



HAL
open science

Conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse par oxydation partielle :

Matthieu Fleys

► **To cite this version:**

Matthieu Fleys. Conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse par oxydation partielle :
Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL051N . tel-
01752481

HAL Id: tel-01752481

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752481v1>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
E.N.S.I.C. – NANCY

THESE

Présentée à l'I.N.P.L.

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Département de Chimie Physique des Réactions U.M.R. 7630 – C.N.R.S.

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de L'I.N.P.L.

Spécialité : Génie des Procédés

par

Matthieu FLEYS

Ingénieur E.N.S.I.C.

Sujet :

**Conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse
par oxydation partielle**

Soutenue publiquement le Mardi 17 Octobre 2006 devant la commission d'Examen

Membres du Jury :

Rapporteurs : MM Florent LOUIS
Jean-Michel TATIBOUET

Examineurs : MM Alain KIENNEMANN
Edouard PLASARI
Philippe SCHULZ
Paul-Marie MARQUAIRE
Yves SIMON

Remerciements

Ce travail a été réalisé au *Département Chimie Physique des Réactions* (UMR 7630 – CNRS/INPL) à l'*Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques*.

J'aimerais tout d'abord remercier mes responsables de thèse, Messieurs Paul-Marie Marquaire et Yves Simon, qui ont rendu ce travail à la fois très motivant et agréable. Je pense en particulier à la grande liberté qu'ils m'ont accordé pour mener ces travaux de recherche et qui a toujours été accompagnée par leur soutien et leurs conseils.

Ce travail a été effectué en collaboration avec le *LMSPC* de Strasbourg (*Laboratoire de Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse*). Je remercie l'ensemble de l'équipe de Recherche du *LMSPC* pour son accueil et en particulier, Mesdames Suzanne Libs et Maryse Bacri ainsi que Messieurs Yvan Zimmermann et Dariusz Swierczynski pour leur aide précieuse sur les techniques de caractérisation de catalyseurs. Je suis particulièrement reconnaissant au Professeur Alain Kiennemann pour les discussions fructueuses dont nous avons pu bénéficier ainsi que pour ses qualités scientifiques et humaines.

Je remercie Wenjuan Shan de l'université de Dalian (*DICP – Chine*), venue passer une année au *DCPR* dans le cadre de son post-doctorat, qui nous a apporté son savoir-faire sur la synthèse de catalyseurs.

Je remercie Messieurs Edouard Plasari et François Lopicque du *Laboratoire des Sciences de Génie Chimique* de l'*ENSIC* pour les discussions scientifiques, notamment celles sur les limitations diffusionnelles, et les conseils prodigués.

Que Messieurs Florent Louis et Jean-Michel Tatibouët trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Que Messieurs Alain Kiennemann, Edouard Plasari et Philippe Schulz soient assurés de ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de ce jury malgré toutes leurs obligations.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mon amitié au personnel technique et administratif du laboratoire pour sa contribution au bon déroulement des travaux. Je pense notamment à Messieurs Pierre Pommier et Christian Receveur pour leur aide sur la mise en œuvre technique du dispositif expérimental, à Valérie Warth et Sébastien Hupont pour leur soutien informatique et à Mesdames Denise Hagnier, Nathalie

Petitjean, Marie-Josée Belgy et Christelle Perrin pour leur soutien administratif et technique ainsi que pour leur serviabilité et leur sympathie.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des chercheurs et thésards du laboratoire dont certains sont devenus des amis. Je pense notamment à Céline Frochot, Christophe Lombard, Mark Furman, Olivier Herbinet, Mehdi Guéniche, Noroanja Razafinarivo, Isabelle Ziegler-Devin, Fanny Evenou, Nicolas Doucet et Sylvain Touchard.

J'exprime enfin ma plus grande reconnaissance à mes parents, ma famille et mes amis pour leur soutien moral et affectif.

Chapitre I : Introduction générale

1. Contexte : les enjeux énergétiques	1
2. Valorisation du gaz naturel	3
3. Production de gaz de synthèse	6
4. L'oxydation catalytique partielle du méthane	9
4.1. Gaz de synthèse et réactions secondaires	9
4.2. Le mécanisme général de la réaction	10
5. Le choix du catalyseur.....	12
6. Objectifs de ce travail.....	14

Chapitre II : Dispositif expérimental

1. Montage Expérimental	17
1.1. Description générale.....	17
1.2. L'alimentation en gaz.....	18
1.3. Paramètres opératoires	19
2. Les réacteurs	19
2.1. Le réacteur RAC	19
2.1.1. Description et conception.....	19
2.1.2. Chauffage du réacteur	21
2.1.3. Mesure des températures.....	22
2.2. Le réacteur à lit fixe	23
2.2.1. Description	23
2.2.2. Contrôle de la température	24
3. Analyse des gaz par chromatographie.....	25
4. La préparation et le conditionnement des catalyseurs.....	28
4.1. Présentation des catalyseurs	28
4.2. Mise en forme des catalyseurs : de la poudre à la pastille.	29
4.3. Traitement et conservation des catalyseurs.....	30
4.3.1. L'oxyde de lanthane La_2O_3	30
4.3.2. Les catalyseurs à base de nickel	30

Table des Matières

Chapitre III : Etude cinétique expérimentale avec La_2O_3

1. Avant-propos	33
2. Les phénomènes de diffusion externe et interne.....	34
2.1. <i>Diffusion externe</i>	34
2.2. <i>Diffusion interne</i>	37
3. Tests de stabilité et de reproductibilité.....	39
4. Influence de la température.....	40
4.1. <i>Les conversions en méthane et oxygène</i>	40
4.2. <i>Composition du gaz à la sortie du réacteur</i>	43
4.3. <i>Sélectivités en hydrogène et monoxyde de carbone</i>	44
4.4. <i>Rendements en CO et H_2</i>	46
5. Influence du temps de passage à temps de contact fixe	47
6. Conclusions.....	51

Chapitre IV : Mécanisme hétéro-homogène avec La_2O_3

1. Avant-propos	55
2. Le mécanisme homogène.....	56
2.1. <i>Présentation du mécanisme</i>	56
2.2. <i>Validation du mécanisme homogène</i>	59
3. Le mécanisme hétérogène.....	64
3.1. <i>Développement et construction du mécanisme hétérogène</i>	64
3.2. <i>Estimation des paramètres cinétiques</i>	66
3.3. <i>Validation du mécanisme hétéro-homogène</i>	71
4. Analyse et discussion du mécanisme proposé	77
4.1. <i>Schéma réactionnel général</i>	77
4.2. <i>Analyse du mécanisme proposé</i>	79
4.2.1. <i>Production de radicaux méthyles</i>	80
4.2.2. <i>Voie pyrolytique</i>	82
4.2.3. <i>Voie oxydante</i>	83
4.2.4. <i>Les connections entre voie pyrolytique et voie oxydante</i>	84
5. Analyse de sensibilité.....	85
6. Conclusions.....	88

Chapitre V : Etude cinétique détaillée avec Ni/La₂O₃

1. Synthèse des catalyseurs et techniques de caractérisation	89
1.1. Synthèse des catalyseurs Ni/La ₂ O ₃	89
1.2. Les techniques de caractérisation.....	89
2. Influence de la méthode de synthèse sur l'activité catalytique.....	90
2.1. Influence de la température de calcination	90
2.2. Influence de la teneur en nickel.....	91
3. Caractérisation du catalyseur	93
4. Etude de la stabilité du catalyseur	98
4.1. Influence du temps de réaction.....	98
4.2. Comportement catalytique pendant des cycles de température.....	99
5. Considérations mécanistiques dans le réacteur auto-agité par jets gazeux (RAC) ..	102
5.1. Performances catalytiques.....	102
5.2. Produits non désirés.....	105
5.3. Expériences à temps de contact constant mais temps de passage variables.....	108
6. Expériences complémentaires dans le réacteur à lit fixe	109
7. Conclusions.....	115
Conclusion générale.....	117
Bibliographie.....	121

Annexes

Annexe 1 : Techniques expérimentales et grandeurs cinétiques

1. Techniques expérimentales.....	137
1.1. Alimentation en gaz.....	137
1.2. Colonnes chromatographiques.....	138
1.3. Etalonnage du chromatographe.....	138
2. Grandeurs cinétiques	140
2.1. Temps de passage ou temps de résidence τ	140
2.2. Temps de contact.....	140
2.3. Conversions	140
2.4. Bilan de carbone	142
2.5. Les sélectivités	142
2.6. Rendements.....	143

Table des Matières

Annexe 2 : Vérification des critères de David et Matras

1. Vérification de la turbulence du jet	146
2. Condition de recyclage.....	147
3. Condition de la limite sonique.....	147

Annexe 3 : Les phénomènes de diffusion interne et externe

1. Diffusion externe	149
1.1. Fraction externe	149
1.2. Dimension caractéristique de la pastille <i>L</i>	150
1.3. Calcul de la vitesse apparente.....	150
1.4. Calcul du coefficient de transfert.....	151
1.4.1 Le critère de Sherwood.....	151
1.4.2. Calcul du nombre de Reynolds	152
1.4.3. Calcul du nombre de Schmidt	154
1.4.4. Calcul du nombre de Sherwood.....	154
2. Diffusion interne.....	154
2.1. Diffusivité dans des pores de catalyseur.....	154
2.2. Module de Weisz.....	156

Annexe 4 : Le mécanisme homogène complet

Le mécanisme homogène complet.....	159
------------------------------------	-----

Annexe 5 : Techniques de caractérisation des catalyseurs

1. Mesure de la surface spécifique (B.E.T.).....	175
2. Diffraction des Rayons X (D.R.X.).....	176
3. Microscopie Electronique à Transmission (M.E.T.)	176
4. Microanalyse par émission X (E.D.X.).....	178
5. Réduction en température programmée (T.P.R.).....	180
6. Oxydation en température programmée (T.P.O.).....	181

Table des Matières

Annexe 6 : La réaction d'OPM avec Ni/CeO₂

1. Préparation du catalyseur	183
2. Performances catalytiques.....	184
3. Caractérisation des catalyseurs	186
3.1. <i>Analyses DRX</i>	186
3.2. <i>Aire BET</i>	187
3.3. <i>Profils TPR</i>	188
4. Discussion	189

Chapitre I

Introduction Générale

1. Contexte : les enjeux énergétiques
2. Valorisation du gaz naturel
3. Production de gaz de synthèse
4. L'oxydation catalytique partielle du méthane
5. Le choix du catalyseur
6. Objectifs de ce travail

Ce premier chapitre a pour objectif d'introduire et de présenter les thématiques de recherche de ce travail. Après des considérations générales, le lecteur est amené progressivement au cœur du sujet.

1. Contexte : les enjeux énergétiques

Depuis 20 ans, on consomme deux fois plus de pétrole que l'on en découvre, selon l'Institut Français du Pétrole. Si les deux premiers chocs pétroliers étaient des crises de l'offre, aujourd'hui en 2006 les prix élevés du baril sont surtout liés à la demande, notamment américaine et chinoise. Le rythme de croissance de la consommation ainsi que le niveau des réserves restent inconnus mais le monde est déjà entré dans l'après-pétrole.

Il est donc crucial de développer de nouvelles sources d'énergie pour satisfaire une demande croissante. La prise de conscience des problèmes environnementaux et climatiques apporte de nouvelles exigences sur la qualité des procédés et le contrôle des émissions. La nouveauté doit s'inscrire dans un contexte de « développement durable », et cet oxymore traduit bien le malaise et les difficultés inhérentes à ces nouveaux projets. A cela s'ajoute des considérations stratégiques et géopolitiques qui souvent complexifient les démarches et les réalisations scientifiques à une échelle mondiale.

Les protocoles à caractère écologique, tel que celui de Kyoto, sont non seulement difficiles à ratifier par l'ensemble des pays mais de plus, les objectifs à atteindre sont souvent utopiques. C'est le cas notamment des énergies renouvelables. Les énergies solaires et éoliennes, dont parlent beaucoup les journalistes, sont intéressantes pour des applications ponctuelles mais leurs contributions dans la production énergétique globale sont marginales puisqu'elles ne devraient couvrir que 1,3 % des besoins en énergie en Europe à l'horizon 2020. La part de l'énergie hydraulique dans les énergies non polluantes est importante mais dans certains pays, tel que la France, les infrastructures mises en œuvre sont déjà au maximum ce qui rend son potentiel de développement très faible.

Il est intéressant de constater que des concepts tel que « efficacité énergétique » prennent de plus en plus d'importance. A ce sujet, la commission des communautés européennes a publié en 2005 un livre vert sur « Comment consommer mieux avec moins » et dont l'objectif est de définir des plans d'action pour faire des économies substantielles d'énergie. Citons en exemple les Pays-Bas qui possèdent l'une des industries les plus performantes du monde en terme d'efficacité énergétique, elles épargneront 82000 TJ (ou 2Mtep) d'ici 2012, ce qui évitera une émission de quelques 5,7 millions de tonnes de CO₂.

Dans un tel contexte où cohabitent protection de l'environnement et besoins en énergie, l'énergie nucléaire et son développement avec des projets comme *ITER* prend tout son sens. Mais là encore, la dangerosité et les risques potentiels des déchets peuvent être des freins à son développement et la peur plus ou moins légitime d'attaques terroristes ajoute à la frilosité de son développement.

Parmi les sources énergétiques disponibles, le gaz naturel fait partie des plus abondantes. Ses réserves mondiales prouvées sont en constante progression et correspondent actuellement aux estimations des ressources mondiales en pétrole brut. Les réserves actuelles ont une durée de vie estimée à 60 ans environ si le rythme de consommation reste constant. Elles restent très concentrées puisque 3 pays en possèdent plus de la moitié, à savoir 26% en Russie, 15% en Iran et 14% au Qatar. Quant à la production, elle est essentiellement réalisée par la Russie et les Etats-Unis qui totalisent 42% de la production mondiale. D'après l'agence internationale de l'énergie (AIE), la demande mondiale de gaz est amenée à augmenter de 2,1 %/an d'ici 2030. De plus, la part du gaz dans la production d'énergie devrait doubler en Europe d'ici 2020, compensant en partie la fermeture d'un certain nombre de centrales nucléaires. Il est intéressant de noter que c'est le secteur de l'électricité qui tire la demande, il est en effet possible de convertir l'énergie thermique provenant de la combustion du gaz naturel en énergie électrique. Le gaz est préféré à d'autres énergies pour des raisons d'ordre économique et environnemental. En effet, il peut être totalement désulfuré et sa combustion n'engendre pas de pluies acides ni de poussières. De plus, grâce à sa teneur élevée en hydrogène et à son fort pouvoir calorifique (37500 kJ.m^{-3}), il brûle en contribuant moins que le pétrole et le charbon à l'effet de serre provoqué par l'accumulation de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

La difficulté de transport du gaz naturel représente un frein au développement de son commerce international. Il peut être transporté par gazoduc sous forme de gaz comprimé ou par méthanier après liquéfaction. Le transport par gazoduc représente la solution la plus simple mais requiert la mise en place d'un réseau de conduites reliant sites de production et sites de réception. Le transport par méthanier nécessite la liquéfaction du gaz naturel qui est transporté en phase liquide à la pression atmosphérique aux environs de -160°C . Cette solution est préférée pour de grandes distances. Une autre solution, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, consiste à convertir le gaz naturel par voie chimique en un produit liquide dans les conditions ambiantes, tel que le méthanol ou l'essence. [Rojey et al (1994)]

Dès les années 70, l'industrie gazière a su affirmer son rôle majeur comme source énergétique à l'échelle mondiale. Aujourd'hui, alors que la concurrence entre sources d'énergie s'intensifie en liaison avec des prix élevés, le gaz naturel reste celle dont la progression dans le bilan énergétique devrait continuer à être la plus rapide dans les années à venir.

2. Valorisation du gaz naturel

Il est important de développer des sources d'énergie permettant à la fois de répondre à la demande et de remplacer les ressources déclinantes. De plus, les avancées significatives dans le domaine de la recherche sont nécessaires pour développer une gamme d'options énergétiques. Les recherches menées pour la valorisation du gaz naturel font parties intégrantes de ces objectifs.

Dans l'avenir, le marché de la conversion chimique du gaz naturel pourrait s'élargir considérablement dans le contexte d'une augmentation du prix du pétrole et dans la perspective de progrès techniques améliorant la rentabilité des procédés.

Le constituant majoritaire du gaz naturel est le méthane. Il contient également des impuretés, tels que les composés soufrés (H_2S), les composés azotés, du dioxyde de carbone CO_2 ou des métaux lourds (Hg, Pb, As), qu'il convient d'éliminer avant son utilisation. Notons que le procédé de désulfuration est une étape plus facile pour le gaz naturel que pour le pétrole ce qui permet d'obtenir de manière efficace des teneurs résiduelles en soufre très faibles. On trouve également en proportions variables des hydrocarbures légers contenant entre 2 et 4 atomes de carbone. Les gaz naturels qui contiennent des hydrocarbures plus lourds subissent un dégasolinage. Ainsi, parler de « valorisation du gaz naturel » revient souvent à parler de « valorisation du méthane ».

Le méthane est difficilement converti de manière directe. Rappelons d'ailleurs que l'énergie de la liaison C-H est forte et donc difficile à casser ($104 \text{ kcal.mol}^{-1}$ à 298 K). La plupart des études de conversion directe du méthane en produits intéressants sont restées au stade expérimental. C'est le cas du brevet de Benson relatif à la formation d'hydrocarbures saturés et insaturés à partir d'une flamme CH_4/Cl_2 [Benson (1980)] ou encore du procédé IFP sur la pyrolyse du méthane à haute température en présence d'hydrogène pour la formation de composés C_2 , de benzène et d'hydrogène ainsi que du procédé Gaz de France pour la formation d'acétylène à partir de méthane dans une flamme H_2/O_2 [Côme (1987), Vedrenne et al (1990)].

A contrario, la transformation indirecte du méthane en passant par le gaz de synthèse (mélange de CO et de H_2) est intéressante et viable économiquement. La figure I-1 résume les différentes voies possibles de conversion du méthane à partir du gaz de synthèse [D'après Kiennemann et Courty (2002)].

On constate la grande variété des produits obtenus, citons notamment l'ammoniac, le méthanol [Lunsford (1988)], des éthers, ou encore l'essence. Le méthanol est produit à l'aide de catalyseurs de type Cu/ZnO [Fleisch et al (2001)] selon $CO + 2H_2 = CH_3OH$, il peut être ensuite transformé en hydrocarbures supérieurs

avec des catalyseurs zéolithiques par les procédés MTG (Methanol to Gasoline) tels que ceux des sociétés Mobil [Maiden (1988)] et Sasol [Dry (1988)].

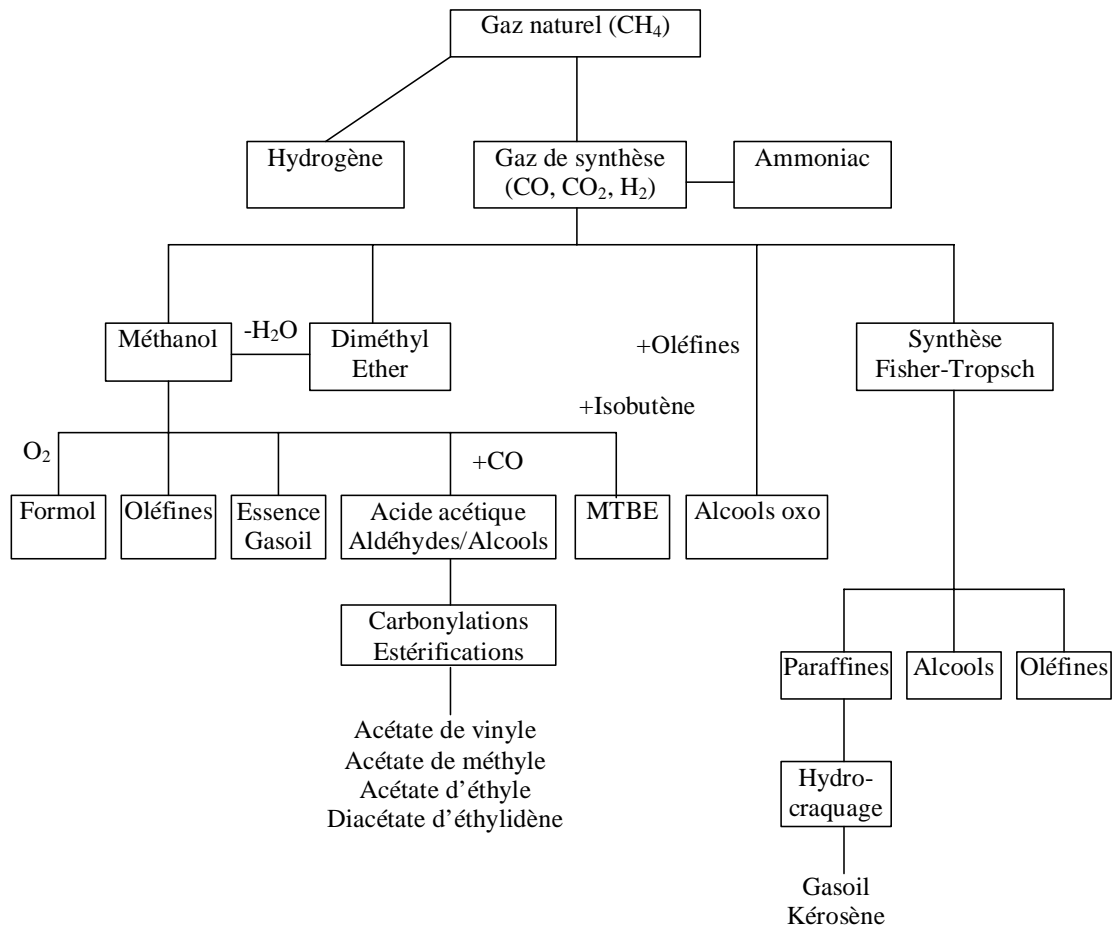


Figure I-1. Principales voies de conversion indirecte du gaz naturel

L'une des utilisations majeures du gaz de synthèse est la synthèse de *Fischer-Tropsch* visant à former des hydrocarbures par réaction du gaz de synthèse selon $nCO + 2nH_2 = (-CH_2-)_n + nH_2O$. Ce procédé est plus connu sous l'acronyme « GTL » qui signifie « Gas To Liquids ».

Connue depuis 1902 par Sabatier et Senderens et développé par Fischer et Tropsch dès 1923, les perspectives de développement de cette technologie sont aujourd'hui très grandes. Beaucoup d'entreprises pétrolières investissent des sommes colossales dans le développement de ce procédé à l'instar de B.P., ExxonMobil, ConocoPhillips, Statoil ou Shell.

Rappelons brièvement le principe de fonctionnement d'une unité GTL :

Une unité Gas to Liquids par Fischer-Tropsch (FT) est constituée de 3 blocs fondamentaux :

- Le premier bloc est la production de gaz de synthèse à partir de gaz naturel, avec de la vapeur d'eau et/ou de l'oxygène (voir paragraphe suivant). Le gaz de synthèse doit avoir un rapport H_2/CO d'environ 2. La production de gaz de synthèse peut représenter jusqu'à 60% des investissements sur de grandes installations lorsque du gaz naturel est utilisé [Aasberg-Petersen et al (2001) ou Rostrup-Nielsen et al (2000)]. C'est pourquoi il est primordial d'améliorer les procédés existants et d'explorer en même temps de nouvelles voies de synthèse.

- Le second bloc est le cœur de la chaîne GTL, c'est la synthèse Fischer-Tropsch qui transforme le gaz de synthèse en longues chaînes paraffiniques d'hydrocarbures. Les procédés de Fischer/Tropsch peuvent être distingués en fonction du type de réacteur utilisé qui dépend lui-même de la nature du système catalytique mis en œuvre. Le lit fixe est le plus simple des procédés, avec des tubes remplis de catalyseurs solides à travers lesquels passe le gaz de synthèse. C'est la base du procédé SMDS (*Shell-Middle-Distillate-Synthesis Process*). Avec le lit fluidisé on peut atteindre des capacités par réacteur importantes mais l'opération peut être assez délicate. Le procédé Synthol de Sasol utilise cette technologie. Le réacteur 3-phases (ou *slurry*) développé par Sasol ou ExxonMobil combine la possibilité d'obtenir de grandes capacités par train et une meilleure flexibilité opératoire. L'IFP travaille actuellement sur ce type de réacteur.

- Le troisième bloc est celui de l'hydro-isomérisation où sont cassées et remodelées les longues chaînes d'hydrocarbures. On obtient alors environ $\frac{1}{4}$ d'une coupe de naphta et $\frac{3}{4}$ d'une coupe diesel.

Un schéma de principe est donné sur la figure I-2 où sont représentés les 3 principaux blocs [d'après **la revue panorama 2006 de l'IFP, www.ifp.fr**]:

L'intérêt majeur du GTL est l'obtention d'une coupe diesel de synthèse de grande qualité, ne contenant pas de soufre, ni d'aromatiques et bénéficiant d'un indice de cétane très élevé. Il en résulte une réduction de toutes les émissions à l'échappement par rapport à un diesel standard, en particulier des NO_x , du CO et des fumées. Au-delà de cet aspect environnemental, le diesel FT s'inscrit également dans une volonté de diversifier le secteur des transports en proposant des carburants alternatifs issus du gaz naturel, du charbon (*CTL = Coal To Liquids*), ou de la biomasse (*BTL = Biomass To Liquids*) avant éventuellement l'avènement de l'ère hydrogène.

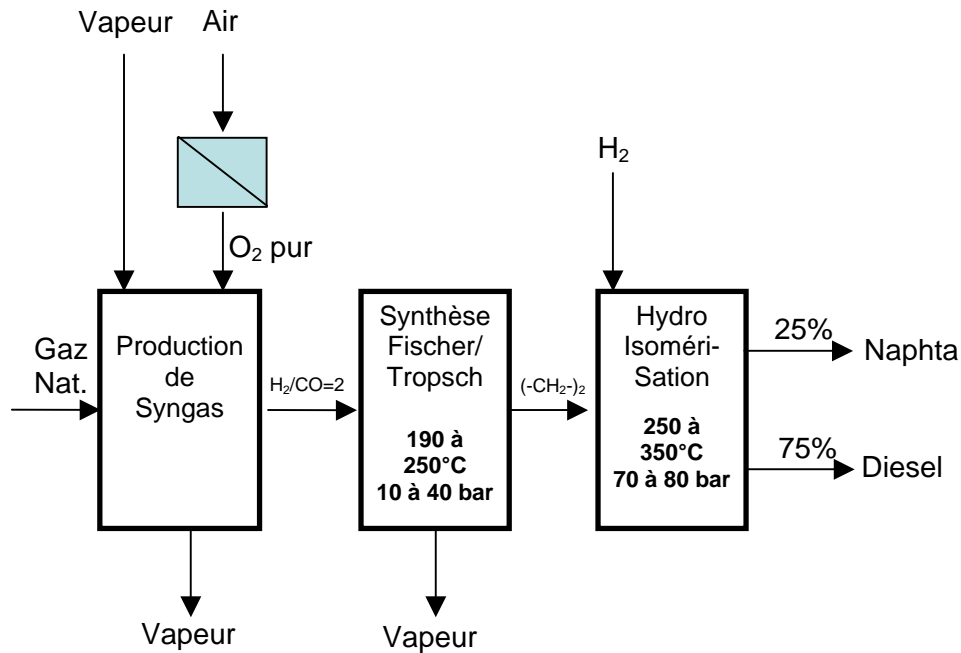


Figure I-2. Schéma de principe d'une unité GTL.

3. Production de gaz de synthèse

De manière générale, le gaz de synthèse est un mélange d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone. Selon son utilisation, le rapport de ces trois constituants peut varier. Ainsi, par exemple dans le cas de la synthèse de Fischer-Tropsch à basse température, le gaz de synthèse ne doit pas contenir de dioxyde de carbone et le rapport H_2/CO optimal est égal à 2. Dans ce dernier cas la dénomination « gaz de synthèse » se réfère au mélange CO / H_2 .

Le gaz de synthèse peut être produit à partir de différentes sources, telles que la biomasse, le charbon, les huiles lourdes ou résidus lourds ainsi que le gaz naturel (le méthane). Dans la suite, l'attention sera essentiellement portée sur le méthane. Le paragraphe précédent montre bien que le gaz de synthèse est le pivot pour la synthèse de composés chimiques intéressants. Pour le produire, il existe différentes voies qui sont résumées dans le tableau I-1 [D'après Rostrup-Nielsen et al (2002)].

Le reformage à la vapeur (*steam reforming*) est aujourd'hui le procédé le plus répandu pour la production de gaz de synthèse [Rostrup-Nielsen et al (1988 et 2002)]. D'après l'équation stoechiométrique correspondante (réaction 1 du tableau I-1), le rapport H_2/CO obtenu est égal à 3. Si la vapeur est remplacée par du CO_2 (*dry reforming*), on obtient alors un rapport égal à 1 d'après la stoechiométrie de la réaction.

Selon les procédés envisagés, les différentes réactions du tableau I-1 ont plus ou moins d'importance et sont couplées avec la réaction de gaz à l'eau (*Water Gas Shift-*

Réaction 3 du tableau I-1). C'est pourquoi, le rapport H₂/CO peut varier notablement selon le procédé et les conditions opératoires.

Par exemple, ce rapport est généralement compris entre 2,8 et 4,8 pour le reformage à la vapeur avec du méthane, ou entre 1,7 à 2 pour l'oxydation partielle. Notons que pour la production de l'hydrogène, la réaction de gaz à l'eau est réalisée en aval des réactions de reformage à l'aide d'un catalyseur à base de cuivre à faibles températures (210-330°C) afin de convertir totalement le monoxyde de carbone et obtenir d'avantage d'hydrogène et de dioxyde de carbone.

Procédé	ΔH_{298}^0 (kcal.mol ⁻¹)
Reformage à la vapeur (Steam reforming)	
1. $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	49,2
2. $C_nH_m + nH_2O = nCO + (n + 1/2m)H_2$	280,6 (pour n-C ₇ H ₁₆)
3. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-9,8
Reformage au CO₂ (Dry reforming)	
4. $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	59
Reformage autotherme (Autothermal Reforming - ATR)	
5. $CH_4 + \frac{3}{2}O_2 = CO + 2H_2O$	-124,2
6. $CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	49,2
7. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$	-9,8
Oxydation partielle (Partial Oxidation)	
8. $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CO + 2H_2$	-9,1

Tableau I-1. Les principales réactions pour la production de gaz de synthèse.

L'oxydation partielle est une réaction qui fait figure de solution alternative par rapport aux réactions de reformage classiques.

Elle peut être réalisée selon deux possibilités :

- **Sans catalyseur** à hautes température afin de convertir notablement le méthane et d'éviter au maximum le dépôt de carbone. Citons en particulier le procédé autotherme qui est un procédé hybride entre oxydation partielle et reformage. Le dépôt de carbone peut être évité par ajout d'une quantité de vapeur d'eau appropriée. Le principal intérêt étant d'utiliser l'exothermicité de la réaction d'oxydation partielle pour réaliser les réactions de reformage, qui elles sont endothermiques.

C'est alors un gain énergétique et financier important qui peut être réalisé. De plus, selon la composition de l'alimentation en réactifs, notamment en oxygène et en vapeur d'eau, la composition de sortie du gaz de synthèse peut être ajustée et optimisée selon les besoins et les applications en aval du procédé.

Par ailleurs, les débits de gaz peuvent être importants et le dioxyde de carbone peut être recyclé. Ce procédé exige cependant un excellent contrôle de la réaction avec une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu.

- **Avec catalyseur**, on parle alors d'oxydation *catalytique* partielle du méthane. Dans ce cas, les réactifs à savoir le méthane et l'oxygène sont prémélangés et la réaction se déroule dans un réacteur catalytique. Le point fort est la possibilité d'obtenir un gaz de synthèse présentant un rapport H_2/CO égal à 2, ce qui est très intéressant pour une utilisation directe pour les réactions de Fischer-Tropsch. Jusqu'à présent, cette réaction n'est pas directement exploitée dans l'industrie.

Le choix de la technologie et du procédé pour la production de gaz de synthèse est principalement dicté par la composition désirée et par la taille du procédé. Notons que la réaction d'oxydation est plus rapide que les réactions de reformage ce qui permet de concevoir des réacteurs plus petits avec une productivité importante [**Bharadwaj et Schmidt (1995)**].

Le tableau I-2 récapitule les compositions optimales en gaz de synthèse selon les applications envisagées.

Dans notre travail, nous nous sommes attachés à l'étude de l'oxydation catalytique partielle du méthane. Il s'agit donc de produire un gaz de synthèse de composition $H_2/CO = 2$ utilisable directement pour la synthèse de Fischer-Tropsch basse température.

L'oxydation partielle du méthane peut également être envisagée comme étant une première étape pour la production d'hydrogène et trouve ainsi une application directe pour l'alimentation de piles à combustible. Dans ce cas, il est important de convertir le monoxyde de carbone par la réaction de gaz à l'eau (réaction 7 du tableau I-1) puis d'effectuer une oxydation préférentielle du CO restant en CO_2 par apport d'air comprimé afin d'obtenir une concentration aussi faible que possible en CO (le CO est un poison pour les piles à combustibles de type PEMFC - *Piles à Membranes Echangeuses de Protons* - et sa concentration doit être inférieure à 50 ppm).

L'oxydation partielle du méthane peut ainsi être couplée aux réactions de reformage afin de produire *in situ* de l'hydrogène ce qui évite les problèmes de stockage et d'alimentation en hydrogène.

Pour des applications nécessitant une bonne pureté en hydrogène, il est nécessaire de séparer l'hydrogène du mélange gazeux, en utilisant par exemple des techniques membranaires telles que les membranes composites au palladium [Ma et al (2004), Guazzone et al (2005)].

Procédé	Composition Optimale	Co-réactif
Ammoniac	$H_2 / N_2 = 3$	
Méthanol	$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2$	
DME (Di-Méthyl-Ether)	$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2$	
Fischer-Tropsch (Haute T)	$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2$	
Fischer-Tropsch (Basse T)	$H_2 / CO \approx 2$	
Acide acétique	CO	méthanol
Alcools	$H_2 / CO = 1$	oléfines
Hydrogène industriel	$99,99H_2$	
Hydrogène pour Piles à Combustible type PEMFC	$< 50 ppm CO$	
Gaz réducteur (ex : Minerai de Fer)	$\frac{H_2O + CO_2}{H_2 + CO + CO_2 + H_2O} \leq 0,05$	

Tableau I-2. Compositions optimales du gaz de synthèse selon le procédé envisagé

4. L'oxydation catalytique partielle du méthane

4.1. Gaz de synthèse et réactions secondaires

Il est important de noter dès à présent que la réaction entre méthane et oxygène peut conduire à différents produits possibles. Selon les conditions opératoires (comme le rapport d'entrée CH_4/O_2), la thermodynamique et la cinétique des réactions, les quantités des différents produits obtenus peuvent varier.

Le tableau I-3 récapitule différentes réactions stoechiométriques possibles conduisant à divers produits de réaction [d'après **Hu et Ruckenstein (2004)**].

Réaction	$\Delta G^0 (kcal.mol^{-1})$			
	400 K	600 K	800 K	1000 K
1- $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = \frac{1}{2}C_2H_4 + H_2O$	-34,6	-35,1	-35,8	-36,4
2- $CH_4 + \frac{1}{4}O_2 = \frac{1}{2}C_2H_6 + \frac{1}{2}H_2O$	-18,4	-17,1	-15,8	-14,5
3- $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CH_3OH$	-25,4	-23,0	-20,5	-18
4- $CH_4 + O_2 = HCHO + H_2O$	-69,0	-70,0	-70,8	-71,2
5- $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	-191,3	-191,3	-191,3	-191,3
6- $CH_4 + \frac{1}{2}O_2 = CO + 2H_2$	-25,0	-33,9	-43,1	-52,5

Tableau I-3. Différentes réactions stoechiométriques impliquant le méthane et l'oxygène comme réactifs.

Ainsi, lors de la réaction d'Oxydation Partielle du Méthane (OPM), on peut donc s'attendre à produire en plus du gaz de synthèse, de l'eau H_2O , du dioxyde de carbone, de l'éthane et de l'éthylène (composés C_2), du méthanol et du formaldéhyde. La sélectivité et le rendement de la réaction d'OPM dépendent des conditions opératoires utilisées, du réacteur et du catalyseur utilisé. En particulier, comme l'a montré **Zhu et al (2001)** pour l'oxydation partielle du méthane, il est préférable de travailler avec un rapport $CH_4/O_2 = 2$ (rapport stoechiométrique), à des températures supérieures à 1073 K et à faible pression pour obtenir les meilleurs résultats. Ainsi dans l'ensemble de ce travail, le rapport d'entrée des réactifs CH_4/O_2 est choisi toujours égal à 2 et la pression du réacteur est légèrement supérieure à la pression atmosphérique (107 kPa). De plus, la pression partielle des réactifs est faible car ils sont fortement dilués dans l'argon.

Dans les années 1980, de nombreux efforts ont été réalisés sur la conversion directe du méthane en composés C_2 (réactions 1 et 2 du tableau I-3). Il s'agit des réactions dites de « couplage oxydant du méthane » (OCM) qui sont favorisées pour des rapports d'entrée $CH_4/O_2 > 4$. Mais la conversion directe du méthane en C_2 souffre d'un inconvénient majeur ; à forte conversion, la sélectivité en C_2 atteint une valeur limite (de l'ordre de 25%) qu'il n'est pas possible de dépasser quelque soit le catalyseur [**Mc Carty (1992)**]. Les perspectives et les limites de ce procédé sont résumées dans la revue publiée par **Guczi et al (1996)**.

4.2. Le mécanisme général de la réaction

Le mécanisme de la production de gaz de synthèse est encore aujourd'hui discuté et débattu dans la littérature. Deux mécanismes différents sont proposés, le

premier est le *mécanisme direct* dans lequel H_2 et CO sont des produits primaires de la réaction d'oxydation partielle. Le second mécanisme (*mécanisme indirect*) s'effectue en deux étapes, dans la première étape le méthane est totalement oxydé en eau et dioxyde de carbone puis dans la seconde étape ces produits de la combustion totale réagissent par reformage avec le méthane pour former du gaz de synthèse.

Historiquement, **Prettre et al (1946)** ont observé la présence d'un pic de température important à l'entrée du lit catalytique. Ils en ont conclu que ce pic était dû à la chaleur dégagée lors de la combustion du méthane et que les réactions de reformage avaient lieu après la réaction de combustion, conduisant ainsi à la formation de gaz de synthèse. Ce phénomène a d'ailleurs été ensuite observé par divers auteurs, notamment **Dissanayake et al (1991)**, et la même conclusion fut apportée. Citons également les travaux de **Vermeiren et al (1992)** dans lesquels il est montré que le pic de température peut se déplacer le long du lit catalytique selon les conditions opératoires, notamment le débit d'alimentation en gaz.

D'un autre côté **Hickman et Schmidt (1993)** ont observé que la réaction d'OPM peut se faire à débits très élevés pour lesquels, selon les auteurs, les réactions de reformage n'ont pas lieu avec le catalyseur monolithique à base de platine. Plus récemment, **Otsuka et al (1998)** ont réalisé la réaction d'OPM avec un catalyseur CeO_2 en réalisant des injections de méthane sans oxygène, l'oxygène provenant de la structure cristallographique de la cérine. La production de gaz de synthèse suggère alors que la réaction s'effectue selon le mécanisme direct.

Il est intéressant de constater que les arguments en faveur du mécanisme direct ou du mécanisme indirect sont souvent très convaincants. Et la discussion sur le choix du mécanisme constitue un motif de publication en tant que tel. Pour s'en convaincre, le lecteur est invité à consulter les publications suivantes en plus de celles précédemment citées :

Pour le mécanisme direct : **Hu et Ruckenstein (1995, 1996)**, **Chu et al (1996)**, **Au et Wang (1997)**, **Lu et al (1998)**, **Ruckenstein et Hu (1999)**, **Tulenin et al (2004)**.

Pour le mécanisme indirect : **Diskin et al (1998)**, **Tsipouriari et al (1998-a)**, **Ito et al (1999)**.

L'importance des conditions opératoires sur le mécanisme, telles que la nature du catalyseur, le type de réacteur, le temps de contact, les débits ou la température, mérite d'être étudiée plus en détail. En effet, il est possible que le mécanisme s'approchant le plus possible de la réalité, soit un mécanisme mixte dont la part directe ou indirecte soit plus ou moins dominante selon les conditions opératoires.

C'est d'ailleurs notre point de vue pour le catalyseur Ni/La₂O₃ dont l'étude est développée dans le chapitre V.

5. Le choix du catalyseur

Sans catalyseur, la production de gaz de synthèse par oxydation partielle nécessite des températures élevées, avoisinant 1000°C. Pour abaisser cette température de réaction, de nombreux catalyseurs ont été envisagés. Ces catalyseurs peuvent être supportés, ou non, ils sont de formes diverses, ce peut être des pastilles, des monolithes extrudés, des gazes métalliques ou encore des mousses en céramique. L'une des contraintes à satisfaire étant la faible perte de charge induite par les catalyseurs. Ils doivent permettre également de travailler à faible temps de contact afin d'éviter éventuellement la formation de produits non désirés.

Parmi les catalyseurs efficaces, ceux contenant des métaux nobles tiennent une place particulièrement importante. Citons notamment les catalyseurs à base de platine [**Fathi et al (2000)**, **Monnet et al (2001)**, **Soick et al (1996)**, **Mattos et al (2002)**] ainsi que ceux à base de rhodium [**Au et Wang (1997)**, **Boucouvalas et al (1994)**, **Takehira et al (1996)**] dont les résultats restent meilleurs que ceux obtenus avec du platine [**Mallens et al (1997)**, **Hickman et Schmidt (1993)**]. Par exemple, à 1050 K (777°C) et 1 atm avec un rapport de réactifs dilués dans l'azote tel que CH₄ / O₂ / N₂ = 2 / 1 / 4, **Vernon et al (1990)** ont obtenu une conversion du méthane supérieure à 93% avec des sélectivités en CO et H₂ avoisinant 95 % en utilisant un catalyseur 1% mass. Rh/Al₂O₃ avec une bonne stabilité.

En réalité, l'inconvénient majeur des métaux nobles est leur coût prohibitif. Et c'est pourquoi de nombreuses études s'intéressent au nickel qui présente une bonne activité catalytique et qui peut être jusqu'à 200 fois moins cher que les métaux nobles.

Actuellement, la teneur moyenne en nickel dans les catalyseurs est de l'ordre de 15% massique même si la fourchette est large et comprise entre 7% et 80%. En général la dispersion du nickel et la surface spécifique du catalyseur dépendent de la quantité de nickel déposé sur le support. Ainsi, la surface spécifique augmente avec la teneur en nickel au détriment de la dispersion des cristallites. Notons également que l'agrégation des particules de nickel peut survenir pendant la réaction d'OPM [**Alzamora et al (1981)**], ce qui diminue la dispersion et les performances catalytiques pour des conditions opératoires fixées.

Dans l'industrie, les catalyseurs à base de nickel contiennent également souvent de l'oxyde de calcium (CaO) dont la teneur massique est comprise entre 10 et 13%. Cet ajout de CaO permet d'augmenter la résistance mécanique des pastilles de catalyseur

afin d'éviter les phénomènes d'attrition [**Freni et al (2000)**]. Ils contiennent également de l'oxyde de potassium (jusqu'à 7% massique) afin d'éviter ou d'inhiber la formation de coke. Enfin, l'ajout de silice (jusqu'à 16 % massique) permet de stabiliser l'oxyde de potassium.

Lors de la réaction d'OPM, il est possible que du carbone se forme et se dépose dans le réacteur ou à la surface du catalyseur. Ce dépôt de carbone peut être produit par de nombreuses réactions dont les principales sont résumées dans le tableau I-4.

Réaction	$\Delta H_{298}^0 (kcal.mol^{-1})$
1- $CH_4 = C + 2H_2$	17,9
2- $2CO = C + CO_2$	-41,1
3- $CO + H_2 = C + H_2O$	-31,3

Tableau I-4. Principales réactions de formation du carbone solide

Le dépôt de carbone a pour effet de bloquer les sites catalytiques ce qui engendre une désactivation du catalyseur. Les catalyseurs à base de Nickel sont très sensibles au dépôt de carbone, c'est d'ailleurs leur inconvénient majeur. Le carbone déposé est souvent de type « filamenteux », il se forme de la façon suivante : le monoxyde de carbone ou le méthane se dissocient à la surface du catalyseur ce qui produit des atomes de carbones adsorbés. Ces derniers diffusent à travers la particule de nickel et l'accumulation engendre une nucléation à l'interface entre le support et la particule métallique. Ceci a pour effet principal de modifier la structure des cristaux de nickel qui peuvent se briser, s'émietter et se détacher du support. De plus, si les sites catalytiques sont recouverts par le carbone, l'activité catalytique globale diminue.

Pour éviter le dépôt de carbone, de nombreuses recherches sont menées sur la formulation du support ou sur divers précurseurs tels que les perovskites ou les solutions solides [**Yamazaki et al (1996)**, **Chen et al (1998)**, **Provendier et al (1999)**, **Leroi et al (2004)**]. L'idée étant de conserver la très bonne activité catalytique observée initialement pendant un temps de fonctionnement important.

Il ressort de ces études que le support doit être basique [**Kuś et al (2003)**] et qu'une forte interaction entre particules de nickel et support doit exister [**Barbero et al (2003)**]. La forme active du nickel pour l'OPM est le nickel de valence zéro, c'est-à-dire le nickel métallique [**Van Looij et Geus (1997)**, **Campbell et al (1993)**, **Tulenin et al (2004)**, **Chu et al (1996)**]. Or il s'avère que la réduction de NiO en Ni⁰ est plus difficile avec les supports acides, tels que SiO₂-Al₂O₃ ou certaines zéolithes HY, ce qui diminue l'activité catalytique [**Vermeiren et al (1992)**].

Parmi les catalyseurs intéressants, citons notamment ceux à base de terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb) qui présentent une activité catalytique à faibles températures (typiquement 550°C).

De plus lorsque la température de réaction varie, les performances catalytiques et les sensibilités ne varient que très faiblement. L'un des catalyseurs les plus intéressants est le catalyseur Ni/La₂O₃.

Avec ces catalyseurs, le dépôt de carbone est relativement faible et il a peu d'influence sur l'activité catalytique, ce qui signifie que le carbone déposé ne bloque pas les sites actifs. Sur ces catalyseurs, le dépôt de carbone serait dû essentiellement aux réactions 2 et 3 du tableau I-4, à savoir la réaction de Boudouard et la réduction de CO par H₂ respectivement [Baerns et al (1997)]. Par contre, à plus hautes températures, la formation de carbone par décomposition de méthane deviendrait prépondérante (réaction 1 du tableau I-4) [Claridge et al (1993), Borowiecki (1984), Rostrup-Nielsen (1993)].

L'influence du support sur les performances catalytiques a été étudiée par Choudhary et al (1998) en considérant des catalyseurs de nickel supporté par ThO₂, UO₂, ZrO₂, SiO₂ ou TiO₂. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour ThO₂. De plus l'ajout de cobalt diminue la quantité de carbone déposé car ce dernier favorise l'oxydation des espèces CH_x (x = 0 - 3) adsorbées à la surface du catalyseur.

D'autres supports ont été étudiés par Roh et al (2001), il s'agit de CeO₂, ZrO₂, MgO, Al₂O₃, MgAl₂O₄ et Ce-ZrO₂. C'est le support Ce-ZrO₂ qui présente les meilleurs résultats avec une conversion du méthane de 85 % à 750°C et une très grande stabilité du catalyseur, contrairement aux autres supports. Ici, le cérium joue un rôle de stockage pour l'oxygène et améliore sa diffusion au sein du catalyseur ce qui a pour effet d'améliorer l'oxydation des espèces de surface. Le cérium modifie la structure cristallographique du catalyseur, la surface spécifique passe de 18 m².g⁻¹ à 55 m².g⁻¹, pour autant, la structure Ce-ZrO₂ est thermiquement stable.

Ces exemples illustrent bien les efforts de recherche visant au développement d'un catalyseur bon marché, efficace et stable. L'ensemble de ces points est récapitulé dans la revue publiée par York et al (2003).

6. Objectifs de ce travail

L'objectif premier de ce travail de thèse est d'apporter des éléments de réponse sur le mécanisme de l'oxydation partielle du méthane.

Dans un premier temps, le catalyseur envisagé est l'oxyde de lanthane La_2O_3 . L'étude cinétique a été réalisée dans un réacteur parfaitement agité décrit dans le chapitre II et qui permet de considérer les réactions hétéro-homogènes, c'est-à-dire les réactions ayant lieu à la fois dans la phase gazeuse et à la surface du catalyseur (Chapitre III). Le mécanisme de la réaction d'OPM avec La_2O_3 est décrit en considérant les réactions élémentaires en phase homogène et hétérogène (Chapitre IV).

Dans un second temps, ce sont des catalyseurs à base de nickel qui sont envisagés, à savoir $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ et Ni/CeO_2 (chapitre V et annexe 6 respectivement). Dans ce cas, l'objectif est d'obtenir des performances catalytiques intéressantes. Le mécanisme de la réaction est alors étudié d'un point de vue plus global, en considérant les réactions stoechiométriques décrites dans ce chapitre d'introduction.

Le fil conducteur de ce travail étant le développement et la caractérisation d'un catalyseur pour la réaction d'oxydation partielle du méthane en y associant des concepts de génie de la réaction et de cinétique chimique.

Chapitre II

Dispositif expérimental

1. Montage Expérimental
2. Les réacteurs
3. Analyse des gaz par chromatographie
4. La préparation et le conditionnement des catalyseurs.

Chapitre II – Dispositif expérimental

Dans ce second chapitre, nous proposons une description détaillée et illustrée du dispositif expérimental ainsi que des catalyseurs utilisés pour l'étude de l'oxydation partielle du méthane (OPM).

1. Montage Expérimental

1.1. Description générale

Le montage expérimental comprend trois parties que nous détaillerons par la suite :

- l'alimentation en gaz à savoir les deux réactifs, méthane et oxygène et le gaz diluant, l'argon.
- le réacteur, à savoir le réacteur auto-agité catalytique continu (RAC) ou le réacteur à lit fixe.
- l'analyse en ligne de la composition de sortie du mélange gazeux par chromatographie en phase gazeuse.

Globalement, la réaction est mise en oeuvre de la façon suivante :

Les gaz sont envoyés dans le réacteur à des débits connus et régulés par des régulateurs de débits massiques. Après réaction éventuelle, ils ressortent à une pression totale fixée à 800 torr. Cette pression est réglée par deux vannes qui permettent de faire varier la perte de charge en sortie du réacteur afin de maintenir une pression constante. La pression en sortie de réacteur est lue par un capteur de pression « *Air Liquide TB 808A I680 2 bar* ».

A la sortie du réacteur, le courant gazeux se divise en deux parties. Une partie du flux est directement évacuée tandis qu'une autre partie est envoyée vers le chromatographe pour analyse. Le débit de la seconde partie du flux est égal à $2,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Si aucune analyse n'est demandée, le gaz rejoint la première partie du flux et est évacué. Par contre lors d'une analyse le gaz est pompé, puis il est filtré à travers une membrane pour éviter une entrée de composés liquides dans l'appareil avant d'être injecté dans la colonne pour analyse. Le fonctionnement de l'injecteur est original, il sera développé dans le troisième paragraphe.

Un schéma général est fourni ci-après figure II-1 avec le réacteur auto-agité catalytique continu.

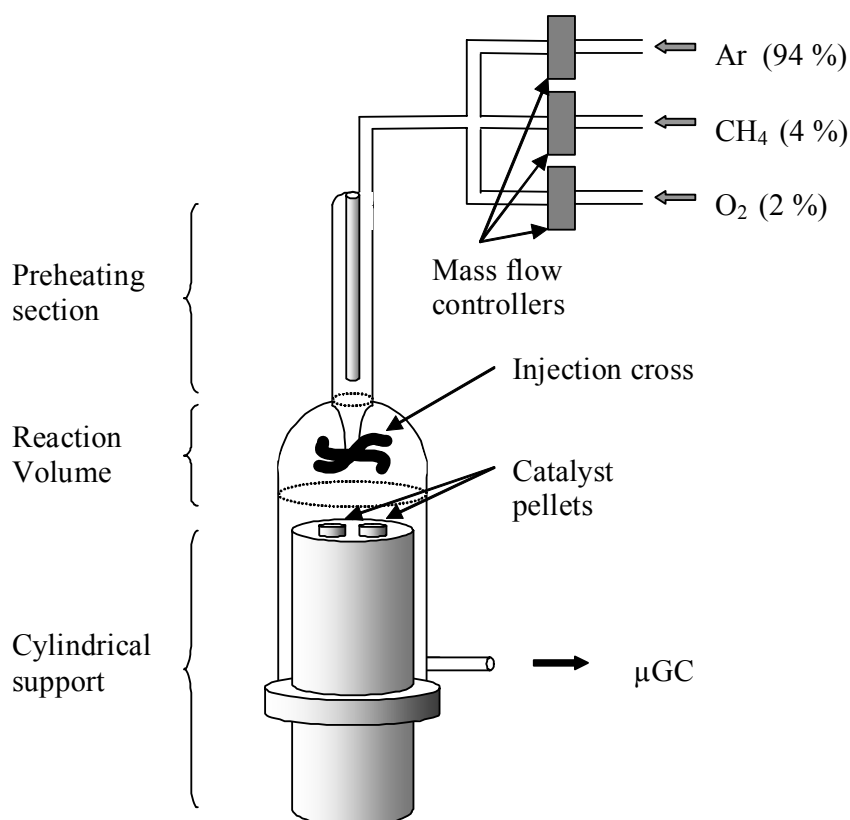


Figure II-1. Schéma expérimental général.

1.2. L'alimentation en gaz

Les gaz proviennent de bouteilles B50 pourvues de manodétendeurs. La pression en sortie de bouteille imposée par les manodétendeurs est égale à la pression en amont des régulateurs de débits massiques (RDM 280 de la société Air Liquide Alphagaz). Pour fonctionner correctement, les RDM doivent être soumis à une pression différentielle minimale entre l'amont et l'aval égale à 1 bar, ce qui équivaut à 2 bars en entrée pour une utilisation à pression atmosphérique. Nous avons choisi d'utiliser une pression de 4 bar.

Ces régulateurs permettent de connaître avec précision les débits volumiques des gaz envoyés dans le réacteur. Le RDM 280 est un système asservi en boucle fermée qui mesure la masse gazeuse à travers l'appareil, la compare avec une commande externe de débit et ajuste la vanne à la valeur de débit désiré. L'étalonnage de chaque RDM est effectué avec le gaz devant être régulé. On obtient alors une relation linéaire entre la valeur digitale affichée par le RDM et la valeur réelle du débit volumique.

Les gammes de débits et la pureté des gaz sont fournies dans l'annexe 1. On retiendra que le débit total dans les conditions standard STP est de l'ordre de

Chapitre II – Dispositif expérimental

1500 cm³.min⁻¹ (ou 25 cm³.s⁻¹) pour le réacteur RAC et de 150 cm³.min⁻¹ (ou 2,5 cm³.s⁻¹) pour le réacteur à lit fixe.

Il est à noter que les bouteilles de méthane et d'oxygène sont stockées à proximité du montage expérimental dans une armoire ventilée tandis que l'argon et l'hélium proviennent du réseau de gaz. De plus, l'argon sert non seulement à diluer les gaz réactifs mais joue aussi le rôle de gaz vecteur dans l'une des deux colonnes du chromatographe. Dans les deux cas, l'argon provient de la même bouteille.

1.3. Paramètres opératoires

L'étude de la réaction de l'oxydation partielle du méthane (OPM) a été réalisée en faisant varier divers paramètres :

- la température de réaction T : comprises entre 500 et 900°C
- le temps de passage τ : compris entre 0,6 et 6 s.
- le temps de contact t_c : compris entre 0 et 45 mg.s.cm⁻³ pour le réacteur RAC
et entre 0 et 750 mg.s.cm⁻³ pour le réacteur à lit fixe.

Les définitions du temps de passage et du temps de contact se trouvent dans l'annexe 1, §2.

Les paramètres fixés sont les suivants :

- la pression de sortie qui est aussi la pression dans le réacteur, le réacteur étant supposé idéal, parfaitement agité. Cette pression est égale à 800 torr, soit 1,053 atm.
- la composition d'entrée du gaz est telle que CH₄ / O₂ / Ar = 4 / 2 / 94. Le rapport CH₄/O₂ est égal à 2 car c'est le rapport optimal pour conduire la réaction d'OPM dans nos conditions [**Zhu et al (2001)**]. De plus, les réactifs sont largement dilués dans l'inerte afin non seulement d'éviter les variations de débits volumiques dues à l'avancement de la réaction mais aussi afin de mieux contrôler la température de la réaction et de limiter ainsi la présence de points chauds.

2. Les réacteurs

2.1. Le réacteur RAC

2.1.1. Description et conception

Ce type de réacteur développé au laboratoire, est utilisé depuis une quinzaine d'années pour différentes études cinétiques hétéro-homogènes, citons notamment

Chapitre II – Dispositif expérimental

l'étude de la réaction du couplage oxydant du méthane [Barbé (1993), Guéritey (1996), Côme et al (1996), Marquaire et al (1994, 1997)].

Initialement, le réacteur était utilisé pour des études cinétiques en phase homogène sans catalyseur. Il s'agissait alors d'un réacteur sphérique mis au point par **Matras et Villermaux (1973)** puis par **David et Matras (1975)** qui fournirent les règles de construction permettant l'extrapolation du réacteur à la dimension voulue.

Dans ce réacteur, les gaz pénètrent dans l'enceinte sphérique par 4 tuyères de 0,3 mm de diamètre formant une croix svastika. Le mélange est assuré par l'énergie cinétique des gaz projetés dans le réacteur. Le macro-mélange est assuré par la présence de deux courants de recyclage interne ainsi que par la turbulence créée par le croisement des courants de recyclage. Le réacteur peut alors être qualifié de réacteur parfaitement agité par jets gazeux.

A partir de ce réacteur, un nouveau réacteur (RAC) a été développé en 1990 pour l'étude cinétique de réactions hétéro-homogènes. Il s'agit d'étudier l'influence et l'importance de la réaction homogène se déroulant en phase gazeuse par rapport à la réaction hétérogène se déroulant à la surface du réacteur.

Pour ce faire, le réacteur originel a été modifié afin de pouvoir ajouter des dépôts catalytiques dans le réacteur. Une photographie du nouveau réacteur est fournie sur la figure II-2.

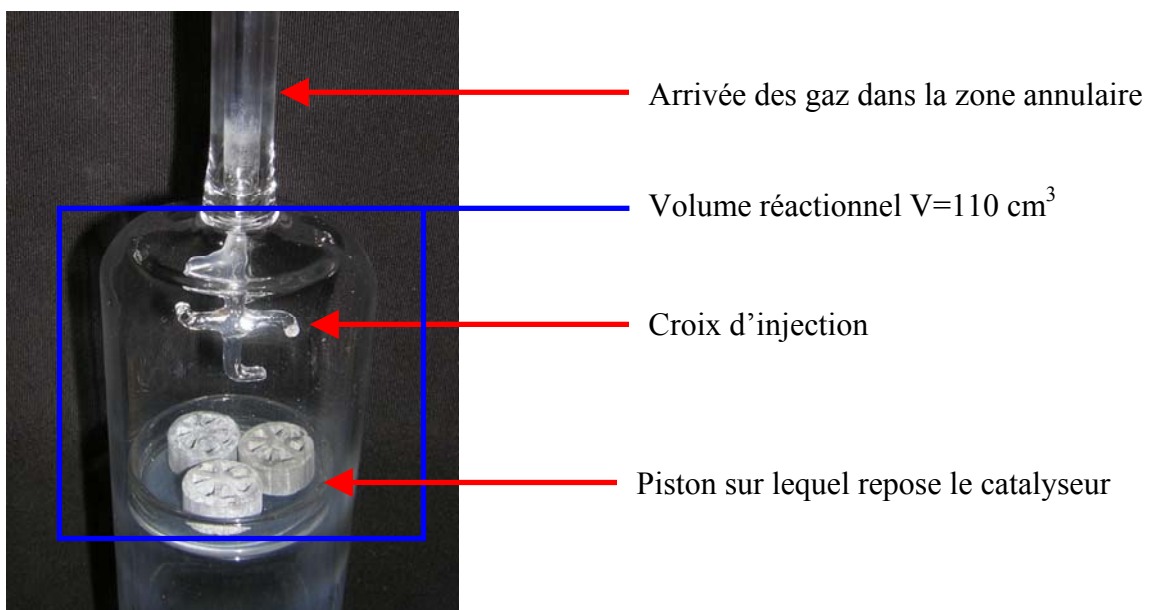


Figure II- 2. Photographie du réacteur RAC avec 3 pastilles de catalyseur (sur cette photo, il s'agit d'un catalyseur commercial à base de nickel).

Dans ce dernier, les gaz arrivent dans une conduite annulaire où ils sont préchauffés. Ils sont ensuite envoyés dans le cœur du RAC qui est constitué d'une partie hémisphérique de 60 mm de diamètre contenant la croix d'injection et prolongée par un cylindre.

L'autre partie est un piston amovible à surface plane où est déposé le catalyseur. Les deux parties peuvent s'emboîter offrant un volume de réacteur fixe égal à 110 cm³.

Avant l'entrée dans la demi-sphère, les gaz sont préchauffés et après, ils sont refroidis par une trempe à l'air. Le réacteur est en quartz car le chauffage du réacteur peut atteindre 900°C.

Les critères et règles de construction définis initialement par **David et Matras (1975)** pour le réacteur sphérique s'appliquent également pour le réacteur RAC [**David et al (1979)**]. Le respect de ces critères est démontré dans l'annexe 2 et montre que le réacteur est parfaitement agité dans la phase gazeuse.

2.1.2. Chauffage du réacteur

Le chauffage du réacteur est assuré par des fils chauffant de 2mm de diamètre enroulés autour du réacteur au contact de la paroi. Le cœur de ces résistances chauffantes est constitué d'un alliage nickel-chrome (80/20), il est entouré d'un isolant à savoir de la poudre minérale compactée. Ils ont été fabriqués par Thermocoax® et sont recouverts d'une gaine en Inconel.

Il y a quatre enroulements différents sur le réacteur :

- deux enroulements cylindriques sur la partie haute permettent de préchauffer les gaz dans la partie annulaire. La température du premier préchauffage est inférieure de 100 degrés à celle du réacteur tandis que la température du second préchauffage est égale à la température du réacteur.
- l'enroulement principal est celui sous forme de coquille enroulant la demi-sphère dans laquelle ont lieu les réactions en phase gazeuse.
- un dernier enroulement sous forme de spirale est introduit à l'intérieur du piston afin de chauffer la surface où repose le catalyseur. La température de cet enroulement est la même que celle du réacteur.

La réaction se déroule dans la partie hémisphérique dont le volume est environ égal à 110 cm³. L'avancement de la réaction dans la partie annulaire du préchauffage est négligeable car ce dernier ne représente que 1% du volume du réacteur.

Chapitre II – Dispositif expérimental

En sortie du réacteur, les gaz sont refroidis dans le volume compris entre le piston amovible et le prolongement de la partie cylindrique du réacteur. Cette trempe est efficace car lorsque la température du réacteur est de 800°C, celle en sortie de trempe ne vaut que 70°C. On peut donc supposer l'absence de réactions homogènes dans la zone de trempe.

Une photographie du réacteur muni des résistances chauffantes est présentée figure II- 3.

Grâce à ce système de chauffage, différentes parties du réacteur RAC peuvent être chauffées à différentes températures avec peu d'inertie et de manière précise car l'enroulement du Thermocoax® se fait par spires jointives au contact direct de la paroi du réacteur. Le réacteur et la partie servant au préchauffage des gaz sont calorifugés avec de la laine de quartz, elle-même entourée d'une couche de papier d'aluminium afin de limiter au mieux les pertes thermiques.

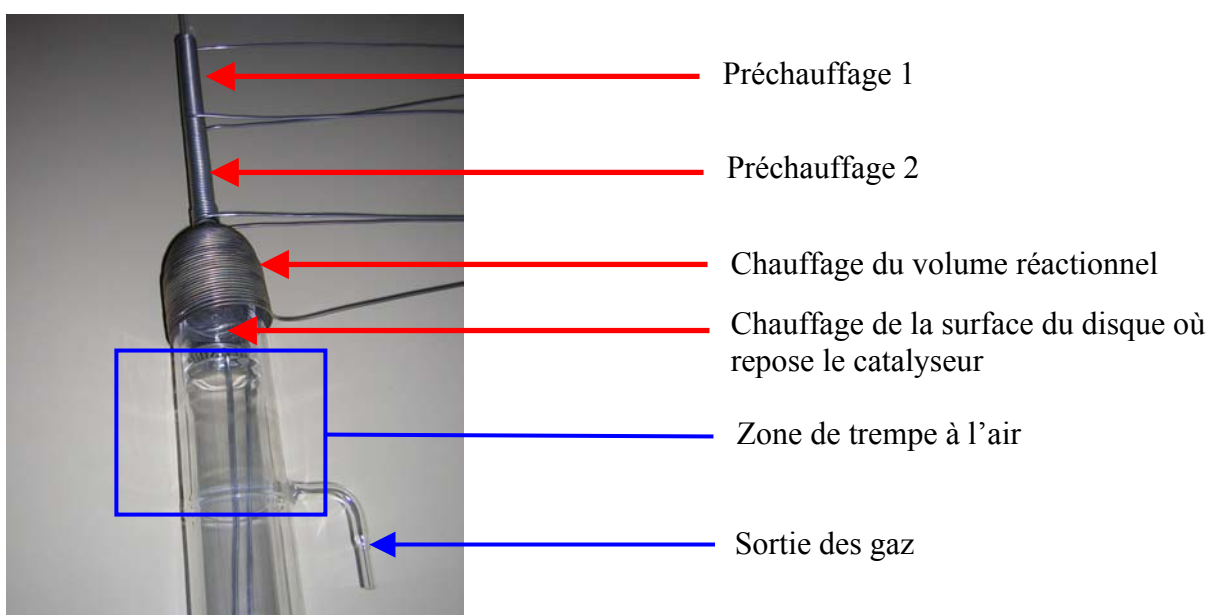


Figure II- 3. Photographie du réacteur complet avec les quatre parties chauffantes

2.1.3. Mesure des températures

La mesure des températures se fait par l'intermédiaire de thermocouples type K (nickel-chrome) fournis par Thermocoax® dont le diamètre est égal à 0,5 mm. Chaque élément chauffant est associé à deux thermocouples, l'un permettant la mesure de la température et l'autre permettant la régulation.

