04	3,81E-03	2,44E-03	4,14E-03
1073	8,64E-05	1,16E-04	3,64E-03	2,35E-03	4,09E-03
1123	2,35E-04	5,56E-04	4,62E-03	6,64E-04	6,55E-03
1123	2,47E-04	5,59E-04	4,87E-03	7,32E-04	6,47E-03
1123	2,29E-04	5,22E-04	4,70E-03	7,37E-04	6,29E-03
1123	2,40E-04	5,30E-04	4,90E-03	7,81E-04	6,48E-03
1123	2,39E-04	5,26E-04	4,88E-03	7,86E-04	6,61E-03
1173	4,02E-04	1,19E-03	4,35E-03	1,67E-04	7,53E-03
1173	4,03E-04	1,20E-03	4,38E-03	1,70E-04	7,52E-03
1173	4,06E-04	1,22E-03	4,41E-03	1,73E-04	7,40E-03
1173	4,13E-04	1,22E-03	4,47E-03	1,72E-04	7,45E-03
1223	5,80E-04	2,04E-03	3,34E-03	2,33E-05	8,85E-03
1223	5,91E-04	2,07E-03	3,49E-03	2,60E-05	8,73E-03
1223	5,92E-04	2,05E-03	3,50E-03	2,70E-05	8,62E-03
1223	5,95E-04	2,05E-03	3,55E-03	2,74E-05	8,71E-03
1223	5,90E-04	2,04E-03	3,54E-03	2,75E-05	8,71E-03
1273	6,85E-04	2,73E-03	2,50E-03	2,18E-06	9,64E-03
1273	7,06E-04	2,81E-03	2,54E-03	2,28E-06	9,46E-03
1273	7,31E-04	2,86E-03	2,60E-03	2,36E-06	9,58E-03
1273	7,23E-04	2,83E-03	2,58E-03	2,16E-06	9,41E-03

**CH<sub>4</sub> (0,63%)****P = 800 Torr,  $\tau = 0,68s$ , T = 1323-1773K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
1323	6,22E-03	2,46E-07	4,33E-06	8,59E-06	3,47E-05
1323	6,27E-03	5,20E-07	7,60E-06	1,17E-05	7,45E-05
1373	6,13E-03	6,87E-06	3,54E-05	1,76E-05	2,27E-04
1373	6,32E-03	3,71E-05	6,32E-05	1,85E-05	7,11E-04
1423	5,10E-03	3,84E-04	1,56E-04	1,62E-05	1,42E-03
1423	5,47E-03	2,38E-04	1,41E-04	1,65E-05	1,29E-03
1473	3,51E-03	1,01E-03	1,08E-04	5,07E-06	3,55E-03
1473	3,72E-03	9,13E-04	1,11E-04	5,34E-06	3,77E-03
1523	1,51E-03	1,70E-03	2,88E-05	5,67E-07	6,84E-03
1523	1,40E-03	1,76E-03	2,80E-05	6,68E-07	6,73E-03
1523	1,50E-03	1,76E-03	2,65E-05	5,56E-07	7,14E-03
1573	5,41E-04	2,00E-03	1,83E-05	0,00E+00	8,34E-03
1573	5,43E-04	2,00E-03	1,81E-05	0,00E+00	8,22E-03
1573	6,12E-04	2,06E-03	1,80E-05	0,00E+00	8,85E-03
1573	5,39E-04	2,03E-03	1,67E-05	2,81E-08	8,64E-03
1623	1,61E-04	1,68E-03	1,66E-05	0,00E+00	9,23E-03
1623	1,75E-04	1,84E-03	8,77E-06	0,00E+00	9,06E-03
1673	7,11E-05	8,47E-04	9,06E-06	0,00E+00	1,04E-02
1673	7,36E-05	7,04E-04	6,81E-06	0,00E+00	1,05E-02
1723	6,74E-06	1,52E-05	2,41E-07	0,00E+00	1,07E-02
1723	5,32E-06	3,85E-06	7,25E-10	0,00E+00	1,06E-02
1773	4,65E-07	1,16E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,17E-02

**CH<sub>4</sub> (0,63%) + H<sub>2</sub>O (4,8%)****P = 800 Torr,  $\tau$  = 0,68s, T = 1223-1773K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
1223	6,35E-03	7,29E-08	4,00E-06	4,45E-06	4,01E-04	0,00E+00	0,00E+00
1273	6,25E-03	1,66E-07	4,23E-06	5,77E-06	2,40E-05	0,00E+00	0,00E+00
1273	6,20E-03	2,44E-07	3,81E-06	5,57E-06	2,12E-05	0,00E+00	0,00E+00
1323	6,11E-03	6,92E-06	2,84E-05	1,60E-05	3,34E-04	0,00E+00	0,00E+00
1323	6,17E-03	3,18E-06	1,78E-05	1,04E-05	8,64E-04	0,00E+00	0,00E+00
1373	5,95E-03	3,30E-05	4,32E-05	9,65E-06	3,68E-04	2,17E-05	0,00E+00
1373	6,01E-03	3,22E-05	4,47E-05	9,98E-06	3,73E-04	0,00E+00	0,00E+00
1373	6,09E-03	3,30E-05	4,47E-05	1,10E-05	3,75E-04	0,00E+00	0,00E+00
1398	5,45E-03	9,65E-05	5,22E-05	9,20E-06	2,14E-03	5,67E-04	0,00E+00
1423	4,88E-03	1,46E-04	5,82E-05	8,50E-06	1,97E-03	4,87E-04	0,00E+00
1423	4,74E-03	1,60E-04	5,97E-05	8,17E-06	2,47E-03	3,09E-04	0,00E+00
1448	4,34E-03	2,36E-04	4,69E-05	4,96E-06	3,50E-03	6,46E-04	0,00E+00
1473	3,49E-03	3,92E-04	3,90E-05	3,11E-06	4,33E-03	8,50E-04	1,00E-04
1473	3,52E-03	4,08E-04	3,58E-05	2,25E-06	6,07E-03	1,05E-03	1,27E-04
1473	3,59E-03	3,85E-04	3,71E-05	1,57E-06	6,03E-03	1,07E-03	1,00E-04
1498	3,20E-03	5,38E-04	3,26E-05	1,91E-06	6,78E-03	1,35E-03	
1523	2,16E-03	3,44E-04	2,37E-05	2,41E-07	1,10E-02	1,26E-03	4,19E-04
1523	2,14E-03	3,20E-04	2,37E-05	2,44E-07	1,15E-02	1,34E-03	5,77E-04
1548	1,86E-03	2,80E-04	1,83E-05	4,42E-07	1,11E-02	1,52E-03	2,63E-04
1573	1,38E-03	2,11E-04	1,14E-05		1,31E-02	2,20E-03	1,19E-03
1573	1,39E-03	2,12E-04	9,94E-06	1,60E-08	1,31E-02	2,19E-03	1,25E-03
1623	6,30E-04	1,27E-04	2,93E-06	0,00E+00	1,52E-02	2,68E-03	1,79E-03
1623	6,75E-04	1,04E-04	1,82E-06	0,00E+00	1,57E-02	2,46E-03	1,84E-03
1673	2,56E-04	2,14E-05	4,41E-07	0,00E+00	1,72E-02	3,03E-03	2,27E-03
1673	2,75E-04	2,05E-05	4,16E-07	0,00E+00	1,67E-02	2,96E-03	1,93E-03
1698	1,08E-04	4,41E-06	9,45E-08	0,00E+00	1,75E-02	3,00E-03	1,78E-03
1723	4,99E-05	1,39E-06	3,54E-09	0,00E+00		3,15E-03	
1723	7,47E-06	1,55E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,79E-02	3,21E-03	2,29E-03
1773	8,41E-06	9,18E-08	0,00E+00	0,00E+00	1,86E-02	3,38E-03	2,31E-03
1773	3,25E-06	6,80E-07	0,00E+00	0,00E+00	1,81E-02	3,19E-03	2,04E-03

**CH<sub>4</sub> (0,63%) + [H<sub>2</sub>] 1523K****P = 800 Torr,  $\tau = 0,68s$ , T = 1523K, [H<sub>2</sub>] = 0-0,1, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
0	1,52E-03	3,99E-04	1,38E-05	2,85E-07	9,08E-03
0	1,44E-03	3,82E-04	1,28E-05	2,86E-07	9,35E-03
0,005	3,28E-03	3,57E-04	2,30E-05	7,64E-07	1,15E-02
0,005	3,34E-03	3,55E-04	2,31E-05	7,24E-07	1,18E-02
0,0125	3,97E-03	2,79E-04	2,01E-05	5,56E-07	1,77E-02
0,0125	3,93E-03	2,79E-04	2,02E-05	5,57E-07	1,73E-02
0,0225	4,54E-03	2,42E-04	1,97E-05	5,85E-07	2,61E-02
0,0225	4,53E-03	2,38E-04	1,96E-05		2,60E-02
0,0225	4,52E-03	2,38E-04	1,95E-05	3,23E-07	2,62E-02
0,045	5,05E-03	1,64E-04	1,98E-05		4,42E-02
0,045	5,25E-03	1,71E-04	2,07E-05	2,52E-07	4,55E-02
0,07	5,47E-03	1,42E-04	2,36E-05	2,76E-07	6,72E-02
0,07	5,60E-03	1,46E-04	2,43E-05	2,91E-07	6,94E-02
0,1	5,70E-03	1,10E-04	1,91E-05	2,40E-07	9,38E-02
0,1	5,91E-03	1,15E-04	1,99E-05	1,16E-07	9,57E-02
0,1	5,84E-03	1,14E-04	2,06E-05	3,90E-07	9,48E-02

**CH<sub>4</sub> (0,63%) + [H<sub>2</sub>] 1673K****P = 800 Torr,  $\tau = 0,68s$ , T = 1673K, [H<sub>2</sub>] = 0-0,11, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
0	3,90E-05	7,80E-05	9,98E-07	0,00E+00	8,25E-03
0	4,06E-05	8,52E-05	1,19E-06	0,00E+00	8,22E-03
0	4,96E-05	1,06E-04	1,43E-06	0,00E+00	9,88E-03
0,0325	5,76E-04	2,66E-04	1,30E-05	0,00E+00	3,64E-02
0,0325	6,23E-04	2,90E-04	1,38E-05	2,17E-08	3,89E-02
0,0325	6,01E-04	2,81E-04	1,30E-05	9,06E-09	3,67E-02
0,07	1,25E-03	3,15E-04	2,89E-05	0,00E+00	7,02E-02
0,07	1,25E-03	3,14E-04	2,96E-05	0,00E+00	6,94E-02
0,11	1,76E-03	3,28E-04	5,33E-05	0,00E+00	1,03E-01
0,11	1,80E-03	2,95E-04	4,76E-05	0,00E+00	1,04E-01

**CH<sub>4</sub> (0,63%) + [CO] 1523K****P = 800 Torr,  $\tau = 0,68s$ , T = 1523K, [CO] = 0-0,07, diluant : argon**

CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO
0	1,56E-03	2,82E-04	1,52E-05	3,57E-07	7,22E-03	0,00E+00
0,0125	1,61E-03	2,89E-04	1,86E-05	3,35E-07	7,18E-03	1,08E-02
0,0375	1,53E-03	2,95E-04	1,62E-05	3,80E-07	8,20E-03	3,65E-02
0,05	1,55E-03	2,78E-04	1,34E-05	3,19E-07	7,85E-03	4,47E-02
0,07	1,57E-03	2,93E-04	1,38E-05	3,73E-07	7,14E-03	5,59E-02
0,07	1,58E-03	3,08E-04	1,39E-05	2,24E-07	7,24E-03	5,82E-02

**CH<sub>4</sub> (0,63%) + [CO] 1673K****P = 800 Torr,  $\tau = 0,68s$ , T = 1673K, [CO] = 0-0,1, diluant : argon**

CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO
0	4,25E-05	7,82E-05	1,76E-06	1,13E-02	0,00E+00
0	3,93E-05	7,65E-05	1,71E-06	1,14E-02	0,00E+00
0,03	4,25E-05	8,44E-05	2,02E-06	1,25E-02	2,63E-02
0,03	3,93E-05	6,88E-05	1,96E-06	1,23E-02	2,68E-02
0,075	4,29E-05	9,88E-05	1,81E-06	1,16E-02	6,65E-02
0,075	4,94E-05	1,12E-04	1,97E-06	1,26E-02	6,77E-02
0,10	4,28E-05	9,59E-05	1,64E-06	1,18E-02	8,77E-02
0,10	4,40E-05	1,01E-04	1,87E-06	1,17E-02	8,87E-02

**CH<sub>4</sub> (1,26%) + CO (5%) + H<sub>2</sub> (5%) + H<sub>2</sub>O (5%)****P = 800 Torr,  $\tau = 0,68s$ , T = 1223-1723K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
1223	1,27E-02	0,00E+00	0,00E+00	1,86E-06	4,98E-02	4,79E-02	0,00E+00
1273	1,25E-02	4,28E-06	1,14E-05	2,01E-06	5,36E-02	5,10E-02	0,00E+00
1323	1,28E-02	1,36E-05	2,02E-05	2,28E-06	5,36E-02	4,98E-02	0,00E+00
1373	1,28E-02	6,99E-05	3,41E-05	2,37E-06	5,15E-02	4,75E-02	0,00E+00
1423	1,25E-02	2,48E-04	5,00E-05	2,61E-06	5,36E-02	4,60E-02	2,01E-04
1473	1,14E-02	4,47E-04	6,29E-05	2,07E-06	5,48E-02	4,58E-02	1,94E-03
1523	9,78E-03	1,53E-03	1,39E-04	1,86E-06	6,34E-02	4,56E-02	6,92E-03
1573	6,92E-03	3,07E-03	2,62E-04	1,52E-06	6,75E-02	4,26E-02	6,53E-03
1623	4,07E-03	3,60E-03	3,26E-04	1,17E-06	7,44E-02	4,31E-02	7,65E-03
1673	2,46E-03	2,35E-03	2,23E-04	1,16E-06	7,92E-02	4,67E-02	5,38E-03
1723	1,40E-03	5,84E-04	6,12E-05	4,40E-07	8,40E-02	5,06E-02	5,53E-03
1723	1,43E-03	9,87E-04	9,94E-05	7,24E-07	8,39E-02	5,06E-02	5,04E-03

**CH<sub>4</sub> (0,63%) + [CO<sub>2</sub>] 1523K****P = 800 Torr,  $\tau = 0,68s$ , T = 1523K, [CO<sub>2</sub>] = 0-0,1, diluant : argon**

CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
0	1,32E-03	1,26E-03	2,29E-05	4,02E-07	8,21E-03	0,00E+00	0,00E+00
0,005	1,18E-03	1,28E-03	2,18E-05	4,03E-07	7,06E-03	1,10E-03	3,91E-03
0,015	9,66E-04	1,27E-03	2,03E-05	2,76E-07	6,15E-03	3,05E-03	9,63E-03
0,02	9,21E-04	1,17E-03	1,96E-05	4,67E-07	5,43E-03	3,73E-03	1,60E-02
0,03	6,72E-04	9,64E-04	1,55E-05	2,93E-07	3,73E-03	5,11E-03	2,33E-02
0,05	3,61E-04	7,31E-04	1,19E-05	4,21E-07	1,87E-03	6,46E-03	3,73E-02
0,08	2,10E-04	6,10E-04	8,14E-06	2,86E-07	1,10E-03	9,58E-03	6,67E-02
0,1	1,51E-04	4,46E-04	6,82E-06	1,21E-07	7,66E-04	9,19E-03	8,36E-02

**CH<sub>4</sub> (1,26%) + CO<sub>2</sub> (5%) + H<sub>2</sub> (5%)****P = 800 Torr,  $\tau$  = 0,68s, T = 1223-1773K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
1223	1,22E-02	7,00E-06		1,11E-06	5,02E-02	2,76E-04	4,76E-02
1323	1,32E-02	1,06E-06	6,59E-06	1,69E-06	5,06E-02	1,96E-04	4,65E-02
1373	1,28E-02	2,46E-06	1,06E-05	1,85E-06	5,23E-02	1,60E-04	4,43E-02
1423	1,22E-02	5,37E-05	4,98E-05		5,06E-02	1,03E-03	4,12E-02
1473	1,22E-02	1,74E-04	5,69E-05	2,88E-06	4,75E-02	2,29E-03	4,48E-02
1523	1,17E-02	2,07E-04		2,54E-06	4,69E-02	4,14E-03	3,95E-02
1573	1,14E-02	8,21E-04	8,93E-05	2,54E-06	4,28E-02	1,04E-02	3,64E-02
1623	7,79E-03	2,01E-03	1,31E-04	1,68E-06	3,69E-02	1,96E-02	2,40E-02
1673	4,35E-03	3,20E-03	1,68E-04	7,19E-07	3,58E-02	2,99E-02	1,74E-02
1723	2,25E-03	2,65E-03	1,27E-04	5,04E-07	3,65E-02	3,80E-02	1,23E-02
1773	1,36E-03	1,21E-03	6,44E-05	2,22E-07	4,10E-02	4,38E-02	1,06E-02

**CH<sub>4</sub> (1,26%) + CO<sub>2</sub> (5%) + H<sub>2</sub> (5%) + H<sub>2</sub>O (5%)****P = 800 Torr,  $\tau$  = 0,68s, T = 1273-1773K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
1273	1,29E-02	5,28E-06	1,96E-05	3,77E-06	5,22E-02	3,31E-04	5,01E-02
1423	1,19E-02	2,54E-04	5,00E-05	1,96E-06	5,09E-02	4,77E-03	4,42E-02
1473	1,08E-02	6,98E-04	7,99E-05	2,26E-06	4,44E-02	9,57E-03	3,63E-02
1523	8,84E-03	1,82E-03	1,33E-04	1,91E-06	4,28E-02	1,91E-02	3,10E-02
1573	5,04E-03	2,52E-03	1,44E-04	6,47E-07	4,17E-02	2,94E-02	2,38E-02
1598	3,50E-03	2,41E-03	1,38E-04	5,24E-07	4,40E-02	3,55E-02	1,81E-02
1673	1,62E-03	5,04E-04	3,44E-05	1,53E-07	5,23E-02	4,25E-02	1,81E-02
1773	3,20E-05	6,25E-07	0,00E+00	0,00E+00	5,59E-02	4,53E-02	1,60E-02

**H<sub>2</sub> (2%) + CO<sub>2</sub> (2%)****P = 800 Torr,  $\tau$  = 0,68s, T = 1273-1773K, diluant : argon**

Les résultats notés « eq » représentent les résultats que nous aurions observés si notre système était à l'équilibre thermodynamique (ce qui semble être le cas au-dessus de 1673K) et ont été obtenus à l'aide du logiciel Gaseq.