Chapitre II – Dispositif expérimental

Ces thermocouples sont introduits entre la paroi du réacteur et le fil chauffant. En plus, deux thermocouples de mesure permettent de mesurer la température d'entrée des gaz dans le réacteur ainsi que celle au sein du réacteur.

Le premier est introduit dans le tube interne formant l'espace annulaire tandis que le second est positionné dans un doigt de gant au cœur de la phase gazeuse à proximité de la croix d'injection. C'est cette dernière mesure qui indique la valeur la plus proche de la température réelle du réacteur, le gradient de température à travers le doigt de gant étant considéré comme négligeable. On retiendra cette valeur comme étant la température de réaction.

2.2. Le réacteur à lit fixe

2.2.1. Description

Certaines expériences ont été réalisées en utilisant un réacteur à lit fixe. Un schéma du réacteur est donné sur la figure II-4.

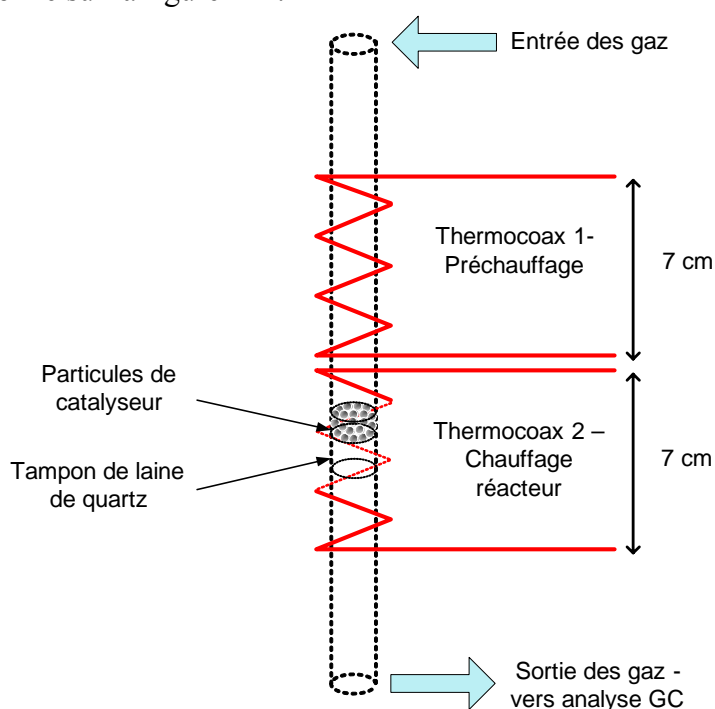


Figure II-4. Schéma du réacteur à lit fixe.

Le réacteur en tant que tel est un tube en quartz de 4 mm de diamètre. Il est introduit dans un four de 8 mm de diamètre, lui-même chauffé par des fils chauffants Thermocoax®. L'entrée des gaz se fait par le haut du réacteur. Ils sont préchauffés par le premier enroulement puis ils traversent le catalyseur dans la seconde zone de chauffage. Le catalyseur est sous forme de poudre à une granulométrie définie. Il est déposé sur un tampon de laine de quartz qui sert de support. A titre indicatif, pour une

Chapitre II – Dispositif expérimental

poudre de granulométrie comprise entre 0,5 et 0,7 mm, la hauteur du lit catalytique est égale à 5 mm avec 100 mg de poudre. Dans nos expériences, nous avons utilisé entre 100 et 300 mg de poudre.

2.2.2. Contrôle de la température

L'une des précautions majeures est de s'assurer que la température de consigne est très proche de la température réelle à proximité du catalyseur. Pour s'en assurer, le profil axial de température au sein du réacteur a été déterminé le long du réacteur, entre l'entrée et la sortie des gaz, à l'aide d'un thermocouple type K (diamètre 0,5 mm). Le premier préchauffage se situe entre $x = 7$ cm et $x = 14$ cm tandis que le second se situe entre $x = 14$ cm et $x = 21$ cm.

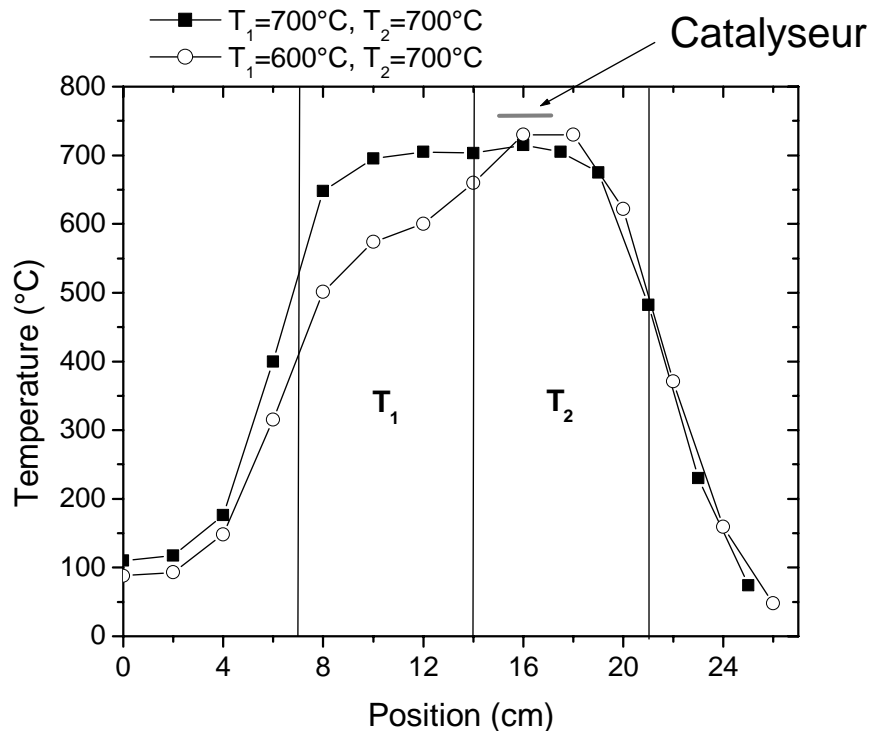


Figure II-5. Profil axial de température le long du réacteur à lit fixe.

Deux cas ont été envisagés ; le premier où la température de préchauffage (T_1) est égale à celle du réacteur (température T_2) et le second où la température du préchauffage est de 100°C inférieure à celle du réacteur. Les résultats obtenus sont fournis sur la figure II-5 pour une température de consigne égale à 700°C.

Chapitre II – Dispositif expérimental

Il apparaît alors qu'il est préférable de choisir la même température de consigne T_1 et T_2 pour chacun des éléments chauffants. Dans ce cas, la zone où se situe le lit catalytique se trouve être à la température désirée.

3. Analyse des gaz par chromatographie

L'analyse des gaz se fait en ligne à l'aide d'un micro chromatographe Agilent 3000 à 2 voies. Il est composé de deux colonnes, l'une étant une colonne tamis moléculaire 5A et l'autre étant une colonne capillaire PLOT U (*Porous Layer Open Tubular*). Les colonnes PLOT U sont constituées de tubes capillaires en silice recouverts de di-vinyle-benzène et d'éthylène glycol diméthacrylate. Les deux détecteurs associés à ces colonnes sont des catharomètres TCD. Une description des colonnes est fournie dans l'annexe 1.

Le système permet de détecter 8 produits en moins de 3 minutes. L'hydrogène H_2 , l'oxygène O_2 , le méthane CH_4 et le monoxyde de carbone CO sont détectés dans cet ordre sur la colonne tamis moléculaire (Voie A) tandis que le dioxyde de carbone CO_2 , l'éthylène C_2H_4 , l'éthane C_2H_6 et l'acétylène C_2H_2 sont détectés dans cet ordre sur la colonne Plot U (Voie B).

Les temps de rétention des différents composés sont donnés dans le tableau II-1.

Tamis moléculaire (Voie 1)	Temps de rétention t_r (min)	Plot U (Voie 2)	Temps de rétention t_r (min)
H_2	0,8	CO_2	0,6
O_2	1,1	C_2H_4	0,7
CH_4	1,6	C_2H_6	0,8
CO	2,0	C_2H_2	1,2

Tableau II-1. Temps de rétention des différents composés analysés par micro-chromatographie.

La composition de sortie des gaz est exprimée en pourcentage molaire. Mais travaillant au voisinage de la pression atmosphérique, les gaz sont supposés parfaits. Ainsi, fraction molaire, fraction volumique ou pression partielle du soluté i sont égales. Dans la suite, on utilisera simplement le symbole % pour exprimer la composition en pourcentage d'un gaz, sans précision de l'unité.

La technologie développée dans ce chromatographe est celle de la miniaturisation, d'où le nom de micro-chromatographe. Le détecteur TCD et l'injecteur ont une taille caractéristique d'environ 2 centimètres.

Chapitre II – Dispositif expérimental

Pour se rendre compte de la taille des éléments constituant l'appareil, il suffit de regarder les photographies fournies sur les figures II-6.



Figure II-6. Photographies des éléments principaux du micro-chromatographe Agilent 3000. Dans l'ordre; injecteur – colonne – TCD.

Cette miniaturisation ne change aucunement le principe de fonctionnement du chromatographe, il permet simplement d'obtenir des résultats précis avec des pics bien séparés et symétriques car les quantités injectées sont extrêmement faibles (quelques micro litres). De plus, le temps total de l'analyse n'excède pas 3 minutes et le bruit de la ligne de base est très faible. Il existe cependant une nouveauté qui mérite d'être développée, c'est le fonctionnement de l'injecteur dit « injecteur à volume variable ».

Le schéma de l'injecteur est fourni sur la figure II-7.

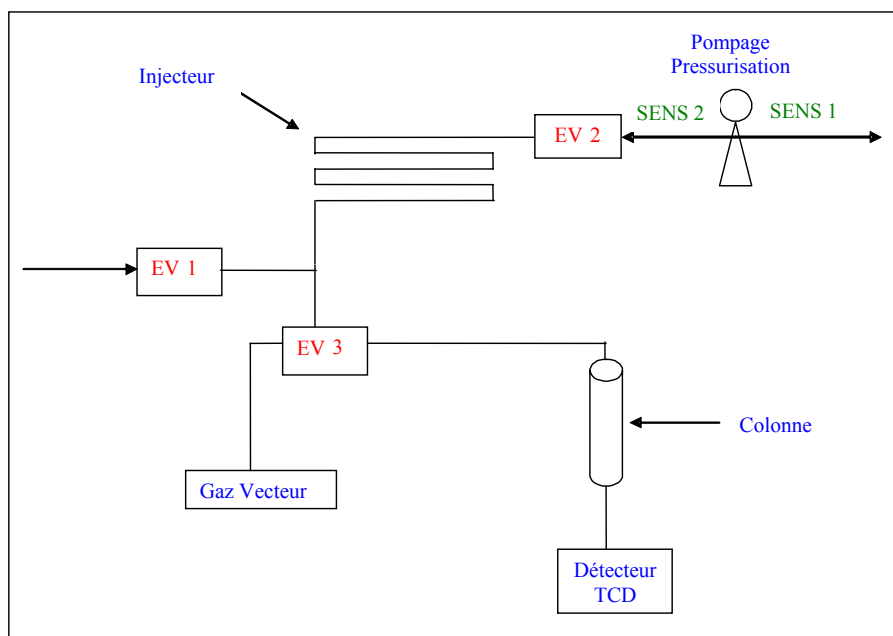


Figure II-7. Schéma de l'injecteur à volume variable

Chapitre II – Dispositif expérimental

Le principe de fonctionnement est le suivant :

Notons tout d'abord que la totalité des paramètres sont commandés par ordinateur. L'injection est contrôlée par deux paramètres ; le temps de pompage et le temps d'injection égaux à 20 s et 20 ms respectivement. L'injection s'effectue en plusieurs étapes que nous allons expliquer.

La première étape consiste à pomper (SENS 1) pendant 20 secondes le flux de gaz à analyser afin de purger et de nettoyer la boucle d'injection. Pendant cette étape les électrovannes EV1 et EV2 sont ouvertes tandis que EV3 est fermée. Dans la seconde étape, EV1 est tout d'abord fermé puis on comprime (SENS 2) le gaz échantillon contenu dans la boucle d'injection à l'aide du même gaz vecteur utilisé pour les analyses. On ferme ensuite EV2. On procède ensuite à l'injection du gaz à analyser. Pour ce faire EV3 est ouverte pendant 20 ms.

Etant donné la durée très faible du temps d'injection (20 ms) et donc de la quantité injectée, il est nécessaire de contrôler avec précisions l'ouverture et la fermeture des vannes.

Il est important de noter que la quantité de gaz injectée ne varie pas linéairement en fonction du temps d'injection. Sur la figure II-8, nous reportons l'aire du pic obtenu pour un soluté S dilué dans un gaz inerte en fonction du temps d'injection.

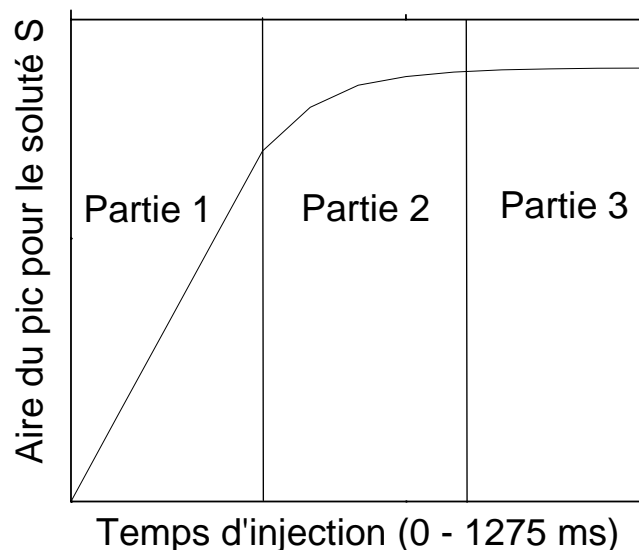


Figure II-8. Exemple qualitatif de l'évolution de l'aire d'un soluté S en fonction du temps d'injection.

Chapitre II – Dispositif expérimental

La courbe peut être divisée en trois parties : pour de très faibles temps d'injection, l'aire des pics évolue linéairement avec le temps d'injection (Partie 1). Par contre plus le temps d'injection augmente et plus la pression d'entrée du gaz à analyser diminue (le gaz se détend après sa pressurisation), ainsi même si le temps d'injection est doublée, la quantité injectée ne l'est pas (Partie 2). Pour des temps d'injection très élevés, la totalité du gaz à analyser est injectée et une augmentation du temps d'injection n'a aucun effet sur la quantité injectée, l'aire du pic est constante. (Partie 3).

La durée d'injection étant fixée pour toutes les analyses, la quantité de gaz injectée est constante. C'est évidemment le même temps d'injection qui a été utilisé lors de l'étalonnage du chromatographe.

4. La préparation et le conditionnement des catalyseurs

4.1. Présentation des catalyseurs

Divers catalyseurs ont été utilisés pour étudier la réaction d'oxydation partielle du méthane. Le premier est l'oxyde de lanthane La_2O_3 qui est un catalyseur se présentant sous forme de poudre blanche. Ce catalyseur a été notamment utilisé pour la réaction de couplage oxydant de méthane (COM) dans les thèses de **Barbé (1993)** et **Guéritey (1996)**. Ce catalyseur a été utilisé sans subir de traitements chimiques mais seulement des traitements thermiques.

D'autres catalyseurs plus adaptés et plus performants pour la réaction d'OPM ont été réalisés au laboratoire. Il s'agit de catalyseurs à base de nickel synthétisés sous forme de poudre par la méthode complexation-combustion et par imprégnation. L'explication détaillée de la synthèse de ces catalyseurs est développée dans les chapitres V et l'annexe 6.

Nous présentons dans le tableau II-2, l'ensemble des produits utilisés pour la synthèse de ces catalyseurs :

Nom du composé	Formule Chimique	Pureté	Fournisseur
Oxyde de Lanthane	La_2O_3	99 %	Alfa Aesar
Nitrate de cérium hydraté	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$	99 %	Aldrich
Nitrate de Nickel hydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	99,9 %	Aldrich
Soude	NaOH	97 % min	Alfa Aesar
Acide citrique	$\text{COOHCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}, \text{H}_2\text{O}$	99,9 %	Alfa Aesar

Tableau II-2. Ensemble des produits chimiques utilisés pour la synthèse des catalyseurs

Chapitre II – Dispositif expérimental

4.2. Mise en forme des catalyseurs : de la poudre à la pastille.

Dans le réacteur RAC, les catalyseurs ne sont pas introduits sous forme de poudre mais sous forme de pastilles compactes à l'aide d'une matrice de type Macro-Micro KBr Die fournie par Aldrich. Pour ce faire, 0,4 g de poudre est compactée à une pression de 1,6 kbar (soit 20 kN) pour obtenir une pastille de diamètre 12,6 mm et de 1 mm d'épaisseur. La presse utilisée est une presse électromécanique Instron 5569 commandée par ordinateur permettant la définition d'un profil de compression. Ce profil de compression permet de s'assurer de la reproductibilité du compactage de l'ensemble des pastilles.

Il est défini en trois temps, de la façon suivante :

- Montée en pression entre 0 et 1,6 kbar à une vitesse de déplacement du piston de compression de 10 mm/min.
- Maintien de la pression pendant 2 minutes.
- Relâchement du piston à 100 mm/min.

On obtient alors une courbe de compression reliant la pression appliquée au déplacement du piston de compression. Une photographie de l'appareil est fournie sur la figure II-9.

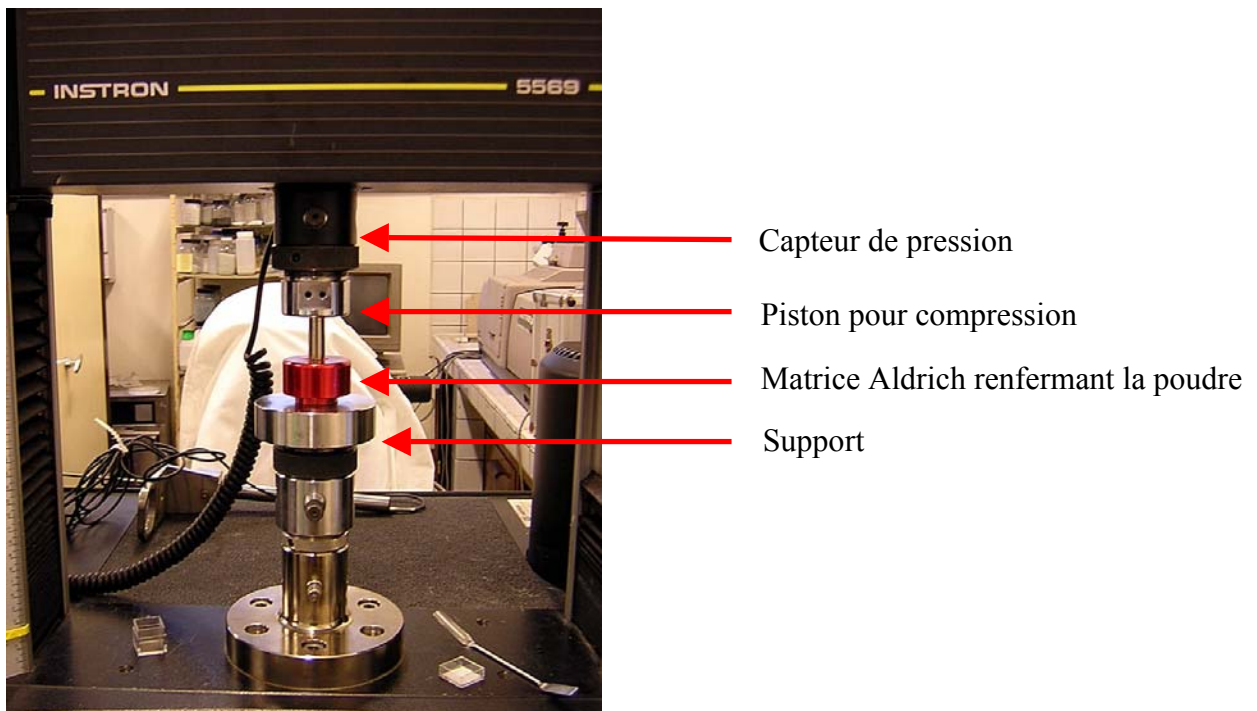


Figure II-9. Photographie de la presse Instron 5569.

Chapitre II – Dispositif expérimental

4.3. Traitement et conservation des catalyseurs

4.3.1. L'oxyde de lanthane La_2O_3

Les catalyseurs à base d'oxyde de lanthane peuvent présenter différentes phases telles que $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$ ou La_2O_3 [**Taylor et Schrader (1991)**]. Ces différentes phases peuvent présenter différentes activités catalytiques mais à 850°C , il n'y a qu'une seule phase observée, il s'agit de La_2O_3 [**Squire et al (1994)**].

C'est pourquoi, la poudre d'oxyde de lanthane subit tout d'abord un traitement thermique à 900°C pendant 8 heures afin de faciliter la désorption éventuelle de l'eau et la décomposition des carbonates pouvant être présents à la surface du catalyseur. On peut ainsi débiter chaque expérience avec un catalyseur semblable ne contenant qu'une seule phase La_2O_3 .

La poudre traitée est ensuite compactée et mise sous forme de pastilles. Les pastilles doivent être ensuite protégées de l'atmosphère où des produits tels que l'eau et le CO_2 pourraient s'adsorber à la surface du catalyseur. Ainsi, après pastillage, elles sont mises sous inerte à 150°C dans un dessiccateur modifié. Ce dernier est un réacteur type RAC où un courant d'argon est envoyé à un débit de 8 ml/min tandis que le piston où repose les pastilles est chauffé à 150°C . Grâce à ces précautions on s'assure de la bonne conservation des pastilles. Si ces précautions ne sont pas prises, les pastilles se dégradent. On a observé notamment qu'une pastille d'oxyde de lanthane peut se décomposer sous forme de poudre en une journée si elle est laissée à l'air libre.

Pour leur première utilisation, les pastilles « neuves » sont introduites dans le réacteur puis mises sous argon à la température de la réaction pendant 1 heure. Les réactifs sont ensuite introduits.

Une fois la réaction réalisée, les pastilles peuvent être stockées dans le dessiccateur pour être conservées. On peut également les laisser dans le réacteur à 150°C sous argon, ce qui évite d'ouvrir le réacteur.

L'étude de la reproductibilité des résultats est réalisée dans le chapitre III, §3.

4.3.2. Les catalyseurs à base de nickel

Pour les catalyseurs à base de nickel, le protocole expérimental est le même que celui utilisé pour l'oxyde de lanthane. La seule différence est la conservation des pastilles :

Chapitre II – Dispositif expérimental

Dans le cas des catalyseurs à base de nickel sur lanthane (Ni/La₂O₃ – Chapitre V), les conditions de conservation sont identiques à celles exposées précédemment. Par contre pour les catalyseurs à base de nickel sur cériine (Ni/CeO₂ – Annexe 6), les conditions de conservation sont moins contraignantes car les pastilles ne se dégradent pas à l'air libre.

La description des méthodes de synthèse est réalisée dans les chapitres correspondants. Une fois la poudre de catalyseur réalisée, elle est calcinée à une température comprise entre 700 et 800°C. Pour une utilisation dans le réacteur RAC, la poudre est pastillée en suivant le même profil de compression que celui décrit dans le paragraphe 4.2.

Chapitre III

Etude cinétique expérimentale avec La_2O_3

1. Avant-propos
2. Les phénomènes de diffusion externe et interne
3. Tests de stabilité et de reproductibilité
4. Influence de la température
5. Influence du temps de passage à temps de contact fixe
6. Conclusions

L'objectif de ce chapitre est de réaliser une étude expérimentale pour la réaction d'oxydation partielle du méthane dans le réacteur RAC afin d'obtenir des informations sur la cinétique de la réaction et le comportement du catalyseur. Pour ce faire, une étude expérimentale a été réalisée en faisant varier les paramètres cinétiques.

Note : Pour la lecture de ce chapitre, le lecteur est invité à se reporter à l'annexe 1 où sont détaillées les définitions des paramètres cinétiques.

1. Avant-propos

Ce chapitre, comme le suivant, a pour objectif la compréhension du mécanisme cinétique de l'oxydation partielle du méthane en utilisant l'oxyde de lanthane La_2O_3 comme catalyseur. Il n'est nullement question ici de chercher à obtenir les meilleures performances catalytiques comparables à celles désirées dans l'industrie. Ceci sera d'avantage l'objet du chapitre V et de l'annexe 6.

Dans cette étude, le rapport CH_4/O_2 à l'entrée du réacteur est toujours choisi égal à 2 (voir chapitre I, §4.1.). De plus le facteur de dilution est inchangé. La composition du mélange d'entrée est toujours égale à $\text{CH}_4 / \text{O}_2 / \text{Ar} = 4 / 2 / 94$ en % (molaire). Les compositions de sortie, exprimées en % molaire, sont celles réellement obtenues par analyse chromatographique. Aucune correction de la composition de sortie due notamment à la dilution, n'a été effectuée.

Comme le montre la figure III-1, l'oxydation partielle du méthane sans catalyseur et à pression atmosphérique est difficile. La liaison C-H de la molécule de méthane est forte (104 kcal/mol à 298 K) et difficile à casser. Par conséquent, les conversions obtenues en méthane et oxygène sont très faibles. Ainsi, pour des températures inférieures à 800°C, les conversions sont quasi-nulles sans catalyseur alors qu'au-delà de 800°C, elles augmentent assez rapidement avec une augmentation de la température. Dans notre cas, pour un temps de passage de 3 secondes, la conversion en méthane augmente de 0,015 à 0,4 entre 800 et 900°C.

Afin d'éviter d'opérer la réaction à très haute température (900 – 1200°C) ce qui engendrerait des coûts élevés, l'utilisation d'un catalyseur s'impose naturellement. Dans cette étude, nous avons choisi l'oxyde de lanthane La_2O_3 . C'est un catalyseur qui a déjà été utilisé au laboratoire [thèses Barbé (1993) et Gueritey (1996)] dans le cas de la réaction du couplage oxydant du méthane. Comme nous le verrons, il se prête bien à une étude mécanistique et il est représentatif des catalyseurs à base d'oxyde de terres rares. Il peut être également utilisé pour la décomposition et la réduction de l'oxyde d'azote NO [Zhang et al (1995), Huang et al (1998, 2000- a et b)]

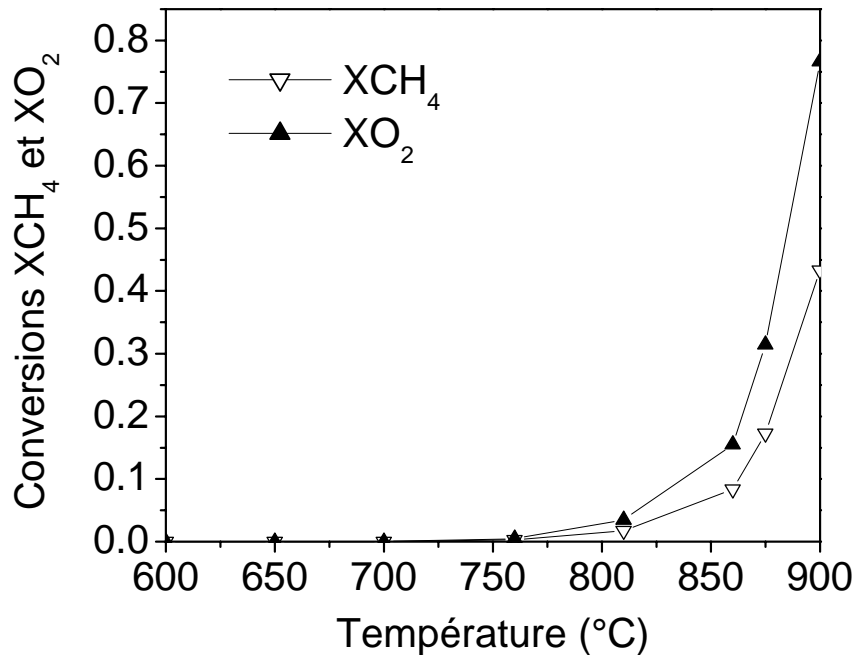


Figure III-1. Conversions en méthane et en oxygène en fonction de la température à $\tau = 3$ s et sans catalyseur.

De plus, ce catalyseur peut être utilisé comme support pour la synthèse de catalyseurs plus actifs vis-à-vis de la réaction d'OPM, notamment les catalyseurs à base de nickel tels que $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ (Chapitre V).

2. Les phénomènes de diffusion externe et interne

L'utilisation de catalyseur peut engendrer des phénomènes de limitations diffusionnelles. L'importance de ces phénomènes dépend de nombreux paramètres, en particulier de critères géométriques et hydrodynamiques ainsi que des conditions thermodynamiques. On peut distinguer deux types de limitations diffusionnelles : la diffusion externe et la diffusion interne.

2.1. Diffusion externe

Pour vérifier si la diffusion externe est limitante, ou non, deux approches ont été envisagées. D'abord une approche plus théorique consistant à calculer la fraction de résistance externe, qui est nulle dans le cas où la diffusion n'est pas limitante et une approche plus expérimentale.

Dans le cas de l'approche théorique, la fraction de résistance externe f_e a été estimée pour un point de fonctionnement caractéristique : à $T = 800^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$ et pour un temps de passage τ de 3 secondes. Lorsque $f_e < 0,05$ (voire $f_e < 0,1$), la résistance externe est négligeable. Elle a été estimée comme étant inférieure à 0,05 dans nos conditions grâce à un taux de recyclage élevé de la phase gazeuse. Le détail des calculs se trouvent dans l'annexe 3.

Afin de vérifier ce résultat expérimentalement, l'énergie d'activation apparente a été estimée en réalisant des expériences à très faibles conversions ($< 0,05$) et ce, à trois temps de passage différents, $\tau = 1\text{s}$, $\tau = 1,5\text{s}$ et $\tau = 2\text{s}$ (voir figure III-2).

Rappelons que l'expression de la vitesse en réacteur ouvert est :

$$r_s = \frac{FCH_4^e - FCH_4^s}{S} \quad [1]$$

Où r_s est la vitesse spécifique exprimée par rapport au méthane et dont l'unité est en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ (de catalyseur), FCH_4^e et FCH_4^s désignent les débits molaires en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ de méthane à l'entrée et la sortie du réacteur respectivement et S se réfère à l'aire géométrique du catalyseur accessible au gaz (c'est à dire la face supérieure et le contour circulaire de la pastille), exprimée en cm^2 .

En supposant que l'expression de la loi de vitesse peut s'écrire sous la forme:

$$r_s = k[CH_4]^n [O_2]^m = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) [CH_4]^n [O_2]^m \quad [2]$$

Où k désigne la constante cinétique de la réaction, A étant le facteur préexponentiel et E l'énergie d'activation apparente. n et m désignent les ordres partiels par rapport au méthane et à l'oxygène respectivement.

Dans le cas où de très faibles conversions sont considérées, on peut écrire en première approximation :

$$r_s = A' \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad [3]$$

Où A' est une constante regroupant les termes précédents.

Dans ce cas on a :

$$\ln(r_s) = \ln(A') - \frac{E}{RT} \quad [4]$$

Connaissant r_s grâce à l'expression [1], on peut en déduire E en traçant $\ln(r_s)$ en fonction de $1/T$ à partir de l'expression [4].

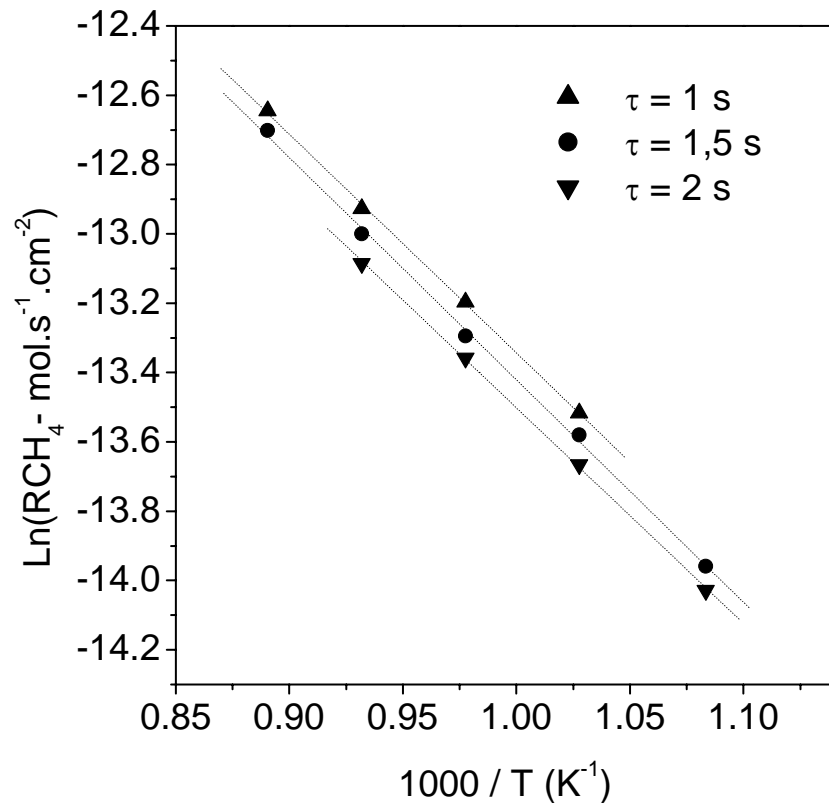


Figure III-2. Estimation de l'énergie d'activation apparente à faibles conversions et à trois temps de passage, $\tau = 1\text{s}$, $\tau = 1,5\text{s}$ et $\tau = 2\text{s}$.

Nous obtenons trois droites parallèles ce qui implique que, dans ces conditions opératoires, la diffusion externe n'est pas limitante. Dans le cas contraire, on aurait constaté une rupture de pente des droites d'Arrhénius. De plus l'énergie d'activation apparente est égale à 13 kcal.mol^{-1} ($54,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$), ce qui est très supérieur à zéro (valeur obtenue pour un régime de diffusion important). Dans le cas du couplage oxydant du méthane, **Barbé et al (1996)** ont estimé cette valeur à 16 kcal.mol^{-1} , tandis que **Xu et Lunsford (1991)** l'ont estimé à 17 kcal.mol^{-1} et à $21 \pm 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour **Feng et al (1991-a)**. **Toops et al (2002)** ont trouvé que l'énergie d'activation apparente dans le cas de la combustion du méthane avec La_2O_3 est égale à $25 \pm 5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. A l'aide de modélisations atomistiques, **Islam et al (1994)** ont conclu que les plans $\{001\}$ et $\{011\}$ de La_2O_3 sont les plus stables et jouent un rôle catalytique important. L'énergie d'activation apparente correspondant à l'adsorption de O_2 dans une lacune à la surface de $\text{La}_2\text{O}_3\{001\}$ a été estimée à $12,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [**Islam et al (1994)**].

Enfin, **Gulcicek et al (1990)** ont estimé l'énergie d'activation apparente avec 1% Sr/ La_2O_3 à 15 kcal.mol^{-1} en mesurant la concentration des radicaux méthyles dans un réacteur à lit fixe. Par conséquent, la valeur de l'énergie d'activation apparente pour

la réaction d'oxydation partielle du méthane avec La_2O_3 est compatible avec les résultats de la littérature.

On peut conclure que d'après l'approche théorique comme d'après l'approche expérimentale, la diffusion externe n'est pas limitante.

2.2. Diffusion interne

L'oxyde de lanthane utilisé présente une aire spécifique BET - *Brunauer, Emmett et Teller* - de $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ce qui est très faible. Par conséquent, le catalyseur peut être considéré comme étant exempt de pores, ce qui rend la discussion de ce paragraphe plus délicate.

Cependant, nous avons tenté de déterminer comme précédemment si la diffusion interne pouvait être limitante à l'aide d'une approche théorique et expérimentale.

Dans le cas de l'approche théorique, le module de Weisz a été estimé comme étant supérieur à 3. Or si la valeur de ce module est supérieure à 1, cela signifie que la diffusion interne est limitante. Ainsi, si il existe des réactions chimiques dans les pores du catalyseur, la demande chimique est plus importante que les possibilités de transfert diffusionnel. Par conséquent la vitesse de la réaction de surface est supérieure à celle dans les pores, le cœur du catalyseur n'a aucun rôle et pourrait dès lors être remplacé par un support en silice par exemple. Le détail des calculs est fourni dans l'annexe 3.

Afin de vérifier cette conclusion d'un point de vue expérimental, l'influence de la pression de compression des pastilles a été évaluée. La compression a été réalisée entre 1 kN et 20 kN puis la réaction a été réalisée à trois températures différentes, 600°C , 700°C et 800°C . Le débit volumique total est égal à $4,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ dans les conditions standard. Des résultats similaires ont été obtenus pour chacune des températures. Les résultats obtenus à 700°C sont donnés dans le tableau III-1. Dans chaque expérience, une seule pastille de catalyseur de même masse (0,4 g) a été utilisée.

Plus la pression de compression augmente et plus l'épaisseur de la pastille diminue, passant de 1,6 mm à 1,1 mm lorsque la pression augmente de 1 à 20 kN. La surface exposée au gaz correspond à la surface géométrique qui est en contact avec la phase gazeuse. Il s'agit par conséquent de l'aire totale de la pastille diminuée de l'aire de la face inférieure qui est en contact direct avec le support amovible en quartz.

Pression (kN)	Epaisseur (mm)	Surface exposée au gaz (mm^2)	X_{CH_4}	S_{CO}	S_{H_2}
1	1,60	188	7,95	0,157	0,215
5	1,32	177	7,87	0,153	0,216
10	1,17	171	7,52	0,148	0,221
20	1,10	168	7,30	0,154	0,217

Tableau III-1. Influence de la pression de compression des pastilles sur la conversion en méthane et les sélectivités en gaz de synthèse ($T = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 7\text{s}$)

On remarque que la conversion en méthane (X_{CH_4}) diminue de 7,95 à 7,30 % lorsque la pression passe de 1 à 20 kN. Cette diminution de la conversion du méthane est proportionnelle à la diminution de la surface exposée au gaz, soit environ 10% de diminution dans les deux cas. Ce qui suppose que c'est bien la surface exposée du catalyseur qui est influente et non pas la masse de catalyseur, qui elle est constante.

Il est intéressant de remarquer que malgré cette baisse de la conversion en méthane, les sélectivités en CO (S_{CO}) et H₂ (S_{H_2}) sont invariables. Ceci indique que le comportement chimique du catalyseur est inchangé.

Pour ces raisons, il est préférable d'exprimer les vitesses de consommation ou de production en $\text{mole}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ de catalyseur et non pas en $\text{mole}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ de catalyseur, Le seul paramètre faisant intervenir la masse de catalyseur est le temps de contact exprimé en $\text{mg}(\text{de catalyseur})\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ afin de garder des unités comparables pour les expériences en réacteur RAC et en réacteur à lit fixe.

Ce paragraphe illustre bien l'idée que l'étude de réactions hétéro-homogènes est contraignante. Elle suppose de bien caractériser le système d'observation de la réaction, c'est-à-dire le réacteur, sans que ce dernier n'influence sur la réaction. Pour ce faire, il apparaît que le réacteur parfaitement agité, ayant un fort taux de recyclage interne de la phase gazeuse, est le plus indiqué. L'utilisation de pastilles de catalyseur, même de taille industrielle, n'est pas le critère le plus important comme le souligne **Rostrup-Nielsen et al (1988 et 2002)**, tant que le réacteur évite la présence de gradients et de résistances aux transferts thermiques ou massiques. Par conséquent, le réacteur utilisé dans cette étude est bien adapté pour une étude mécanistique où sont couplées des réactions en phase gazeuse et des réactions de surface.

3. Tests de stabilité et de reproductibilité

Avant de réaliser l'étude paramétrique, la stabilité du catalyseur a été testée pendant 350 heures à 850°C pour un temps de passage de 3 secondes avec une pastille de catalyseur (voir Figure III-3).

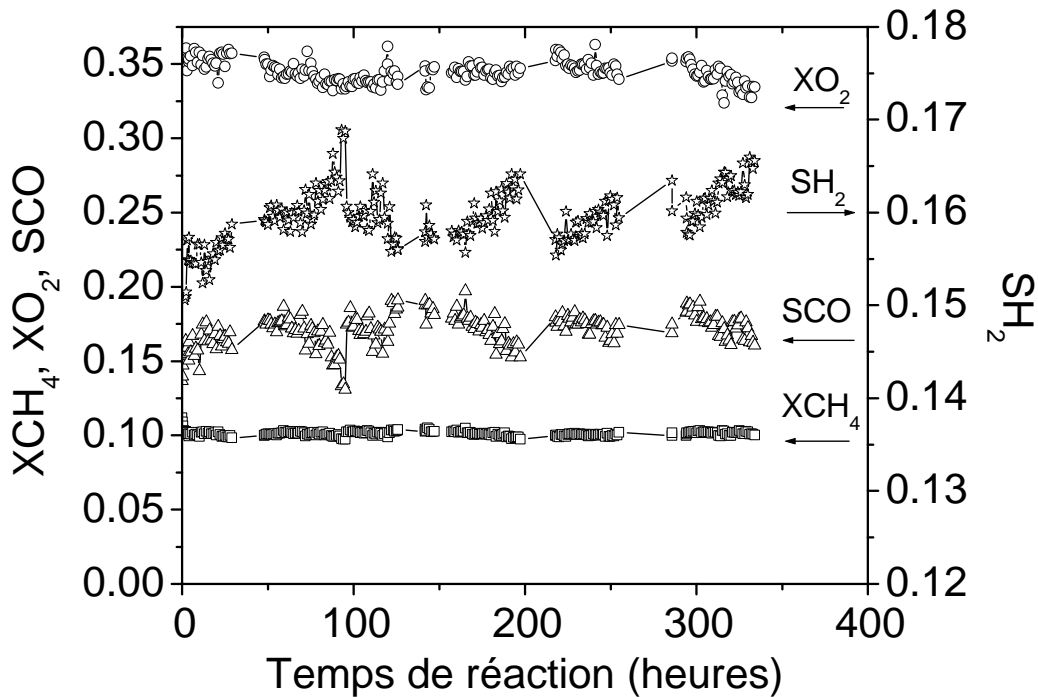


Figure III-3. Test de stabilité à 850°C , pour $\tau = 3\text{s}$ avec une pastille de La_2O_3 .

Les sélectivités en hydrogène (S_{H_2}) et en monoxyde de carbone (S_{CO}) sont constantes durant toute la durée de l'expérience (2 semaines en continu). Il en est de même pour les conversions en méthane (X_{CH_4}) et en oxygène (X_{O_2}). On peut en conclure que le catalyseur est stable.

Afin de tester la reproductibilité des résultats, deux nouvelles expériences ont été réalisées. La première consiste à vérifier que le pastillage est une opération reproductible. Pour ce faire, 6 pastilles de catalyseur ont été réalisées avec 0,4 gramme de poudre et en opérant avec le même profil de compression que celui défini dans le chapitre précédent. La réaction est réalisée à 850°C pour un temps de passage de 3 secondes. Les résultats sont donnés dans le tableau III-2, ils montrent bien que la fabrication des pastilles est une opération reproductible.

Numéro de la pastille	XCH_4	XO_2	SH_2	SCO
1	0,11	0,34	0,159	0,150
2	0,10	0,32	0,163	0,165
3	0,10	0,32	0,166	0,162
4	0,10	0,34	0,160	0,171
5	0,09	0,31	0,162	0,158
6	0,11	0,35	0,160	0,163

Tableau III-2. Influence de l'opération de pastillage sur la reproductibilité des résultats pour 6 pastilles différentes de La_2O_3 . $T = 850^\circ\text{C}$, $\tau = 3\text{s}$.

La seconde expérience s'intéresse à la reproductibilité des résultats pour une même pastille en fonction du temps. Concrètement, il s'agit de réaliser la réaction d'OPM à un temps donné et de la répéter après un intervalle de temps. Dans notre cas, la réaction a été réalisée à 850°C et pour $\tau = 3\text{s}$ tandis que l'intervalle de temps a été fixé à 1 mois. Les résultats sont fournis dans le tableau III-3 pour une période totale de 5 mois. On observe à nouveau une bonne reproductibilité des résultats.

Dates	XCH_4	XO_2	SH_2	SCO
Août 2004	0,10	0,33	0,165	0,164
Septembre 2004	0,09	0,35	0,165	0,168
Octobre 2004	0,11	0,32	0,158	0,160
Novembre 2004	0,11	0,34	0,160	0,160
Décembre 2004	0,10	0,34	0,162	0,163
Janvier 2005	0,10	0,34	0,166	0,162

Tableau III-3. Reproductibilité des résultats au cours du temps pour une même pastille de catalyseur La_2O_3 . $T = 850^\circ\text{C}$, $\tau = 3\text{s}$.

On peut donc en conclure que le catalyseur La_2O_3 présente une excellente stabilité ainsi qu'une bonne reproductibilité des résultats expérimentaux. C'est donc un catalyseur adapté pour une étude cinétique dans laquelle le mécanisme à déterminer ne dépend pas du temps de réaction.

4. Influence de la température

4.1. Les conversions en méthane et oxygène

Les conversions en méthane et oxygène sont représentées sur les figures III-4 et III-5 en fonction de la température pour différentes quantités de catalyseur, à savoir entre 0 et 8 pastilles.

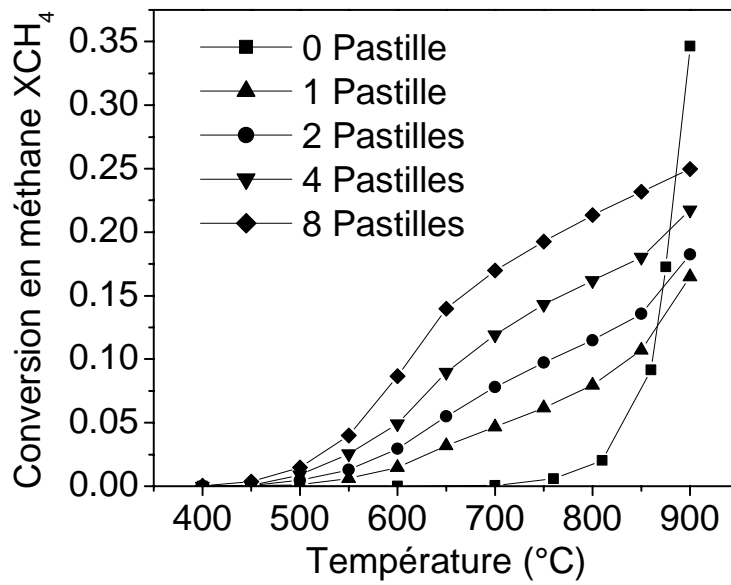


Figure III-4. Conversion du méthane en fonction de la température pour différentes quantités de catalyseur, $\tau = 3s$.

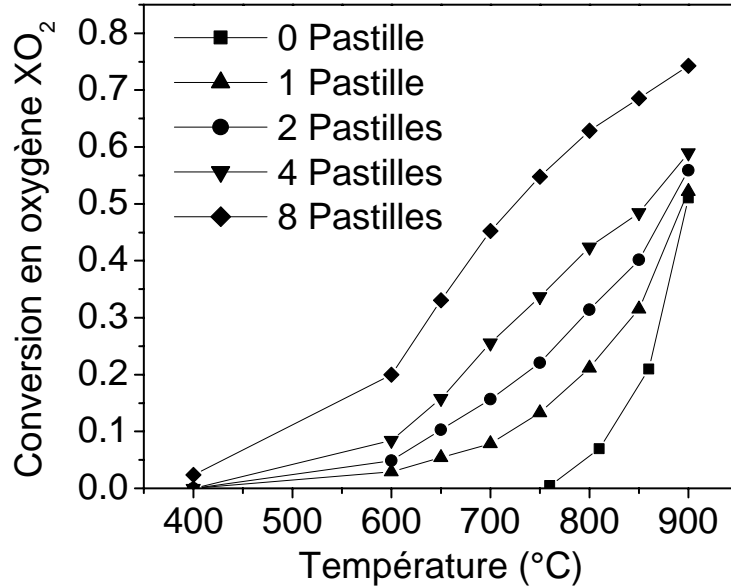


Figure III-5. Conversion en oxygène en fonction de la température pour différentes quantités de catalyseur, $\tau = 3s$.

Toutes les expériences ont été réalisées à un temps de passage constant égal à 3s. Globalement, les conversions augmentent avec la température et la quantité de catalyseur. A 700°C , le rapport XO_2/XCH_4 est environ égal à 2 et ce rapport a tendance à augmenter avec la température. Ainsi, à 700°C avec 4 pastilles de catalyseur, $\text{XCH}_4 = 0,12$ et $\text{XO}_2 = 0,25$ mais à 900°C , les conversions deviennent $\text{XCH}_4 = 0,2$ et $\text{XO}_2 = 0,6$. Ce résultat montre que la chimie de la réaction dépend de la température, la conversion en oxygène a tendance à augmenter plus rapidement que celle du méthane lorsque la température augmente. Par conséquent, la conversion en méthane sera nécessairement limitée parce que l'oxygène, en tant que réactif limitant, est consommé de façon majoritaire. Ainsi, pour des temps de passage plus élevés, nous avons pu obtenir des conversions en méthane comprises seulement entre 30 et 40 % pour une conversion totale en oxygène. C'est ainsi que **Hutchings et al (1989-b)** ont obtenu une conversion à 710°C de 22,4 % en méthane pour une conversion de 100% en oxygène, à une vitesse spatiale (*Gas Hourly Space Velocity*) de $\text{GHSV} = 900 \text{ h}^{-1}$, dans un réacteur à lit fixe avec de l'oxyde de lanthane La_2O_3 .

Notons également que lorsque la température est supérieure à 875°C , la conversion en méthane obtenue sans catalyseur devient supérieure à celle obtenue en présence de catalyseur.

Plusieurs raisons ou hypothèses peuvent expliquer ce comportement :

D'abord, la surface du catalyseur a peut-être dans certaines conditions un rôle inhibiteur qui se manifeste en favorisant de nouvelles réactions de terminaisons radicalaires.

Par ailleurs, les chaleurs d'adsorption du méthane et de l'oxygène sur La_2O_3 ont été mesurées à 20 kcal.mol^{-1} et 30 kcal.mol^{-1} respectivement entre $500\text{-}700^\circ\text{C}$ [**Toops et al (2002)**]. Ainsi, l'adsorption de l'oxygène est favorisée par rapport à celle du méthane dans cet intervalle de température ce qui peut participer à la plus grande conversion en oxygène par rapport à celle du méthane.

Par exemple, à 900°C , le rapport XO_2/XCH_4 est inférieur à 1,5 sans catalyseur alors qu'il est égal à 3 en présence de catalyseur. Par conséquent, on peut s'attendre à une conversion du méthane plus rapidement limitée en présence de catalyseur car la consommation d'oxygène est favorisée.

Il n'en reste pas moins que toutes ces explications sont des spéculations, nous proposons une explication plus argumentée dans le chapitre suivant à partir de considérations mécanistiques.

4.2. Composition du gaz à la sortie du réacteur

Dans toutes les expériences effectuées, le bilan de carbone est bon. En effet, nous avons pu constater que pour des conversions en méthane supérieures à 0,1, le bilan de carbone est supérieur à 0,95.

La composition de sortie est donnée sur la figure III-6 dans deux conditions différentes ; à 700°C et 900°C avec 4 pastilles ou sans catalyseur pour chacune des deux températures et pour un temps de passage de 3 secondes.

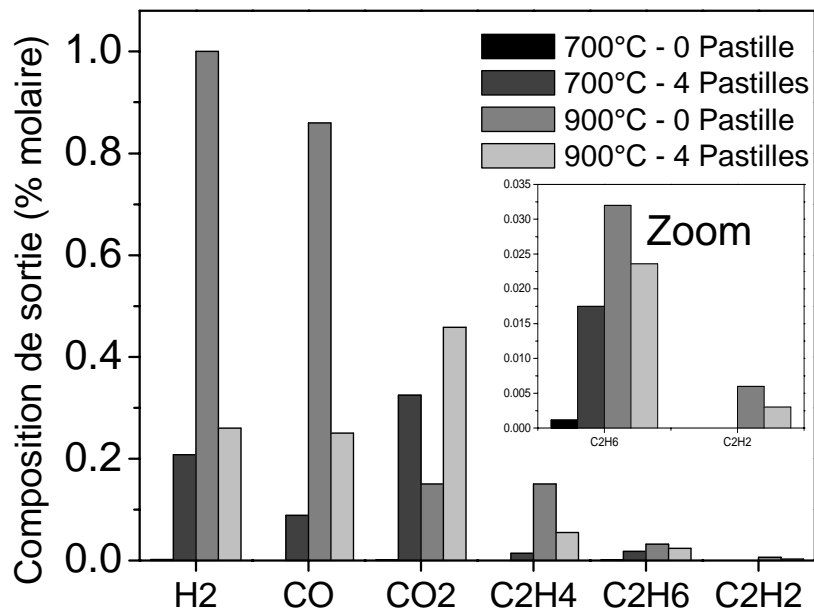


Figure III-6. Composition de sortie à différentes températures et quantités de catalyseur, $\tau = 3\text{s}$.

A 700°C, la conversion en méthane est proche de zéro sans catalyseur alors qu'elle atteint 0,12 avec 4 pastilles de catalyseur. Ceci montre l'effet catalytique de La_2O_3 pour les plus faibles températures. A 900°C, on peut remarquer que la quantité de produits formés est plus importante sans catalyseur qu'en présence de catalyseur. Ceci est en accord avec la différence de conversion observée.

Pourtant, un composé fait exception, il s'agit du dioxyde de carbone CO_2 . Sa production est favorisée en présence de catalyseur ce qui suggère que le catalyseur favorise la formation des produits de l'oxydation totale, CO_2 et H_2O . Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant.

4.3. Sélectivités en hydrogène et monoxyde de carbone

Comme le montre la figure III-7, la sélectivité en CO est environ deux fois plus faible avec catalyseur que sans catalyseur même si les conversions correspondantes sont différentes.

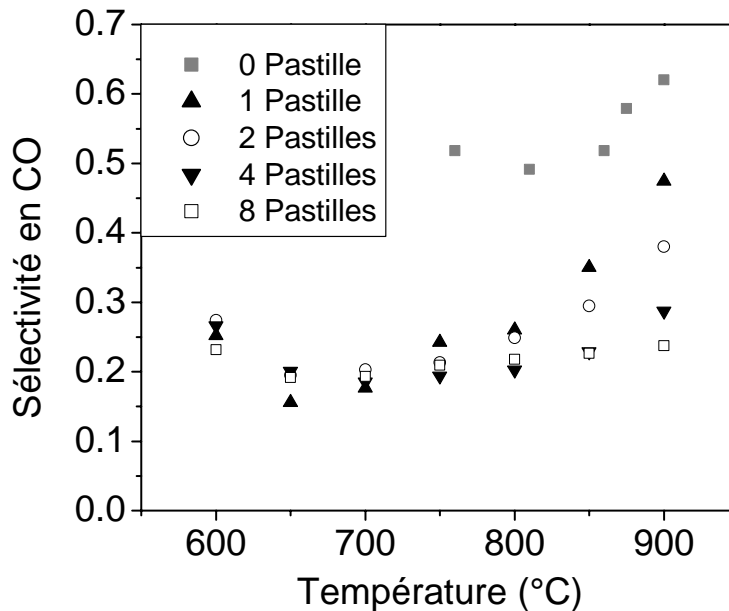


Figure III-7. Sélectivité en CO en fonction de la température pour différentes quantités de catalyseur.

En présence de catalyseur, la sélectivité en CO présente un minimum vers 650-700°C et $\text{SCO} = 0,2$ environ. Pour des températures inférieures à 800°C, la sélectivité en CO est peu sensible à la quantité de catalyseur. Par contre lorsque la température est supérieure à 800°C, on remarque que la sélectivité en CO est meilleure pour de faibles quantités de catalyseur. Ceci s'explique par le fait que dans ces conditions la formation de CO_2 est favorisée aux dépens de CO.

Quant à la sélectivité en H_2 (figure III-8), elle diminue entre 600°C et 800°C chutant de 0,5 à 0,2. Dans cette gamme de température, SH_2 ne dépend pas de la quantité de catalyseur. Mais pour des températures plus importantes, comprises entre 800 et 900°C, on peut remarquer que SH_2 continue de diminuer avec 4 ou 8 pastilles de catalyseur alors que SH_2 augmente en présence d'une pastille de La_2O_3 et en absence de catalyseur.

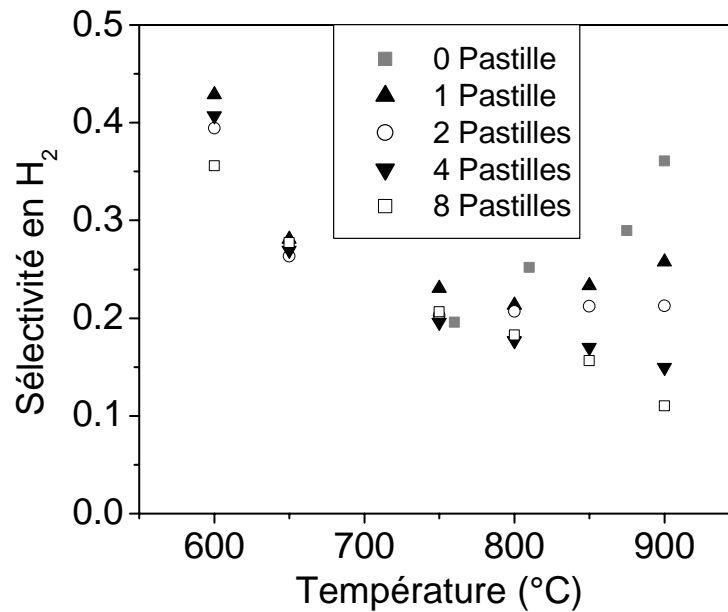


Figure III-8. Sélectivité en H_2 en fonction de la température pour différentes quantités de catalyseur.

Ceci peut s'expliquer par la production compétitive de H_2 et H_2O , qui sont les composés hydrogénés majoritaires dans ces conditions. On peut enfin remarquer que à 750°C , les valeurs des sélectivités en H_2 (avec ou sans catalyseur) sont très proches.

Il est également judicieux de comparer des sélectivités à iso conversion. Ainsi, pour un état d'avancement donné, on obtient des informations sur la distribution des produits dans des conditions différentes. C'est ce que traduit le tableau III-4 pour une conversion en méthane de 10% à 850°C .

	τ (s)	t_c (mg s cm^{-3})	S_{H_2}	S_{CO}	S_{CO_2}	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$S_{\text{C}_2\text{H}_4}$	$S_{\text{C}_2\text{H}_2}$	S_{C_2}	S_{CO_x}
0 Pastille	3,2	0	0,26	0,51	0,13	0,17	0,20	0,004	0,374	0,64
1 Pastille	3	14	0,24	0,31	0,44	0,11	0,13	0,002	0,242	0,75
4 Pastilles	1	18	0,17	0,22	0,63	0,06	0,08	0,002	0,142	0,85

Tableau III-4. Comparaison des sélectivités à 850°C , pour $X_{\text{CH}_4}=0,1$.

Dans ce tableau, S_{CO_x} est la sélectivité totale en CO et CO_2 . Le temps de passage et le temps de contact ont été choisis afin d'obtenir une même conversion en méthane. On remarque que pour l'ensemble des produits, à l'exception de CO_2 , les

sélectivités sont plus importantes sans catalyseur qu'en présence de catalyseur. De plus, les sélectivités diminuent avec une augmentation de la masse catalytique, sauf pour CO_2 . Ces résultats suggèrent que le dioxyde de carbone est formé principalement par des réactions de surface, par voie catalytique et que le monoxyde de carbone peut être oxydé par voie hétérogène en CO_2 .

De plus, étant donné la diminution de la sélectivité en C_2 et l'augmentation en CO_x , cela implique la possibilité d'une oxydation des hydrocarbures C_2 en CO_x . Ceci est en accord avec les résultats de **Feng et al (1991-a et b)** où la formation de l'éthane a été étudiée avec 1% Sr/ La_2O_3 .

4.4. Rendements en CO et H_2

Les rendements en CO (Y_{CO}) et H_2 (Y_{H_2}) sont donnés sur les figures III-9 et III-10 respectivement.

Les mêmes tendances apparaissent sur ces deux figures. On retrouve le fait que pour des températures inférieures à 850°C , l'effet catalytique est intéressant alors qu'un phénomène d'inhibition apparaît pour des températures plus élevées.

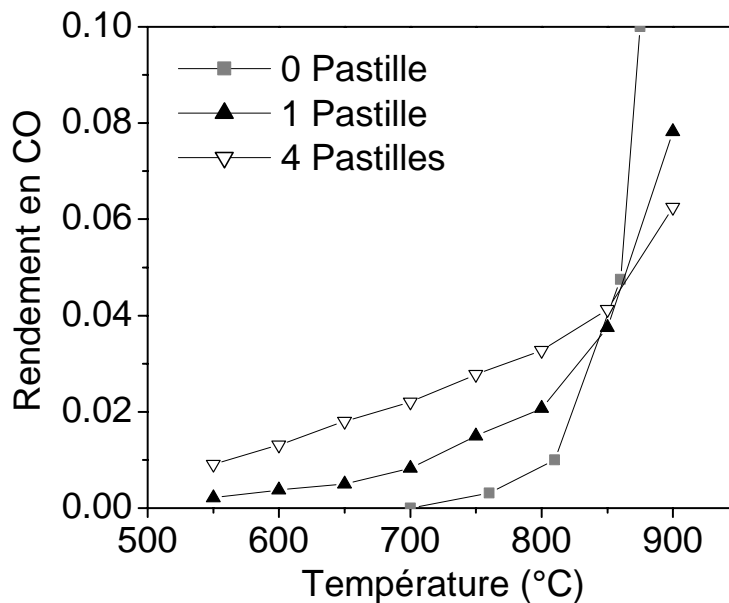


Figure III- 9. Rendement en CO (Y_{CO}) en fonction de la température à $\tau = 3\text{s}$ et avec différentes quantités de catalyseur (0 pastille, 1 pastille ou 4 pastilles de La_2O_3).

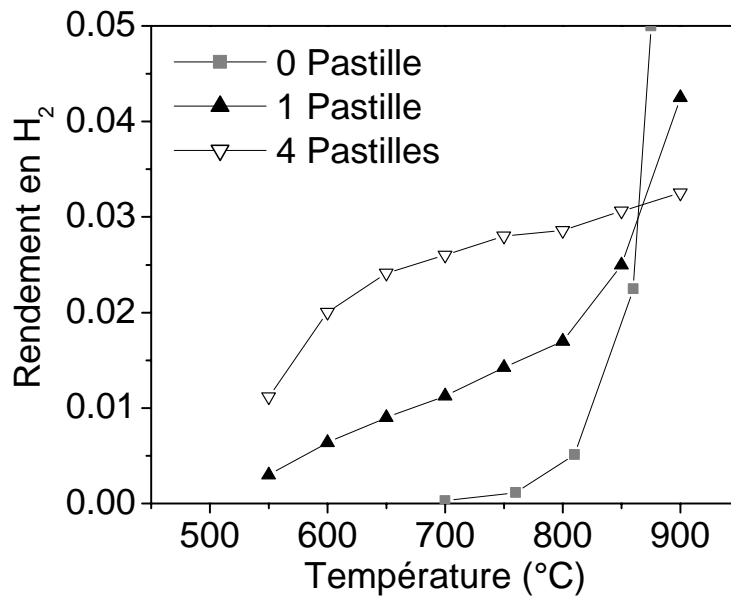


Figure III-10. Rendement en H_2 (YH_2) en fonction de la température à $\tau = 3\text{s}$ et avec différentes quantités de catalyseur (0 pastille, 1 pastille ou 4 pastilles de La_2O_3).

5. Influence du temps de passage à temps de contact fixe

Pour ces expériences, le temps de contact est maintenu constant ce qui signifie que si le débit volumique est multiplié par un facteur 2, la quantité de catalyseur utilisée est également doublée. Dans ces conditions, le temps de passage est divisé par deux tandis que le temps de contact est inchangé.

Les expériences ont été réalisées entre 600°C et 900°C pour un temps de contact $t_c = 45 \text{ mg.s.cm}^{-3}$. La conversion en méthane est donnée sur la figure III-11 en fonction du temps de passage à différentes températures. Des courbes très similaires ont été obtenues pour la conversion en oxygène, elles ne sont donc pas présentées.

Pour des températures inférieures à 800°C , la conversion en méthane est constante bien que le temps de passage soit multiplié par un facteur 5. Cela signifie que dans ces conditions, ce sont les réactions hétérogènes qui dirigent ou contrôlent l'avancement de la réaction. En effet, faire varier le temps de passage revient à faire varier le volume du réacteur pour un débit volumique donné. Par conséquent, si les résultats expérimentaux restent insensibles à une variation du temps de passage, c'est que l'influence des réactions homogènes est faible comparée aux réactions de surface.