T (K)	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> eq	CO eq	CO <sub>2</sub> eq
1223	2,00E-02	0,00E+00	2,04E-02	9,18E-03	1,08E-02	9,18E-03
1273	2,00E-02	3,29E-04	1,80E-02	8,86E-03	1,11E-02	8,86E-03
1323	2,03E-02	9,60E-04	1,86E-02	8,57E-03	1,14E-02	8,57E-03
1373	1,88E-02	9,51E-04	1,87E-02	8,31E-03	1,17E-02	8,31E-03
1423	1,83E-02	1,88E-03	1,54E-02	8,07E-03	1,19E-02	8,07E-03
1473	1,67E-02	3,88E-03	1,58E-02	7,86E-03	1,21E-02	7,86E-03
1523	1,45E-02	6,44E-03	9,32E-03	7,66E-03	1,23E-02	7,66E-03
1573	9,82E-03	9,70E-03	1,02E-02	7,48E-03	1,25E-02	7,48E-03
1623	8,56E-03	1,15E-02	7,06E-03	7,31E-03	1,27E-02	7,31E-03
1673	7,33E-03	1,19E-02	6,20E-03	7,16E-03	1,28E-02	7,16E-03
1723	7,64E-03	1,21E-02	6,94E-03	7,02E-03	1,30E-02	7,02E-03
1773	7,27E-03	1,21E-02	7,25E-03	6,89E-03	1,31E-02	6,89E-03

**C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (0,63%) + H<sub>2</sub>O (1,26%)****P = 800 Torr,  $\tau$  = 0,68s, T = 973-1273K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
973	4,03E-06	7,95E-07	4,49E-04	6,15E-03	5,06E-04
973	3,55E-06	4,48E-07	4,23E-04	6,22E-03	4,54E-04
973	3,86E-06	3,94E-07	4,11E-04	6,20E-03	4,39E-04
1073	9,54E-05	1,17E-04	3,70E-03	2,38E-03	4,26E-03
1073	9,17E-05	1,09E-04	3,64E-03	2,43E-03	4,21E-03
1073	9,42E-05	1,13E-04	3,79E-03	2,54E-03	4,20E-03
1173	4,39E-04	1,28E-03	4,46E-03	1,62E-04	7,71E-03
1173	4,15E-04	1,23E-03	4,31E-03	1,61E-04	7,62E-03
1173	4,42E-04	1,28E-03	4,51E-03	1,64E-04	7,72E-03
1273	7,44E-04	2,82E-03	2,36E-03	3,53E-06	9,60E-03
1273	7,42E-04	2,90E-03	2,42E-03	2,19E-06	9,70E-03
1273	7,58E-04	2,95E-03	2,44E-03	7,68E-06	9,89E-03

**CH<sub>4</sub> (0,63%) + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (0,315%)****P = 800 Torr,  $\tau$  = 0,68s, T = 1273-1523K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
1273	6,22E-03	4,69E-04	2,51E-03	2,25E-05	1,16E-03
1273	6,18E-03	4,55E-04	2,48E-03	2,22E-05	1,06E-03
1323	5,56E-03	1,16E-03	1,56E-03	1,30E-05	2,78E-03
1323	5,59E-03	1,17E-03	1,57E-03	1,15E-05	2,77E-03
1373	4,95E-03	1,86E-03	6,38E-04	4,93E-06	5,38E-03
1373	4,82E-03	1,84E-03	6,69E-04	5,84E-06	5,35E-03
1423	3,47E-03	2,03E-03	1,23E-04	1,80E-06	9,19E-03
1423	3,50E-03	2,00E-03	1,24E-04	1,87E-06	9,18E-03
1423	3,44E-03	1,95E-03	1,19E-04	1,26E-06	9,01E-03
1473	1,66E-03	1,17E-03	3,36E-05	0,00E+00	1,35E-02
1473	1,82E-03	1,23E-03	3,51E-05	0,00E+00	1,38E-02
1523	7,96E-04	8,12E-04	1,82E-05	0,00E+00	1,58E-02
1523	7,69E-04	7,07E-04	1,73E-05	0,00E+00	1,57E-02

T (K)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	a-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	p-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
1273	4,44E-05	1,58E-05	3,53E-05	1,63E-05
1373	5,49E-06	1,81E-05	4,10E-05	1,29E-05
1423	9,21E-07	1,02E-05	2,30E-05	6,26E-06
1473	2,24E-07	3,15E-06	7,28E-06	3,47E-06
1523	0,00E+00	7,46E-07	1,59E-06	8,03E-07

**CH<sub>4</sub> (0,63%) + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (0,315%) + H<sub>2</sub>O (2,835%)****P = 800 Torr,  $\tau = 0,68s$ , T = 1273-1523K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO
1273	5,64E-03	6,47E-04	2,03E-03	1,68E-05	1,96E-03	1,66E-04
1273	5,67E-03	5,25E-04	1,95E-03	1,66E-05	1,42E-03	6,27E-05
1323	5,74E-03	1,33E-03	1,36E-03	8,23E-06	3,97E-03	1,23E-04
1323	5,93E-03	1,23E-03	1,39E-03	1,05E-05	3,57E-03	1,68E-04
1373	4,76E-03	1,38E-03	3,65E-04	3,20E-06	6,60E-03	4,14E-04
1373	4,42E-03	1,32E-03	3,65E-04	3,19E-06	6,67E-03	4,48E-04
1373	4,89E-03	1,37E-03	4,25E-04	4,19E-06	7,01E-03	4,68E-04
1423	3,55E-03	1,27E-03	8,33E-05	1,24E-06	1,20E-02	1,58E-03
1423	3,64E-03	1,26E-03	8,42E-05	1,10E-06	1,18E-02	1,69E-03
1423	3,58E-03	1,28E-03	8,66E-05	1,10E-06	1,17E-02	1,66E-03
1473	2,03E-03	6,22E-04	3,93E-05	0,00E+00	1,83E-02	5,98E-03
1473	1,86E-03	6,81E-04	3,39E-05	0,00E+00	1,92E-02	5,40E-03
1523	2,64E-04	8,50E-07	6,37E-07	0,00E+00	2,81E-02	1,13E-02
1523	2,78E-04	1,40E-06	5,20E-07	0,00E+00	2,67E-02	9,68E-03

T (K)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	a-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	p-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
1273	3,74E-05	1,74E-05	3,87E-05	1,75E-05
1273	3,76E-05	1,75E-05	3,87E-05	1,75E-05
1373	1,53E-05	1,25E-05	2,81E-05	7,68E-06
1423	5,57E-07	6,08E-06	1,38E-05	2,98E-06
1473	1,08E-07	1,37E-06	3,40E-06	1,02E-06



**CH<sub>4</sub> (0,3%) + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (0,15%) + H<sub>2</sub>O (1%) + [H<sub>2</sub>] 1473 K****P = 800 Torr, τ = 0,68s, T = 1473K, [H<sub>2</sub>] = 0-0,0475, diluant : argon**

H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO
0	1,31E-03	4,19E-04	1,74E-05	6,79E-03	1,42E-03
0	1,29E-03	4,63E-04	1,68E-05	7,45E-03	1,64E-03
0	1,35E-03	4,63E-04	1,73E-05	7,34E-03	1,65E-03
0,0075	2,01E-03	4,46E-04	1,68E-05	1,31E-02	7,44E-04
0,0075	2,02E-03	4,48E-04	1,68E-05	1,28E-02	7,54E-04
0,0125	2,31E-03	5,35E-04	2,02E-05	1,72E-02	5,47E-04
0,0125	2,44E-03	5,59E-04	2,15E-05	1,71E-02	4,66E-04
0,0125	2,41E-03	5,80E-04	2,15E-05	1,68E-02	5,34E-04
0,02	2,68E-03	6,19E-04	2,64E-05	2,35E-02	3,68E-04
0,02	2,61E-03	6,02E-04	2,62E-05	2,36E-02	3,88E-04
0,02	2,68E-03	6,16E-04	2,71E-05	2,39E-02	4,30E-04
0,025	2,58E-03	6,01E-04	3,00E-05	2,89E-02	3,99E-04
0,025	2,67E-03	6,13E-04	3,03E-05	2,85E-02	3,74E-04
0,025	2,48E-03	5,81E-04	2,88E-05	2,80E-02	3,57E-04
0,0325	2,82E-03	6,29E-04	3,77E-05	3,60E-02	3,31E-04
0,0325	2,78E-03	6,45E-04	3,84E-05	3,52E-02	3,32E-04
0,0325	2,77E-03		3,95E-05	3,51E-02	3,00E-04
0,04	2,82E-03	6,46E-04	4,60E-05	4,16E-02	2,88E-04
0,04	2,89E-03	6,47E-04	4,61E-05	4,22E-02	2,82E-04
0,04	2,90E-03	6,39E-04	4,58E-05	4,32E-02	3,05E-04
0,0475	2,88E-03	6,83E-04	5,57E-05	5,21E-02	3,85E-04
0,0475	2,86E-03	6,73E-04	5,60E-05	5,04E-02	3,15E-04
0,0475	2,93E-03	6,70E-04	5,62E-05	5,22E-02	3,17E-04
0,0475	2,94E-03	6,77E-04	5,66E-05	5,29E-02	3,08E-04

H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	a-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	p-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
0	3,61E-07	0,00E+00	1,52E-06	3,46E-06	2,64E-07
0	3,49E-07	0,00E+00	1,55E-06	3,55E-06	3,09E-07
0,0075	3,28E-07	0,00E+00	1,54E-06	3,18E-06	2,40E-07
0,0125	2,77E-07	0,00E+00	1,26E-06	2,80E-06	2,72E-07
0,02	2,08E-07	4,67E-08	1,12E-06	2,62E-06	3,43E-07
0,025	1,64E-07	9,88E-08	1,07E-06	2,36E-06	4,49E-07
0,0325	1,67E-07	1,11E-07	9,13E-07	2,00E-06	4,48E-07
0,04	1,45E-07	8,43E-08	7,17E-07	1,73E-06	4,49E-07
0,0475	1,56E-07	1,19E-07	6,28E-07	1,51E-06	5,97E-07

**CH<sub>4</sub> (0,3%) + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (0,15%) + H<sub>2</sub>O (1%) + H<sub>2</sub> (1%) + CO (1%)****P = 800 Torr,  $\tau$  = 0,68s, T = 1269-1654K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
1269	3,04E-03	2,71E-04	9,28E-04	1,12E-02	9,46E-03	0,00E+00
1269	3,03E-03	2,75E-04	9,76E-04	1,11E-02	9,44E-03	0,00E+00
1270	2,99E-03	2,71E-04	9,52E-04	1,11E-02	9,28E-03	0,00E+00
1318	3,00E-03	5,26E-04	5,85E-04	1,21E-02	9,50E-03	0,00E+00
1319	2,99E-03	5,13E-04	5,88E-04	1,21E-02	9,60E-03	0,00E+00
1320	2,98E-03	4,62E-04	5,59E-04	1,21E-02	9,65E-03	0,00E+00
1365	2,97E-03	7,58E-04	2,15E-04	1,27E-02	9,40E-03	0,00E+00
1365	2,99E-03	7,49E-04	2,18E-04	1,26E-02	9,32E-03	0,00E+00
1412	2,73E-03	7,42E-04	5,14E-05	1,42E-02	9,80E-03	1,27E-04
1413	2,72E-03	7,53E-04	5,11E-05	1,38E-02	9,66E-03	2,04E-04
1457	2,48E-03	6,37E-04	2,32E-05	1,48E-02	9,62E-03	5,03E-04
1458	2,44E-03	6,17E-04	2,25E-05	1,46E-02	9,50E-03	1,59E-04
1507	1,85E-03	4,34E-04	1,50E-05	1,70E-02	1,01E-02	3,96E-04
1507	1,89E-03	4,57E-04	1,54E-05	1,78E-02	1,00E-02	5,20E-04
1558	1,10E-03	2,80E-04	1,31E-05	1,96E-02	1,07E-02	9,64E-04
1558	1,15E-03	3,07E-04	9,33E-06	2,07E-02	1,07E-02	1,00E-03
1558	1,10E-03	2,76E-04	9,23E-06	2,03E-02	1,08E-02	9,90E-04
1608	4,55E-04	1,45E-04	4,17E-06	2,32E-02	1,23E-02	1,29E-03
1608	3,59E-04	1,32E-04	3,70E-06	2,41E-02	1,27E-02	1,14E-03
1654	1,33E-04	3,74E-05	1,38E-06	2,74E-02	1,53E-02	1,42E-03
1654	1,96E-04	5,12E-05	1,74E-06	2,71E-02	1,48E-02	1,23E-03

T (K)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	a-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	p-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
1269	1,59E-06	2,95E-06	0,00E+00	1,43E-06	3,18E-06	1,50E-06
1274	1,54E-06	2,44E-06	0,00E+00	1,38E-06	2,84E-06	
1320	1,18E-06	1,60E-06	0,00E+00	2,26E-06	4,80E-06	1,33E-06
1364	6,51E-07	5,28E-07	0,00E+00	2,38E-06	5,45E-06	9,54E-07
1413	4,49E-07	1,61E-07	0,00E+00	2,46E-06	5,50E-06	7,23E-07
1457	2,72E-07	1,17E-07	0,00E+00	1,70E-06	3,77E-06	3,72E-07
1507	1,43E-07	0,00E+00	0,00E+00		2,03E-06	1,81E-07
1558	2,42E-08	0,00E+00	0,00E+00	3,19E-07	8,42E-07	2,82E-08
1608	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00		1,04E-07	0,00E+00

**CH<sub>4</sub> (0,3%) + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (0,15%) + H<sub>2</sub>O (1%) + H<sub>2</sub> (1%) + [CO] 1473 K****P = 800 Torr,  $\tau$  = 0,68s, T = 1473K, [CO] = 0-0,0425, diluant : argon**

CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
0	2,22E-03	5,77E-04	2,19E-05	1,46E-02	5,31E-04	0,00E+00
0	2,30E-03	6,07E-04	2,28E-05	1,48E-02	4,91E-04	0,00E+00
0,01	2,44E-03	6,17E-04	2,25E-05	1,46E-02	9,50E-03	1,41E-04
0,01	2,48E-03	6,37E-04	2,32E-05	1,48E-02	9,62E-03	
0,0125	2,32E-03	6,17E-04	2,33E-05	1,49E-02	1,11E-02	
0,0125	2,40E-03	6,13E-04	2,39E-05	1,48E-02	1,13E-02	3,72E-04
0,0125	2,39E-03	6,35E-04	2,39E-05	1,55E-02	1,14E-02	3,55E-04
0,0225	2,42E-03	6,00E-04	2,35E-05	1,51E-02	2,05E-02	5,45E-04
0,0225	2,39E-03	6,16E-04	2,38E-05	1,51E-02	2,06E-02	6,43E-04
0,0225	2,48E-03	6,40E-04	2,49E-05	1,51E-02	2,03E-02	5,75E-04
0,0325	2,49E-03	6,41E-04	2,45E-05	1,55E-02	2,91E-02	8,34E-04
0,0325	2,48E-03	5,74E-04	2,30E-05	1,52E-02	2,90E-02	9,11E-04
0,0425	2,34E-03	7,00E-04	2,43E-05	1,57E-02	3,99E-02	1,18E-03

CO	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	a-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	p-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>
0	7,01E-08	1,61E-06	3,39E-06	3,58E-07
0,01	6,82E-08	1,70E-06	3,77E-06	3,72E-07
0,0225	6,75E-08	1,76E-06	3,91E-06	3,81E-07
0,0325	6,77E-08	1,85E-06	3,88E-06	4,02E-07

**CH<sub>4</sub> (0,2%) + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0,1%) + H<sub>2</sub>O (1%) + H<sub>2</sub> (1%) + CO (1%)****P = 800 Torr,  $\tau$  = 0,68s, T = 1273-1673K, diluant : argon**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
1273	1,98E-03	9,06E-04	2,79E-05	1,11E-02	9,83E-03	5,96E-06
1373	1,94E-03	8,59E-04	2,67E-05	1,08E-02	9,90E-03	5,07E-06
1373	1,96E-03	8,77E-04	2,69E-05	1,09E-02	1,02E-02	1,22E-04
1373	1,95E-03	8,73E-04	2,62E-05	1,08E-02	9,85E-03	2,23E-05
1373	1,95E-03	8,94E-04	2,77E-05	1,07E-02	1,00E-02	1,12E-04
1473	1,66E-03	7,84E-04	1,85E-05	1,21E-02	9,74E-03	4,55E-04
1473	1,64E-03	8,24E-04	2,06E-05	1,23E-02	9,44E-03	5,04E-04
1573	8,43E-04	6,78E-04	1,61E-05	1,56E-02	9,77E-03	1,28E-03
1573	8,35E-04	6,80E-04	1,55E-05	1,61E-02	9,74E-03	1,29E-03
1573	8,37E-04	6,84E-04	1,66E-05	1,59E-02	9,82E-03	1,27E-03
1573	8,41E-04	6,87E-04	1,67E-05	1,57E-02	9,57E-03	1,26E-03
1673	2,78E-04	1,17E-04	4,35E-06	1,89E-02	1,13E-02	1,39E-03
1673	2,67E-04	7,85E-05	4,01E-06	1,94E-02	1,17E-02	1,37E-03
1673	2,70E-04	9,11E-05	3,12E-06	1,94E-02	1,13E-02	1,38E-03

T (K)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	a-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	p-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> autres
1273	1,18E-07	1,09E-07	2,07E-06	4,71E-06	2,00E-06	1,65E-06
1373	1,86E-07	6,39E-08	1,85E-06	4,35E-06	1,50E-06	3,50E-06
1473	1,58E-07	1,82E-08	1,74E-06	3,88E-06	1,13E-06	5,36E-06
1573	4,08E-08	0,00E+00	6,57E-07	1,37E-06	6,16E-07	3,18E-06
1673	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,43E-08	3,69E-07

**CH<sub>4</sub> (0,2%) + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0,1%) + H<sub>2</sub>O (1%) + CO (1%) + [H<sub>2</sub>] 1373K****P = 800 Torr,  $\tau$  = 0,68s, T = 1373K, [H<sub>2</sub>] = 0-0,02, diluant : argon**

H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
0	1,43E-03	6,71E-04	4,15E-05	1,38E-03	9,46E-03	2,06E-04
0,005	1,90E-03	8,64E-04	2,37E-05	5,94E-03	9,84E-03	1,25E-04
0,01	1,95E-03	8,73E-04	2,62E-05	1,08E-02	9,85E-03	2,23E-05
0,015	2,00E-03	9,02E-04	3,58E-05	1,50E-02	9,76E-03	3,33E-05
0,02	1,97E-03	8,88E-04	4,37E-05	2,02E-02	9,98E-03	3,37E-05

H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	a-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	p-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> autres
0	2,07E-06	2,75E-07	6,10E-06	1,39E-05	3,36E-06	6,13E-06
0,005	5,36E-07	8,38E-08	3,58E-06	8,14E-06	1,70E-06	5,16E-06
0,01	1,86E-07	6,39E-08	1,85E-06	4,35E-06	1,50E-06	3,50E-06
0,015	2,33E-07	1,23E-07	1,66E-06	3,83E-06	1,25E-06	3,44E-06
0,02	1,23E-07	1,63E-07	1,40E-06	2,94E-06	1,39E-06	3,40E-06

**CH<sub>4</sub> (0,2%) + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (0,1%) + H<sub>2</sub> (1%) + CO (1%) + [H<sub>2</sub>O] 1373K****P = 800 Torr,  $\tau$  = 0,68s, T = 1373K, [H<sub>2</sub>O] = 0-0,02, diluant : argon**

H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
0	1,95E-03	9,08E-04	2,71E-05	2,96E-07	1,04E-02	9,82E-03	0,00E+00
0,005	1,91E-03	8,75E-04	2,88E-05	1,51E-07	1,05E-02	9,90E-03	0,00E+00
0,01	1,95E-03	8,73E-04	2,62E-05	1,06E-07	1,08E-02	9,85E-03	2,23E-05
0,015	1,97E-03	8,80E-04	2,79E-05	6,00E-08	1,07E-02	9,94E-03	1,39E-04
0,02	1,96E-03	8,58E-04	2,56E-05	8,12E-08	1,06E-02	9,91E-03	1,16E-04

**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (300 ppm) + H<sub>2</sub>O (1%)****P=800 Torr,  $\tau=0,68$  s, T = 1173 – 1473 K, diluant : hélium**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
1141	2,19E-07	1,56E-06	2,60E-07	0,00E+00	0,00E+00	2,98E-04
1181	2,80E-07	1,69E-06	5,78E-07	0,00E+00	0,00E+00	2,96E-04
1182	3,48E-07					2,94E-04
1224	1,13E-06	1,37E-05	8,78E-07	0,00E+00	3,54E-05	2,65E-04
1275	2,56E-06	1,47E-05	9,92E-07	0,00E+00	1,01E-04	2,21E-04
1320						1,46E-04
1321	7,04E-06	3,92E-05	1,16E-06	0,00E+00	1,82E-04	1,46E-04
1369	1,23E-05	5,45E-05	8,04E-07	4,76E-04	1,99E-04	7,70E-05
1372	1,27E-05	5,35E-05	9,22E-07	5,20E-04	2,20E-04	8,07E-05
1419	1,99E-05	8,60E-05	5,40E-07	1,39E-03	4,75E-04	3,61E-05
1419	1,95E-05	8,59E-05	6,45E-07	1,43E-03	5,00E-04	3,36E-05
1469	2,59E-05	1,01E-04	4,59E-07	1,78E-03	8,22E-04	1,20E-05
1469	2,54E-05	9,61E-05	4,27E-07	1,79E-03	7,95E-04	1,05E-05