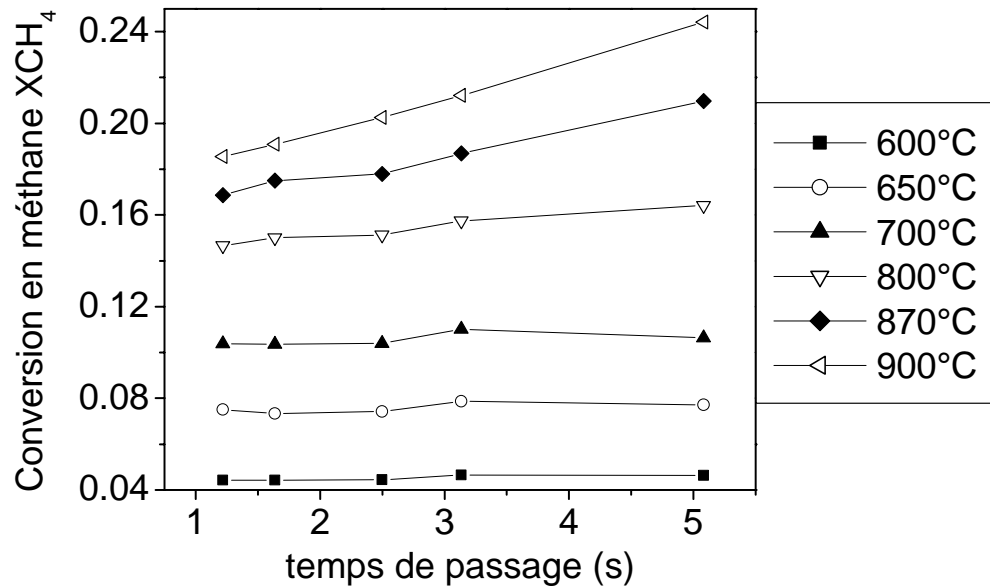


Figure III-11. Conversion du méthane en fonction du temps de passage à différentes températures et à $t_c = 45 \text{ mg.s.cm}^{-3}$.

On remarque que pour des températures supérieures à 800°C , la conversion en méthane augmente avec le temps de passage. Ce qui met en évidence une participation plus importante et plus significative des réactions homogènes dans ces conditions.

Si on s'intéresse à présent à la distribution des produits, on observe les mêmes tendances que celles obtenues sur la figure III-11 pour H_2 , CO et C_2H_4 . On peut alors en tirer les mêmes conclusions que précédemment et par conséquent les courbes correspondantes ne sont pas données.

Par contre, pour le dioxyde de carbone, la composition de sortie reste sensiblement constante pour toutes les températures (voir figure III-12).

Cela suggère une nouvelle fois que la production de CO_2 s'effectue principalement par voie hétérogène et que la contribution des réactions en phase gazeuse pour la production de CO_2 est faible, en accord avec les travaux de **Lacombe et al (1992)**.

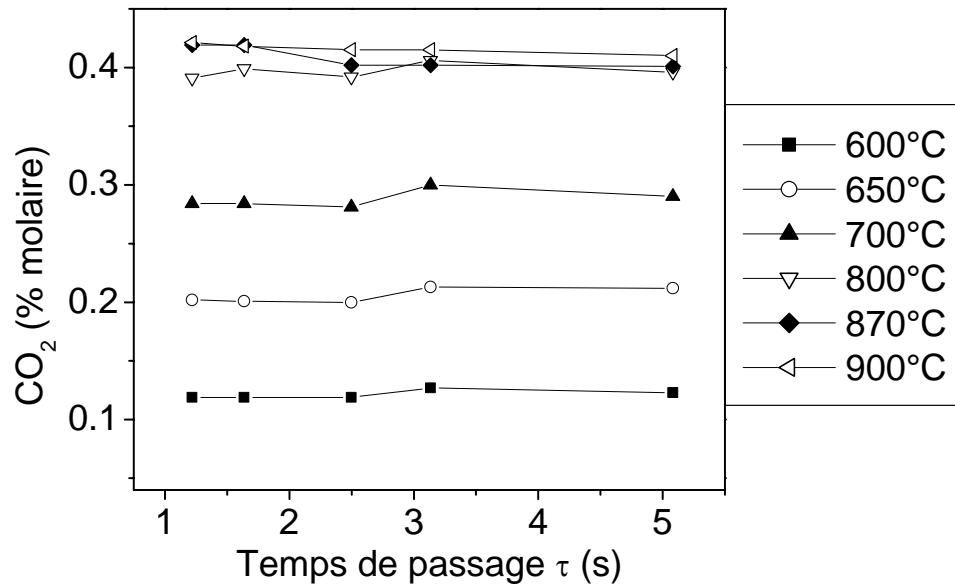
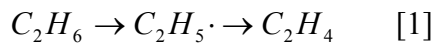


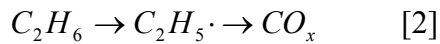
Figure III- 12. Concentration de sortie en CO_2 en fonction du temps de passage à différentes températures et à $t_c = 45 \text{ mg.s.cm}^{-3}$.

Concernant l'éthane, on remarque que pour des températures supérieures à 870°C , la composition en éthane diminue avec le temps de passage (voir figure III-13).

Ceci est dû aux réactions de consommation suivantes (homogènes ou hétérogènes):

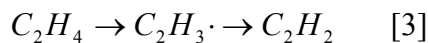


et

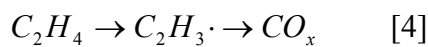


La formation de CO_x à partir des composés C_2 a été mise en évidence par **Ekstrom et al (1989 - a)** et confirmée dans un récent travail effectué au laboratoire dans le cas du couplage oxydant du méthane [**Simon et al (2004)**].

De la même façon, on peut écrire :



et



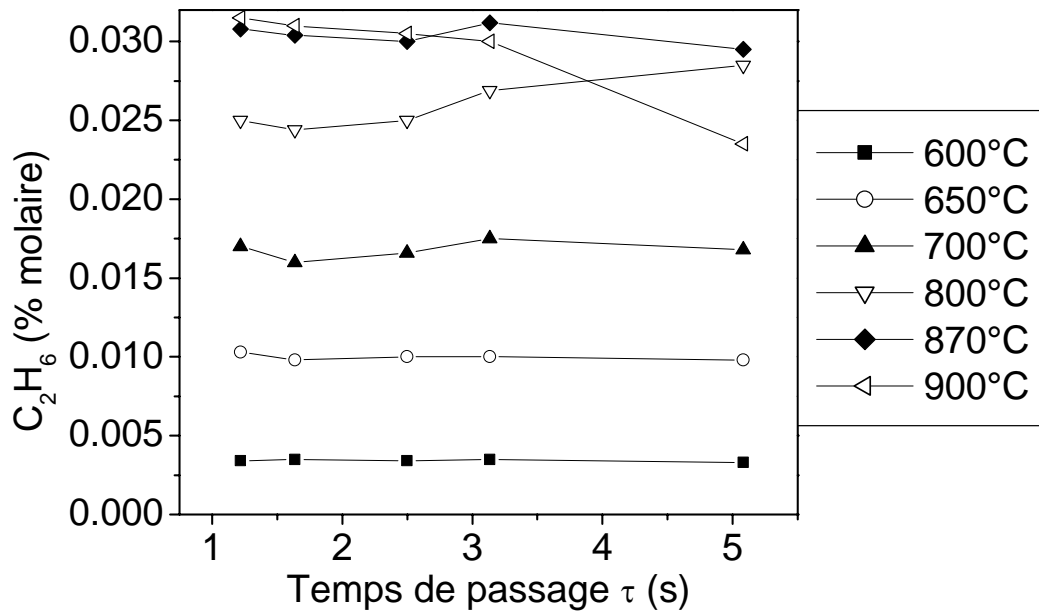


Figure III-13. Concentration de sortie en C_2H_6 en fonction du temps de passage à différentes températures et à $t_c = 45 \text{ mg.s.cm}^{-3}$.

Dans le cas de la réaction du couplage oxydant du méthane (COM) qui vise à produire des composés C_2 , les réactions [2] et [4] posent problème car elles engendrent une baisse ou une limitation de la sélectivité et du rendement en C_2 .

C'est ainsi que **Sanchez-Marcano et al (1992)** ont étudié divers inhibiteurs avec La_2O_3 afin de limiter l'oxydation de l'éthylène. Ils ont pu améliorer la sélectivité en C_2 sans pour autant changer le rapport éthylène/éthane. Les auteurs ont interprété ces résultats en supposant que le rôle de l'additif avait pour effet de diminuer la concentration des radicaux méthyles ainsi que leur devenir dans les étapes postérieures du mécanisme.

Plus récemment, **Yu et al (1998)** ont montré que des catalyseurs à base de calcium, tel que $\text{CaO/La}_2\text{O}_3$, pouvait également inhiber l'oxydation en phase gazeuse de l'éthylène en piégeant, selon les auteurs, les radicaux porteurs de chaîne.

6. Conclusions

Les observations expérimentales peuvent être résumées en six points clefs :

- 1- Le catalyseur présente une excellente stabilité au cours du temps. Les variations observées en terme de conversions et sélectivité sont inférieures à 2% pendant 350 heures de réaction à 850°C et pour un temps de passage de 3 secondes.
- 2- Le bilan en carbone est toujours supérieur à 0,95 pour l'ensemble des expériences réalisées dans des conditions expérimentales variées. Cela est en accord avec l'excellente stabilité observée.
- 3- Globalement, les conversions en méthane et oxygène augmentent avec la température et la masse catalytique mais un phénomène d'inhibition dans le cas de la conversion en méthane est observé à forte conversion en présence de catalyseur. D'après les observations expérimentales, nous pouvons seulement préciser que la conversion de l'oxygène est toujours nettement supérieure à celle du méthane. L'origine de ce phénomène fera l'objet d'une discussion plus détaillée dans le chapitre suivant.
- 4- Pour des températures inférieures à 800°C, ce sont les réactions hétérogènes qui gouvernent la réaction dans son ensemble. Ceci ne signifie pas cependant que les réactions homogènes ne jouent aucun rôle. Cela signifie qu'elles ne contrôlent pas la vitesse globale de la réaction. Pour des températures supérieures, les réactions homogènes prennent plus d'importance.
- 5- Les produits de l'oxydation totale, H_2O et CO_2 , seraient formés essentiellement par des réactions hétérogènes.
- 6- Les composés C_2 peuvent être oxydés en CO_x .

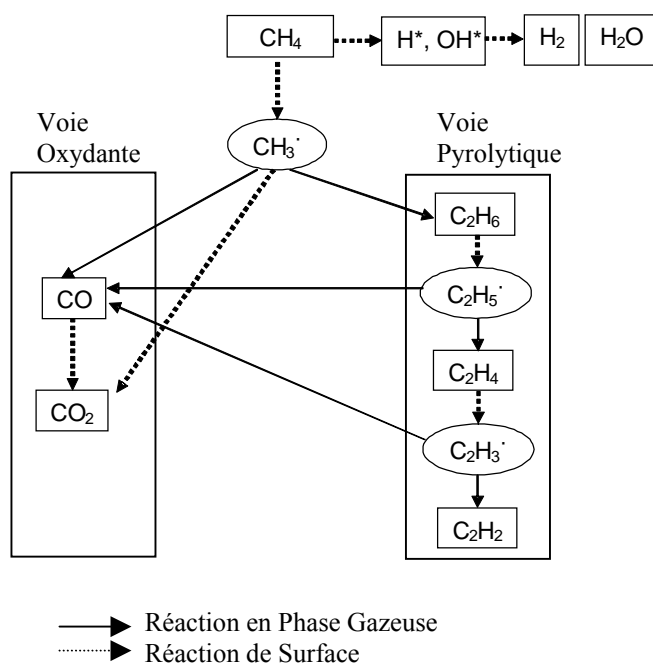


Figure III-14. Schéma réactionnel simplifié de l'oxydation catalytique partielle du méthane.

A partir, de ces constatations expérimentales un schéma mécanistique simplifié est présenté sur la figure III-14 où les réactions hétérogènes sont représentées en pointillés tandis que les réactions homogènes sont en trait plein.

L'adsorption de l'oxygène et du méthane engendre la formation catalytique de radicaux méthyle $\text{CH}_3\cdot$ qui partent en phase gazeuse ainsi que la formation de groupes hydrogénés et oxygénés, tels que H^* ou OH^* , à la surface du catalyseur. La recombinaison de ces radicaux en surface produit principalement de l'eau et de l'hydrogène.

Driscoll et al (1985- a et b) ont montré que les catalyseurs tels que La_2O_3 peuvent générer de manière importante des radicaux en phase gazeuse, notamment des radicaux méthyles dans le cas du méthane. De plus, **Tong et al (1989)** ont mesuré que la vitesse de formation des radicaux méthyle avec La_2O_3 était la plus élevée comparativement à d'autres oxydes de terres rares ou d'oxydes métalliques.

Il existe différentes techniques pour détecter la formation des radicaux méthyles, citons en particulier les travaux de **Amorebieta et al (1982)** qui ont détecté la présence de radicaux méthyles par piégeage de ceux-ci à l'aide de vapeurs d'iode, selon la réaction $\text{CH}_3\cdot + \text{I}_2 = \text{CH}_3\text{I} + \text{I}\cdot$, CH_3I étant ensuite détecté par spectrométrie de masse. La détection de radicaux méthyles en phase gazeuse a également été mise en évidence, en présence de Mn/SiO_2 promu par Na, par la technique du miroir de plomb

[Jones et al (1987)]. La réaction entre les radicaux méthyles et le plomb permet de quantifier de manière relative l'importance de la concentration en radicaux.

Une fois formés, les radicaux méthyles peuvent suivre la voie pyrolytique menant à la formation de composés C_2 , à savoir C_2H_6 puis C_2H_4 et enfin C_2H_2 ou bien la voie oxydante conduisant à la formation d'oxydes de carbone CO_x . Ces deux voies de formation ne sont pas indépendantes puisque les composés C_2 peuvent eux-mêmes être convertis en CO_x par oxydation.

La formation des radicaux $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ et $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ s'effectue essentiellement par des réactions de surface, le catalyseur aidant à la formation des radicaux. Il en va de même pour la formation de CO_2 . Les autres réactions ayant lieu dans les voies pyrolytiques et oxydante sont essentiellement des réactions homogènes.

Dans le chapitre suivant, nous proposons un mécanisme détaillé tant d'un point de vue quantitatif que qualitatif pour la réaction d'oxydation partielle du méthane avec La_2O_3 .

Chapitre IV

Développement d'un mécanisme hétéro-homogène avec La_2O_3

1. Avant-propos
2. Le mécanisme homogène
3. Le mécanisme hétérogène
4. Analyse et discussion du mécanisme proposé
5. Analyse de sensibilité
6. Conclusions

L'objectif de ce chapitre est de proposer un mécanisme hétéro-homogène pouvant rendre compte des résultats expérimentaux décrits dans le chapitre précédent. Dans ce mécanisme, les réactions en phase gazeuse et les réactions de surface sont prises en compte. Ces deux types de réactions sont en interaction, comme nous le verrons à travers ce chapitre.

1. Avant-propos

L'amélioration des procédés mettant en jeu des réactions telle que l'oxydation partielle du méthane (OPM), exige une bonne compréhension des mécanismes réactionnels. Le choix de paramètres opératoires optimaux ainsi que du type de réacteur le mieux approprié permet d'optimiser les procédés.

L'OPM est généralement réalisée dans une gamme de température comprise entre 700°C et 900°C. Dans ces conditions, une quantité significative de radicaux est produite en phase gazeuse. Il est alors important de prendre en compte les réactions impliquant ces radicaux et ce d'autant plus que le volume gazeux est important. Lorsqu'un catalyseur est utilisé, il existe alors un couplage entre les réactions en phase gazeuse et les réactions de surface.

Le rôle premier du catalyseur, tel que La_2O_3 , est de faciliter la formation des radicaux dans la phase gazeuse [Bistolfi et al (1992), Driscoll et al (1985 a et b)]. Il s'en suit des réactions homogènes impliquant les radicaux formés. Pour ces raisons, un mécanisme qui s'attacherait uniquement à décrire les réactions de surface, serait forcément partiel, incomplet et loin de la réalité chimique.

C'est pourquoi, il nous a paru fondamental de proposer un mécanisme hétéro-homogène, où réactions en phase gazeuse et réactions de surface sont prises en compte. Le mécanisme intégral est alors composé de deux sous mécanismes ; le mécanisme homogène et le mécanisme hétérogène. Les simulations, effectuées avec Chemkin® et Chemkin Surface®, prennent en compte simultanément les deux sous mécanismes. On peut ainsi étudier le couplage entre réactions homogènes et réactions hétérogènes.

La recherche d'un mécanisme satisfaisant s'effectue selon le schéma de principe présenté sur la figure IV-1.

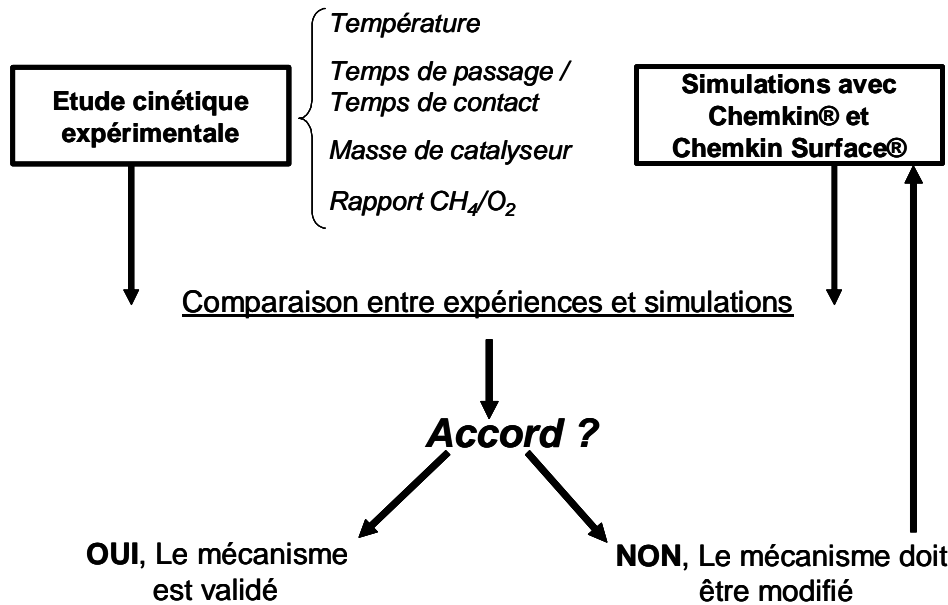


Figure IV-1. Schéma de principe pour la recherche d'un mécanisme cinétique.

L'étude cinétique expérimentale permet de constituer une banque de données dans diverses conditions opératoires. Dans notre cas, les paramètres variables sont la température, le temps de passage (et donc le temps de contact) ainsi que la quantité de catalyseur. Dans le cas de l'oxydation partielle du méthane, le rapport CH_4/O_2 a été maintenu constant et égal à 2.

Les simulations s'effectuent avec le module PSR (Perfectly Stirred Reactor – Réacteur Parfaitement Agité). C'est un module qui permet de résoudre des systèmes d'équations algébriques non-linéaires. L'algorithme développé permet de mettre en relation les équations de conservation de masse et d'énergie avec la production nette des espèces chimiques à l'intérieur du volume réactionnel. Ce module de simulation est écrit en Fortran®. Il est incorporé dans le logiciel commercial Chemkin® / Chemkin Surface®. Pour de plus amples informations, le lecteur est invité à consulter les ouvrages de références [Glarbord et al (1990), Coltrin et al (1991)].

Les données expérimentales sont comparées aux valeurs simulées dans les mêmes conditions. Si la comparaison ne donne pas satisfaction, le mécanisme est retravaillé en conséquence jusqu'à l'obtention d'un accord entre valeurs expérimentales et valeurs simulées et ce, sur un large domaine expérimental.

2. Le mécanisme homogène

2.1. Présentation du mécanisme

Il existe plusieurs mécanismes homogènes de l'oxydation du méthane. Citons notamment le mécanisme américain GRI-Mech3.0 disponible à l'adresse

www.me.berkeley.edu/gri_mech/index.html ainsi que celui développé par l'université de Leeds et publié par **Hughes et al (2001)** ou encore le mécanisme proposé par **Leung et al (1995)**.

Dans notre cas, nous avons retenu le mécanisme écrit au laboratoire et connu sous le nom «Base C₀-C₂» [**Barbé et al (1995)**, **Fournet et al (1999)**]. Ce mécanisme homogène se compose de 444 réactions élémentaires réversibles ou directes pour lesquelles seules les espèces contenant moins de 3 atomes de carbone sont considérées. Le mécanisme complet est fourni dans l'annexe 4.

Les paramètres cinétiques proviennent essentiellement de la littérature, en particulier des travaux de **Baulch et al (1994)** et **Tsang et al (1986)**. Ces paramètres sont ceux de l'équation d'Arrhénius généralisée dont l'expression générale est :

$$k = AT^n \exp(-E_a / RT) \quad A (\text{mol}, \text{cm}^3, \text{s}) \quad E_a (\text{cal. mol}^{-1})$$

Les réactions les plus sensibles et les plus importantes sont données dans le tableau IV-1. Dans cette table, M désigne un partenaire de collision qui peut être n'importe quelle molécule présente dans la phase gazeuse. Ce peut être notamment les atomes d'argon qui sont présents majoritairement, ou une seconde molécule de réactif, ou encore une molécule de produit de la réaction (ou les parois du réacteur).

L'utilisation d'un partenaire de collision dans le mécanisme permet de rendre compte des variations de la constante de vitesse avec la pression. Pour des processus thermiques unimoléculaires ou bimoléculaires, la constante cinétique décroît lorsque la pression diminue, et ce phénomène est connu sous le nom anglais « *fall-off* ».

Tableau IV-1. Une sélection des 52 réactions les plus sensibles et les plus importantes parmi les 444 réactions de la base « C₀-C₂ ». Les numéros en italique font référence à la numérotation de la base C₀-C₂ donnée dans son intégralité dans l'annexe 4.

(Note : 3E5 doit être lu comme 3×10⁵)

N	Réactions	A (mol, cm ³ , s)	n	E _a (cal. mol ⁻¹)	R-n°	Références
<i>C₀ Submechanism</i>						
1	O ₂ + H = OH + O	1,5E14	0,0	14,8E3	245	Baulch 94
2	O ₂ + H (+M) = HO ₂ (+M)	4,52E13	0,0	0,0	246	Cobos 85
3	OH + H ₂ = H + H ₂ O	1,0E8	1,6	3,3E3	79	Baulch 94
4	2 HO ₂ = H ₂ O ₂ + O ₂	1,3E11	0,0	-1,63E3	313	Baulch 94
<i>C₁ Submechanism without oxygen</i>						
5	2 CH ₃ (+M) → C ₂ H ₆ (+M)	3,61E13	0,0	0,0	14	Baulch 94
6	2 CH ₃ = C ₂ H ₅ + H	3,0E13	0,0	13,5E3	15	Baulch 94
7	H + CH ₃ (+M) → CH ₄ (+M)	1,67E14	0,0	0,0	17	Baulch 94
8	CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂	1,3E4	3,0	8,0E3	18	Baulch 94

<i>C₁ Submechanism with oxygen</i>						
9	$\text{O}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	1,3E14	0,0	31,3E3	258	Baulch 94
10	$\text{O}_2 + \text{CH}_3 = \text{HCHO} + \text{OH}$	3,0E30	-4,69	36,6E3	259	Dagaut 91
11	$\text{O}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	4,0E13	0,0	56,7E3	260	Baulch 94
12	$\text{O}_2 + \text{CHO} = \text{CO} + \text{HO}_2$	2,6E11	0,0	0,41E3	275	Timonen 88
13	$\text{O}_2 + \text{HCHO} = \text{CHO} + \text{HO}_2$	2,0E13	0,0	36,8E3	276	Tsang 86
14	$\text{O} + \text{CH}_3 = \text{HCHO} + \text{H}$	8,4E13	0,0	0,0	60	Baulch 94
15	$\text{O} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{OH}$	7,2E8	1,56	8,4E3	62	Baulch 94
16	$\text{O} + \text{HCHO} = \text{CHO} + \text{OH}$	4,1E11	0,57	2,7E3	130	Baulch 94
17	$\text{OH} + \text{CH}_3 (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OH} (+\text{M})$	6,0E13	0,0	0,0	85	Baulch 94
18	$\text{OH} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,6E7	1,83	2,7E3	88	Baulch 94
19	$\text{OH} + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{H}$	6,3E6	1,5	-0,5E3	107	Baulch 94
20	$\text{OH} + \text{HCHO} = \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	3,4E9	1,18	-0,4E3	131	Baulch 94
21	$\text{CHO} (+\text{M}) = \text{H} + \text{CO} (+\text{M})$	1,9E16	-1,0	17,0E3	108	Wang 97
22	$\text{CHO} + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{CO}$	1,2E14	0,0	0,0	113	Tsang 86
23	$\text{HCHO} + \text{CH}_3 = \text{CHO} + \text{CH}_4$	7,7E-8	6,1	1,97E3	115	Baulch 94
24	$\text{HCHO} + \text{H} = \text{CHO} + \text{H}_2$	1,3E8	1,62	2,1E3	127	Baulch 94
25	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1,8E13	0,0	0,0	293	Baulch 94
26	$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	9,0E12	0,0	24,6E3	294	Baulch 94
27	$\text{HO}_2 + \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{OH}$	1,5E15	0,0	23,6E3	304	Tsang 86
28	$\text{HO}_2 + \text{CHO} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{CO}_2$	3,0E13	0,0	0,0	305	Tsang 86
29	$\text{HO}_2 + \text{HCHO} = \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,0E12	0,0	13,0E3	306	Baulch 94
30	$\text{CH}_3\text{O}_2 = \text{HCHO} + \text{OH}$	1,5E13	0,0	47,0E3	322	Ranzi 94
31	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3$	1,8E11	0,0	18,5E3	328	Tsang 86
32	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 = 2 \text{CH}_3\text{O}$	5,0E12	0,0	-1,4E3	327	Cavan,90
<i>C₂ Submechanism without oxygen</i>						
33	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	0,5E9	1,5	7,4E3	48	Baulch 94
34	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	1,5E-7	6,0	5,8E3	50	Baulch 94
35	$\text{C}_2\text{H}_5 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} (+\text{M})$	8,2E13	0,0	40,0E3	37	Baulch 94
36	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	5,1E7	1,93	12,9E3	35	Knyaz, 96
37	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	6,3E11	0,0	16,0E3	36	Back 89
38	$\text{C}_2\text{H}_3 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} (+\text{M})$	2,0E14	0,0	39,8E3	26	Baulch 94
<i>C₂ Submechanism with oxygen</i>						
39	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	8,4E11	0,0	3,9E3	269	Tsang 86
40	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{HCHO} + \text{CHO}$	4,5E16	-1,39	1,0E3	266a	Mebel -Nist
41	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$	1,34E6	1,61	-0,4E3	265	Mebel -Nist
42	$\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 = 2 \text{CHO}$	7,0E8	1,8	30,6E3	264	Benson 96
43	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	1,0E9	1,5	5,8E3	76	Baulch 94
44	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_3 + \text{CHO}$	8,1E6	1,88	0,2E3	68	Baulch 94
45	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{HCHO} + \text{CH}_2$	4,0E5	1,88	0,2E3	69	Baulch 94
46	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	6,6E5	1,88	0,2E3	70	Baulch 94
47	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}$	4,7E6	1,88	0,2E3	71	Baulch 94
48	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{OH} + \text{C}_2\text{H}_3$	1,5E7	1,91	3,7E3	72	Mahm, 87
49	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2,0E13	0,0	5,9E3	97	Baulch 94
50	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_3 + \text{HCHO}$	2,0E12	0,0	0,9E3	98	Gl,86-Nist
51	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	7,2E6	2,0	0,9E3	101	Baulch 94
52	$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$	1,3E13	0,0	20,4E3	302	Baulch 94

2.2. Validation du mécanisme homogène

La première étape dans le développement d'un mécanisme complet est de s'assurer que le mécanisme homogène peut rendre compte des observations expérimentales. Aussi, des expériences sans catalyseur ont été réalisées à 810°C et 875°C en fonction du temps de passage. La comparaison entre résultats expérimentaux et simulations est présentée sur les figures IV-2 à IV-7.

Les produits majeurs sont H_2 , CO et CO_2 tandis que les produits mineurs, voire les traces, sont C_2H_4 et C_2H_6 . Notons que C_2H_2 n'est pas détecté dans les conditions opératoires utilisées. La concentration des produits majoritaires est environ 10 fois supérieure à celle des produits minoritaires lorsque le temps de passage est égal à 3s.

Les concentrations de sortie des différents composés augmentent avec le temps de passage et la température. Notons que cette augmentation est moins rapide pour C_2H_6 car l'éthane peut se décomposer en C_2H_4 et en produits oxygénés dans ces conditions opératoires.

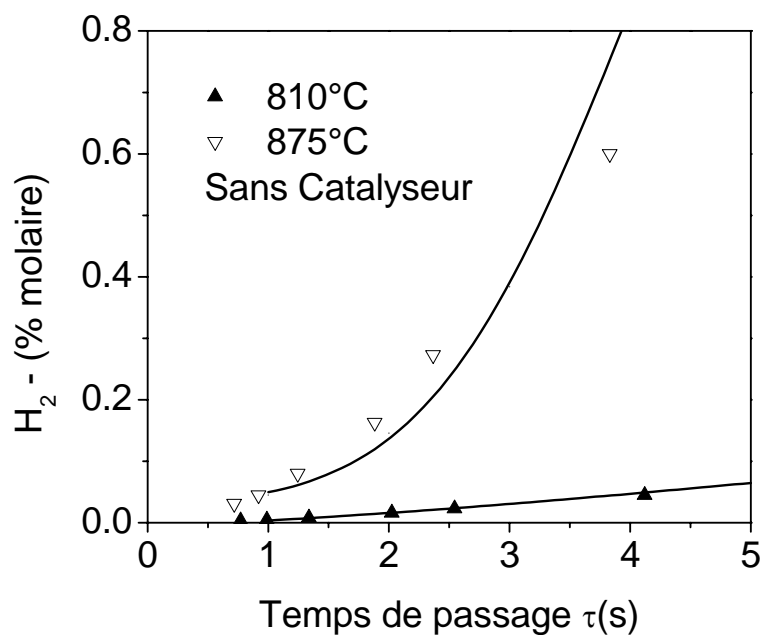


Figure IV-2. Concentration en H_2 en fonction du temps de passage à 810°C et 875°C sans catalyseur. Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

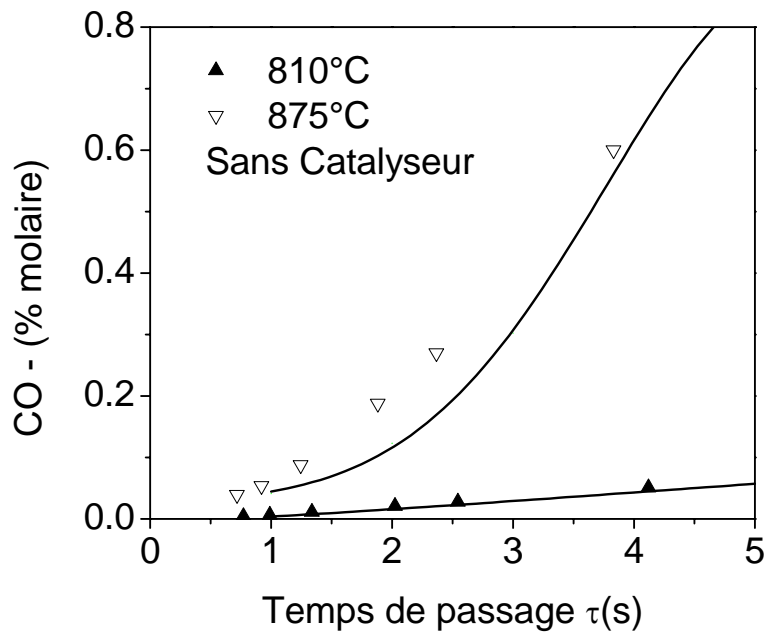


Figure IV-3. Concentration en CO en fonction du temps de passage à 810°C et 875°C sans catalyseur. Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

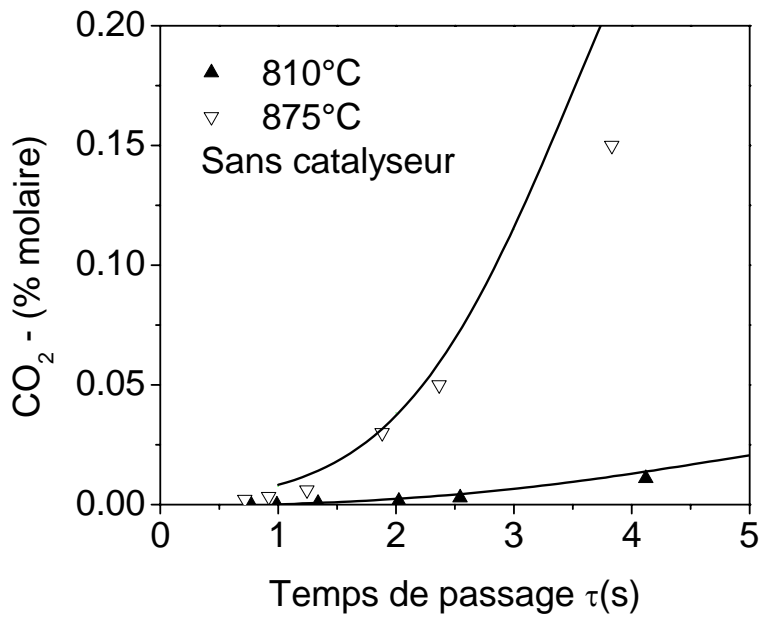


Figure IV-4. Concentration en CO₂ en fonction du temps de passage à 810°C et 875°C sans catalyseur. Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

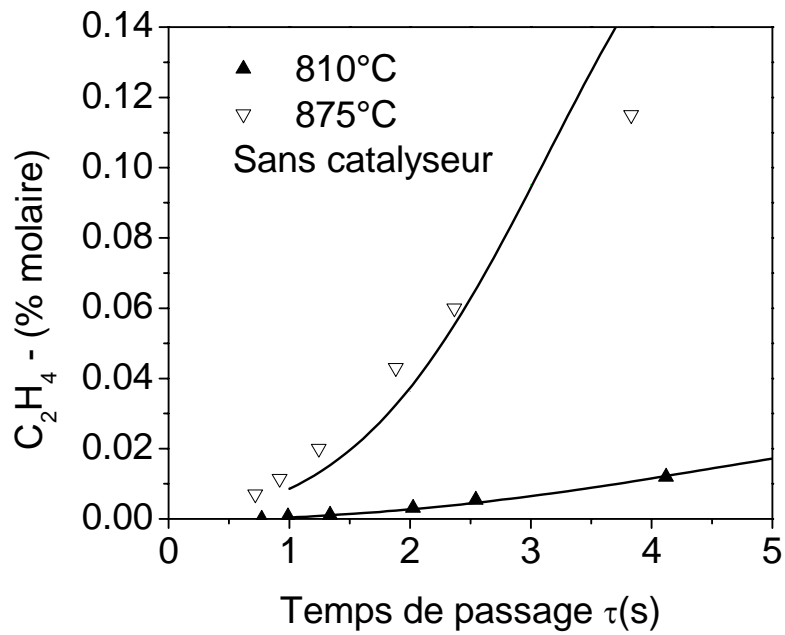


Figure IV-5. Concentration en C_2H_4 en fonction du temps de passage à 810°C et 875°C sans catalyseur. Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

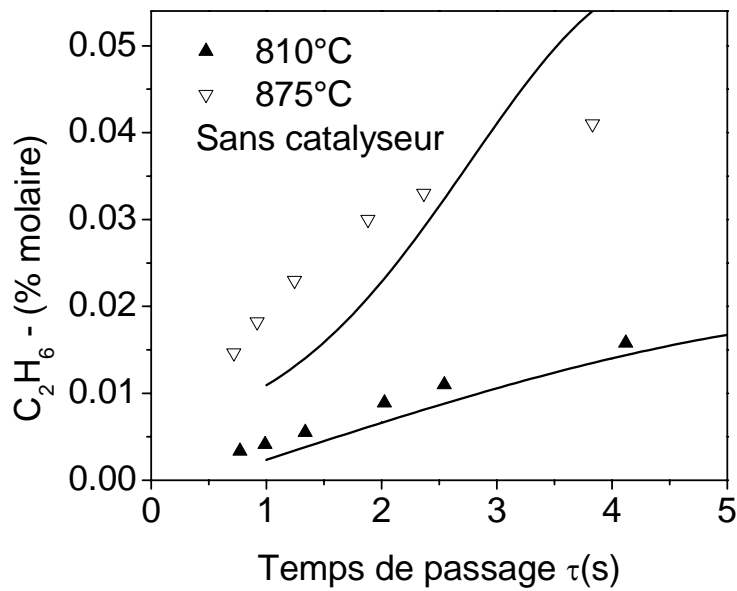


Figure IV-6. Concentration en C_2H_6 en fonction du temps de passage à 810°C et 875°C sans catalyseur. Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

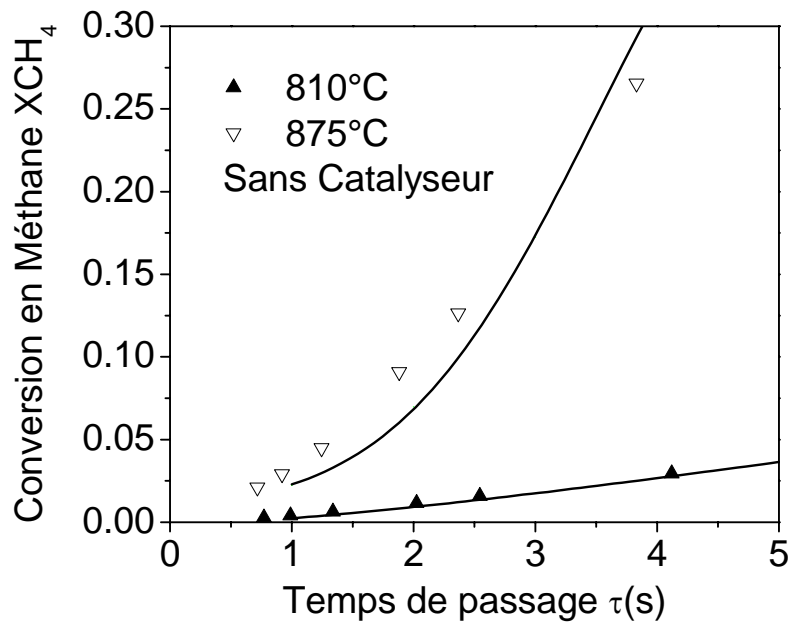


Figure IV-7. Conversion du méthane X_{CH_4} en fonction du temps de passage à 810°C et 875°C sans catalyseur. Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

Les figures IV-2 à IV-7 montrent qu'il y a un bon accord entre les données expérimentales et les valeurs simulées. Le mécanisme homogène « C₀-C₂ » permet de reproduire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux. Par conséquent, c'est ce mécanisme qui sera utilisé par la suite.

A partir de ce mécanisme, il est possible de réaliser une analyse de flux qui montre les chemins réactionnels principaux avec les principales molécules et radicaux impliqués.

La figure IV-8 présente une analyse de flux réalisée à 850°C, $\tau = 3$ s, $X_{\text{CH}_4} = 0,07$ et $X_{\text{O}_2} = 0,10$ et **sans catalyseur**.

Sur cette figure, plus l'épaisseur des flèches est importante et plus l'étape de consommation est importante. Par exemple, la transformation de CO en CO₂ s'effectue majoritairement par réaction avec HO₂[•] (entre 75 et 100%) plutôt que par réaction avec OH[•] (entre 5 et 10%).

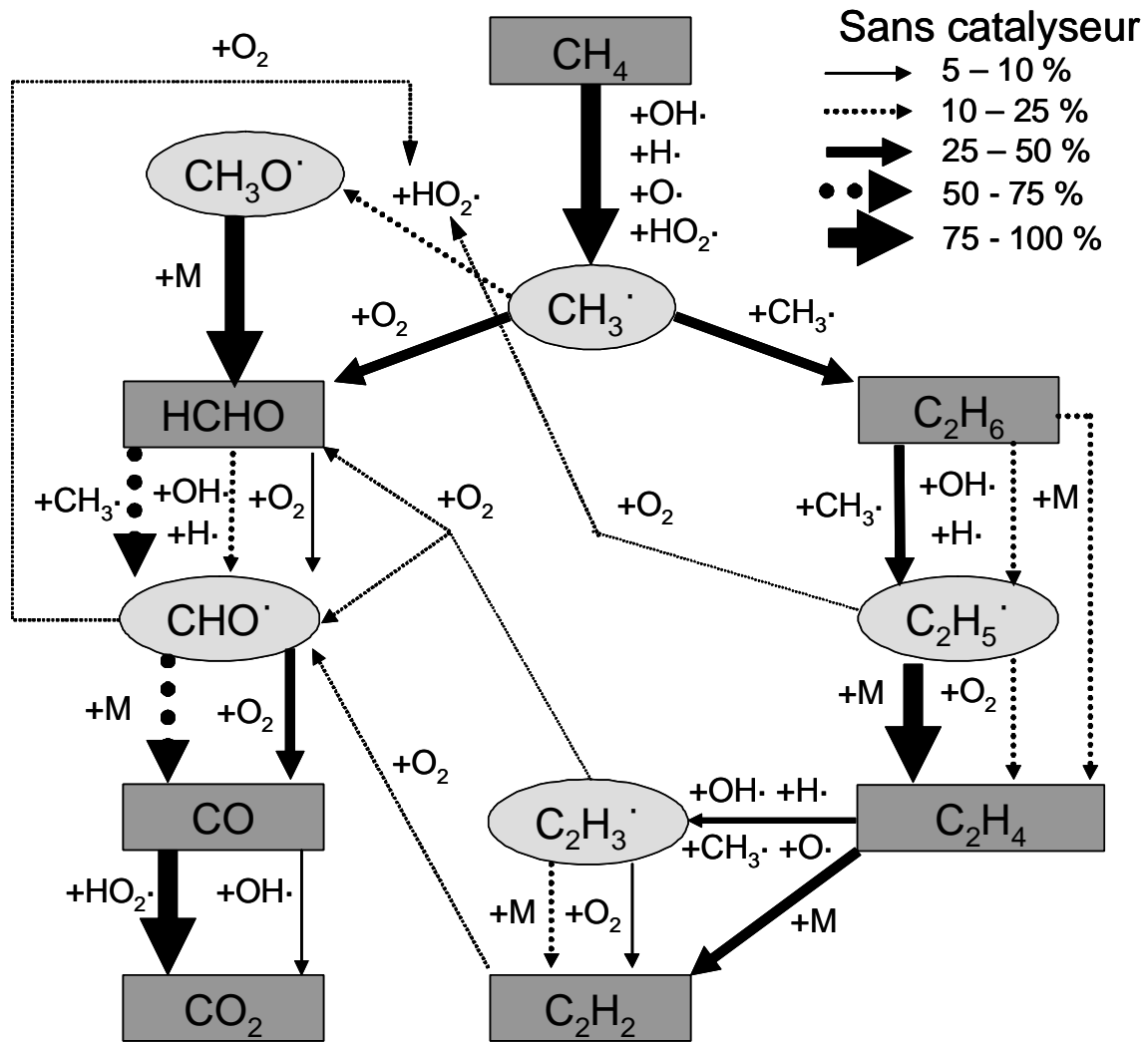


Figure IV-8. Analyse de flux sans catalyseur à 850°C .
 $\tau = 3\text{s}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$, $X_{\text{CH}_4} = 0,07$ et $X_{\text{O}_2} = 0,10$.

Les radicaux principaux sont $\text{H}\cdot$, $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{O}\cdot$. Ils sont tous impliqués dans les réactions de métathèse qui convertissent CH_4 en radicaux méthyles $\text{CH}_3\cdot$. Cette réaction peut s'écrire de manière générale:



où $\text{R}\cdot$ est un radical (voir les réactions 8, 15, 18, 26 du tableau IV-1)

Il est important de noter qu'une analyse de flux donnée n'est valable que pour un point de fonctionnement choisi. Par exemple, si l'analyse de flux avait été réalisée à un temps de passage très faible, proche de zéro, la réaction de consommation du méthane principale aurait été celle entre méthane et oxygène. Il s'avère que dans nos

conditions, à $\tau = 3\text{s}$, la consommation du méthane est due essentiellement aux réactions de métathèse.

Pour autant, d'un point de vue qualitatif, les principales voies réactionnelles restent les mêmes quelques soient les conditions opératoires. Dans notre cas, les radicaux méthyles formés par rupture d'une liaison C-H peuvent ensuite suivre deux voies bien distinctes que nous avons précisées dans le chapitre précédent, à savoir la voie pyrolytique (formation de composés C_2) et la voie oxydante (formation de CO et CO_2). Ces deux voies sont connectées par la possibilité d'oxydation des composés C_2 en formaldéhyde et radicaux CHO. La formation de l'hydrogène résulte principalement de la réaction entre radicaux H \cdot et molécules hydrogénées, telles que CH_4 et C_2H_6 (voir réactions 8, 24, 33 et 36 du tableau IV-1).

Ce schéma réactionnel est très proche de celui proposé par **Bistolfi et al (1992)**.

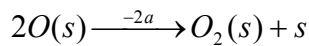
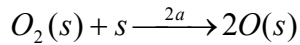
3. Le mécanisme hétérogène

3.1. Développement et construction du mécanisme hétérogène

Avant de donner le mécanisme hétérogène dans son intégralité, le développement et les étapes clefs du mécanisme sont présentés.

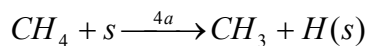
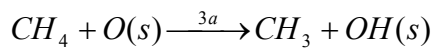
La nature exacte des sites actifs de l'oxyde de lanthane est mal connue. Différentes études suggèrent que les ions O^{2-} sont susceptibles d'être les sites actifs ou d'être les précurseurs des espèces oxygénées pour l'activation du méthane [**Yang et al (1994)**], **Hutchings et al (1989 – a et b)** ont proposé l'idée que les ions O^- sont les espèces responsables de la forte production de radicaux méthyles tandis que les ions O_2^{2-} sont responsables de la formation de radicaux $\text{CH}_2\cdot$. **Lacombe et al (1994)** ont identifié différents sites actifs. D'abord, les sites basiques associés à des lacunes d'oxygène qui engendreraient la dissociation de l'oxygène gazeux en atomes d'oxygène adsorbés à la surface du catalyseur. Ces atomes seraient ensuite capables d'activer les molécules de méthane. Ensuite, les atomes peu coordonnés sur lesquels les radicaux méthyles réagiraient pour donner des composés oxydés, tels que CO_2 . La conclusion de ces différents auteurs est qu'il existe au moins deux types de sites actifs ou deux espèces actives pour la réaction d'oxydation partielle du méthane.

C'est ainsi que dans le mécanisme hétérogène proposé, deux sites ont été considérés. Ces sites sont notés s et O(s). Le premier fait référence à un site non identifié précisément, ce pourrait être par exemple un atome de lanthane. Tandis que le second, O(s), fait référence à l'oxydation du site s. Ces deux types de site sont ainsi reliés par les réactions 2a et -2a (voir tableau IV-2) :



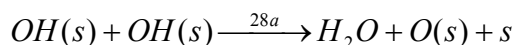
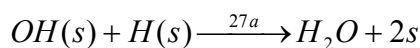
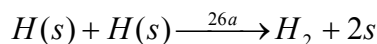
Dans notre mécanisme, l'oxygène gazeux se dissocie en deux atomes d'oxygène adsorbés actifs, en accord avec de précédentes études sur la chimisorption de l'oxygène [Huang et al (2000- a)]. L'interaction entre l'oxygène gazeux et les atomes de la structure cristallographique de La₂O₃ est supposée rapide [Lacombe et al (1995- b)]. Cette interaction engendre la formation d'espèces de surface suffisamment actives pour pouvoir activer la liaison C-H.

Le mécanisme est ensuite écrit de manière systématique en considérant les différentes réactions possibles entre les produits formés ou les radicaux les plus importants et les sites s et O(s). Les réactions sont écrites selon le formalisme de Eley-Rideal dans lequel une molécule en phase gazeuse réagit avec un site actif. Ainsi, dans le cas de l'amorçage du méthane, les deux réactions considérées sont les *réactions 3a et 4a* (voir tableau IV-2) :



La réaction du méthane avec deux sites s et O(s) a déjà été considérée avec succès dans la littérature par **Toops et al (2002)**. Elle a été également envisagée par **Amorebieta et al (1989)** dans le cas de l'oxydation du méthane avec de l'oxyde de samarium. **Peil et al (1989)** ont observé expérimentalement que les atomes d'oxygène à la surface du catalyseur Li/MgO participent à l'oxydation du méthane. Nous supposons à travers la *réaction 3a* que c'est également le cas pour l'oxyde de lanthane La₂O₃. Il est intéressant de remarquer que ces deux réactions produisent des radicaux méthyles ainsi que les espèces de surface OH(s) et H(s).

De la même façon, les réactions de C₂H₆ et C₂H₄ avec les sites s et O(s) forment les radicaux C₂H₅· et C₂H₃· dans la phase gazeuse, ainsi que OH(s) et H(s). Les réactions entre H(s) et OH(s) sont à l'origine de la formation d'hydrogène et d'eau à la surface du catalyseur selon les *réactions 26a, 27a et 28a* (voir tableau IV-2):



Nous avons évoqué dans le chapitre précédent que le catalyseur La_2O_3 a la capacité de produire les composés de l'oxydation totale, à savoir H_2O et CO_2 . L'écriture de ces 3 réactions (26a, 27a, et 28a) est donc confortée par l'expérience.

Il existe plusieurs mécanismes simplifiés de l'oxydation partielle du méthane en présence d'un catalyseur que l'on peut trouver dans la littérature. **Xu et al (1996)** ont proposé un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood où les réactifs O_2 et CH_4 sont tout d'abord adsorbés à la surface du catalyseur où ils réagissent pour donner les radicaux méthyles et les radicaux $\text{HO}_2\cdot$. Ce mécanisme, validé sur un faible domaine d'observations expérimentales, ne l'a pas été sur une gamme plus étendue.

Selon une autre approche, **De Groote et Froment (1996)** ont considéré 8 réactions non élémentaires, c'est-à-dire 8 réactions globales stoechiométriques, telles que les réactions de combustion ou de reformage, et dont les expressions de vitesse proviennent de résultats empiriques antérieurs. Ce mécanisme est associé à une modélisation unidimensionnelle du réacteur piston. Dans notre étude, l'approche utilisée est encore différente. En effet, nous nous intéressons plus particulièrement à l'échelle moléculaire ou atomique en envisageant des réactions élémentaires en phase gazeuse et à la surface du catalyseur.

Cette approche a déjà été utilisée dans des contextes similaires par différents auteurs [**Bistolfi et al (1992)**, **Marin et al (1991)**, **McCarty et al (1992)**, **Mleczko et al (1994)**, **Simon et al (2004)**].

3.2. Estimation des paramètres cinétiques

Le mécanisme hétérogène est composé de 33 réactions élémentaires écrites dans le sens direct (voir tableau IV-2). Les facteurs préexponentiels sont calculés par des méthodes dérivées des techniques de Benson [**Benson (1976)**] tandis que les énergies d'activation ont été choisies en première approximation par analogie avec des réactions en phase gazeuse.

N°	Réactions de Surface	A (mol, cm ³ , s)	n	E _a (cal. mol ⁻¹)
1a	$\text{O}_2 + \text{s} \rightarrow \text{O}_2(\text{s})$	3,0E6	0,0	1,5E3
-1a	$\text{O}_2(\text{s}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{s}$	2,3E13	0,0	45,0E3
2a	$\text{O}_2(\text{s}) + \text{s} \rightarrow 2 \text{O}(\text{s})$	5,3E23z	0,0	25,0E3
-2a	$2 \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{O}_2(\text{s}) + \text{s}$	1,3E23z	0,0	33,0E3
3a	$\text{CH}_4 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}(\text{s})$	3,0E8	0,0	8,84E3
4a	$\text{CH}_4 + \text{s} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}(\text{s})$	9,49E7	0,0	9,85E3
5a	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}(\text{s})$	8,7E9	0,0	3,0E3
6a	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{s} \rightarrow \text{H}(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_5$	9,8E7	0,0	5,0E3
7a	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH}(\text{s})$	1,1E10	0,0	3,0E3
8a	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{s} \rightarrow \text{H}(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_3$	6,9E7	0,0	5,0E3
9a	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}(\text{s})$	5,5E7	0,0	0,0
10a	$\text{C}_3\text{H}_7 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH}(\text{s})$	6,1E7	0,0	0,0
11a	$\text{CH}_3 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_2 + \text{OH}(\text{s})$	1,9E9	0,0	2,8E3
12a	$\text{CH}_2 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH} + \text{OH}(\text{s})$	3,6E11	0,0	11,9E3
13a	$\text{CH} + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{C} + \text{OH}(\text{s})$	8,9E8	0,0	4,7E3
14a	$\text{CH}_3 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3\text{O}(\text{s})$	9,9E8	0,0	0,6E3
15a	$\text{CH}_3\text{O}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{HCHO} + \text{OH}(\text{s}) + \text{s}$	1,2E23z	0,0	0,0
16a	$\text{HCHO} + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CHO} + \text{OH}(\text{s})$	3,4E7	0,0	3,0E3
17a	$\text{CHO} + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CO} + \text{OH}(\text{s})$	6,9E7	0,0	0,0
18a	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{s})$	1,0E9	0,0	0,6E3
19a	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{OH}(\text{s}) + \text{s}$	6,6E21z	0,0	0,0
20a	$\text{CO} + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2 + (\text{s})$	8,31E8	0,0	0,0
21a	$\text{CO}_2 + (\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{s})$	6,2E8	0,0	0,0
-21a	$\text{CO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2 + (\text{s})$	2,3E13	0,0	43,58E3
22a	$\text{C} + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}(\text{s})$	1,1E11	0,0	0,0
23a	$\text{C} + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CO} + \text{s}$	1,1E11	0,0	0,0
24a	$\text{CO}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{s}) + \text{s}$	1,1E23z	0,0	0,0
25a	$\text{H} + \text{s} \rightarrow \text{H}(\text{s})$	2,3E13	0,0	0,0
26a	$\text{H}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{s}$	4,0E23z	0,0	0,0
27a	$\text{OH}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{s}$	1,0E22z	0,0	0,0
28a	$\text{OH}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}(\text{s}) + \text{s}$	3,0E23z	0,0	2,4E3
29a	$\text{H}_2 + \text{s} \rightarrow 2 \text{H}(\text{s})$	6,1E16	0,0	0,0
30a	$\text{H}_2 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{OH}(\text{s}) + \text{H}$	1,0E9	0,0	0,0

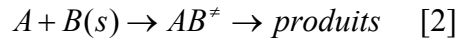
Tableau IV-2. Mécanisme hétérogène complet écrit pour l'oxydation partielle du méthane. z représente le nombre de sites adjacents.

A titre d'exemple, nous présentons dans le tableau IV-3 quelques réactions hétérogènes et les réactions homogènes analogues correspondantes qui nous ont permis d'obtenir une première valeur de l'énergie d'activation.

N°	Réaction hétérogène	Réaction homogène analogue	Ea (cal. mol ⁻¹)
3a	CH ₄ + O(s) → CH ₃ + OH(s)	CH ₄ + CH ₃ O· → CH ₃ · + CH ₃ OH	8,84E3
11a	CH ₃ + O(s) → CH ₂ + OH(s)	CH ₃ · + OH· → CH ₂ · + H ₂ O	2,8E3
12a	CH ₂ + O(s) → CH + OH(s)	CH ₂ · + O· → CH + OH·	11,9E3
13a	CH + O(s) → C + OH(s)	CH + O· → C + OH·	4,7E3
16a	HCHO + O(s) → CHO + OH(s)	HCHO + O· → CHO· + OH·	3,0E3
28a	OH(s) + OH(s) → H ₂ O + O(s) + s	HO ₂ · + HO ₂ · → H ₂ O ₂ + O ₂	2,4E3

Tableau IV-3. Obtention des énergies d'activation des étapes hétérogènes par analogie avec les réactions homogènes correspondantes.

Quant aux facteurs préexponentiels, ils sont estimés en utilisant les fonctions de partition des réactifs et du complexe activé. Par exemple, dans une réaction telle que :



où A et B(s) désignent une espèce en phase gazeuse et un composé de surface respectivement.

Le facteur préexponentiel s'exprime de la façon suivante :

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{N q_{AB}^\ddagger}{q_A q_{B(s)}} \quad [3]$$

où q_A, q_{B(s)}, q_{AB}[‡] sont les fonctions de partition de A, B et du complexe activé AB[‡].

k_B est la constante de Boltzmann (1,38 10⁻²³ J.K⁻¹)

h est la constante de Planck (6,626 10⁻³⁴ J.s)

T est la température en Kelvin (K)

N est le nombre d'Avogadro (6,022 10²³ mol⁻¹)

Les fonctions de partition des molécules en phase gazeuse, telles que les espèces A, sont calculées en utilisant les équations décrites dans l'exemple proposé ci-après. D'un autre côté, la détermination des fonctions de partition des espèces adsorbées B(s) et AB[‡](s) requiert certaines hypothèses. Dans la suite, nous supposons que la différence entre les fonctions de partition de B(s) et AB(s) est due uniquement à la composante vibrationnelle q_v. Ainsi on peut écrire :

$$\frac{q_{AB}^\ddagger}{q_{B(s)}} \approx q_{ABv}^\ddagger \quad [4]$$

D'où :

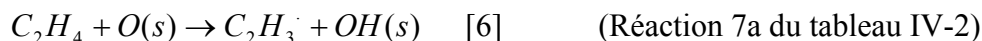
$$A = \frac{k_B T}{h} N \frac{q_{ABv}^\ddagger}{q_A} \quad [5]$$

Les valeurs des fréquences des vibrations sont données par **Benson(1976)**.

Pour illustrer le calcul du facteur préexponentiel, nous donnons deux exemples.

Exemple 1 :

Considérons tout d'abord la réaction hétérogène suivante :



La fonction de partition de C_2H_4 peut être calculée selon :

$$q_{\text{C}_2\text{H}_4} = q_t^{\text{C}_2\text{H}_4} q_r^{\text{C}_2\text{H}_4} q_e^{\text{C}_2\text{H}_4} q_v^{\text{C}_2\text{H}_4} \quad [7]$$

Dans l'expression [7], les composantes de translation q_t , de rotation q_r , électronique q_e et vibrationnelle q_v sont calculées selon :

$$q_t = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad [8]$$

$$q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_{\text{ext}}} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} R^{1/2} \quad [9]$$

$$q_e = 2s + 1 \quad [10]$$

$$q_v = \prod_i q_{v,i} \quad \text{and} \quad q_{v,i} = \frac{1}{1 - \exp\left(-1.44 \frac{\omega_i}{T}\right)} \quad [11]$$

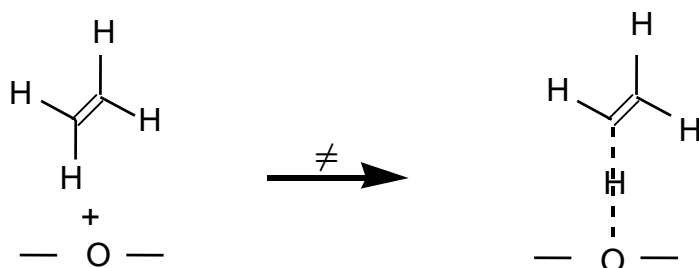
Pour le calcul de q_v , il est nécessaire de connaître les fréquences de vibrations ω_i (cm^{-1}).

Le nombre de degrés de liberté vibrationnelle pour une molécule non linéaire est égal à $3n-6$ où n représente le nombre d'atomes dans la molécule considérée (pour C_2H_4 , $n=6$, donc il y a $3n-6=12$ vibrations).

Ces vibrations sont les suivantes : 1 stretch (*étirement*) de liaison (C=C) à $\omega = 1650 \text{ cm}^{-1}$, 1 torsion (*torsion*) de liaison (C=C) à $\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$, 4 stretch de liaison (C-H) à $\omega = 3100 \text{ cm}^{-1}$, 2 bending (*déformations de l'angle*) (H-C-H) à $\omega = 1450 \text{ cm}^{-1}$, 4 bending (H-C=C) à $\omega = 1150 \text{ cm}^{-1}$.

Grâce à ces valeurs, on trouve $q_v^{\text{C}_2\text{H}_4} = 6,36$ et $q_{\text{C}_2\text{H}_4} = 3 \cdot 10^{31} \text{ cm}^{-3}$ à 1100 K (827°C).

A présent, calculons la fonction de partition du complexe activé. Pour ce faire, il est nécessaire de déterminer la structure du complexe activé. La forme supposée est la suivante :



Le nombre de degrés de liberté vibrationnelle est égal à 18 et les vibrations sont les suivantes :

1 stretch (C=C)	$\omega = 1650 \text{ cm}^{-1}$
1 torsion (C=C)	$\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$
3 stretch (C-H)	$\omega = 3100 \text{ cm}^{-1}$
1 bend (H-C-H)	$\omega = 1000 \text{ cm}^{-1}$
1 bend (H-C-H)	$\omega = 1450 \text{ cm}^{-1}$
3 bend (H-C=C)	$\omega = 1150 \text{ cm}^{-1}$
1 bend (H-C=C)	$\omega = 800 \text{ cm}^{-1}$
2 out of planes	$\omega = 700 \text{ cm}^{-1}$
1 stretch (C-H)	Coordonnée de la réaction
1 stretch (O-H)	Coordonnée de la réaction
2 bend (C-H-O)	Non tabulé
1 rotation interne du groupe $-\text{C}_2\text{H}_3$	

La fonction de partition de la rotation interne du groupe $-\text{C}_2\text{H}_3$ est calculée en utilisant l'équation :

$$q_{\text{int.rot}} = \frac{3.6}{\sigma_{\text{int}}} \left[I_{\text{red}} \left(\frac{T}{100} \right) \right]^{1/2} \quad [12]$$

Ici, le nombre de symétrie interne est égal à 1. I_{red} est le moment d'inertie réduit pour la rotation du groupe $-\text{C}_2\text{H}_3$. Cette valeur a été tabulée par Benson pour une rotation autour d'une masse infinie, elle est égale à $17 \text{ amu} \cdot \text{Å}^2$.

Finalement, on trouve $q_{\text{int.rot.}} = 49$, $q_v = 25$ d'où $q^\ddagger = q_{\text{int.rot.}} \times q_v = 1215$.

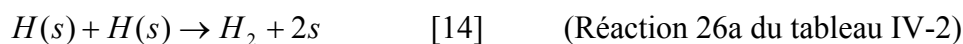
Ainsi, on peut estimer la valeur du facteur préexponentiel :

$$A = \frac{k_B T}{h} N \frac{q^\ddagger}{q_{\text{C}_2\text{H}_4}} = 5,5 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{à } 1100 \text{ K (} 827^\circ\text{C)} \quad [13]$$

En réalité, cette valeur est probablement sous-estimée puisque les vibrations liées à la déformation de l'angle (C...H...O) n'ont pas été prises en compte.

Exemple 2 :

Un autre exemple de calcul est donné ci-après en considérant la réaction entre deux espèces de surface :

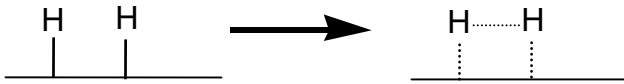


L'expression du facteur préexponentiel est dans ce cas :

$$A = \frac{k_B T}{h} N \frac{q^\ddagger}{q_{2H}} \quad [15]$$

où q^\ddagger désigne la fonction de partition de l'état de transition et q_{2H} celle du double site.

L'état de transition peut se représenter de la façon suivante :



Dans ce cas, il n'y a pas de différence d'un point de vue vibrationnel entre les réactifs et l'état de transition. En particulier, il n'y a pas de rotation interne.

Ainsi, on peut considérer que les fonctions de partition des réactifs et de l'état de transition sont les mêmes. On peut alors écrire :

$$A = \frac{k_B T}{h} = 2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \quad [16]$$

Et l'expression de la vitesse pour cette réaction devient :

$$r = A \exp(-E_a/RT) [\text{H(s)}-\text{H(s)}] \quad [17]$$

où $[\text{H(s)}-\text{H(s)}]$ est la concentration des doubles sites.

Le formalisme utilisé par Chemkin est différent, la vitesse ne s'exprime pas avec la concentration en double site mais avec la concentration en hydrogène adsorbé H(s) . Ainsi on aura :

$$r = A' \exp(-E_a/RT) [\text{H(s)}]^2 \quad [18]$$

Où A' est le facteur préexponentiel modifié dont l'expression est :

$$A' = A \frac{z}{2L} = 1,3 \cdot 10^{23} z \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad [19]$$

Dans cette expression, z représente le nombre de sites adjacents et L est la concentration de sites libres sur la surface du catalyseur ($L = 9 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$). Ceci explique les valeurs particulièrement élevées du facteur préexponentiel A' donné pour les réactions impliquant deux espèces adsorbées comme réactifs (réactions 2a, -2a, 15a, 19a, 24a, 26a, 27a, 28a du tableau IV-2).

Il est important de noter que ces calculs de facteurs préexponentiels ne donnent qu'une estimation de ces paramètres.