T(K)	Toluène	Phénylacétylène	Naphtalène	Biphényle	Acénaphthylène
1223	7,74E-07	3,41E-07	2,00E-07	1,17E-06	0,00E+00
1273	1,11E-06	2,81E-06	2,29E-06	1,71E-05	3,04E-06
1323	1,29E-06	3,60E-06	4,43E-06	6,65E-06	4,78E-06
1373	8,70E-07	1,55E-06	3,32E-06	4,47E-07	2,34E-06
1423	8,43E-07	1,03E-06	2,69E-06	0,00E+00	2,09E-06
1473	8,47E-07	2,05E-07	7,98E-07	0,00E+00	0,00E+00

**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (300 ppm) + H<sub>2</sub>O (1%) + H<sub>2</sub> (1%)****P=800 Torr,  $\tau=0,68$  s, T = 1173 – 1473 K, diluant : hélium**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
1133	2,16E-07	0,00E+00	4,68E-07	9,90E-03	0,00E+00	3,01E-04
1274						2,99E-04
1274	6,99E-07	1,97E-06	3,68E-07	9,53E-03	6,37E-06	3,03E-04
1274	8,60E-07	2,47E-06	2,98E-07	9,62E-03	7,73E-06	2,99E-04
1323	1,59E-06	5,80E-06	2,96E-07	9,72E-03	3,38E-05	2,98E-04
1323	1,51E-06	5,28E-06	3,73E-07	9,96E-03	3,14E-05	2,96E-04
1323	1,52E-06	5,83E-06	3,01E-07	9,69E-03	3,75E-05	2,99E-04
1420	9,88E-06	6,27E-05	1,01E-06	9,74E-03	2,19E-05	2,46E-04
1420	1,04E-05	6,37E-05	1,01E-06	9,99E-03	1,81E-05	2,39E-04
1468	3,12E-05	2,00E-04	3,01E-06	1,00E-02	2,52E-04	1,31E-04
1468	3,28E-05	2,16E-04	3,12E-06	1,03E-02	2,24E-04	1,37E-04
1518						2,57E-05
1517	8,70E-05	3,55E-04	6,33E-06	1,09E-02	6,11E-04	1,79E-05
1615	1,19E-04	1,36E-04	2,45E-06	1,14E-02	1,05E-03	3,44E-07
1616						4,08E-07

T(K)	Phénylacétylène	Naphtalène	Biphényle	Acénaphtylène	Phenanthrène	Pyrène
1273	0,00E+00	0,00E+00	1,54E-06	2,11E-07	0,00E+00	0,00E+00
1323	0,00E+00	6,31E-07	2,30E-06	1,24E-06	0,00E+00	0,00E+00
1423	7,39E-07	4,07E-06	4,40E-07	3,56E-06	0,00E+00	1,70E-07
1473	1,17E-06	9,03E-06	4,56E-07	9,54E-06	7,33E-07	6,60E-07
1523	0,00E+00	1,04E-06	0,00E+00	2,20E-06	1,08E-06	1,73E-07
1623	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (300 ppm) + [H<sub>2</sub>] 1473 K****P=800 Torr,  $\tau=0,68$  s, T = 1473 K, [H<sub>2</sub>] = 0 – 0,13, diluant : hélium**

H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
0,005	1,61E-05	1,88E-04	2,69E-06	0,00E+00	1,01E-02	1,52E-04
0,01	1,93E-05	1,82E-04	4,75E-06	0,00E+00	2,06E-02	2,11E-04
0,07	2,01E-05	1,15E-04	1,55E-05	5,43E-08	6,02E-02	2,31E-04
0,07	1,99E-05	1,17E-04	1,59E-05	7,05E-08	5,95E-02	2,34E-04
0,13	2,53E-05	8,99E-05	2,48E-05	2,19E-07	7,53E-02	2,42E-04
0,13	2,46E-05	8,81E-05	2,46E-05	2,15E-07	7,83E-02	2,38E-04

**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (300 ppm) + [H<sub>2</sub>O] 1323 K****P=800 Torr,  $\tau=0,68$  s, T = 1323 K, [H<sub>2</sub>O] = 0 – 0,13, diluant : hélium**

H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
0,01							1,46E-04
0,01	7,04E-06	3,92E-05	1,16E-06	0,00E+00	0,00E+00	1,82E-04	1,46E-04
0,05	4,20E-05	8,38E-05	2,12E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,87E-04	1,38E-04
0,05	4,36E-05	8,53E-05	2,50E-06	0,00E+00	0,00E+00	3,99E-04	1,44E-04
0,07	5,16E-05	8,78E-05	2,21E-06	0,00E+00	6,19E-04	4,62E-04	1,47E-04
0,07	4,95E-05	8,68E-05	2,28E-06	0,00E+00	9,26E-04	4,46E-04	1,44E-04
0,13	6,53E-05	1,02E-04	2,89E-06	0,00E+00	7,58E-04	4,52E-04	1,60E-04
0,13	6,55E-05	1,00E-04	2,89E-06	0,00E+00	8,26E-04	4,51E-04	1,59E-04

**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (300 ppm) + H<sub>2</sub> (1%) + H<sub>2</sub>O (1%) + CO<sub>2</sub> (1%)****P=800 Torr,  $\tau=0,68$  s, T = 1223 - 1623 K, diluant : hélium**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
1229	1,26E-06	6,96E-06	6,44E-07	1,05E-02	2,52E-05	1,00E-02	2,86E-04
1230	1,25E-06	6,96E-06	6,11E-07	1,00E-02	2,97E-05	9,88E-03	2,85E-04
1233	1,28E-06	6,66E-06	6,22E-07	1,00E-02	3,75E-05	1,01E-02	2,85E-04
1322	1,34E-05	5,67E-05			2,09E-04	9,87E-03	2,50E-04
1322	1,28E-05	5,26E-05	1,73E-06	9,80E-03	2,12E-04	9,79E-03	2,52E-04
1322	1,31E-05	5,51E-05	1,74E-06	1,00E-02	2,05E-04	9,52E-03	2,49E-04
1371	1,99E-05	8,04E-05	1,58E-06	9,83E-03	3,79E-04	1,03E-02	2,33E-04
1371	1,95E-05	8,19E-05	1,59E-06	1,00E-02	4,39E-04	1,06E-02	2,36E-04
1372	1,99E-05	8,51E-05	1,68E-06	9,94E-03	4,57E-04	1,05E-02	2,35E-04
1420	2,97E-05	1,32E-04	1,94E-06	9,59E-03	9,26E-04		1,96E-04
1420	3,19E-05	1,37E-04	2,00E-06	9,44E-03	9,08E-04	9,59E-03	1,85E-04
1468	5,09E-05	2,24E-04	2,63E-06	9,27E-03	1,83E-03	9,03E-03	1,02E-04
1468	5,19E-05	2,26E-04	2,71E-06	9,04E-03	1,98E-03	8,78E-03	1,02E-04
1518	7,11E-05	1,92E-04	2,29E-06	9,51E-03	4,18E-03	6,95E-03	1,17E-05
1517	6,38E-05	1,75E-04	2,06E-06	9,50E-03	4,16E-03	6,84E-03	1,25E-05
1615	9,50E-05	8,08E-05	1,13E-06	6,99E-03	6,78E-03	6,12E-03	2,15E-07
1615	9,07E-05	7,40E-05	1,08E-06	7,08E-03	6,62E-03	5,56E-03	2,88E-08

T(K)	Phénylacétylène	Naphtalène	Biphényle	Acénaphthylène	Pyrène
1223	0,00E+00	1,76E-07	1,41E-06	1,48E-07	0,00E+00
1373	1,23E-06	3,48E-06	1,66E-06	5,08E-06	0,00E+00
1423	1,66E-06	7,47E-06	9,26E-07	8,46E-06	3,56E-07
1473	1,75E-06	7,42E-06	3,18E-07	5,60E-06	6,80E-07
1523	0,00E+00	1,05E-06	0,00E+00	2,15E-06	3,91E-07
1623	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

**C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (300 ppm) + H<sub>2</sub> (1%) + H<sub>2</sub>O (1%) + CO (1%) + CH<sub>4</sub> (0,2%)****P=800 Torr, τ=0,68 s, T = 1223 - 1623 K, diluant : hélium**

T (K)	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
1227	1,97E-03	5,26E-06	1,30E-06	4,91E-07	1,02E-02	8,97E-03	0,00E+00	2,93E-04
1227	1,85E-03	4,64E-06	1,21E-06	5,08E-07	9,83E-03		0,00E+00	2,95E-04
1230	1,94E-03	8,11E-06	1,74E-06	6,24E-07	9,83E-03	9,22E-03	0,00E+00	2,91E-04
1274	1,91E-03	2,36E-05	3,76E-06	5,85E-07	9,75E-03	9,22E-03	0,00E+00	2,87E-04
1274	1,86E-03	2,18E-05	3,56E-06	5,30E-07	9,50E-03	9,05E-03	0,00E+00	2,76E-04
1274	1,93E-03	2,14E-05	3,66E-06	4,07E-07	1,00E-02	9,05E-03	0,00E+00	2,81E-04
1323	1,84E-03	4,54E-05	6,13E-06	3,50E-07	9,50E-03	8,88E-03	0,00E+00	2,66E-04
1324	1,85E-03	4,80E-05	6,04E-06	5,17E-07	9,58E-03	8,88E-03	0,00E+00	2,66E-04
1418	1,72E-03	1,58E-04	8,11E-06	2,69E-07	1,03E-02	9,14E-03	2,50E-01	1,96E-04
1418	1,76E-03	1,55E-04	8,14E-06	3,56E-07	9,92E-03	8,88E-03	2,65E-04	1,95E-04
1466	1,18E-03	2,97E-04	9,41E-06	6,39E-08	1,22E-02	8,97E-03	6,34E-04	8,69E-05
1515	1,02E-03	4,93E-04	1,18E-05	0,00E+00	1,37E-02	9,22E-03	1,05E-03	1,74E-05
1565	6,45E-04	3,09E-04	7,72E-06	0,00E+00	1,55E-02	9,91E-03	1,37E-03	7,17E-07
1565	6,21E-04	2,94E-04	7,33E-06	0,00E+00	1,60E-02	1,00E-02	1,26E-03	8,12E-07
1565	5,82E-04	3,11E-04	7,88E-06	0,00E+00	1,61E-02	1,01E-02	1,38E-03	8,11E-07

T(K)	Toluène	Phénylacétylène	Styrène	Naphtalène	Biphényle	Acénaphthylène
1273	1,96E-06	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,02E-06	0,00E+00
1323	2,45E-06	0,00E+00	0,00E+00	7,70E-07	1,05E-06	6,56E-07
1423	4,37E-06	1,64E-06	7,50E-07	5,39E-06	3,95E-07	2,77E-06
1473	1,65E-06	1,32E-06	9,90E-07	4,23E-06	0,00E+00	3,03E-06
1523	1,24E-06	0,00E+00	6,80E-07	9,79E-07	0,00E+00	1,08E-06







# Annexe 4 - Méthode de calcul des bilans en carbone



Les bilans en carbone sont obtenus par comparaison des flux molaires d'entrée et de sortie de carbone du réacteur.

$$F_{C(E)} = F_{CH_4(E)} + 2 \times \sum F_{C_2(E)} + F_{CO(E)} + F_{CO_2(E)}$$

$$F_{C(S)} = F_{CH_4(S)} + 2 \times \sum F_{C_2(S)} + 3 \times \sum F_{C_3(S)} + 4 \times \sum F_{C_4(S)} + F_{CO(S)} + F_{CO_2(S)}$$

$$\frac{F_{C(S)}}{F_{C(E)}} = \frac{F_{CH_4(S)} + 2 \times \sum F_{C_2(S)} + 3 \times \sum F_{C_3(S)} + 4 \times \sum F_{C_4(S)} + F_{CO(S)} + F_{CO_2(S)}}{F_{CH_4(E)} + 2 \times \sum F_{C_2(E)} + F_{CO(E)} + F_{CO_2(E)}}$$

$C_i = \frac{F_i}{Q_v}$  représente la concentration molaire de l'espèce i dans le mélange gazeux

$F_{i(C)} = C_i Q_v$  est le flux molaire total de carbone

$$\frac{F_{C_S}}{F_{C_E}} = \frac{C_{CH_4(S)} + 2 \times \sum C_{C_2(S)} + 3 \times \sum C_{C_3(S)} + 4 \times \sum C_{C_4(S)} + C_{CO(S)} + C_{CO_2(S)}}{C_{CH_4(E)} + 2 \times \sum C_{C_2(E)} + C_{CO(E)} + C_{CO_2(E)}} \times \frac{Q_{v_S}}{Q_{v_E}}$$

où  $F_{C_E}$  et  $F_{C_S}$  sont les flux de carbone en entrée et en sortie du réacteur

$C_{i(C_E)}$  et  $C_{i(C_S)}$  sont les concentrations molaires des espèces carbonées en entrée et en sortie du réacteur

$Q_{v_E}$  et  $Q_{v_S}$  sont les débits volumiques totaux en entrée et en sortie du réacteur

Les flux de carbone peuvent être assimilés aux sommes des fractions molaires, pondérées par le nombre de carbone dans l'espèce, si le flux volumique ne varie pas au cours de la réaction.

Deux méthodes permettent d'obtenir les valeurs des débits volumiques :

- par la stoechiométrie, lorsqu'elle est connue, ce qui n'est pas le cas de toutes nos réactions,
- expérimentalement, à l'aide d'une colonne à bulles.

Nous avons pu vérifier par cette dernière méthode que nos débits volumiques d'entrée et de sortie étaient identiques (l'erreur est estimée inférieure à 1%). Aux vues des conditions dans lesquelles nous nous sommes placés et de la dilution importante des mélanges gazeux, nous pouvons considérer que le nombre total de moles varie peu au cours de la réaction.



## Annexe 5 - Mécanisme cinétique détaillé





Cette annexe présente le mécanisme cinétique détaillé développé lors de ce travail de thèse. Il regroupe toutes les réactions et les constantes cinétiques qui y sont associées. Les références des réactions non modifiées au cours de ce projet sont données dans la version de base du mécanisme (*Gueniche et al., 2006*). Les réactions modifiées ou ajoutées lors de notre étude ont leur numéro en gras.

La constante cinétique des réactions est de la forme :  $k = A T^n \exp(-E_a/RT)$

Toutes les références : Gueniche et al. (2006). Seules les réactions et constantes modifiées lors de ce travail sont précisées.

N°	Réaction	A (mol, cm, sec, K)	n	Ea (cal.mol <sup>-1</sup> )
		Réaction de H <sub>2</sub>		
1	H+H+M=H <sub>2</sub> +M	1.87E+18	-1.0	0.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.50		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.50		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	H <sub>2</sub>	Enhanced by 0.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
		Réactions de sCH <sub>2</sub>		
2	sCH <sub>2</sub> +M=tCH <sub>2</sub> +M	1.51E+13	0.0	0.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 0.48		
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Enhanced by 1.6		
	Ar	Enhanced by 0.24		
3	sCH <sub>2</sub> +H=CH+H <sub>2</sub>	3.00E+13	0.0	0.0
		Réactions de tCH <sub>2</sub>		
4	tCH <sub>2</sub> +H=CH+H <sub>2</sub>	6.00E+12	0.0	-1800.0
5	tCH <sub>2</sub> +tCH <sub>2</sub> =>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H+H	1.20E+14	0.0	800.0
		Réactions de CH <sub>3</sub>		
6	CH <sub>3</sub> +M=tCH <sub>2</sub> +H+M	2.91E+16	0.0	90700.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
7	CH <sub>3</sub> +H=sCH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	1.26E+16	-0.6	15920.0
8	CH <sub>3</sub> +CH=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H	3.00E+13	0.0	0.0
9	CH <sub>3</sub> +sCH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H	1.80E+13	0.0	0.0

10	$\text{CH}_3+\text{tCH}_2=\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$	4.20E+13	0.0	0.0	
11	$\text{CH}_3+\text{CH}_3(+\text{M})=\text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	3.61E+13	0.0	0.0	
	CO	Enhanced by 0.75			
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5			
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5			
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0			
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0			
	Ar	Enhanced by 0.35			
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4			
	He	Enhanced by 0.35			
	Low pressure limit	0.36E+42	-7.0	0.28E+04	
	TROE centering	0.62	73.0	0.12E+04	
12	$\text{CH}_3+\text{CH}_3=\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}$	3.00E+13	0.0	13500.0	
13	$\text{CH}_3+\text{CH}_3=\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_2$	2.10E+14	0.0	19300.0	
Réactions de CH <sub>4</sub>					
14	$\text{H}+\text{CH}_3(+\text{M})\Rightarrow\text{CH}_4(+\text{M})$	1.67E+14	0.0	0.0	
	CO	Enhanced by 0.75			
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5			
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5			
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0			
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0			
	Ar	Enhanced by 0.35			
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4			
	He	Enhanced by 0.35			
	Low pressure limit	0.14E+25	-1.8	0.0	
	TROE centering	0.37	3315.0	61.0	
15	$\text{CH}_4(+\text{M})\Rightarrow\text{CH}_3+\text{H}(+\text{M})$	2.40E+16	0.0	105000.0	
	CO	Enhanced by 0.75			
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5			
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5			
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 0.0			
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0			
	Ar	Enhanced by 0.35			
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4			
	He	Enhanced by 0.35			
	Low pressure limit	0.13E+19	0.0	0.91E+05	
	TROE centering	0.0	1350.0	1.0	0.78E+04
16	$\text{CH}_4(+\text{CH}_4)\Rightarrow\text{CH}_3+\text{H}(+\text{CH}_4)$	2.40E+16	0.0	105000.0	
	Low pressure limit	0.84E+18	0.0	0.91E+05	
	TROE centering	0.69	90.0	0.22E+04	
17	$\text{CH}_4+\text{H}=\text{CH}_3+\text{H}_2$	6.14E+05	2.5	9650.0	
18	$\text{CH}_4+\text{CH}=\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}$	3.00E+13	0.0	-400.0	
19	$\text{CH}_4+\text{sCH}_2=\text{CH}_3+\text{CH}_3$	4.20E+13	0.0	0.0	
Réactions de C <sub>2</sub> H					
20	$\text{C}_2\text{H}+\text{sCH}_2=\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}$	1.80E+13	0.0	0.0	
21	$\text{C}_2\text{H}+\text{tCH}_2=\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}$	1.80E+13	0.0	0.0	
22	$\text{C}_2\text{H}+\text{CH}_4=\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_3$	1.20E+12	0.0	0.0	
Réactions de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>					
23	$\text{C}_2\text{H}_2+\text{M}=\text{C}_2\text{H}+\text{H}+\text{M}$	1.14E+17	0.0	107000.0	
	CO	Enhanced by 0.75			
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5			
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5			
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0			

	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
24	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H=C <sub>2</sub> H+H <sub>2</sub>	6.60E+13	0.0	27700.0
25	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =>pyro+H <sub>2</sub>	1.6E5	0.0	40000.0
		Réactions de C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>		
26	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (+M)=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H(+M)	3.90E+08	1.6	37100.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
	Low pressure limit	0.65E+28	-3.4	0.36E+05
	TROE centering	0.73	16.0	0.11E+04
26	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	1.20E+13	0.0	0.0
27	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +sCH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>	1.80E+13	0.0	0.0
28	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +tCH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>	1.80E+13	0.0	0.0
29	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> =CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.90E+11	0.0	0.0
30	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H=2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	9.60E+11	0.0	0.0
31	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	9.60E+11	0.0	0.0
		Réactions de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
32	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +M=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> +M	9.97E+16	0.0	71600.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
33	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +M=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H+M	7.40E+17	0.0	96700.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
34	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	5.00E+07	1.9	13000.0
35	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> =CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	6.30E+11	0.0	16000.0
		Réactions de C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		
36	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> (+M)=C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H(+M)	8.20E+13	0.0	40000.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		

	Low pressure limit	0.34E+18	0.0	0.33E+05
	TROE centering	0.75	97.0	0.14E+04
37	$C_2H_5+H=C_2H_4+H_2$	1.80E+12	0.0	0.0
38	$C_2H_5+H=C_2H_6$	3.60E+13	0.0	0.0
39	$C_2H_5+sCH_2=C_2H_4+CH_3$	9.00E+12	0.0	0.0
40	$C_2H_5+tCH_2=C_2H_4+CH_3$	1.80E+13	0.0	0.0
41	$C_2H_5+CH_3=C_2H_4+CH_4$	1.10E+12	0.0	0.0
42	$C_2H_5+C_2H=C_2H_2+C_2H_4$	1.80E+12	0.0	0.0
43	$C_2H_5+C_2H_3=2C_2H_4$	4.80E+11	0.0	0.0
44	$C_2H_5+C_2H_3=C_2H_2+C_2H_6$	4.80E+11	0.0	0.0
45	$C_2H_5+ C_2H_5=C_2H_4+C_2H_6$	1.40E+12	0.0	0.0
Réactions de $C_2H_6$				
46	$C_2H_6+M= C_2H_4+H_2+M$	2.30E+17	0.0	67400.0
47	$C_2H_6+H=C_2H_5+H_2$	1.40E+09	1.5	7400.0
48	$C_2H_6+sCH_2=CH_3+C_2H_5$	1.10E+14	0.0	0.0
49	$C_2H_6+CH_3=C_2H_5+CH_4$	1.50E-07	6.0	5800.0
50	$C_2H_6+C_2H=C_2H_2+C_2H_5$	3.60E+12	0.0	0.0
51	$C_2H_6+C_2H_3=C_2H_5+C_2H_4$	6.00E+02	3.3	10500.0
Réactions de O				
52	$O+H_2=OH+H$	5.10E+04	2.7	6200.0
53	$O+CH=CO+H$	3.90E+13	0.0	0.0
54	$O+sCH_2=>CO+2H$	1.50E+13	0.0	0.0
55	$O+sCH_2=CO+H_2$	1.50E+13	0.0	0.0
56	$O+tCH_2=>CO+2H$	7.20E+13	0.0	0.0
57	$O+tCH_2=CO+H_2$	4.80E+13	0.0	0.0
58	$O+CH_3=HCHO+H$	8.40E+13	0.0	0.0
59	$O+CH_3=CH_3O$	8.00E+15	-2.1	600.0
60	$O+CH_4=CH_3+OH$	7.20E+08	1.6	8400.0
61	$O+C_2H=CH+CO$	1.00E+13	0.0	0.0
62	$O+C_2H_2=tCH_2+CO$	2.17E+06	2.1	1600.0
63	$O+C_2H_2=CHCO+H$	5.06E+06	2.1	1600.0
64	$O+C_2H_3=CH_3+CO$	3.00E+13	0.0	0.0
65	$O+C_2H_3=CH_2CO+H$	9.60E+13	0.0	0.0
66	$O+C_2H_4=CH_3+CHO$	8.10E+06	1.9	200.0
67	$O+C_2H_4=HCHO+tCH_2$	4.00E+05	1.9	200.0
68	$O+C_2H_4=CH_2CO+H_2$	6.60E+05	1.9	200.0
69	$O+C_2H_4=CH_2CHO+H$	4.70E+06	1.9	200.0
70	$O+C_2H_4=OH+C_2H_3$	1.50E+07	1.9	3700.0
71	$O+C_2H_5=HCHO+CH_3$	1.10E+13	0.0	0.0
72	$O+C_2H_5=CH_3CHO+H$	5.50E+13	0.0	0.0
73	$O+C_2H_5=C_2H_4+OH$	3.00E+13	0.0	0.0
74	$O+C_2H_6=C_2H_5+OH$	1.00E+09	1.5	5800.0
Réactions de OH				
75	$H+O+M=OH+M$	1.18E+19	-1.0	0.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
76	$H+OH+M=H_2O+M$	5.53E+22	-2.0	0.0

	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 2.55		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.15		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
77	OH+H <sub>2</sub> =H+H <sub>2</sub> O	1.00E+08	1.6	3300.0
78	OH+CH=CHO+H	3.00E+13	0.0	0.0
79	OH+sCH <sub>2</sub> =HCHO+H	3.00E+13	0.0	0.0
80	OH+tCH <sub>2</sub> =HCHO+H	1.80E+13	0.0	0.0
81	OH+CH <sub>3</sub> =sCH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	7.20E+13	0.0	2700.0
<b>82</b>	OH+CH <sub>3</sub> =tCH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	4.30E+4	2.6	4000.0
83	OH+CH <sub>3</sub> (+M)=CH <sub>3</sub> OH(+M)	6.00E+13	0.0	0.0
	Low pressure limit	0.14E+45	-8.2	0.0
	TROE centering	0.82E+00	200.0	0.140E+04
84	OH+CH <sub>3</sub> =HCHO+H <sub>2</sub>	3.20E+12	-0.5	10800.0
85	OH+CH <sub>3</sub> =CH <sub>3</sub> O+H	5.70E+12	-0.2	13900.0
<b>86</b>	OH+CH <sub>4</sub> =CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	1.36E+06	2.2	2682.0
87	OH+C <sub>2</sub> H=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +O	1.80E+13	0.0	0.0
88	OH+C <sub>2</sub> H=tCH <sub>2</sub> +CO	1.80E+13	0.0	0.0
89	OH+C <sub>2</sub> H=CHCO+H	2.00E+13	0.0	0.0
90	OH+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H+H <sub>2</sub> O	1.40E+04	2.7	12000.0
<b>91</b>	OH+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> CO+H	1.10E+13	0.0	7174.0
92	OH+C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	3.00E+13	0.0	0.0
93	OH+C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> =CH <sub>3</sub> CHO	3.00E+13	0.0	0.0
<b>94</b>	OH+C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> =CH <sub>3</sub> +HCHO	1.00E+13	0.0	5941.0
<b>95</b>	OH+C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	1.00E+13	0.0	5941.0
96	OH+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	2.40E+13	0.0	0.0
97	OH+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> =>CH <sub>3</sub> +H+HCHO	2.40E+13	0.0	0.0
98	OH+C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +H <sub>2</sub> O	7.20E+06	2.0	900.0
99	OH+OH=H <sub>2</sub> O+O	1.50E+09	1.1	100.0
		Réactions de H <sub>2</sub> O		
100	H <sub>2</sub> O+CH=CH <sub>2</sub> OH	5.70E+12	0.0	-800.0
101	H <sub>2</sub> O+sCH <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> OH	1.80E+13	0.0	0.0
		Réactions de CO		
102	CO+CH <sub>3</sub> (+M)=CH <sub>3</sub> CO(+M)	5.00E+11	0.0	6900.0
	Low pressure limit	0.11E+15	0.0	0.38E+04
	TROE centering	0.5	1.0	0.1E+09
103	CO+O+M=CO <sub>2</sub> +M	1.54E+15	0.0	3000.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
104	CO+OH=CO <sub>2</sub> +H	6.30E+06	1.5	-500.0
		Réactions de CHO		
105	CHO+M=H+CO+M	1.90E+17	-1.0	17000.0
	H <sub>2</sub>	Enhanced by 2.0		

	CO	Enhanced by 1.5		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 2.0		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.0		
106	CHO+H=H <sub>2</sub> +CO	9.00E+13	0.0	0.0
107	CHO+H=O+tCH <sub>2</sub>	4.00E+13	0.0	102500.0
108	CHO+sCH <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> +CO	1.80E+13	0.0	0.0
109	CHO+tCH <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> +CO	1.80E+13	0.0	0.0
110	CHO+CH <sub>3</sub> =CH <sub>4</sub> +CO	1.20E+14	0.0	0.0
111	CHO+CH <sub>3</sub> =CH <sub>3</sub> CHO	1.80E+13	0.0	0.0
112	CH <sub>3</sub> +HCHO=CHO+CH <sub>4</sub>	7.70E-08	6.1	1970.0
113	CHO+C <sub>2</sub> H=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CO	6.00E+13	0.0	0.0
114	CHO+C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +CO	9.00E+13	0.0	0.0
115	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +HCHO=CHO+C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.40E+03	2.8	5900.0
116	CHO+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +CO	1.20E+14	0.0	0.0
117	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> +HCHO=CHO+C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.57E+03	2.8	5860.0
118	CHO+O=H+CO <sub>2</sub>	3.00E+13	0.0	0.0
119	CHO+O=OH+CO	3.00E+13	0.0	0.0
120	CHO+OH=H <sub>2</sub> O+CO	1.10E+14	0.0	0.0
121	CHO+CHO=HCHO+CO	3.00E+13	0.0	0.0
		Réactions de HCHO		
122	HCHO+M=CHO+H+M	1.40E+36	-5.5	96800.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
123	HCHO+M=H <sub>2</sub> +CO+M	3.26E+36	-5.5	96800.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
124	HCHO+H=CHO+H <sub>2</sub>	1.30E+08	1.6	2100.0
125	HCHO+CH=CH <sub>2</sub> CHO	9.60E+13	0.0	-500.0
126	HCHO+sCH <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub> +CHO	1.20E+12	0.0	0.0
127	HCHO+O=CHO+OH	4.10E+11	0.6	2700.0
128	HCHO+OH=CHO+H <sub>2</sub> O	3.40E+09	1.2	-400.0
		Réactions de CH <sub>3</sub> O		
129	CH <sub>3</sub> O+M=HCHO+H+M	1.55E+14	0.0	13500.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
130	CH <sub>3</sub> O+H=HCHO+H <sub>2</sub>	1.80E+13	0.0	0.0

131	$\text{CH}_3\text{O}+\text{sCH}_2=\text{CH}_3+\text{HCHO}$	1.80E+13	0.0	0.0
132	$\text{CH}_3\text{O}+\text{tCH}_2=\text{CH}_3+\text{HCHO}$	1.80E+13	0.0	0.0
133	$\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_3=\text{HCHO}+\text{CH}_4$	2.40E+13	0.0	0.0
134	$\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_4=\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{OH}$	1.60E+11	0.0	8800.0
135	$\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}=\text{HCHO}+\text{C}_2\text{H}_2$	2.40E+13	0.0	0.0
136	$\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}_3=\text{HCHO}+\text{C}_2\text{H}_4$	2.40E+13	0.0	0.0
137	$\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}_4=\text{HCHO}+\text{C}_2\text{H}_5$	1.20E+11	0.0	6700.0
138	$\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5=\text{HCHO}+\text{C}_2\text{H}_6$	2.40E+13	0.0	0.0
139	$\text{CH}_3\text{O}+\text{C}_2\text{H}_6=\text{C}_2\text{H}_5+\text{CH}_3\text{OH}$	2.40E+11	0.0	7000.0
140	$\text{CH}_3\text{O}+\text{O}=\text{HCHO}+\text{OH}$	1.80E+12	0.0	0.0
141	$\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}=\text{HCHO}+\text{H}_2\text{O}$	1.80E+13	0.0	0.0
142	$\text{CH}_3\text{O}+\text{CO}=\text{CH}_3+\text{CO}_2$	1.60E+13	0.0	11700.0
143	$\text{CH}_3\text{O}+\text{CHO}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}$	9.10E+13	0.0	0.0
144	$\text{CH}_3\text{O}+\text{HCHO}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{CHO}$	1.00E+11	0.0	3000.0
145	$\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCHO}$	6.00E+13	0.0	0.0
Réactions de $\text{CH}_2\text{OH}$				
146	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{M}=\text{HCHO}+\text{H}+\text{M}$	1.26E+16	0.0	30000.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
147	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}=\text{CH}_3+\text{OH}$	9.60E+13	0.0	0.0
148	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}=\text{HCHO}+\text{H}_2$	6.00E+12	0.0	0.0
149	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2=\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}$	6.70E+05	2.0	13400.0
150	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{sCH}_2=\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}$	1.80E+13	0.0	0.0
151	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{tCH}_2=\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}$	2.40E+13	0.0	0.0
152	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{tCH}_2=\text{CH}_3+\text{HCHO}$	1.20E+12	0.0	0.0
153	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_3=\text{CH}_4+\text{HCHO}$	2.40E+12	0.0	0.0
154	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_4=\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_3$	2.17E+01	3.1	16200.0
155	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{HCHO}$	4.80E+13	0.0	0.0
156	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_2=\text{C}_2\text{H}_3+\text{HCHO}$	7.20E+11	0.0	9000.0
157	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_3=\text{C}_2\text{H}_4+\text{HCHO}$	4.20E+13	0.0	0.0
158	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5=\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3\text{OH}$	2.40E+12	0.0	0.0
159	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5=\text{C}_2\text{H}_6+\text{HCHO}$	2.40E+12	0.0	0.0
160	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_6=\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5$	1.99E+02	3.0	14000.0
161	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{O}=\text{HCHO}+\text{OH}$	4.20E+13	0.0	0.0
162	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{HCHO}$	2.40E+13	0.0	0.0
163	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CHO}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}$	1.20E+14	0.0	0.0
164	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CHO}=\text{HCHO}+\text{HCHO}$	1.80E+14	0.0	0.0
165	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{HCHO}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{CHO}$	5.50E+03	2.8	5900.0
166	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCHO}$	2.40E+13	0.0	0.0
167	$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2\text{OH}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCHO}$	1.40E+13	0.0	0.0
Réactions de $\text{CH}_3\text{OH}$				
168	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}=\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	2.00E+14	0.0	5300.0
169	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}=\text{CH}_3\text{O}+\text{H}_2$	4.20E+06	2.1	4900.0
170	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{sCH}_2=\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_3$	1.50E+12	0.0	0.0
171	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{tCH}_2=\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{OH}$	3.19E+01	3.2	7200.0
172	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{tCH}_2=\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{O}$	1.44E+01	3.1	6900.0
173	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_2\text{OH}$	6.00E+12	0.0	0.0
174	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_3\text{O}$	1.20E+12	0.0	0.0

175	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_2\text{OH}$	3.19E+01	3.2	7200.0
176	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\text{O}$	1.44E+01	3.1	6900.0
177	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	3.40E+13	0.0	5500.0
178	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1.00E+13	0.0	4700.0
179	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	3.10E+06	2.0	-340.0
180	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	5.40E+05	2.0	-340.0
181	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$	3.00E+11	0.0	4100.0
Réactions de CHCO				
182	$\text{CHCO} + \text{M} = \text{CH} + \text{CO} + \text{M}$	6.00E+15	0.0	58800.0
183	$\text{CHCO} + \text{H} = \text{tCH}_2 + \text{CO}$	1.50E+14	0.0	0.0
184	$\text{CHCO} + \text{H} = \text{sCH}_2 + \text{CO}$	1.30E+14	0.0	0.0
185	$\text{CHCO} + \text{tCH}_2 = \text{C}_2\text{H} + \text{HCHO}$	1.00E+13	0.0	2000.0
186	$\text{CHCO} + \text{tCH}_2 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	3.00E+13	0.0	0.0
187	$\text{CHCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$	9.60E+13	0.0	0.0
188	$\text{CHCO} + \text{OH} = \text{CHO} + \text{CO} + \text{H}$	1.00E+13	0.0	0.0
Réactions de CH <sub>2</sub> CO				
189	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{M} = \text{sCH}_2 + \text{CO} + \text{M}$	6.57E+15	0.0	57600.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
190	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{M} = \text{CHCO} + \text{H} + \text{M}$	2.70E+17	0.0	87000.0
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	CH <sub>4</sub>	Enhanced by 3.0		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Enhanced by 3.0		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	N <sub>2</sub>	Enhanced by 0.4		
	He	Enhanced by 0.35		
191	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CO}$	1.80E+13	0.0	3400.0
192	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} = \text{CHCO} + \text{H}_2$	5.00E+13	0.0	8000.0
193	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{tCH}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	1.30E+14	0.0	0.0
194	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} = \text{tCH}_2 + \text{CO}_2$	1.80E+12	0.0	1300.0
195	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} = \text{CHCO} + \text{OH}$	1.00E+13	0.0	8000.0
196	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}$	7.50E+12	0.0	2000.0
197	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	2.52E+12	0.0	0.0
198	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$	4.68E+12	0.0	0.0
Réactions de CH <sub>3</sub> CO				
199	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CHO}$	9.60E+13	0.0	0.0
200	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{sCH}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CO}$	1.80E+13	0.0	0.0
201	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{tCH}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{CO}$	1.80E+13	0.0	0.0
202	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	9.60E+12	0.0	0.0
203	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.20E+13	0.0	0.0
204	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{CO} + \text{OH}$	3.00E+13	0.0	0.0
205	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{CHO} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CO}$	9.00E+12	0.0	0.0
206	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{HCHO} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CHO}$	1.80E+11	0.0	12900.0
207	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{CO}$	6.00E+12	0.0	0.0
208	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{O} = \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{CHO}$	6.00E+12	0.0	0.0



209	$\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_3\text{OH}=\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_2\text{OH}$	4.85E+03	3.0	12300.0
210	$\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_3\text{CO}=\text{CH}_2\text{CO}+\text{CH}_3\text{CHO}$	1.20E+13	0.0	0.0
Réactions de $\text{CH}_2\text{CHO}$				
211	$\text{CH}_2\text{CHO}=\text{CH}_3\text{CO}$	1.00E+13	0.0	47000.0
212	$\text{CH}_2\text{CHO}=\text{H}+\text{CH}_2\text{CO}$	1.60E+13	0.0	35000.0
Réactions de $\text{CH}_3\text{CHO}$				
213	$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}=\text{H}_2+\text{CH}_3\text{CO}$	4.00E+13	0.0	4200.0
214	$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_3=\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_4$	2.00E-06	5.6	2500.0
215	$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{C}_2\text{H}_3=\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3\text{CO}$	8.10E+10	0.0	3700.0
216	$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{C}_2\text{H}_5=\text{C}_2\text{H}_6+\text{CH}_3\text{CO}$	1.30E+12	0.0	8500.0
217	$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{O}=\text{CH}_3\text{CO}+\text{OH}$	1.40E+13	0.0	2300.0
218	$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{OH}=\text{CH}_3\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	4.20E+12	0.0	500.0
219	$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_3\text{OH}$	2.40E+11	0.0	1800.0
220	$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_2\text{CHO}=\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_3\text{CO}$	2.50E+07	0.0	0.0
Réactions de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3$				
221	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3=\text{CH}_4+\text{CO}$	1.20E+13	0.0	57200.0
222	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3=\text{CH}_3\text{CHO}$	7.30E+13	0.0	57200.0
223	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3=\text{CH}_3+\text{CHO}$	3.60E+13	0.0	57200.0
224	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{H}=\text{H}_2+\text{CH}_2\text{CHO}$	2.00E+13	0.0	8300.0
225	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{H}=\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_3$	5.00E+09	0.0	5000.0
226	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{H}=\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}$	9.50E+10	0.0	5000.0
227	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{CH}_3=\text{CH}_4+\text{CH}_2\text{CHO}$	1.10E+12	0.0	11800.0
228	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{CH}_3=\text{C}_2\text{H}_5+\text{HCHO}$	1.40E+11	0.0	7600.0
229	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{CH}_3=\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3\text{O}$	1.50E+10	0.0	7600.0
230	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{C}_2\text{H}=\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_2\text{CHO}$	1.20E+12	0.0	9800.0
231	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{C}_2\text{H}_3=\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_2\text{CHO}$	2.00E+12	0.0	9300.0
232	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{C}_2\text{H}_5=\text{C}_2\text{H}_6+\text{CH}_2\text{CHO}$	6.80E+11	0.0	11400.0
233	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{O}=\text{OH}+\text{CH}_2\text{CHO}$	1.90E+12	0.0	5200.0
234	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{CHO}$	1.80E+13	0.0	3600.0
235	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{CHO}=\text{HCHO}+\text{CH}_2\text{CHO}$	3.70E+12	0.0	15800.0
236	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{CHO}$	1.30E+12	0.0	5800.0
237	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{CH}_2\text{OH}=\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{CHO}$	8.40E+11	0.0	13400.0
238	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{CH}_3\text{CO}=\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_2\text{CHO}$	4.00E+12	0.0	17500.0
239	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\#3+\text{CH}_2\text{CHO}=\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_2\text{CHO}$	6.80E+11	0.0	15400.0
Réactions de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$				
240	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}=\text{HCHO}+\text{CH}_3$	8.00E+13	0.0	21500.0
241	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}=\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}$	2.00E+14	0.0	23300.0
Réactions de $\text{CO}_2$				
242	$\text{CO}_2+\text{tCH}_2=\text{HCHO}+\text{CO}$	2.30E+10	0.0	0.0
243	$\text{C}_2\text{H}+\text{CO}_2=\text{CO}+\text{CHCO}$	1.00E+13	0.0	0.0
Réactions de $\text{C}_2\text{H}_5$				
244	$\text{C}_2\text{H}_5+\text{C}_2\text{H}_3=>\text{C}_4\text{H}_8\text{Y}$	1.50E+13	0.0	0.0
Réactions pour tenir compte de l'acroléine				
245	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}+\text{OH}=\text{CH}_2\text{CHCO}+\text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0.0	0.0
246	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}+\text{O}=\text{CH}_2\text{CHCO}+\text{OH}$	7.20E+12	0.0	2000.0
247	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}+\text{O}=\text{CH}_2\text{CO}+\text{CHO}+\text{H}$	5.00E+07	1.8	80.0
248	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}+\text{H}=\text{CH}_2\text{CHCO}+\text{H}_2$	4.00E+13	0.0	4200.0
249	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}+\text{H}=\text{C}_2\text{H}_4+\text{CHO}$	2.00E+13	0.0	3500.0
250	$\text{CH}_2\text{CHCO}=\text{C}_2\text{H}_3+\text{CO}$	1.00E+14	0.0	34000.0
251	$\text{CH}_2\text{CHCO}+\text{O}=\text{C}_2\text{H}_3+\text{CO}_2$	1.00E+14	0.0	0.0
252	$\text{C}_3\text{H}_5\text{Y}+\text{O}=\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}+\text{H}$	1.80E+14	0.0	0.0