3.3. Validation du mécanisme hétéro-homogène

Afin de valider ou d'infirmer le mécanisme proposé, des simulations ont été effectuées en utilisant le mécanisme dans sa totalité, c'est-à-dire en prenant en compte simultanément le mécanisme homogène et le mécanisme hétérogène. Dans le cas du mécanisme hétérogène, les valeurs des facteurs préexponentiels ont éventuellement été modifiées par un coefficient multiplicateur qui reste dans l'ordre de grandeur de la précision des estimations. Les valeurs données dans le tableau IV-2 sont les valeurs

obtenues après ajustement. Pour les réactions dont le facteur préexponentiel a été modifié, les valeurs avant et après ajustement sont fournies dans le tableau IV-4.

N°	Réactions hétérogènes	Aajusté	Aestimé	Aajusté/Aestimé
1a	$\text{O}_2 + \text{s} \rightarrow \text{O}_2(\text{s})$	3,00E6	1,80E7	0,17
2a	$\text{O}_2(\text{s}) + \text{s} \rightarrow 2 \text{O}(\text{s})$	5,30E23	1,30E23	4,1
3a	$\text{CH}_4 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}(\text{s})$	3,00E8	7,50E8	0,4
5a	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}(\text{s})$	8,7E9	9,50E9	0,9
7a	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH}(\text{s})$	1,1E10	5,5E8	20
20a	$\text{CO} + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2 + (\text{s})$	8,31E8	4,70E9	0,18
26a	$\text{H}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{s}$	4,00E23	1,30E23	3,1
27a	$\text{OH}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{s}$	1,00E22	3,00E23	0,03
28a	$\text{OH}(\text{s}) + \text{OH}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}(\text{s}) + \text{s}$	3,00E23	1,30E23	2,3
30a	$\text{H}_2 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{OH}(\text{s}) + \text{H}$	1,00E09	1,00E10	0,1

Tableau IV-4. Réactions hétérogènes dont le facteur préexponentiel a été ajusté. Le coefficient multiplicateur ou diviseur est inférieur ou égal à 30.

Afin de s'assurer que le mécanisme rend compte de manière satisfaisante des observations expérimentales pour la réaction de l'oxydation partielle du méthane, la comparaison entre simulations et expériences a été réalisée sur un large domaine en faisant varier de nombreux paramètres. Classiquement, les comparaisons ont été d'abord réalisées en faisant varier le temps de passage à deux températures différentes (700°C et 850°C) et pour une quantité donnée de catalyseur (1 pastille de La_2O_3 de 0,4 g). Les résultats sont donnés sur les figures IV-9 à IV-14.

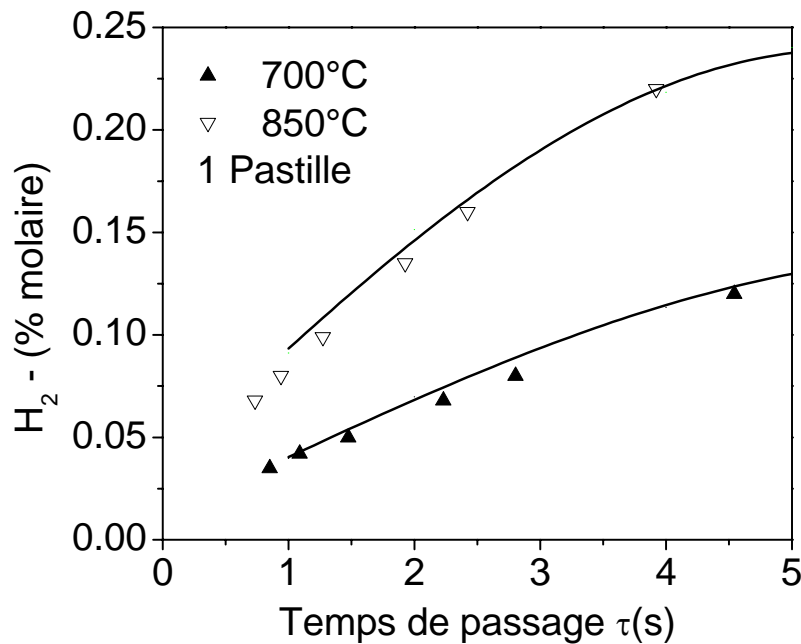


Figure IV-9. Concentration en H_2 en fonction du temps de passage à 700°C et 850°C avec 1 pastille de La_2O_3 . Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

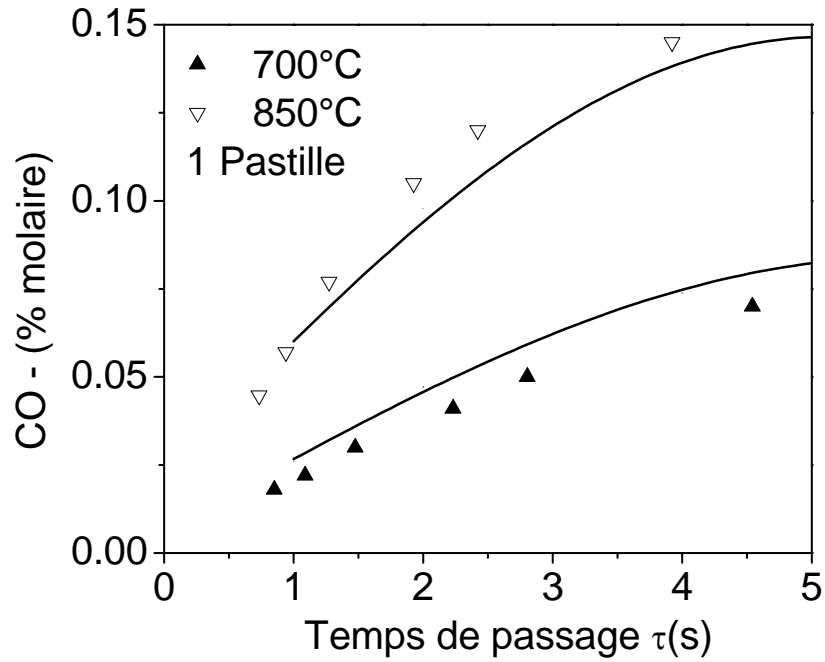


Figure IV-10. Concentration en CO en fonction du temps de passage à 700°C et 850°C avec 1 pastille de La_2O_3 . Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

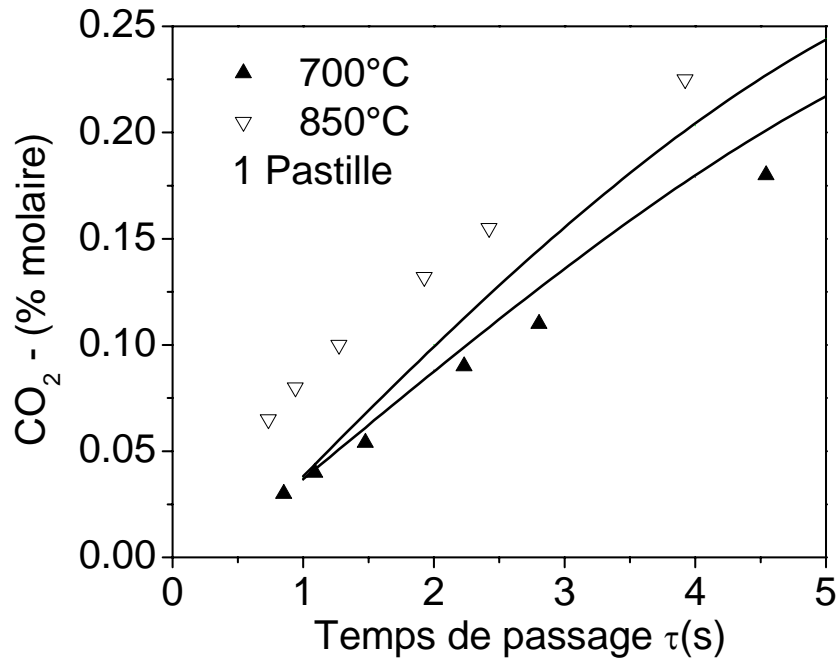


Figure IV-11. Concentration en CO₂ en fonction de τ à 700°C et 850°C avec 1 pastille de La_2O_3 . Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

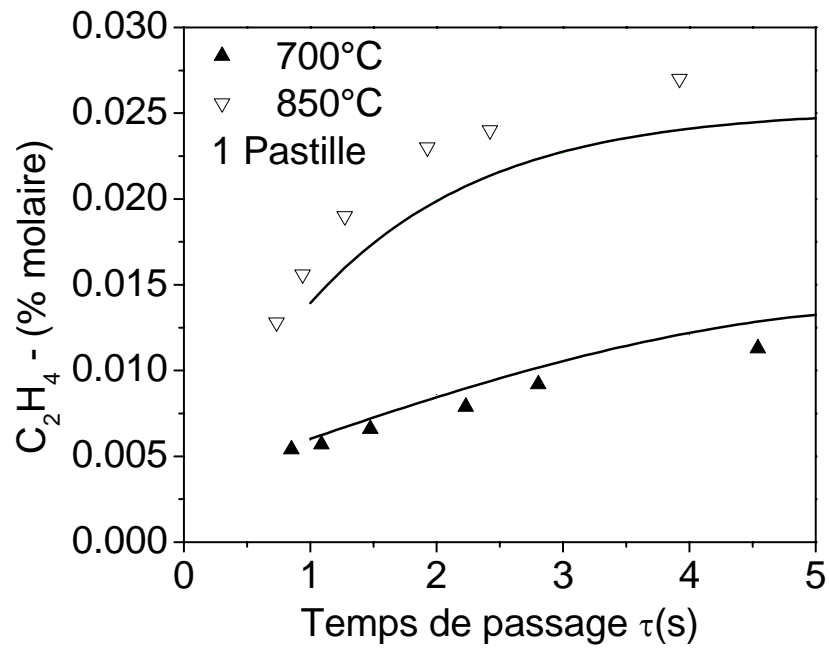


Figure IV-12. Concentration en C_2H_4 en fonction de τ à 700°C et 850°C avec 1 pastille de La_2O_3 . Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

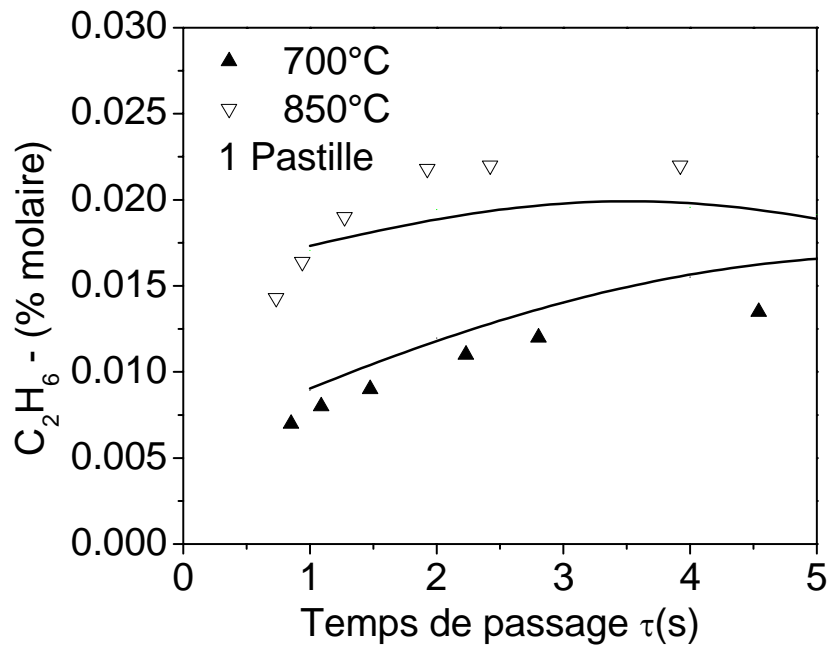


Figure IV-13. Concentration en C_2H_6 en fonction de τ à 700°C et 850°C avec 1 pastille de La_2O_3 . Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

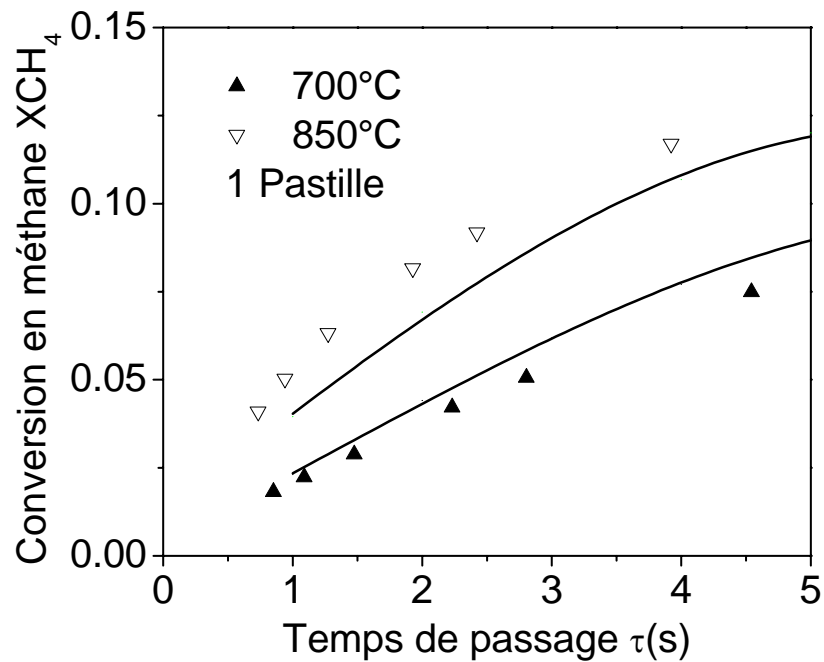


Figure IV-14. Conversion du méthane en fonction de τ à 700°C et 850°C avec 1 pastille de La_2O_3 . Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

La comparaison entre valeurs simulées et valeurs expérimentales est satisfaisante : les tendances générales sont en accord et il en va de même pour les valeurs des concentrations de sortie.

Avant de valider définitivement le mécanisme, l'influence du nombre de pastilles de catalyseur sur la réactivité a été étudiée. Nous avons donc réalisé des comparaisons complémentaires à 750°C et à $\tau = 3\text{s}$ en faisant varier le nombre de pastilles de La_2O_3 entre 1 et 8. Ceci nous permet alors de vérifier que l'effet de la température, du temps de passage et de la quantité de catalyseur sur la réactivité et la distribution des produits est bien prise en compte par le mécanisme hétéro-homogène proposé. Les résultats sont donnés sur les figures IV-15 à IV-17.

Ils montrent clairement que l'accord entre expériences et simulations est tout à fait satisfaisant. Par conséquent, nous pouvons considérer que le mécanisme proposé est un mécanisme adéquat pour la modélisation de l'oxydation partielle du méthane avec de l'oxyde de lanthane La_2O_3 .

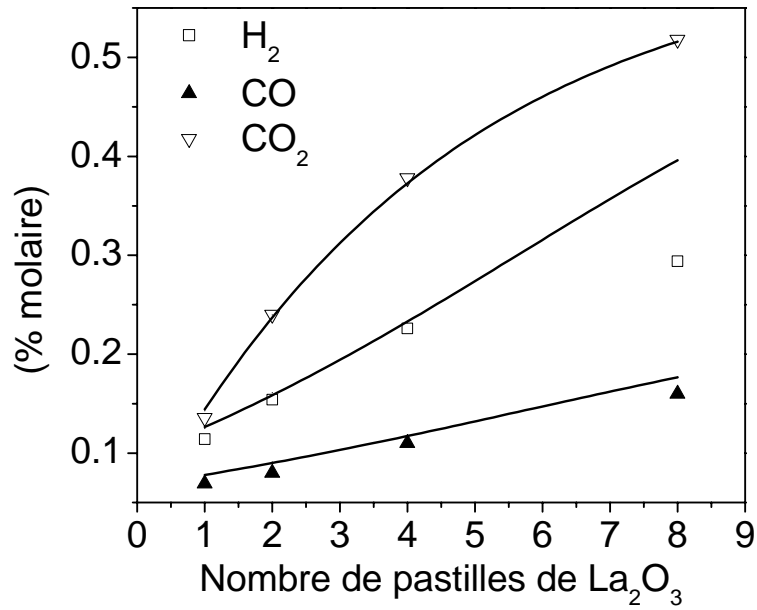


Figure IV-15. Concentration en H_2 , CO et CO_2 en fonction du nombre de pastilles de La_2O_3 à 750°C et $\tau = 3\text{s}$. Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

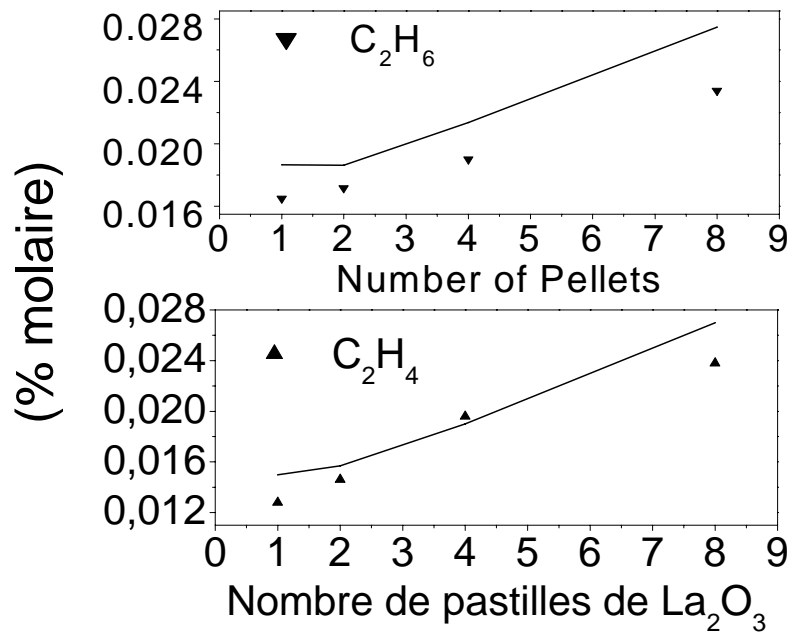


Figure IV-16. Concentration en C_2H_4 et C_2H_6 en fonction du nombre de pastilles de La_2O_3 à 750°C et $\tau = 3\text{s}$. Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

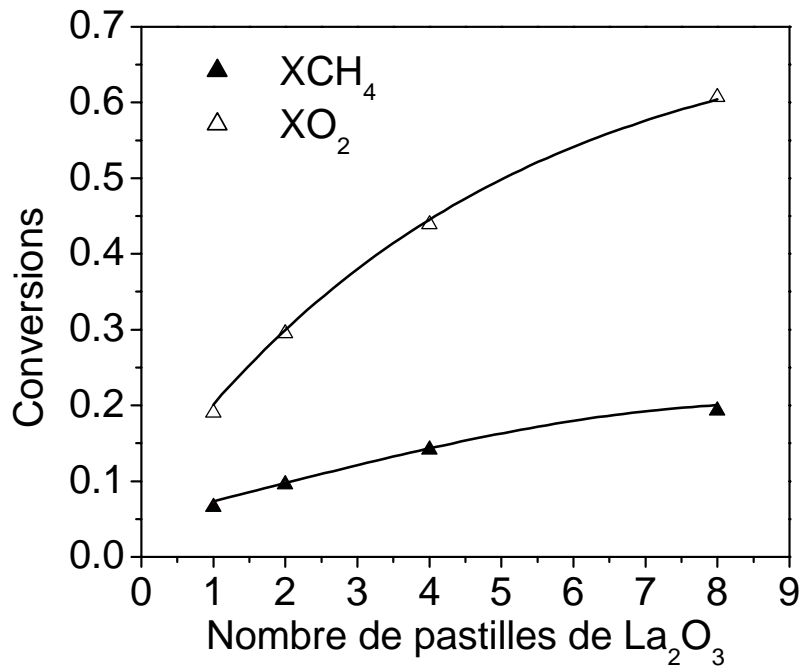


Figure IV-17. Conversions X_{CH_4} et X_{O_2} en fonction du nombre de pastilles de La_2O_3 à 750°C et $\tau = 3\text{s}$. Comparaison entre expérience (symbole) et simulation (trait).

4. Analyse et discussion du mécanisme proposé

4.1. Schéma réactionnel général

Un schéma mécanistique général est fourni sur la figure IV-18. Sur cette figure, les flèches grisées sont associées à des réactions hétérogènes tandis que les flèches noires sont pour les réactions homogènes. Les réactions (ou groupes de réactions) élémentaires les plus importantes sont représentées sur ce schéma et sont numérotées de 1 à 24. C'est cette même numérotation qui est utilisée pour la figure IV-18 et le tableau IV-5.

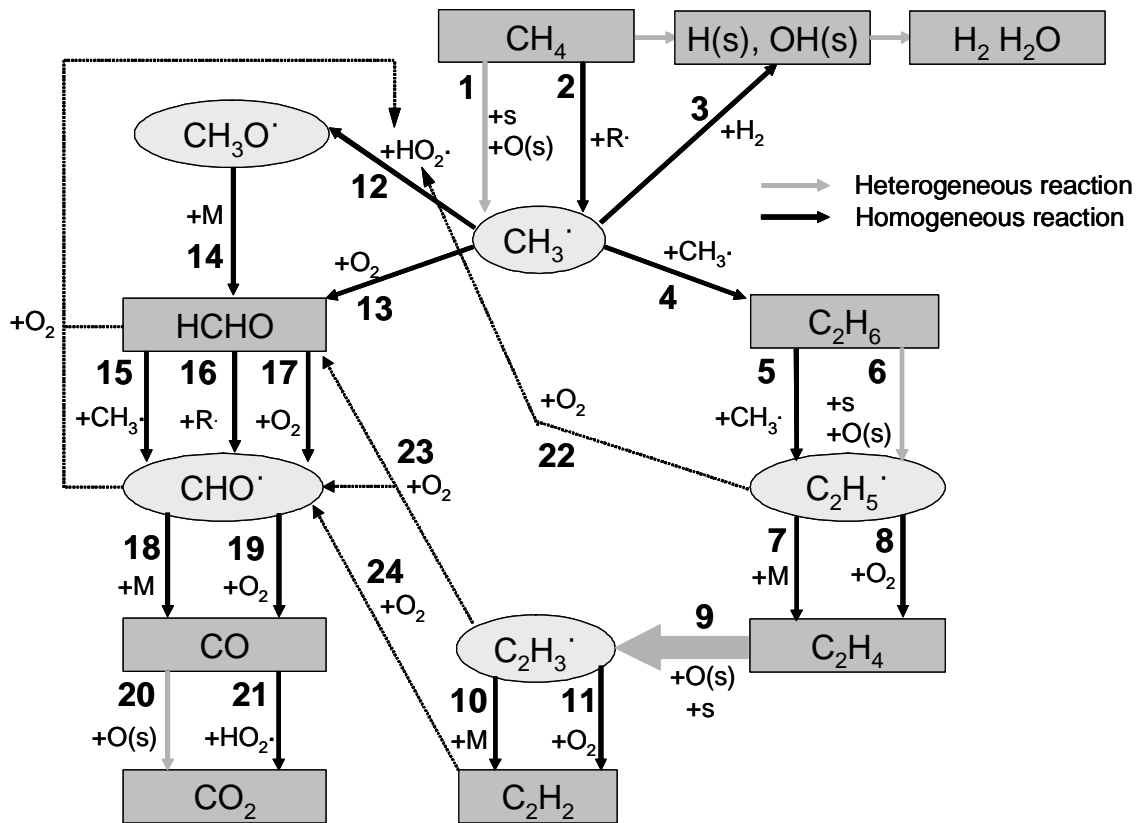


Figure IV-18. Schéma mécanistique général pour la réaction hétéro-homogène de l'oxydation partielle du méthane avec La_2O_3 .

Le méthane peut être activé et décomposé en radicaux méthyles par l'intermédiaire de réactions hétérogènes (étape 1) ou de réactions homogènes (étape 2). Dans ce dernier cas, $R\cdot$ désigne un ensemble de radicaux pouvant être $OH\cdot$, $H\cdot$, $HO_2\cdot$ ou $O\cdot$. Dans l'étape 3, l'hydrogène est consommé par réaction avec les radicaux méthyles pour redonner du méthane et de l'hydrogène adsorbé $H(s)$. Cette étape sera discutée plus longuement dans le chapitre suivant.

Les radicaux méthyles ont un rôle central dans le mécanisme. Ils peuvent suivre deux voies de conversions distinctes. La première est la *voie pyrolytique* (étapes 4 à 11). Elle conduit à la formation de composés exempts d'oxygène à savoir essentiellement les composés C_2 . La seconde est la *voie oxydante* (étapes 12 à 21), elle conduit à la formation de radicaux et de composés oxygénés tels que le formaldéhyde $HCHO$, le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO_2 . Ces deux voies de conversion sont connectées par l'oxydation possible de radicaux C_2 et de l'acétylène en radicaux $HO_2\cdot$, $CHO\cdot$ et en formaldéhyde (étapes 22 à 24).

Notons enfin qu'une troisième voie réactionnelle est indiquée sur la figure IV-18. Il s'agit d'une succession d'étapes hétérogènes conduisant à la formation d'hydrogène et d'eau par réaction entre groupes $H(s)$ et $OH(s)$ adsorbés à la surface du

catalyseur. L'origine des groupes H(s) provient essentiellement de l'adsorption de radicaux H \cdot tandis que les groupes OH(s) sont produits majoritairement par des réactions types Eley-Rideal entre O(s) et un hydrocarbure, tels que méthane, éthane ou éthylène.

L'importance de ces étapes dépend des conditions opératoires, comme cela est montré au paragraphe suivant.

4.2. Analyse du mécanisme proposé

Une analyse de flux a été réalisée dans des conditions opératoires variées, à savoir deux températures différentes, 700°C et 800°C, avec 1 ou 8 pastilles de La_2O_3 . Les résultats sont donnés dans le tableau IV-5. Dans ce tableau, la numérotation indiquée sur la première ligne correspond aux étapes de la figure IV-18. Les résultats sont exprimés en pourcentage. Ainsi, à 700°C, $\tau = 3\text{s}$, avec une pastille de catalyseur, on pourra lire que 43% du méthane est converti par l'étape 1 pour produire des radicaux méthyles.

	Conversions		Radicaux $\text{CH}_3\cdot$			Voie Pyrolytique							
	XCH ₄	XO ₂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T = 700°C 1P, $\tau = 3\text{s}$	8	19	43	57	0	45	5	92	35	61	98	2	5
T = 700°C 8P, $\tau = 3\text{s}$	21	60	78	21	12	45	3	93	53	42	99	4	5
T = 850°C 1P, $\tau = 3\text{s}$	10	23	50	49	6	40	25	47	85	15	87	18	6
T = 850°C 8P, $\tau = 3\text{s}$	23	61	89	10	42	34	17	72	92	8	95	31	5

	Voie Oxydante										Connections		
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
T = 700°C 1P, $\tau = 3\text{s}$	26	3	99	64	32	2	45	52	83	17	61	91	99.7
T = 700°C 8P, $\tau = 3\text{s}$	17	0	98	69	30	0	60	34	86	13	42	88	99.5
T = 850°C 1P, $\tau = 3\text{s}$	7	17	99	79	13	7	70	28	63	36	15	75	99.9
T = 850°C 8P, $\tau = 3\text{s}$	3	4	98	88	8	2	80	16	82	18	8	62	99.9

Tableau IV-5. Analyse de flux des principales réactions hétéro-homogènes à 700°C et 800°C avec 1 ou 8 pastilles de catalyseur La_2O_3 .

4.2.1. Production de radicaux méthyles

La formation des radicaux méthyles à partir du méthane peut s'effectuer par réactions homogènes (voir notamment les *réactions 8, 11, 15, 18, 23, 26* dans le tableau IV-1) ou par réactions hétérogènes (*réactions 3a et 4a* du tableau IV-2).

La production de radicaux méthyles par réactions homogènes se fait essentiellement par réactions entre méthane et radicaux R^\cdot . La réaction entre méthane et molécule d'oxygène est totalement négligeable dans les conditions opératoires utilisées [Chen et al (1991)]. Dans notre modèle, les réactions homogènes sont plus significatives à basse température et faible masse catalytique.

Au contraire, la production de radicaux méthyles par voie hétérogène devient de plus en plus importante avec l'augmentation de température et de quantité de catalyseur, comme le montrent les figures IV-19 et IV-20.

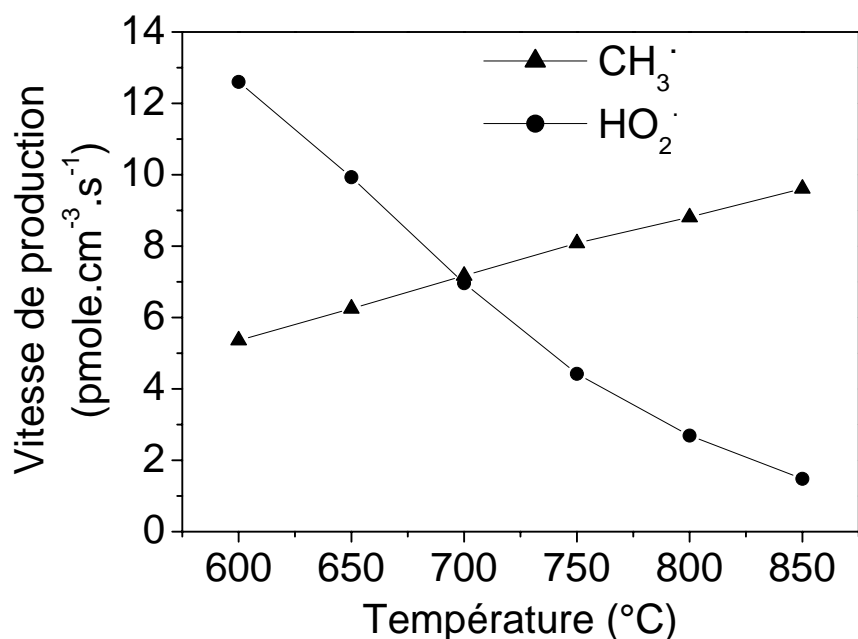


Figure IV-19. Vitesse nette de production de radicaux CH_3^\cdot et HO_2^\cdot en fonction de la température à $\tau = 3\text{s}$ avec 4 pastilles

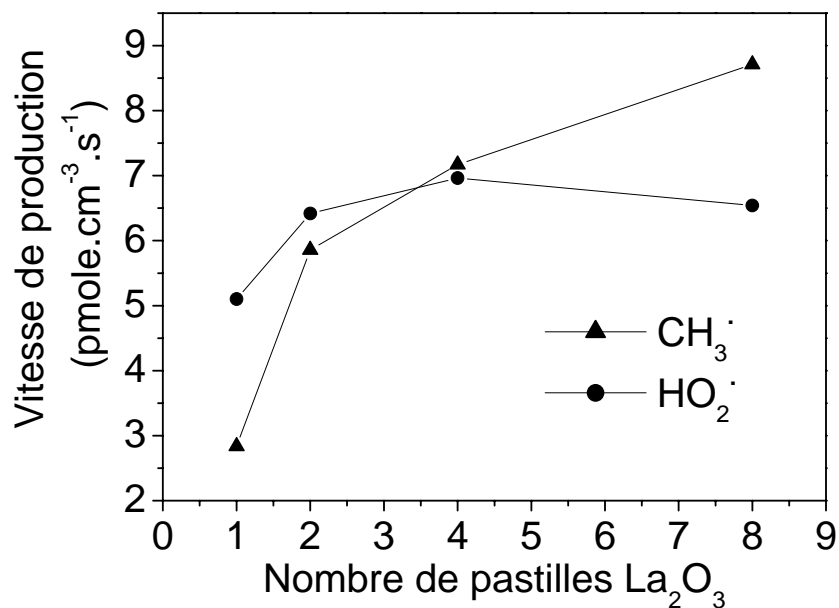


Figure IV-20. Vitesse nette de production de radicaux $\text{CH}_3\cdot$ et $\text{HO}_2\cdot$ en fonction du nombre de pastilles La_2O_3 à $\tau = 3\text{s}$ et $T = 700^\circ\text{C}$.

A 850°C avec 8 pastilles, 90% des radicaux méthyles est formé par des réactions de surface. Cela confirme le fait que l'oxyde de lanthane possède la propriété de favoriser la formation de radicaux méthyles [Lin et al (1986) – Gulcicek et al (1990) – Bistofli et al (1992)].

Il est important de noter que les radicaux méthyles peuvent réagir avec l'hydrogène pour former des radicaux $\text{H}\cdot$ et du méthane. Les radicaux $\text{H}\cdot$ s'adsorbent majoritairement sur la surface du catalyseur en $\text{H}(\text{s})$. La réaction entre hydrogène adsorbé $\text{H}(\text{s})$ reforme du dihydrogène H_2 . Il existe donc un cycle interne pour l'hydrogène ce qui suggère que la conversion du méthane ainsi que la sélectivité de l'hydrogène seront limitées à fort avancement. C'est exactement ce qui est observée expérimentalement.

Notre mécanisme montre que pour de faibles conversions, les radicaux $\text{H}\cdot$ réagissent avec le méthane pour former des radicaux méthyles et de l'hydrogène tandis qu'à plus forte conversion, lorsque $X\text{CH}_4 > 0,1$, la réaction se déplace en sens inverse et c'est alors la réaction entre radicaux méthyles et hydrogène qui a lieu. Ceci est dû notamment à la concentration en radicaux méthyles qui augmente avec la conversion. La réaction $\text{CH}_4 + \text{H}\cdot = \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2$ peut être considérée comme une réaction tampon (*Buffer reaction*) précédemment décrite par Weissman et Benson (1984).

Par exemple, à 700°C avec 1 pastille, l'étape 3 n'a pas lieu. Au contraire dans ces conditions c'est la réaction entre méthane et radicaux H \cdot qui prédomine et cette réaction est incluse dans l'étape 2. Par contre, à 850°C avec 8 pastilles, 42% des radicaux méthyles sont consommés pour reformer du méthane, ce qui est tout à fait considérable.

Enfin, notons que la réaction entre radicaux méthyles et la surface du catalyseur (réaction 14a et 11a dans le tableau IV-2) ne joue pas un rôle important dans notre mécanisme, ce qui est également observé par **Tong et al (1991)**.

4.2.2. Voie pyrolytique

La formation des composés C_2 s'effectue par la voie dite « pyrolytique ». Cette dénomination ne signifie pas absence d'oxygène dans la voie de synthèse, elle signifie absence d'oxygène dans les produits, à savoir des hydrocarbonés.

L'éthane est formé par recombinaison entre radicaux méthyles $\text{CH}_3\cdot$ dans la phase gazeuse (étape 4). Cette étape est la réaction principale de formation de l'éthane du fait de l'importante génération de radicaux méthyles par le catalyseur [**Campbell et Lunsford (1998)**]. La température et la masse catalytique ont peu d'influence sur l'étape 4. Aux diverses conditions opératoires présentées dans le tableau IV-5, 40% des radicaux méthyles sont convertis en éthane.

L'éthane peut ensuite être décomposé en radicaux éthyles $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ par réaction homogène avec des radicaux méthyles (étape 5) ou par réactions hétérogènes (étape 6). Une augmentation de la quantité de catalyseur favorise les réactions de surface tandis qu'une augmentation de la température favorise la réaction en phase gazeuse. Ainsi, à 700°C, la production de $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ par réaction homogène est négligeable et représente moins de 5% de la conversion de l'éthane. Mais à 850°C, l'étape 5 représente 20% de la conversion de l'éthane en radicaux éthyles.

Les radicaux $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ sont des espèces réactives qui peuvent se décomposer en éthylène C_2H_4 par réactions homogènes (étape 7 et 8). Dans l'étape 8, les radicaux éthyles réagissent avec de l'oxygène gazeux pour donner de l'éthylène et des radicaux $\text{HO}_2\cdot$ [**Slagle et al (1984)**].

La conversion de l'oxygène augmente avec la température et la quantité de catalyseur. De plus, les réactions de transformation de l'oxygène sont nombreuses et sont d'autant plus en compétition que l'avancement est important. Ces réactions sont essentiellement celles impliquant un radical tel que H \cdot , CHO \cdot , $\text{CH}_3\cdot$, $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ ou $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$. Lorsque la conversion augmente, le nombre de réactions augmente également et par conséquent l'importance relative d'une réaction donnée diminue. C'est pourquoi l'étape

8 devient de moins en moins importante lorsque la température et la masse catalytique sont élevées.

La conversion de l'éthylène en acétylène est très similaire à celle de l'éthane en éthylène. D'abord l'éthylène réagit sur la surface catalytique pour former des radicaux $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ et ces radicaux réagissent ensuite avec l'oxygène et des partenaires de collision en phase gazeuse pour donner de l'acétylène C_2H_2 . La formation et la détection de radicaux en phase gazeuse ont été étudiées expérimentalement par **Driscoll et al (1985)** en utilisant des oxydes comme catalyseurs. De plus, la voie de conversion pyrolytique proposée, allant de la formation de l'éthane jusqu'à sa transformation en acétylène, est en accord avec la littérature [**Mallens et al (1994)**, **Kozlov et Knorre (1962)**].

L'acétylène ainsi formé est très réactif avec l'oxygène ce qui conduit à une forte production de radicaux $\text{CHO}\cdot$. Notons que d'un point de vue qualitatif, les étapes 10 et 11 sont très proches des étapes 7 et 8. La différence est plutôt quantitative puisque l'importance des étapes 10 et 11 est nettement plus faible que celle des étapes 7 et 8. Ceci est dû au fait que la réaction entre $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ et O_2 est très efficace et conduit à la formation de formaldéhyde HCHO et de radicaux $\text{CHO}\cdot$ (étape 23). L'oxydation de l'éthane par réactions en phase gazeuse a été étudiée récemment en détail par **Naik et Dean (2006)**. Les auteurs ont conclu que seules quelques réactions ont tendance à dominer ou diriger la cinétique globale de la réaction ce qui est en accord avec les analyses de sensibilité réalisées avec le modèle homogène.

4.2.3. Voie oxydante

Dans la voie oxydante, les radicaux méthyles peuvent être oxydés directement par l'oxygène (étape 13) ou par les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ (étape 12). Notons que l'étape 12 est d'autant plus importante par rapport à l'étape 13 que la température et la masse de catalyseur sont faibles. Les radicaux $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ formés par l'étape 12 sont totalement convertis en formaldéhyde dans la phase gazeuse par l'étape 14. D'après notre mécanisme, le formaldéhyde apparaît comme étant un produit primaire de la réaction, en accord avec les travaux de **Koranne et al (1993)** sur l'oxydation partielle du méthane avec 2% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$.

Le formaldéhyde peut être ensuite converti par diverses réactions en radicaux $\text{CHO}\cdot$. Dans ce cas, la conversion du formaldéhyde par réaction avec l'oxygène est négligeable puisqu'elle représente moins de 7% et ce, quelques soient les conditions opératoires. C'est en effet les réactions entre formaldéhyde et radicaux $\text{R}\cdot$ qui sont les réactions majoritaires, en particulier les radicaux méthyles $\text{CH}_3\cdot$ dont la concentration dans le milieu réactionnel est importante.

La conversion des radicaux CHO^\cdot en CO peut s'effectuer selon l'étape 18 ou l'étape 19 avec respectivement un partenaire de collision M ou de l'oxygène O_2 . Les commentaires donnés précédemment pour les étapes 7 et 8 s'appliquent également pour les étapes 18 et 19. **Koranne et al (1994)** ont suggéré que l'oxydation du formaldéhyde en monoxyde de carbone s'effectue essentiellement par réactions de surface pour des catalyseurs à base de silice et d'alumine. Dans notre cas et d'après le mécanisme présenté, nous proposons au contraire que l'oxydation du formaldéhyde s'effectue essentiellement par réactions homogènes en phase gazeuse. En d'autres termes, les réactions 16a et 17a du tableau IV-2 ne jouent pas un rôle quantitatif important.

Le CO peut ensuite être oxydé en dioxyde de carbone CO_2 par réaction hétérogène (étape 20) avec des sites $\text{O}(\text{s})$ ou bien par réaction homogène (étape 21) avec des radicaux HO_2^\cdot . C'est l'étape 20 qui est l'étape prépondérante dans toutes les conditions opératoires. Par ailleurs, elle est favorisée à hautes températures et pour de grandes quantités de catalyseur.

4.2.4. Les connections entre voie pyrolytique et voie oxydante

Les voies pyrolytique et oxydante sont connectées par les étapes 22, 23 et 24. Ces étapes mettent en évidence le fait que les composés C_2 peuvent être oxydés ce qui implique que le rendement en C_2 peut atteindre une valeur limite [**Mc Carty et al (1989,1991)**]. C'est une observation problématique dans le cas de la réaction du couplage oxydant du méthane dont l'objectif premier est la formation de C_2 . Ceci est en accord avec **Lin et al (1986)** qui ont montré que l'oxyde de lanthane La_2O_3 est actif pour la dégradation de l'éthane C_2H_6 . Ainsi, les auteurs ont pu obtenir une sélectivité en C_2 égale à 47% à faible conversion de méthane seulement (9,4%).

Les étapes 22 et 23 ont tendance à être plus importantes à faible température et faible quantité de catalyseur. Ainsi, dans ces conditions la production de HO_2^\cdot par l'étape 22 est plus importante ce qui rend l'étape 12 plus significative. Notons que la production nette de radicaux HO_2^\cdot décroît avec une augmentation de la température, comme le montre la figure IV-19.

L'acétylène est presque totalement converti en produits oxygénés quelques soient les conditions opératoires. C'est pourquoi, la quantité d'acétylène détectée expérimentalement est très faible, à des niveaux de traces. Ainsi, la formation de CO_x ($x=1$ ou 2) provient non seulement de la voie oxydante mais également de l'oxydation des composés C_2 . Ceci est en accord avec **Ekstrom et al (1989- b)** qui ont montré que les oxydes de carbone sont formés de manière importante par l'oxydation des produits de la réaction, tels que les produits C_2 , lorsque des catalyseurs à base d'oxydes de terres rares sont utilisés.

5. Analyse de sensibilité

Afin de déterminer quelles sont les réactions les plus sensibles dans le mécanisme hétéro-homogène, une analyse de sensibilité a été réalisée à 850°C , $\tau = 3\text{s}$ et avec 4 pastilles de catalyseur. L'analyse a été effectuée pour l'ensemble des produits détectés et les résultats sont fournis sur les figures IV-21 à IV-23. Les nombres indiqués sur les diagrammes font références aux réactions fournies dans les tableaux IV-1 et IV-2.

Le coefficient de sensibilité au premier ordre est défini par rapport à l'espèce n et la réaction i selon :

$$s_{i,n} = \frac{k_i}{dk_i} \frac{dx_n}{x_n}$$

k_i étant la constante de vitesse de la réaction i et x_n la fraction molaire de l'espèce n . Ainsi, plus le coefficient $s_{i,n}$ est important et plus la réaction i est sensible vis-à-vis de l'espèce n . En particulier, si $s_{i,n}$ est positif, cela signifie qu'une augmentation de la constante cinétique de la réaction i conduit à une augmentation de l'espèce n . Par contre si $s_{i,n}$ est négatif, une augmentation de k_i engendre une diminution de l'espèce n .

Dans les figures IV-21 à IV-23, seules sont indiquées les réactions dont le coefficient de sensibilité est supérieur à 0,05 en valeur absolue.

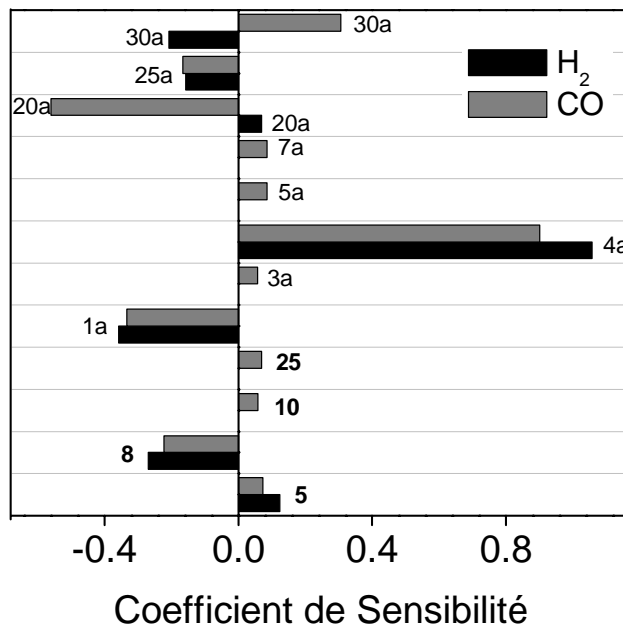


Figure IV-21. Analyse de sensibilité pour H_2 et CO à 850°C , $\tau = 3\text{s}$, 4 pastilles.

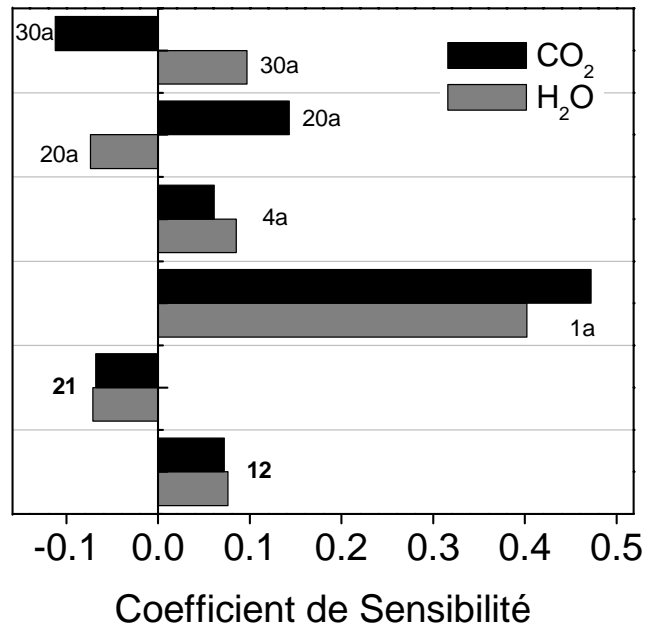


Figure IV-22. Analyse de sensibilité pour H_2O et CO_2 à 850°C , $\tau = 3\text{s}$, 4 pastilles.

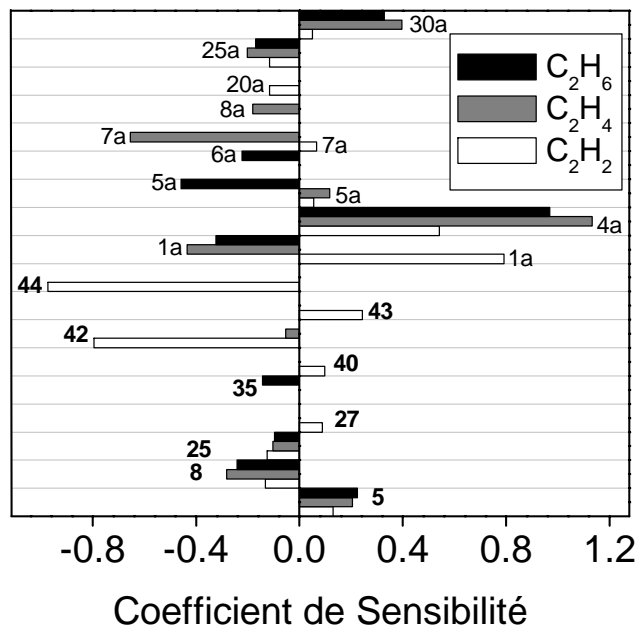


Figure IV-23. Analyse de sensibilité sur les produits C_2 à 850°C , $\tau = 3\text{s}$, 4 pastilles.

De manière générale, on remarque que le nombre de réactions homogènes sensibles est proche de celui du nombre de réactions hétérogènes, à savoir 12 réactions homogènes réversibles et 10 réactions hétérogènes directes. Ceci montre que dans le mécanisme général et dans les conditions opératoires utilisées, la partie homogène et la

partie hétérogène jouent un rôle important qui ne peut être négligé. L'une ne supplante pas l'autre et la mise en évidence des interactions entre réactions gazeuses et réactions de surface se retrouve dans l'analyse de sensibilité.

Afin de faciliter la lecture, l'ensemble des réactions les plus sensibles mises en évidence sont récapitulées dans le tableau IV-6. Parmi les réactions hétérogènes les plus sensibles, notons les réactions d'adsorption et d'activation des réactifs CH₄ et O₂. Ainsi, une augmentation des constantes cinétiques des réactions 3a et 4a correspondant à la conversion du méthane en radicaux méthyles, engendre une augmentation de la production de l'ensemble des produits de la réaction, notamment pour H₂, CO et les C₂.

N°	Réactions Phase Gazeuse	Réact n ⁰	A (mol, cm ³ , s)	n	E _a (cal. mol ⁻¹)
5	2 CH ₃ (+M) = C ₂ H ₆ (+M)	14	3.6E13	0,0	0,0
8	CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂	21	1.3E4	3.0	8.0E3
10	O ₂ + CH ₃ = HCHO + OH	283	3.0E30	-4.69	36.6E3
12	O ₂ + CHO = CO + HO ₂	300	5.1E13	0,0	1.7E3
21	CHO (+ M) = H + CO (+M)	111	1.6E14	0,0	15.7E3
25	HO ₂ + CH ₃ = CH ₃ O + OH	317	1.8E13	0,0	0,0
27	HO ₂ + CO = CO ₂ + OH	328	1.5E14	0,0	23.6E3
35	C ₂ H ₆ + CH ₃ = C ₂ H ₅ + CH ₄	53	1.5E-7	6.0	5.8E3
40	C ₂ H ₂ + H (+M) = C ₂ H ₃ (+M)	29	8.4E12	0,0	2.61E3
42	O ₂ + C ₂ H ₃ = HCHO + CHO	290	3.0E12	0,0	-0,3E3
43	O ₂ + C ₂ H ₃ = C ₂ H ₂ + HO ₂	289	1.2E11	0,0	0,0
44	O ₂ + C ₂ H ₂ = 2 CHO	288	7.0E8	1.8	30,6E3

N°	Réactions de Surface	Réact n ⁰	A (mol, cm ³ , s)	n	E _a (cal. mol ⁻¹)
1a	O ₂ + s → O ₂ (s)	1	3.0E6	0,0	1.5E3
3a	CH ₄ + O(s) → CH ₃ + OH(s)	5	3.0E8	0,0	8.84E3
4a	CH ₄ + s → CH ₃ + H(s)	23	9.49E7	0,0	9.85E3
5a	C ₂ H ₆ + O(s) → C ₂ H ₅ + OH(s)	6	2.0E9	0,0	0,0
6a	C ₂ H ₆ + s → H(s) + C ₂ H ₅	24	8.5E6	0,0	0,0
7a	C ₂ H ₄ + O(s) → C ₂ H ₃ + OH(s)	10	2.5E9	0,0	0,0
8a	C ₂ H ₄ + s → H(s) + C ₂ H ₃	25	6.0E6	0,0	0,0
20a	CO + O(s) → CO ₂ + (s)	7	8.31E8	0,0	0,0
25a	H + s → H(s)	26	2.3E13	0,0	0,0
30a	H ₂ + O(s) → OH(s) + H	31	1.0E9	0,0	0,0

Tableau IV-6. Récapitulatif des réactions homogènes et hétérogènes les plus sensibles à 850°C, τ = 3s et avec 4 pastilles de La₂O₃.

Notons cependant que dans le cas de l'adsorption de l'oxygène (réaction 1a), les produits H₂O, CO₂ et C₂H₂ sont favorisés par une augmentation de la constante de vitesse tandis que les autres sont inhibés. Ce qui signifie que lorsque la concentration des atomes d'oxygène adsorbés O(s) est importante, les produits finaux des différentes voies de conversion sont favorisés (c'est-à-dire C₂H₂ pour la voie pyrolytique, CO₂ pour

la voie oxydante et H_2O pour la voie de surface). En effet, dans le cas d'une forte concentration en $\text{O}(\text{s})$, les réactions 5a, 7a et 20a sont favorisées ce qui conduit à une consommation de CO , C_2H_4 et C_2H_6 tandis que CO_2 est formé simultanément par la réaction 20a. La formation de l'eau est favorisée car la concentration en $\text{OH}(\text{s})$ augmente par l'intermédiaire des réactions 3a, 5a et 7a. De plus, le rapport $\text{O}_2(\text{g})/\text{O}(\text{s})$ diminuant, la décomposition de C_2H_2 en produits oxygénés par réaction avec l'oxygène moléculaire en phase gazeuse est moins importante.

Il est intéressant enfin de noter que les réactions impliquant les espèces de surface $\text{H}(\text{s})$, $\text{OH}(\text{s})$ et $\text{O}(\text{s})$ sont des réactions très sensibles (réactions 25a et 30a).

Quant aux réactions homogènes sensibles, on retrouve ces réactions dans le schéma réactionnel général présenté sur la figure IV-18. Notons que la valeur des coefficients de sensibilité associés est souvent moins importante que celle des réactions hétérogènes.

6. Conclusions

Le mécanisme proposé rend bien compte des observations expérimentales obtenues dans des conditions opératoires favorables à l'oxydation partielle du méthane. Il est alors possible d'effectuer une analyse détaillée du mécanisme en mettant en évidence la nature et l'importance des différentes étapes intervenant dans le mécanisme global. Ces étapes peuvent être homogènes ou hétérogènes et plus ou moins significatives selon la valeur des paramètres opératoires. Elles traduisent le comportement et le rôle du catalyseur. Dans notre cas, elles confirment que le rôle premier du catalyseur est de former des radicaux qui vont réagir en phase gazeuse. L'ensemble des réactions entre en compétition et l'analyse quantitative dans diverses conditions nous a permis de comprendre l'origine du faible rendement en hydrogène pour de fortes conversions de méthane. Nous avons également pu observer des similitudes avec le mécanisme du couplage oxydant du méthane (OCM) dans lequel les produits C_2 ont un rendement limité.

Dans ce chapitre à caractère fondamental, nous nous sommes attachés à comprendre la cinétique de la réaction d'OPM avec l'oxyde de lanthane La_2O_3 . Les limitations observées montrent que le catalyseur utilisé n'est pas satisfaisant pour l'obtention d'un fort rendement et d'une sélectivité élevée en gaz de synthèse. Par conséquent, nous avons choisi de nous intéresser dans le prochain chapitre à l'élaboration d'un catalyseur plus efficace tout en gardant un intérêt sur l'aspect mécanistique des phénomènes cinétiques. Ce catalyseur est à base de nickel sur lanthane $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$.

Chapitre V

Etude cinétique détaillée avec Ni/La₂O₃

1. Synthèse des catalyseurs et techniques de caractérisation
2. Influence de la méthode de synthèse sur l'activité catalytique
3. Caractérisation du catalyseur
4. Etude de la stabilité du catalyseur
5. Considérations mécanistiques dans le réacteur auto-agité par jets gazeux (RAC)
6. Expériences complémentaires dans le réacteur à lit fixe
7. Conclusions

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser et de caractériser un catalyseur efficace pour la réaction d'oxydation partielle du méthane (OPM). Pour cette étude, nous avons choisi de nous intéresser à un catalyseur à base de nickel supporté sur de l'oxyde de lanthane, noté Ni/La₂O₃. Les résultats et les performances catalytiques sont discutés en gardant un intérêt particulier pour les phénomènes cinétiques et mécanistiques mis en jeu.

1. Synthèse des catalyseurs et techniques de caractérisation

1.1. Synthèse des catalyseurs Ni/La₂O₃

Les catalyseurs Ni/La₂O₃ sont préparés par imprégnation d'une solution de nitrate de nickel à 1 mol.L⁻¹ (Ni(NO₃)₂, 6H₂O, 99,9%) sur de la poudre d'oxyde de lanthane La₂O₃. Les caractéristiques commerciales des produits utilisés sont répertoriées dans le tableau II-4. Le volume de la solution de nitrate de nickel dépend de la teneur en nickel désirée. Ainsi, par exemple, pour une teneur souhaitée en nickel de 7,5% atomique (soit 1,45 % massique), il faut ajouter 1,46 mL de solution Ni(NO₃)₂ pour 5,9 g de poudre de La₂O₃ en présence d'acide citrique (environ 0,4 g).

En pratique, on mélange la poudre La₂O₃ (blanche) et l'acide citrique (blanc) dans un bécher de 50 mL puis on ajoute goutte à goutte la solution de nickel (verte) à l'aide d'une pipette. L'acide citrique a un rôle de complexant. On ajoute ensuite un peu d'eau distillée afin d'obtenir une sorte de pâte que l'on peut homogénéiser par agitation mécanique à l'aide d'une tige en verre. Après homogénéisation, on laisse reposer pendant 5 heures dans les conditions ambiantes puis on sèche le mélange à 110°C sur une plaque chauffante. On obtient alors de la poudre (grisâtre) que l'on calcine à 800°C pendant 5 heures dans un four sous air.

La teneur en nickel est exprimée dans la suite en % massique, les catalyseurs sont notés X Ni/La₂O₃ où X désigne la teneur massique comprise entre 0,16 et 9,4 %.

1.2. Les techniques de caractérisation

Les aires spécifiques des échantillons sont obtenues à 77 K par physisorption à l'aide d'un « Sorptomètre » Coulter SA 3100. La prise d'images par Microscopie Electronique à Transmission (MET) a été réalisée avec un TOPCON-EM002B couplé à une microanalyse par émission de rayons X (EDX) opérant à 200 kV. Les analyses par diffraction aux rayons X (DRX) ont été obtenues à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000 équipé d'une anticathode de cuivre (raie K_α, λ = 1,5406 Å) dans le mode normal couplé.

La réduction programmée en température (TPR) et l'oxydation programmée en température (TPO) ont été réalisées avec un appareil conventionnel. Pour les analyses TPR, le détecteur utilisé est un TCD alors qu'il s'agit d'un spectromètre de masse pour les analyses TPO. Dans chaque analyse, 50 mg de poudre de catalyseur a été utilisée et placée dans un tube en quartz en forme de U dont le diamètre interne est égal à 6 mm. Les profils de réduction (TPR) ont été réalisés en chauffant les échantillons de 25°C à 900°C à 15°C.min⁻¹ sous courant d'hydrogène dilué dans l'azote (3% H₂ – N₂) à 50 mL.min⁻¹. Pour les profils d'oxydation (TPO), ils ont été obtenus en chauffant les échantillons de 20°C à 790°C à 15°C.min⁻¹ sous courant d'oxygène dilué dans l'hélium (5% O₂ – He).

L'analyse élémentaire des échantillons a été effectuée au Laboratoire central d'analyse – CNRS à Vernaison (France) pour la détection et la quantification des éléments Ni et C.

Le lecteur est invité à se reporter à l'annexe 5 pour de plus amples informations sur le fonctionnement et les applications des techniques analytiques utilisées dans ce chapitre.

2. Influence de la méthode de synthèse sur l'activité catalytique

Note : Toutes les expériences des paragraphes 2 à 5 ont été réalisées dans le réacteur parfaitement agité (RAC) présenté dans le chapitre II.

2.1. Influence de la température de calcination

Afin d'étudier l'influence de la température de calcination sur l'activité catalytique, nous avons choisi d'utiliser le catalyseur 1,39 Ni/La₂O₃ en le calcinant à différentes températures comprises entre 600°C et 900°C. La réaction est ensuite réalisée à 750°C, $\tau = 3$ s en utilisant une pastille de catalyseur (0,4 g). Les résultats sont donnés dans le tableau V-1.

On remarque que pour des températures de calcination inférieures ou égales à 800°C, il n'y a aucune influence observée sur les conversions et les sélectivités en gaz de synthèse. Par contre, à 900°C, les performances catalytiques sont nettement réduites. A cette température, la conversion en méthane chute de 0,22 à 0,12 alors que la sélectivité en hydrogène passe de 0,67 à 0,5.

Chapitre V - Etude cinétique détaillée avec Ni/La₂O₃

Température de calcination (°C)	Conversion du méthane X _{CH₄}	Conversion de l'oxygène X _{O₂}	Sélectivité en CO (S _{CO})	Sélectivité en H ₂ (S _{H₂})	H ₂ /CO
600	0,22	0,40	0,70	0,67	1,8
700	0,22	0,44	0,71	0,67	1,8
800	0,21	0,41	0,66	0,67	1,9
900	0,12	0,34	0,47	0,50	2,1

Tableau V-1. Influence de la température de calcination sur les résultats catalytiques (catalyseur = 1 pastille de 1,39 Ni/La₂O₃, réaction à 750°C et $\tau = 3s$)

Ceci est probablement dû au phénomène d'agrégation des particules de nickel qui se produit d'autant plus facilement que la température de calcination est élevée. La surface active diminue également car les particules de nickel sont moins dispersées sur la surface catalytique.

Dans la suite, tous les échantillons ont été calcinés à 800°C et la température de réaction est comprise entre 500°C et 800°C.

2.2. Influence de la teneur en nickel

Les teneurs en nickel des échantillons avant et après réaction sont récapitulées dans le tableau V-2. Pour chaque échantillon, la teneur en nickel déterminée par calcul est comparée à celle réellement obtenue par analyse élémentaire.

La réaction d'OPM a été réalisée à 750°C, $\tau = 3 s$ pendant 5 heures.

% wt Ni (souhaitée)	0,18	0,46	0,94	1,44	1,96	4,28	7,06	10,46
% wt Ni (réelle - avant réaction)	0,16	0,40	0,90	1,39	1,80	4,28	6,98	9,34
% wt Ni (réelle - après réaction)	0,165	0,38	0,88	1,35	1,80	4,02	7,00	9,05

Tableau V-2. Analyse élémentaire en nickel des échantillons X Ni/La₂O₃. La réaction a été effectuée à 750°C, $\tau = 3 s$ pendant 5 heures.

On peut noter que les teneurs théoriques sont proches des teneurs réellement obtenues. De plus, les teneurs en nickel avant et après réaction sont très proches. Les différences sont dans l'ordre de grandeur des erreurs de mesure et de reproductibilité. Par conséquent, on peut conclure qu'il n'y a pas eu de perte métallique pendant la réaction, le nickel reste solidement accroché à la surface du catalyseur.

L'influence de la teneur en nickel sur les performances catalytiques est étudiée à 750°C pour un temps de passage de 3 secondes. Les résultats sont donnés sur la figure V-1 avec une pastille de catalyseur.

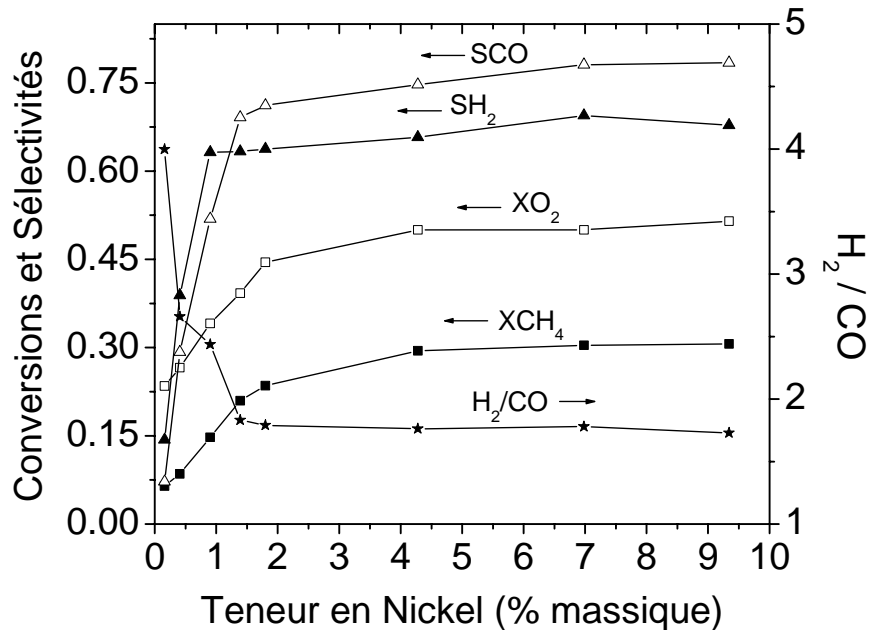


Figure V-1. Influence de la teneur en Nickel sur les performances catalytiques. Tous les échantillons ont été calcinés à 800°C tandis que la réaction a été réalisée à 750°C, $\tau = 3s$ avec 1 pastille de catalyseur.

Les performances catalytiques augmentent rapidement avec la teneur en nickel lorsque $0,16 < X < 2$. Au-delà, les conversions comme les sélectivités ont tendance à se stabiliser malgré l'augmentation de la charge en nickel. De manière générale, il n'y a pas d'évolution proportionnelle entre quantité de nickel et performances du catalyseur. Ceci peut s'expliquer par le fait que la dispersion en nickel atteint une valeur limite à mesure que la teneur en nickel augmente. Il est également intéressant de noter que malgré l'augmentation des sélectivités en H₂ et CO (ainsi que des concentrations correspondantes), le rapport H₂/CO diminue à mesure que la charge en nickel augmente avant de se stabiliser à environ 1,8.

Nous nous sommes également intéressés à l'influence de la teneur en nickel sur le dépôt de carbone en utilisant trois catalyseurs : $x = 1,39 \%$, $x = 4,28 \%$ et $x = 6,98 \%$. La quantification des éléments (Ni et C) a été réalisée par analyse élémentaire. Avant réaction, il n'y a pas de carbone détecté. La réaction a été réalisée à 750°C, $\tau = 3s$ pendant 10 heures avec une seule pastille de catalyseur. Pour le catalyseur $x = 1,39 \%$, le dépôt de carbone se chiffre à 0,35 % massique tandis qu'il est égal à 0,82 % pour le catalyseur $x = 4,28 \%$ et à 1,24 % massique pour le catalyseur $x = 6,98 \%$. Ceci

suggère que le dépôt de carbone augmente avec la teneur en nickel, en accord avec **Ito et al (1999)**.