Réactions de C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>				
253	CH+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> +H	2.10E+14	0.0	-500.0
254	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> +O=C <sub>2</sub> H+H+CO	3.00E+13	0.0	0.0
255	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> +OH=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CHO	5.00E+13	0.0	0.0
256	sCH <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +H	1.80E+14	0.0	0.0
Réactions de C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>				
257	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +H=C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	2.00E+13	0.0	0.0
258	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +O=C <sub>2</sub> H+HCHO	1.40E+14	0.0	0.0
259	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +OH=C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	2.00E+13	0.0	0.0
260	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +OH=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +CHO	4.00E+13	0.0	0.0
261	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CHCO=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +CO	1.00E+11	0.0	3000.0
262	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> +H=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	1.00E+14	0.0	0.0
263	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> #+H	1.00E+12	0.0	0.0
Réactions de pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>				
264	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +M=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +H+M	4.70E+18	0.0	80000.0
265	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +tCH <sub>2</sub> =pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	3.50E+12	0.0	0.0
266	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> =C <sub>2</sub> H+CH <sub>3</sub>	4.20E+15	0.0	125000.0
267	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +H=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub>	1.30E+05	2.5	1000.0
268	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +H(+M)=tC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (+M)	8.50E+12	0.0	1700.0
	Low pressure limit	0.56E+26	-7.3	0.66E+04
269	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +H(+M)=sC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (+M)	5.80E+12	0.0	3100.0
	Low pressure limit	0.38E+26	-7.3	0.80E+04
270	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +CH <sub>4</sub>	2.20E+00	3.5	5700.0
271	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +H=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	1.70E+05	2.5	2500.0
272	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.60E+12	0.0	0.0
273	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2.20E+00	3.5	4700.0
274	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2.20E+00	3.5	6600.0
275	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +O=CHCO+CH <sub>3</sub>	1.50E+13	0.0	2100.0
276	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +O=OH+C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	3.40E+04	2.2	4800.0
277	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +OH=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	3.10E+06	2.0	-300.0
278	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> O=CH <sub>3</sub> OH+C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	2.00E+12	0.0	4000.0
Réactions de aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>				
279	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> =pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	2.50E+12	0.0	59000.0
280	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +M=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +H+M	2.00E+18	0.0	80000.0
281	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y+C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	5.00E+14	0.0	64800.0
282	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +H(+M)=C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y(+M)	4.00E+12	0.0	2700.0
	Low pressure limit	0.56E+34	-5.0	0.44E+04
283	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +H(+M)=tC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> (+M)	8.50E+12	0.0	2000.0
	Low pressure limit	0.11E+35	-5.0	0.44E+04
284	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +CH=aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +H	1.30E+14	0.0	-300.0
285	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +tCH <sub>2</sub> =aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +H	3.00E+13	0.0	0.0
286	iC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> +tCH <sub>2</sub> =aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H	2.00E+13	0.0	0.0
287	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +O=H+CO+C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	6.60E+12	0.0	3000.0
288	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +OH=CH <sub>2</sub> CO+CH <sub>3</sub>	2.00E+12	0.0	-200.0
289	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +H=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	1.30E+06	2.5	9200.0
290	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +O=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +OH	6.20E+12	0.0	1900.0
291	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +OH=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	6.20E+06	2.0	400.0
292	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> =C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +CH <sub>4</sub>	2.00E+12	0.0	7700.0
293	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1.00E+13	0.0	0.0
294	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Y	2.00E+12	0.0	7700.0
295	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	5.00E+14	0.0	19800.0
296	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	5.00E+14	0.0	19800.0
297	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +CH <sub>3</sub> =C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> -2	8.00E+10	0.0	7400.0

298	$aC_3H_4 + CH_3 = iC_4H_7$	4.00E+10	0.0	5000.0
Réactions de $cC_3H_4$				
299	$cC_3H_4 = aC_3H_4$	1.50E+14	0.0	50500.0
300	$cC_3H_4 = pC_3H_4$	7.10E+13	0.0	47800.0
301	$cC_3H_4 + H = cC_3H_3 + H_2$	5.40E+04	2.5	-1900.0
302	$cC_3H_4 + OH = cC_3H_3 + H_2O$	3.00E+06	2.0	-1500.0
303	$cC_3H_4 + OH = C_2H_4 + CHO$	2.80E+12	0.0	-1000.0
304	$cC_3H_3 + CH_3 = cC_4H_6$	1.00E+13	0.0	0.0
305	$cC_3H_3 + H = cC_3H_4$	1.00E+14	0.0	0.0
Réactions de $.C_3H_5Y$				
306	$.C_3H_5Y + H = C_3H_6Y$	1.00E+14	0.0	0.0
307	$.C_3H_5Y + CH_3 = aC_3H_4 + CH_4$	3.00E+12	-0.3	-100.0
308	$.C_3H_5Y + CH_3 = C_4H_8Y$	1.00E+14	-0.3	-100.0
309	$.C_3H_5Y + C_2H_3 = aC_3H_4 + C_2H_4$	2.40E+12	0.0	0.0
310	$.C_3H_5Y + C_2H_5 = aC_3H_4 + C_2H_6$	2.00E+13	0.0	-100.0
311	$.C_3H_5Y + O = C_2H_3 + HCHO$	1.80E+14	0.0	0.0
312	$.C_3H_5Y + OH = HCHO + C_2H_4$	1.50E+13	0.0	0.0
313	$.C_3H_5Y + .C_3H_5Y = aC_3H_4 + C_3H_6Y$	8.40E+10	0.0	-300.0
314	$.C_3H_5Y + .C_3H_5Y = C_6H_{10}Y$	1.20E+13	0.0	0.0
Réactions de $sC_3H_5$				
315	$sC_3H_5 = .C_3H_5Y$	5.00E+13	0.0	37000.0
316	$CH_3 + C_2H_2 = sC_3H_5$	6.00E+11	0.0	7700.0
Réactions de $tC_3H_5$				
317	$tC_3H_5 + H = aC_3H_4 + H_2$	3.30E+12	0.0	0.0
318	$tC_3H_5 + CH_3 = aC_3H_4 + CH_4$	1.00E+11	0.0	0.0
319	$tC_3H_5 + C_2H_3 = aC_3H_4 + C_2H_4$	1.00E+12	0.0	0.0
320	$tC_3H_5 + C_2H_5 = aC_3H_4 + C_2H_6$	1.00E+12	0.0	0.0
321	$tC_3H_5 + O = CH_2CO + CH_3$	1.80E+14	0.0	0.0
322	$tC_3H_5 = .C_3H_5Y$	2.00E+13	0.0	47000.0
Réactions de $C_3H_6Y$				
323	$C_2H_4 + sCH_2 = C_3H_6Y$	9.60E+13	0.0	0.0
324	$C_2H_4 + tCH_2 = C_3H_6Y$	3.20E+12	0.0	5100.0
325	$C_2H_3 + CH_3 = C_3H_6Y$	2.50E+13	0.0	0.0
326	$C_2H_4 + CH_3 = C_3H_6Y + H$	6.60E+11	0.0	15900.0
327	$C_2H_5 + sCH_2 = C_3H_6Y + H$	9.00E+12	0.0	0.0
328	$C_2H_6 + CH = C_3H_6Y + H$	1.10E+14	0.0	-300.0
329	$C_3H_6Y + H = sC_3H_5 + H_2$	4.60E+05	2.5	9800.0
330	$C_3H_6Y + H = tC_3H_5 + H_2$	8.00E+05	2.5	12300.0
331	$C_3H_6Y + H = .C_3H_5Y + H_2$	1.70E+05	2.5	2500.0
332	$C_3H_6Y + CH_3 = .C_3H_5Y + CH_4$	2.20E+00	3.5	5700.0
333	$C_3H_6Y + CH_3 = sC_3H_5 + CH_4$	8.40E-01	3.5	11700.0
334	$C_3H_6Y + CH_3 = tC_3H_5 + CH_4$	1.30E+00	3.5	12900.0
335	$C_3H_6Y + C_2H_5 = .C_3H_5Y + C_2H_6$	2.20E+00	3.5	6600.0
336	$C_3H_6Y + O = H + CH_3 + CH_2CO$	3.60E+06	2.1	-800.0
337	$C_3H_6Y + O = .C_3H_5Y + OH$	1.70E+11	0.7	5900.0
338	$C_3H_6Y + OH = HCHO + C_2H_5$	2.90E+12	0.0	-900.0
339	$C_3H_6Y + OH = .C_3H_5Y + H_2O$	3.10E+06	2.0	-300.0
340	$C_3H_6Y + OH = sC_3H_5 + H_2O$	1.10E+06	2.0	1450.0
341	$C_3H_6Y + OH = tC_3H_5 + H_2O$	2.10E+06	2.0	2800.0
Réactions de $cC_3H_6$				
342	$cC_3H_6 = C_3H_6Y$	4.60E+14	0.0	62600.0

343	$cC_3H_6+H=C_3H_5Y+H_2$	1.60E+14	0.0	11700.0
344	$cC_3H_6+OH=C_3H_5Y+H_2O$	7.00E+07	1.5	1000.0
345	$cC_3H_6+CH_3=C_3H_5Y+CH_4$	2.00E+11	0.0	9600.0
Réactions de $nC_3H_7$ et $iC_3H_7$				
346	$nC_3H_7=CH_3+C_2H_4$	6.40E+12	0.0	31000.0
347	$nC_3H_7=H+C_3H_6Y$	3.00E+13	0.0	38000.0
348	$iC_3H_7=H+C_3H_6Y$	6.00E+13	0.0	39000.0
349	$nC_3H_7=iC_3H_7$	1.96E+10	1.0	38600.0
350	$H+iC_3H_7=>C_3H_8$	8.30E+12	0.0	0.0
Réactions de $C_3H_8$				
351	$C_2H_5+CH_3=C_3H_8$	3.40E+13	0.0	0.0
352	$O+C_3H_8=>OH+iC_3H_7$	2.60E+13	0.0	5200.0
353	$O+C_3H_8=>OH+nC_3H_7$	1.00E+14	0.0	7850.0
354	$C_3H_8+H=>H_2+iC_3H_7$	9.00E+06	2.0	5000.0
355	$C_3H_8+H=>H_2+nC_3H_7$	5.70E+07	2.0	7700.0
356	$C_3H_8+OH=>H_2O+iC_3H_7$	2.60E+06	2.0	-765.0
357	$C_3H_8+OH=>H_2O+nC_3H_7$	5.40E+06	2.0	450.0
358	$C_3H_8+CH_3=>CH_4+iC_3H_7$	2.00E+11	0.0	9600.0
359	$C_3H_8+CH_3=>CH_4+nC_3H_7$	6.00E-01	4.0	8200.0
360	$C_3H_8+CHO=>HCHO+iC_3H_7$	1.00E+07	1.9	17000.0
361	$C_3H_8+CHO=>HCHO+nC_3H_7$	2.00E+05	2.5	18500.0
362	$C_3H_8+C_2H_5=>C_2H_6+iC_3H_7$	2.00E+11	0.0	11000.0
363	$C_3H_8+C_2H_5=>C_2H_6+nC_3H_7$	6.00E+11	0.0	13500.0
364	$C_3H_8+iC_3H_7=>C_3H_8+nC_3H_7$	8.40E-03	4.2	8700.0
Réactions de $C_4H_2$				
365	$C_2H+C_2H=C_4H_2$	1.80E+13	0.0	0.0
366	$2C_2H_2=C_4H_2+H_2$	1.50E+13	0.0	42700.0
367	$C_2H_2+C_2H=C_4H_2+H$	9.00E+13	0.0	0.0
Réactions de $nC_4H_3$				
368	$nC_4H_3(+M)=C_4H_2+H(+M)$	1.00E+14	0.0	36000.0
	Low pressure limit	0.10E+15	0.0	0.30E+05
	TROE centering	0.10E+01	1.0	0.10E+09
369	$C_3H_3+CH=nC_4H_3+H$	7.00E+13	0.0	0.0
370	$nC_4H_3+H=iC_4H_3+H$	1.00E+14	0.0	0.0
371	$nC_4H_3+H=C_4H_2+H_2$	5.00E+13	0.0	0.0
372	$2C_2H_2=nC_4H_3+H$	1.00E+12	0.0	64100.0
373	$C_2H+C_2H_3=nC_4H_3+H$	1.80E+13	0.0	0.0
374	$nC_4H_3+OH=C_4H_2+H_2O$	3.00E+13	0.0	0.0
Réactions de $iC_4H_3$				
375	$iC_4H_3=nC_4H_3$	1.50E+13	0.0	67800.0
376	$iC_4H_3(+M)=C_4H_2+H(+M)$	1.00E+14	0.0	55000.0
	Low pressure limit	0.20E+16	0.0	0.48E+05
	TROE centering	0.10E+01	1.0	0.10E+09
377	$C_3H_2+tCH_2=iC_4H_3+H$	1.20E+14	0.0	800.0
378	$2C_2H_2=iC_4H_3+H$	2.00E+12	0.0	66100.0
379	$C_3H_3+CH=iC_4H_3+H$	7.00E+13	0.0	0.0
380	$iC_4H_3+H=C_4H_2+H_2$	5.00E+13	0.0	0.0
381	$iC_4H_3+O=CH_2CO+C_2H$	2.00E+13	0.0	0.0
382	$iC_4H_3+OH=C_4H_2+H_2O$	3.00E+13	0.0	0.0
Réactions de $C_4H_4$				
383	$C_3H_3+tCH_2=C_4H_4+H$	4.00E+13	0.0	0.0

384	$C_2H_3 + C_2H_2 \Rightarrow C_4H_4 + H$	2.00E+13	0.0	25100.0
385	$C_4H_4 + H \Rightarrow C_2H_3 + C_2H_2$	2.00E+13	0.0	12400.0
386	$C_2H_4 + C_2H = C_4H_4 + H$	1.20E+13	0.0	0.0
387	$C_4H_4 + H \Rightarrow iC_4H_3 + H_2$	3.10E+14	0.0	14500.0
388	$iC_4H_3 + H_2 \Rightarrow C_4H_4 + H$	4.20E+12	0.0	21900.0
389	$C_4H_4 + H \Rightarrow nC_4H_3 + H_2$	8.00E+13	0.0	14500.0
390	$nC_4H_3 + H_2 \Rightarrow C_4H_4 + H$	2.80E+12	0.0	11200.0
391	$C_2H + C_4H_4 \Rightarrow C_2H_2 + iC_4H_3$	4.00E+13	0.0	0.0
392	$C_2H_2 + iC_4H_3 \Rightarrow C_2H + C_4H_4$	3.00E+13	0.0	27900.0
393	$C_2H_3 + C_4H_4 \Rightarrow C_2H_4 + nC_4H_3$	5.00E+11	0.0	16300.0
394	$nC_4H_3 + C_2H_4 \Rightarrow C_2H_3 + C_4H_4$	3.50E+11	0.0	13400.0
395	$C_2H_3 + C_4H_4 \Rightarrow C_2H_4 + iC_4H_3$	5.00E+11	0.0	16300.0
396	$iC_4H_3 + C_2H_4 \Rightarrow C_2H_3 + C_4H_4$	1.30E+11	0.0	24100.0
397	$C_4H_4 + O = aC_3H_4 + CO$	3.00E+13	0.0	1800.0
398	$C_4H_4 + OH = nC_4H_3 + H_2O$	7.50E+06	2.0	5000.0
399	$C_4H_4 + OH = iC_4H_3 + H_2O$	1.00E+07	2.0	2000.0
Réactions de $tC_4H_4$				
400	$tC_4H_4 + OH = iC_4H_3 + H_2O$	2.00E+07	2.0	2000.0
401	$tC_4H_4 + H = iC_4H_3 + H_2$	3.00E+07	2.0	6000.0
Réactions de $nC_4H_5$				
402	$nC_4H_5(+M) = H + C_4H_4(+M)$	1.00E+14	0.0	37000.0
	Low pressure limit	0.10E+15	0.0	0.30E+05
403	$nC_4H_5 + H = C_4H_4 + H_2$	1.50E+13	0.0	0.0
404	$nC_4H_5 + H = iC_4H_5 + H$	1.00E+14	0.0	0.0
405	$nC_4H_5 = C_2H_2 + C_2H_3$	1.00E+14	0.0	43900.0
406	$nC_4H_5 + OH = C_4H_4 + H_2O$	2.50E+12	0.0	0.0
Réactions de $iC_4H_5$				
407	$iC_4H_5 = nC_4H_5$	1.50E+13	0.0	67800.0
408	$iC_4H_5(+M) = H + C_4H_4(+M)$	1.00E+14	0.0	50000.0
	Low pressure limit	0.20E+16	0.0	0.42E+05
409	$iC_4H_5 + H = C_4H_4 + H_2$	3.00E+13	0.0	0.0
410	$2C_2H_3 = iC_4H_5 + H$	1.20E+22	-2.4	13700.0
411	$iC_4H_5 + OH = C_4H_4 + H_2O$	5.50E+12	0.0	0.0
Réactions de $C_4H_5-1s$				
412	$C_4H_5-1s = H + C_4H_4$	6.00E+13	0.0	50400.0
413	$C_4H_5-1s + H = C_4H_4 + H_2$	2.00E+13	0.0	0.0
414	$C_4H_5-1s + O = C_2H + CH_3CHO$	1.40E+14	0.0	0.0
415	$C_4H_5-1s + OH = C_4H_4 + H_2O$	2.00E+13	0.0	0.0
416	$C_4H_5-1s + OH = CHO + sC_3H_5$	4.00E+13	0.0	0.0
Réactions de $C_4H_5-1p$				
417	$C_4H_5-1p = H + C_4H_4$	4.00E+13	0.0	38800.0
418	$C_4H_5-1p = C_2H + C_2H_4$	2.00E+14	0.0	57000.0
419	$C_4H_5-1p = C_4H_5-1s$	5.00E+12	0.0	37400.0
Réactions de $C_4H_5-2$				
420	$C_4H_5-2 = H + tC_4H_4$	6.00E+13	0.0	54300.0
421	$C_4H_5-2 = iC_4H_5$	5.00E+12	0.0	50500.0
422	$C_4H_5-2 + O = C_3H_3 + HCHO$	1.40E+14	0.0	0.0
423	$C_4H_5-2 + OH = C_2H_3 + CO + CH_3$	4.00E+13	0.0	0.0
Réactions de $C_4H_6Z2$				
424	$C_2H_3 + C_2H_3 = C_4H_6Z2$	9.80E+14	-0.5	0.0
425	$C_4H_6Z2 = C_4H_4 + H_2$	2.50E+15	0.0	94700.0

426	$C_4H_6Z2=iC_4H_5+H$	1.40E+15	0.0	98000.0
427	$C_4H_6Z2+H=C_4H_7-1$	2.60E+13	0.0	3200.0
428	$C_2H_4+C_2H_3=C_4H_6Z2+H$	5.00E+11	0.0	7300.0
429	$C_4H_6Z2+H=nC_4H_5+H_2$	1.30E+06	2.5	12200.0
430	$C_4H_6Z2+H=iC_4H_5+H_2$	6.60E+05	2.5	9200.0
431	$C_4H_6Z2+CH_3=nC_4H_5+CH_4$	7.00E+13	0.0	18500.0
432	$C_4H_6Z2+CH_3=iC_4H_5+CH_4$	7.00E+13	0.0	15500.0
433	$C_4H_6Z2+C_2H_3=nC_4H_5+C_2H_4$	5.00E+14	0.0	22800.0
434	$C_4H_6Z2+C_2H_3=iC_4H_5+C_2H_4$	5.00E+14	0.0	19800.0
435	$C_4H_6Z2+O=.C_3H_5Y+H+CO$	6.00E+08	1.4	900.0
436	$C_4H_6Z2+OH=nC_4H_5+H_2O$	6.20E+06	2.0	3400.0
437	$C_4H_6Z2+OH=iC_4H_5+H_2O$	3.10E+06	2.0	400.0
438	$C_4H_6Z2+C_3H_3=nC_4H_5+aC_3H_4$	1.00E+13	0.0	22500.0
439	$C_4H_6Z2+C_3H_3=iC_4H_5+aC_3H_4$	1.00E+13	0.0	19500.0
Réactions de $C_4H_6-12$				
440	$C_4H_6-12= C_4H_6Z2$	3.00E+13	0.0	65000.0
441	$C_4H_6-12=C_3H_3+CH_3$	7.30E+14	0.0	75400.0
442	$C_4H_6-12=iC_4H_5+H$	4.20E+15	0.0	92600.0
443	$C_4H_6-12+H=C_2H_3+C_2H_4$	4.00E+11	0.0	0.0
444	$C_4H_6-12+H=CH_3+aC_3H_4$	6.00E+12	0.0	2100.0
445	$C_4H_6-12+H=iC_4H_5+H_2$	1.70E+05	2.5	2500.0
446	$C_4H_6-12+CH_3=iC_4H_5+CH_4$	2.20E+00	3.5	5700.0
447	$C_4H_6-12+C_2H_5=iC_4H_5+C_2H_6$	2.20E+00	3.5	6600.0
448	$C_4H_6-12+O=iC_4H_5+OH$	1.70E+11	0.7	5900.0
449	$C_4H_6-12+OH=iC_4H_5+H_2O$	3.10E+06	2.0	-300.0
Réactions de $cC_4H_6$				
450	$sCH_2+pC_3H_4=cC_4H_6$	1.80E+14	0.0	0.0
451	$cC_4H_6= C_4H_6Z2$	3.00E+13	0.0	42300.0
452	$cC_4H_6= C_4H_6-12$	3.00E+13	0.0	43800.0
Réactions de $C_4H_6-1$				
453	$C_4H_6-1= C_4H_6-12$	2.50E+13	0.0	65000.0
454	$C_4H_6-1=C_4H_5-1s+H$	7.70E+14	0.0	87900.0
455	$C_4H_6-1=C_4H_5-1p+H$	9.10E+14	0.0	99600.0
456	$C_4H_6-1=C_3H_3+CH_3$	3.00E+15	0.0	75800.0
457	$C_4H_6-1+H=CH_3+aC_3H_4$	3.20E+12	0.0	1700.0
458	$C_4H_6-1+H=C_2H_5+C_2H_2$	3.20E+12	0.0	1700.0
459	$C_4H_6-1+H=H_2+C_4H_5-1s$	5.40E+04	2.5	-1900.0
460	$C_4H_6-1+CH_3=CH_4+C_4H_5-1s$	1.50E+12	0.0	7100.0
461	$C_4H_6-1+O=OH+C_4H_5-1s$	8.80E+10	0.7	3200.0
462	$C_4H_6-1+OH=>H_2O+C_4H_5-1s$	3.00E+06	2.0	-1500.0
463	$C_4H_6-1+H=H_2+C_4H_5-1p$	2.90E+07	2.0	7700.0
464	$C_4H_6-1+CH_3=CH_4+C_4H_5-1p$	0.00E+00	4.0	8200.0
465	$C_4H_6-1+O=OH+C_4H_5-1p$	5.10E+13	0.0	7800.0
466	$C_4H_6-1+OH=>H_2O+C_4H_5-1p$	2.70E+06	2.0	-400.0
467	$C_4H_6-1+O=CHCO+C_2H_5$	1.50E+13	0.0	2100.0
468	$C_4H_6-1+OH=CH_2CO+C_2H_5$	4.30E+11	0.0	-800.0
Réactions de $C_4H_6-2$				
469	$C_4H_6-2=C_4H_6Z2$	3.00E+13	0.0	65000.0
470	$C_4H_6-2=C_4H_6-12$	3.00E+13	0.0	67000.0
471	$C_4H_6-2=C_4H_5-2+H$	2.00E+14	0.0	87300.0
472	$C_4H_6-2+H=CH_3+pC_3H_4$	6.50E+12	0.0	1700.0
473	$C_4H_6-2+H=C_4H_5-2+H_2$	3.40E+05	2.5	2500.0
474	$C_4H_6-2+CH_3=C_4H_5-2+CH_4$	4.40E+00	3.5	5700.0

475	$C_4H_6-2+O=CO+C_2H_3+CH_3$	1.50E+13	0.0	2100.0
476	$C_4H_6-2+O=OH+C_4H_5-2$	1.20E+11	0.7	7600.0
477	$C_4H_6-2+OH=CO+C_2H_4+CH_3$	4.30E+11	0.0	-800.0
478	$C_4H_6-2+OH=C_4H_5-2+H_2O$	6.20E+06	2.0	-300.0
Réactions de $C_4H_7-1$				
479	$C_4H_7-1=C_4H_7Y$	3.34E+09	1.0	39100.0
480	$C_4H_7-1=C_4H_7V$	3.30E+09	1.0	20700.0
481	$C_4H_7-1=C_2H_4+C_2H_3$	2.00E+13	0.0	35500.0
482	$C_4H_7-1+H=C_4H_8Y$	1.00E+14	0.0	0.0
483	$C_4H_7-1+CH_4=C_4H_8Y+CH_3$	2.00E-02	4.0	10900.0
Réactions de $C_4H_7Y$				
484	$.C_4H_7Y+H=H_2+C_4H_6Z2$	9.00E+12	0.0	0.0
485	$.C_4H_7Y+H=H_2+C_4H_6-12$	9.00E+12	0.0	0.0
Réactions de $C_4H_7V$				
486	$C_4H_7V=C_4H_7Y$	1.90E+10	1.0	36300.0
487	$C_4H_7V=C_2H_5+C_2H_2$	2.00E+13	0.0	33000.0
Réactions de $C_4H_8Y$				
488	$C_4H_8Y+H=C_4H_7Y+H_2$	5.40E+04	2.5	-1900.0
489	$C_4H_8Y+OH=HCHO+CH_3+C_2H_4$	1.00E+13	0.0	5900.0
490	$C_4H_8Y+OH=CH_3+C_2H_5CHO$	1.00E+13	0.0	5900.0
491	$C_4H_8Y+OH=C_4H_7Y+H_2O$	3.00E+06	2.0	-1520.0
492	$C_4H_8Y+CH_3=C_4H_7Y+CH_4$	1.00E+11	0.0	7300.0
493	$.C_4H_7Y+H=C_4H_8Y$	1.00E+14	0.0	0.0
494	$C_4H_7-2=C_4H_7Y$	2.00E+13	0.0	47000.0
495	$C_4H_7-2+H=C_4H_8Y$	1.00E+14	0.0	0.0
496	$C_2H_5CHO+H=H_2+CO+C_2H_5$	4.00E+13	0.0	4200.0
497	$C_2H_5CHO+OH=H_2O+CO+C_2H_5$	4.00E+12	0.0	500.0
Réactions de $iC_4H_8$				
498	$iC_4H_8+OH=iC_3H_7+HCHO$	1.40E+12	0.0	-1040.0
499	$iC_4H_8+H=>iC_4H_7+H_2$	3.50E+05	2.5	2510.0
500	$iC_4H_8+OH=>iC_4H_7+H_2O$	6.00E+06	2.0	-298.0
501	$iC_4H_7+H=iC_4H_8$	1.00E+14	0.0	0.0
Réactions des espèces en $C_6$				
502	$C_4H_5-1s+C_4H_5-1s=C_8H_{10}\#$	1.00E+12	0.0	0.0
503	$C_4H_5-2+C_4H_5-2=C_8H_{10}\#$	1.00E+12	0.0	0.0
504	$C_4H_2+C_2H=>C_6H_2+H$	4.00E+13	0.0	0.0
505	$C_6H_2+H=>C_4H_2+C_2H$	9.30E+14	0.0	15100.0
506	$nC_4H_3+C_2H_2=C_6H_4\#+H$	3.00E-11	6.5	6600.0
507	$nC_4H_3+C_2H_2=IC_6H_4+H$	2.77E-07	5.6	6000.0
508	$nC_4H_3+C_2H_2=IC_6H_5$	6.17E+15	-1.5	4800.0
509	$C_4H_4+C_2H_3=C_6H_6\#+H$	1.90E+12	0.0	2500.0
510	$nC_4H_3+C_2H_2=C_6H_5\#$	7.00E+14	-0.9	6400.0
511	$nC_4H_5+C_2H_2=IC_6H_6+H$	3.47E-15	7.7	2500.0
512	$nC_4H_5+C_2H_2=C_6H_6\#+H$	2.38E+08	1.2	3700.0
513	$nC_4H_5+C_2H_2=IC_6H_7$	7.24E+14	-1.4	4000.0
514	$nC_4H_5+C_2H_2=C_6H_7\#$	7.12E+21	-3.6	6300.0
515	$C_2H_3+nC_4H_5=IC_6H_7+H$	3.55E-43	16.2	-200.0
516	$C_2H_3+nC_4H_5=IC_6H_8$	1.50E+13	-0.1	100.0
517	$C_2H_3+nC_4H_5=C_6H_8\#$	8.53E+13	-1.1	800.0
518	$C_2H_3+nC_4H_5=C_6H_6\#+H_2$	1.84E-13	7.1	-3600.0
519	$C_2H_3+C_4H_6Z2=C_6H_8\#+H$	4.15E-11	6.4	2400.0

520	$C_2H_3 + C_4H_6Z2 = IC_6H_8 + H$	5.48E-15	8.2	6300.0
521	$C_4H_6Z2 + C_2H_2 = C_6H_8\#$	2.30E+12	0.0	35000.0
522	$C_2H_3 + C_4H_6Z2 = IC_6H_9$	1.48E+12	-0.2	3200.0
523	$C_2H_3 + C_4H_6Z2 = C_6H_9Z\#$	7.06E+13	-1.4	4000.0
524	$C_4H_6Z2 + C_2H_4 = C_6H_{10}\#$	2.30E+10	0.0	27000.0
525	$C_6H_{10}\# = C_6H_9Z\# + H$	5.00E+15	0.0	81400.0
Réactions de $C_6H_6\#$				
526	$C_6H_5\# + H(+M) = C_6H_6\#(+M)$	1.00E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit	0.70E+04		
	TROE centering	0.10	589.0	0.61E+04
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	$C_6H_6\#$	Enhanced by 3.0		
527	$C_6H_6\# + H = C_6H_7\#$	3.20E+13	0.0	3200.0
528	$C_6H_6\# + O = C_6H_5O\# + H$	2.80E+13	0.0	4910.0
529	$C_6H_6\# + OH = C_6H_5OH\# + H$	1.30E+13	0.0	10600.0
530	$C_6H_6\# + C_2H_3 = \text{styrene} + H$	7.90E+11	0.0	6400.0
531	$C_6H_6\# + H = C_6H_5\# + H_2$	6.00E+08	1.8	16800.0
532	$C_6H_6\# + O = C_6H_5\# + OH$	2.00E+13	0.0	14700.0
533	$C_6H_6\# + OH = C_6H_5\# + H_2O$	1.60E+08	1.4	1450.0
534	$C_6H_6\# + CH_3 = C_6H_5\# + CH_4$	2.00E+12	0.0	15000.0
535	$C_6H_6\# + C_2H_5 = C_6H_5\# + C_2H_6$	6.30E+11	0.0	15000.0
536	$C_6H_6\# + .C_3H_5Y = C_6H_5\# + C_3H_6Y$	6.30E+11	0.0	20000.0
537	$C_6H_6\# + nC_4H_5 = C_6H_5\# + C_4H_6Z2$	6.30E+11	0.0	15000.0
538	$C_6H_6\# + iC_4H_5 = C_6H_5\# + C_4H_6Z2$	6.30E+11	0.0	20000.0
Réactions de $C_6H_7\#$				
539	$C_6H_7\# = IC_6H_7$	2.50E+14	0.7	41800.0
540	$C_6H_7\# + H = C_6H_8\#$	1.00E+14	0.0	0.0
541	$C_6H_7\# + H = C_6H_6\# + H_2$	3.30E+12	0.0	0.0
542	$C_6H_7\# + OH = C_6H_6\# + H_2O$	1.00E+13	0.0	0.0
543	$C_6H_7\# + CH_3 = C_6H_6\# + CH_4$	3.00E+12	-0.3	-100.0
544	$C_6H_7\# + C_6H_7\# = C_6H_6\# + C_6H_8\#$	8.40E+10	0.0	-300.0
Réactions de $C_6H_5\#$				
545	$C_6H_5\# = IC_6H_5$	5.00E+13	0.0	72500.0
546	$IC_6H_5 = 2C_2H_2 + C_2H$	2.00E+13	0.0	51000.0
547	$IC_6H_5 = IC_6H_4 + H$	2.00E+12	0.0	41000.0
548	$C_6H_5\# + C_2H_2 = C_6H_5\#C_2H + H$	4.00E+13	0.0	10100.0
549	$C_6H_5\# + C_6H_6\# = \text{biphenyl} + H$	5.60E+12	-0.1	7500.0
550	$C_6H_5\# + O = C_5H_5\# + CO$	1.00E+14	0.0	0.0
551	$C_6H_5\# + OH = C_6H_5OH\#$	1.00E+13	0.0	0.0
552	$C_6H_5\# + CHO = C_6H_5CHO$	5.00E+12	0.0	0.0
553	$C_6H_5\# + C_2H_3 = \text{styrene}$	5.00E+12	0.0	0.0
554	$C_6H_5\# + C_2H_5 = \text{et}C_6H_5$	5.00E+12	0.0	0.0
555	$C_6H_5\# + C_3H_3 = C_6H_5C_3H_3$	3.00E+12	0.0	0.0
556	$C_6H_5\# + C_6H_5\# = \text{biphenyl}$	3.80E+31	-5.8	7900.0
557	$C_6H_5\# + OH = C_6H_5O\# + H$	5.00E+13	0.0	0.0
558	$C_6H_5\# + C_6H_7\# = C_6H_6\# + C_6H_6\#$	1.00E+12	0.0	0.0
Réactions de $C_6H_5O\#$				
559	$C_6H_5O\# = CO + C_5H_5\#$	2.50E+11	0.0	43800.0
560	$C_6H_5O\# + H(+M) = C_6H_5OH\#(+M)$	1.00E+14	0.0	0.0
	Low pressure limit	0.10E+95	-21.8	0.14E+05



	TROE centering	0.43E-01	304.0	0.60E+05
	CO	Enhanced by 0.75		
	CO <sub>2</sub>	Enhanced by 1.5		
	H <sub>2</sub> O	Enhanced by 6.5		
	Ar	Enhanced by 0.35		
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> #	Enhanced by 3.0		
561	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# + H = C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> # + CO	1.10E+53	-10.7	41400.0
562	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# + O = OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	2.60E+10	0.5	800.0
563	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# + O = OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O + H	8.50E+13	0.0	0.0
564	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# + O = C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> # + CO <sub>2</sub>	1.00E+13	0.0	0.0
Réactions de OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH				
565	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH = CO + C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OH#	7.40E+11	0.0	43800.0
Réactions de C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #				
566	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> # = IC <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	1.00E+14	0.0	45500.0
567	IC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> + H = IC <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1.00E+14	0.0	0.0
568	IC <sub>5</sub> H <sub>5</sub> = C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.00E+13	0.0	50000.0
569	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> # + H = C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #	1.00E+14	0.0	0.0
570	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> # + O = C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O# + H	5.80E+13	0.0	20.0
571	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> # + O => 2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CHO	3.20E+13	-0.2	440.0
572	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> # + OH = C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> OH#	1.00E+13	0.0	0.0
573	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> # + C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> # => C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> #	2.00E+12	0.0	0.0
574	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> # => C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> # + C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #	3.20E+15	0.0	57500.0
Réactions de C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O#				
575	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O# = 2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + CHO	2.00E+13	0.0	30000.0
576	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O# = C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O# + H	2.00E+13	0.0	30000.0
577	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O# + H = C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> OH#	1.00E+14	0.0	0.0
Réactions de C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OH#				
578	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OH# + H = C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> OH#	1.00E+14	0.0	0.0
579	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OH# + O = CO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	3.20E+13	-0.2	440.0
580	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OH# + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# = C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O# + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH#	1.00E+12	0.0	0.0
Réactions de OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O				
581	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O => C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O# + CO	1.00E+12	0.0	40000.0
582	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O + H => 2CO + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	5.20E+13	0.0	3200.0
583	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O + H => H <sub>2</sub> + 2CO + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H	1.60E+06	2.5	9800.0
584	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O + OH => H <sub>2</sub> O + 2CO + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H	4.40E+06	2.0	1400.0
Réactions de C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH#				
585	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# = C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> # + CO	1.00E+12	0.0	61200.0
586	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + O = OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH + H	1.60E+13	0.0	3400.0
587	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + H = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# + H <sub>2</sub>	1.20E+14	0.0	12400.0
588	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + O = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# + OH	1.30E+13	0.0	2900.0
589	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + OH = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# + H <sub>2</sub> O	1.40E+08	1.4	-960.0
590	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + CH <sub>3</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# + CH <sub>4</sub>	1.80E+11	0.0	7700.0
591	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> # = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# + C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> #	4.90E+12	0.0	4400.0
592	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> # = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# + C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #	4.90E+11	0.0	9400.0
593	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Y	4.90E+11	0.0	9400.0
594	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + iC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O# + C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z	4.90E+11	0.0	9400.0
595	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + H = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH# + H <sub>2</sub>	1.70E+14	0.0	16000.0
596	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + O = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH# + OH	2.00E+13	0.0	14700.0
597	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + OH = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH# + H <sub>2</sub> O	1.40E+13	0.0	4600.0
598	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH# + CH <sub>3</sub> = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH# + CH <sub>4</sub>	2.00E+12	0.0	15000.0
599	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH# + H = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH#	1.00E+14	0.0	0.0

Réactions de C<sub>5</sub>H<sub>6</sub># et de C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>#

600	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #+H=C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> #	5.20E+13	0.0	3200.0
601	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #+O=C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O#+H	8.90E+12	-0.1	590.0
602	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #+H=C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #+H <sub>2</sub>	2.80E+13	0.0	2000.0
603	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #+O=C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #+OH	4.80E+04	2.7	1100.0
604	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #+OH=C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #+H <sub>2</sub> O	3.10E+06	2.0	0.0
605	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #+CH <sub>3</sub> =C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #+CH <sub>4</sub>	1.80E-01	4.0	0.0
606	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #+.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y=C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #+C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Y	6.00E+12	0.0	0.0
607	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #+nC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	6.00E+12	0.0	0.0
608	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #+iC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	6.00E+12	0.0	0.0
609	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> #=>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y	2.00E+13	0.0	35500.0