Dans la suite de ce chapitre, toutes les expériences ont été réalisées en utilisant le catalyseur 1,39 Ni/La₂O₃ calciné à 800°C car c'est un catalyseur qui présente à la fois une bonne activité catalytique et un faible dépôt de carbone, élément déterminant pour éviter sa désactivation.

3. Caractérisation du catalyseur

Les analyses ont été réalisées sur le catalyseur avant réaction (« *frais* ») et après réaction à 700°C, $\tau = 3s$, pendant 10 heures (« *usé* »).

L'aire BET du catalyseur *frais* est égale à 12,5 m².g⁻¹ tandis que celle du catalyseur *usé* est égale à 8,5 m².g⁻¹. Cette diminution résulte du phénomène d'agrégation durant la réaction (« *sintering* ») ainsi que de la modification du support, comme le montre les analyses DRX.

Les analyses DRX sont données sur la figure V-2. Avant réaction, les pics majoritaires sont ceux attribués à La(OH)₃ et La(OH)CO₃ ainsi qu'à la structure perovskite NiLa₂O₄. Par contre, après réaction, on note la désagrégation de la structure perovskite en oxyde de lanthane La₂O₃, avec toujours la présence de La(OH)₃ (ou La(OH)CO₃), en accord avec les résultats publiés par **Choudhary et al (1996)**.

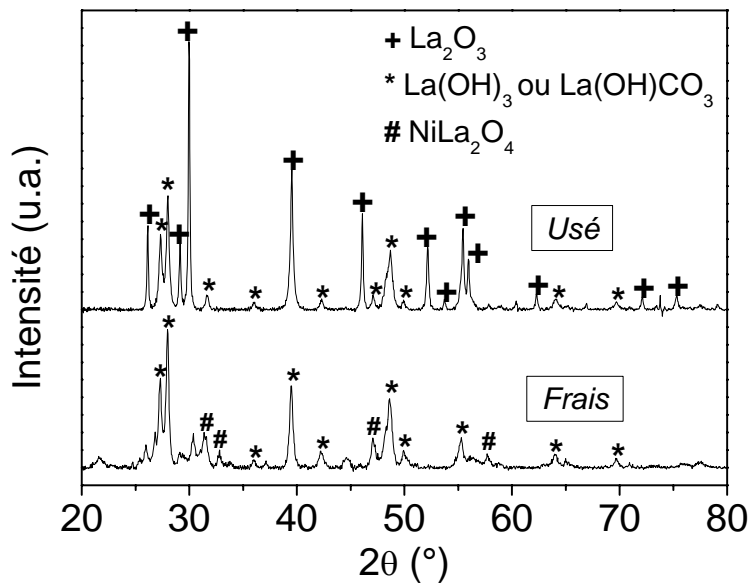


Figure V-2. Analyses DRX du catalyseur 1,39 Ni/La₂O₃ avant et après réaction à 700°C, $\tau = 3s$, pendant 10 heures.

Notons que la présence de Ni et NiO n'est pas détectée par l'analyse DRX. Ceci est dû à la très faible teneur en métal dans le catalyseur. Pour mettre en évidence la présence de nickel, il est préférable dans ce cas d'utiliser l'imagerie électronique, comme nous le faisons ci-après.

Les analyses TPR présentent essentiellement deux pics, notés α et β , à 410°C et 710°C respectivement (figure V-3). Le premier pic α correspond à la réduction de NiO en Ni tandis que le second est attribué à la réduction des oxycarbonates ou des groupes hydroxy.

Notons que l'intensité des deux pics α et β est plus faible pour le catalyseur « usé » que pour le catalyseur « frais » ce qui indique que le catalyseur « usé » a été réduit pendant la réaction d'OPM.

Il est intéressant de remarquer la présence d'un petit pic vers 2000 s pour le catalyseur frais. Ce pic peut être attribué à la réduction du perovskite NiLa₂O₄ [Ruckenstein et Hu (1996)]

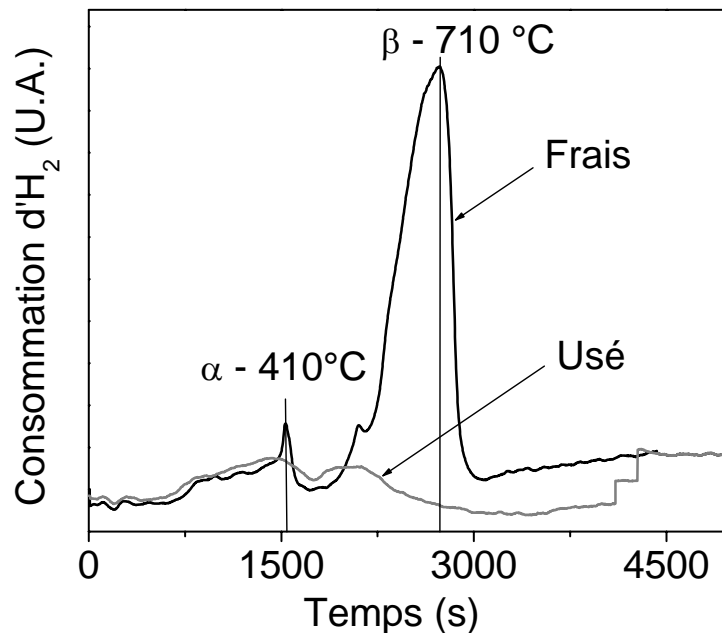


Figure V-3. Profils TPR du catalyseur 1.39 Ni/La₂O₃ avant et après réaction à 700°C, $\tau = 3s$, pendant 10 heures.

L'analyse TPO du catalyseur « usé » est fournie sur la figure V-4. Il est important de noter que la présence de CO n'est pas due à l'oxydation du carbone de surface mais elle provient des molécules de CO₂ qui se fragmentent en CO dans le détecteur, à savoir le spectromètre de masse. C'est d'ailleurs pourquoi les pics de CO et

de CO₂ apparaissent en même temps et que le rapport des intensités des pics est constant.

Le CO₂ produit résulte très majoritairement de l'oxydation du carbone de surface. Toutefois, une partie du CO₂ peut provenir de la dégradation des carbonates présents à la surface du catalyseur. Dans les conditions opératoires, en oxydation partielle à 700°C, la quantité de carbonate est minimum ce qui laisse penser que le CO₂ est essentiellement produit par oxydation du carbone déposé.

L'essentiel est de constater la présence de deux pics, à 740°C et à 790°C, qui suggèrent la présence de deux formes de carbone solide à la surface du catalyseur. Le premier pic pourrait correspondre à l'oxydation des nanotubes de carbone tandis que le second correspond à du carbone très structuré de type graphite. L'oxydation d'espèces de surface de type CH_x n'a pas été mise en évidence à plus basse température.

Nous avons pu estimer que la quantité de dépôt de carbone déposé est égale à 0,6 mg ce qui correspond à 0,06 mg/h puisque la réaction d'OPM a été réalisée pendant 10 heures. Sachant que la masse de catalyseur utilisée pendant l'analyse TPO est égale à 50 mg, le pourcentage massique de carbone déposé est égal à 1,2 %. Cette valeur est dans le même ordre de grandeur que celle obtenue par analyse élémentaire (0,35 %). Notons que pour le calcul, la dégradation possible des carbonates en CO₂ n'a pas été prise en compte, ce qui signifie que la valeur indiquée est peut être surestimée.

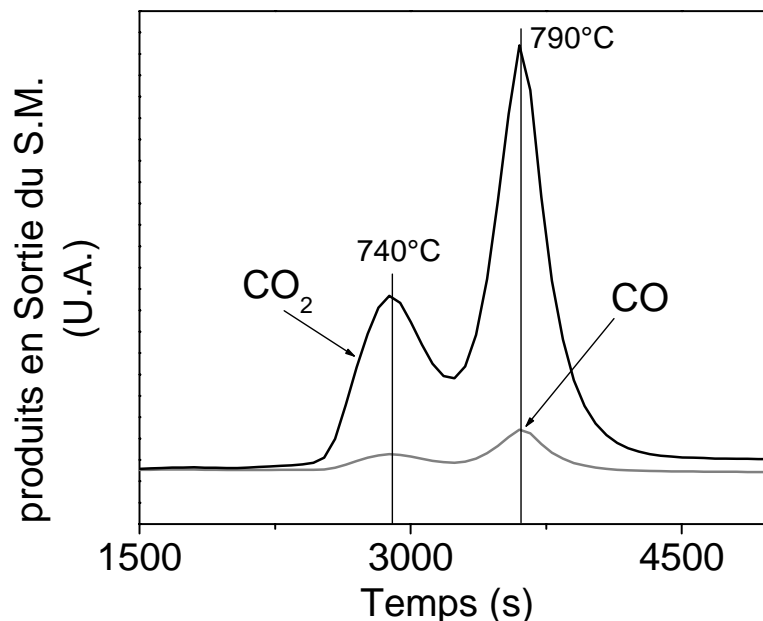


Figure V-4. Profil TPO du catalyseur 1,39 Ni/La₂O₃ après réaction à 700°C, $\tau = 3s$, pendant 10 heures.

Les images TEM sont fournies sur les figures V-5 à V-8. On peut remarquer que sur la figure V-5, les particules de nickel (tâches noires) sont dispersées sur la matrice d'oxyde de lanthane. La taille des particules de nickel est comprise entre 10 et 20 nm.

Des images TEM ont été réalisées à un plus fort agrandissement avant et après réaction (voir figures V-6 et V-7). On peut distinguer que les particules de nickel sont entourées d'une couche d'environ 1 nm d'épaisseur. Cette couche ne disparaît pas pendant la réaction.

D'après les analyses EDX, elle est constituée d'un mélange d'oxyde de lanthane et de nickel. Cette interface a déjà été observée dans la littérature [**Slagtern et al (1997)**]. Elle pourrait participer à la bonne stabilité du catalyseur, comme le suggèrent **Zhang et al (1996- a)** et **Requies et al (2005)**.

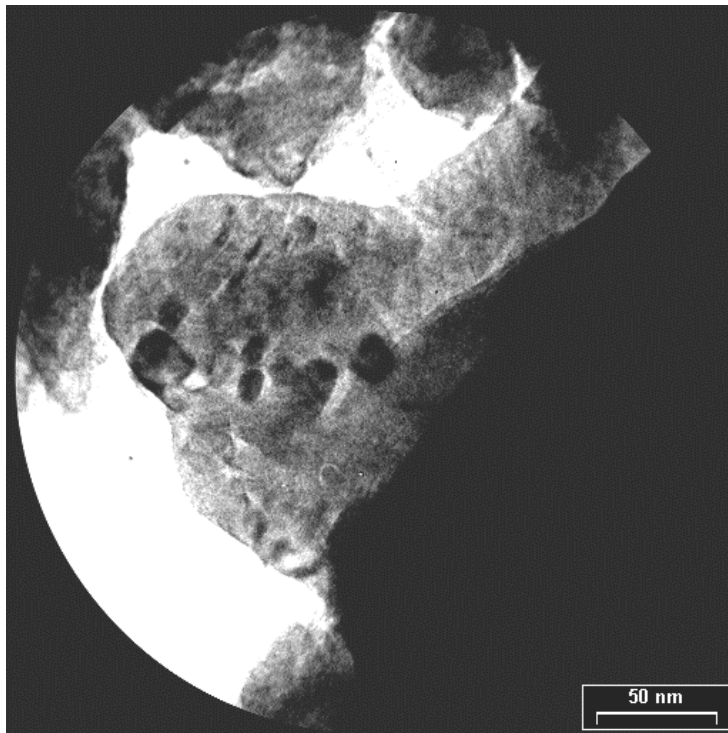


Figure V-5. Image TEM de 1.39 Ni/La₂O₃ après réaction à 700°C, $\tau = 3s$, pendant 10 heures. Echelle = 50 nm

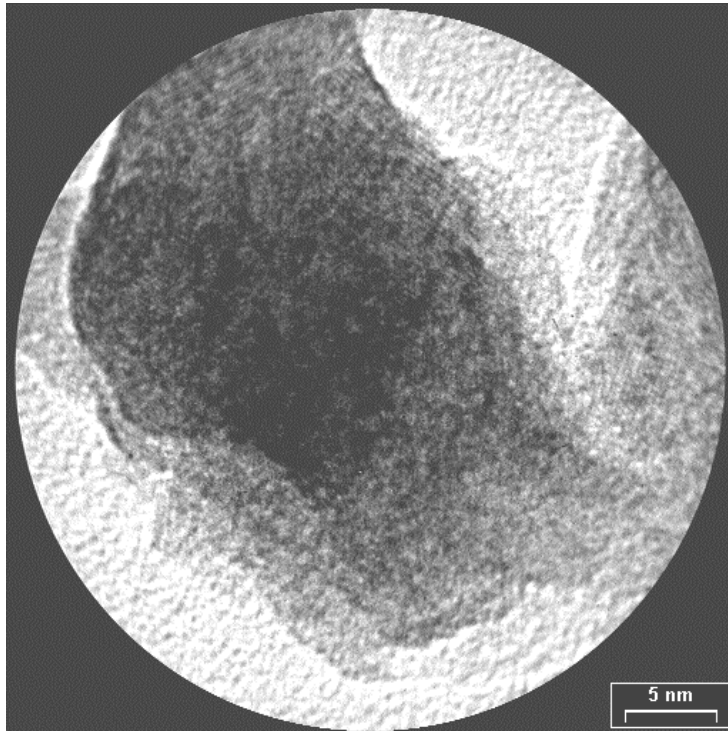


Figure V-6. Image TEM de 1.39 Ni/La₂O₃ avant réaction à 700°C, $\tau = 3s$, pendant 10 heures. Echelle = 5 nm

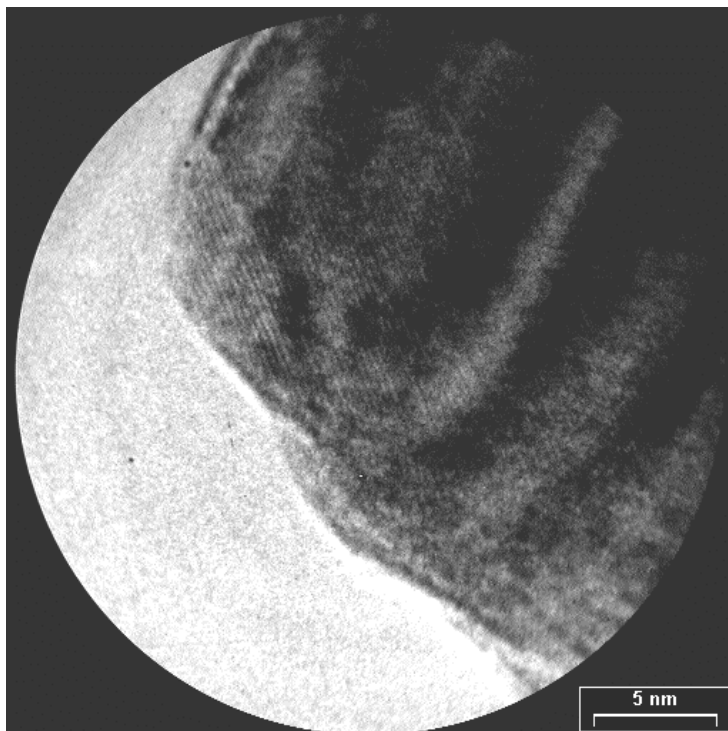


Figure V-7. Image TEM de 1.39 Ni/La₂O₃ après réaction à 700°C, $\tau = 3s$, pendant 10 heures. Echelle = 5 nm

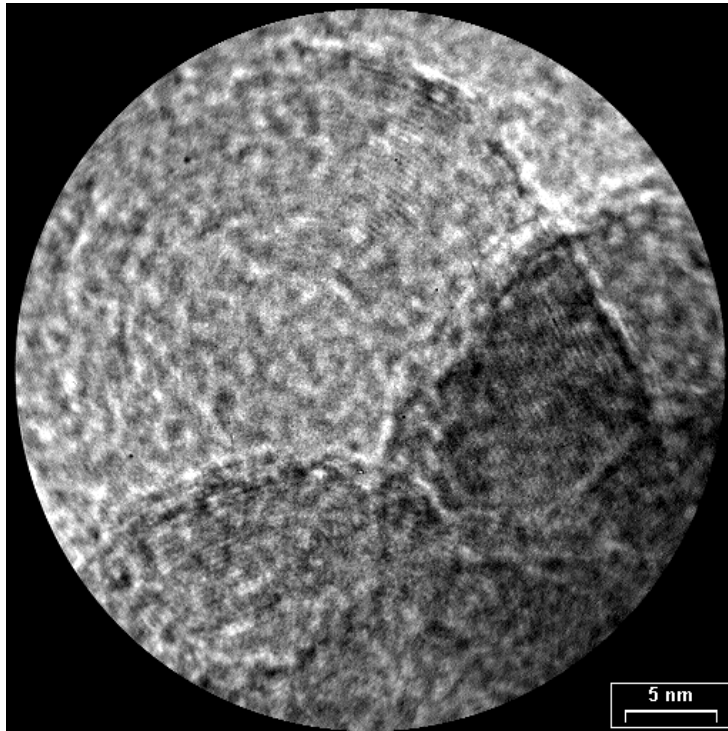


Figure V-8. Image TEM de 1.39 Ni/La₂O₃ avant réaction à 700°C, $\tau = 3s$, pendant 10 heures. On distingue des nanotubes de carbone. Echelle = 5 nm

Sur la figure V-8, on peut distinguer des nanotubes de carbone qui ont tendance à s'enrouler (voir la partie supérieure de la photo). Il s'agit ici d'une forme de carbone structuré. Sur d'autres clichés, on peut détecter par EDX la présence de carbone mais sous forme amorphe. Ceci peut expliquer la présence des 2 pics observés dans l'analyse TPO de la figure V-4.

4. Etude de la stabilité du catalyseur

4.1. Influence du temps de réaction

Pour évaluer la stabilité du catalyseur 1,39 Ni/La₂O₃, la réaction d'OPM a été réalisée pendant 120 heures à 750°C pour un temps de passage plus contraignant égal à 8 secondes en utilisant une pastille de catalyseur. Les résultats sont donnés sur la figure V-9.

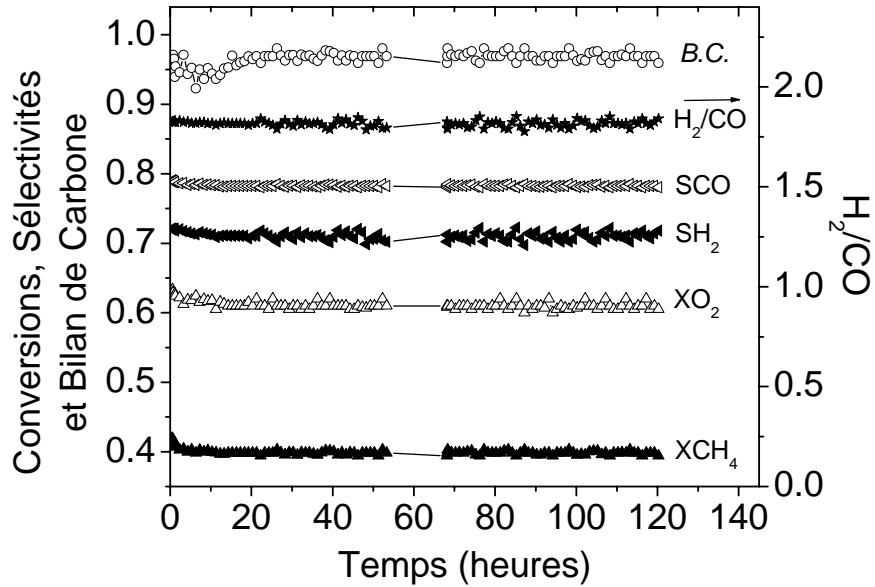


Figure V-9. Etude de la stabilité de 1,39 Ni/La₂O₃ à 750°C, $\tau = 8$ s, 1 Pastille pendant 120 heures.

Le catalyseur présente une excellente stabilité, tant du point de vue des conversions que des sélectivités, pendant toute la durée de l'expérience. Les conversions en méthane et en oxygène sont invariables et égales à 0,4 et 0,6 respectivement tandis que les sélectivités en H₂ et CO sont égales à 0,7 et 0,78 respectivement.

Le rapport H₂/CO est égal à 1,8 ce qui est légèrement inférieur au rapport stoechiométrique de la réaction d'OPM (égal à 2). Le bilan de carbone est bon, il est égal à 0,95.

Notons qu'une telle stabilité a déjà été observée précédemment dans le cas de l'OPM [Tsipouriari et al (1998- a)] ou dans le cas du reformage du méthane avec du CO₂ [Tsipouriari et al (1999) ou Zhang et al (1996- a et b)].

4.2. Comportement catalytique pendant des cycles de température

Le catalyseur 1,39 Ni/La₂O₃ a ensuite été soumis à des cycles de température pendant la réaction d'OPM. Plus précisément, il a été soumis à 3 cycles pour lesquels une montée et une descente en température sont réalisées pour chacun des cycles entre 500°C et 800°C. Avant réaction, la pastille de catalyseur n'a pas subi de traitement chimique (telle que une réduction sous H₂).

La réaction est réalisée avec une pastille de catalyseur à $\tau = 8$ s et les résultats sont fournis sur les figures V-10 à V-12.

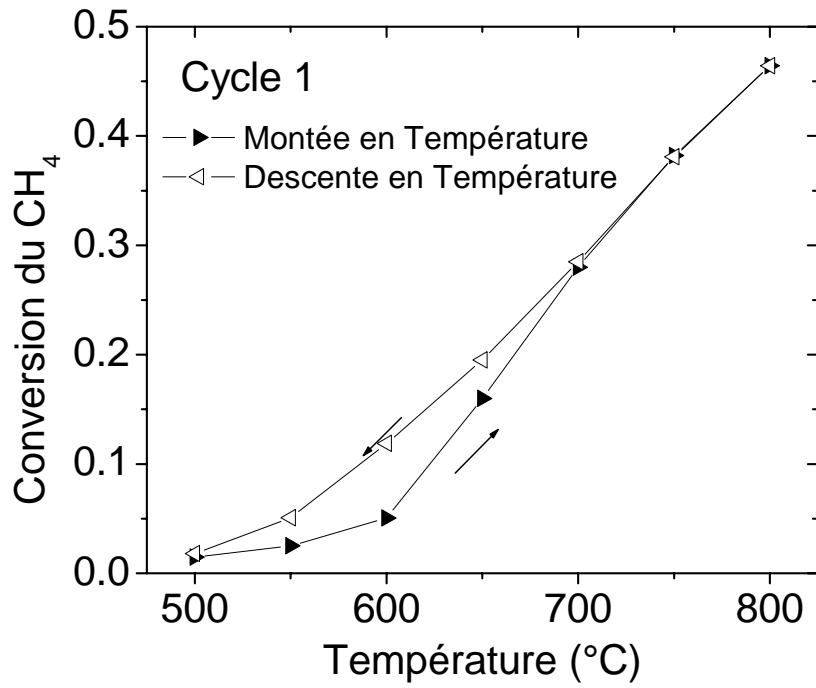


Figure V-10. Premier cycle de température avec une pastille de 1,39 Ni/La₂O₃ à $\tau = 8s$

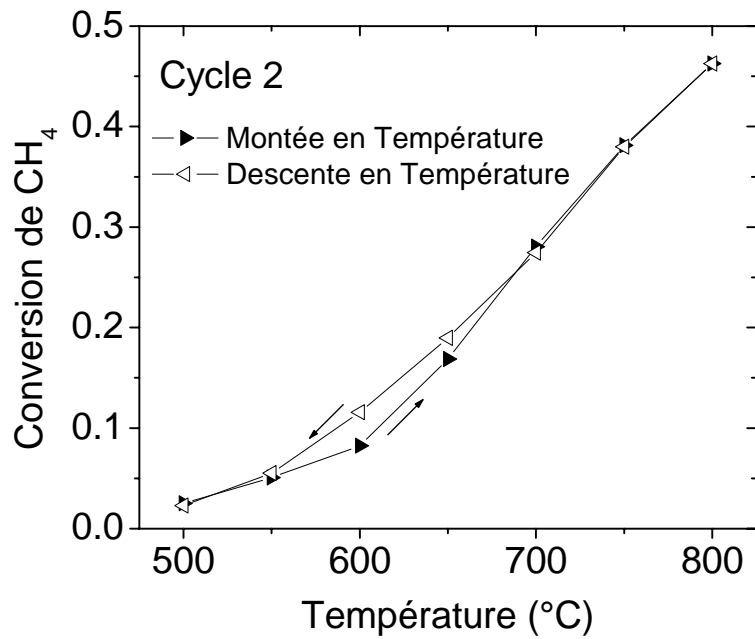


Figure V-11. Second cycle de température avec une pastille de 1,39 Ni/La₂O₃ à $\tau = 8s$

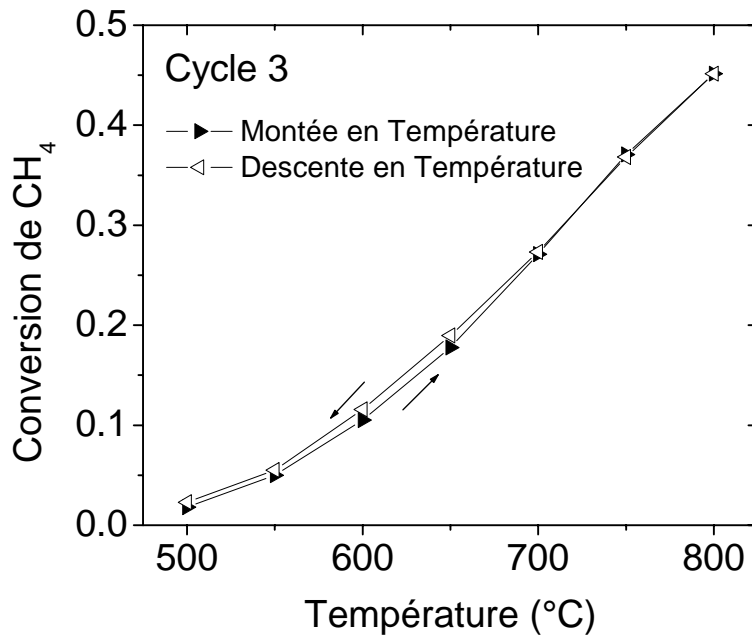


Figure V-12. Troisième cycle de température avec une pastille de 1,39 Ni/La₂O₃ à $\tau = 8s$

Le cycle 1 présente une hystérèse importante qui a déjà été observée dans la littérature [Slagtern et al (1998), Chu et al (1996), Provendier et al (1998)]. Entre 500°C et 700°C, la conversion du méthane est plus faible lors de la montée en température que lors de la descente. Il est d'ailleurs intéressant de noter que pour les cycles 2 et 3, la courbe inférieure correspondant à la montée en température se rapproche de la courbe supérieure correspondant à la descente en température qui elle, reste identique pour les 3 cycles. Ainsi, l'hystérèse devient de moins en moins importante à mesure que le nombre de cycle augmente.

Ces résultats peuvent s'expliquer en considérant les réactions d'oxydoréduction pouvant avoir lieu durant la réaction d'OPM. Initialement, l'oxyde de nickel NiO est présent à la surface du catalyseur mais il est réduit en nickel métallique Ni⁰ avec l'augmentation de la température. Cette réduction a lieu essentiellement entre 500°C et 700°C. De nombreux auteurs ont montré que c'est le nickel sous forme métallique Ni⁰ qui est actif pour la réaction d'OPM tandis que l'oxyde de nickel favorise les produits de l'oxydation totale, CO₂ et H₂O [Van Looij et al (1997), Campbell et al (1993), Tulenin et al (2004), Chu et al (1996)]. Ce qui explique que lors de la descente en température, la forme initiale du nickel étant Ni⁰, la conversion du méthane est plus importante. Toutefois, il est important de noter que lors de cette descente en température le nickel peut être partiellement réoxydé en NiO. C'est pourquoi on observe toujours une hystérèse dans les cycles 2 et 3 mais son importance est moindre que dans le cycle 1.

De plus, il n'est pas exclu que l'augmentation de la température a également pour conséquence d'activer les particules de nickel et ce, de manière indépendante aux réactions redox discutées précédemment. Notons enfin que si aucune différence n'est observée pour la conversion du méthane entre 700°C et 800°C, c'est probablement dû au fait que la valence du nickel reste constante sur cette gamme de température.

Note : Dans la suite, toutes les données présentées ont été obtenues dans des conditions stables, c'est-à-dire après le cycle 3.

5. Considérations mécanistiques dans le réacteur auto-agité par jets gazeux (RAC)

5.1. Performances catalytiques

La figure V-13 présente les conversions de l'oxygène et du méthane obtenues avec les catalyseurs La₂O₃ et 1,39 Ni/La₂O₃ (4 pastilles dans chaque cas) ou sans catalyseur à $\tau = 3s$.

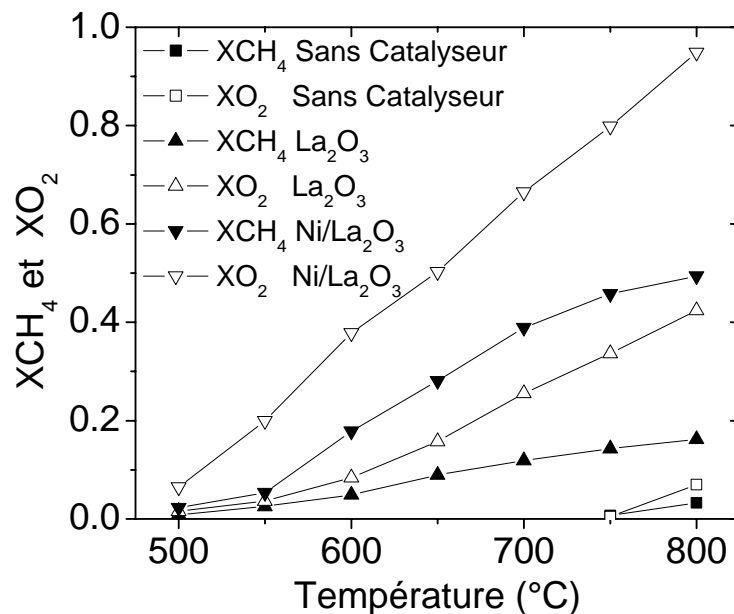


Figure V-13. Comparaisons des conversions du méthane et de l'oxygène obtenues avec catalyseur (4 pastilles de La₂O₃ ou de Ni/La₂O₃) ou sans catalyseur en fonction de la température, à $\tau = 3s$.

On remarque tout d'abord que les conversions obtenues sans catalyseur sont très faibles puisqu'à 800°C, XCH₄ = 0,03 seulement. Ceci montre clairement que la réaction d'OPM en phase purement homogène nécessite des températures de réaction

élevées pour obtenir des conversions et des rendements en gaz de synthèse significatifs. Il est donc très intéressant de considérer cette réaction en présence d'un catalyseur.

La comparaison des conversions obtenues avec les catalyseurs La₂O₃ et Ni/La₂O₃ montre bien également l'effet bénéfique du nickel sur l'avancement de la réaction. A 700°C, $X_{CH_4} = 0,11$ et $X_{O_2} = 0,25$ pour La₂O₃ alors qu'en présence de Ni/La₂O₃, les conversions du méthane et de l'oxygène se chiffrent respectivement à 0,39 et 0,65.

Notons également que la conversion en oxygène ne cesse d'augmenter de manière régulière entre 600°C et 800°C tandis que la vitesse de conversion du méthane ralentit dans cette gamme de température. De plus, ces tendances sont similaires pour les deux types de catalyseur. Par ailleurs notons que le fait que $X_{O_2} / X_{CH_4} > 1$ suggère clairement que la réaction d'oxydation totale du méthane a également lieu.

Les sélectivités en CO et H₂ en fonction de la température sont données sur la figure V-14 avec 4 pastilles de La₂O₃ ou de 1,39 Ni/La₂O₃ à $\tau = 3s$.

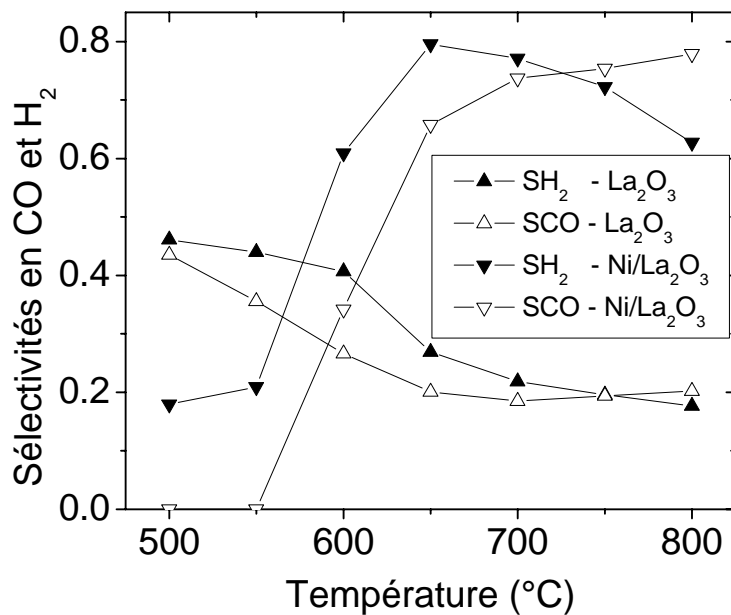


Figure V-14. Sélectivités en CO et H₂ en fonction de la température avec 4 pastilles de La₂O₃ ou 4 pastilles de 1,39 Ni/La₂O₃ à $\tau = 3s$.

Pour un catalyseur donné, les mêmes tendances sont observées pour la sélectivité en H₂ et en CO. Dans le cas de Ni/La₂O₃, les sélectivités augmentent brusquement entre 550°C et 650°C. Cette gamme de température correspond également à la réduction de NiO en Ni⁰, qui est actif pour la réaction d'OPM et la production de

gaz de synthèse. Au contraire, dans le cas de La₂O₃, on observe que les sélectivités diminuent dans cette zone de température.

Comme nous l'avons montré dans les chapitres précédents, l'oxyde de lanthane La₂O₃ a tendance à favoriser les produits de l'oxydation totale H₂O et CO₂ au détriment des produits de l'oxydation partielle H₂ et CO. C'est pourquoi les sélectivités observées dans le cas de La₂O₃ sont nettement plus faibles que celles obtenues pour Ni/La₂O₃ [Hutchings et al (1989- a)].

Notons que pour les faibles températures comprises entre 500°C et 600°C, on observe un comportement inverse : les sélectivités obtenues avec Ni/La₂O₃ sont plus faibles que celles avec La₂O₃. Ceci s'explique par le fait que dans cette gamme de température, le nickel est essentiellement présent sous forme d'oxyde NiO qui favorise de manière plus efficace les produits de l'oxydation totale que La₂O₃ seul. Ceci a été effectivement observé expérimentalement comme le montre le paragraphe suivant.

Les rendements en H₂ et en CO sont également reportés sur la figure V-15 dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. Dans l'ensemble on retrouve les mêmes tendances que celles observées sur la figure V-14.

A 700°C, le rendement en H₂ est 10 fois supérieur avec Ni/La₂O₃ qu'avec La₂O₃.

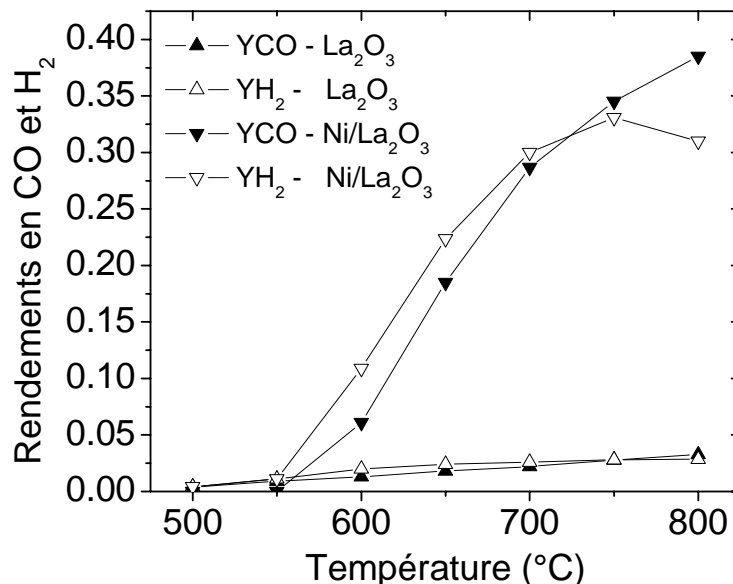


Figure V-15. Rendements en CO et H₂ en fonction de la température avec 4 pastilles de La₂O₃ ou 4 pastilles de 1,39 Ni/La₂O₃ à $\tau = 3s$.

5.2. Produits non désirés

La production de CO₂ avec La₂O₃ et 1,39 Ni/La₂O₃ en fonction de la température est présentée sur la figure V-16 à $\tau = 3s$ en utilisant 4 pastilles de catalyseur.

Notons tout d'abord que sans catalyseur, la production de CO₂ est tout à fait négligeable dans ces conditions. En présence d'un catalyseur, la quantité de CO₂ produite est comparable pour les deux catalyseurs.

La différence majeure réside dans l'allure des courbes observées. En effet, lorsque la température augmente, la production de CO₂ augmente continuellement avec La₂O₃ alors que l'on observe un maximum dans le cas de Ni/La₂O₃ à 600°C.

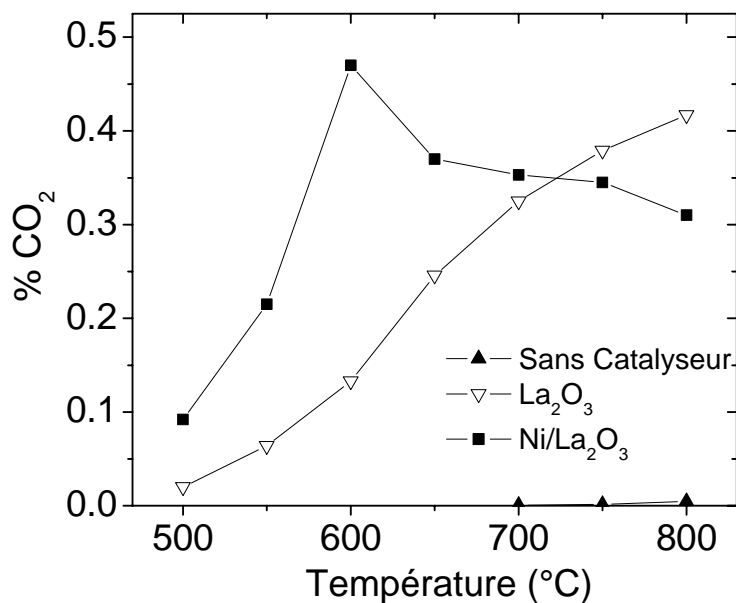


Figure V-16. Concentration en CO₂ en fonction de la température avec 4 pastilles de La₂O₃ ou de 1,39 Ni/La₂O₃ à $\tau = 3s$.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, lorsque la température est comprise entre 500°C et 600°C, le nickel se trouve être essentiellement sous forme oxydée ce qui favorise d'autant plus la formation de CO₂. Par contre, lors de la réduction de NiO en Ni, pour des températures supérieures à 600°C, la formation de CO devient plus favorable au désavantage de celle de CO₂ ce qui explique la présence du maximum sur la figure V-16.

Il est également possible que des réactions secondaires avec consommation du dioxyde de carbone aient lieu simultanément, citons notamment la réaction de

reformage sec $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ [1] et la réaction inverse de gaz à l'eau (Reverse Water Gas Shift – RWGS) $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ [2].

La production de CO₂ en fonction du temps de passage (τ) est donnée sur la figure V-17 à deux conditions opératoires différentes, à $T = 800^\circ\text{C}$ avec une pastille de 1,39 Ni/La₂O₃ ainsi que à $T = 700^\circ\text{C}$ avec 4 pastilles de 1,39 Ni/La₂O₃.

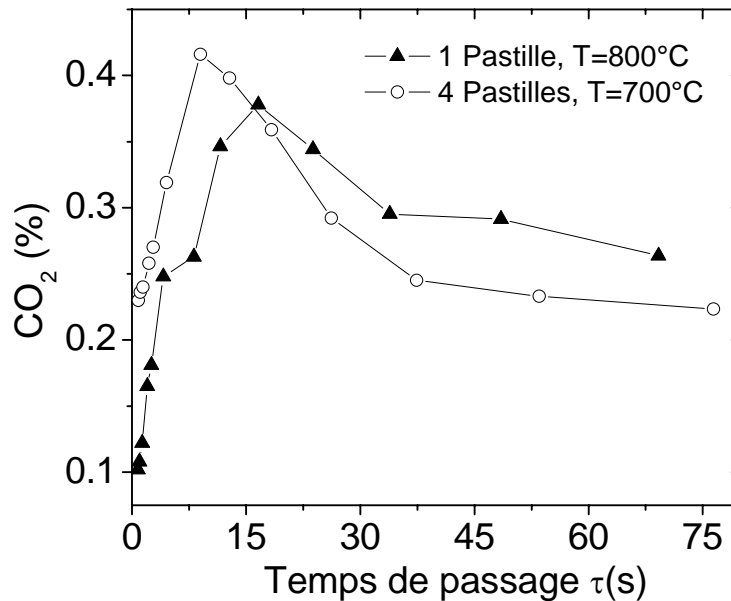


Figure V-17. Production de CO₂ en fonction du temps de passage avec 1,39 Ni/La₂O₃ en utilisant une pastille à $T = 800^\circ\text{C}$ et 4 pastilles à $T = 700^\circ\text{C}$.

On observe un maximum dans les deux cas. Pour une expérience donnée et réalisée dans des conditions stables, la température de réaction est fixée ce qui laisse supposer que le degré de réduction du nickel est également invariant. Lorsque le temps de passage augmente, il en va de même pour le temps de contact puisque la quantité de catalyseur ne change pas. Par conséquent, on peut en conclure que les réactions secondaires, telles que reformage sec et réaction inverse de gaz à l'eau, ne se produisent que pour un temps de contact (temps de passage) suffisant.

La production de C₂ augmente avec la température en utilisant La₂O₃ ou Ni/La₂O₃ comme catalyseurs à un temps de passage fixé. La figure V-18 présente la production de C₂ à 800°C et $\tau = 3\text{s}$ en fonction du nombre de pastille de catalyseur (La₂O₃ ou 1,39 Ni/La₂O₃).

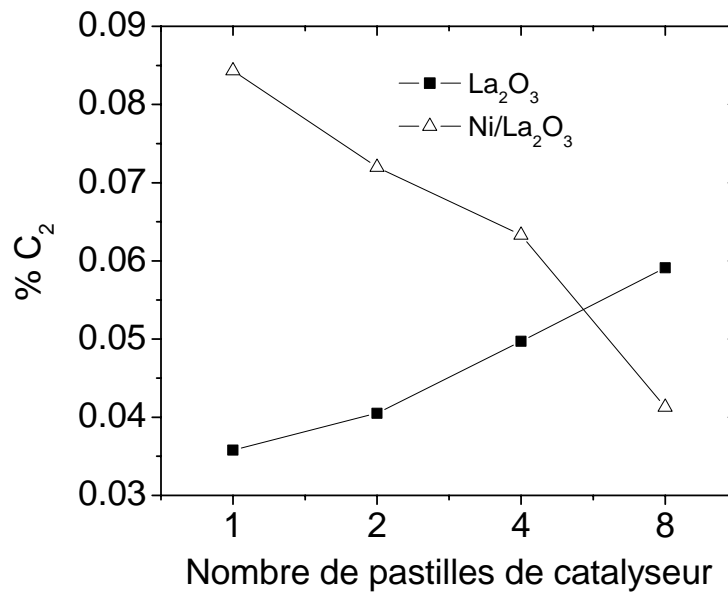
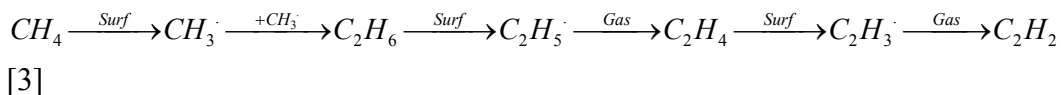


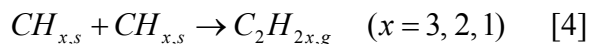
Figure V-18. Production de C₂ en fonction de la quantité de catalyseur (La₂O₃ ou 1,39 Ni/La₂O₃) à 800°C, τ = 3s.

La production de C₂ augmente avec le nombre de pastilles de La₂O₃ mais elle diminue avec Ni/La₂O₃. Il est possible que le nickel facilite la rupture des liaisons C-H et C-C entraînant la décomposition des molécules C₂ à la surface du catalyseur. Rappelons que dans le cas de l'oxyde de lanthane, la formation et la décomposition des C₂ s'effectuent suivant la voie réactionnelle suivante (voie pyrolytique exposée dans les 2 chapitres précédents) :



Pour de faibles rapports « Surface de catalyseur / Volume de la phase gazeuse », le nickel a un effet bénéfique pour la production des C₂ ce qui n'est plus le cas pour des rapports plus élevés.

Il a été montré par divers auteurs, comme **Au et Wang (1997)** et **Hu et Ruckenstein (1995)**, que les espèces intermédiaires de surface dans la réaction d'OPM sont les CH_{x,s} (x = 1, 2, 3). Il est alors possible que des réactions de couplage de surface aient lieu :



En utilisant une approche semi-empirique, **Au et al (1998)** ont montré que la formation des C₂ par la réaction [4] est possible mais négligeable avec le nickel métallique. **Hu et Ruckenstein (1995)** avaient précédemment suggéré que l'oxydation des espèces CH_{x,s} est plus rapide que leur couplage pour la formation de C₂.

A partir des résultats obtenus, nous pensons que l'oxyde de lanthane favorise la production de radicaux méthyles ce qui engendre une augmentation de la quantité de C₂

par réaction de couplage en phase gazeuse. Par contre, l'ajout de nickel favorise la décomposition des molécules de C₂ à la surface du catalyseur engendrant une chute de leur production si la quantité de catalyseur est importante. Ceci reste cependant à l'état de spéculations, une réponse définitive ne peut être donnée pour le moment sur la base de ces résultats.

5.3. Expériences à temps de contact constant mais temps de passage variables

Comme dans le chapitre III, nous avons voulu évaluer l'importance relative des réactions de surface par rapport aux réactions en phase gazeuse. La figure V-19 montre la production de H₂ et CO en fonction du temps de passage à 700°C et 800°C pour un temps de contact fixe et égal à $t_c = 0,04 \text{ g.s.cm}^{-3}$. La figure V-20 présente les résultats obtenus pour C₂H₄ et C₂H₆ dans les mêmes conditions.

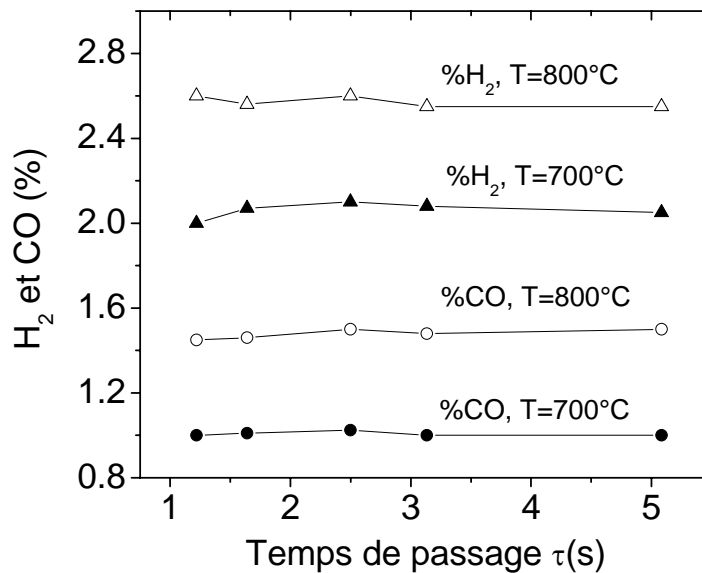


Figure V-19. Production de H₂ et CO en fonction du temps de passage à temps de contact fixe $t_c = 0,04 \text{ g.s.cm}^{-3}$ à 700°C et 800°C.

Rappelons qu'une augmentation du temps de passage revient à augmenter le volume du réacteur sans changer les débits. Ainsi si les résultats ne varient pas lors d'une augmentation du temps de passage pour un temps de contact inchangé, cela signifie que la réaction dans son ensemble est contrôlée par les réactions de surface. Cela ne signifie pas que les réactions en phase gazeuse n'existent pas mais que leur influence sur la réaction globale est plus faible que celle des réactions de surface.

C'est ce qui est observée pour H₂ et CO où les compositions de sortie sont invariantes malgré une augmentation du temps de passage d'un facteur 5.

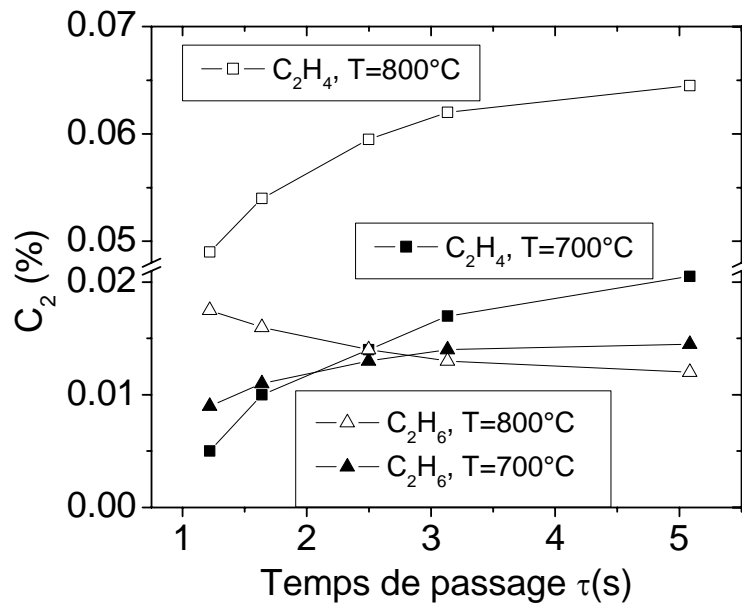


Figure V-20. Production de C₂H₄ et C₂H₆ en fonction du temps de passage à temps de contact fixe $t_c = 0,04 \text{ g.s.cm}^{-3}$ à 700°C et 800°C.

A l'inverse, la production des C₂ augmente avec le temps de passage ce qui montre que les réactions en phase gazeuse jouent un rôle manifeste dans la production des C₂ (notamment les réactions de couplage en phase gazeuse). Notons toutefois que à 800°C, la production d'éthane diminue lorsque le temps de passage augmente, ce qui est dû à sa décomposition chimique en éthylène, produits oxygénés ou composés adsorbés à la surface du catalyseur. Ainsi, pour éviter la formation importante de composés C₂, il est préférable de minimiser le volume de la phase gazeuse. Dans ce cas, le réacteur à lit fixe est tout à fait approprié comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

6. Expériences complémentaires dans le réacteur à lit fixe

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence du réacteur sur l'activité catalytique de 1,39 Ni/La₂O₃. Pour ce faire, nous avons utilisé le réacteur à lit fixe décrit dans le chapitre II. Dans ce réacteur, le catalyseur est introduit sous forme de poudre dont la granulométrie est comprise entre 0,5 et 0,7 mm. Différentes masses de catalyseur ont été utilisées, 100 mg, 200 mg et 300 mg. Les performances catalytiques à 700°C sont exposées sur les figures V-21 à V-24 en fonction du temps de contact exprimé en g(de catalyseur).s.cm⁻³. Dans ces expériences, le temps de contact a été calculé dans les conditions standard, c'est-à-dire à 25°C et 1 atm. Il est important de noter que dans ce réacteur, le volume de la phase gazeuse est très faible. Par

conséquent, le paramètre « temps de passage » n'est pas un paramètre adapté pour la discussion des phénomènes cinétiques, on lui préférera le temps de contact.

Les résultats fournis sur les figures V-21 à V-24 ne dépendent pas de la quantité de catalyseur pour un temps de contact donné, ce qui signifie qu'il n'y a pas de limitation diffusionnelle externe dans ce réacteur. Ceci est important pour de futures discussions mécanistiques, les phénomènes de diffusion ne doivent pas occulter la cinétique des réactions.

Note : La conversion en O₂ est totale pour l'ensemble des courbes présentées sur les figures V-21 à V-24.

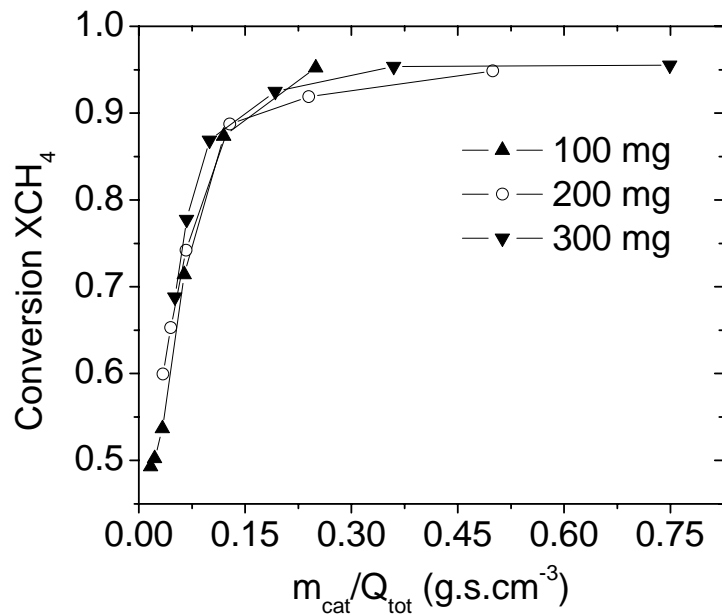


Figure V-21. Conversion du méthane en fonction du temps de contact dans le réacteur à lit fixe avec différentes masses de 1,39 Ni/La₂O₃ (100 mg, 200 mg, 300mg), T = 700°C

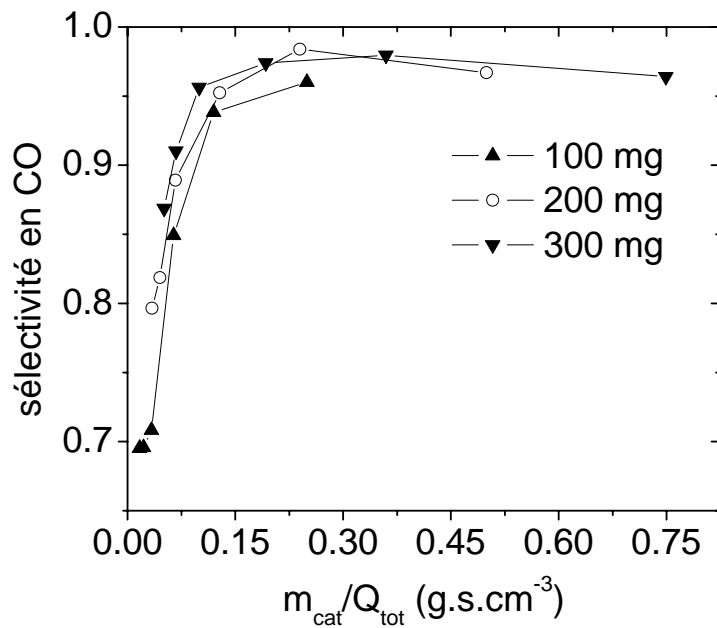


Figure V-22. Sélectivité en CO en fonction du temps de contact dans le réacteur à lit fixe avec différentes masses de 1,39 Ni/La₂O₃ (100 mg, 200 mg, 300mg) T= 700°C

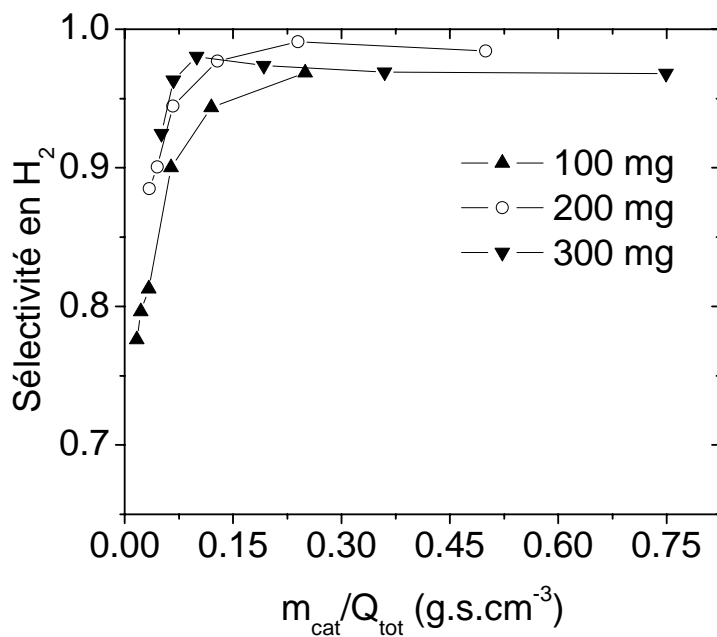


Figure V-23. Sélectivité en H₂ en fonction du temps de contact dans le réacteur à lit fixe avec différentes masses de 1,39 Ni/La₂O₃ (100 mg, 200 mg, 300mg) T = 700°C

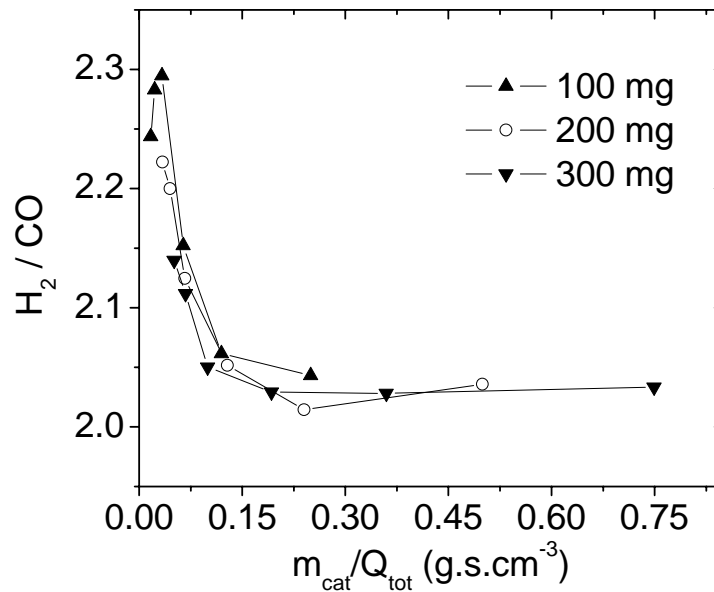


Figure V-24. Rapport H₂/CO en fonction du temps de contact dans le réacteur à lit fixe avec différentes masses de 1,39 Ni/La₂O₃ (100 mg, 200 mg, 300mg) T = 700°C

La conversion en méthane et les sélectivités augmentent rapidement entre $t_c = 0$ et $t_c = 0,15 \text{ g.s.cm}^{-3}$ tandis que le rapport H₂/CO chute simultanément. **A $t_c = 0,15 \text{ g.s.cm}^{-3}$, la conversion en méthane est égale à 0,90, tandis que la sélectivité en H₂ atteint 0,95 tout comme celle en CO pour un rapport H₂/CO égal à 2,04.** Ces résultats sont très encourageants pour une application plus industrielle de production de gaz de synthèse avec un rapport H₂/CO en aval optimal pour les réactions de Fischer-Tropsch. Cela montre également qu'il est possible d'atteindre d'excellents rendements avec une faible teneur en nickel (seulement 1,39 % massique). Ceci avait déjà été observé par divers auteurs, notamment **Slagtern et al (1998)** ou **Olsbye et al (1994)**.

De plus, la plupart des études catalytiques publiées dans la littérature ont été réalisées avec des réacteurs à lit fixe de tailles comparables à celui que nous avons utilisé. D'un point de vue performance catalytique, nos résultats montrent clairement que les résultats obtenus dans le réacteur à lit fixe sont meilleurs que ceux obtenus dans le réacteur RAC, sachant que le temps de contact est plus important dans le premier cas et que les réactions en phase gazeuse sont très limitées.

Afin de déterminer la distribution de produits obtenus en fonction du temps de contact, la réaction d'OPM a été réalisée avec 200 mg de poudre (1,39 Ni/La₂O₃) à 700°C. Les résultats sont reportés sur la figure V-25. Aucun composé C₂ n'a pu être détecté durant l'expérience ce qui est en accord avec ce qui a été précédemment énoncé dans le paragraphe 5.3, la formation des C₂ étant favorisée par de faibles temps de

contact et par les réactions en phase gazeuse qui ont d'autant plus d'importance que le volume gazeux ou que le temps de passage est important.

Il est intéressant de constater que la conversion en méthane augmente avec le temps de contact alors que celle en O₂ est totale durant toute l'expérience. On a l'habitude de constater que lorsque l'un des réactifs est totalement consommé, la conversion de l'autre réactif atteint sa valeur limite dans le même temps. En fait, ce résultat s'explique simplement en regardant plus attentivement la distribution des produits. Nous constatons alors que si la quantité de H₂ et de CO ne cesse d'augmenter, celle de CO₂ diminue. Par conséquent si la conversion du méthane augmente, c'est parce qu'il est consommé par réaction avec le CO₂. Le CO₂ se comporte à la fois comme un produit et un réactif. Ce dernier point est capital, il explique l'origine des maximums rencontrés dans les figures précédentes. De plus, il montre que si les conversions et les sélectivités sont excellentes, c'est dû non seulement à la réaction d'OPM mais également aux réactions de reformage qui prennent le relais lorsque le temps de contact est suffisant, en accord avec **Swaan et al (1997)**.

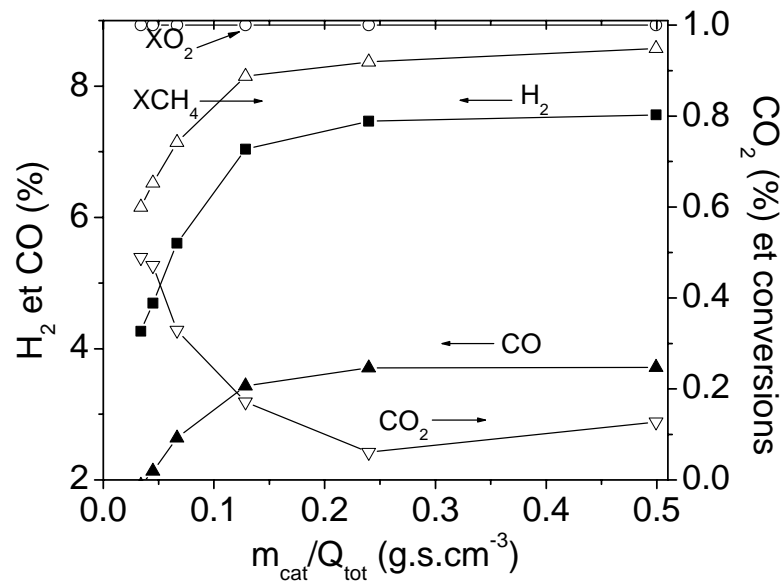


Figure V-25. Distribution des produits en fonction du temps de contact dans le réacteur à lit fixe avec 200 mg de 1,39 Ni/La₂O₃, T = 700°C

Dans le mécanisme direct, de nombreux auteurs considèrent que la formation de CO résulte de l'interaction entre le carbone solide et la phase La₂O₂CO₃ qui est dispersée sur la surface des cristaux de nickel [**Zhang et al (1996- a)**, **Slagtern et al (1997)**, **Tsipouriari et al (2001)**]. La production de CO libère alors des sites de nickel métallique pour le craquage des molécules de méthane, ce qui confère au catalyseur stabilité et performance [**Tsipouriari et al (1998- b)**].

Comme nous l'avons exposé dans le premier chapitre, le débat entre mécanisme direct et indirect est toujours d'actualité et aucune réponse claire n'a encore été formulée. Nos résultats suggèrent que de faibles temps de contact favorise le mécanisme direct tandis que des temps de contact élevés favoriseraient le mécanisme indirect. Cette influence du temps de contact sur le mécanisme de la réaction a déjà été évoquée par **Bharadwaj et Schmidt (1994)**. Il est probable que les deux mécanismes, direct et indirect, aient lieu simultanément avec parfois une prédominance de l'un sur l'autre selon les conditions opératoires, en accord avec le travail de **Ruckenstein et Hu (1999)**.

Pour résumer nos conclusions mécanistiques obtenues à travers ce chapitre, un schéma de principe est donné sur la figure V-26. Seules les étapes de surface sont représentées. Ce sont elles qui sont les plus importantes et qui contrôlent la réaction globale dans le cas où le volume gazeux est faible.