Réactions de C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O# et de ses dérivés

610	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O#>2C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CO	5.70E+32	-6.8	68500.0
611	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O#+H=CO+nC <sub>4</sub> H <sub>5</sub>	2.60E+13	0.0	3200.0
612	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O#+O=C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub>	1.00E+13	0.0	2000.0
613	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O#+H=C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> O#+H <sub>2</sub>	2.00E+12	0.0	8100.0
614	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O#+O=C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> O#+OH	1.40E+13	0.0	14700.0
615	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O#+OH=C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> O#+H <sub>2</sub> O	1.10E+08	1.4	1400.0
616	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> O#>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CO+C <sub>2</sub> H	2.00E+13	0.0	51000.0
617	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> OH#+H=C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O#+H <sub>2</sub>	4.00E+13	0.0	6100.0
618	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> OH#+O=C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O#+OH	1.00E+13	0.0	4600.0
619	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> OH#+OH=C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> O#+H <sub>2</sub> O	1.00E+13	0.0	1700.0
620	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> OH#+H=C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OH#+H <sub>2</sub>	1.40E+13	0.0	2000.0
621	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> OH#+O=C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OH#+OH	4.80E+04	2.7	1100.0
622	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> OH#+OH=C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> OH#+H <sub>2</sub> O	1.50E+06	2.0	0.0

Réactions de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O

623	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+H=>C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +CH <sub>2</sub> CO	1.30E+13	0.0	3000.0
624	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+H=>C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +CHCO	1.30E+13	0.0	3000.0
625	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+H=>sC <sub>3</sub> H <sub>5</sub> +CO	1.30E+13	0.0	1500.0
626	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+OH=>C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CHO+CHO	1.40E+12	0.0	-1000.0
627	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+OH=>CO <sub>2</sub> +.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y	1.40E+12	0.0	-1000.0
628	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+O=>CH <sub>2</sub> CHO+CHCO	6.00E+04	2.6	-1100.0
629	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+O=>2CH <sub>2</sub> CO	6.00E+04	2.6	-1100.0
630	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+H=>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CHCO+H <sub>2</sub>	8.20E+05	2.5	12300.0
631	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+H=>C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +CO+H <sub>2</sub>	4.10E+05	2.5	9800.0
632	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+OH=>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CHCO+H <sub>2</sub> O	2.20E+06	2.0	2800.0
633	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+OH=>C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +CO+H <sub>2</sub> O	1.10E+06	2.0	1500.0
634	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+O=>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CHCO+OH	1.20E+11	0.7	8700.0
635	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O+O=>C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +CO+OH	6.00E+10	0.7	8700.0

Réaction de reformage des C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub>

636	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub> +OH=CHO+C <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	2.20E+13	0.0	7170.0
637	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> +OH=CH <sub>2</sub> CO+C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.10E+13	0.0	7170.0
638	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> +OH=C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +HCHO	1.00E+13	0.0	5900.0
639	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2+OH=.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y+HCHO	1.00E+13	0.0	5900.0
640	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2+OH=CH <sub>3</sub> CHO+C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.00E+13	0.0	5900.0
641	aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +OH=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +HCHO	2.00E+13	0.0	5900.0
642	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +OH=C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> CHO+H	5.50E+12	0.0	7170.0
643	pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +OH=CH <sub>2</sub> CO+CH <sub>3</sub>	5.50E+12	0.0	7170.0

Réactions de C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>A<sub>1</sub>CH<sub>3</sub>

644	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> A <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> +O=OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> A <sub>1</sub> CH <sub>3</sub>	1.00E+14	0.0	0.0
645	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> A <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> +OH=HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> A <sub>1</sub> CH <sub>3</sub>	1.00E+13	0.0	0.0
646	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> A <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> =CH <sub>3</sub> A <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.20E+06	2.0	-3700.0

647	$C_{11}H_9O=C_{10}H_9+CO$	3.00E+11	0.0	43800.0
648	$C_{11}H_9O+H=C_{11}H_9OH$	1.00E+14	0.0	0.0
649	$C_{10}H_9+H=C_{10}H_{10}$	1.00E+14	0.0	0.0
650	$C_{11}H_9OH+H=$ naphthol $+CH_3$	5.80E+13	0.0	8100.0
Réactions de $C_6H_3A_1CH_3$				
651	$C_6H_3A_1CH_3+O=C_{11}H_9O$	1.00E+14	0.0	0.0
652	$C_6H_3A_1CH_3+OH=C_{11}H_9OH$	1.00E+13	0.0	0.0
653	$C_6H_3A_1CH_3+CH_3=CH_3A_2CH_3$	1.20E+06	2.0	-3700.0
Réactions de $OC_6H_4A_1CH_3$				
654	$OC_6H_4A_1CH_3=>H+$ naphthalene $+CO$	3.00E+11	0.0	43800.0
655	$OC_6H_4A_1CH_3=>3C_2H_2+C_4H_2+H+CO$	3.00E+11	0.0	43800.0
656	$OC_6H_4A_1CH_3+H=>HOC_6H_4A_1CH_3$	1.00E+14	0.0	0.0
Réactions de $A_2CH_2O$				
657	$A_2CH_2O=H+A_2CHO$	2.00E+13	0.0	27500.0
658	$A_2CH_2O=$ naphthyl $+HCHO$	4.00E+13	0.0	27500.0
Réactions du naphthyle				
659	naphthyl $+H=$ naphthalene	1.00E+14	0.0	0.0
660	naphthyl $+O=A_2O$	1.00E+14	0.0	0.0
661	naphthyl $+OH=$ naphthol	1.00E+13	0.0	0.0
662	naphthyl $+C_2H_2=A_2R_5+H$	1.00E+13	0.0	0.0
663	naphthyl $+OH=A_2O+H$	5.00E+12	0.0	0.0
Réactions de $A_2O$				
664	$A_2O=$ indenyl $+CO$	3.00E+11	0.0	43800.0
665	$A_2O+H=$ naphthol	1.00E+14	0.0	0.0
Réactions des radicaux indenoxy et $C_6H_5C_2H_2$				
666	indenoxy $=>C_6H_5C_2H_2+CO$	3.00E+11	0.0	43800.0
667	indenoxy $+H=$ indenol	1.00E+14	0.0	0.0
668	$C_6H_5C_2H_2+H=$ styrene	2.00E+13	0.0	0.0
Réactions de $A_2CHO$				
669	$A_2CHO=A_2CO+H$	3.98E+15	0.0	83740.0
670	$A_2CHO+H=$ naphthalene $+CHO$	5.80E+13	0.0	8100.0
671	$A_2CHO+H=A_2CO+H_2$	4.00E+13	0.0	3200.0
672	$A_2CHO+O=A_2CO+OH$	6.00E+12	0.0	1800.0
673	$A_2CHO+OH=A_2CO+H_2O$	7.80E+12	0.0	0.0
674	$A_2CHO+CH_3=A_2CO+CH_4$	2.00E-06	5.6	1500.0
675	$A_2CHO+C_2H_5=A_2CO+C_2H_6$	1.30E+12	0.0	7500.0
676	$A_2CHO+.C_3H_5Y=A_2CO+C_3H_6Y$	1.30E+12	0.0	11500.0
677	$A_2CHO+iC_4H_5=A_2CO+C_4H_6Z2$	1.30E+12	0.0	11500.0
678	$A_2CHO+nC_4H_5=A_2CO+C_4H_6Z2$	1.30E+12	0.0	7500.0
679	$A_2CHO+$ benzyl $=$ toluene $+A_2CO$	1.30E+11	0.0	11500.0
680	$A_2CHO+C_6H_5O\#=A_2CO+C_6H_5OH\#$	1.30E+11	0.0	11500.0
681	$A_2CHO+OC_6H_4CH_3=A_2CO+HOC_6H_4CH_3$	1.30E+11	0.0	11500.0
682	$A_2CHO+C_5H_5\#=A_2CO+C_5H_6\#$	1.30E+11	0.0	11500.0
683	$A_2CHO+HOC_6H_4CH_2=A_2CO+HOC_6H_4CH_3$	1.30E+11	0.0	11500.0
684	$A_2CHO+C_6H_5\#=A_2CO+C_6H_6\#$	1.30E+11	0.0	11500.0
685	$A_2CHO+$ naphthyl $=A_2CO+$ naphthalene	1.30E+11	0.0	11500.0
686	$A_2CHO+$ indenyl $=$ indene $+A_2CO$	1.30E+11	0.0	11500.0
687	$A_2CHO+A_2O=A_2CO+$ naphthol	1.30E+11	0.0	11500.0
688	$A_2CHO+$ indenoxy $=>A_2CO+$ indenol	1.30E+11	0.0	11500.0
689	$A_2CO=$ naphthyl $+CO$	4.00E+14	0.0	29500.0

Réactions de A<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH et A<sub>2</sub>CHOH

690	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+H=naphthalene+CH <sub>2</sub> OH	5.80E+13	0.0	8100.0
691	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+H=A <sub>2</sub> CHOH+H <sub>2</sub>	8.00E+13	0.0	6400.0
692	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+O=A <sub>2</sub> CHOH+OH	4.20E+11	0.0	-2000.0
693	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+OH=A <sub>2</sub> CHOH+H <sub>2</sub> O	3.50E+09	1.0	-1130.0
694	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+CH <sub>3</sub> =A <sub>2</sub> CHOH+CH <sub>4</sub>	1.10E+12	0.0	9100.0
695	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y=A <sub>2</sub> CHOH+C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Y	1.10E+12	0.0	13100.0
696	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+iC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =A <sub>2</sub> CHOH+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	1.10E+12	0.0	13100.0
697	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+nC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =A <sub>2</sub> CHOH+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	1.11E+00	0.0	13100.0
698	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> #=A <sub>2</sub> CHOH+C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> #	5.20E+13	0.0	10000.0
699	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> =A <sub>2</sub> CHOH+toluene	5.20E+13	0.0	10000.0
700	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O#=A <sub>2</sub> CHOH+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH#	1.10E+11	0.0	13100.0
701	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+benzyl=A <sub>2</sub> CHOH+toluene	1.10E+11	0.0	13100.0
702	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> =A <sub>2</sub> CHOH+HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1.10E+11	0.0	13100.0
703	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> =A <sub>2</sub> CHOH+HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1.10E+11	0.0	13100.0
704	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #=A <sub>2</sub> CHOH+C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #	1.10E+11	0.0	13100.0
705	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+naphthyl=A <sub>2</sub> CHOH+naphthalene	5.20E+13	0.0	10000.0
706	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH+indenyl=A <sub>2</sub> CHOH+indene	1.10E+11	0.0	13100.0
707	A <sub>2</sub> CHOH=A <sub>2</sub> CHO+H	2.00E+14	0.0	23300.0

Réactions de etA<sub>2</sub> et des radicaux dérivés

708	etA <sub>2</sub> =H+A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	4.30E+14	0.0	83600.0
709	etA <sub>2</sub> +H=naphthalene+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5.80E+13	0.0	8100.0
710	etA <sub>2</sub> +H=A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	8.00E+13	0.0	6400.0
711	etA <sub>2</sub> +O=A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +OH	4.20E+11	0.0	-2.0
712	etA <sub>2</sub> +OH=A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	3.50E+09	1.0	-1130.0
713	etA <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> =A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +CH <sub>4</sub>	1.10E+12	0.0	9100.0
714	etA <sub>2</sub> +.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y=A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Y	1.10E+12	0.0	13100.0
715	etA <sub>2</sub> +iC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	1.10E+12	0.0	13100.0
716	etA <sub>2</sub> +nC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	1.11E+00	0.0	13100.0
717	etA <sub>2</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O#=A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH#	1.10E+11	0.0	13100.0
718	etA <sub>2</sub> +benzyl=A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +toluene	1.10E+11	0.0	13100.0
719	etA <sub>2</sub> +OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> =A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1.10E+11	0.0	13100.0
720	etA <sub>2</sub> +HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> =A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1.10E+11	0.0	13100.0
721	etA <sub>2</sub> +C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #=A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #	1.10E+11	0.0	13100.0
722	etA <sub>2</sub> +indenyl=A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +indene	1.10E+11	0.0	13100.0
723	etA <sub>2</sub> +naphthyl=A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> +naphthalene	1.10E+11	0.0	13100.0
724	etA <sub>2</sub> +H=A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub>	2.80E+07	2.0	7700.0
725	etA <sub>2</sub> +O=A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> +OH	5.10E+13	0.0	7850.0
726	etA <sub>2</sub> +OH=A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	2.70E+06	2.0	450.0
727	etA <sub>2</sub> +CH <sub>3</sub> =A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> +CH <sub>4</sub>	3.00E-01	4.0	8200.0
728	etA <sub>2</sub> +OH=A <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+H	5.20E+08	1.0	880.0
729	etA <sub>2</sub> +H=A <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> +H	1.26E+14	0.0	8400.0
730	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +naphthyl	7.10E+14	0.0	43500.0
731	A <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub> =H+A <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	3.10E+13	0.0	50670.0
732	A <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> =H+A <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.60E+13	0.0	34800.0
733	HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> A <sub>1</sub> CH <sub>3</sub> +H=naph <sub>1</sub> tol-2+CH <sub>3</sub>	5.80E+13	0.0	8100.0
734	A <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O+H=2CO+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> #+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.20E+13	0.0	3200.0
735	A <sub>1</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Obis+H=2CO+C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.20E+13	0.0	3200.0

## Réactions du naphthalène

736	naphthalene+O=A <sub>2</sub> O+H	1.70E+13	0.0	3600.0
737	naphthalene+H=naphthyl+H <sub>2</sub>	6.00E+08	1.8	16800.0
738	naphthalene+O=naphthyl+OH	2.00E+13	0.0	14700.0
739	naphthalene+OH=naphthyl+H <sub>2</sub> O	1.60E+08	1.4	1450.0

740	naphthalene+CH <sub>3</sub> =naphthyl+CH <sub>4</sub>	2.00E+12	0.0	15000.0
741	naphthalene+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> =naphthyl+C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6.30E+11	0.0	15000.0
742	naphthalene+.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y=naphthyl+C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Y	6.30E+11	0.0	20000.0
743	naphthalene+nC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =naphthyl+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	6.30E+11	0.0	15000.0
744	naphthalene+iC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =naphthyl+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	6.30E+11	0.0	20000.0
745	naphthalene+indenyl=indene+naphthyl	6.30E+11	0.0	20.0

## Réactions du naphtol

746	naphtol+H=naphthalene+OH	2.23E+13	0.0	7950.0
747	naphtol-2+H=naphthalene+OH	2.23E+13	0.0	7950.0
748	naphtol+H=A <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub>	1.20E+14	0.0	12400.0
749	naphtol+O=A <sub>2</sub> O+OH	1.30E+13	0.0	2900.0
750	naphtol+OH=A <sub>2</sub> O+H <sub>2</sub> O	1.40E+08	1.4	-960.0
751	naphtol+CH <sub>3</sub> =A <sub>2</sub> O+CH <sub>4</sub>	1.80E+11	0.0	7700.0
752	naphtol+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> #=A <sub>2</sub> O+C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> #	4.90E+12	0.0	4400.0
753	naphtol+C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #=A <sub>2</sub> O+C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #	4.90E+11	0.0	9400.0
754	naphtol+.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y=A <sub>2</sub> O+C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Y	4.90E+11	0.0	9400.0
755	naphtol+iC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =A <sub>2</sub> O+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	4.90E+11	0.0	9400.0

## Réactions de l'indène et de l'indényle

756	indene+H=indenyl+H <sub>2</sub>	1.20E+14	0.0	8400.0
757	indene+O=indenyl+OH	6.30E+11	0.0	0.0
758	indene+OH=indenyl+H <sub>2</sub> O	5.20E+09	1.0	870.0
759	indene=indenyl+H	1.00E+15	0.0	88900.0
760	indenyl+OH=>indenol	2.00E+13	0.0	0.0
761	indenyl+O=indenoxy	1.00E+14	0.0	0.0
762	indenyl+O=C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	3.20E+13	-0.2	400.0
763	indenyl+indenyl=C <sub>18</sub> H <sub>14</sub>	1.00E+12	0.0	0.0
	Reverse : Arrhenius coefficients	2.78E+14	0.0	60104.8
764	indenyl+OH=styrene+CO	4.00E+14	0.0	4500.0
765	indenyl+O=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CO	1.00E+14	0.0	0.0
766	A <sub>2</sub> O+O=indenyl+CO <sub>2</sub>	1.00E+13	0.0	0.0

## Réactions de l'indénol et de ses dérivés

767	indenol+H=indenoxy+H <sub>2</sub>	8.00E+13	0.0	6400.0
768	indenol+O=indenoxy+OH	4.20E+11	0.0	-2000.0
769	indenol+OH=indenoxy+H <sub>2</sub> O	3.50E+09	1.0	-1130.0
770	indenol+CH <sub>3</sub> =indenoxy+CH <sub>4</sub>	1.10E+12	0.0	9100.0
771	indenol+.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y=indenoxy+C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Y	1.10E+12	0.0	13100.0
772	indenol+iC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =indenoxy+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	1.10E+12	0.0	13100.0
773	indenol+nC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =indenoxy+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	1.11E+00	0.0	13100.0
774	indenol+naphthyl=indenoxy+naphthalene	5.20E+13	0.0	10000.0
775	indenol+indenyl=indenoxy+indene	1.10E+11	0.0	13100.0
776	indenol+H=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHOH+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	5.80E+13	0.0	8100.0
777	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> +H=indene+CH <sub>3</sub>	5.80E+13	0.0	8100.0
778	indenol+H=indene+OH	5.80E+13	0.0	8100.0
779	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> +O=CO+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1.00E+14	0.0	0.0
780	benzyl+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =indene+H	3.20E+11	0.0	7000.0
781	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> =C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> +H	3.20E+11	0.0	7000.0
782	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> +H=C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	1.00E+14	0.0	0.0
783	styryl+H=styrene	1.00E+14	0.0	0.0
784	indenoxy=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> #C <sub>2</sub> H+CHO	3.00E+11	0.0	43800.0
785	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> +H=toluene+CH <sub>3</sub>	5.80E+13	0.0	8100.0
786	indenol+H=C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> #+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +CHO	5.80E+13	0.0	8100.0
787	indenoyl=>indenone+H	2.00E+14	0.0	23300.0
788	indenone=>CO+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> #C <sub>2</sub> H	1.00E+12	0.0	53000.0
789	indenone+H=>CO+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2.60E+13	0.0	3200.0