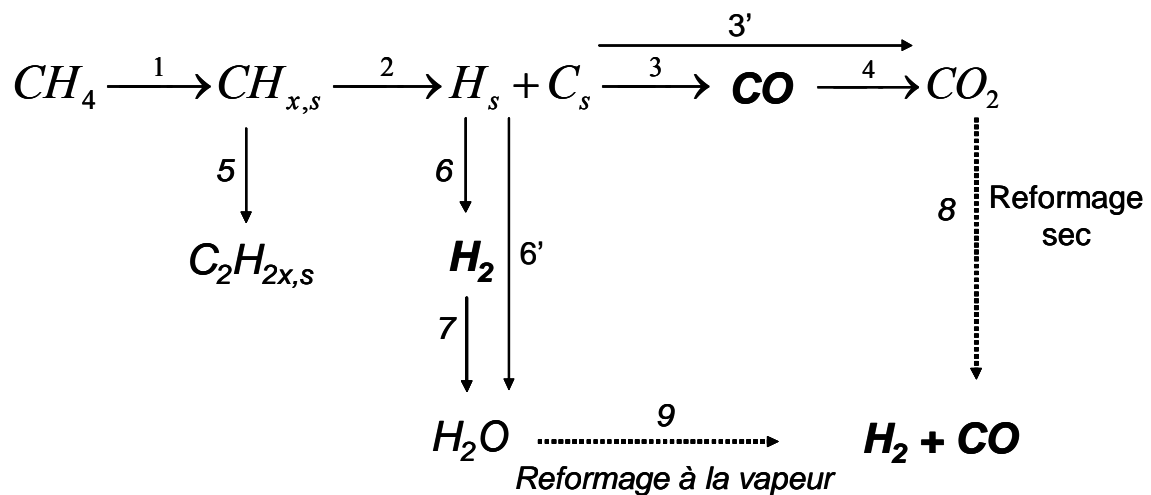


Figure V-26. Mécanisme simplifié des principales réactions hétérogènes pour la réaction d'OPM avec Ni/La₂O₃.

Dans ce mécanisme, les flèches en traits pointillés font référence aux réactions de reformage (étapes 8 et 9) qui ont lieu préférentiellement pour des temps de contact élevés. Les recombinaisons radicalaires et les décompositions, donnant lieu à la formation de composés C₂, ne sont pas représentées sur ce schéma. Notons que la dissociation du méthane à la surface du catalyseur peut être aidée par la présence de diverses espèces oxygénées, comme le suggère **Luo et al (2000)**.

D'après nos résultats nous n'avons pas pu déterminer si la formation de CO₂ est primaire (étape 3') ou si elle provient plutôt de l'oxydation de CO (étapes 3 et 4). Les mêmes commentaires peuvent être faits pour l'eau (voir étapes 6', 6 et 7). Ceci reste un point de discordance parmi les auteurs, la formation primaire de H₂O et CO₂ est défendue par **Basini et al (1997)**, **Chu et al (1996)**, **Lapszewicz et Jiang (1992)** ou encore **Shen**

et al (1998) tandis que la formation secondaire de ces composés est soutenue essentiellement par **Hu et Ruckenstein (1995 – 1996)**.

Dans les deux cas, ces voies réactionnelles doivent être envisagées et ce d'autant plus que la nature des espèces oxygénées présentes à la surface du catalyseur est variée et encore mal déterminée. Il est possible que les deux voies réactionnelles s'effectuent en parallèle, en même temps. Les techniques classiques, telles que celles utilisées dans ce travail, ne permettent pas de faire la distinction.

7. Conclusions

L'étude de la réaction d'OPM a été envisagée avec le catalyseur Ni/La₂O₃ contenant une faible teneur en nickel (1,39 % massique) dans un réacteur parfaitement agité et un réacteur à lit fixe. Les principales conclusions sont les suivantes :

(1) Le catalyseur présente une excellente stabilité et une bonne activité pour des températures comprises entre 650°C et 800°C. A 700°C, le rapport H₂/CO est égal à 2 ce qui correspond au rapport optimal pour les réactions de Fischer-Tropsch à basses températures.

(2) Les sélectivités et les conversions dépendent fortement du degré de réduction du nickel. Le nickel métallique favorise les produits de l'oxydation partielle tandis que l'oxyde de nickel favorise les produits de l'oxydation totale.

(3) La formation des composés C₂ est favorisée par les réactions en phase gazeuse.

(4) Pour de faibles temps de contact, de faibles conversions, de faibles températures, la réaction procède globalement en suivant le mécanisme direct où l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont des produits primaires. Pour des temps de contact plus élevés, les mécanismes direct et indirect ont lieu simultanément et les réactions de reformage peuvent être mises en évidence.

Afin de présenter des résultats obtenus avec un nouveau support, l'étude de la réaction de l'OPM avec Ni/CeO₂ est réalisée dans l'annexe 6.

Conclusion générale

L'objectif premier de ce travail a été de répondre à des interrogations portant sur le mécanisme de la réaction d'oxydation partielle du méthane. Les réponses ont pu être apportées à partir de considérations sur le réacteur, sur les phénomènes cinétiques et sur la chimie du catalyseur. C'est en couplant génie de la réaction et recherche sur le catalyseur que nous avons pu dégager une approche de génie catalytique avec pour visée, un éclaircissement des mécanismes cinétiques mis en jeu.

Pour ce faire, la première étape a consisté à caractériser l'outil observatoire de la réaction, c'est-à-dire le réacteur. Dès lors, nous avons considéré un réacteur conçu pour l'étude de réactions hétéro-homogènes où les phénomènes de limitations diffusionnelles ne viennent pas perturber la chimie et la cinétique de la réaction. Il s'agit du réacteur catalytique auto-agité (RAC). En utilisant ce réacteur, nous avons pu mener plusieurs campagnes expérimentales exploratoires en faisant varier les grandeurs cinétiques appropriées, à savoir le temps de passage avec la possibilité de garder constant le temps de contact, la quantité de catalyseur ou encore la température.

Une fois le réacteur choisi, nous nous sommes intéressés à un catalyseur stable et déjà utilisé au laboratoire pour l'étude du couplage oxydant du méthane : l'oxyde de lanthane La_2O_3 . Le mécanisme homogène étant bien connu, nous avons essentiellement porté nos efforts sur le développement du mécanisme hétérogène. L'approche a consisté à écrire les étapes élémentaires pouvant survenir à la surface du catalyseur avec une estimation par le calcul (facteur préexponentiel) et par analogie des paramètres cinétiques (énergie d'activation). L'écriture du mécanisme obéit à deux hypothèses principales : utilisation du formalisme d'Eley-Rideal et existence de deux types de sites.

La validation du mécanisme a été réalisée par comparaison entre valeurs simulées et valeurs expérimentales. Dans cette comparaison, aucune fonction objective ou seuil de tolérance n'a été utilisée. Au contraire, nous nous sommes assurés que simulations et expériences présentaient bien les mêmes tendances avec des valeurs numériques proches et ce, pour un large domaine expérimental. Nous avons ainsi porté plus de crédit à la validation d'un modèle pouvant rendre compte de l'expérience dans des conditions très variées (de température, de temps de passage, de quantité de catalyseur) plutôt que de s'attacher à une optimisation numérique des paramètres cinétiques sur un domaine expérimental restreint. Il est à noter de plus que les compositions de sortie de l'ensemble des produits détectés, majeurs ou traces, ont été comparées avec les simulations. C'est ainsi que, après de nombreuses modifications sur le nombre et la nature des réactions et des paramètres cinétiques, nous avons pu proposer un mécanisme cinétique complet et cohérent. Dès lors, ce mécanisme est un mécanisme raisonnable qui n'est pas contredit par l'expérience. Bien sûr, il peut être soumis à des améliorations futures et en ce sens il ne

peut être considéré comme le mécanisme unique et définitif de la réaction d'OPM avec l'oxyde de lanthane.

Après validation, nous avons pu rendre compte des observations expérimentales de manière qualitative et quantitative. En particulier, l'importance des interactions entre réactions homogènes et réactions de surface a été mise en évidence. La formation des produits principaux détectés par chromatographie en phase gazeuse peut s'effectuer à la fois par des réactions homogènes ou des réactions hétérogènes dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires.

Dans le mécanisme proposé pour l'oxyde de lanthane, nous avons pu dégager trois voies réactionnelles principales. Une première menant à la formation d'hydrogène et d'eau par voie purement hétérogène, une seconde dite « voie pyrolytique » dans laquelle sont formés les composés C_2 et une troisième dite « voie oxydante » qui forme les composés oxygénés tels que le monoxyde et le dioxyde de carbone. Dans ce mécanisme, c'est le radical méthyle qui se trouve être à la croisée de ces trois voies réactionnelles. La connexion et l'interdépendance entre ces voies permettent le plus souvent d'expliquer les constatations expérimentales, notamment à l'origine de la limite observée pour la conversion du méthane et pour la sélectivité en hydrogène à fort avancement.

L'approche que nous avons utilisée présente certains avantages. D'abord, il est possible d'obtenir des informations précises sur le déroulement de la réaction, et ce à l'échelle de la réaction et de l'étape élémentaire. Les voies réactionnelles dégagées sont ainsi précisées avec clarté et exhaustivité. Ensuite, le mécanisme proposé permet de prédire de manière intelligible les réactions impliquées dans des conditions opératoires bien déterminées. On a alors la possibilité de prévoir par exemple une composition de sortie dans des conditions de réaction précises et d'expliquer dans le même temps le chemin réactionnel qui mène à la formation de ces composés et ce, de manière qualitative et quantitative.

Par contre, notre approche souffre de certaines limitations qu'il est important de mentionner. La réaction doit se réaliser de manière idéale. Ainsi, en plus de s'assurer de l'absence de limitations diffusionnelles nullement prises en compte dans les simulations Chemkin®, il est important de s'assurer que le catalyseur a un comportement simple. Par exemple, suivant notre approche, il serait difficile de s'intéresser à la modélisation d'un catalyseur possédant plusieurs sites actifs plus ou moins favorables. Ajoutant à cela, la possibilité de migration d'espèces actives dans le cœur du catalyseur avec un renouvellement de lacunes et le degré de complexité augmente encore. Ces limitations ont toutefois le mérite de souligner un point déterminant : pour comprendre la réaction à

l'échelle de la molécule voire de l'atome, il est important de connaître la chimie du catalyseur et de le caractériser.

Dès lors c'est une nouvelle approche qu'il convient d'entreprendre et c'est ce que nous avons tenté dans le chapitre V. En mettant l'accent sur la chimie du catalyseur, nous avons synthétisé un catalyseur très actif vis-à-vis de l'oxydation partielle du méthane. Il s'agit d'un catalyseur à base de nickel imprégné sur l'oxyde de lanthane La_2O_3 . Nous avons alors pu réaliser combien la chimie de la réaction a été modifiée par l'ajout de nickel sur un support bien caractérisé précédemment. La compréhension de la cinétique de la réaction a été réalisée en s'intéressant aux réactions globales pouvant intervenir, telles que l'oxydation totale ou les réactions de reformage. En utilisant deux réacteurs différents, le réacteur RAC et un réacteur à lit fixe, nous avons pu prolonger la discussion et le débat sur le mécanisme direct ou le mécanisme indirect pour la production de gaz de synthèse. Nos résultats montrent qu'il s'agirait plutôt d'un mécanisme mixte où l'un pourrait prédominer sur l'autre selon les conditions opératoires.

La compréhension des phénomènes cinétiques et le développement de mécanismes réactionnels fiables sont des étapes déterminantes pour le développement des procédés chimiques. Les deux approches que nous avons utilisées ont ce même objectif. Les perspectives de ce travail restent très grandes. Notamment, il serait intéressant de s'attacher à la modélisation de la réaction en prenant en compte des phénomènes dépendant du temps. Par exemple, l'une des causes principales de la désactivation des catalyseurs à base de nickel est le dépôt de carbone qui s'effectue au fur et à mesure que la réaction progresse. Il apparaît alors évident que cette modélisation ne peut se faire que si la formation du dépôt est bien comprise, avec une nécessité de définir les paramètres et les conditions favorables au dépôt de carbone.

Ainsi, les deux approches exposées ne sont pas indissociables. Elles sont au contraire motivées par le même objectif, une compréhension et une modélisation plus précise des phénomènes cinétiques et réactionnelles. Et en ce sens, le génie catalytique est promis à un bel avenir.

Bibliographie

Bibliographie

Note : Les références sont données dans l'ordre alphabétique, l'année de publication est en gras.

Aasberg-Petersen, K.; Bak Hansen, J.-H.; Christensen, T. S.; Dybkjaer, I.; Christensen, P. Seier; Stub Nielsen, C.; Winter Madsen, S. E. L.; Rostrup-Nielsen, J. R.
Technologies for large-scale gas conversion. *Applied Catalysis, A: General*, **2001**, 221(1-2), 379-387.

Alzamora, L E., J R H Ross, E C Kruissink and L L van Reijen.
Coprecipitated nickel-alumina catalysts for methanation at high temperature. Part 2. Variation of total and metallic areas as a function of sample composition and method of pretreatment, *J Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **1981**, 77, 665-681.

Amorebieta, V.T.; Colussi, A.J.
Gas-Phase Free Radicals In the Catalytic Decomposition of Hexane over Tungsten. A Modulated-Beam Mass-Spectrometric Study. *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 2760-2765.

Amorebieta, V.T.; Colussi, A.J.
Mass Spectrometric Studies of the Low-Pressure Oxidation of Methane on Samarium Sesquioxide. *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 5155-5158.

Au, C.T.; Wang, H.Y.
Mechanistic Studies of Methane Partial Oxidation to Syngas over SiO₂-Supported Rhodium Catalysts. *J. Catal.*, **1997**, 167, 337-345.

Au, C.T.; Liao, M.-S.; Ng C.-F.
A Detailed Theoretical Treatment of the Partial Oxidation of Methane to Syngas on Transition and Coinage Metal (M) Catalysts (M = Ni, Pd, Pt, Cu). *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 3959-3969.

Baerns, M.; Buyevskaya, O.V.; Mleczko, L.; Wolf, D.
Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas – Catalysis and Reaction Engineering. *Stu. Surf. Sci. Catal., Natural Gas Conversion IV*, **1997**, 107, 421-428.

Barbe, P.
Etude expérimentale de la réaction de couplage oxydant du méthane à l'aide d'un réacteur continu agité à surface catalytique variable, *Thèse INPL (1993)*

Barbe, P. ; Li, Y. ; Côme, G.M. Marquaire, P.M. ; Côme, G.M. ; Baronnet, F.
Competition between the gas and surface reactions for the oxidative coupling of methane: 1. "Non-isothermal" results in catalytic jet-stirred reactor. *Catal.Today*, **1994**, 21, 409-416.

Bibliographie

- Barbe, P.; Battin-Leclerc, F.; Côme, G.M.
Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K. *J. Chim. Phys.*, **1995**, 92, 1666-1692.
- Barbe, P.; Li, Y. D.; Marquaire, P.-M.; Come, G.-M.; Baronnet, F.
A new "catalytic jet-stirred reactor" application to the study of the oxidative coupling of methane. *Oxid. Com.*, **1996**, 19(2), 173-185.
- Barbero, J.; Peña, M.A.; Campos-Martin, J.M.; Fierro, J.L.G.; Arias, P.L.
Support effect in supported Ni catalysts on their performance for methane partial oxidation. *Catal. Lett.*, **2003**, 87, 211-218.
- Basini, L.; D'Amore, M.; Fornasari, G.; Matteuzzi, D.; Sanfilippo, D.; Trifirò, F.; Vaccari, A.
Syngas production by partial oxidation of methane: dependence of reactivity on catalyst properties and contact time. *Stu. Surf. Sci. Catal., Natural Gas Conversion IV*, **1997**, 107, 429-434.
- Baulch, D.L.; Cobos, C.J.; Cox, R.A.; Franck, P.; Hayman, G.D.; Just, Th; Kerr, J.A.; Murrells, T.P.; Pilling, M.J.; Troë, J.; Walker, R.W.; Warnatz, J.
Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1. *Comb. Flame*, **1994**, 98, 59-79.
- Benson, S.W.
Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters. *2nd Edition Wiley Interscience*, **1976**.
- Benson, S.W.
Conversion of Methane, *U.S. Patent 4*, **1980**, 199, 533.
- Benson, S.W.
Oxygen Initiated Combustion: Thermochemistry and Kinetics of Unsaturated Hydrocarbons. *Int. J. Chem. Kin.*, **1996**, 28, 665-672.
- Bharadwaj, S.S.; Schmidt, L.D.
Synthesis gas formation by catalytic oxidation of methane in fluidized bed reactors. *J. Catal.*, **1994**, 146(1), 11-21.
- Bharadwaj, S.S.; Schmidt, L.D.
Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel Process. Tech.*, **1995**, 42, 109-127.

Bibliographie

- Bistolfi, M.; Fornasari, G.; Molinari, M.; Palmery, S.; Dente, M.; Ranzi, E.
Kinetic Model for methane oxidative coupling reactors. *Chem. Eng. Sci.*, **1992**, 47, 2647-2652.
- Borowiecki, T.
Nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons: phase composition and resistance to coking. *Appl. Catal.*, **1984**, 10(3), 273-89.
- Boucouvalas, Y.; Zhang, Z.L.; Verykios, X.E.
Heat transport limitations and reaction scheme of partial oxidation of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts. *Catal. Letters*, **1994**, 27(1-2), 131-142.
- Campbell, K.D.; Lunsford, J.H.
Contribution of Gas-Phase Radical Coupling in the Catalytic Oxidation of Methane. *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 5792-5796.
- Campbell, R.A.; Szanyi, J.; Lenz, P.; Goodman, D.W.
Methane activation on clean and oxidized Ni(100), *Catal. Letters*, **1993**, 17, 39-46.
- Cavanagh, J.; Cox, R.A.; Olson, G.
Computer modeling of cool flames and ignition of acetaldehyde. *Comb. Flame*, **1990**, 82, 15-39.
- Chen, Q.; Hoebink, J.H.B.J.; Marin, G.B.
Kinetics of the Oxidative Coupling of Methane at Atmospheric Pressure in the Absence of Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 2088-2097.
- Chen, P.; Zhang, H.-B.; Lin, G.-D.; Tsai, K.-R.
Development of coking-resistant Ni-based catalyst for partial oxidation and CO₂-reforming of methane to syngas. *Appl. Catal.*, **1998**, 166, 343-350.
- Choudhary, V.R.; Uphade, B.S.; Belhekar, A.A. Oxidative Conversion of Methane to Syngas over LaNiO₃ Perovskite with or without Simultaneous Steam and CO₂ Reforming Reactions: Influence of Partial Substitution of La and Ni. *J. Catal.*, **1996**, 163, 312-318.
- Choudhary, V.R.; Rajput, A.M.; Prabhakar, B.; Mamman, A.S.
Partial oxidation of methane to CO and H₂ over nickel and/or cobalt containing ZrO₂, ThO₂, UO₂, TiO₂ and SiO₂ catalysts. *Fuel*, **1998**, 77(15), 1803-1807.

Bibliographie

Chu, Y.; Li, S.; Lin, J.; Gu, J. ; Yang, Y.

Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over NiO/La₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. A*, **1996**, 134, 67-80.

Claridge, J.B.; Green, M. L.H.; Tsang, S.C.; York, A.P.E.; Ashcroft, A.T.; Battle, P.D.

A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catal. Lett.*, **1993**, 22(4), 299-305.

Coltrin, M.E.; Kee, R.J.; Rupley, F.M.

Surface Chemkin (v 4.0): a Fortran package for analyzing heterogeneous chemical kinetics at a solid surface – gas phase interface. *Sandia Report, SAND90-8003C – UC-706*, **1991**.

Côme, G.M.; Li, Y.; Barbé,P.; Gueritey N.; Marquaire,P.M.; Baronnet, F.

Competition between the gas and surface reactions for the oxidative coupling of methane: 2. Isothermal experiments in a catalytic jet-stirred gas phase reactor. *Catal. Today*, **1996**, 30, 215-222.

Côme, G.M.

Brevet Français n°2624115, **1987**.

Dagaut P., Boettner J.C., Cathonnet M.

Methane oxidation: experimental and kinetic modeling study. *Comb. Sci., Tech.*, **1991**, 77(1-3), 127-148.

David, R.; Matras, D.

Rules for construction and extrapolation of reactors self-stirred by gas jets. *Can. J. Chem. Eng.*, **1975**, 53(3), 297-300.

David, R.; Houzelot, J.L.; Villermaux, J.

Gas mixing in jet-stirred reactors with short residence times. *Proceedings of the European Conference on Mixing 3rd*, **1979**, 1, 113-124.

De Groote, A.-M. ; Froment G.F.

Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. *Appl. Catal. A*, **1996**, 138, 245-264.

Diskin, A.M.; Cunningham, R.H.; Ormerod, M.

The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts. *Catal. Today*, **1998**, 46, 147-154.

Bibliographie

Dissanayake, D.; Rosynek, M.P.; Kharas, K.C.C.; Lunsford, J.H.
Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst. *J. Catal.*, **1991**, 132, 117-127.

Driscoll, D.J.; Lunsford, J.H.
Gas-Phase Radical Formation during the Reaction of Methane, Ethane, Ethylene and Propylene over selected Oxide Catalysts. *J. Phys. Chem.*, **1985-a**, 89, 4415-4418.

Driscoll, D.J.; Martir, W.; Wang, J.; Lunsford, J.H.
Formation of Gas Phase Methyl Radicals over MgO. *J. Am. Soc.*, **1985-b**, 107, 58-63.

Dry, M.E.
The Sasol Route to Chemical and Fuels, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1988**, 36, 447-456.

Ekstrom, A.; Lapszewicz, J.A.; Campbell, I.
Origin of the Low Limits in the Higher Hydrocarbon Yields in the Oxidative Coupling Reaction of Methane. *Appl. Catal.*, **1989-a**, 56, 29-34.

Ekstrom, A.; Lapszewicz, J.A.
A Study of the Mechanism of the Partial Oxidation of Methane over Rare Earth Oxide Catalysts Using Isotope Transient Techniques. *J. Phys. Chem.*, **1989-b**, 93, 5230-5237.

Fathi, M.; Monnet, F.; Schuurman, Y.; Holmen, A.; Mirodatos, C.
Reactive oxygen species on platinum gauzes during partial oxidation of methane into synthesis gas. *J. Catal.*, **2000**, 190, 439-445

Feng, Y.; Niiranen, J.; Gutman, D.
Kinetic studies of the Catalytic Oxidation of Methane. 1. Methyl Radical Production on 1%Sr/La₂O₃. *J. Phys. Chem.*, **1991-a**, 95, 6558-6563.

Feng, Y.; Niiranen, J.; Gutman, D.
Kinetic studies of the Catalytic Oxidation of Methane. 2. Methyl Radical Recombination and Ethane Formation over 1%Sr/La₂O₃. *J. Phys. Chem.*, **1991-b**, 95, 6564-6568.

Fleisch, T.H.; Puri, R.; Sills, R.A.; Basu, A.; Gradassi, M.; Jones, G.R.
Market Led GTL: The Oxygenate Strategy. *Stud. Surf. Sci. Catal., Natural Gas Conversion VI*, **2001**, 136, 423-428.

Fournet, R.; Bauge, J.C.; Battin-Leclerc, F.
Experimental and Modeling of Oxidation of Acetylene, Propyne, Allene and 1,3-Butadiene. *Int. J. Chem. Kin.*, **1999**, 31, 361-379.

Bibliographie

- Freni, S.; Calogero, G.; Cavallaro, S.
Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. *J. Power Sources*, **2000**, 87, 28-38.
- Glarborg, P.; Kee, R.J.; Grøgar, J.F.; Miller, J.A.
PSR: a Fortran program for modeling well-stirred reactors. *Sandia Report, SAND86-8209 UC-4*, **1990**.
- Guazzone, F.; Engwall, E.E.; Mardilovich, I.P.; Ma, Y.H.
Hydrogen permeation and stability of a composite PdCu membrane. *Abstracts of Papers, 230th ACS Annual Meeting, Washington DC, USA, Aug.28-Sept.1*, **2005**.
- Guczi, L.; Van Santen, R.A.; Sarma, K.V.
Low-Temperature Coupling of Methane. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1996**, 38(2), 249-296.
- Guéritey, N.
Valorisation chimique du méthane par oxydation catalytique sélective. *Thèse INPL (1996)*.
- Gulcicek, E.E.; Colson, D.D.; Pfefferle, L.D.
Multiphoton ionization detection of methyl radicals from catalytic oxidation of methane. *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 7069-7074.
- Hickman, D.A.; Schmidt, L.D.
Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane. *Science*, **1993**, 259, 343-346.
- Hu, Y.H.; Ruckenstein, E.
Pulse-MS study of the partial oxidation of methane over Ni/La₂O₃ catalyst. *Catal. Letters*, **1995**, 34, 41-50.
- Hu, Y.H.; Ruckenstein, E.
Transient Kinetic Studies of Partial Oxidation of CH₄. *J. Catal.*, **1996**, 158, 260-266.
- Hu, Y.H.; Ruckenstein, E.
Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming. *Adv. Catal.*, **2004**, 48, 297-345.
- Huang, S.J.; Walters, A.B.; Vannice, M.A.
The adsorption and reaction of NO, CH₄ and O₂ on La₂O₃ and Sr-promoted La₂O₃. *Appl. Catal. B*, **1998**, 17, 183-193.

Bibliographie

- Huang, S.J.; Walters, A.B. ; Vannice, M.A.
Adsorption and Decomposition of NO on Lanthanum Oxide . *J. Catal.*, **2000-a**, 192, 29-47.
- Huang, S.J; Walters, A.B.; Vannice, M.A.
TPD, TPR and DRIFTS studies of adsorption and reduction of NO on La₂O₃ dispersed on Al₂O₃. *Appl. Catal. B*, **2000-b**, 26, 101-118.
- Hughes, K.J.; Turányi, T.; Clargue, A.R.; Pilling, M.J.
Development and Testing of a Comprehensive Chemical Mechanism for the Oxidation of Methane. *Int. J. Chem. Kin.*, **2001**, 33, 513-538.
- Hutchings, G.J.; Woodhouse, J.R.; Scurrrell, M.S.
Partial Oxidation of Methane over Oxide Catalysts. Comments on the Reaction Mechanism. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1989-a**, 85(8), 2507-2523.
- Hutchings, G.J.; Scurrrell, M.S.; Woodhouse, J.R.
Partial Oxidation of Methane over Samarium and lanthanum Oxides: a study of the reaction mechanism. *Cat. Today*, **1989-b**, 4, 371-381.
- Islam, M.S.; Ilett, D.J. ; Parker, S.C.
Surface Structures and Oxygen Hole Formation on the La₂O₃ Catalyst. A Computer Simulation Study. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 9637-9641.
- Ito, M.; Tagawa, T.; Goto, S.
Partial Oxidation of Methane on Supported Nickel Catalysts. *J. Chem. Eng. Japan*, **1999**, 32(3), 274-279.
- Jones, C.A.; Leonard, J.J.; Sofranko, J.A.
The Oxidative Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons over Alkali-Promoted Mn/SiO₂. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 107, 5062.
- Kiennemann, A.; Courty, P.
Conversion chimique du gaz naturel. L'état de l'art. *l'actualité chimique*, mai-juin **2002**, 5-6, 31-37.
- Knyazev, V.D. ; Bencsura, A. ; Stoliarov, S.I.; Slagle, I.R.
Kinetics of the C₂H₃ + H₂ = H + C₂H₄ and CH₃ + H₂ = H + CH₄ Reactions. *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 11346-11354.

Bibliographie

Koranne, M.M.; Goodwin Jr., J.G.; Marcelin, G.
Carbon Pathways for the Partial Oxidation of Methane. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 673-678.

Koranne, M.M.; Goodwin Jr., J.G.; Marcelin, G.
Note: Partial Oxidation of Methane over Silica- and Alumina-Supported Vanadia Catalysts. *J. Catal.*, **1994**, 148, 388-391.

Kozlov, G.I.; Knorre, V.G.
Single-pulse Shock Tube Studies on the Kinetics of the Thermal Decomposition of Methane. *Comb. Flame*, **1962**, 6, 253-263.

Kuś, S.; Otremba, M.; Taniewski, M.
The catalytic performance in oxidative coupling of methane and the surface basicity of La₂O₃, Nd₂O₃, ZrO₂ and Nb₂O₅. *Fuel*, **2003**, 82, 1331-1338.

Lacombe, S.; Sanchez-Marcano, J.; Delichere, P.; Mozzanega, H.; Tatibouet, J.M.; Mirodatos, C.
Total oxidation pathways in oxidative coupling of methane over lanthanum oxide catalysts. *Catal. Today*, **1992**, 13, 273-282.

Lacombe, S.; Geantet, C.; Mirodatos, C.
Oxidative Coupling of Methane over Lanthana Catalysts. I. Identification and Role of Specific Active Sites. *J. Catal.*, **1994**, 151, 439-452.

Lacombe, S.; Durjanova, Z.; Mleczko, L.; Mirodatos, C.
Kinetic Modelling of the Oxidative Coupling of Methane over Lanthanum Oxide in Connection with Mechanistic Studies. *Chem. Eng. Technol.*, **1995-a**, 18, 216-223.

Lacombe, S.; Zanthoff, H.; Mirodatos, C.
Oxidative Coupling of Methane over Lanthana Catalysts. II. A Mechanistic Study Using Isotope Transient Kinetics. *J. Catal.*, **1995-b**, 155, 106-116.

Lapszewicz, J.A.; Jiang, X.-Z.
Investigation of the Mechanism of Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. *Sympo. Nat. Gas Upgrad. II, Am. Chem. Soc., San Francisco Meeting*, April 5-10, **1992**, 252-260.

Leroi, P.; Madani, B.; Pham-Huu, C.; Ledoux, M.-J.; Savin-Poncet, S.; Bousquet, J.L.
Ni/SiC : a stable and active catalyst for catalytic partial oxidation of methane. *Catal. Today*, **2004**, 91-92, 53-58.

Bibliographie

Leung, K.M.; Lindstedt, R.P.

Detailed Kinetic Modeling of C1-C3 Alkane Diffusion Flames. *Comb. Flame*, **1995**, 102, 129-160.

Lin, C.-H.; Campbell, K.D.; Wang, J.-X.; Lunsford, J.H.

Oxidative Dimerization of Methane over Lanthanum Oxide. *J. Phys. Chem.*, **1986**, 90, 534-537.

Lu, Y.; Xue, J.; Yu, C.; Liu, Y. ; Shen, S.

Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over a nickel-on-alumina catalyst. *Appl. Catal. A*, **1998**, 174, 121-128.

Lunsford, J.H.

Direct Conversion of Methane to Methanol and Higher Hydrocarbons. *Stud. Surf. Sci. Catal., Methane Conv.*, **1988**, 36, 359-371.

Luo, J.Z.; Yu, Z.L., Ng, C.F.; Au, C.T. CO₂/CH₄ Reforming over Ni-La₂O₃/5A: An investigation on Carbon Deposition and Reaction Steps. *J. Catal.*, **2000**, 194, 198-210.

Ma, Y.H.; Engwall, E.E.; Mardilovich, I.P.; Ayturk, M.E.; Akis, B.C.; Guazzone, F.

Challenges in composite Pd, Pd/Alloy membranes for high temperature hydrogen separations. *Abstracts of Papers, 227th ACS National Meeting, Anaheim, CA, USA, March 28 – April 1, 2004*.

Maiden, C.J.

The New Zealand Gas-to-Gasoline Project, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1988**, 36, 1-16.

Mallens, E.P.J.; Hoebink, J.H.B.J.; Marin, G.B.

The oxidative coupling of methane over tin promoted lithium magnesium oxide: a TAP investigation. *Stud. Surf. Sci. Catal., Natural Gas Conversion II*, **1994**, 81, 205-210.

Mallens, E.P.J.; Hoebink, J.H.B.J.; Marin, G.B.

The reaction mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas: a transient kinetic study over rhodium and a comparison with platinum. *J. Catal.*, **1997**, 167, 43-56.

Marin, G.B.; Chen, Q.; Hoebink, J.H.B.J.

Kinetics of the Oxidative Coupling of Methane at atmospheric pressure in the absence of catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30(9), 2088.

Marquaire, P.M.; Barbe, P.; Li, Y. ; Côme, G.M.; Baronnet, F.

Bibliographie

Kinetic study of the oxidative coupling of methane in a catalytic jet stirred reactor. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, 81(*Natural Gas Conversion II*), 149-154.

Marquaire, P.M.; Gueritey, N.; Côme, G.M.; Baronnet, F.
Effect of gas phase reactions in the oxidative coupling of methane. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 119, 383-388.

Matheu, D.M.; Dean, A.M.; Grenda, J.M.; Green, W.H.Jr.
Mechanism Generation with Integrated Pressure Dependence: A New Model for Methane Pyrolysis. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 8552-8565.

Matras, D.; Villermaux, J.
Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides. *Chem. Eng. Sci.*, **1973**, 28, 129-137.

Mattos, L.V.; de Oliveira, E.R.; Resende, P.D.; Noronha, F.B., Passos, F.B.
Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts. *Catal. Today*, **2002**, 77, 245-256.

Mc Carty, J.G.; Mc Ewen, A.B.; Quinlan, M.A.
Inherent limitation in the direct catalytic conversion of natural gas into higher hydrocarbons. International Gas Research Conference, Tokyo, 6-9 Nov, **1989**.

Mc Carty, J.G.
Mechanism of Cooxidative Methane Dimerisation Catalysis: Kinetic and Thermodynamic Aspects. Methane Conversion by Oxidative Processes, *edited by Wolf E.E. Van Nostrand Reinhold Catalysis Series*, **1992**, 320.

Mleczko, L.; Schweer, D.; Durjanova, Z.; Andorf, R.; Baerns, M.
Reaction engineering approaches to the Oxidative Coupling of Methane to C₂+ hydrocarbons. *Studies in Surf. Sci. and Catal.*, (*Natural Gas Conversion II*), **1994**, 81, 155-164.

Monnet, F.; Schuurman, Y.; Cadete Santos Aires, F.; Bertolini, J.C.; Mirodatos, C.
Silicon nitride supported platinum catalysts for the partial oxidation of methane at high temperatures. *Catal. Today*, **2001**, 64, 51-58.

Naik, C.V., Dean, A.M.
Detailed kinetic modeling of ethane oxidation. *Comb. Flame*, **2006**, 145, 16-37.

Olsbye, U.; Tangstad, E.; Dahl, I.M.

Bibliographie

Partial oxidation of methane to synthesis gas in a fluidized bed reactor. *Stud. Surf. Sci. Catal., Natural Gas conversion II*, **1994**, 81, 303-308.

Otsuka, K.; Wang, Y.; Sunada, E.; Yamanaka, I.
Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide. *J. Catal.*, **1998**, 175, 152-160.

Palmer, S.P.; Neurock, M.; Olken, M.M.
Periodic Density Functional Theory of Methane Activation over La_2O_3 : Activity of O^{2-} , O^- , O_2^{2-} , Oxygen Point Defect and Sr^{2+} -Doped Surface Sites. *JACS*, **2002**, 124, 8452-8461.

Peil, K.P.; Goodwin Jr., J.G.; Marcelin, G.
An Examination of the Oxygen Pathway during Methane Oxidation over a Li/MgO Catalyst. *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 5977-5979.

Prettre, M.; Eichner, C.H.; Perrin, M.
Catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. *Trans. Farad. Soc.*, **1946**, 42, 335-340.

Provendier, H.; Petit, C.; Estournes, C.; Kiennemann, A.
Dry reforming of methane. Interest of La-Ni-Fe solid solutions compared to LaNiO_3 and LaFeO_3 . *Stud.Surf. Sci. Catal., Nat. Gas Conv. V*, **1998**, 119, 741-746.

Provendier, H.; Petit, C.; Estournes, C.; Libs, S.; Kiennemann, A.
Stabilization of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition. *Appl. Catal., A*, **1999**, 180(1-2), 163-173.

Ranzi, E.; Sogaro, A.; Gaffuri, P. ; Pennati, G. ; Faravelli, T. A.
Wide range modelling study of methane oxidation. *Comb. Sci. and Technol.*, **1994**, 96, 279-325.

Requies, J. ; Cabrero, M.A. ; Barrio, V.L. ; Güemez, M.B.; Cambra, J.F.; Arias, P.L.; Pérez-Alonso, F.J.; Ojeda, M.; Peña, M.A.; Fierro, J.L.G.
Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/ La_2O_3 catalysts. *Appl. Catal. A*, **2005**, 289, 214-233.

Roh, H.S.; Dong, W.S.; Jun, K.W.; Park, S.E.
Partial oxidation of methane over Ni catalysts supported on Ce-ZrO₂ mixed oxide. *Chem. Lett.*, **2001**, 88-89.

Rojey, A.; Durand, B.; Jaffret, C.; Jullian, S.; Valais, M.

Bibliographie

Le gaz naturel. Production – Traitement – Transport. *Publications de l'institut Français du Pétrole, Editions Technip, 1994.*

Rostrup-Nielsen, J.R.; Christiansen, L.J.; Bak Hansen, J.-H.
Activity of steam reforming catalysts: role and assessment, *Appl. Catal.*, **1988**, 43(2), 287- 303.

Rostrup-Nielsen, J. R.; Bak Hansen, J. H.
Carbon dioxide-reforming of methane over transition metals. *J. Catal.*, **1993**, 144(1), 38-49.

Rostrup-Nielsen, J. R.
New aspects of syngas production and use. *Cat. Today*, **2000**, 63(2-4), 159-164.

Rostrup-Nielsen, J.R.; Sehested, J.; Nørskov, J.K.
Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO₂ Reforming. *Adv. Catal.*, **2002**, 47, 65-139.

Ruckenstein, E.; Hu, Y.H.
Interactions between Ni and La₂O₃ in Ni/La₂O₃ catalysts prepared using different Ni precursors. *J. Catal.*, **1996**, 161(1), 55-61.

Ruckenstein, E.; Hu, Y.H.
Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts. *Appl. Catal. A*, **1999**, 183, 85-92.

Sanchez-Marcano, J.; Mirodatos, C.; Wolf, E.E. ; Martin, G.A.
Inhibition of the gas phase oxidation of ethylene by various solids and influence of their addition on the catalytic properties of lanthanum oxide towards the oxidative coupling of methane. *Catal. Today*, **1992**, 13, 227-235.

Shen, S.; Li, C.; Yu, C.
Mechanistic Study of Partial Oxidation of Methane to Syngas over a Ni/Al₂O₃ Catalyst. *Stu. Surf. Sci. Catal., Natural Gas Conversion V*, **1998**, 119, 765-770.

Simon, Y.; Baronnet, F.; Come, G. M.; Marquaire, P. M.
Detailed mechanism of the oxidative coupling of methane. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2004**, 147 (*Natural Gas Conversion VII*), 571-576.

Slagle, I.R.; Feng, Q.; Gutman, D.

Bibliographie

Kinetics of the Reaction of Ethyl Radicals with Molecular Oxygen from 294 to 1002 K. *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 3648-3653.

Slagtern, A.; Schuurman, Y.; Leclercq, C.; Verykios, X.; Mirodatos, C. Specific Features Concerning the Mechanism of Methane Reforming by Carbon Dioxide over Ni/La₂O₃ Catalyst. *J. Catal.*, **1997**, 172, 118-126.

Slagtern, A.; Swaan, H.M.; Olsbye, U.; Dahl, I.M.; Mirodatos, C. Catalytic partial oxidation of methane over Ni-, Co- and Fe-based catalysts. *Catal. Today* **1998**, 46, 107-115.

Soick, M.; Buyevskaya, O.; Höhenberger, M.; Wolf, D. Partial oxidation of methane to synthesis gas over Pt/MgO. Kinetics of surface processes. *Catal. Today*, **1996**, 32, 163-169.

Squire, G.D.; Luc, H.; Puxley, D.C. In situ X-ray diffraction of lanthanum oxide catalysts during the oxidative coupling of methane. *Appl. Cat. A*, **1994**, 108, 261-278.

Swaan, H.M.; Rouanet, R.; Widyananda, P.; Mirodatos, C. Partial oxidation of methane over nickel- and cobalt-based catalysts. *Stu. Surf. Sci. Catal., Natural Gas Conversion IV*, **1997**, 107, 447-453.

Takehira, K.; Hayakawa, T.; Hamakawa, S.; Tsunoda, T.; Sato, K.; Nakamura, J.; Uchijima, T. Direct partial oxidation of methane into synthesis gas over Rh|YSZ|Ag. *Catal. Tod.*, **1996**, 29, 397-402.

Taylor, R.T.; Schrader, G.L. Lanthanum catalysts for CH₄ Oxidative Coupling: A Comparison of the Reactivity of Phases. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 1016-1023.

Tong, Y.; Rosynek, M.P.; Lunsford, J.H. Secondary Reactions of Methyl Radicals with Lanthanide Oxides: Their Role in the Selective Oxidation of Methane, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 2896-2898.

Tong, Y.; Lunsford, J.H. Mechanistic and Kinetic Studies of the Reactions of Gas-Phase Methyl Radicals with Metal Oxides. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4741-4746.

Toops, T.J., Walters, A.B., Vannice, M.A.

Bibliographie

Methane combustion over La₂O₃-based catalysts and γ -Al₂O₃. *Appl. Catal. A*, **2002**, 233, 125-140.

Tsang, W.; Hampson, R.F.

Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. methane and related compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1986**, 15(3), 1087-279.

Tsipouriari, V.A.; Zhang, Z.; Verykios, X.E.

Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni-Based Catalysts. I. Catalyst Performance Characteristics. *J. Catal.*, **1998-a**, 179, 283-291.

Tsipouriari, V.A.; Verykios, X.E.

Catalytic Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Ni-Based Catalysts. II. Transient, FTIR, and XRD Measurements. *J. Catal.*, **1998-b**, 179, 292-299.

Tsipouriari, V.A.; Verykios, X.E.

Carbon and Oxygen Reaction Pathways of CO₂ Reforming of Methane over Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ Catalysts Studied by Isotopic Tracing techniques. *J. Catal.*, **1999**, 187, 85-94.

Tsipouriari, V.A.; Verykios, X.E.

Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst. *Catal. Today*, **2001**, 64, 83-90.

Tulenin, Y.P.; Sinev, M.Y.; Savkin, V.V.; Korchak, V.N.

Dynamic behaviour of Ni-containing catalysts during partial oxidation of methane to synthesis gas. *Cat. Today*, **2004**, 91-92, 155-159.

Van Looij, F.; Geus, J.W.

Nature of the Active Phase of a Nickel Catalyst during the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas. *J. Catal.*, **1997**, 168, 154-163.

Vedrenne, I.; Saint-Just, J.; Ben Hadid, A.; Côme, G.M.

Methane coupling into acetylene in a two stage burner. *Catal. Today*, **1990**, 6(4), 381-390.

Vermeiren, W. J. M.; Blomsma, E.; Jacobs, P. A.

Catalytic and thermodynamic approach of the oxyreforming reaction of methane. *Catal. Today*, **1992**, 13(2-3), 427-36

Vernon, P.D.F.; Green, M.L.H.; Cheetham, A.K.; Ashcroft, A.T.

Bibliographie

Partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catal. Lett.*, **1990**, 6, 181-186.

Weissman, M.; Benson, S.W.

Pyrolysis of Methyl Chloride, a Pathway in the Chlorine-Catalyzed polymerization of Methane. *Int. J. Chem. Kin.*, **1984**, 16, 307-333.

Xu, M.; Lunsford, J.H.

Effect of Temperature on Methyl Radical Generation over Sr/La₂O₃ Catalysts. *Catal. Letters*, **1991**, 11, 295-300.

Xu, L-J.; Qiu, F-L.; Lu, S-J.

Kinetic study of the oxidative coupling of methane over La₂O₃/BaSO₄ catalyst. *J. Nat. Gas Chem.*, **1996**, 5(2), 126-135.

Yamazaki, O.; Tomishige, K.; Fujimoto, K.

Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio. *Appl. Catal. A*, **1996**, 136(1), 49-56.

Yang, T.; Feng, L.; Shen, S.

Oxygen Species on the Surface of La₂O₃/CaO and its Role in the Oxidative Coupling of Methane. *J. Cat.*, **1994**, 145, 384-389.

York, A.P.E ; Xiao,T., Green, M.L.H.

Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Top. Catal.*, **2003**, 22, 3-4, 345-358.

Yu, L.; Li, W.; Ducarme, V.; Mirodatos, C. ; Martin, G.A.

Inhibition of gas-phase oxidation of ethylene in the oxidative conversion of methane and ethane over CaO, La₂O₃/CaO and SrO-La₂O₃/CaO catalysts. *Appl. Catal. A*, **1998**, 175, 173-179.

Zhang, H.X.; Ahonkhai, S.I.; Back, M.H.

Rate constants for abstraction of hydrogen from benzene, toluene, and cyclopentane by methyl and ethyl radicals over the temperature range 650-770 K. *Can. J. Chem.*, **1989**, 67, 1541-1549

Zhang, X.; Walters, A.B.; Vannice, M.A.

NO adsorption, Decomposition, and Reduction by Methane over Rare Earth Oxides. *J. Catal.*, **1995**, 155, 290-302.

Zhang, Z.; Verykios, X.E.; MacDonald, S.M.; Affrossman, S.

Bibliographie

Comparative Study of Carbon Dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas over Ni/La₂O₃ and Conventional Nickel-Based Catalysts. *J. Phys. Chem.*, **1996-a**, 100, 744-754.

Zhang, Z.L.; and Verykios, X.E.

Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts. *Appl. Catal.* **1996-b**, 138, 109-133.

Zhu, J. ; Zhang, D. ; King, K.D.

Reforming of CH₄ by partial oxidation : thermodynamic and kinetic analyses. *Fuel*, **2001**, 80, 899-905.

Annexes

Annexe 1. Techniques expérimentales et Grandeurs cinétiques

Annexe 2. Vérification des critères de David et Matras

Annexe 3. Les phénomènes de diffusion externe et interne

Annexe 4. Le mécanisme homogène complet

Annexe 5. Techniques de caractérisation des catalyseurs

Annexe 6. La réaction d'OPM avec Ni/CeO₂

1. Techniques expérimentales

1.1. Alimentation en gaz

Les gammes des débits volumiques des gaz utilisés sont les suivantes (dans les conditions standard STP) :

Pour le réacteur auto-agité (RAC) :

Méthane : 0 - 300 cm³.min⁻¹ (ou 0 - 5 cm³.s⁻¹)

Oxygène : 0 - 100 cm³.min⁻¹ (ou 0 - 1,67 cm³.s⁻¹) et 0 - 300 cm³.min⁻¹ (ou 0 - 5 cm³.s⁻¹)

Argon : 0 - 3000 cm³.min⁻¹ (ou 0-50 cm³.s⁻¹)

Pour le réacteur à lit fixe :

Méthane : 0 - 20 cm³.min⁻¹ (ou 0 - 0,33 cm³.s⁻¹)

Oxygène : 0 - 10 cm³.min⁻¹ (ou 0 - 0,17 cm³.s⁻¹)

Argon : 0 - 300 cm³.min⁻¹ (ou 0 - 5 cm³.s⁻¹) et 0 - 3000 cm³.min⁻¹ (ou 0-50 cm³.s⁻¹)

Pour certains gaz, deux RDM ont été utilisés afin de pouvoir réguler avec précision certains débits, notamment les plus faibles.

De plus, la pureté des gaz utilisés est la suivante :

Méthane (Alphagaz® - utilisé comme réactif) : Pureté 3.5 soit > 99.95 %

H₂O < 5 ppm

C₂H₆ < 200 ppm

O₂ < 10 ppm

CO₂ < 10 ppm

H₂ < 20 ppm

N₂ < 200 ppm

Autres hydrocarbures < 50 ppm

Oxygène (Messer® - utilisé comme réactif) : Pureté 3.5 soit > 99.95 %

Ar + N₂ < 400 ppm

Argon (Messer® - utilisé comme gaz inerte diluant et gaz vecteur) :

Pureté 5.0 soit > 99.999 %

H₂O < 3 ppm

CO + CO₂ < 0,1 ppm

N₂ < 2 ppm

hydrocarbures < 0,1 ppm

O₂ < 2 ppm

Hélium (Messer® - utilisé comme gaz vecteur) : Pureté > 99.996 %

H₂O < 3 ppm

O₂ < 2 ppm

hydrocarbures < 1,5 ppm

Annexe 1 - Techniques expérimentales et grandeurs cinétiques

1.2. Colonnes chromatographiques

Les caractéristiques des deux colonnes chromatographiques sont les suivantes :

Colonne Tamis moléculaire 5A (Voie A):

Longueur : 10 m

Diamètre interne : 320 μm

Epaisseur du film : 12 μm

Gaz vecteur : Argon

Température de la colonne : 70°C

Pression en tête de colonne : 25 psi

Colonne Plot U (Voie B) :

Longueur : 8 m

Diamètre : 320 μm

Epaisseur du film : 30 μm

Gaz vecteur : Hélium

Température de la colonne : 40°C

Pression en tête de colonne : 25 psi

La température de l'entrée de l'échantillon est égale à 100°C tandis que celle des injecteurs des deux colonnes est égale à 80°C.

Un schéma synoptique est donné sur la [figure A1-1](#).

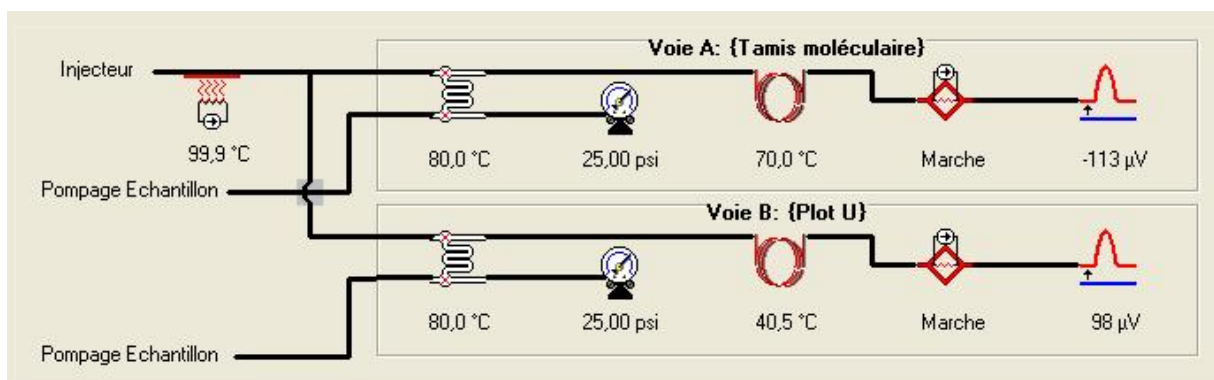


Figure A1-1. Schéma synoptique du micro chromatographe Agilent 3000

1.3. Etalonnage du chromatographe

L'étalonnage est effectué dans les mêmes conditions que les conditions expérimentales. Le gaz étalon traverse le réacteur à température ambiante et sort du réacteur à une pression de 800 torr.

Annexe 1 - Techniques expérimentales et grandeurs cinétiques

Deux bouteilles étalons ont été utilisées pour la calibration du chromatographe, les compositions sont indiquées dans le [tableau A1-1](#).

Bouteille Etalon 1	Composition (%)	Bouteille Etalon 2	Composition (%)
H ₂	5,29	C ₂ H ₄	1,01
O ₂	0,984	C ₂ H ₆	0,984
CH ₄	7,89	C ₂ H ₂	0,496
CO	2,94		
CO ₂	3,00		
Ar	QS		

Tableau A1-1. Composition des bouteilles étalons utilisées pour l'étalonnage du chromatographe

La bouteille 1 a été commandée chez Messer® et la bouteille 2 chez Air Liquide®, les valeurs des concentrations indiquées sont valables à 2% près. Elles ont été certifiées par chromatographie en phase gazeuse pour les espèces H₂, CH₄, CO et CO₂ tandis que la valeur de la concentration en O₂ a été évaluée par des mesures paramagnétiques.

Formule du composé	Composition (%)	Aire	Aire/Qté = K
H ₂	5,29	83714	15825
O ₂	0,984	1610	1636
CH ₄	7,89	24883	3154
CO	2,94	3822	1300
CO ₂	3,00	33000	11000
C ₂ H ₄	1,01	11059	10950
C ₂ H ₆	0,984	11292	11476
C ₂ H ₂	0,496	5617	11325

Tableau A1-2. Coefficients de réponses des composés dosés par chromatographie CPG

Les coefficients de réponse K_i pour chaque soluté i sont définis par la relation $A_i = K_i * C_i$ où A_i est l'aire du pic du soluté i et C_i est la composition molaire du soluté i . Ces coefficients permettent de relier directement l'aire du pic à la composition molaire et sont donnés dans le [tableau A1-2](#).

On peut noter que la valeur du coefficient de réponse K renseigne sur la précision du dosage. Le dosage sera d'autant plus sensible et précis que la valeur du coefficient K sera grande. Ainsi il sera plus facile de détecter et de doser avec précision, par exemple, de très faibles quantités d'hydrogène que de monoxyde de

carbone. Dans notre cas, les valeurs des coefficients K sont élevées pour tous les composés.

2. Grandeurs cinétiques

2.1. Temps de passage ou temps de résidence τ

Il est défini dans les conditions de la réaction par la relation suivante,

$$\tau = \frac{V}{Q(T_r, P_r)} \quad [1]$$

Où V est le volume du réacteur égal à 110 cm³ tandis que $Q(T_r, P_r)$ est le débit volumique total des gaz à la température et la pression de la réaction en cm³.s⁻¹.

Les gaz étant supposés parfaits, on a :

$$Q(T_r) = \frac{T_r}{T_0} \frac{P_0}{P_r} Q(T_0) \quad [2]$$

Où $Q(T_0)$ est le débit volumique total à dans les conditions standards c'est à dire à température ambiante T_0 et pression atmosphérique P_0 . Ici la pression de sortie étant égale à la pression atmosphérique, la variation du débit volumique total ne dépend que de la variation de température.

2.2. Temps de contact

Il est défini de la façon suivante :

$$t_c = \frac{W}{Q(T_r, P_r)} = \frac{W}{V} \tau \quad [3]$$

Où W représente la masse de catalyseur. Le temps de contact est proportionnel au produit du temps de passage avec la quantité de catalyseur.

2.3. Conversions

Les conversions en méthane et oxygène sont définies respectivement selon :

$$XCH_4 = \frac{FCH_4^e - FCH_4^s}{FCH_4^e} \quad [4]$$

$$XO_2 = \frac{FO_2^e - FO_2^s}{FO_2^e} \quad [5]$$

Les conversions en méthane et oxygène sont comprises entre 0 et 1.

Annexe 1 - Techniques expérimentales et grandeurs cinétiques

Dans ces relations rigoureuses exprimées en réacteur ouvert, FCH_4^e désigne le débit molaire de méthane à l'entrée du réacteur dans les conditions standard (STP). Tandis que FCH_4^s désigne le débit molaire de méthane à la sortie du réacteur dans les conditions STP.

D'après la loi des gaz parfaits, on a :

$$FCH_4^e = \frac{PCH_4^e Q^e(T^\circ, P^\circ)}{R T^\circ} \quad [6]$$

Où $Q^e(T^\circ, P^\circ)$ est le débit volumique **total** à l'entrée du réacteur dans les conditions standard. De même on peut écrire en sortie de réacteur;

$$FCH_4^s = \frac{PCH_4^s Q^s(T^\circ, P^\circ)}{R T^\circ} \quad [7]$$

Dans les expressions [6] et [7], PCH_4^e et PCH_4^s désignent les pressions partielles en méthane à l'entrée et la sortie du réacteur respectivement.

Les expériences étant réalisées à très forte dilution avec de l'argon, la variation du débit volumique entre l'entrée et la sortie du réacteur dû à l'avancement de la réaction est négligeable. Par conséquent on peut écrire

$$Q^e(T^\circ, P^\circ) \approx Q^s(T^\circ, P^\circ) \quad [8]$$

De plus les pressions partielles peuvent s'écrire :

$$PCH_4^e = xCH_4^e P^\circ \quad [9]$$

$$PCH_4^s = xCH_4^s P^\circ \quad [10]$$

Où P° est la pression totale (1 atm) tandis que xCH_4^e et xCH_4^s se rapportent aux fractions molaires de méthane à l'entrée et en sortie du réacteur, respectivement.

Par conséquent, les expressions [4] et [5] peuvent se simplifier en :

$$XCH_4 = \frac{xCH_4^e - xCH_4^s}{xCH_4^e} \quad [11]$$

$$XO_2 = \frac{xO_2^e - xO_2^s}{xO_2^e} \quad [12]$$

L'intérêt d'utiliser les relations [11] et [12] est purement pratique car l'analyse chromatographique fournit directement la composition du gaz de sortie en fraction molaire.

Cependant, l'inconvénient majeur de ces relations réside dans leurs imprécisions pour de très faibles avancements. En effet, il peut s'avérer difficile d'évaluer avec précision la différence entre les fractions molaires d'entrée et de sortie.

Dans ce cas, il est préférable de calculer la conversion à partir du bilan de matière. C'est ce que nous allons illustrer dans le paragraphe suivant en prenant comme exemple le bilan de carbone.

2.4. Bilan de carbone

Le bilan de carbone permet de comparer la quantité de carbone présente initialement dans le méthane avec celle qui se retrouve en sortie dans les différents produits carbonés.

Les produits carbonés que nous avons pu détecter en sortie sont ; le méthane CH_4 qui n'a pas réagi, le monoxyde de carbone CO , le dioxyde de carbone CO_2 , l'éthane C_2H_6 , l'éthylène, et l'acétylène C_2H_2 .

Le bilan en carbone $B.C.$ s'exprime alors selon :

$$B.C. = \frac{x\text{CO}^s + x\text{CO}_2^s + 2 x\text{C}_2\text{H}_6^s + 2 x\text{C}_2\text{H}_4^s + 2 x\text{C}_2\text{H}_2^s}{x\text{CH}_4^e - x\text{CH}_4^s} \quad [13]$$

La valeur numérique de $B.C.$ est comprise entre 0 et 1.

Si $B.C. = 1$, alors on peut conclure que les composés majoritaires ont été détectés et qu'il n'y a pas ou peu de dépôt de carbone. Si le bilan de carbone est satisfaisant, c'est-à-dire si $B.C. \geq 0,9$, alors on peut exprimer la conversion du méthane selon :

$$X\text{CH}_4 = \frac{x\text{CO}^s + x\text{CO}_2^s + 2 x\text{C}_2\text{H}_6^s + 2 x\text{C}_2\text{H}_4^s + 2 x\text{C}_2\text{H}_2^s}{x\text{CH}_4^e} \quad [14]$$

En pratique, on vérifie que le bilan de carbone boucle correctement lorsque la conversion du méthane est suffisante et on utilise l'expression [14] pour les faibles avancements.

Remarque : L'eau n'ayant pas été dosée, il n'a pas été possible de faire un bilan en oxygène. Par conséquent, pour le calcul de la conversion en oxygène, nous avons utilisé l'expression [12]. Notons par ailleurs que la conversion en oxygène étant toujours supérieure à celle du méthane (environ d'un facteur 2), les imprécisions à faibles avancements sont moindres.

2.5. Les sélectivités

Toutes les sélectivités ont été calculées en considérant le méthane comme molécule de référence. La sélectivité en un produit i correspond à la fraction de méthane converti qui a été transformé en ce produit i .

Par exemple dans le cas de la sélectivité en hydrogène, on a :

$$SH_2 = \frac{xH_2^s}{2 XCH_4 xCH_4^e} \quad [15]$$

Dans cette expression, le facteur 2 au dénominateur résulte du fait que le méthane contient deux fois plus d'atome d'hydrogène que la molécule de dihydrogène H₂.

De la même façon, la sélectivité en monoxyde de carbone CO est exprimée selon :

$$SCO = \frac{xCO^s}{XCH_4 xCH_4^e} \quad [16]$$

Dans ce cas, la molécule de monoxyde de carbone comme celle du méthane ne contiennent chacune qu'un seul atome de carbone.

De manière plus générale, on peut écrire pour un produit carboné C_i contenant v_i atomes de carbone :

$$SCi = \frac{v_i xC_i^s}{XCH_4 xCH_4^e} \quad [17]$$

Toutes les sélectivités sont comprises entre 0 et 1.

2.6. Rendements

La notion de rendement se rapproche de celle de la sélectivité mais de manière plus contraignante. En effet, considérant à nouveau le méthane comme molécule de référence, le rendement en produit C_i est la fraction de méthane qui a été transformé en ce composé C_i.

Ainsi les rendements en hydrogène et monoxyde de carbone s'expriment selon :

$$YH_2 = \frac{xH_2^s}{2 xCH_4^e} \quad [18]$$

$$YCO = \frac{xCO^s}{xCH_4^e} \quad [19]$$

et de manière plus générale selon :

$$YCi = \frac{v_i xC_i^s}{xCH_4^e} \quad [20]$$

L'objectif de cette annexe est de montrer que le réacteur utilisé dans cette étude satisfait aux règles de construction données par **David et Matras**.

Rappelons que le respect de ces critères permet de valider l'hypothèse de réacteur parfaitement agité, à savoir une composition homogène du gaz dans tout le volume du réacteur. Les critères sont les suivants :

1. le jet doit être turbulent.
2. les quatre jets doivent pouvoir entraîner l'ensemble du volume gazeux. En effet, la turbulence à elle seule ne permet pas d'assurer l'uniformité de composition d'un réacteur, il faut lui associer un recyclage interne suffisant.
3. la vitesse du son ne doit pas être dépassé à la sortie des tuyères.

La vérification de ces critères fait appel à quelques hypothèses et quelques étapes de calcul que nous allons détailler :

A la sortie d'une tuyère, le jet est supposé s'évaser en forme de cône tout en se courbant le long d'une circonférence passant par le débouché de deux tuyères. De plus, le jet satisfaisant aux critères de **Liepmann et Laufer** de part sa dimension physique (rayon du réacteur supérieur à 1 cm), le jet est un jet libre.

Il est alors possible d'utiliser les relations énoncées par **Hinze** sur les jets libres à symétrie axiale :

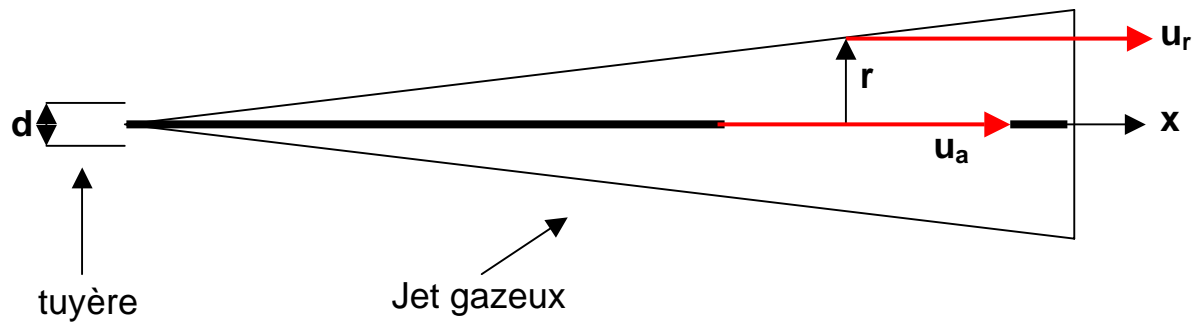
$$u_a = 6,4 u_0 \frac{d}{x} \quad \text{pour } x \gg d$$

$$u_r = \frac{u_a}{\left(1 + \alpha \frac{r^2}{x^2}\right)^2}$$

où u_a est la vitesse sur l'axe du jet, d est le diamètre d'une tuyère, x est la distance à la tuyère, u_r est la vitesse à la distance r de l'axe du jet, α est une constante dimensionnelle qui dépend du gaz et des conditions thermodynamiques.

Le rapport u_r/u_a étant faible, ce qui implique d'après Hinze, que $\frac{r}{x} \geq \tan(11^\circ)$.

On se placera donc dans le cas limite où $\frac{r}{x} = \tan(11^\circ)$.



Le débit volumique total Q est obtenu en intégrant u_r sur une section du cône située à la distance x de la tuyère :

Ainsi

$$Q = \int_0^{x \tan(11^\circ)} 2\pi r u_r dr = \int_0^{x \tan(11^\circ)} 2\pi r 6,4 \frac{d}{x} u_0 \frac{1}{\left(1 + \alpha \frac{r^2}{x^2}\right)^2} dr = \left(\frac{\tan(11^\circ)^2}{1 + \alpha \tan(11^\circ)^2}\right) 6,4\pi x d u_0$$

$$\text{Or } u_0 = \frac{4Q_0}{\pi d^2}$$

$$\text{Soit } Q = \left(\frac{\tan(11^\circ)^2}{1 + \alpha \tan(11^\circ)^2}\right) * 6,4 * 4 * \frac{x}{d} Q_0$$

$$\text{Soit } Q = A Q_0 \frac{x}{d} \text{ avec } A=0,3 \text{ pour de l'air à } 20^\circ\text{C sous pression atmosphérique.}$$

1. Vérification de la turbulence du jet

Il s'agit tout d'abord d'exprimer le nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{\rho u_r 2r}{\mu} = \frac{\rho Q 2x \tan(11^\circ)}{\mu \pi (x \tan(11^\circ))^2} = \frac{2\rho Q}{\mu \pi x \tan(11^\circ)}$$

avec μ la viscosité dynamique du gaz.

$$\text{Or } Q = Q_0 A \frac{x}{d} = A \frac{x V}{d 4\tau} \quad \text{avec } \tau \text{ le temps de passage dans le réacteur (} \tau = V/4Q_0,$$

V étant le volume du réacteur)

$$\text{Ainsi } \text{Re} = \frac{\rho A V}{2\mu \pi d \tan(11^\circ) \tau}$$

D'après l'expérience, pour que le critère soit validé, il faut que $\text{Re} > 800$.

Annexe 2 - Vérification des critères de David et Matras

Dans notre cas, $V = 110 \text{ cm}^3$, $d = 0,3 \text{ mm}$. De plus, les réactifs étant très dilués, on ne prendra en compte que la viscosité et la masse volumique de l'argon dans le calcul.

Une valeur de A a été estimée à $4/\pi$ par David et Matras pour de l'air à 450°C . Ce paramètre est fonction croissante de la température et dépend de la nature du gaz. Toutefois, à une température donnée, la valeur de A ne varie pas notablement d'un gaz à l'autre.

Pour le calcul on se placera dans le cas le plus défavorable où $\tau = 6\text{s}$ et à 450°C .
A 450°C on a :

$$\rho(\text{Ar}) = 0,71 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\mu(\text{Ar}) = 4,23 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s}$$

Dans ces conditions on obtient, $Re = 1070$. Le critère est bien validé.