790	indenone+O=>CO <sub>2</sub> +C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> #C <sub>2</sub> H	1.00E+13	0.0	2000.0
Réactions du toluène				
791	toluene=benzyl+H	1.00E+15	0.0	88900.0
792	toluene=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> #+CH <sub>3</sub>	1.00E+17	0.0	97000.0
793	toluene+O=OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +H	1.70E+13	0.0	3600.0
794	toluene+OH=HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +H	1.30E+13	0.0	10600.0
795	toluene+H=benzyl+H <sub>2</sub>	1.20E+14	0.0	8400.0
796	toluene+O=benzyl+OH	6.30E+11	0.0	0.0
797	toluene+OH=benzyl+H <sub>2</sub> O	5.20E+09	1.0	870.0
798	toluene+CH <sub>3</sub> =benzyl+CH <sub>4</sub>	1.60E+12	0.0	11100.0
799	toluene+C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> =benzyl+C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.00E+12	0.0	8000.0
800	toluene+.C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> Y=benzyl+C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Y	1.60E+12	0.0	15100.0
801	toluene+C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> =benzyl+pC <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1.60E+12	0.0	15100.0
802	toluene+iC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =benzyl+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	1.60E+12	0.0	15100.0
803	toluene+nC <sub>4</sub> H <sub>5</sub> =benzyl+C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2	1.60E+12	0.0	11100.0
804	toluene+C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #=benzyl+C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> #	1.60E+11	0.0	15100.0
805	toluene+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> #=benzyl+C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> #	7.90E+13	0.0	12000.0
806	toluene+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O#=benzyl+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH#	1.60E+11	0.0	15100.0
807	toluene+C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> =benzyl+toluene	7.90E+13	0.0	12000.0
808	toluene+OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> =benzyl+HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1.60E+11	0.0	15100.0
809	toluene+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O=benzyl+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	1.60E+11	0.0	11100.0
810	toluene+HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> =benzyl+HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1.60E+11	0.0	15100.0
811	toluene+H=C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub>	6.00E+08	1.0	16800.0
812	toluene+O=C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +OH	2.00E+13	0.0	14700.0
813	toluene+OH=C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	1.60E+08	1.4	1450.0
814	toluene+CH <sub>3</sub> =C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +CH <sub>4</sub>	2.00E+12	0.0	15000.0
Réactions du benzyle				
815	benzyl=>C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #+C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	6.00E+13	0.0	70000.0
816	benzyl=>C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	2.00E+14	0.0	83600.0
817	benzyl+O=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> #+HCHO	3.50E+13	0.0	0.0
818	benzyl+O=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO+H	1.00E+14	0.0	0.0
819	benzyl+OH=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> OH	2.00E+13	0.0	0.0
820	2benzyl=bibenzyl	2.50E+11	0.4	0.0
821	etC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> =benzyl+CH <sub>3</sub>	6.10E+15	0.0	75120.0
Réactions de C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>				
822	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +H=toluene	1.00E+14	0.0	0.0
823	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +O=OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1.00E+14	0.0	0.0
824	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +OH=HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1.00E+13	0.0	0.0
825	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +CH <sub>3</sub> =C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> #	1.20E+06	2.0	-3700.0
826	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +H=benzyl+H	1.00E+13	0.0	0.0
Réactions de C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O				
827	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O=H+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	2.00E+13	0.0	27500.0
828	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> O=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> #+HCHO	2.00E+13	0.0	27500.0
Réactions de OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>				
829	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> =>H+C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> #+CO	3.00E+11	0.0	43800.0
830	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> =>C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> +H+CO	3.00E+11	0.0	43800.0
831	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> =>C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> +aC <sub>3</sub> H <sub>4</sub> +CO	1.50E+11	0.0	43800.0
832	OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +H=HOC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1.00E+14	0.0	0.0
833	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> #+OH=>C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> Z2+CO	4.00E+14	0.0	4500.0
834	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O#=CO+C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	1.00E+12	0.0	53000.0
Réactions de C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO				

835	$C_6H_5CHO=C_6H_5CO+H$	3.98E+15	0.0	83740.0
836	$C_6H_5CHO+H=C_6H_5\# +CHO$	5.80E+13	0.0	8100.0
837	$C_6H_5CHO+H=C_6H_5CO+H_2$	4.00E+13	0.0	3200.0
838	$C_6H_5CHO+O=C_6H_5CO+OH$	6.00E+12	0.0	1800.0
839	$C_6H_5CHO+OH=C_6H_5CO+H_2O$	7.80E+12	0.0	0.0
840	$C_6H_5CHO+CH_3=C_6H_5CO+CH_4$	2.00E-06	5.6	1500.0
841	$C_6H_5CHO+C_2H_5=C_6H_5CO+C_2H_6$	1.30E+12	0.0	7500.0
842	$C_6H_5CHO+.C_3H_5Y=C_6H_5CO+C_3H_6Y$	1.30E+12	0.0	11500.0
843	$C_6H_5CHO+iC_4H_5=C_6H_5CO+C_4H_6Z2$	1.30E+12	0.0	11500.0
844	$C_6H_5CHO+nC_4H_5=C_6H_5CO+C_4H_6Z2$	1.30E+12	0.0	7500.0
845	$C_6H_5CHO+benzyl=toluene+C_6H_5CO$	1.30E+11	0.0	11500.0
846	$C_6H_5CHO+C_6H_5O\#=C_6H_5CO+C_6H_5OH\#$	1.30E+11	0.0	11500.0
847	$C_6H_5CHO+OC_6H_4CH_3=C_6H_5CO+HOC_6H_4CH_3$	1.30E+11	0.0	11500.0
848	$C_6H_5CHO+C_5H_5\#=C_6H_5CO+C_5H_6\#$	1.30E+11	0.0	11500.0
849	$C_6H_5CHO+HOC_6H_4CH_2=C_6H_5CO+HOC_6H_4CH_3$	1.30E+11	0.0	11500.0
850	$C_6H_5CHO+C_6H_5\#=C_6H_5CO+C_6H_6\#$	1.30E+11	0.0	11500.0
851	$C_6H_5CO=C_6H_5\#+CO$	4.00E+14	0.0	29500.0

Réactions de  $HOC_6H_4CH_3$ 

852	$HOC_6H_4CH_3+H=C_6H_5OH\#+CH_3$	5.80E+13	0.0	8100.0
853	$HOC_6H_4CH_3+H=OC_6H_4CH_3+H_2$	1.20E+14	0.0	12400.0
854	$HOC_6H_4CH_3+O=OC_6H_4CH_3+OH$	1.30E+13	0.0	2900.0
855	$HOC_6H_4CH_3+OH=OC_6H_4CH_3+H_2O$	1.40E+08	1.4	-960.0
856	$HOC_6H_4CH_3+CH_3=OC_6H_4CH_3+CH_4$	1.80E+11	0.0	7700.0
857	$HOC_6H_4CH_3+C_6H_5\#=OC_6H_4CH_3+C_6H_6\#$	4.90E+12	0.0	4400.0
858	$HOC_6H_4CH_3+C_5H_5\#=OC_6H_4CH_3+C_5H_6\#$	4.90E+11	0.0	9400.0
859	$HOC_6H_4CH_3+.C_3H_5Y=OC_6H_4CH_3+C_3H_6Y$	4.90E+11	0.0	9400.0
860	$HOC_6H_4CH_3+iC_4H_5=OC_6H_4CH_3+C_4H_6Z2$	4.90E+11	0.0	9400.0
861	$HOC_6H_4CH_3+C_6H_5O\#=OC_6H_4CH_3+C_6H_5OH\#$	4.90E+11	0.0	9400.0
862	$HOC_6H_4CH_3+H=HOC_6H_4CH_2+H_2$	1.20E+14	0.0	8400.0
863	$HOC_6H_4CH_3+O=HOC_6H_4CH_2+OH$	6.30E+11	0.0	0.0
864	$HOC_6H_4CH_3+OH=HOC_6H_4CH_2+H_2O$	5.20E+09	1.0	870.0
865	$HOC_6H_4CH_3+CH_3=HOC_6H_4CH_2+CH_4$	1.60E+12	0.0	11100.0
866	$HOC_6H_4CH_3+.C_3H_5Y=HOC_6H_4CH_2+C_3H_6Y$	1.60E+12	0.0	15100.0
867	$HOC_6H_4CH_3+C_3H_5=HOC_6H_4CH_2+pC_3H_4$	1.60E+12	0.0	15100.0
868	$HOC_6H_4CH_3+iC_4H_5=HOC_6H_4CH_2+C_4H_6Z2$	1.60E+12	0.0	15100.0
869	$HOC_6H_4CH_3+nC_4H_5=HOC_6H_4CH_2+C_4H_6Z2$	1.60E+12	0.0	11100.0
870	$HOC_6H_4CH_3+C_5H_5\#=HOC_6H_4CH_2+C_5H_6\#$	1.60E+11	0.0	15100.0
871	$HOC_6H_4CH_3+C_6H_5\#=HOC_6H_4CH_2+C_6H_6\#$	7.90E+13	0.0	12000.0
872	$HOC_6H_4CH_3+C_6H_5O\#=HOC_6H_4CH_2+C_6H_5OH\#$	1.60E+11	0.0	15100.0
873	$HOC_6H_4CH_3+C_6H_4CH_3=HOC_6H_4CH_2+toluene$	7.90E+13	0.0	12000.0
874	$HOC_6H_4CH_3+OC_6H_4CH_3=HOC_6H_4CH_2+HOC_6H_4CH_3$	1.60E+11	0.0	15100.0
875	$HOC_6H_4CH_3+C_6H_5CH_2O=HOC_6H_4CH_2+C_6H_5CH_2OH$	1.60E+11	0.0	11100.0
876	$HOC_6H_4CH_2+H=HOC_6H_4CH_3$	1.00E+14	0.0	0.0
877	$HOC_6H_4CH_2+CH_3=C_6H_5OH\#+C_2H_4$	5.00E+12	0.0	0.0
878	$HOC_6H_4CH_2O=H+C_6H_4OHCHO$	2.00E+13	0.0	27500.0
879	$HOC_6H_4CH_2O=C_6H_4OH\#+HCHO$	2.00E+13	0.0	27500.0
880	$C_6H_4OHCHO+H=C_6H_4OHCO+H_2$	4.00E+13	0.0	3200.0
881	$C_6H_4OHCHO+O=C_6H_4OHCO+OH$	6.00E+12	0.0	1800.0
882	$C_6H_4OHCHO+OH=C_6H_4OHCO+H_2O$	7.80E+12	0.0	0.0
883	$C_6H_4OHCHO+CH_3=C_6H_4OHCO+CH_4$	2.00E-06	5.6	1500.0
884	$C_6H_4OHCO=C_6H_4OH\#+CO$	2.00E+13	0.0	30500.0

Réactions de  $C_6H_5CH_2OH$ 

885	$C_6H_5CH_2OH+H=C_6H_6\#+CH_2OH$	5.80E+13	0.0	8100.0
886	$C_6H_5CH_2OH+H=C_6H_5CHOH+H_2$	8.00E+13	0.0	6400.0

887	$C_6H_5CH_2OH+O=C_6H_5CHOH+OH$	4.20E+11	0.0	-2000.0
888	$C_6H_5CH_2OH+OH=C_6H_5CHOH+H_2O$	3.50E+09	1.0	-1130.0
889	$C_6H_5CH_2OH+CH_3=C_6H_5CHOH+CH_4$	1.10E+12	0.0	9100.0
890	$C_6H_5CH_2OH+.C_3H_5Y=C_6H_5CHOH+C_3H_6Y$	1.10E+12	0.0	13100.0
891	$C_6H_5CH_2OH+iC_4H_5=C_6H_5CHOH+C_4H_6Z2$	1.10E+12	0.0	13100.0
892	$C_6H_5CH_2OH+nC_4H_5=C_6H_5CHOH+C_4H_6Z2$	1.11E+00	0.0	13100.0
893	$C_6H_5CH_2OH+C_6H_5\# =C_6H_5CHOH+C_6H_6\#$	5.20E+13	0.0	10000.0
894	$C_6H_5CH_2OH+C_6H_4CH_3=C_6H_5CHOH+toluene$	5.20E+13	0.0	10000.0
895	$C_6H_5CH_2OH+C_6H_5O\# =C_6H_5CHOH+C_6H_5OH\#$	1.10E+11	0.0	13100.0
896	$C_6H_5CH_2OH+benzyl=C_6H_5CHOH+toluene$	1.10E+11	0.0	13100.0
897	$C_6H_5CH_2OH+OC_6H_4CH_3=C_6H_5CHOH+HOC_6H_4CH_3$	1.10E+11	0.0	13100.0
898	$C_6H_5CH_2OH+HOC_6H_4CH_2=C_6H_5CHOH+HOC_6H_4CH_3$	1.10E+11	0.0	13100.0
899	$C_6H_5CH_2OH+C_5H_5\# =C_6H_5CHOH+C_5H_6\#$	1.10E+11	0.0	13100.0
900	$C_6H_5CHOH=C_6H_5CHO+H$	2.00E+14	0.0	23300.0

Réactions de etC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

901	$etC_6H_5=H+C_8H_9\#$	4.30E+14	0.0	83600.0
902	$etC_6H_5+H=C_6H_6\#+C_2H_5$	5.80E+13	0.0	8100.0
903	$etC_6H_5+H=C_8H_9\#+H_2$	8.00E+13	0.0	6400.0
904	$etC_6H_5+O=C_8H_9\#+OH$	4.20E+11	0.0	-2.0
905	$etC_6H_5+OH=C_8H_9\#+H_2O$	3.50E+09	1.0	-1130.0
906	$etC_6H_5+CH_3=C_8H_9\#+CH_4$	1.10E+12	0.0	9100.0
907	$etC_6H_5+.C_3H_5Y=C_8H_9\#+C_3H_6Y$	1.10E+12	0.0	13100.0
908	$etC_6H_5+iC_4H_5=C_8H_9\#+C_4H_6Z2$	1.10E+12	0.0	13100.0
909	$etC_6H_5+nC_4H_5=C_8H_9\#+C_4H_6Z2$	1.11E+00	0.0	13100.0
910	$etC_6H_5+C_6H_5O\# =C_8H_9\#+C_6H_5OH\#$	1.10E+11	0.0	13100.0
911	$etC_6H_5+benzyl=C_8H_9\#+toluene$	1.10E+11	0.0	13100.0
912	$etC_6H_5+OC_6H_4CH_3=C_8H_9\#+HOC_6H_4CH_3$	1.10E+11	0.0	13100.0
913	$etC_6H_5+HOC_6H_4CH_2=C_8H_9\#+HOC_6H_4CH_3$	1.10E+11	0.0	13100.0
914	$etC_6H_5+C_5H_5\# =C_8H_9\#+C_5H_6\#$	1.10E+11	0.0	13100.0
915	$etC_6H_5+H=C_8H_9\#-1+H_2$	2.80E+07	2.0	7700.0
916	$etC_6H_5+O=C_8H_9\#-1+OH$	5.10E+13	0.0	7850.0
917	$etC_6H_5+OH=C_8H_9\#-1+H_2O$	2.70E+06	2.0	450.0
918	$etC_6H_5+CH_3=C_8H_9\#-1+CH_4$	3.00E-01	4.0	8200.0
919	$C_8H_9\#-1=C_2H_4+C_6H_5\#$	7.10E+14	0.0	43500.0
920	$C_8H_9\#=H+styrene$	3.10E+13	0.0	50670.0
921	$C_8H_9\#-1=H+styrene$	1.60E+13	0.0	34800.0

## Réactions du styrène

922	$styrene+O=C_6H_5\#+CH_2CHO$	3.00E+08	1.4	900.0
923	$styrene+OH=benzyl+HCHO$	1.40E+12	0.0	-900.0
924	$styrene+OH=C_6H_5CHO+CH_3$	2.80E+12	0.0	-900.0
925	$styrene+H=C_6H_5C_2H_2+H_2$	6.60E+05	2.5	9200.0
926	$styrene+OH=C_6H_5C_2H_2+H_2O$	1.50E+06	2.0	400.0
927	$styrene+CH_3=C_6H_5C_2H_2+CH_4$	3.50E+13	0.0	15500.0

## Réactions du bibenzyle

928	$bibenzyl=C_{14}H_{13}\#+H$	1.00E+16	0.0	83000.0
929	$bibenzyl+H=C_{14}H_{13}\#+H_2$	1.60E+14	0.0	6400.0
930	$bibenzyl+O=C_{14}H_{13}\#+OH$	8.40E+11	0.0	-2.0
931	$bibenzyl+OH=C_{14}H_{13}\#+H_2O$	7.00E+09	1.0	-1130.0
932	$bibenzyl+CH_3=C_{14}H_{13}\#+CH_4$	2.20E+12	0.0	9100.0
933	$bibenzyl+C_6H_5O\# =C_{14}H_{13}\#+C_6H_5OH\#$	2.20E+12	0.0	13100.0
934	$bibenzyl+benzyl=C_{14}H_{13}\#+toluene$	2.20E+12	0.0	13100.0
935	$bibenzyl+.C_3H_5Y=C_{14}H_{13}\#+C_3H_6Y$	2.20E+12	0.0	13100.0
936	$C_{14}H_{13}\#=stilbene+H$	7.10E+14	0.0	30000.0



937	$C_6H_5\# + CO_2 = C_6H_5O\# + CO$	1.00E+13	0.0	0.0
938	$C_6H_5\# + C_2H_4 = \text{styrene} + H$	2.51E+12	0.0	6200.0
939	$C_5H_6\# + OH = CHO + C_4H_6Z2$	2.00E+13	0.0	5941.0
940	$C_5H_6\# + OH = C_4H_7Y + CO$	2.00E+13	0.0	5941.0
941	$C_6H_5\# + C_2H + OH = \text{benzyl} + CO$	1.10E+13	0.0	7170.0
942	$C_6H_5\# + C_2H + OH = C_2H + C_6H_5OH\#$	7.83E+03	2.9	3219.3
943	$C_6H_5\# + C_2H + H = C_2H + C_6H_6\#$	5.67E+08	1.4	5650.0
944	$\text{toluene} + OH = CH_3 + C_6H_5OH\#$	7.83E+03	2.9	3219.3
945	$\text{styrene} + OH = C_2H_3 + C_6H_5OH\#$	7.83E+03	2.9	3219.3
946	$\text{toluene} + H = C_6H_6\# + CH_3$	5.67E+08	1.4	5650.0
947	$\text{biphenyl} + OH = C_6H_5OH\# + C_6H_5\#$	1.57E+14	2.9	3219.3
948	$C_6H_5OH\# + H = C_6H_5\# + H_2O$	2.00E+14	0.0	5306.0

Note : A en  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , E en  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Sylvain SALVADOR, Professeur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Albi**

**Monsieur Laurent CATOIRE, Professeur, ICARE, Orléans**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame THOUVENIN Hélène épouse HIBLOT**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**« Etude cinétique du reformage thermique des produits issus de la gazéification de la biomasse »**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des Procédés et des Produits »

Fait à Vandoeuvre, le 08 juin 2010

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT







# **Etude cinétique du reformage thermique des produits issus de la gazéification de la biomasse**

## **Résumé**

Des applications avancées, telles que la production catalytique de combustibles liquides, demande un gaz de synthèse de haute pureté. La biomasse semble être une matière première prometteuse, mais le gaz doit être nettoyé de façon drastique pour atteindre les spécifications. Le reformage à haute température ( $> 1300$  K) est une alternative crédible à la voie catalytique. La cinétique de reformage à haute température dans une atmosphère réductrice est mal connue. Si des mécanismes détaillés existent déjà pour la combustion d'hydrocarbures, les réactions sensibles sont différentes dans ce cas. Une étude expérimentale en réacteur piston et une modélisation du vapocraquage d'hydrocarbures ont été réalisées. L'influence cinétique des gaz présents dans le gaz de synthèse sur la conversion des hydrocarbures a été étudiée. Le comportement de mélanges complexes représentatifs des gaz à traiter a été étudié en fonction de la température. L'espèce la plus difficile à reformer est le méthane : une température supérieure à  $1700$  K est nécessaire. Un modèle dérivé de celui de la combustion des hydrocarbures légers a été élaboré. Les tendances expérimentales sont bien reproduites. Le reformage du carbone se fait principalement par réaction des radicaux OH avec les  $C_2$  insaturés, précurseurs de suie. Les conditions nécessaires pour reformer le méthane à haute température sont également donc favorables à la formation de suies indésirables.

*Mots-clés : reformage, hydrocarbures, cinétique, modélisation, biomasse, gaz de synthèse*

## **Kinetic study of the thermal cracking of the products of the biomass gazeification**

### **Abstract**

Advanced applications, such as catalytic production of liquid fuels, request a high quality synthesis gas. Biomass may be a promising feedstock but the syngas needs to be drastically cleaned to reach the specifications. The high temperature homogeneous reforming ( $> 1300$  K) seems a credible alternative to the catalytic way. The reforming kinetic at high temperatures in a reducing atmosphere has to be understood. If detailed mechanisms already exist for the combustion of hydrocarbons, sensitive reactions are different in this case. An experimental and modelling study of the steam cracking of small hydrocarbons have been performed. The experiments have been done in a plug flow reactor under atmospheric pressure. The kinetic influence of different gases of the syngas on the hydrocarbons conversion has been investigated. The behaviour of representative complex mixtures has been also studied as a function of the temperature. The most difficult species to reform is methane: temperature as high as  $1700$  K is necessary. A model derived from that for the combustion of light hydrocarbons was developed. The experimental trends are well reproduced. Carbon reforming appends mainly by reaction of OH radicals with unsaturated  $C_2$  molecules, which are soot precursors. Process conditions necessary for high temperature methane reforming would then be favourable to undesirable soot formation.

*Keywords : reforming, hydrocarbons, kinetics, simulation, biomass, syngas*