2. Condition de recyclage

Soit t le temps nécessaire au volume gazeux injecté pour entraîner, au niveau de la tuyère suivante, tout le volume du réacteur.

$$\text{On a alors : } V = 4Qt = 4Q_0t \left(\frac{\pi A R}{2 d} \right)$$

Expérimentalement, un taux de recyclage supérieur à 30 est nécessaire soit $Q/Q_0 > 30$ ce qui équivaut à :

$$\frac{AR}{d} > 19$$

Dans notre cas on a $\frac{AR}{d} = 127$, la condition de recyclage est donc vérifiée.

3. Condition de la limite sonique

La vitesse sonique d'un gaz de masse molaire M à la température T s'exprime par la relation :

$$u_t = \left(\frac{\gamma RT}{M} \right)^{1/2} \text{ avec } \gamma \text{ le coefficient d'adiabaticité et } R \text{ la constante des gaz parfaits.}$$

Ici, l'argon étant un gaz monoatomique on a $\gamma = 5/3$ et $M = 39,95 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$

La vitesse du gaz u_0 à la sortie d'une tuyère doit être inférieure à u_t .

En se plaçant à basse température et faible temps de passage, u_t est faible tandis que u_0 est élevée. On est donc dans le cas où la contrainte est la plus sévère.

Ainsi à 500°C ,

$$u_t = 518 \text{ m.s}^{-1}$$

Sachant que $u_o = \frac{4Q_0}{\pi d^2} = \frac{V}{\pi d^2 \tau}$, pour que la condition soit vérifiée il faut que τ soit supérieur à 0,75 s.

Le calcul montre qu'à 850°C il faut que τ soit supérieur à 0,6 s.

On peut donc dire que le critère est vérifié sauf au temps de passage vraiment faibles (ceux inférieurs à 1 seconde) où valeur réelle et valeur limite sont égales.

Ainsi, les trois critères sont vérifiés, le réacteur répond aux critères formulés par **David et Matras**. Par conséquent, il peut être considéré comme étant parfaitement agité.

Il est intéressant de remarquer que la nature du gaz joue un grand rôle vis-à-vis de la validation des critères. Ainsi, si l'on avait choisi l'hélium comme gaz diluant à la place de l'argon, la vitesse sonique de l'hélium étant plus élevée que l'argon dans les mêmes conditions, le dernier critère aurait été plus facilement vérifié. Par contre, le nombre de Reynolds aurait été plus faible et le deuxième critère de turbulence aurait été beaucoup plus délicat à vérifier.

Cet exemple illustre bien les contraintes dimensionnelles, physiques mais aussi chimiques inhérentes à l'élaboration et la mise en œuvre d'un réacteur.

Dans cette annexe, les phénomènes de limitations diffusionnelles externes et internes sont discutés pour le réacteur parfaitement agité (RAC), en complément aux expériences réalisées dans le chapitre III, §2. Il s'agit en particulier de vérifier par le calcul l'importance de ces phénomènes. Comme nous allons le présenter, les conclusions expérimentales et théoriques sont identiques.

1. Diffusion externe

Avant de procéder aux calculs, rappelons que dans le réacteur RAC, la pastille de catalyseur est déposée sur un piston en quartz. Ainsi la face inférieure de la pastille est au contact du quartz tandis que la face supérieure est au contact du mélange gazeux qui, d'après les critères de **David et Matras (1975)**, est parfaitement mélangé. Nous sommes dans le cas où la pastille de catalyseur est léchée par le gaz et l'objectif est de connaître l'importance de la couche limite.

1.1. Fraction externe

Pour estimer l'importance de la couche limite, on définit un critère appelé « fraction de résistance externe » dont l'expression est :

$$f_e = \frac{C_{ext} - C_{surf}}{C_{ext}} \quad [1]$$

où C_{ext} est la concentration de l'espèce chimique dans le mélange gazeux et C_{surf} la concentration de cette même espèce à la surface du catalyseur. Dans la suite de nos calculs, l'espèce chimique est le méthane.

Ainsi, pour de faibles valeurs de f_e , la concentration externe C_{ext} est proche de la concentration de surface C_{surf} , la couche limite est donc mince et la diffusion externe n'est pas ou peu limitante. De manière quantitative, lorsque $f_e < 0,05$ (voire 0,1), il est généralement considéré que la diffusion externe n'est pas limitante.

En faisant un bilan sur une particule de catalyseur, on peut montrer que f_e peut également s'écrire :

$$f_e = \frac{r_{app} L}{k_D C_{ext}} \quad [2]$$

Cette expression traduit l'idée que f_e est également le rapport entre vitesse cinétique apparente et vitesse maximale.

Annexe 3 - Les phénomènes de diffusion externe et interne

Dans l'expression [2], r_{app} est la vitesse apparente de la réaction exprimée en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ de catalyseur. Le mot « apparent » signifie que cette grandeur est directement accessible par des mesures expérimentales. L est la dimension caractéristique de la pastille de catalyseur, k_D est le coefficient de transfert de matière (en m.s^{-1}).

1.2. Dimension caractéristique de la pastille L

Afin de calculer f_e , nous nous plaçons dans le cas où la réaction est réalisée dans des conditions opératoires caractéristiques, à savoir :

Temps de passage : $\tau = 3\text{s}$

Température : $T = 850^\circ\text{C}$

Pression : $P = 107\text{ kPa}$

Conversion du méthane : $X_{\text{CH}_4} = 0,11$

La taille caractéristique de la pastille de catalyseur est égale au rapport « Volume de la pastille / Surface de la pastille exposée au gaz ». La surface exposée au gaz est égale à la somme de l'aire de la face supérieure et l'aire du contour (bord) de la pastille. Ainsi on a :

$$L = \frac{\pi R^2 e}{\pi R^2 + 2 \pi R e} \quad [3]$$

où R est le rayon de la pastille et e est l'épaisseur de la pastille.

Sachant que, $R = 6,3\text{ mm}$ et $e = 1\text{ mm}$, on obtient :

$$\mathbf{L = 0,76\text{ mm} = 7,6\ 10^{-4}\text{ m}}$$

1.3. Calcul de la vitesse apparente

En réacteur ouvert, la vitesse s'exprime selon :

$$r_{app} = \frac{F^e - F^s}{V_{cat}} \quad [4]$$

où F^e et F^s désignent respectivement les débits molaires d'entrée et de sortie du méthane (en mol.s^{-1}) tandis que V_{cat} est le volume d'une pastille de catalyseur (m^3).

Soit :

$$r_{app} = \frac{F^e X_{\text{CH}_4}}{V_{cat}} \quad [5]$$

$$\text{et comme } F^e = C_{ext} Q^e \quad [6]$$

Annexe 3 - Les phénomènes de diffusion externe et interne

où Q^e est le débit volumique total des gaz à l'entrée du réacteur, on a :

$$\frac{r_{app}}{C_{ext}} = \frac{Q^e X_{CH_4}}{V_{cat}} \quad [7]$$

Le volume du réacteur (V_r) étant égal à 110 cm^3 , le débit des gaz à l'entrée du réacteur est estimé à $Q^e = V_r/\tau$, soit $37 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Ainsi, on a :

$$\text{A.N.} \quad \frac{r_{app}}{C_{ext}} = 32 \text{ s}^{-1}$$

1.4. Calcul du coefficient de transfert

1.4.1 Le critère de Sherwood

Il reste à présent à calculer le coefficient de transfert. Ce dernier est estimé à l'aide de corrélations qui dépendent de la technologie, et donc du réacteur.

La corrélation utilisée qui peut être appliquée pour un empilement de particules de catalyseur, est le critère de Sherwood :

$$Sh = \frac{k_D d_p}{D_m} = 2 + 1,8 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad [8]$$

où Sh est le nombre de Sherwood, Re est le nombre de Reynolds et Sc est le nombre de Schmidt. d_p est l'épaisseur de la pastille de catalyseur (1 mm). D_m est la diffusivité moyenne de CH_4 dans le mélange gazeux (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

La diffusivité moyenne du méthane dans le mélange gazeux est calculée en supposant que le méthane est dilué dans de l'argon uniquement (en réalité ces deux gaz représentent 98 % du mélange réactionnel). Ceci permet de simplifier considérablement les calculs des diffusivités.

La diffusivité binaire du méthane dans l'argon peut être estimée grâce à la théorie cinétique des gaz :

$$D_m = \frac{3RT}{8NP\sigma_m^2} \left[\frac{RT}{2\pi} \left(\frac{1}{M_{CH_4}} + \frac{1}{M_{Ar}} \right) \right]^{1/2} \quad [9]$$

où N est le nombre d'Avogadro, P la pression totale, T la température, R la constante des gaz parfaits, σ_m le diamètre moyen de collision, M_{CH_4} et M_{Ar} les masses molaires du méthane et de l'argon respectivement.

Annexe 3 - Les phénomènes de diffusion externe et interne

$$\text{Avec } \sigma_m = \frac{\sigma_{CH_4} + \sigma_{Ar}}{2} \quad [10]$$

Où σ_{CH_4} et σ_{Ar} sont les diamètres de collision de Lennard Jones pour le méthane et l'argon respectivement (en m).

Sachant que :

$$T = 850 \text{ °C} = 1123 \text{ K}$$

$$P = 107 \text{ kPa}$$

$$M_{CH_4} = 16 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$M_{Ar} = 39,95 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$\sigma_{CH_4} = 3,746 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\sigma_{Ar} = 3,58 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

On peut calculer D_m :

$$Dm = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

1.4.2. Calcul du nombre de Reynolds

Le calcul du nombre de Reynolds se fait à partir de l'expression :

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu} \quad [11]$$

où ρ et μ est la masse volumique moyenne du mélange gazeux et est la viscosité moyenne du mélange, u est la vitesse linéaire des gaz.

La masse volumique moyenne est estimée à partir de :

$$\rho = x_{CH_4} \rho_{CH_4} + x_{Ar} \rho_{Ar} \quad [12]$$

où x_{CH_4} et x_{Ar} désignent la fraction molaire du méthane et de l'argon dans le mélange gazeux respectivement. ρ_{CH_4} et ρ_{Ar} représentent les masses volumiques du méthane et de l'argon respectivement.

Sachant que :

$$x_{CH_4} = 0,04$$

$$x_{Ar} = 0,96$$

$$\rho_{CH_4} = 0,18 \text{ kg.m}^{-3} \text{ (à } 1123 \text{ K)}$$

$$\rho_{Ar} = 0,46 \text{ kg.m}^{-3} \text{ (à } 1123 \text{ K)}$$

On obtient :

$$\rho = 0,449 \text{ kg.m}^{-3}$$

Annexe 3 - Les phénomènes de diffusion externe et interne

Et on remarque logiquement que la masse volumique moyenne est très proche de la masse volumique de l'argon dans les mêmes conditions.

L'estimation de la viscosité moyenne du mélange prenant en compte l'effet de la composition fait appel à des règles très lourdes. Pour simplifier le problème et étant donné que l'argon est le gaz majoritaire, on supposera que la viscosité du mélange est égale à la viscosité de l'argon.

A 625 K, il est tabulé que :

$$\mu_{Ar} = 40,095 \mu Pa.s$$

Sachant que pour les hautes températures, la viscosité des gaz évolue selon $T^{0,5}$, la viscosité de l'argon à 850°C (1123 K) est égale à :

$$\mu_{Ar} = 40,095 \left(\frac{1123}{625} \right)^{0,5} = 54 \mu Pa.s$$

Ainsi $\mu = 54 \cdot 10^{-6} Pa.s$

La vitesse linéaire des gaz est égale à :

$$u = \frac{Q}{s} \quad [13]$$

Où Q est le débit volumique total des gaz à 850°C (en $m^3.s^{-1}$) et s la section du réacteur (en m^2).

Le rayon du réacteur étant égal à 3 cm, on a :

$$u = \frac{37}{\pi 3^2} = 1,3 cm.s^{-1} = 1,3 \cdot 10^{-2} m.s^{-1}$$

Il est important de noter que dans ce calcul, le recyclage interne n'a pas été pris en compte. On se place donc dans le cas le plus défavorable.

Nous disposons alors de toutes les informations pour calculer le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{0,449 \times 0,013 \times 0,001}{5410^{-6}} = 0,11 \quad (\text{Régime laminaire})$$

Annexe 3 - Les phénomènes de diffusion externe et interne

1.4.3. Calcul du nombre de Schmidt

L'expression du nombre de Schmidt Sc est la suivante :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad [14]$$

Le calcul est direct :

$$Sc = \frac{5410^{-6}}{0,449 \times 1,4610^{-4}} = \mathbf{0,82}$$

1.4.4. Calcul du nombre de Sherwood

A partir de l'expression [8], on peut en déduire le nombre de Sherwood Sh :

$$Sh = 2 + 1,8 \times 0,11^{1/2} \times 0,82^{1/3} = \mathbf{2,56}$$

On peut donc en déduire le coefficient de transfert :

$$k_D = \frac{D_m Sh}{d_p} = \frac{1,4610^{-4} \times 2,56}{10^{-3}} = \mathbf{0,37 \text{ m.s}^{-1}}$$

Et finalement on peut estimer la fraction externe :

$$fe = \frac{L \times \frac{r_{app}}{C_{ext}}}{k_D} = \frac{7,610^{-4} \times 32}{0,37} = 0,065$$

On obtient donc, $fe < 0,1$ ce qui indique que la diffusion externe n'est pas limitante.

Note : Si on considère le recyclage interne, la vitesse des gaz serait au moins 30 fois supérieure. Dans ce cas, $Re = 3,3$ puis $k_D = 0,74 \text{ m.s}^{-1}$ et $fe = 0,033$. Ainsi, on s'assure bien que la diffusion externe n'est pas limitante et le recyclage interne contribue à cette absence de limitation.

2. Diffusion interne

2.1. Diffusivité dans des pores de catalyseur

Rappelons que la surface active des pastilles de lanthane est égale à $5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ce qui suggère l'absence de pores. Néanmoins, pour les besoins des calculs, nous avons estimé le diamètre moyen des pores par porosimétrie à mercure. La valeur obtenue est égale à $\delta = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$. Cette valeur est généralement attribuée à des macropores, ce qui

Annexe 3 - Les phénomènes de diffusion externe et interne

signifie que la discussion qui va suivre concerne la diffusion entre grains de catalyseur et non pas au sein de micropores.

La comparaison entre libre parcours moyen l et taille des pores renseigne sur le régime de diffusion au sein du catalyseur.

Dans le cas où $l \ll \delta$, on retrouve l'expression [9] qui apparaît comme étant le régime de diffusion normale :

$$D_m = \frac{3RT}{8NP\sigma_m^2} \left[\frac{RT}{2\pi} \left(\frac{1}{M_{CH_4}} + \frac{1}{M_{Ar}} \right) \right]^{1/2} \quad [9]$$

Dans le cas où $l > \delta$, les collisions dans les pores n'ont lieu qu'avec les parois et dans ce cas, c'est le régime de Knudsen qui prédomine :

$$D_K = \frac{1}{3} \delta \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{CH_4}}} \quad [15]$$

Dans le cas où $l \approx \delta$, on est en régime diffusionnel et le calcul de la diffusivité moléculaire D se fait en combinant D_m et D_K . L'expression la plus simple est celle de Bosanquet :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_m} \quad [16]$$

Pour savoir dans quel régime on se trouve, il convient de calculer le libre parcours moyen des molécules de méthane :

$$l = \frac{RT}{\pi\sqrt{2}PN\sigma_{CH_4}^2} \quad [17]$$

$$\text{A.N. } l = \frac{8,314 \times 1123}{\pi\sqrt{2} \times 1,07 \cdot 10^5 \times 6,02310^{23} \times (3,74610^{-10})^2} = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

Le libre parcours moyen étant proche de la taille moyenne des pores, on est en régime intermédiaire.

Ainsi on peut calculer :

$$D_K = \frac{1}{3} \delta \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{CH_4}}} = \frac{1}{3} (2,2 \cdot 10^{-7}) \sqrt{\frac{8 \times 8,314 \times 1123}{\pi \cdot 16 \cdot 10^{-3}}} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{Et } D = \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{1,46 \cdot 10^{-4}} + \frac{1}{9 \cdot 10^{-5}} \right)^{-1} = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Au sein des pores, la diffusion des espèces est modifiée par la porosité et la tortuosité des pores. Pour calculer la diffusion effective D_{eff} au sein des pores on utilise :

$$D_{eff} = D \frac{\varepsilon}{\tau} \quad [18]$$

où ε est la porosité interne (volume des pores/volume total) et τ est la tortuosité (longueur réelle du pore/longueur projetée). Ainsi si $\tau = 1$, le pore est un cylindre droit. Généralement on trouve $2 < \tau < 5$.

Il est difficile d'estimer les paramètres ε et τ . Par contre, la littérature indique que le rapport ε/τ est environ égal à 0,05 pour de nombreux catalyseurs, tels que des oxydes réfractaires, l'alumine, les aluminosilicates, catalyseurs pour la synthèse de l'ammoniac.

Ainsi dans notre cas, on a :

$$D_{eff} = 0,05 \times D = 2,75 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

2.2. Module de Weisz

Pour savoir si la diffusion interne est limitante, il nous faut estimer la valeur du module de Weisz qui est défini selon :

$$\varphi = \frac{r_{app} L^2}{C_{surf} D_{eff}} \quad [19]$$

Toutes les grandeurs apparaissant dans l'expression [19] ont été définies précédemment.

Un commentaire important :

Le module de Weisz est très voisin du module de Thiele (qui lui est plus connu). L'intérêt d'utiliser le module de Weisz par rapport au module de Thiele est d'ordre pratique : en effet, pour calculer le module de Thiele, il faut connaître la vitesse intrinsèque de la réaction alors que pour le module de Weisz, il s'agit de la vitesse apparente c'est-à-dire la vitesse mesurée par l'expérience.

Annexe 3 - Les phénomènes de diffusion externe et interne

Nous avons vu précédemment que la diffusion externe n'est pas limitante, ainsi on peut écrire $C_{surf} = C_{ext}$

On peut donc calculer le module de Weisz :

$$\varphi = \frac{r_{app} L^2}{C_{surf} D_{eff}} = \frac{r_{app} L^2}{C_{ext} D_{eff}} = \frac{32 \times (7,610^{-4})^2}{2,7510^{-6}} = \mathbf{6,7}$$

Sachant que si :

$\varphi \ll 1$, on parle de régime chimique interne

$\varphi \gg 1$, on parle de régime diffusionnel interne

On peut en conclure que dans notre cas, la diffusion interne est limitante. Compte tenu de la géométrie du réacteur et du catalyseur utilisé, ce résultat n'est pas surprenant. En effet, d'une part le catalyseur est très compact, avec une surface active très faible et d'autre part le flux gazeux ne traverse pas les pastilles de catalyseur, il les lèche. Par conséquent, les grains de catalyseur se trouvant au cœur de la pastille n'ont pas, ou très peu, d'activité catalytique. C'est la surface du catalyseur qui « travaille ». Le fait que le catalyseur soit en régime diffusionnel interne, renforce et accentue ce phénomène.

Ouvrages de référence :

Pour les données physiques des fluides :

Handbook of Chemistry and Physics, 77th Edition (1996-1997). David R. Lide (Editor in Chief).

"Thermophysical Properties of Fluid Systems" dans le WebBook de Chimie NIST, Base de Données Standard de Référence NIST Numéro 69, E.W. Lemmon, M.O. McLinden and D.G. Friend, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).

Annexe 3 - Les phénomènes de diffusion externe et interne

Pour de plus amples informations sur les relations utilisées:

Génie de la réaction chimique. Conception et Fonctionnement des réacteurs. Jacques Villiermaux, Editions Tec&Doc, 2ième édition revue et augmentée (1995).

Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique. Noël Midoux, Editions Tec&Doc (1993).

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

La base de réactions C₀-C₂ se compose de 398 équations réversibles et de 46 équations écrites dans le sens direct. A l'origine, la base C₀-C₂ a été écrite au laboratoire par **Barbé et al (1995), Fournet et al (1999)**, elle est remise à jour périodiquement.

Les constantes de vitesse sous la forme $k = A T^n \exp(-E_a/RT)$ sont exprimées dans le système d'unités cm³, mol, s, cal.

D'autre part, les coefficients d'efficacité ainsi que les coefficients de Troe ont été rajoutés afin de prendre en compte les effets de pression.

Les références bibliographiques complémentaires sont indiquées en italique sont données à la fin du tableau.

Base de réactions C₀-C₂

Réactions	A	n	E _a	n°	ref	
Réaction des espèces non oxygénées						
Réactions de H₂						
H+H+M↔H ₂ +M	1.87E18	-1.0	0.0	(1,-1)	<i>Baulch 94</i>	
O ₂ /0.4/CO/0.75/CO ₂ /1.5/H ₂ O/6.5/CH ₄ /3.0/H ₂ /0.0/C ₂ H ₆ /3.0/Ar/0.35/N ₂ /0.4/He/0.35/						
Réactions de CH						
CH+H↔C+H ₂	7.8E13	0.	0.0	(2,-2)	<i>Peeters 97</i>	
Réactions de :CH₂(T)(S)						
CH ₂ (S)+M↔CH ₂ +M	1.51E13	0.	0.	(3,-3)	<i>Baulch 94</i>	
N ₂ /0.4/O ₂ /0.4/CO/0.75/CO ₂ /1.5/H ₂ O/6.5/CH ₄ /4.8/He/0.35/C ₂ H ₄ Z/1.6/Ar/0.24/						
CH ₂ (S)+H↔CH+H ₂	3.0E13	0.	0.	(4,-4)	<i>Tsang 86</i>	
Réactions de :CH₂(T)						
CH ₂ (T)+H↔CH+H ₂	6.0E12	0.	-1.8E3	(5,-5)	<i>Baulch 94</i>	
CH ₂ (T)+C↔C ₂ H+H	5.0E13	0.	0.	(6,-6)	<i>Ranzi 94</i>	
CH ₂ (T)+CH ₂ →C ₂ H ₂ +H+H	1.2E14	0.	0.8E3	(7)	<i>Baulch 94</i>	
Réactions de •CH₃						
CH ₃ +M↔CH ₂ (T)+H+M	2.91E16	0.	90.7E3	(8,-8)	<i>Baulch 94</i>	
O ₂ /0.4/CO/0.75/CO ₂ /1.5/H ₂ O/6.5/CH ₄ /3.0/C ₂ H ₆ /3.0/Ar/0.35/N ₂ /0.4/He/0.35/						
CH ₃ +H↔CH ₂ (S)+H ₂	6.0E13	0.	15.0E3	(9,-9)	<i>Baulch 94</i>	
CH ₃ +CH↔C ₂ H ₃ +H	3.0E13	0.	0.	(10,-10)	<i>Dagaut 91</i>	
CH ₃ +CH ₂ (S)↔C ₂ H ₄ +H	1.8E13	0.	0.	(11,-11)	<i>Tsang 86</i>	
CH ₃ +CH ₂ ↔C ₂ H ₄ +H	4.2E13	0.	0.	(12,-12)	<i>Baulch 94</i>	
CH ₃ +C↔C ₂ H ₂ +H	5.0E13	0.	0.	(13,-13)	<i>Ranzi 94</i>	
CH ₃ +CH ₃ (+M) →C ₂ H ₆ (+M)	k _∞	3.61E13	0.	0.	(14)	<i>Baulch 94</i>
	k ₀	3.63E41	-7.0	2.76E3		
	coefficients de Troe:		0.62	73	1180	
C ₂ H ₆ (+M)→CH ₃ +CH ₃ (+M)	k _∞	1.8E21	-1.24	90.9E3	(-14)	<i>Baulch 94</i>
	k ₀	1.89E49	-8.24	93.7E3		
	coefficients de Troe:		0.62	73	1180	

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

CH3+CH3 \leftrightarrow C2H5+H		3.0E13	0.	13.5E3	(15,-15)	<i>Baulch 94</i>
CH3+CH3 \leftrightarrow C2H4+H2		2.1E14	0.	19.3E3	(16,-16)	<i>Frank 86</i>
Réactions de CH₄						
CH4(+M) \rightarrow CH3+H(+M)	k _∞	2.4E16	0.	105.0E3	(-17)	<i>Baulch 94</i>
	k ₀	1.29E18	0.	90.9E3		
	coefficients de Troe:	0.	1350	1	7830	
H+CH3(+M) \rightarrow CH4(+M)	k _∞	1.67E14	0.	0.0	(17)	<i>Baulch 94</i>
	k ₀	1.41E24	-1.8	0.0		
	coefficients de Troe	0.37	3315	61		
CH4(+CH4) \rightarrow CH3+H(+CH4)	k _∞	2.4E16	0.	105.0E3	(17b)	<i>Baulch 94</i>
	k ₀	8.43E17	0.	90.9E3		
	coefficients de Troe:	0.69	90	2210		
CH4+H \leftrightarrow CH3+H2		1.3E4	3.	8.0E3	(18,-18)	<i>Baulch 94</i>
CH4+CH \leftrightarrow C2H4+H		3.0E13	0.	-0.4E3	(19,-19)	<i>Dagaut 91</i>
CH4+CH2(S) \leftrightarrow CH3+CH3		4.2E13	0.	0.	(20,-20)	<i>Tsang 86</i>
Réactions de •C₂H						
C2H+CH2(S) \leftrightarrow C2H2+CH		1.8E13	0.	0.	(21,-21)	<i>Tsang 86</i>
C2H+CH2(T) \leftrightarrow C2H2+CH		1.8E13	0.	0.	(22,-22)	<i>Tsang 86</i>
C2H+CH4 \leftrightarrow C2H2+CH3		1.2E12	0.	0.	(23,-23)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de C₂H₂						
C2H2(+M) \leftrightarrow C2H+H(+M)		1.14E17	0.	107.0E3	(24,-24)	<i>Baulch 94</i>
O ₂ /0.4/CO/0.75/CO ₂ /1.5/H ₂ O/6.5/CH ₄ /3.0/C ₂ H ₆ /3.0/Ar/0.35/N ₂ /0.4/He/0.35/						
C2H2+H \leftrightarrow C2H+H2		6.6E13	0.	27.7E3	(25,-25)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de •C₂H₃						
C2H3(+M) \leftrightarrow C2H2+H(+M)	k _∞	2.0E14	0.	39.8E3	(26,-26)	<i>Baulch 94</i>
	k ₀	4.1E41	-7.5	45.3E3		
	coefficients de Troe:	0.35	1.	1.E8		
O ₂ /0.4/CO/0.75/CO ₂ /1.5/H ₂ O/6.5/CH ₄ /3.0/Ar/0.35/N ₂ /0.4/He/0.35/						
C2H3+H \leftrightarrow C2H2+H2		1.2E13	0.	0.	(27,-27)	<i>Baulch 94</i>
C2H3+CH2(S) \leftrightarrow C2H2+CH3		1.8E13	0.	0.	(28,-28)	<i>Tsang 86</i>
C2H3+CH2(T) \leftrightarrow C2H2+CH3		1.8E13	0.	0.	(29,-29)	<i>Tsang 86</i>
C2H3+CH3 \leftrightarrow CH4+C2H2		3.9E11	0.	0.	(30,-30)	<i>Tsang 86</i>
C2H3+C2H \leftrightarrow 2C2H2		9.6E11	0.	0.	(31,-31)	<i>Tsang 86</i>
C2H3+C2H3 \leftrightarrow C2H4+C2H2		9.6E11	0.	0.	(32,-32)	<i>Tsang 86</i>
Réactions de C₂H₄						
C2H4+M \leftrightarrow C2H3+H+M		7.4E17	0.	96.7E3	(34,-34)	<i>Baulch 94</i>
O ₂ /0.4/CO/0.75/CO ₂ /1.5/H ₂ O/6.5/CH ₄ /3.0/C ₂ H ₆ /3.0/Ar/0.35/N ₂ /0.4/He/0.35/						
C2H4+H \leftrightarrow C2H3+H2		5.1E7	1.93	12.9E3	(35,-35)	<i>Knyazev 96</i>
C2H4+CH3 \leftrightarrow CH4+C2H3		6.3E11	0.	16.0E3	(36,-36)	<i>Back 89</i>
Réactions de •C₂H₅						
C2H5(+M) \leftrightarrow C2H4+H(+M)	k _∞	8.2E13	0.	40.0E3	(37,-37)	<i>Baulch 94</i>

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

ko	3.4E17	0.	33.4E3		
coefficients de Troe:	0.75	97	1379		
C2H5+H \leftrightarrow C2H4+H2	1.8E12	0.	0.	(38,-38)	Tsang 86
C2H5+H \leftrightarrow C2H6	3.6E13	0.	0.	(39,-39)	Tsang 86
C2H5+CH2(S) \leftrightarrow C2H4+CH3	9.0E12	0.	0.	(40,-40)	Tsang 86
C2H5+CH2(T) \leftrightarrow C2H4+CH3	1.8E13	0.	0.	(41,-41)	Tsang 86
C2H5+CH3 \leftrightarrow C2H4+CH4	1.1E12	0.	0.	(42,-42)	Baulch 94
C2H5+C2H \leftrightarrow C2H2+C2H4	1.8E12	0	0.	(43,-43)	Tsang 86
C2H5+C2H3 \leftrightarrow 2C2H4	4.8E11	0.	0.	(44,-44)	Tsang 86
C2H5+C2H3 \leftrightarrow C2H2+C2H6	4.8E11	0.	0.	(45,-45)	Tsang 86
C2H5+C2H5 \leftrightarrow C2H4+C2H6	1.4E12	0.	0.	(46,-46)	Baulch 94
Réactions de C₂H₆					
C2H6+H \leftrightarrow C2H5+H2	0.5E9	1.5	7.4E3	(48,-48)	Baulch 94
C2H6+CH2(S) \leftrightarrow CH3+C2H5	1.1E14	0.	0.	(49,-49)	Tsang 86
C2H6+CH3 \leftrightarrow C2H5+CH4	1.5E-7	6.0	5.8E3	(50,-50)	Baulch 94
C2H6+C2H \leftrightarrow C2H2+C2H5	3.6E12	0.	0.	(51,-51)	Tsang 86
C2H6+C2H3 \leftrightarrow C2H5+C2H4	6.0E2	3.3	10.5E3	(52,-52)	Tsang 86
Réactions des espèces oxygénées					
Réactions de •O•					
O+H2 \leftrightarrow OH+H	5.1E4	2.67	6.2E3	(53,-53)	Baulch 94
O+CH \leftrightarrow CO+H	3.9E13	0.	0.	(54,-54)	Baulch 94
O+CH \leftrightarrow C+OH	1.5E13	0.	4.7E3	(55,-55)	Murrell 86
O+CH2(S) \rightarrow CO+2H	1.5E13	0.	0.	(56)	Tsang 86
O+CH2(S) \leftrightarrow CO+H2	1.5E13	0.	0.	(57,-57)	Tsang 86
O+CH2 \rightarrow CO+2H	7.2E13	0.	0.	(58)	Baulch 94
O+CH2 \leftrightarrow CO+H2	4.8E13	0.	0.	(59,-59)	Baulch 94
O+CH3 \leftrightarrow CH2O+H	8.4E13	0.	0.	(60,-60)	Baulch 94
O+CH3 \leftrightarrow CH3O	8.0E15	-2.12	0.6E3	(61,-61)	Dean 87 Nist
O+CH4 \leftrightarrow CH3+OH	7.2E8	1.56	8.4E3	(62,-62)	Baulch 94
O+C2H \leftrightarrow CH+CO	1.0E13	0.	0.	(63,-63)	Dagaut 91
O+C2H2 \leftrightarrow HCCO+H	5.06E06	2.1	1.6E3	(64,-64)	Baulch 94
O+C2H2 \leftrightarrow CH2(T)+CO	2.17E06	2.1	1.6E3	(65,-65)	Baulch 94
O+C2H3 \leftrightarrow CH3+CO	3.0E13	0.	0.	(66,-66)	Dagaut 91
O+C2H3 \leftrightarrow CH2CO+H	9.6E13	0.	0.	(67,-67)	Tsang 86
O+C2H4 \leftrightarrow CH3+HCO	8.1E6	1.88	0.2E3	(68,-68)	Baulch 94
O+C2H4 \leftrightarrow CH2O+CH2(T)	4.0E5	1.88	0.2E3	(69,-69)	Baulch 94
O+C2H4 \leftrightarrow CH2CO+H2	6.6E5	1.88	0.2E3	(70,-70)	Baulch 94
O+C2H4 \leftrightarrow CH2CHO+H	4.7E6	1.88	0.2E3	(71,-71)	Baulch 94
O+C2H4 \leftrightarrow OH+C2H3	1.5E7	1.91	3.7E3	(72,-72)	Mahmud87
O+C2H5 \leftrightarrow CH2O+CH3	1.1E13	0.	0.	(73,-73)	Baulch 94
O+C2H5 \leftrightarrow CH3CHO+H	5.5E13	0.	0.	(74,-74)	Baulch 94
O+C2H5 \leftrightarrow C2H4+OH	3.0E13	0.	0.	(75,-75)	Dagaut 91

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

O+C2H6↔C2H5+OH	1.0E9	1.5	5.8E3	(76,-76)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de •OH					
O+H+M↔OH+M	1.18E19	-1.0	0.0	(77,-77)	<i>Baulch 94</i>
O ₂ /0.4/ CO/0.75/ CO ₂ /1.5/ H ₂ O/6.5/ CH ₄ /3.0/ C ₂ H ₆ /3.0/ Ar/0.35/ N ₂ /0.4/ He/0.35/					
OH+H+M↔H ₂ O+M	5.53E+22	-2.0	0.0	(78,-78)	<i>Baulch 94</i>
O ₂ /0.4/ CO/0.75/ CO ₂ /1.5/ H ₂ O/2.55/ CH ₄ /3.0/ C ₂ H ₆ /3.0/ Ar/0.15/ N ₂ /0.4/ He/0.35/					
OH+H ₂ ↔H+H ₂ O	1.0E8	1.6	3.3E3	(79,-79)	<i>Baulch 94</i>
OH+C↔CO+H	5.0E13	0.	0.	(80,-80)	<i>Ranzi 94</i>
OH+CH↔HCO+H	3.0E13	0.	0.	(81,-81)	<i>Dagaut 91</i>
OH+CH ₂ (S)↔CH ₂ O+H	3.0E13	0.	0.	(82,-82)	<i>Tsang 86</i>
OH+CH ₂ (T)↔CH ₂ O+H	1.8E13	0.	0.	(83,-83)	<i>Tsang 86</i>
OH+CH ₃ ↔CH ₂ (S)+H ₂ O	7.2E13	0.	2.7E3	(84,-84)	<i>Baulch 94</i>
OH+CH ₃ (+M)↔CH ₃ OH(+M)	k _∞ 6.0E13	0.	0.	(85,-85)	<i>Baulch 94</i>
	k ₀ 1.4E44	-8.2	0.		
coefficients de Troe: 0.82 200 1438					
OH+CH ₃ ↔CH ₂ O+H ₂	3.2E12	-0.53	10.8E3	(86,-86)	<i>Dagaut 91</i>
OH+CH ₃ ↔CH ₃ O+H	5.7E12	-0.23	13.9E3	(87,-87)	<i>Dagaut 91</i>
OH+CH ₄ ↔CH ₃ +H ₂ O	1.6E7	1.83	2.7E3	(88,-88)	<i>Baulch 94</i>
OH+C ₂ H↔C ₂ H ₂ +O	1.8E13	0.	0.	(89,-89)	<i>Tsang 86</i>
OH+C ₂ H↔CH ₂ +CO	1.8E13	0.	0.	(90,-90)	<i>Tsang 86</i>
OH+C ₂ H↔HCCO+H	2.0E13	0.	0.	(91,-91)	<i>Dagaut 91</i>
OH+C ₂ H ₂ ↔C ₂ H+H ₂ O	1.4E4	2.68	12.0E3	(92,-92)	<i>Tsang 86</i>
OH+C ₂ H ₂ ↔CH ₂ CO+H	2.2E-4	4.5	-1.0E3	(93,-93)	<i>Dagaut 91</i>
OH+C ₂ H ₂ ↔CH ₃ +CO	4.8E-4	4.	-2.0E3	(94,-94)	<i>Dagaut 91</i>
OH+C ₂ H ₃ ↔C ₂ H ₂ +H ₂ O	3.0E13	0.	0.	(95,-95)	<i>Tsang 86</i>
OH+C ₂ H ₃ ↔CH ₃ CHO	3.0E13	0.	0.	(96,-96)	<i>Tsang 86</i>
OH+C ₂ H ₄ ↔C ₂ H ₃ +H ₂ O	2.0E13	0.	5.9E3	(97,-97)	<i>Baulch 94</i>
OH+C ₂ H ₄ ↔CH ₃ +CH ₂ O	2.0E12	0.	0.9E3	(98,-98)	<i>Glarborg 86</i>
OH+C ₂ H ₅ ↔C ₂ H ₄ +H ₂ O	2.4E13	0.	0.	(99,-99)	<i>Tsang 86</i>
OH+C ₂ H ₅ →CH ₃ +H+CH ₂ O	2.4E13	0.	0.	(100)	<i>Tsang 86</i>
OH+C ₂ H ₆ ↔C ₂ H ₅ +H ₂ O	7.2E6	2.	0.9E3	(101,-101)	<i>Baulch 94</i>
OH+OH↔H ₂ O+O	1.5E9	1.14	0.1E3	(102,-102)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de H₂O					
H ₂ O+CH↔CH ₂ OH	5.7E12	0.	-0.8E3	(103,-103)	<i>Baulch 94</i>
H ₂ O+CH ₂ (S)↔CH ₃ OH	1.8E13	0.	0.	(104,-104)	<i>Tsang 86</i>
Réactions de CO					
CO+CH ₃ (+M)↔CH ₃ CO(+M)	k _∞ 5.0E11	0.	6.9E3	(105,-105)	<i>Baulch 94</i>
	k ₀ 1.1E14	0.	3.8E3		
coefficients de Troe: 0.5 1. 1.0E8					
CO+O+M↔CO ₂ +M	1.54E15	0.	3.0E3	(106,-106)	<i>Tsang 86</i>
O ₂ /0.4/ CO/0.75/ CO ₂ /1.5/ H ₂ O/6.5/ CH ₄ /3.0/ C ₂ H ₆ /3.0/ Ar/0.35/ N ₂ /0.4/ He/0.35/					
CO+OH↔CO ₂ +H	6.3E6	1.5	-0.5E3	(107,-107)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de HC(•)O					
HCO+M↔H+CO+M	1.9E17	-1.	17.0E3	(108,-108)	<i>Wang 97</i>

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

HCO+H \leftrightarrow H ₂ +CO	9.0E13	0.	0.	(109,-109)	<i>Baulch 94</i>
HCO+H \leftrightarrow O+CH ₂	4.0E13	0.	102.5E3	(110,-110)	<i>Tsuboi 81 Nist</i>
HCO+CH ₂ (S) \leftrightarrow CH ₃ +CO	1.8E13	0.	0.	(111,-111)	<i>Tsang 86</i>
HCO+CH ₂ (T) \leftrightarrow CH ₃ +CO	1.8E13	0.	0.	(112,-112)	<i>Tsang 86</i>
HCO+CH ₃ \leftrightarrow CH ₄ +CO	1.2E14	0.	0.	(113,-113)	<i>Tsang 86</i>
HCO+CH ₃ \leftrightarrow CH ₃ CHO	1.8E13	0.	0.	(114,-114)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ +CH ₂ O \leftrightarrow HCO+CH ₄	7.7E-8	6.1	1.97E3	(115,-115)	<i>Baulch 94</i>
HCO+C ₂ H \leftrightarrow C ₂ H ₂ +CO	6.0E13	0.	0.	(116,-116)	<i>Tsang 86</i>
HCO+C ₂ H ₃ \leftrightarrow C ₂ H ₄ +CO	9.0E13	0.	0.	(117,-117)	<i>Tsang 86</i>
C ₂ H ₃ +CH ₂ O \leftrightarrow HCO+C ₂ H ₄	5.4E3	2.81	5.86E3	(118,-118)	<i>Tsang 86</i>
HCO+C ₂ H ₅ \leftrightarrow C ₂ H ₆ +CO	1.2E14	0.	0.	(119,-119)	<i>Tsang 86</i>
C ₂ H ₅ +CH ₂ O \leftrightarrow HCO+C ₂ H ₆	5.5E3	2.81	5.86E3	(120,-120)	<i>Tsang 86</i>
HCO+O \leftrightarrow H+CO ₂	3.0E13	0.	0.	(121,-121)	<i>Baulch 94</i>
HCO+O \leftrightarrow OH+CO	3.0E13	0.	0.	(122,-122)	<i>Baulch 94</i>
HCO+OH \leftrightarrow H ₂ O+CO	1.1E14	0.	0.	(123,-123)	<i>Baulch 94</i>
HCO+HCO \leftrightarrow CH ₂ O+CO	3.0E13	0.	0.	(124,-124)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de CH₂O					
CH ₂ O+M \leftrightarrow HCO+H+M	1.40E36	-5.54	96.8E3	(125,125)	<i>Baulch 94</i>
O ₂ /0.4/ CO/0.75/ CO ₂ /1.5/ H ₂ O/6.5/ CH ₄ /3.0/ C ₂ H ₆ /3.0/ Ar/0.35/ N ₂ /0.4/ He/0.35/					
CH ₂ O+M \leftrightarrow CO+H ₂ +M	3.26E36	-5.54	96.8E3	(126,-126)	<i>Baulch 94</i>
O ₂ /0.4/ CO/0.75/ CO ₂ /1.5/ H ₂ O/6.5/ CH ₄ /3.0/ C ₂ H ₆ /3.0/ Ar/0.35/N ₂ /0.4/ He/0.35/					
CH ₂ O+H \leftrightarrow HCO+H ₂	1.3E8	1.62	2.1E3	(127,-127)	<i>Baulch 94</i>
CH ₂ O+CH \leftrightarrow CH ₂ CHO	9.6E13	0.	-0.5E3	(128,-128)	<i>Baulch 94</i>
CH ₂ O+CH ₂ (S) \leftrightarrow CH ₃ +HCO	1.2E12	0.	0.	(129,-129)	<i>Tsang 86</i>
CH ₂ O+O \leftrightarrow HCO+OH	4.1E11	0.57	2.7E3	(130,-130)	<i>Baulch 94</i>
CH ₂ O+OH \leftrightarrow HCO+H ₂ O	3.4E9	1.18	-0.4E3	(131,-131)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de CH₃O•					
CH ₃ O+M \leftrightarrow CH ₂ O+H+M	1.55E14	0.	13.5E3	(132,-132)	<i>Baulch 94</i>
O ₂ /0.4/ CO/0.75/ CO ₂ /1.5/ H ₂ O/6.5/ CH ₄ /3.0/ C ₂ H ₆ /3.0/ Ar/0.35/ N ₂ /0.4/ He/0.35/					
CH ₃ O+H \leftrightarrow CH ₂ O+H ₂	1.8E13	0.	0.	(133,-133)	<i>Baulch 94</i>
CH ₃ O+CH ₂ (S) \leftrightarrow CH ₃ +CH ₂ O	1.8E13	0.	0.	(134,-134)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+CH ₂ (T) \leftrightarrow CH ₃ +CH ₂ O	1.8E13	0.	0.	(135,-135)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+CH ₃ \leftrightarrow CH ₂ O+CH ₄	2.4E13	0.	0.	(136,-136)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+CH ₄ \leftrightarrow CH ₃ +CH ₃ OH	1.6E11	0.	8.8E3	(137,-137)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+C ₂ H \leftrightarrow CH ₂ O+C ₂ H ₂	2.4E13	0.	0.	(138,-138)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+C ₂ H ₃ \leftrightarrow CH ₂ O+C ₂ H ₄	2.4E13	0.	0.	(139,-139)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+C ₂ H ₄ \leftrightarrow CH ₂ O+C ₂ H ₅	1.2E11	0.	6.7E3	(140,-140)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+C ₂ H ₅ \leftrightarrow CH ₂ O+C ₂ H ₆	2.4E13	0.	0.	(141,-141)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+C ₂ H ₆ \leftrightarrow C ₂ H ₅ +CH ₃ OH	2.4E11	0.	7.0E3	(142,-142)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+O \leftrightarrow CH ₂ O+OH	1.8E12	0.	0.	(143,-143)	<i>Baulch 94</i>
CH ₃ O+OH \leftrightarrow CH ₂ O+H ₂ O	1.8E13	0.	0.	(144,-144)	<i>Tsang 86</i>
CH ₃ O+CO \leftrightarrow CH ₃ +CO ₂	1.6E13	0.	11.7E3	(145,-145)	<i>Tsang 86</i>

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

$\text{CH}_3\text{O}+\text{HCO}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}$	9.1E13	0.	0.	(146,-146)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_2\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCO}$	1.0E11	0.	3.0E3	(147,-147)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}+\text{CH}_3\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$	6.0E13	0.	0.	(148,-148)	<i>Tsang 86</i>
Réactions de $\bullet\text{CH}_2\text{OH}$					
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{M}\leftrightarrow\text{H}+\text{CH}_2\text{O}+\text{M}$	1.26E16	0.	30.0E3	(149,-149)	<i>Baulch 94</i>
O ₂ /0.4/ CO/0.75/ CO ₂ /1.5/ H ₂ O/6.5/ CH ₄ /3.0/ C ₂ H ₆ /3.0/ Ar/0.35/ N ₂ /0.4/ He/0.35/					
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{OH}$	9.6E13	0.	0.	(150,-150)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{H}_2$	6.0E12	0.	0.	(151,-151)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}$	6.7E5	2.	13.4E3	(152,-152)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2(\text{S})\leftrightarrow\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}$	1.8E13	0.	0.	(153,-153)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}$	2.4E13	0.	0.	(154,-154)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{O}$	1.2E12	0.	0.	(155,-155)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.2E13	0.	0.	(156,-156)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{CH}_4+\text{CH}_2\text{O}$	2.4E12	0.	0.	(157,-157)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_4\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_3$	21.7	3.1	16.2E3	(158,-158)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_2\text{O}$	4.8E13	0.	0.	(159,-159)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_2\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_3+\text{CH}_2\text{O}$	7.2E11	0.	9.0E3	(160,-160)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_3\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_2\text{O}$	4.2E13	0.	0.	(161,-161)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3\text{OH}$	2.4E12	0.	0.	(162,-162)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_6+\text{CH}_2\text{O}$	2.4E12	0.	0.	(163,-163)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_6\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_5$	199.	3.	14.0E3	(164,-164)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}$	4.2E13	0.	0.	(165,-165)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{OH}\leftrightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{O}$	2.4E13	0.	0.	(166,-166)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{HCO}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CO}$	1.2E14	0.	0.	(168,-168)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{HCO}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_2\text{O}$	1.8E14	0.	0.	(169,-169)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCO}$	5.5E3	2.8	5.9E3	(170,-170)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_3\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{O}$	2.4E13	0.	0.	(171,-171)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_2\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{HCHO}$	1.4E13	0.	0.	(172,-172)	<i>Tsang 87</i>
Réactions de CH_3OH					
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	2.0E14	0.	5.3E3	(173,-173)	<i>Hidaka 89</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{O}+\text{H}_2$	4.2E6	2.1	4.9E3	(174,-174)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2(\text{S})\leftrightarrow\text{CH}_2\text{OH}+\text{CH}_3$	1.5E12	0.	0.	(175,-175)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{OH}$	31.9	3.2	7.2E3	(176,-176)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{O}$	14.4	3.1	6.9E3	(177,-177)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_2\text{OH}$	6.0E12	0.	0.	(178,-178)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_2+\text{CH}_3\text{O}$	1.2E12	0.	0.	(179,-179)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_3\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_2\text{OH}$	31.9	3.2	7.2E3	(180,-180)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_3\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3\text{O}$	14.4	3.1	6.9E3	(181,-181)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{OH}+\text{OH}$	3.4E13	0.	5.5E3	(182,-182)	<i>Grotheer 81</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{O}+\text{OH}$	1.0E13	0.	4.7E3	(183,-183)	<i>Warnatz 84</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	3.1E6	2.	-3.4E2	(184a,-184a)	<i>Atkinson86</i>
$\text{CH}_3\text{OH}+\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	5.4E5	2.	-3.4E2	(184b,-184b)	<i>Atkinson86</i>

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_3\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{OH}$	3.0E11	0.	4.1E3	(185,-185)	<i>Tsang 87</i>
Réactions de HCCO					
$\text{HCCO}+\text{M}\leftrightarrow\text{CH}+\text{CO}+\text{M}$	6.0E15	0.	58.8E3	(186,-186)	<i>Dagaut 91</i>
$\text{HCCO}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_2(\text{T})+\text{CO}$	1.5E14	0.	0.	(187a,-187a)	<i>Baulch 94</i>
$\text{HCCO}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO}$	1.3E14	0.	0.	(187a,-187a)	<i>Peeters 97</i>
$\text{HCCO}+\text{CH}_2(\text{T})\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}+\text{CH}_2\text{O}$	1.0E13	0.	2.0E3	(188,-188)	<i>Dagaut 91</i>
$\text{HCCO}+\text{CH}_2(\text{T})\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_3+\text{CO}$	3.0E13	0.	0.	(189,-189)	<i>Dagaut 91</i>
$\text{HCCO}+\text{O}\rightarrow\text{CO}+\text{CO}+\text{H}$	9.6E13	0.	0.	(190)	<i>Baulch 94</i>
$\text{HCCO}+\text{OH}\rightarrow\text{HCO}+\text{CO}+\text{H}$	1.0E13	0.	0.	(191)	<i>Dagaut 91</i>
Réactions de $\bullet\text{CH}_2\text{CO}$					
$\text{CH}_2\text{CO}+\text{M}\leftrightarrow\text{CH}_2(\text{S})+\text{CO}+\text{M}$	6.57E15	0.	57.6E3	(192,-192)	<i>Frank 86</i>
$\text{O}_2/0.4/ \text{CO}/0.75/ \text{CO}_2/1.5/ \text{H}_2\text{O}/6.5/ \text{CH}_4/3.0/ \text{C}_2\text{H}_6/3.0/ \text{Ar}/0.35/\text{N}_2/0.4/ \text{He}/0.35/$					
$\text{CH}_2\text{CO}+\text{M}\leftrightarrow\text{HCCO}+\text{H}+\text{M}$	2.7E17	0.	87E3.	(193,-193)	<i>Frank 86</i>
$\text{O}_2/0.4/ \text{CO}/0.75/ \text{CO}_2/1.5/ \text{H}_2\text{O}/6.5/ \text{CH}_4/3.0/ \text{C}_2\text{H}_6/3.0/ \text{Ar}/0.35/ \text{N}_2/0.4/ \text{He}/0.35/$					
$\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CO}$	1.8E13	0.	3.4E3	(194,-194)	<i>Baulch 94</i>
$\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}\leftrightarrow\text{HCCO}+\text{H}_2$	5.0E13	0.	8.0E3	(195,-195)	<i>Dagaut 91</i>
$\text{CH}_2\text{CO}+\text{CH}_2\leftrightarrow\text{C}_2\text{H}_4+\text{CO}$	1.3E14	0.	0.	(196,-196)	<i>Canosa-Mas 84</i>
$\text{CH}_2\text{CO}+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2+\text{CO}_2$	1.8E12	0.	1.3E3	(197,-197)	<i>Dagaut 91</i>
$\text{CH}_2\text{CO}+\text{O}\leftrightarrow\text{HCCO}+\text{OH}$	1.0E13	0.	8.0E3	(198,-198)	<i>Dagaut 91</i>
$\text{CH}_2\text{CO}+\text{OH}\leftrightarrow\text{HCCO}+\text{H}_2\text{O}$	7.5E12	0.	2.0E3	(199,-199)	<i>Dagaut 91</i>
$\text{CH}_2\text{CO}+\text{R}_2\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CO}_2$	2.52E12	0.	0.	(200a,-200a)	<i>Baulch</i>
$\text{CH}_2\text{CO}+\text{R}_2\text{OH}\leftrightarrow\text{R}_6\text{CH}_2\text{OH}+\text{B}_2\text{CO}$	4.68E12	0.	0.	(200b,-200b)	<i>Baulch</i>
Réactions de $\text{CH}_3\text{C}(\bullet)\text{O}$					
$\text{CH}_3\text{CO}+\text{H}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{HCO}$	9.6E13	0.	0.	(201,-201)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_2(\text{S})\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{CO}$	1.8E13	0.	0.	(202,-202)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_2(\text{T})\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{CO}$	1.8E13	0.	0.	(203,-203)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{CO}+\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3+\text{CO}_2$	9.6E12	0.	0.	(204,-204)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{CO}+\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$	1.2E13	0.	0.	(205,-205)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{CO}+\text{OH}\rightarrow\text{CH}_3+\text{CO}+\text{OH}$	3.0E13	0.	0.	(206)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{CO}+\text{HCO}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CO}$	9.0E12	0.	0.	(207,-207)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_2\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{CHO}+\text{HCO}$	1.8E11	0.	12.9E3	(208,-208)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_3\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_2\text{CO}$	6.0E12	0.	0.	(209,-209)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_3\text{O}\leftrightarrow\text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{CHO}$	6.0E12	0.	0.	(210,-210)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_3\text{OH}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_2\text{OH}$	4.85E3	3.	12.3E3	(211,-211)	<i>Tsang 87</i>
$\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_3\text{CO}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_2\text{CO}$	1.2E13	0.	0.	(212,-212)	<i>Tsang 86</i>
Réactions de $\bullet\text{CH}_2\text{CHO}$					
$\text{CH}_2\text{CHO}\leftrightarrow\text{CH}_3\text{CO}$	1.0E13	0.	47.0E3	(213,-213)	<i>Colket 75</i>
$\text{CH}_2\text{CHO}\leftrightarrow\text{H}+\text{CH}_2\text{CO}$	1.6E13	0.	35.0E3	(214,-214)	<i>Colket 75</i>
Réactions de CH_3CHO					
$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}\leftrightarrow\text{H}_2+\text{CH}_3\text{CO}$	4.0E13	0.	4.2E3	(215,-215)	<i>Warnatz 84</i>
$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{CH}_3\leftrightarrow\text{CH}_3\text{CO}+\text{CH}_4$	2.0E-6	5.6	2.5E3	(216,-216)	<i>Baulch 94</i>

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

CH3CHO+C2H3 \leftrightarrow C2H4+CH3CO	8.1E10	0.	3.7E3	(217,-217)	Scherzer 87
CH3CHO+C2H5 \leftrightarrow C2H6+CH3CO	1.3E12	0.	8.5E3	(218,-218)	Hohlein 70
CH3CHO+O \leftrightarrow CH3CO+OH	1.4E13	0.	2.3E3	(219,-219)	Cavanagh 90
CH3CHO+OH \leftrightarrow CH3CO+H2O	4.2E12	0.	0.5E3	(220,-220)	Cavanagh 90
CH3CHO+CH3O \leftrightarrow CH3CO+CH3OH	2.4E11	0.	1.8E3	(221,-221)	Cavanagh 90
CH3CHO+CH2CHO \leftrightarrow CH3CHO+CH3CO	2.5E7	0.	0.	(222,-222)	Schuchmann 70
Réactions de C₂H₄O					
C2H4O \leftrightarrow CH4+CO	1.2E13	0.	57.2E3	(223,-223)	Lifshitz 83
C2H4O \leftrightarrow CH3CHO	7.3E13	0.	57.2E3	(224,-224)	Lifshitz 83
C2H4O \leftrightarrow CH3+HCO	3.6E13	0.	57.2E3	(225,-225)	Lifshitz 83
C2H4O+H \leftrightarrow H2+CH2CHO	2.0E13	0.	8.3E3	(226,-226)	Lifshitz 83
C2H4O+H \leftrightarrow H2O+C2H3	5.0E9	0.	5.0E3	(227,-227)	Lifshitz 83
C2H4O+H \leftrightarrow C2H4+OH	9.5E10	0.	5.0E3	(228,-228)	Lifshitz 83
C2H4O+CH3 \leftrightarrow CH4+CH2CHO	1.1E12	0.	11.8E3	(229,-229)	Baldwin 84
C2H4O+CH3 \leftrightarrow C2H5+CH2O	1.4E11	0.	7.6E3	(230,-230)	Ranzi 94
C2H4O+CH3 \leftrightarrow C2H4+CH3O	1.5E10	0.	7.6E3	(231,-231)	Ranzi 94
C2H4O+C2H \leftrightarrow C2H2+CH2CHO	1.2E12	0.	9.8E3	(232,-232)	Ranzi 94
C2H4O+C2H3 \leftrightarrow C2H4+CH2CHO	2.0E12	0.	9.3E3	(233,-233)	Ranzi 94
C2H4O+C2H5 \leftrightarrow C2H6+CH2CHO	6.8E11	0.	11.4E3	(234,-234)	Ranzi 94
C2H4O+O \leftrightarrow OH+CH2CHO	1.9E12	0.	5.2E3	(235,-235)	Bogan 78
C2H4O+OH \leftrightarrow H2O+CH2CHO	1.8E13	0.	3.6E3	(236,-236)	Baldwin 84
C2H4O+HCO \leftrightarrow CH2O+CH2CHO	3.7E12	0.	15.8E3	(237,-237)	Ranzi 94
C2H4O+CH3O \leftrightarrow CH3OH+CH2CHO	1.3E12	0.	5.8E3	(238,-238)	Ranzi 94
C2H4O+CH2OH \leftrightarrow CH3OH+CH2CHO	8.4E11	0.	13.4E3	(239,-239)	Ranzi 94
C2H4O+CH3CO \leftrightarrow CH3CHO+CH2CHO	4.0E12	0.	17.5E3	(240,-240)	Ranzi 94
C2H4O+CH2CHO \leftrightarrow CH3CHO+CH2CHO	6.8E11	0.	15.4E3	(241,-241)	Ranzi 94
Réactions de C₂H₅O•					
C2H5O \leftrightarrow CH2O+CH3	8.0E13	0.	21.5E3	(242,-242)	Baulch 94
C2H5O \leftrightarrow CH3CHO+H	2.0E14	0.	23.3E3	(243,-243)	Heicklen 88
Réactions de C₂H₅OH					
C2H5OH(+M) \leftrightarrow C2H5+OH(+M)	k _∞	1.2E+23	-1.54	96.0E3	(243b,-243b) Marinov 99
	k ₀	3.2E85	-18.81	114.9E3	
coefficients de Troe	/0.5	300.0	9.0E2	5.0E3/.	
				CO ₂ /3.0/ H ₂ O/5.0/ CO/2.0/ H ₂ /2.0/	
C2H5OH(+M) \leftrightarrow C2H4+H2O(+M)	k _∞	2.8E+13	0.09	66.1E3	(243c,-243c) Marinov 99
	k ₀	2.6E83	-18.85	86.5E3	
coefficients de Troe	/0.7	350.0	8.0E2	3.8E3/.	
				H ₂ O/5.0/	
C2H5OH(+M) \leftrightarrow CH3CHO+H2(+M)	k _∞	7.2E+11	0.095	91.0E3	(243d,-243d) Marinov 99
	k ₀	4.5E87	-19.42	115.6E3	
coefficients de Troe	/0.9	900.0	1.1E3	3.5E3/.	
				H ₂ O/5.0/	
C2H5OH+H \leftrightarrow H2+C2H5O	1.5E07	1.6	3.04E3	(243e,-243e)	Marinov 99

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

C2H5OH+O ↔OH+C2H5O	1.6E07	2.0	4.45E3	(243f,-243f)	Marinov 99
C2H5OH+OH ↔H2O+C2H5O	7.5E11	0.3	1.6E3	(243g,-243g)	Marinov 99
C2H5OH+OOH ↔H2O2+C2H5O	2.5E12	0.	24.0E3	(243h,-243h)	Marinov 99
C2H5OH+CH3 ↔CH4+C2H5O	1.4E02	2.99	7.65E3	(243i,-243i)	Marinov 99
C2H5OH+H ↔H2+H+CH3CHO	2.6E07	1.65	2.8E3	(243j,-243j)	Marinov 99
C2H5OH+H ↔H2+OH+C2H4	1.2E07	1.8	5.1E3	(243k,-243k)	Marinov 99
C2H5OH+O ↔OH+H+CH3CHO	1.9E07	1.85	1.82E3	(243l,-243l)	Marinov 99
C2H5OH+O ↔OH+OH+C2H4	9.4E07	1.7	5.46E3	(243m,-243m)	Marinov 99
C2H5OH+OH ↔H2O+H+CH3CHO	4.6E11	0.15	0.	(243n,-243n)	Marinov 99
C2H5OH+OH ↔H2O+OH+C2H4	1.7E11	0.27	0.6E3	(243o,-243o)	Marinov 99
C2H5OH+CH3 ↔CH4+H+CH3CHO	7.3E02	2.99	7.9E3	(243p,-243p)	Marinov 99
C2H5OH+CH3 ↔CH4+OH+C2H4	2.2E02	3.18	9.6E3	(243q,-243q)	Marinov 99
C2H5OH+HO2↔H2O2+OH+C2H4	1.2E04	2.55	15.7E3	(243r,-243r)	Marinov 99
C2H5OH+HO2↔H2O2+CH3CHO+H	8.2E03	2.55	10.7E3	(243s,-243s)	Marinov 99
Réactions de O₂					
O+O+M↔O2+M	5.40E13	0.	-1.79E3	(244,-244)	Baulch 94
O ₂ /0.4/ CO/0.75/ CO ₂ /1.5/ H ₂ O/6.5/ CH ₄ /3.0/ C ₂ H ₆ /3.0/ Ar/0.35/ N ₂ /0.4/ He/0.35/					
O2+H↔OH+O	1.5E14	0.	14.8E3	(245,-245)	Baulch 94
O2+H(+M)↔HO2(+M)	k _∞ 4.52E13	0.	0.	(246,-246)	Cobos 85
	k ₀ 1.8E18	-0.8	0.		
coefficients de Troe /0.5 1.0 1.0E8/					
O ₂ /0.4/ CO/0.75/ CO ₂ /1.5/ H ₂ O/0.0/ CH ₄ /3.0/ C ₂ H ₆ /3.0/ Ar/0.29/					
O2+H(+H2O)↔HO2(+H2O)					
	k _∞ 4.52E23	0.	0.	(246b,-246b)	Cobos 85
	k ₀ 6.9E15	0.	-2080.		
coefficients de Troe /0.45 1.0 1.0E8 /					
O ₂ /0.4/ CO/0.75/ CO ₂ /1.5/ H ₂ O/0.0/ CH ₄ /3.0/ C ₂ H ₆ /3.0/ Ar/0.29/					
O2+C↔CO+O	1.2E14	0.	0.	(247,-247)	Ranzi 94
O2+CH↔HCO+O	3.3E13	0.	0.	(248,-248)	Dagaut 91
O2+CH↔CO+OH	3.2E13	0.	0.	(249,-249)	Peeters 97
O2+CH2(S)→CO+OH+H	3.1E12	0.	0.	(250)	Baulch 94
O2+CH2(T)↔HCO+OH	4.3E10	0.	-0.5E3	(251,-251)	Dagaut 91
O2+CH2(T)↔CO2+H2	6.9E11	0.	0.5E3	(252,-252)	Dagaut 91
O2+CH2(T)→CO2+H+H	1.6E12	0.	1.0E3	(253)	Dagaut 91
O2+CH2(T)↔CO+H2O	1.9E10	0.	-1.0E3	(254,-254)	Dagaut 91
O2+CH2(T)→CO+OH+H	8.6E10	0.	-0.5E3	(255)	Dagaut 91
O2+CH2(T)↔CH2O+O	1.0E14	0.	4.5E3	(256,-256)	Dagaut 91
O2+CH3(+M)↔CH3O2(+M)	k _∞ 7.8E8	1.2	0.	(257,-257)	Baulch 94
	k ₀ 5.6E25	-3.3	0.		
coefficients de Troe: 0.36 1 1.0E8					
O2+CH3↔CH3O+O	1.3E14	0.	31.3E3	(258,-258)	Baulch 94
O2+CH3↔CH2O+OH	3.0E30	-4.69	36.6E3	(259,-259)	Dagaut 91
O2+CH4↔CH3+HO2	4.0E13	0.	56.7E3	(260,-260)	Baulch 94
O2+C2H↔CO+HCO	3.8E13	-0.16	0.	(261,-261)	Tiesemann97

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

					/Tsang86
O2+C2H \leftrightarrow HCCO+O	9.0E12	-0.16	0.	(262,-262)	Tiesemann97 /Tsang86
O2+C2H2 \leftrightarrow C2H+HO2	1.2E13	0.	74.5E3	(263,-263)	Tsang 86
O2+C2H2 \leftrightarrow HCO+HCO	7.0E8	1.8	30.6E3	(264,-264)	Benson 96
O2+C2H3 \leftrightarrow C2H2+HO2	1.34E6	1.61	-0.4E3	(265,-265)	Mebel Nist
O2+C2H3 \leftrightarrow CH2O+HCO	4.5E16	-1.39	1.0E3	(266a,-266a)	Mebel Nist
O2+C2H3 \leftrightarrow O+CH2CHO	3.3E11	0.29	10.	(266b,-266b)	Mebel Nist
O2+C2H4 \leftrightarrow C2H3+HO2	4.2E13	0.	57.4E3	(267,-267)	Tsang 86
O2+C2H5 \leftrightarrow C2H5O2	2.2E10	0.77	-0.6E3	(268,-268)	Wagner90
O2+C2H5 \leftrightarrow C2H4+HO2	8.4E11	0.	3.9E3	(269,-269)	Tsang 86
O2+C2H5 \leftrightarrow C2H5O+O	1.2E13	-0.2	27.9E3	(270,-270)	Bozzelli90
O2+C2H5 \leftrightarrow CH3CHO+OH	6.0E10	0.	6.9E3	(271,-271)	Tsang 86
O2+C2H6 \leftrightarrow C2H5+HO2	6.0E13	0.	51.7E3	(272,-272)	Baulch 94
O2+OH \leftrightarrow HO2+O	2.2E13	0.	52.5E3	(273,-273)	Tsang 86
O2+CO \leftrightarrow CO2+O	2.5E12	0.	47.7E3	(274,-274)	Tsang 86
O2+HCO \leftrightarrow CO+HO2	7.6E12	0.	0.41E3	(275,-275)	Timonen 88
O2+CH2O \leftrightarrow HCO+HO2	2.0E13	0.	36.8E3	(276,-276)	Tsang 86
O2+CH3O \leftrightarrow CH2O+HO2	2.2E10	0.	1.7E3	(277,-277)	Baulch 94
O2+CH2OH \leftrightarrow CH2O+HO2	1.2E12	0.	0.	(278,-278)	Tsang 87
O2+CH3OH \leftrightarrow CH2OH+HO2	2.0E13	0.	44.9E3	(279,-279)	Tsang 87
O2+HCCO \rightarrow CO+CO+OH	1.5E12	0.	2.5E3	(280)	Dagaut 91
O2+CH2CHO \rightarrow CH2O+OH+CO	5.9E9	0.	-1.4E3	(283)	Cox 90
O2+CH2CHO \leftrightarrow CH2CO+HO2	1.0E10	0.	-1.4E3	(284,-284)	Cox 90
O2+CH3CHO \leftrightarrow CH3CO+HO2	5.0E13	0.	36.4E3	(285,-285)	Cavanagh 90
O2+CH3CHO \leftrightarrow CH2CHO+HO2	1.0E13	0.5	46.0E3	(285b,-285b)	Ranzi 94
O2+C2H4O \leftrightarrow HO2+CH2CHO	5.0E13	0.	48.0E3	(286,-286)	Ranzi 94
O2+C2H5O \leftrightarrow CH3CHO+HO2	6.0E10	0.	1.7E3	(287,-287)	Baulch 94
Réactions de HO₂•					
HO2+H \leftrightarrow H2+O2	4.3E13	0.	1.4E3	(288,-288)	Baulch 94
HO2+H \leftrightarrow 2OH	1.7E14	0.	0.9E3	(289,-289)	Baulch 94
HO2+H \leftrightarrow H2O+O	3.0E13	0.	1.7E3	(290,-290)	Baulch 94
HO2+CH2(S) \leftrightarrow CH2O+OH	3.0E13	0.	0.	(291,-291)	Tsang 86
HO2+CH2(T) \leftrightarrow CH2O+OH	1.8E13	0.	0.	(292,-292)	Tsang 86
HO2+CH3 \leftrightarrow CH3O+OH	1.8E13	0.	0.	(293,-293)	Baulch 94
HO2+CH4 \leftrightarrow CH3+H2O2	9.0E12	0.	24.6E3	(294,-294)	Baulch 94
HO2+C2H \leftrightarrow HCCO+OH	1.8E13	0.	0.	(295,-295)	Tsang 86
HO2+C2H2 \leftrightarrow CH2CO+OH	6.0E9	0.	8.0E3	(296,-296)	Tsang 86
HO2+C2H3 \rightarrow OH+CH3+CO	3.0E13	0.	0.	(297)	Tsang 86
HO2+C2H4 \leftrightarrow CH3CHO+OH	6.0E9	0.	7.9E3	(298,-298)	Tsang 86
HO2+C2H4 \leftrightarrow C2H4O+OH	2.2E12	0.	17.2E3	(299,-299)	Baulch 94
HO2+C2H5 \rightarrow CH3+CH2O+OH	2.4E13	0.	0.	(300)	Tsang 86

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	3.0E11	0.	0.	(301,-301)	<i>Tsang 86</i>
$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.3E13	0.	20.4E3	(302,-302)	<i>Baulch 94</i>
$\text{HO}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.9E13	0.	-0.5E3	(303,-303)	<i>Baulch 94</i>
$\text{HO}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	1.5E15	0.	23.6E3	(304,-304)	<i>Tsang 86</i>
$\text{HO}_2 + \text{HCO} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{CO}_2$	3.0E13	0.	0.	(305)	<i>Tsang 86</i>
$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3.0E12	0.	13.0E3	(306,-306)	<i>Baulch 94</i>
$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	3.0E11	0.	0.	(307,-307)	<i>Tsang 86</i>
$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	1.2E13	0.	0.	(308,-308)	<i>Tsang 87</i>
$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	9.6E10	0.	12.6E3	(309,-309)	<i>Tsang 87</i>
$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{OH}$	3.0E13	0.	0.	(310)	<i>Tsang 86</i>
$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$	1.0E12	0.	10.0E3	(311,-311)	<i>Cavanagh 90</i>
$\text{HO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{CHO}$	1.6E12	0.	15.0E3	(312,-312)	<i>Ranzi 94</i>
$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.3E11	0.	-1.63E3	(313,-313)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de H₂O₂					
$\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M}) \rightarrow \text{OH} + \text{OH}(+\text{M})$	k_∞	3.0E14	0.	48.5E3	(314) <i>Baulch 94</i>
	k_0	3.0E17	0.	45.5E3	
	coefficients de Troe:		1	1	1.0E8
O ₂ /0.4/ CO/0.75/ CO ₂ /1.5/ H ₂ O/6.5/ CH ₄ /3.0/ C ₂ H ₆ /3.0/ Ar/0.35/ N ₂ /0.4/ He/0.35/					
$\text{OH} + \text{OH}(+\text{M}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	k_∞	7.23E13	-0.37	0.0	(-314) <i>Baulch 94</i>
	k_0	5.53E19	-0.76	0.0	
	coefficients de Troe:		1	1	1.0E8
O ₂ /0.4/ CO/0.75/ CO ₂ /1.5/ H ₂ O/6.5/ CH ₄ /3.0/ C ₂ H ₆ /3.0/ Ar/0.35/ N ₂ /0.4/ He/0.35/					
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$	1.7E12	0.	3.7E3	(315,-315)	<i>Baulch 94</i>
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	1.0E13	0.	3.6E3	(316,-316)	<i>Baulch 94</i>
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2(\text{S}) \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	3.0E13	0.	0.	(317,-317)	<i>Tsang 86</i>
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	1.2E10	0.	-0.6E3	(318,-318)	<i>Tsang 86</i>
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	6.6E11	0.	4.0E3	(319,-319)	<i>Baulch 94</i>
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	7.8E12	0.	1.3E3	(320,-320)	<i>Baulch 94</i>
Réactions de CO₂					
$\text{CO}_2 + \text{CH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	2.3E10	0.	0.	(321,-321)	<i>Tsang 86</i>
Réactions de CH₃O₂•					
$\text{CH}_3\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.5E13	0.	47.0E3	(322,-322)	<i>Ranzi 94</i>
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	9.6E13	0.	0.	(323,-323)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{H}$	3.0E13	0.	26.0E3	(324,-324)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2(\text{S}) \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	1.8E13	0.	0.	(325,-325)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	1.8E13	0.	0.	(326,-326)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	5.0E12	0.	-1.4E3	(327,-327)	<i>Cavanagh 90</i>
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3$	1.8E11	0.	18.5E3	(328,-328)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{HCCO}$	2.4E13	0.	0.	(329,-329)	<i>Tsang 86</i>
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}$	5.6E11	0.	24.5E3	(330,-330)	<i>Ranzi 94</i>
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{CHO}$	2.4E13	0.	0.	(331,-331)	<i>Tsang 86</i>

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	1.1E15	0.	20.0E3	(332,-332)	Nikisha 81/ Moshkina80
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3$	3.9E12	0.	24.5E3	(333,-333)	Ranzi 94
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	2.4E13	0.	0.	(334,-334)	Tsang 86
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	2.9E11	0.	14.9E3	(335,-335)	Tsang 86
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	3.6E13	0.	0.	(336,-336)	Tsang 86
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	6.0E13	0.	0.	(337,-337)	Tsang 86
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2$	3.0E12	0.	0.	(338,-338)	Ranzi 94
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CO}_2$	1.0E14	0.	24.0E3	(339,-339)	Ranzi 94
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H} + \text{CO}_2$	3.0E13	0.	0.	(340)	Tsang 86
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{HCO}$	1.0E12	0.	12.1E3	(341,-341)	Cavanagh 90
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	3.0E11	0.	0.	(342,-342)	Tsang 86
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	1.2E13	0.	0.	(343)	Tsang 87
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{OH}$	1.8E12	0.	13.7E3	(344,-344)	Tsang 87
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{O}$	2.8E11	0.	18.8E3	(345,-345)	Ranzi 94
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{CO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{HCCO}$	1.7E12	0.	27.0E3	(346,-346)	Ranzi 94
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CO} \leftrightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	2.4E13	0.	0.	(347,-347)	Tsang 86
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}$	1.0E12	0.	12.1E3	(348,-348)	Cavanagh 90
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{CHO}$	1.7E12	0.	19.2E3	(349,-349)	Ranzi 94
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{CHO}$	2.2E12	0.	16.0E3	(350,-350)	Ranzi 94
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	2.5E11	0.	-1.6E3	(351,-351)	Baulch 94
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	5.0E10	0.	0.	(352)	Ranzi 94
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{HO}_2$	2.4E12	0.	9.9E3	(353,-353)	Tsang 86
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.5E10	0.	-0.8E3	(354,-354)	Baulch 94
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	2.5E10	0.	-0.8E3	(355,-355)	Baulch 94
Réactions de $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$					
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	6.0E14	0.	42.3E3	(356,-356)	Baulch 94
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$	2.0E13	0.	4.8E3	(357,-357)	Baulch 94
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{OH} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2$	1.8E12	0.	-0.37E3	(358,-358)	Baulch 94
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	1.5E11	0.	6.5E3	(359)	Ranzi 94
Réactions de $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\cdot$					
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{H}$	4.2E12	0.	36.9E3	(360,-360)	Hughes 93
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} + \text{H}$	7.9E12	0.	21.0E3	(361,-361)	Ranzi 94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	2.0E12	0.	-1.2E3	(362,-362)	Ranzi 94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3$	3.9E12	0.	24.0E3	(363,-363)	Ranzi 94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}$	5.6E11	0.	24.4E3	(364,-364)	Ranzi 94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3$	3.9E12	0.	24.4E3	(365,-365)	Ranzi 94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	2.3E16	0.	21.9E3	(366,-366)	Moshkina 80 Nist
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	5.1E12	0.	19.5E3	(367,-367)	Ranzi 94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H} + \text{OH}$	5.6E12	0.	30.6E3	(368,-368)	Ranzi 94
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1.0E14	0.	24.0E3	(369,-369)	Ranzi 94

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

$C_2H_5O_2 + CH_2O \leftrightarrow C_2H_5O_2H + HCO$	4.5E12	0.	14.4E3	(370,-370)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2 + CH_3OH \leftrightarrow C_2H_5O_2H + CH_3O$	2.8E11	0.	18.4E3	(371,-371)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2 + CH_3OH \leftrightarrow C_2H_5O_2H + CH_2OH$	2.8E12	0.	19.5E3	(372,-372)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2 + CH_2CO \leftrightarrow C_2H_5O_2H + HCCO$	1.7E12	0.	24.4E3	(373,-373)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2 + CH_3CHO \leftrightarrow C_2H_5O_2H + CH_3CO$	3.9E12	0.	14.4E3	(374,-374)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2 + CH_3CHO \leftrightarrow C_2H_5O_2H + CH_2CHO$	1.7E12	0.	19.5E3	(375,-375)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2 + C_2H_4O \leftrightarrow C_2H_5O_2H + CH_2CHO$	2.2E12	0.	16.3E3	(376,-376)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2 + HO_2 \leftrightarrow O_2 + C_2H_5O_2H$	3.9E11	0.	-1.3E3	(377,-377)	Baulch 89
$C_2H_5O_2 + H_2O_2 \leftrightarrow C_2H_5O_2H + HO_2$	4.5E11	0.	10.8E3	(378,-378)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2 + CH_3O_2 \rightarrow C_2H_5O + CH_3O + O_2$	2.0E11	0.	0.	(379)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2 + CH_3O_2H \leftrightarrow C_2H_5O_2H + CH_3O_2$	1.1E12	0.	16.3E3	(380,-380)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2 + C_2H_5O_2 \leftrightarrow 2C_2H_5O + O_2$	4.1E10	0.	0.2E3	(381,-381)	Lightfoot 92
$C_2H_5O_2 + C_2H_5O_2 \leftrightarrow C_2H_5OH + CH_3CHO + O_2$	1.8E10	0.	0.2E3	(382,-382)	Lightfoot 92
Réactions de $\bullet C_2H_4O_2H$					
$C_2H_4O_2H \leftrightarrow C_2H_4O + OH$	1.5E11	0.	20.0E3	(383,-383)	Ranzi 94
$C_2H_4O_2H \leftrightarrow CH_2OH + CH_2O$	2.5E13	0.	27.5E3	(384,-384)	Ranzi 94
$C_2H_4O_2H \leftrightarrow C_2H_4 + HO_2$	2.0E13	0.	23.5E3	(385,-385)	Ranzi 94
Réactions de $C_2H_5O_2H$					
$C_2H_5O_2H \leftrightarrow C_2H_5O + OH$	4.0E15	0.	42.9E3	(386,-386)	Baulch 94
$C_2H_5O_2H + H \rightarrow CH_3CHO + OH + H_2$	3.2E13	0.	7.7E3	(387)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + CH_3 \rightarrow CH_3CHO + OH + CH_4$	5.7E11	0.	8.7E3	(388)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + C_2H \rightarrow CH_3CHO + OH + C_2H_2$	6.0E11	0.	9.2E3	(389)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + C_2H_3 \rightarrow CH_3CHO + OH + C_2H_4$	1.0E12	0.	8.7E3	(390)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + C_2H_5 \rightarrow CH_3CHO + OH + C_2H_6$	3.4E11	0.	11.4E3	(391)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + OH \rightarrow CH_3CHO + OH + H_2O$	5.9E12	0.	0.9E3	(392)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + HCO \rightarrow CH_3CHO + OH + CH_2O$	1.8E12	0.	16.7E3	(393)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + CH_3O \rightarrow CH_3CHO + OH + CH_3OH$	6.3E11	0.	5.5E3	(394)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + OH + CH_3OH$	4.2E11	0.	13.6E3	(395)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + CH_3CO \rightarrow 2CH_3CHO + OH$	2.0E12	0.	18.5E3	(396)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + CH_2CHO \rightarrow 2CH_3CHO + OH$	3.4E11	0.	15.7E3	(397)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + HO_2 \rightarrow CH_3CHO + OH + H_2O_2$	8.0E11	0.	16.2E3	(398)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + CH_3O_2 \rightarrow CH_3CHO + OH + CH_3O_2H$	1.1E12	0.	16.7E3	(399)	Ranzi 94
$C_2H_5O_2H + C_2H_5O_2 \rightarrow CH_3CHO + OH + C_2H_5O_2H$	1.1E12	0.	16.7E3	(400)	Ranzi 94
Réactions de $CH_3CO_3\bullet$					
$CH_3CO_3 + C_2H_4O \leftrightarrow CH_3CO_3H + CH_2CHO$	1.0E12	0.	9.3E3	(401,-401)	Ranzi 94
$CH_3CO_3 + HO_2 \leftrightarrow CH_3CO_3H + O_2$	5.5E10	0.	-2.6E3	(402,-402)	Cavanagh 90
$CH_3CO_3 + C_2H_5O_2H \leftrightarrow CH_3CO_3H + C_2H_5O_2$	5.0E11	0.	9.2E3	(403,-403)	Ranzi 94
$CH_3CO_3 + C_2H_5O_2H \rightarrow CH_3CHO + OH + CH_3CO_3H$	5.0E11	0.	9.2E3	(404)	Ranzi 94
$CH_3CO_3 + CH_3CO_3 \rightarrow 2CH_3 + O_2 + 2CO_2$	1.7E12	0.	-1.0E3	(405)	Cavanagh 90
Réaction de CH_3CO_3H					
$CH_3CO_3H \rightarrow CH_3 + CO_2 + OH$	1.0E16	0.	40.0E3	(406)	Cavanagh 90

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

Réactions produisant des C ₂ + radicalaires						
Réactions de C₂H₄						
C ₂ H ₄ +CH ₃ →C ₃ H ₇	2.1E10	0.	7.35E3	(407)		<i>Baulch 94</i>
C ₃ H ₇ →C ₂ H ₄ +CH ₃	1.2E13	-0.1	30200	(-407)		<i>Nist</i>
C ₃ H ₇ +CH ₄ →C ₃ H ₈ +CH ₃	0.024	0.	10870	(408)		<i>Nist</i>
C ₂ H ₅ +C ₂ H ₄ ↔C ₄ H ₉	1.1E11	0.	7.3E3	(409,-409)		<i>Baulch 94</i>
Réactions de C₂H₅						
C ₂ H ₅ +C ₂ H ₃ →1-C ₄ H ₈	1.5E13	0.	0.	(61b)		<i>Tsang 86</i>
C ₂ H ₅ +C ₂ H ₅ →nC ₄ H ₁₀	1.1E13	0.	0.	(65b)		<i>Baulch 94</i>
Réactions de HCO						
CHO+C ₂ H ₅ →C ₂ H ₅ CHO	1.8E13	0.	0.	(141b)		<i>Tsang 86</i>
Réactions de CH₃O						
CH ₃ O+CH ₃ ↔CH ₃ OCH ₃	1.2E13	0.	0.	(159b)		<i>Tsang 86</i>
Réactions de CH₂OH						
CH ₂ OH+C ₂ H ₅ ↔nC ₃ H ₇ OH	1.2E13	0.	0.	(189b)		<i>Tsang 87</i>
Réactions de CH₃CO						
CH ₃ CO+CH ₃ →C ₂ H ₆ CO	4.0E15	-0.8	0.	(231b)		<i>Tsang 86</i>
CH ₃ CO+C ₂ H ₅ →C ₃ H ₈ CO	3.1E14	-0.5	0.	(232b)		<i>Tsang 86</i>
Réactions rajoutées pour tenir compte de l'acroléine						
C ₂ H ₃ CHO+OH↔CO+C ₂ H ₃ +H ₂ O	1.0E13	0.0	0.0	(232c,-232c)		<i>Marinov 99</i>
C ₂ H ₃ CHO+O↔CO+C ₂ H ₃ +OH	7.2E12	0.0	2.0E3	(232d,-232d)		<i>Marinov 99</i>
C ₂ H ₃ CHO+O↔CH ₂ CO+CHO+H	5.0E7	1.76	0.08E3	(232e,-232e)		<i>Marinov 99</i>
C ₂ H ₃ CHO+H↔CO+C ₂ H ₃ +H ₂	4.0E13	0.0	4.2E3	(232f,-232f)		<i>Marinov 99</i>
C ₂ H ₃ CHO+H↔C ₂ H ₄ +CHO	2.0E13	0.0	3.5E3	(232g,-232g)		<i>Marinov 99</i>
C ₂ H ₃ CHO+O ₂ ↔CO+C ₂ H ₃ +OOH	3.0E13	0.0	36.0E3	(232h,-232h)		<i>Marinov 99</i>
aC ₃ H ₅ +O ₂ ↔C ₂ H ₃ CHO+OH	1.8E13	-0.41	22.9E3	(232i,-232i)		<i>Bozelli 99</i>
aC ₃ H ₅ +O↔C ₂ H ₃ CHO+H	1.8E14	0.0	0.0	(232j,-232j)		<i>Slagle 92</i>

Références bibliographiques pour la base C₀-C₂:

Atkinson R. *Int. J. Chem. Kinet.*, 18, 555 (1986).

Baldwin R.R., Keen A., Walker R.W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 80, 435 (1984).

Barbe, P.; Battin-Leclerc, F.; Côme, G.M. *J. Chim. Phys.*, 92, 1666 (1995).

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. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21, 411 (1992).

Benson, S.W. *Int. J. Chem. Kin.*, 28, 665. (1996)

Bogan D.J., Hand C.W. *J. Phys. Chem.*, 82, 2067 (1978).

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

- Bozzelli J.W., Dean A.M. *J. Phys. Chem.*, 94, 3313 (1990).
- Canosa-Mas C.E., Frey H.M., Walsh R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans 2*, 80, 561 (1984).
- Cavanagh J., Cox R.A., Olson G. *Combust. Flame*, 82, 15 (1990) .
- Colket M.B., Naegeli D.W., Glassman I. *Int. J. Chem. Kinet.*, 7, 223 (1975).
- Dagaut P., Boettner J.C., Cathonnet M. *Comb. Sci., Tech.*, 77, 127 (1991).
- Dean A.M., Westmoreland P.R. *Int. J. Chem. Kinet.*, 19, 207 (1987).
- Fournet, R.; Bauge, J.C.; Battin-Leclerc, F. *Int. J. Chem. Kin.*, 31, 361 (1999)
- Frank P., Bhaskaren K.A., Just Th. *J. Phys. Chem.*, 90, 2226 (1986).
- Glarborg P., Kee R. J., Miller J. A. *Combust. Flame*, 65, 177 (1986).
- Grotheer H.H., Just Th. *Chem. Phys. Lett.*, 78, 71 (1981).
- Heicklen J. *Advances in photochem.*, 14, 177 (1988).
- Hidaka Y., Oki T., Kawano H. *J. Phys. Chem.*, 93, 7134 (1989).
- Hohlein G., Freeman G.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6118 (1970).
- Hughes K.J., Pereira A.R., Pilling M.J. *Final report of the CEC contract CHEMCOM-JOUE-0036 C* (1993).
- Knyazev, V.D. ; Bencsura, A. ; Stoliarov, S.I.; Slagle, I.R. *J. Phys. Chem.*, 100, 11346 (1996).
- Lightfoot P.D., Cox R.A., Crowley J.N., Destriau M., Hayman G.D., Jenkin M.E., Moortgat G.K., Zabel F. *Atmos. Environ.*, 26A, 10, 1805 (1992).
- Lifshitz A., Ben-Hamou H. *J. Phys. Chem.*, 87, 1782 (1986).
- Mahmud K., Marshall P., Fontijn A. *J. Phys. Chem.*, 91, 1568 (1987).

Annexe 4 - Mécanisme homogène complet

Moshkina R.I., Polyak S.S., Sokolova N.A., Masterovoi I.F., Nalbandyan A.B. *Int. J. Chem. Kinet.*, 12, 315 (1980).

Murrell J.N., Rodriguez J.A. *J. Molec. Struct. (Theochem.)*, 139, 267(1986).

Nikisha L.V., Moshkina R.I., Polyak S.S., Vedeneev V.I. *Kinet. Cata.*, 22, 1104 (1981).

NIST Standard Reference Database 17, NIST Chemical Kinetics, version 5 (1993).

Ranzi E., Sogaro A., Gaffuri P., Pennati G., Faravelli T. *Comb. Sci. Tech.*, 96, 279 (1994).

Scherzer K., Loser U., Stiller W. *Z. Chem.*, 27, 300 (1987).

Schuchmann H.-P., Laidler K.J. *Can. J. Chem.*, 48, 2315 (1970).

Schulz G., Klotz H.-D., Spangenberg H.-J. *Z. Chem.*, 25, 88 (1985).

Tsang W., Hampson, R.F. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15, n°3 (1986).

Tsang W. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16, n°3 (1987).

Tsuboi T., Hashimoto K. *Combust. Flame*, 42, 61 (1981).

Wagner A.F., Slagle I.R., Sarzynski D., Gutman D. *J. Phys. Chem.*, 94, 1853 (1990).

Warnatz J. *Combustion Chemistry, Chap. 5, (Gardiner W.C. Ed.), Springer Verlag, New York* (1984).

Zhang, H.X.; Ahonkhai, S.I.; Back, M.H. *Can. J. Chem.*, 67, 1541 (1989)

Cette annexe a pour objectif de présenter avec concision le principe de fonctionnement et les applications des techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

1. Mesure de la surface spécifique (B.E.T.)

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité q de substance adsorbée sur un solide en fonction de la pression partielle p de la même substance au-dessus du solide, à une température donnée.

Expérimentalement, on peut classer les isothermes en 5 groupes où la nature de l'isotherme est liée à la porosité du solide. *Brunauer, Emmet et Teller* se sont attachés à décrire l'isotherme de type II par une théorie qui porte leur nom. Cette isotherme correspond à l'adsorption sur un solide non poreux ou macroporeux (*type fondamentale*).

L'isotherme de type II se comporte comme l'isotherme de Langmuir aux faibles pressions puis au lieu de tendre vers une valeur limite d'adsorption, un excès d'adsorption se développe jusqu'à l'atteinte de la condensation.

Les deux hypothèses simplificatrices du modèle sont : uniformité de la surface et absence d'interactions latérales entre molécules adsorbées. L'expression théorique linéarisée de l'isotherme est la suivante :

$$\frac{P}{q(P_0 - P)} = \frac{1}{q_m C} + \frac{C-1}{q_m C} \frac{P}{P_0} \quad [1]$$

Où P est la pression de la phase gazeuse et P_0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience, q est la quantité de gaz adsorbé et q_m est la quantité de gaz adsorbée pour obtenir une monocouche d'adsorbat sur la surface du catalyseur, C est une constante décrivant les interactions solide-adsorbat et dont la valeur a une influence sur la forme de l'isotherme. Elle est égale au rapport de la constante d'équilibre du processus d'adsorption sur la surface nue divisée par la constante d'équilibre du processus de condensation.

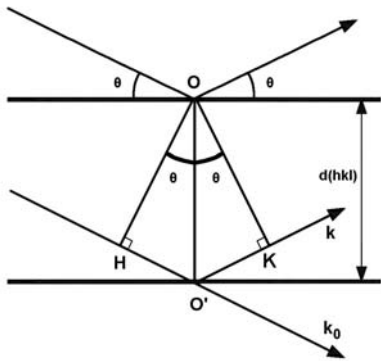
Dans l'expression précédente, la somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine donne $1/q_m$. On obtient ainsi la valeur de la quantité q_m pour constituer une monocouche. Il est alors possible d'en déduire l'aire du solide A (m^2) connaissant l'aire s occupée par molécule d'adsorbat, avec :

$$A = q_m N_A s . \quad [2]$$

2. Diffraction des Rayons X (D.R.X.)

Cette technique est très répandue. Elle permet d'obtenir des informations sur la géométrie et l'organisation atomique d'un solide organisé à partir de l'analyse des raies diffractées. L'emploi de rayons X est justifié par le fait que la longueur d'onde de ces rayons est proche de la dimension des distances interatomiques des solides (Angströms). Ainsi pour des solides bien cristallisés, les informations seront beaucoup plus riches que sur des matériaux amorphes où la structure locale est variable.

Le réseau cristallin est constitué de plans réticulaires (hkl) parallèles et équidistants de la distance d_{hkl} . Lors de la traversée du réseau cristallin, les rayons X de longueur d'onde λ sont diffractés en faisant un angle θ avec le plan atomique. Pour que deux rayons diffractés donnent lieu à une interférence constructive, la différence de chemin optique doit être un multiple de la longueur d'onde λ . C'est ce qu'exprime la loi de Bragg où les paramètres θ et λ sont des paramètres opératoires (**Figure A5-1**).



$$\text{Loi de Bragg} : n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad [3]$$

Figure A5-1. Loi de Bragg

Lors de l'analyse, c'est la méthode des poudres qui est utilisée et pour laquelle le paramètre λ est fixe tandis que θ est variable. Ainsi expérimentalement, l'échantillon tourne d'un angle θ autour de l'axe du diffractomètre et le détecteur recueille les ondes diffractées selon un angle 2θ . Les positions et les intensités des raies de diffraction obtenues sont alors comparées avec un fichier de référence (*JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) afin de déterminer la nature et la structure du cristal correspondant.

3. Microscopie Electronique à Transmission (M.E.T.)

La microscopie électronique à transmission est un outil permettant de détecter les compositions, les textures et les structures des phases présentes dans les catalyseurs hétérogènes. Cette détection s'accompagne d'une visualisation avec un pouvoir de résolution modulable entre 10^{-4} et 10^{-10} m ce qui est beaucoup plus important que les microscopes classiques qui eux, sont limités par les phénomènes de diffraction. Notons par contre que lors d'une analyse par M.E.T., l'échantillon est mis sous vide. De plus l'analyse M.E.T. peut être couplée à une microanalyse par émission X (E.D.X.).

Annexe 5 - Techniques de caractérisation des catalyseurs

Pour que l'analyse puisse se réaliser dans des conditions normales, l'échantillon doit pouvoir être traversé par les électrons tout en présentant une bonne résistance au bombardement électronique sous vide. Dans toutes nos analyses, les échantillons ont été préparés par la méthode suivante : le catalyseur est broyé dans un mortier en agate et la poudre est ensuite mise en suspension dans de l'éthanol et dispersée dans un bain à ultrasons. Une goutte est ensuite prélevée et déposée sur un support qui est constitué par une grille en cuivre de 3 mm de diamètre recouverte d'un film de carbone à trous. Ce support permet l'observation en haute résolution et des analyses E.D.X. complémentaires dans les zones où l'échantillon n'est pas supporté par le carbone. L'échantillon est ensuite placé sur un porte-objet qui est lui-même introduit dans la chambre d'analyse où règne un vide secondaire (10^{-5} Pa).

Un schéma du microscope M.E.T est fourni sur la [figure A5-2](#).

On trouve différents éléments constitutifs de l'appareil :

1. le canon à électron et la tension accélératrice en direction de l'anode
2. un système de plusieurs lentilles condenseur chargées de donner une image réduite de la source (de l'ordre du μm)
3. l'échantillon décrit précédemment
4. un objectif, chargé de donner une image réelle agrandie de la préparation (grandissement environ égal à 100)
5. un système de lentilles de projection (entre 3 et 5) qui donne une image réelle agrandie (multipliée par $10^3 - 10^4$) de l'image intermédiaire sur un écran fluorescent
6. un système de prise de vue situé sous l'écran fluorescent

A cause des différentes aberrations présentées par les lentilles, l'image de chaque point de l'objet est un disque dont le diamètre dépend de l'ouverture du faisceau. Les défauts qui affectent le plus la résolution sont les aberrations sphériques et de diffraction ainsi que à un moindre degré, l'aberration chromatique et l'astigmatisme.

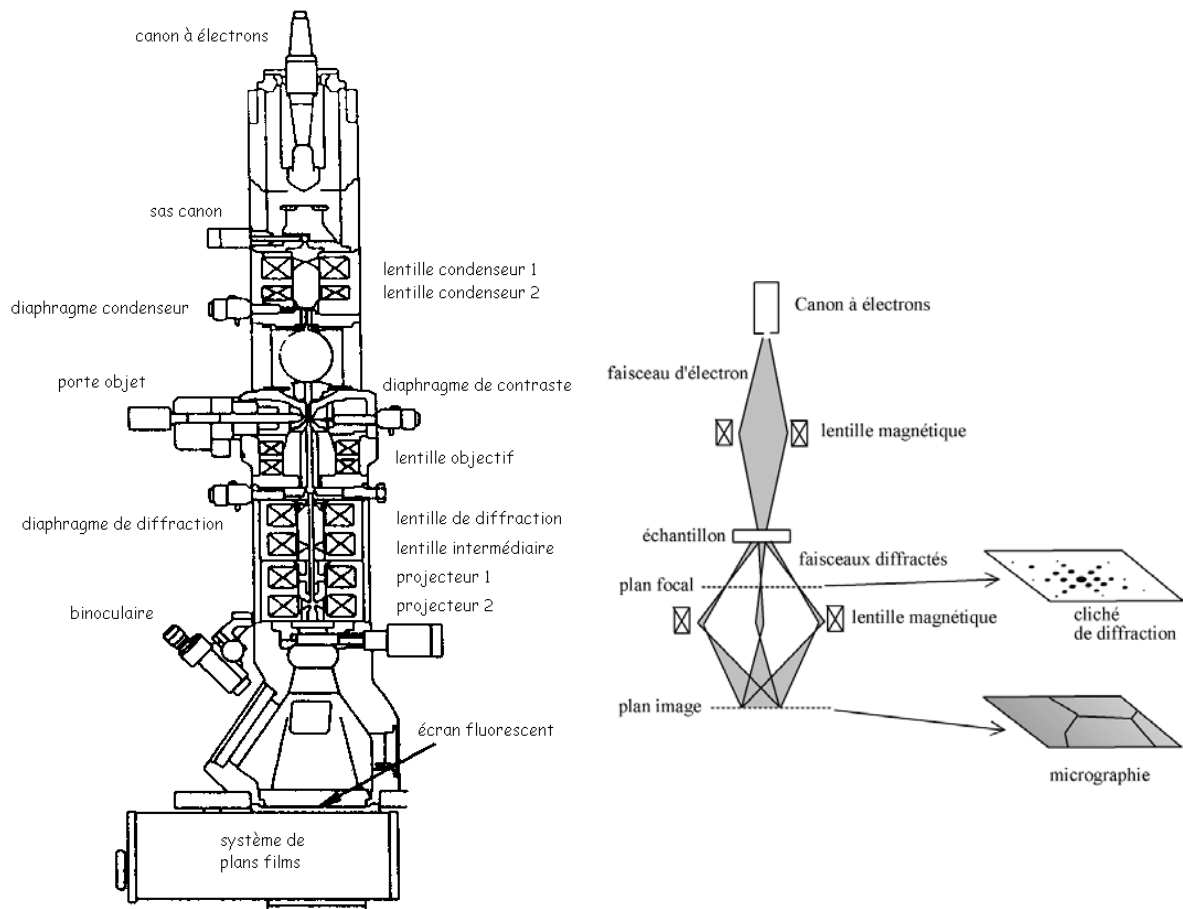


Figure A5-2. Schémas de principe du M.E.T.

Lors de l'utilisation du M.E.T., il existe différents types de diagrammes optiques. Dans le mode image, le filament, le diaphragme sélection de zone et l'échantillon sont conjugués. Dans ce cas, le diaphragme objectif définit l'ouverture de la sonde et constitue le point fixe du balayage. Le système de projection est mis au point sur le plan image de l'objectif, appelé plan de Gauss. Dans le mode sélection de zone, les diaphragmes objectif et sélection de zone sont conjugués. Dans ce cas, le diaphragme sélection de zone définit la zone observée et constitue le point fixe du balayage.

4. Microanalyse par émission X (E.D.X.)

La microanalyse E.D.X. est une des fonctions analytiques pouvant être associée au M.E.T. Elle permet d'étudier l'homogénéité d'un échantillon ainsi que la composition de solides.

Une diode formée d'un semi-conducteur Si(Li) placée à côté de l'échantillon permet de recueillir les photons X émis lors de l'impact du faisceau d'électron sur la matière. D'après la loi de Moseley, l'énergie des photons X est caractéristique des atomes constituant l'échantillon correspondant aux transitions K, L, et M des différents éléments.

Les détecteurs habituels (diode au silicium dopée au lithium) permettent d'observer les raies d'émission d'énergie comprise entre 1 et 40 keV. Dans certains cas les éléments légers ($Z < 11$) tels qu'oxygène ou carbone sont plus difficilement analysés parce que les photons émis sont de faible énergie et sont adsorbés avant détection. Dans notre cas, la fenêtre de la diode est en nitrure de bore et de type atmosphérique, donc sans interaction avec le vide du microscope et permet la détection des éléments légers (à partir du carbone) même si la quantification précise reste incertaine.

Le spectre d'énergie apparaît sous forme d'un histogramme. Il est traité par un logiciel informatique qui identifie les éléments présents et calcule les pourcentages atomiques de chacun, après déconvolution du signal. On obtient alors une identification et une quantification relative de l'échantillon.

Grâce au système d'éclairage, il est possible de concentrer une intensité importante dans une zone très petite, de l'ordre du nanomètre. Par ailleurs, les échantillons analysés sont ultraminces, ce qui limite les phénomènes de diffusion. Il en résulte une très bonne sélectivité spatiale d'analyse (1 nm).

Notons cependant qu'une forte intensité concentrée sur une petite zone peut engendrer une analyse destructrice. C'est ce que nous avons pu observer lorsque le faisceau était concentré sur certaines particules de nickel dans le cas du catalyseur Ni/La₂O₃. Dans ce cas, les compositions globales ont été déterminées avec un faisceau de 28 nm de diamètre sur une zone d'analyse de 250 nm de diamètre.

Quelques remarques importantes sur cette technique :

1. Les échantillons de catalyseurs sont le plus souvent suffisamment minces pour que les corrections d'adsorption soient négligeables.
2. L'intensité de la sonde électronique varie constamment et il n'existe pas de témoin de composition connue et fiable à l'échelle des zones habituellement analysées (quelques nanomètres). L'analyse se fait donc sans témoin et l'on calcule le rapport des concentrations des éléments pris deux à deux (C_A et C_B) à partir du rapport des intensités (I_A et I_B) de raies d'émission K ou L des deux éléments selon la relation suivante :

$$\frac{C_A}{C_B} = \frac{k_A I_A}{k_B I_B} \quad [4]$$

Annexe 5 - Techniques de caractérisation des catalyseurs

Les coefficients k_A et k_B sont calculés en fonction des valeurs théoriques des sections efficaces d'ionisation, des rendements de fluorescence, des intensités relatives des raies d'émission et du rendement du détecteur.

5. Réduction en température programmée (T.P.R.)

La réduction en température programmée (*Temperature Programmed Reduction T.P.R.*) permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de phases oxydes massiques ou supportées grâce à un suivi de l'hydrogène consommé, en fonction de la température et des conditions d'étude choisies.

Les pics correspondants donnent des informations sur la nature des interactions métal-support pour les catalyseurs supportés et la stabilité des matériaux analysés en atmosphère réductrice. Dans les conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la T.P.R. ainsi que de la température correspondant aux maxima de réduction constituent une empreinte du matériau solide.

La TPR consiste alors à placer un échantillon (50 mg) dans un réacteur (tube U en quartz de 6 mm de diamètre interne) chauffé à $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 25°C à 900°C dans un flux d'hydrogène et d'argon ($3\% \text{H}_2 - \text{N}_2$) à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. La variation du flux d'hydrogène, après piégeage de l'eau formée par un tamis moléculaire est suivie à l'aide d'un catharomètre. Le montage expérimental est présenté sur la [figure A5-3](#).

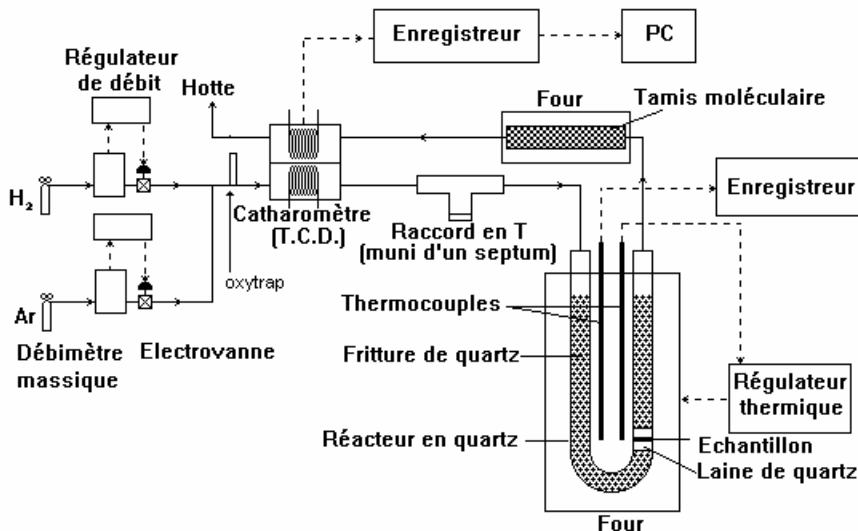


Figure A5-3. Schéma du montage de T.P.R.

Quelques remarques sur la technique :

1. Si la montée en température est rapide, les pics sont affinés et déplacés vers les hautes températures mais la résolution est moins bonne.
2. Une augmentation de la concentration d'hydrogène entraîne un décalage des pics de réduction vers les basses températures.
3. Une diminution du débit total aura les mêmes conséquences que celles décrites dans le point 1.
4. Lorsque la masse de l'échantillon augmente, la résolution des pics est moins bonne.
5. Une taille de grains élevée engendre un élargissement et un décalage des pics vers les hautes températures.

6. Oxydation en température programmée (T.P.O.)

Lors d'une oxydation en température programmée (TPO), l'échantillon est exposé à un flux gazeux contenant de l'oxygène (O₂), dilué dans un gaz inerte, tout en augmentant progressivement la température.

Cette technique permet de détecter la présence des différentes espèces oxydables (comme par exemple différentes formes de carbone) ayant des températures et des vitesses d'oxydation différentes.

La quantité de dépôt carboné qui s'oxyde est déduite de la quantification du CO₂ formé, le CO₂ étant détecté par spectrométrie de masse.

Le schéma expérimental est analogue à celui de la **figure A5-3**, seul le détecteur change.

Note : Le lecteur intéressé par les techniques de caractérisation, est invité à consulter les ouvrages de référence suivants :

[1] *Les techniques physiques d'étude des catalyseurs*. Sous la direction de Boris Imelik et Jacques C. Védrine. Centre National de la Recherche Scientifique – Institut de Recherches sur la Catalyse. **Editions Technip**.

[2] *Cinétique et Catalyse* de Gérard Scacchi, Michel Bouchy, Jean-François Foucaut et Orfan Zahraa. Génie des Procédés de l'Ecole de Nancy. **Editions Lavoisier Tec&Doc**.

Dans cette annexe, nous présentons les résultats obtenus avec un second catalyseur à base de nickel, à savoir le catalyseur Ni/CeO₂. L'objectif est de présenter en particulier une nouvelle méthode de préparation du catalyseur et de caractériser l'influence du support sur les performances catalytiques.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Dr. Wenjuan Shan de l'université de Dalian (*DICP - Chine*).

Note : Les techniques analytiques sont les mêmes que celles présentées dans le chapitre V, § 1.2. et l'annexe 5.

1. Préparation du catalyseur

Les catalyseurs Ni/CeO₂ ont été préparés par la méthode dite de « complexation-combustion ». Pour ce faire, une solution de nitrate de cérium Ce(NO₃)₃.6H₂O et une solution de nitrate de nickel Ni(NO₃)₂.3H₂O à 1 mol.L⁻¹ sont réalisées en dissolvant la quantité de poudre correspondante dans de l'eau déionisée. Les caractéristiques commerciales des produits utilisés sont répertoriées dans le **tableau II-4**.

Les deux solutions sont ensuite prémélangées avec des volumes de solution de nickel et de cérium variables de telle sorte que le rapport Ni/Ce puisse être changé. L'acide citrique est ajouté au mélange, sa quantité est égale à 1,2 fois le nombre de moles de cérium et de nickel dans le prémélange.

La solution obtenue est ensuite chauffée pendant 2 heures à 70°C jusqu'à formation d'un gel, puis la température est élevée à 150°C ce qui entraîne dans un premier temps un dégagement de vapeur d'oxyde d'azote puis une combustion du mélange. Après combustion et extinction des étincelles, un produit solide est obtenu. Il est alors calciné dans l'air à 700°C pendant 5 heures. Cette méthode de préparation a été développée par **Shan et al (2003)**.

Dans la suite les catalyseurs seront notés X Ni/La₂O₃ où X désigne le pourcentage massique en nickel. Les catalyseurs sont dits « frais » avant la réaction d'OPM et « usés » après la réaction.

Les catalyseurs ont été testés dans le réacteur RAC décrit dans le **chapitre II**. Pour chaque test, seule une pastille de catalyseur a été utilisée. De plus, le temps de passage est égal à 3 secondes pour toutes les expériences.

Les compositions des catalyseurs « frais » obtenues par analyse élémentaire sont comparées avec les compositions théoriques dans le **tableau A6-1**.

% Ni théo.	% Ni exp.	% Ce théo.	% Ce exp.
1,75	1,7	79,57	78,27
3,64	3,4	77,63	75,82
7,73	8,2	73,39	71,21
12,39	12,1	68,58	66,80
17,72	17,5	63,06	63,90
31,11	31	49,21	49,07

Tableau A6-1. Composition élémentaire des catalyseurs frais.
Comparaison entre composition théorique et composition réelle.

Nous remarquons que les compositions théoriques sont très proches des compositions expérimentales.

2. Performances catalytiques

L'influence de la teneur en nickel à différentes températures sur les performances catalytiques est présentée à travers les figures A6-1 à A6-3. Les résultats sont donnés après stabilisation de la composition de sortie. On notera que pour les faibles températures (600°C), le temps de stabilisation est plus long (environ 1 heure) que pour les hautes températures (< 10 minutes).

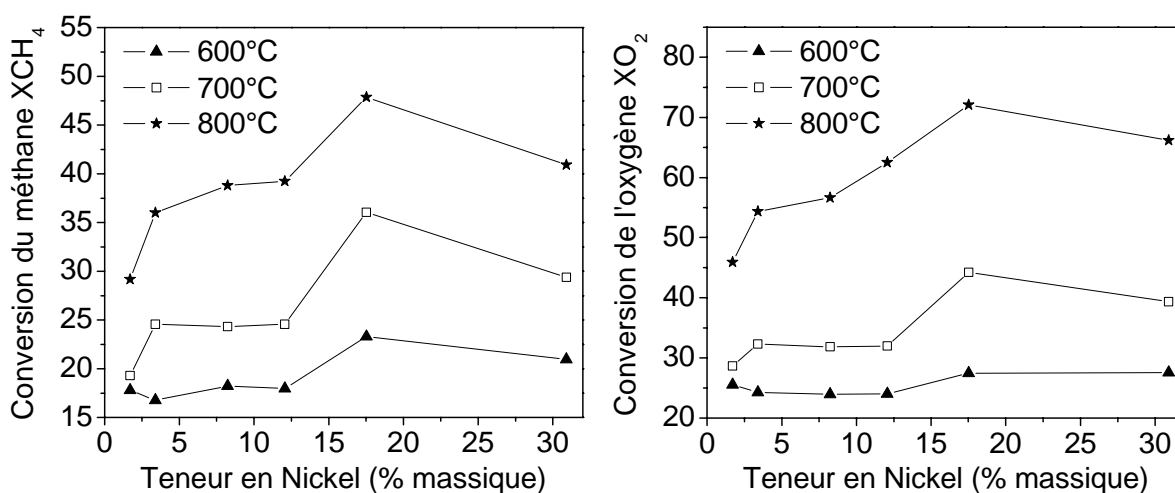


Figure A6-1. Influence de la teneur en nickel sur les conversions en méthane et oxygène à 600 °C, 700 °C et 800 °C avec 1 pastille de catalyseur, $\tau = 3$ secondes.

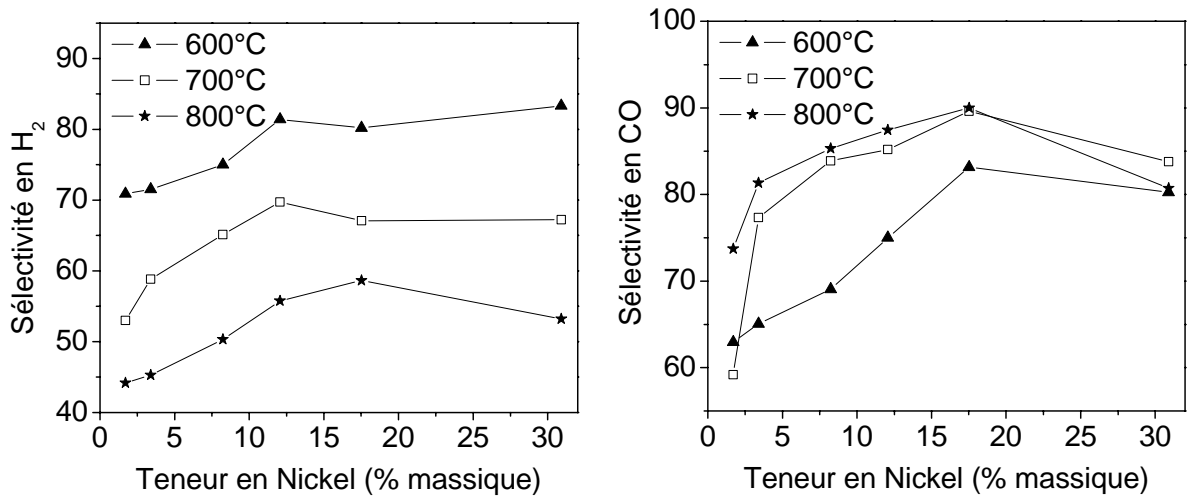


Figure A6-2. Influence de la teneur en nickel sur les sélectivités en H₂ et CO à 600 °C, 700 °C et 800 °C avec 1 pastille de catalyseur, $\tau = 3$ secondes

De manière générale, une augmentation de la teneur en nickel a pour effet d'accroître les conversions et les sélectivités pour une température de réaction donnée. Toutefois, on pourra noter la présence d'un maximum pour $X = 17,5$ % qui est plus ou moins important selon la température de réaction.

Les conversions en méthane et oxygène augmentent notablement avec la température. C'est également le cas pour la sélectivité en CO mais on remarque que les résultats obtenus à 700°C sont très proches de ceux obtenus à 800°C. Quant à la sélectivité en H₂, elle diminue avec une augmentation de la température. Il est donc préférable de ne pas travailler à des températures trop élevées.

De plus comme le montre la [figure A6-3](#), le rapport H₂/CO est proche de 2 lorsque $X > 3,5$ % à 700°C. Par conséquent, un choix judicieux de la température de réaction serait de travailler à 700°C car à cette température, les sélectivités et les conversions sont importantes et le rapport H₂/CO obtenu est optimal pour un procédé en aval de type Fischer-Tropsch.

Plus généralement, cette étude illustre bien la nécessité d'adapter les conditions opératoires au procédé envisagé afin d'obtenir un gaz de synthèse de composition optimale.

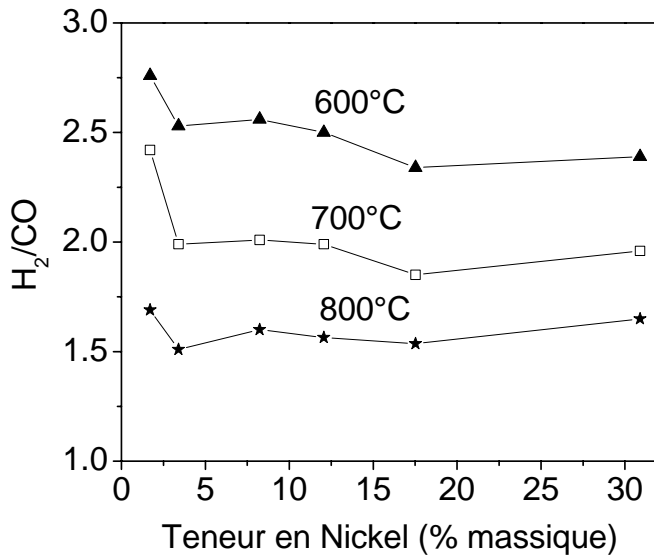


Figure A6-3. Influence de la teneur en nickel sur le rapport H₂/CO à 600 °C, 700 °C et 800 °C avec 1 pastille de catalyseur, $\tau = 3$ secondes

3. Caractérisation des catalyseurs

3.1. Analyses DRX

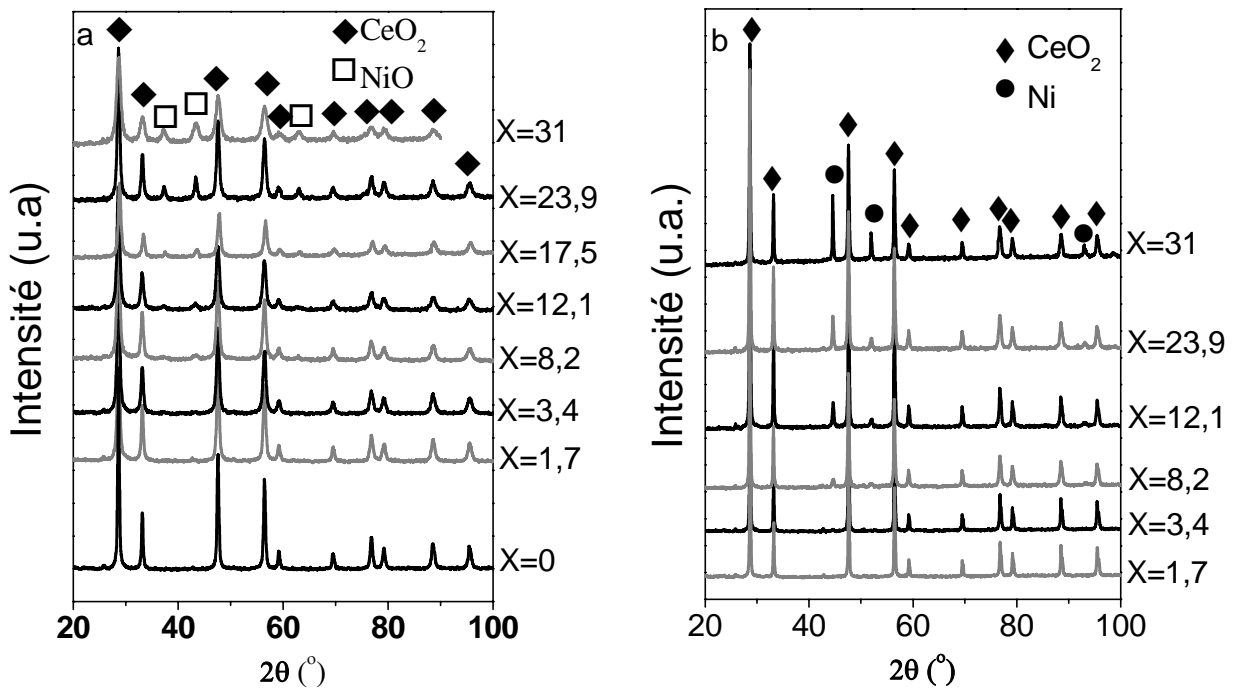


Figure A6-4. Analyses DRX des échantillons X Ni/CeO₂.
a. Avant réaction b. Après réaction à 900°C pendant 2 heures.

Annexe 6 - La réaction d'OPM avec Ni/CeO₂

Les analyses DRX obtenues avant et après réaction à 900°C pendant 2 heures, sont fournies sur la [figure A6-4](#).

Pour les catalyseurs « frais », les divers pics sont attribués essentiellement à CeO₂ et NiO. On remarque que lorsque X augmente, l'intensité des pics CeO₂ diminue tandis que celle des pics NiO augmente. De plus, les pics NiO n'apparaissent que pour X > 3,4 %, ce qui pourrait signifier que en deçà de cette valeur, le nickel est incorporé dans la structure cristallographique de la cérine formant ainsi une solution solide et que au-delà de cette valeur, l'incorporation ne se fait plus et on peut distinguer deux phases cristallines.

Dans le cas des catalyseurs « usés », c'est du nickel qui est détecté et non pas de l'oxyde de nickel. Ainsi, le catalyseur a été réduit pendant la réaction (900°C, 2 heures) en accord avec les résultats reportés par [Choudhary et al \(2005\)](#) qui ont observé que pour des températures supérieures à 600°C, l'oxyde de nickel peut être réduit par la phase gazeuse.

3.2. Aire BET

L'aire BET des catalyseurs « frais » et « usés » sont fournies dans le [tableau A6-2](#). Les catalyseurs « frais » ont une aire BET comprise entre 10 et 21 m².g⁻¹, ce qui est relativement faible. Cette aire spécifique diminue lorsque X augmente. On remarque que les catalyseurs usés ont une aire BET 3 à 4 fois plus faible que les catalyseurs frais probablement dû au phénomène d'agglomération (sintering) qui est d'autant plus important que la température de réaction est élevée.

X Ni/CeO ₂	Frais (m ² .g ⁻¹)	Usés (m ² .g ⁻¹)
0	21	-
1,7	21	6
3,4	24	6
8,2	14	6
12,1	14	5
17,5	10	3
31	10	3

Tableau A6-2. Aire BET des catalyseurs avant et après réaction à 900°C pendant 2 heures.

3.3. Profils TPR

Les réductions programmées en température (TPR) ont été réalisées en faisant varier la teneur en nickel (figure A6-5).

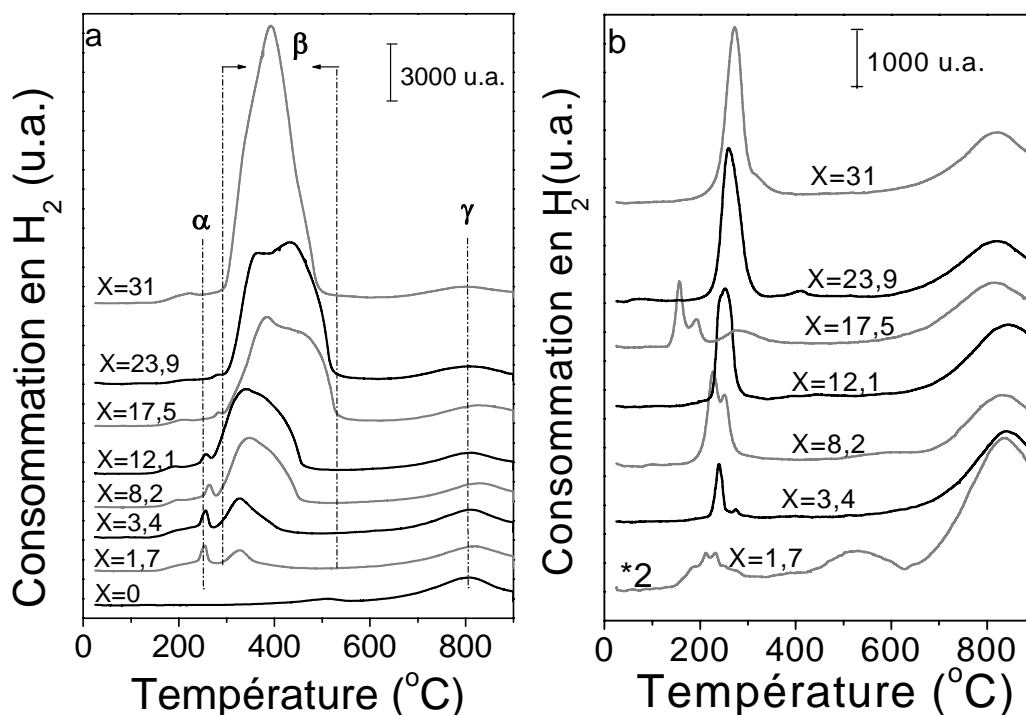


Figure A6-5. Profils TPR à différentes teneurs en nickel.

a. Avant réaction. b. Après réaction à 900°C pendant 2 heures.

Dans le cas des catalyseurs « frais », on peut distinguer trois types de pic. Le premier pic α qui apparaît à 250°C, correspond à la réduction de l'oxygène adsorbé dans les lacunes du catalyseur, comme le suggère **Shan et al -b (2003)**. Les lacunes proviennent de la substitution de certains ions Ce⁴⁺ par les ions Ni²⁺ dont le rayon ionique est plus faible que celui de Ce⁴⁺. La différence de charge et la déformation de la structure cristallographique de CeO₂ engendrent la formation de lacunes où l'oxygène peut s'adsorber facilement. Cet oxygène adsorbé est alors très réactif et il peut être facilement réduit par H₂.

Le second pic β correspond à la réduction de NiO et comprend à la fois la réduction de petites particules de NiO fortement dispersées à la surface du catalyseur et

des agrégats de NiO dont la réduction se fait plus lentement, pas à pas. On remarque ainsi que plus X augmente et plus le pic β est déplacé à haute température.

Le troisième pic γ apparaît vers 800°C, il est dû à la réduction de l'oxygène composant la cérine CeO₂.

Dans le cas des catalyseurs « usés », on ne peut plus faire la distinction entre pic α et pic β . Dans cette zone, l'intensité des pics est au moins trois fois plus faible que dans le cas des catalyseurs « frais » ce qui indique que l'oxyde de nickel a été réduit en nickel métallique Ni⁰ en accord avec les résultats DRX (figure A6-4). Par contre l'intensité du pic γ est plus importante dans le cas des catalyseurs « usés » que pour les catalyseurs « frais », ce qui laisse supposer la possibilité d'un cycle Redox faisant intervenir Ni et Ce.

4. Discussion

Cette annexe illustre un second exemple de catalyseur à base de nickel pouvant être utilisé pour la réaction d'OPM. Si le nickel apparaît comme étant le principal site actif vis-à-vis de la réaction d'OPM, il est tout aussi important de développer des supports efficaces permettant d'améliorer les performances catalytiques et de les maintenir pendant un long temps de fonctionnement.

La cérine CeO₂, utilisée en tant que support, présente des propriétés intéressantes. Elle permet d'une part de stocker de l'oxygène pouvant être ensuite libéré pour la réaction d'OPM et d'autre part, elle améliore la diffusion des atomes d'oxygène au sein du catalyseur [Choudhary et al (2005)]. L'oxygène provenant de la structure cristallographique est par ailleurs très actif pour l'OPM comme en témoigne l'étude de Otsuka et al (1998) où le méthane réagit directement sur la cérine CeO₂ pour former du gaz de synthèse avec H₂/CO = 2. L'incorporation du nickel dans la structure cristallographique engendre la formation de lacunes qui améliorent la mobilité des atomes d'oxygène. Ces derniers peuvent oxyder le carbone solide en CO et CO₂ et prévenir ainsi la désactivation du catalyseur.

Les analyses TPR suggèrent que le degré de réduction des éléments Ni et Ce est variable durant la réaction. Des analyses complémentaires par spectroscopie à photoélectrons (XPS) nous indiquent la présence Ni²⁺ et Ni ainsi que de Ce⁴⁺ et de Ce³⁺. Par conséquent, il est possible que les deux couples redox Ni²⁺/Ni⁰ et Ce⁴⁺/Ce³⁺ coexistent pendant la réaction par l'intermédiaire d'un cycle Redox.

Ces premiers résultats sont prometteurs pour le développement d'un catalyseur efficace permettant la production d'un gaz de synthèse de composition intéressante pour des synthèses en aval.

Bibliographie

Choudhary, V.R. ; Mondal, K.C. ; Mamman, A.S.

High-temperature stable and highly active/selective supported NiCoMgCeO_x catalyst for autothermal reforming of methane to syngas. *J. Catal.*, **2005**, 233, 36-40.

Otsuka, K. ; Wang, Y. ; Sunada, E. ; Yamanaka, I.

Direct partial oxidation of methane to synthesis gas by cerium oxide. *J. Catal.*, **1998**, 175, 152-160.

Shan, W. ; Shen, W. ; Li, C.

Structural Characteristics and Redox Behaviors of Ce_{1-x}Cu_xO_y Solid Solutions. *Chem. Mater.*, **2003-a**, 15, 4761-4767.

Shan, W. ; Luo, M. ; Ying, P. ; Shen, W. ; Li, C.

Reduction property and catalytic activity of Ce_{1-x}Ni_xO₂ mixed oxide catalysts for CH₄ oxidation. *Appl. Catal. A*, **2003-b**, 246, 1-9.

Conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse par oxydation partielle

RESUME

Le méthane, constituant principal du gaz naturel, peut être valorisé par oxydation partielle afin d'obtenir un gaz de synthèse (H_2+CO) qui est à l'origine de nombreuses applications, telles que la synthèse Fischer-Tropsch ou la production de méthanol. L'objectif de ce travail est d'élucider le mécanisme de la réaction d'oxydation partielle du méthane (OPM) en présence d'un catalyseur. La réaction est réalisée dans deux types de réacteur : un réacteur parfaitement agité permettant l'étude du couplage entre réactions homogènes et réactions hétérogènes et un réacteur à lit fixe. Dans une première partie, l'étude cinétique est réalisée en utilisant de l'oxyde de lanthane La_2O_3 comme catalyseur. A partir de comparaisons entre valeurs expérimentales et simulations effectuées avec Chemkin®/Chemkin Surface®, nous proposons un mécanisme hétéro-homogène qui permet d'expliquer les observations expérimentales. Dans une seconde partie, l'intérêt est porté sur des catalyseurs à base de Nickel, tels que Ni/La_2O_3 et Ni/CeO_2 qui présentent une bonne activité catalytique vis-à-vis de l'OPM. La discussion des performances catalytiques et du schéma cinétique repose sur les résultats des différentes techniques de caractérisation des catalyseurs ainsi que sur l'étude expérimentale dans laquelle l'influence des grandeurs cinétiques sur la réactivité est évaluée.

Catalytic partial oxidation of methane into synthesis gas

SUMMARY

Methane is the main component of natural gas. It can be transformed into synthesis gas (H_2+CO) by the partial oxidation reaction (POM). The main goal of this work is to understand the kinetic mechanism of the POM reaction in the presence of a catalyst. The reaction is carried out in two different kinds of reactor: a perfectly jet-stirred reactor where both gas phase and surface reactions can be studied simultaneously and a fixed bed reactor. In a first part, lanthanum oxide La_2O_3 is used as a catalyst. From comparisons between experimental and simulated data (Chemkin®/Chemkin Surface®), a hetero-homogeneous mechanism having the ability to explain experimental observations is proposed. In a second part, the efforts were focused on two nickel based catalysts (Ni/La_2O_3 and Ni/CeO_2) which exhibit a good and stable activity. The discussion on the catalytic performances was done on the basis of experimental observations and catalyst characterizations.

MOTS-CLEFS: Méthane, Oxydation partielle, Gaz de synthèse, Mécanisme cinétique, Réactions en phase gazeuse, Réactions de surface, Chemkin®, Oxyde de lanthane, Nickel.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Florent LOUIS, Maître de Conférences, PC2A, Université des Sciences et Technologies de Lille

Monsieur Jean-Michel TATIBOUET, Directeur de Recherche, ESIP, Université de Poitiers

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur FLEYS Matthieu

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse par oxydation partielle"

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 05 octobre 2006

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX