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

Nancy-Université INPL

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
ENSIC – NANCY

THESE

Présentée à l'INPL
Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés – UPR 3349 CNRS - INPL
Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de L'INPL
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Jie ZHANG
Ingénieur ENSIL

Synthèse de Formaldéhyde par Oxydation Directe du Méthane en Microréacteur

Soutenue publiquement le 13 octobre 2011 devant la Commission d'Examen

Composition du jury :

Rapporteurs :	MM.	Jean-François PAUWELS	PC2A, Lille
		Kevin VAN GEEM	LCT, Gent (Belgique)
Examinateurs :	MM.	Philippe GILLARD	PRISME, Bourges
		Jean-Marc COMMENGE	LRGP, Nancy
	Mme	Valérie BURKLE-VITZTHUM	LRGP, Nancy *(Co-directrice de thèse)*
	M.	Paul-Marie MARQUAIRE	LRGP, Nancy *(Directeur de thèse)*
Invité :	M.	Xavier MONTAGNE	IFP Énergies Nouvelles

Remerciements

Les travaux de thèse exposés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP-UPR 3349 CNRS) à Nancy. Je remercie donc tout d'abord Monsieur Gabriel WILD, Directeur de Recherche au CNRS, de m'avoir accueillie au sein de l'unité qu'il dirige.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse : Madame Valérie BURKLE-VITZTHUM, Maître de Conférences de l'INPL/LRGP et Monsieur Paul-Marie MARQUAIRE, Directeur de Recherche au CNRS/LRGP, qui, tout au long de ces trois années, m'ont soutenue. Je les remercie pour leur sympathie, leur confiance, leur disponibilité, leurs précieux conseils et toutes les discussions enrichissantes. C'est en bénéficiant de leur savoir que ma formation de chercheur a progressé !

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Monsieur Kevin VAN GEEM, Professeur à l'Université de Gent/LCT de Belgique et à Monsieur Jean-François PAUWELS, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille/PC2A, pour leur lecture attentive et pour leur participation à mon jury de thèse en qualité de rapporteurs.

Je tiens également à remercier Monsieur le Président du jury, Philippe GILLARD, Professeur de l'Université d'Orléans/Institut PRISME, ainsi que les membres du jury, Monsieur Jean-Marc COMMENGE, Maître de Conférences de l'INPL/LRGP et Monsieur Xavier MONTAGNE, Directeur adjoint à la Direction scientifique de l'IFP Énergies Nouvelles, pour m'avoir fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur Hervé LE GALL qui m'a aidée dans le montage expérimental, pour ses conseils techniques, sa disponibilité et sa gentillesse. Je remercie aussi Monsieur Sébastien HUPONT et Monsieur Philippe ARNOUX, pour m'avoir familiarisée à l'analyse HPLC, et pour leurs aides précieuses. Que soient également remerciés les membres du personnel technique, en particulier Mme Christelle Perrin, et administratif du laboratoire qui ont participés au bon déroulement de cette thèse par leur disponibilité et leur bonne humeur.

Un grand merci à tous les chercheurs cinéticiens de l'ex-DCPR: Frédérique Battin-Leclerc, Francis Billaud, Roda Bounaceur, Lucie Coniglio-Jaubert, Réné Fournet, Pierre-Alexandre Glaude, Olivier Herbinet, Yves Simon, Baptiste Sirjean, Valérie Warth et Isabelle Ziegler-Devin, ainsi qu'Éric Schaer, et dont les conseils, l'aide directe et indirecte, m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je voudrais aussi remercier tous les stagiaires, thésards, ex-thésards et post-doc qui ont su faire de ces trois ans une expérience agréable et enrichissante, pour leur sympathie, leur générosité et le partage de leur savoir : Abdellatif, Adnene, Aline, Audrey, Benoît, Céline, Frantisek, Guillaume, Hayet, Hélène, Hichem, Luc, Mehdi, Miléna, Mohamed, Nidal, Patricia, Rémy, Sarah, Xavier et Zhenyu.

Merci à mes parents, mes sœurs, mes beaux-frères et mes amis pour leur soutien, affectueux et moral. Enfin, le meilleur pour la fin, merci à Junwei, qui est toujours là, pour son soutien au quotidien, et pour bien d'autres…

SOMMAIRE

NOMENCLATURE 1

Introduction Générale 3

Références bibliographiques 5

Chapitre 1. Etat de l'Art 6

I. Gaz naturel 6

I.1. Réserves et sources 6

I.2. Utilisations 7

II. Valorisation du méthane 8

II.1. Les procédés indirects 9

II.2. Les procédés directs 11

II.2.1. Pyrolyse du méthane 11

II.2.2. Couplage oxydant du méthane 12

II.2.3. Oxydation partielle du méthane en composés oxygénés 13

III. Conversion du méthane en composés oxygénés 14

III.1. Évaluation économique 14

III.2. Oxydation catalytique du méthane 15

III.3. Oxydation du méthane en phase gazeuse 18

III.3.1. Principaux résultats expérimentaux 18

III.3.2. Mécanismes cinétiques 21

III.4. Oxydation du méthane en présence de NO_x 27

III.4.1. Principaux résultats expérimentaux 27

III.4.2. Mécanismes cinétiques 33

IV. Etude mécanistique exploratoire 39

Références bibliographiques 41

Chapitre 2. Microréacteur milliseconde et Méthodes 53

I. Réacteur 53

I.1. Choix de la géométrie 53

I.2. Caractérisation de l'écoulement 54

I.3. Caractérisation thermique 56
I.3.1.Chauffage et trempe du réacteur 56
I.3.2. Profil de température dans le réacteur 57
II. Montage expérimental 59
II.1. Description générale 59
II.2. Sécurité 61
II.2.1. Précautions 61
II.2.2. Caractère inflammable du méthane 61
II.2.3. Réalisation de mélange gazeux non explosifs 62
III. Analyses 62
III.1. Analyse des gaz par chromatographie 62
III.2. L'analyse du formaldéhyde 64
III.2.1. Principe 64
III.2.2. Prélèvement 65
III.2.3. L'analyse HPLC 66
IV. Etude paramétrique 68
IV.1. Mode opératoire 68
IV.2. Conditions opératoires 68
Références bibliographiques 69
Chapitre 3. Résultats Expérimentaux 71
I. Produits formés et bilan de matière 71
II. Etude paramétrique du système CH_4-O_2 72
II.1. Influence de la température 72
II.2. Influence du temps de passage 76
II.3. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} 80
II.4. Conclusion de cette étude 83
III. Etude paramétrique du système CH_4-O_2-NO_2 85
III.1. Influence de la température 85
III.2. Influence du temps de passage 89
III.3. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} 91
III.4. Influence de la teneur en NO_2 94
III.5. Comparaison des deux systèmes 100
III.6. Conclusion de cette étude 101

Références bibliographiques ····· 103

Chapitre 4. Modélisation ····· 105

I. Utilisation de Chemkin ····· 105

I.1. Fichier mécanisme ····· 105

I.2. Modèle de réacteur ····· 106

I.3. Outils d'analyse cinétique ····· 107

II. Système CH_4-O_2 ····· 108

II.1. Choix du mécanisme CH_4-O_2 et description ····· 108

II.2. Validation du mécanisme ····· 109

II.2.1. Influence de la température ····· 109

II.2.2. Influence du temps de passage ····· 111

II.2.3. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} ····· 115

II.2.4. Influence de la dilution ····· 117

II.2.5. Conclusion et discussion ····· 118

II.3. Analyse cinétique ····· 120

III. Système CH_4-O_2-NO_2 ····· 125

III.1. Mécanisme CH_4-O_2-NO_2 ····· 125

III.1.1. Choix du mécanisme de base ····· 125

III.1.2. Modifications ····· 126

III.2. Validation du mécanisme ····· 131

III.2.1. Influence de la température ····· 131

III.2.2. Influence du temps de passage ····· 133

III.2.3. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} ····· 134

III.2.4. Influence de la teneur en NO_2 ····· 137

III.2.5. Conclusion de cette étude ····· 140

III.3. Comparaison des résultats issus de la littérature avec le modèle ····· 141

III.4. Analyse cinétique ····· 146

III.4.1. Concentration des différentes espèces ····· 146

III.4.2. Analyse de flux ····· 149

Références bibliographiques ····· 164

Conclusions et Perspectives ····· 168

Références bibliographiques ····· 172

ANNEXES ····· 173

Listes des Publications et Communications ····· 259

NOMENCLATURE

Alphabet Latin

A	Facteur pré-exponentiel	mol, cm, s
A_i	Aire du pic du composé i sur un chromatogramme	
$C_{p,i}^{o}$	Chaleur spécifique d'une espèce i à l'état standard (1 bar)	$cal.kg^{-1}.K^{-1}$
D	Coefficient de diffusion moléculaire	$m^2.s^{-1}$
D_{ax}	Coefficient de dispersion axiale	
d	Diamètre	m
d_h	Diamètre hydraulique	m
d_e	Diamètre externe	m
d_i	Diamètre interne	m
E_a	Energie d'activation	$cal.mol^{-1}$
F_i	Flux molaire du composé *i*	$mol.s^{-1}$
H_i^o	Enthalpie d'une espèce i à l'état standard (1 bar)	$cal.mol^{-1}$
K_i	Coefficient de réponse de composé i sur un GC	
k_j	Constante de vitesse de la réaction j	
k_∞	Constante de vitesse à pression infinie	
k_o	Constante de vitesse à pression nulle	
L	Longueur	m
M	Masse molaire	$kg.m^{-3}$
n	Exposant de la température	
Q	Débit volumique d'un fluide	$m^3.s^{-1}$
P	Pression	Pa
p	Périmètre entourant la section d'écoulement	m
P_e	Critère de Péclet	
R_i	Rendement en produit i	%
R	Constante des gaz parfaits	$cal.mol.^{-1}.K^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds	
S_i	Sélectivité en produit i	%
S	Section d'écoulement d'une conduite	m^2
S_i^o	Entropie d'une espèce i à l'état standard (1 bar)	$cal.mol^{-1}.K^{-1}$
T	Température	°C
u	Vitesse d'un fluide	$m.s^{-1}$
V	Volume	m^3
C_{CH4}	Conversion du méthane	%
X_i *ou* x_i	Fraction molaire du composé i	

Alphabet Grec

ρ	Masse volumique	$kg.m^{-3}$
η	Viscosité d'un fluide	Pa.s
τ	Temps de passage	s
μ	Micro	
λ	Longueur d'onde	nm
ϕ	Richesse	
σ et ε	Paramètres de Lennard-Jones	
Ω_D	Intégrale collisionnelle de diffusion	

Abréviation

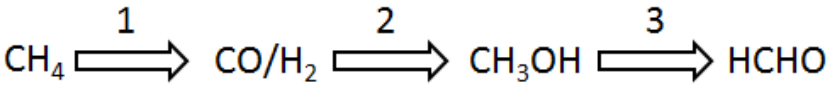
ASTM	American Society for Testing and Materials
AIE	Agence Internationale de l'Energie
B.C.	Bilan du carbone
CFD	Computational Fluid Dynamics
CMO	Concentration maximum en oxygène
CNTP	Conditions normales de température et de pression (0°C, 1 atm)
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
DCPR	Département de Chimie Physique des Réactions
DTS	Distribution des Temps de Séjour
DNPH	Dinitrophénylhydrazine
EEIGM	Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux
EPA	Environmental Protection Agency (US)
Eq.	Equation
HPLC	Chromatographe en Phase Liquide à Haute Performance
CPG	Chromatographe en Phase Gazeuse
GNL	Gaz Naturel Liquéfié
GRI	Gas Research Institute
GTL	Gas To Liquids
LES	Limite supérieure d'explosivité
LIE	Limite inférieure d'explosivité
LRGP	Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
MS5A	Molecular Sieve 5A
MTG	Méthanol to Gasoline
PFA	Perfluoroalkoxy
PLOT U	Porous Layer Open Tubular
RDM	Régulateur de débit massique
RPA	Réacteur parfaitement agité
S/V	Surface sur volume
TAI	Température d'auto-inflammation

Introduction Générale

De formule HCHO, le formaldéhyde (ou méthanal) est le composé organique le plus simple de la famille des aldéhydes. C'est un gaz incolore, d'odeur piquante et irritante à température ambiante, et il a été classé comme 'cancérigène certain' (Catégorie 1) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) en 2004. En outre, le formaldéhyde est très soluble dans l'eau, dans laquelle il forme une solution de formol. Généralement, il est commercialisé en solutions aqueuses avec une concentration comprise entre 30 et 50% en masse. Ces solutions peuvent également contenir jusqu'à 15% de méthanol pour éviter sa polymérisation.

Le formaldéhyde est un des cinq principaux intermédiaires de synthèse pour un très grand nombre de produits industriels. Au niveau mondial, la demande et la capacité de production du formaldéhyde sont en équilibre, et se sont élevés à 29 millions de tonnes en 2010 [1]. Les trois plus grands marchés sont l'Asie, l'Europe et l'Amérique du Nord. Le formaldéhyde est largement employé pour la production de résine formolique. Selon SRI-Consulting [1], la production d'UF (Urée-formol), PF (Phénol-formol) et MF (Mélamine-formol) ont représenté 66% de sa consommation en 2010. A part ces trois résines thermodurcissables, le reste du formaldéhyde est utilisé principalement dans la production de POM (polyoxyméthylène), de MDI (diisocyanate de diphénylméthylène) et des produits acétyléniques. En outre, comme le formaldéhyde est bactéricide, il est encore utilisé dans les établissements de soins essentiellement comme désinfectant, et aussi comme conservateur dans les vaccins.

A l'heure actuelle, le formaldéhyde est produit industriellement par oxydation catalytique du méthanol. En 2008, 35% de la production de méthanol y était destinée. Le procédé le plus largement utilisé pour la synthèse du formaldéhyde est constitué par trois étapes, pour lesquelles l'efficacité énergétique est limitée (65%) [2-4]. Comme présenté ci-dessous, il s'agit de la formation du gaz de synthèse (étape 1), transformé ensuite en méthanol (étape 2), et l'oxydation ou la déshydrogénation du méthanol en formaldéhyde (étape 3). De ce point de vue, une synthèse par oxydation directe du méthane, sans étape de reformage à la vapeur (étape 1), serait plus avantageuse.



Historiquement, dans les années 1940, le procédé d'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde a été commercialisé à Copsa Mica en Roumanie [5-8]. Le gaz naturel a été oxydé par l'air (méthane/air = 1.0/3.7) en présence de 0.08% de HNO_3 à une température comprise entre 400 et 600°C. La réaction a été menée dans un four céramique avec un procédé de recyclage. D'après la littérature [3, 9], la production mensuelle de formaldéhyde s'est élevée à 18 tonnes et ce procédé a été exploité jusqu'en 1947. Cependant, c'est depuis ces vingt dernières années que les recherches sur l'oxydation directe du méthane en formaldéhyde deviennent de plus en plus nombreuses. A ce jour, toutes les études sont restées au stade expérimental, et pour toutes les méthodes utilisées (homogène, catalytique, plasma-

froid…), la forte liaison C-H dans le méthane et la réactivité du formaldéhyde constituent des défis à relever.

Les microréacteurs, réacteurs dont au moins une taille caractéristique de structuration est inférieure au 1 mm, pourraient être particulièrement adaptés au problème décrit ci-dessus. Grâce à leur grand rapport surface sur volume (S/V), ils sont très performants en transport de matière et de chaleur [10, 11] et présentent beaucoup d'avantages dans le cas de réactions très exothermiques [10, 12]. L'évacuation de la chaleur est plus efficace que dans un réacteur conventionnel. Aussi, le faible volume réactionnel dans le microréacteur permet d'atteindre de faibles valeurs de temps de passage. Par conséquent, ils peuvent modifier les sélectivités des produits de réaction en favorisant les produits intermédiaires et en limitant les réactions secondaires et la formation de sous-produits.

Dans ce contexte, nous nous intéressons à la synthèse du formaldéhyde par oxydation directe du méthane en phase gazeuse dans un microréacteur annulaire, qui permet d'atteindre un très faible temps de passage. Les objectifs de ce travail de thèse sont, d'une part, de déterminer les conditions optimales pour la production du formaldéhyde, et d'autre part, de valider le mécanisme radicalaire associé à l'oxydation partielle du méthane à faible avancement, par le dioxygène, en absence et en présence d'oxydes d'azote (NO_x). Nous souhaitons par ailleurs évaluer les possibilités d'utiliser cette voie pour synthétiser le formaldéhyde à des fins industrielles.

Le présent mémoire de thèse se compose de quatre chapitres et une conclusion :

- Le premier chapitre fait état des connaissances concernant la valorisation chimique du méthane. Une attention particulière sera portée sur la voie d'oxydation partielle en composés oxygénés (méthanol et formaldéhyde).

- Le deuxième chapitre introduit les caractéristiques du microréacteur employé dans cette étude. Le montage expérimental ainsi que les moyens analytiques sont également présentés.

- Le troisième chapitre est axé sur l'étude paramétrique (température, temps de passage, rapport X_{O2}/X_{CH4}…) de la réaction d'oxydation partielle du méthane par le dioxygène sans et avec NO_2. Les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés.

- Le quatrième chapitre est consacré à la description des mécanismes cinétiques utilisés, et aussi à la confrontation des modèles avec les résultats expérimentaux obtenus en système CH_4-O_2 et CH_4-O_2-NO_2. Suite à la validation des modèles, les résultats des analyses cinétiques (flux et sensibilité) sont présentés pour les deux systèmes réactionnels.

- Finalement, les conclusions en sont tirées et quelques perspectives proposées.

Références bibliographiques

[1] *Formaldéhyde (37% solution).* **2011**. World Petrochemical (WP) Report, SRI-Consulting, http://www.sriconsulting.com/WP/Public/Reports/formaldehyde/ .

[2] Foulds, G.A. and Gray, B.F., *Homogeneous gas-phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde.* Fuel Processing Technology, **1995**. 42(2-3): p. 129-150.

[3] Herman, R.G., Sun, Q., Shi, C., Klier, K., Wang, C.B., Hu, H., Wachs, I.E., and Bhasin, M.M., *Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde.* Catalysis Today, **1997**. 37(1): p. 1-14.

[4] Weissermel, K. and Arpe, H.-J., *Chimie organique industrielle*. Paris : De Boeck, cop. 2000 ed. **2000**.

[5] Mimoun, H., *Valorisation chimique du gaz naturel. Activation du méthane.* New journal of chemistry, **1987**. 11(7): p. 513-525.

[6] Han, S. and Chang, C.D., *Fuels, Synthetic, Liquid Fuels*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. **2000**, John Wiley & Sons, Inc.

[7] Fox III, J.M., *The different catalytic routes for methane valorization: An assessment of processes for liquid fuels.* Catalysis Reviews - Science and Engineering, **1993**. 35(2): p. 169-212.

[8] De Vekki, A.V. and Marakaev, S.T., *Catalytic partial oxidation of methane to formaldehyde.* Russian Journal of Applied Chemistry, **2009**. 82(4): p. 529-543.

[9] Pyatnitskii, Y.I., *Contemporary methods for the direct catalytic conversion of methane.* Theoretical and Experimental Chemistry, **2003**. 39(4): p. 201-218.

[10] Löwe, H., Hessel, V., and Mueller, A., *Microreactors. Prospects already achieved and possible misuse.* Pure and Applied Chemistry, **2002**. 74(12): p. 2271-2276.

[11] Jensen, K.F., *Microreaction engineering -- is small better?* Chemical Engineering Science, **2001**. 56(2): p. 293-303.

[12] Mills, P.L., Quiram, D.J., and Ryley, J.F., *Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions--A perspective on recent developments and emerging technologies.* Chemical Engineering Science, **2007**. 62(24): p. 6992-7010.

Chapitre 1.

État de l’Art

Ce chapitre dresse une étude bibliographique, qui se divise en quatre parties. La première partie présente de manière générale la situation actuelle du gaz naturel. La seconde partie est consacrée aux différentes voies pour la conversion chimique du méthane. La troisième partie est centrée sur l'oxydation partielle du méthane en composés oxygénés. La dernière partie traite de l'étude mécanistique exploratoire pour la production de formaldéhyde, avec un mécanisme établi au LRGP.

I. Gaz naturel

I.1. Réserves et sources

Depuis les années 1970, la perspective d'une pénurie de pétrole rend cruciale de développer de nouvelles sources d'énergie pour satisfaire une demande croissante. Parmi les sources énergétiques disponibles, le gaz naturel fait partie des plus abondantes [1]. Historiquement, les réserves mondiales de gaz naturel sont en constante progression, et elles ont plus que doublé au cours des trente dernières années. Les réserves mondiales, prouvées et probables, sont estimées à environ 185 trillions (10^{15}) de mètres cubes en 2008 [2]. On estime que les réserves vont augmenter avec les nouvelles techniques d'exploitation et d'extraction qui permettent un forage plus profond.

Il existe plusieurs formes de gaz naturel, se distinguant par leur origine, leur composition et le type de réservoirs dans lesquels il se trouve. À part les ressources de gaz naturel conventionnel, il existe aussi des ressources de gaz non conventionnel (gaz de réservoirs étanches, gaz issus de gisements de charbon, gaz de schiste, etc.). En outre, la découverte d'hydrates de méthane qui stagnent dans le fond des océans apporte une nouvelle source de gaz naturel importante. Néanmoins, le gaz est toujours composé principalement de **méthane** (81-97%) et issu essentiellement de la désagrégation d'anciens organismes vivants [3]. Outre le méthane, le gaz naturel brut contient des pourcentages volumiques décroissants d'hydrocarbures saturés avec un nombre d'atomes de carbone croissant : éthane, propane, butane, pentane, etc. [4]. D'autres composés tels que le dioxyde de carbone, l'hélium, le sulfure d'hydrogène et l'azote peuvent également s'y trouver.

La Figure 1-1 présente la répartition géographique du gaz naturel conventionnel [2]. Il est à noter que deux tiers des réserves de gaz naturel se trouvent au Moyen-Orient (Iran et Qatar) et en Russie. Étant donné que les réserves sont très concentrées géographiquement et caractérisées par des difficultés politiques, voire climatiques d'accès (Sibérie) [3], le gaz naturel est transporté sur de grandes distances entre l'extraction et les principaux utilisateurs de façon coûteuse. Aujourd'hui, il peut être transporté par gazoduc sous forme de gaz comprimé à 80 bar ou en faisant appel à la liquéfaction à -162°C (GNL : Gaz Naturel Liquéfié) et au transport dans des méthaniers [5]. Dans ces conditions, la recherche et le développement

de procédés et de technologies plus performants, assurant une réduction des coûts de production, de traitement et de transport, s'avèrent particulièrement nécessaires pour assurer le développement des ressources gazières face à l'expansion prévisible de leurs marchés dans le monde [6].

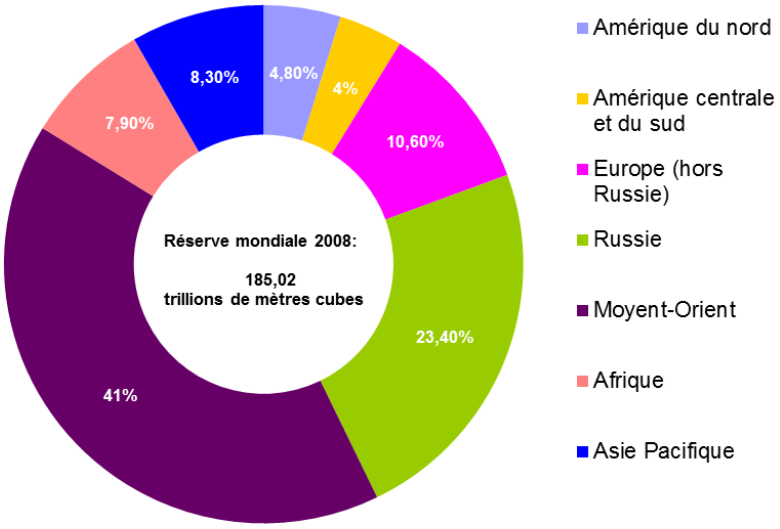


Figure 1-1. Répartition géographique des réserves de gaz naturel en 2008 [2]

I.2. Utilisations

Le gaz naturel, et donc le méthane, est une ressource énergétique, qui peut être employée dans des secteurs très variés :

- Secteur résidentiel/tertiaire : il est traditionnellement utilisé pour la production de chaleur pour la cuisson, le chauffage et l'eau chaude. En Europe, 38% de la consommation de gaz naturel est destinée à ce secteur. Cette valeur est plus grande que celle du niveau mondial (30%).

- Secteur industriel : en Europe, le secteur industriel représente 34% de la consommation de gaz naturel. Le gaz naturel est utilisé par l'industrie pour produire de la chaleur (chauffage, four…). De plus, le gaz naturel est une matière première importante dans l'industrie chimique et pétrochimique, qui permet de produire la quasi-totalité des trois produits de base : hydrogène, méthanol et ammoniac.

- Secteur électrique : la croissance de la consommation de gaz naturel est liée en grande partie à son développement pour la production d'électricité. En général, les centrales fonctionnant au gaz naturel sont moins coûteuses, plus rapides à construire, plus

productives et moins polluantes que les centrales utilisant d'autres combustibles fossiles.

- Industrie automobile : les préoccupations grandissantes liées à la protection de l'environnement conduisent à accroître l'utilisation de gaz naturel comme combustible directement pour les transports publics urbains grâce à sa faible émission de polluants (composés aromatiques, aldéhydes toxiques, etc.) et ses émissions moindres de gaz à effet de serre par rapport à celles des véhicules à essence ou diesel. En outre, la conversion chimique du gaz en carburant liquide (GTL/Gas To Liquids) offre une autre alternative, mais son développement est difficile à cause d'un faible rendement énergétique, de coûts élevés et de fortes émissions de CO_2 liées à sa production.

- Piles à combustible : le gaz naturel est un des multiples combustibles à partir desquels les piles à combustible peuvent fonctionner.

La stratégie d'utilisation du méthane dépend de son prix et de sa localisation, de la demande en produits dérivés, du coût de construction et d'exploitation des gazoducs, de la stabilité politique et économique de la région et d'autres facteurs [7]. A l'heure actuelle, le gaz naturel représente plus de 20% de la consommation énergétique globale et est la troisième source d'énergie la plus utilisée dans le monde (après le pétrole et le charbon). D'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), l'augmentation annuelle de la consommation mondiale de gaz dans les pays en développement sera de 2.3% jusqu'en 2030, deux fois supérieure à celle des pays développés où la valeur reste de l'ordre de 1.0% [8]. Alors que son prix est à la hausse et qu'il ne peut prétendre se substituer massivement au pétrole, surtout dans les transports, le gaz naturel reste une source énergétique incontournable dans le monde.

II. Valorisation du méthane

Comme cité précédemment, le méthane est majoritairement utilisé comme combustible et pour la production d'électricité. La proportion du méthane qui est utilisé comme matière première n'a pas encore atteint une valeur élevée. Pourtant, sa valorisation chimique est intéressante au niveau économique, compte tenu du coût élevé de son transport et de l'importance des produits chimiques en aval. Dans ce contexte, plusieurs voies ont été explorées et développées pour la conversion chimique du méthane en composants plus valorisables ou en carburant (Figure 1-2, d'après [9]). Parmi eux, deux grands groupes se distinguent, à savoir les procédés indirects et directs.

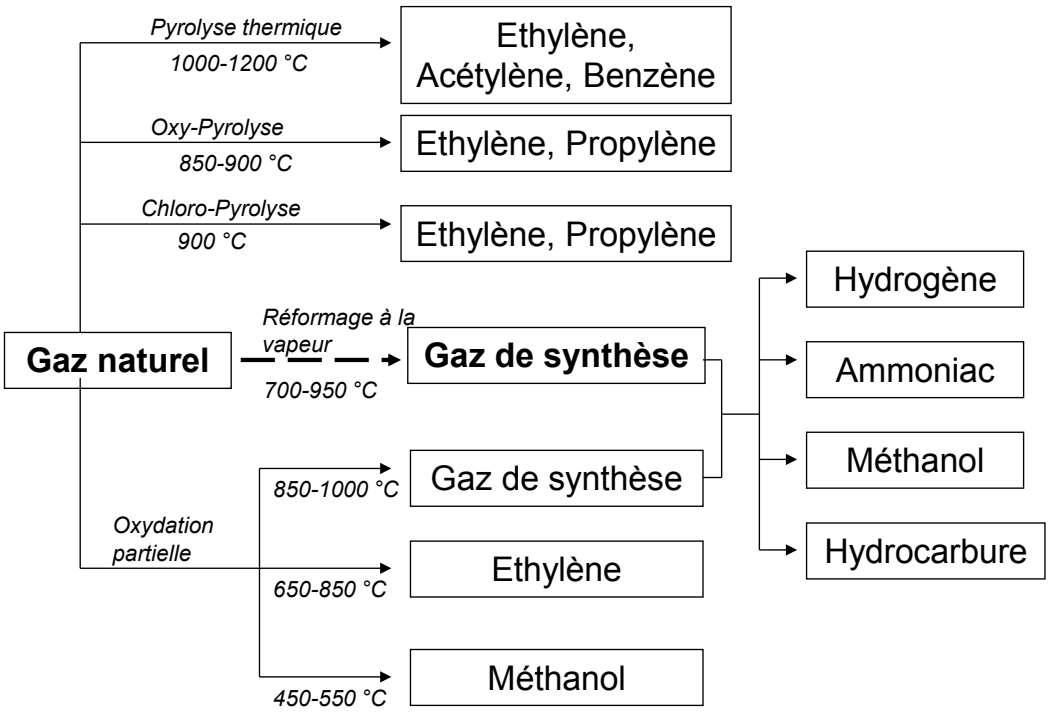


Figure 1-2. Valorisation chimique du gaz naturel, d'après [9]

II.1. Les procédés indirects

Les procédés dits « indirects » consistent en la formation du gaz de synthèse (CO et H_2) qui est ensuite converti en divers produits allant du méthanol jusqu'aux essences. Aujourd'hui, presque tous les procédés commerciaux de conversion du gaz naturel à grande échelle impliquent la production du gaz de synthèse, qui est principalement formé par les trois méthodes suivantes (ou leurs combinaisons) [7, 10].

- Reformage à la vapeur (steam reforming)

$$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = 206 kJ.mol^{-1} \qquad (R1\text{-}1)$$

- Reformage au CO_2 (Dry reforming)

$$CH_4 + CO_2 \Leftrightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = 247 kJ.mol^{-1} \qquad (R1\text{-}2)$$

- Oxydation partielle

$$CH_4 + 0.5O_2 \Leftrightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -36 kJ.mol^{-1} \qquad (R1\text{-}3)$$

Entre ces trois méthodes, le reformage à la vapeur est le procédé le plus répandu. Les deux premières réactions sont très endothermiques et les impératifs de transfert de chaleur imposent des limites à la taille des réacteurs catalytiques utilisés. En revanche, l'oxydation

partielle du méthane est une réaction exothermique. En outre, la réaction du gaz à l'eau (R1-4) (water gas shift) est souvent utilisée afin d'ajuster le rapport H_2/CO. Chaque méthode a ses avantages et ses inconvénients, le choix de la technologie et du procédé pour la production du gaz de synthèse est donc principalement dicté par la taille du procédé et par la composition désirée pour l'application en aval.

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = -41 kJ.mol^{-1} \qquad (R1\text{-}4)$$

Comme indiqué sur la Figure 1-2, le gaz de synthèse peut être utilisé comme source de carburant ou comme composé chimique intermédiaire lors de la fabrication d'autres produits chimiques. Parmi ceux-ci, le méthanol et l'ammoniac sont prédominants. La production du méthanol est décrite par la réaction suivante :

$$CO + 2H_2 \Leftrightarrow CH_3OH \qquad \Delta H^{\circ}_{298K,50bar} = -90.7 kJ.mol^{-1} \qquad (R1\text{-}5)$$

C'est une réaction exothermique à haute pression (50-100 bar) et basse température (~250°C), pour laquelle la sélectivité en méthanol est très élevée. Aujourd'hui, le catalyseur le plus largement utilisé est un mélange de cuivre, d'oxyde de zinc et d'alumine. Le méthanol est utilisé comme produit de base pour synthétiser beaucoup de produits chimiques, tels que le formaldéhyde, le méthyl-tertiobutyléther (MTBE), etc. Une utilisation prometteuse du méthanol est la production de diméthyléther (DME), qui est considéré comme une alternative intéressante comme biocarburant [10, 11]. De plus, le méthanol peut être converti en essence via le procédé MTG (Méthanol to Gasoline) qui est développé par la société Mobil depuis 1985 et qui utilise les zéolithes H-ZSM-5 comme catalyseurs [7, 10]. La réaction de ce procédé peut être résumée de la manière suivante [12] :

$$n/2\left[2CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O\right] \rightarrow C_nH_{2n} \rightarrow n\left[CH_2\right] \qquad (R1\text{-}6)$$

Les hydrocarbures peuvent aussi être produits directement via le gaz de synthèse en utilisant le procédé Fischer-Tropsch (technologie GTL) [13]. Plusieurs synthèses concernant son développement et son état actuel ont été récemment publiées [14-17]. Le principe de la réaction de base est le suivant :

$$nCO + 2nH_2 \Leftrightarrow C_nH_{2n} + nH_2O \qquad \Delta H^{\circ}_{298K,50bar} = -90.7 kJ.mol^{-1} \qquad (R1\text{-}7)$$

$$nCO + (2n+1)H_2 \Leftrightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O \qquad (R1\text{-}8)$$

L'enthalpie de ces deux réactions est de -165 kJ pour 1 mole de CO converti. La réaction est généralement réalisée sous pression modérée (25-30 bar) et à basse température (180-360°C), en présence de catalyseur à base de fer [11, 18]. Ce procédé est très performant en termes de rendement, ce qui nous permet d'obtenir des hydrocarbures synthétiques de haute qualité, mais il nécessite des investissements très lourds, ce qui a freiné son expansion. Depuis les années 2000, avec l'augmentation du prix du pétrole, ce procédé retrouve un intérêt

économique. À l'heure actuelle, plusieurs unités ont déjà été construites [16, 17] et d'autres installations à grande échelle sont en construction [19].

II.2. Les procédés directs

Les procédés dits « directs » consistent en la conversion du méthane sans passage par le gaz de synthèse comme intermédiaire. En effet, la production de gaz de synthèse par reformage à la vapeur est coûteuse, et l'efficacité énergétique est limitée. Il a été ainsi estimé que 60% (ou plus) du coût de la production du méthanol ou d'une unité GTL par Fischer-Tropsch sont liés à la génération du gaz de synthèse par reformage à la vapeur [9, 19]. C'est pourquoi les procédés directs de conversion du méthane, présenteraient, sinon une alternative, du moins un complément intéressant aux procédés indirects pour la valorisation du gaz naturel.

Bien qu'un effort de recherche considérable soit effectué pour la conversion directe du méthane depuis des années, à ce jour, la plupart des études sont restées au stade du laboratoire. La principale contrainte de ce type de procédé vient de la grande stabilité thermique du méthane. La liaison C-H dans le méthane présente une forte énergie qui s'élève à 105 $kcal.mol^{-1}$ à 25°C. De plus, il ne contient pas de groupe fonctionnel, moment magnétique ou distribution polaire pour faciliter les attaques chimiques [19]. En conséquence, une fois que le méthane est activé à haute température ou par des catalyseurs, les produits désirés seront plus réactifs que le méthane, ce qui pose le problème de la sélectivité.

Comme montré par la Figure 1-2, il existe plusieurs voies pour la conversion directe du méthane, en nous limitant aux hydrocarbures C_2, au benzène et au méthanol, etc. Nous présentons à présent les trois voies les plus étudiées à ce jour, à savoir la pyrolyse du méthane, le couplage oxydant du méthane et l'oxydation partielle du méthane en composés oxygénés. Néanmoins, il faut noter que les autres procédés pour la conversion directe du méthane sont aussi intéressants, à savoir la déshydro-aromatisation du méthane [20-22], l'activation du méthane par plasma [23, 24], la conversion du méthane par chloration ou oxy-chloration [25-28] , etc.

II.2.1. Pyrolyse du méthane

La pyrolyse du méthane à haute température est un processus de déshydrogénation, qui permet d'obtenir deux produits utiles : le dihydrogène et les hydrocarbures C_2. La réaction est fortement endothermique, et peut être décrite ainsi:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 \rightarrow 2C + 4H_2 \qquad (R1\text{-}9)$$

Pour éviter la formation de pyrocarbone, qui est plus favorable thermodynamiquement, il est nécessaire de limiter la réaction après un certain temps. En contrôlant le temps de réaction, il

est possible d'obtenir des produits intermédiaires intéressants. La composition des produits peut être déterminée par la cinétique et limitée par l'équilibre thermodynamique entre les différents produits [29]. Une étude concernant la limitation thermodynamique a été effectuée par Guéret et al. (1997) [30]. À ce jour, de nombreux procédés de production d'acétylène ont été développés et commercialisés, à titre d'exemples, en utilisant un arc électrique (Huels, Dupont), le procédé de Wulff, etc.

A part la voie thermique, le méthane peut aussi être converti en hydrocarbure aromatique par la pyrolyse catalytique. La température est plus basse que celle appliquée en pyrolyse thermique. Le catalyseur Mo/HZSM-5 est le catalyseur le plus étudié pour la formation de benzène [31, 32].

II.2.2. Couplage oxydant du méthane

La restriction thermodynamique en pyrolyse du méthane peut être éliminée en utilisant un oxydant, tels que O_2, Cl_2. Au cours des dernières années, de nombreuses recherches se sont concentrées sur ce sujet. Dans la réaction de couplage oxydant du méthane (Figure 1-3), l'objectif est de produire de l'éthylène vers 800°C en présence d'un catalyseur (par exemple, SrO/La_2O_3, $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$).

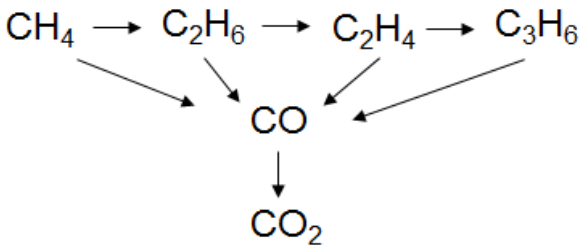


Figure 1-3. Schéma simplifié du couplage oxydant du méthane, selon [33]

Comme le suggèrent Alvarez-Galvan et al. (2011) [33], C_2H_6 et C_2H_4 peuvent être formés comme produits primaire et secondaire, respectivement, mais l'oxydation totale du méthane en CO_2 est encore plus favorable thermodynamiquement ; des réactions sélectives (R1-10, 11 et 12) et non-sélectives (R1-13) se produisent simultanément.

$$2CH_4 + 0.5O_2 \Leftrightarrow C_2H_6 + H_2O \qquad \Delta H^\circ = -74.2 kJ.mol^{-1} \qquad (R1\text{-}10)$$

$$C_2H_6 + 0.5O_2 \Leftrightarrow C_2H_4 + H_2O \qquad \Delta H^\circ = -103.9 kJ.mol^{-1} \qquad (R1\text{-}11)$$

$$C_2H_6 \Leftrightarrow C_2H_4 + H_2 \qquad \Delta H^\circ = +114.6 kJ.mol^{-1} \qquad (R1\text{-}12)$$

$$C_xH_y + O_2 \Leftrightarrow CO_2 + H_2O \qquad \text{Exothermique} \qquad (R1\text{-}13)$$

Par conséquent, le rendement en hydrocarbures C_2 est limité à 25% par passe [7, 33]. Cette valeur peut être augmentée par un système de recyclage [34] ou l'utilisation d'une

membrane [35]. En outre, il est intéressant de mentionner que la réaction de couplage oxydant du méthane implique un système hétéro-homogène, ce qui a conduit à de nombreuses études de modélisation cinétique [36-38].

II.2.3. Oxydation partielle du méthane en composés oxygénés

La synthèse de composés oxygénés (méthanol et formaldéhyde) par conversion directe du méthane exige implicitement la formation d'une liaison C-O. C'est pourquoi ces réactions sont souvent appelées oxydation partielle [5].

La Figure 1-4 (d'après [39]) présente le profil d'enthalpie pour les réactions successives du méthane avec le dioxygène. Nous voyons que les produits intermédiaires (méthanol et formaldéhyde) sont possibles, mais instables, parce que les oxydes de carbone (CO et CO_2) sont encore plus favorables. Par conséquent, la sélectivité en composés oxygénés diminue rapidement lors de l'augmentation de la conversion du méthane. Malgré ce problème, l'oxydation partielle du méthane en composés oxygénés montre un potentiel important, peut-être le plus grand, dans le domaine de la conversion du méthane [7]. Ainsi, ce type de processus a été de plus en plus étudié ces trente dernières années, en phase gazeuse, mais également par voie catalytique, en utilisant des catalyseurs de type divers. Cela est détaillé dans le paragraphe suivant.

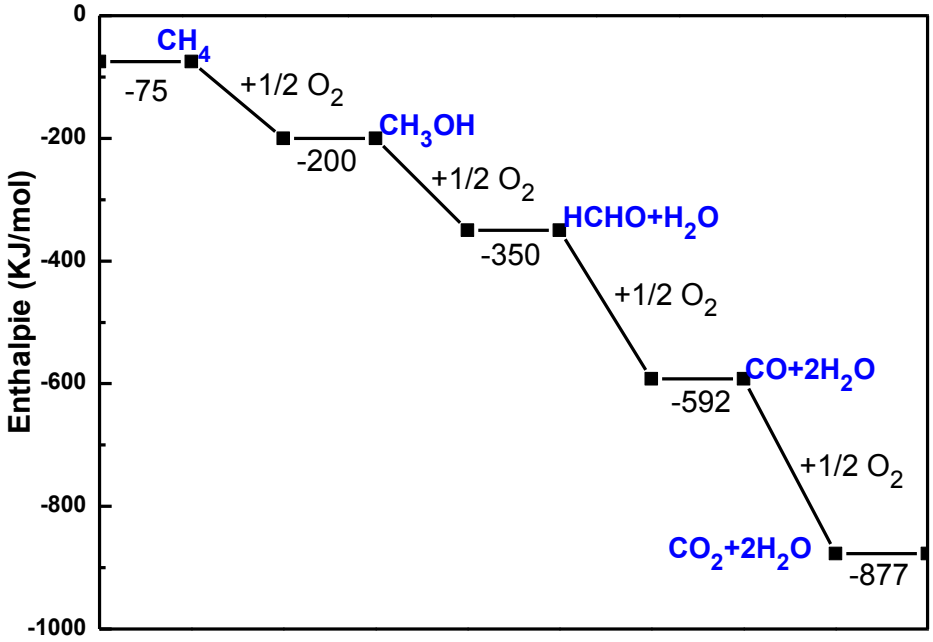


Figure 1-4. Changement d'enthalpie à 25°C dans l'oxydation successive de CH_4 par O_2, d'après [39]

III. Conversion du méthane en composés oxygénés

Dans ce qui suit, nous présentons une revue bibliographique des travaux concernant la conversion du méthane en composés oxygénés (méthanol et/ou formaldéhyde). Dans la première partie, les évaluations économiques sur ce type de procédé sont présentées de façon générale. La deuxième partie est une synthèse consacrée à l'oxydation catalytique. Les catalyseurs utilisés et les résultats intéressants sont présentés. La troisième partie est axée sur l'oxydation du méthane par le dioxygène en phase gazeuse. Les résultats principaux ainsi que les mécanismes développés dans la littérature sont présentés. Enfin, la dernière partie traite des résultats obtenus et des mécanismes relatifs à l'oxydation du méthane en présence des oxydes d'azote (NO_x, x=1 ou 2).

III.1. Évaluation économique

Depuis 20 ans, des recherches sur l'oxydation du méthane en composés oxygénés sont de plus en plus souvent menées. Cependant, il est encore difficile de savoir si ce type de procédé peut être économiquement compétitif par rapport au procédé actuel de conversion du méthane (via le gaz de synthèse).

Il existe quelques estimations concernant les contraintes technico-économiques associées au procédé d'oxydation directe du méthane en méthanol. Edwards et Foster (1986) [40] ont estimé qu'avec une sélectivité en méthanol supérieure à 77% pour une conversion du méthane de 10%, le procédé direct serait plus rentable que le procédé conventionnel (via le steam reforming). D'après Kuo et al. (1989) [41], avec 90% de sélectivité en méthanol pour une conversion du méthane de 7.5% et à une pression de 50 bar, l'oxydation directe du méthane présenterait des avantages par rapport au procédé conventionnel, particulièrement en transfert de chaleur. Ces auteurs suggèrent également qu'une sélectivité élevée en méthanol est plus importante qu'une grande conversion du méthane, en accord avec Geets et al. (1990) [42]. Aussi, Gradassi et Green (1995) [43] ont estimé que pour concurrencer le procédé conventionnel, pour une conversion du méthane de 5%, la sélectivité en méthanol doit atteindre 95%, avec un délai d'amortissement de sept ans. Bien que toutes les évaluations présentées ci-dessus soient datées de plus de dix ans, elles peuvent nous servir comme indicateurs.

Pour la synthèse de formaldéhyde par oxydation directe du méthane, une évaluation économique a été entreprise par Launary (2005) [44] dans le cadre de sa thèse. L'auteur a proposé une répartition des coûts pour la production de 60 $kt.an^{-1}$ de formaldéhyde par l'oxydation directe du méthane avec le dioxygène et avec recyclage (Figure 1-5). Sur la Figure 1-5, l'investissement correspond à la somme nécessaire à la construction et au fonctionnement d'une installation industrielle. Le coût opératoire est un coût annuel qui se compose des charges variables et des charges fixes. Les charges variables incluent le coût des

matières premières, des produits chimiques, solvants et catalyseurs et des utilités (vapeur d'eau, électricité, combustible, eaux de refroidissement et de procédés, …). Les charges fixes comprennent le coût de la main d'œuvre, l'entretien, les taxes et assurances, les frais généraux et une provision pour amortissement. Selon les calculs de l'auteur, l'investissement représente environ 70% du coût total et la sélectivité est un paramètre essentiel afin de diminuer le coût d'investissement et donc le prix de revient. Ce dernier est le coût opératoire ramené au kilogramme de formaldéhyde produit.

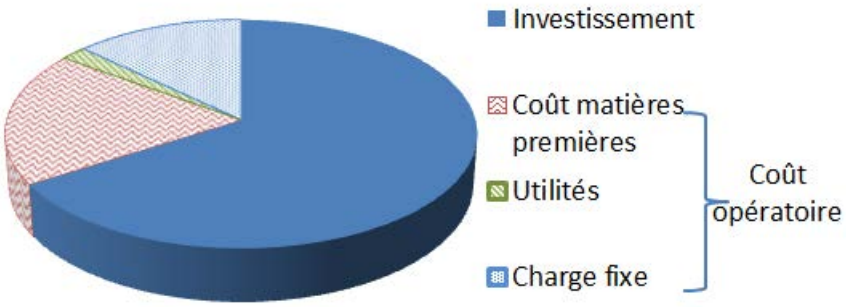


Figure 1-5. Répartition des coûts pour la production de 60kt.an^{-1} de formaldéhyde pur à partir du méthane avec une sélectivité de 70% et avec un recyclage [44]

De plus, Launary (2005) [44] a comparé le procédé d'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde (CH_4-HCHO) avec le procédé actuel : l'oxydation du méthanol en formaldéhyde (CH_3OH-HCHO). L'auteur a estimé les performances à atteindre pour que ce procédé devienne économiquement équivalent au procédé industriel actuel. Ces performances correspondent à une conversion de 10%, pour permettre le recyclage, et à une sélectivité en formaldéhyde de l'ordre de 90%. Malheureusement, jusqu'à ce jour, les résultats obtenus n'atteignent pas encore ces performances pour une application industrielle.

III.2. Oxydation catalytique du méthane

Des nombreuses études ont été réalisées afin de développer des catalyseurs actifs pour l'oxydation partielle du méthane en composés oxygénés. Parmi ces derniers, le formaldéhyde est majoritairement visé. Il semble que le méthanol ne puisse pas être produit avec succès par oxydation du méthane en présence de dioxygène et de catalyseurs solides [19, 45], malgré de nombreuses tentatives. Selon Otsuka et Wang. (2001) [45], les radicaux $CH_3\cdot$ et $CH_3O\cdot$ formés sur la surface du catalyseur sont transformés très rapidement en formaldéhyde au lieu du méthanol. Aussi, la température requise pour activer le méthane dans les réactions catalytiques est généralement supérieure à 500°C, ce qui conduit à la décomposition du méthanol en formaldéhyde et en oxydes de carbone. Par conséquent, les résultats que nous présentons dans ce paragraphe ne concernent que la production du formaldéhyde.

Pour le formaldéhyde, les catalyseurs métalliques (par exemple : Pd [46, 47]) ont été initialement proposés, mais les catalyseurs à base d'oxydes sont préférés dans les études

récentes. Parmi tous les types de catalyseurs d'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde, MoO_3/SiO_2 et V_2O_5/SiO_2 sont les plus utilisés [48, 49]. Selon Otsuka et Hatono (1987) [50], le mécanisme réactionnel est basé sur une déshydrogénation du méthane suivie de l'insertion du dioxygène.

L'oxydation catalytique du méthane en formaldéhyde est généralement réalisée sous pression atmosphérique. La Figure 1-6 présente une synthèse bibliographique des sélectivités en formaldéhyde en fonction de la conversion du méthane, en ne considérant que les réactions à une seule passe qui utilisent le dioxygène comme oxydant. Cela a été réalisé par un regroupement de données expérimentales résumées par Hall et al. (1995) [51], Otsuka et Wang. (2001) [45], Pyatnitskii et al. (2003) [10], Launary (2005) [44] et De Vekki et Marakaev. (2009) [49]. La courbe de la Figure 1-6 correspond à une limite du rendement en HCHO de 3%. On constate que la sélectivité en formaldéhyde diminue généralement avec l'augmentation de la conversion du méthane, ce qui conduit à un rendement en formaldéhyde inférieur à 3% dans la plupart des cas.

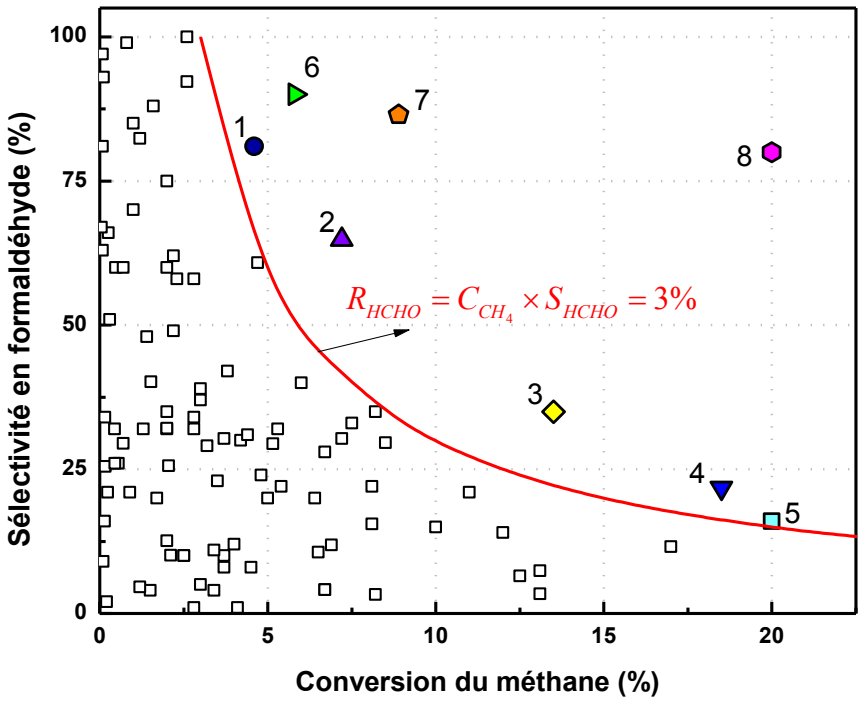


Figure 1-6. Oxydation catalytique du méthane en formaldéhyde

Les résultats présentant un rendement en formaldéhyde supérieur à 3% sont regroupés dans le Tableau 1-1. On remarque que le meilleur rendement en HCHO est obtenu par Amir-Ebrahimi et Rouney (1989) [52]. Ces auteurs ont obtenu une sélectivité en HCHO de 80% pour une conversion du méthane de 20%, en utilisant un catalyseur de $MoCl_5/R_4Sn$ supporté sur silice SiO_2. Toutefois, leurs résultats n'ont pas pu être reproduits dans des conditions expérimentales similaires par Weng et Wolf (1993) [53]. Ces derniers ont obtenu un rendement maximal en formaldéhyde de 4.7% (65% de sélectivité et 7.2% de conversion).

Tableau 1-1 . Récapitulatif des résultats expérimentaux de l'oxydation catalytique du méthane avec un rendement en HCHO supérieur à 3%

N°	Catalyseur	Conversion CH_4 (%)	Sélectivité HCHO (%)	Rendement HCHO (%)	T (°C)	Réf.
1	$3\%VO_x/SBA\text{-}15$	4.6	81	3.7	625	[54]
2	$MoSnP/SiO_2$	7.2	65	4.7	550	[53]
3	V_2O_5/SiO_2	13.5	35	4.7	650	[55]
4	$Zn\text{-}Fe_2(MoO_4)_3$	18.5	22	4	770	[56]
5	$0.8Mo/SiO_2$	20	16	3.2	610	[57]
6	P/MoO_3	5.8	90	5.2	-	[58]
7	Oxydes de Fe, Mo, Ni, Mg, Bi/ SiO_2	8.9	86	7.7	650	[59]
8	$MoCl_5/R_4Sn/SiO_2$	20	80	16	700	[52]

Il existe aussi d'autres résultats intéressants (par passe) de l'oxydation catalytique du méthane, qui n'ont pas été inclus dans la Figure 1-6 et le Tableau 1-1. **En présence d'un excès de vapeur d'eau**, Sugimo et al. (2000) [60] ont obtenu une sélectivité en composés oxygénés (CH_3OH+HCHO) d'environ 90% pour une conversion du méthane de 20-25% à 600°C. Le catalyseur utilisé est de l'oxyde de molybdène supporté sur silice MoO_x/SiO_2, développé et breveté par le groupe Ueno et al. [61]. Cependant, selon Launary (2005) [44], les résultats de Sugimo et al. (2000) [60] n'ont jamais pu être reproduits par d'autres équipes. De plus, il est à noter qu'un rendement de 16% en composés oxygénés (CH_3OH+HCHO) a été obtenu par Barbero et al. (2000) [62] en utilisant le catalyseur V_2O_5/SiO_2 et **en présence de NO**. Nous présentons en détails leurs résultats au paragraphe III.3.1

Avec un recyclage du méthane non-converti, Bafas et al. (2001) [63] ont obtenu un rendement en formaldéhyde de 50% par oxydation catalytique du méthane. La conversion totale du méthane est de 89% et la sélectivité en formaldéhyde est de 56%. V_2O_5/SiO_2 (1.3 wt.%) a été utilisé comme catalyseur et la température de réaction est de 567°C.

En résumé, les rendements en formaldéhyde obtenus par oxydation catalytique du méthane ne dépassent généralement pas, sans recyclage, 3 à 5% et donc n'atteignent pas encore la cible commerciale. Les rendements intéressants obtenus n'ont souvent pas pu être reproduits par les autres auteurs, vraisemblablement à cause de conditions opératoires particulières (en utilisant un catalyseur spécifiquement préparé, ou un processus de recyclage, etc.) [49]. Lors de l'oxydation catalytique des alcanes, Batiot et Hodnett (1996) [64] ont proposé que la sélectivité du produit de la réaction à une conversion donnée est limitée par la différence entre l'énergie (enthalpie) de dissociation de la liaison C-H la plus faible dans le réactif et l'énergie (enthalpie) de dissociation de la liaison C-H ou C-C la plus faible dans le produit désiré, exprimée selon :

$$D^oH_{C-H(réactif)} - D^oH_{C-H(produit)} \text{ (ou } D^oH_{C-C(produit)})$$

D'après les auteurs, une différence inférieure à 30 $kJ.mol^{-1}$ permet d'obtenir de grandes sélectivités en produit désiré pour toutes les valeurs de conversion, alors que des

différences supérieures à 70 kJ.mol^{-1} entraînent de mauvaises sélectivités. Dans le cas de l'oxydation du méthane en composés oxygénés, comme le Tableau 1-2 le montre, la différence entre l'énergie de dissociation de la liaison C-H du méthane et du méthanol est de 45.4 kJ.mol^{-1} et celle entre le méthane et le formaldéhyde s'élève à 74.4 kJ.mol^{-1}. Par conséquent, la vitesse d'oxydation du formaldéhyde serait toujours plus rapide que celle de l'oxydation du méthane, conduisant à une faible sélectivité en formaldéhyde lorsque la conversion est élevée.

Tableau 1-2. Différence entre l'énergie de dissociation de la liaison C-H la plus faible du méthane et du méthanol, ainsi que du méthane et du formaldéhyde [64]

Réactif-Produit	$D^oH_{C-H(réactif)}$ kJ.mol^{-1}	$D^oH_{C-H(produit)}$ kJ.mol^{-1}	$D^oH_{C-H(réactif)} - D^oH_{C-H(produit)}$ kJ.mol^{-1}
Méthane--Méthanol	438.4	393	45.4
Méthane--Formaldéhyde	438.4	364	74.4

III.3. Oxydation du méthane en phase gazeuse

L'oxydation du méthane en phase gazeuse fait l'objet de très nombreuses études orientées vers la combustion. Celles-ci sont réalisées à hautes températures (≈ 1500°C) en réacteur de flamme ou en tube à onde de choc, et sont également complétées par des études en réacteurs isothermes (T < 1000°C), généralement autour d'une richesse de 1. En combustion, le formaldéhyde est parfois détecté et dosé en très faible quantité, et étudié en tant que polluant mineur.

Dans ce travail, nous nous intéressons aux études ayant pour objectif la conversion du méthane en formaldéhyde.

III.3.1. Principaux résultats expérimentaux

Jusqu'à présent, la plupart des études concernant l'oxydation **homogène** du méthane en composés oxygénés se sont concentrées sur la formation du méthanol. De nombreux auteurs [65, 66] suggèrent que la réaction homogène en phase gazeuse est comparable ou encore plus performante que la réaction catalytique. En ce qui concerne le formaldéhyde, à notre connaissance, sa production n'a pas été étudiée systématiquement en phase gazeuse, et il n'a été souvent observé qu'en trace avec une sélectivité et un rendement faibles. Cependant, on note que les réactions d'oxydation **catalytique** du méthane en formaldéhyde, qui ont fait l'objet de nombreuses études (cf §III.2) seraient toujours accompagnées et influencées par les réactions d'oxydation en phase gazeuse.

Le Tableau 1-3 regroupe les résultats expérimentaux obtenus par oxydation homogène du méthane en méthanol, issus de la synthèse de Rasmussen et Glarborg (2008) [67]. Le

rendement en méthanol est généralement inférieur à 3% et ceux supérieurs à 5% sont marqués en gras dans le Tableau 1-3. Ils ont été obtenus par l'équipe de Gesser [68, 69], Feng et al. (1994) [70] et Zhang et al. (2002) [71]. Néanmoins, comme pour les réactions catalytiques, les résultats intéressants n'ont pas pu être reproduits par d'autres auteurs. A titre exemple, dans des conditions opératoires comparables, Burch et al. (1989) [72] n'ont pas pu obtenir de rendements en méthanol aussi élevés que ceux obtenus par Yarlagadda et al. (1988) [69]. D'après Burch et al. (1989) [72], cela est probablement dû à la différence entre les réacteurs employés.

Comme le Tableau 1-3 le montre, les réactions d'oxydation homogène du méthane en méthanol ont généralement été réalisées à haute pression, entre 10 et 100 bar. Les études de la littérature suggèrent que l'augmentation de la pression permet de diminuer la température de réaction requise, mais cet effet devient moins marqué quand la pression est supérieure à 30 bar [72, 73]. La conversion du méthane et la sélectivité en méthanol augmentent lorsque la pression de réaction augmente [73-75]. Les expériences d'oxydation du méthane en méthanol ont été menées à une température modérée, comprise entre 300 et 550°C. Le fait que la sélectivité en méthanol diminue avec l'augmentation de la température a été largement observé dans la littérature (par exemple, [75-77]). Le temps de passage appliqué est très variable, allant de 1 à 720 s. Ainsi, différents effets de ce paramètre ont été observés par divers auteurs [72-74]. Le mélange réactif est toujours riche en méthane avec un rapport X_{CH4}/X_{O2} compris entre 8 et 56. De plus, on note que l'oxydant (O_2) est généralement entièrement consommé, à l'exception de l'étude de Lodeng et al. (1995) [78]. La conversion du méthane est favorisée par l'augmentation de la concentration en dioxygène. Cependant, la sélectivité en méthanol diminue sensiblement en même temps [73, 76, 79, 80].

La plupart des réactions d'oxydation homogène du méthane en méthanol a été réalisée dans un réacteur tubulaire, avec un diamètre interne variant entre 4 et 20 mm, à l'exception de Foulds et al. (1993) [73], qui ont utilisé un réacteur annulaire en quartz. Si les premiers réacteurs utilisés étaient en acier [81, 82], les études récentes se sont rapidement orientées vers l'utilisation des réacteurs en pyrex ou en quartz. Il a été montré par divers auteurs [68, 72, 83-86], que la surface du réacteur en acier permet d'accélérer la décomposition du méthanol, alors que les réacteurs en quartz ou pyrex sont relativement inertes vis-à-vis de l'oxydation du méthane. Il est à noter que, selon plusieurs auteurs, le méthanol peut aussi se décomposer à la surface du réacteur en quartz, si ce dernier présente un grand rapport surface sur volume (S/V) [74, 87].

Tableau 1-3. Récapitulatif des données expérimentales de l'oxydation du méthane en phase gazeuse [67]

Réf.	T (K)	P (bar)	τ (s)	X_{CH4}/X_{O2}	$[O_2]$ (%)	$[N_2]$ (%)	Paroi du réacteur	S/V (cm^{-1})	Conversion CH_4(%)	Sélectivité CH_3OH (%)	Rendement CH_3OH (%)
Newitt et Haffner (1932) [81]	614	107.8	720	8.1	11		Acier		22.3	7.9	1.76
Lott et Sliepcevich (1967) [82]	537	3450	420	11.6	7.9		Acier	2	6.3	40.1	2.52
Yarlagadda et al. (1988) [69]	725	25.2	82	10.5	8.7		Pyrex	~14	13.3	55.0	**7.31**
	684	36	284	11.5	8.0		Pyrex	~14	10.6	55.1	**5.84**
	724	50.7	211	13.9	6.7		Pyrex	~14	9.5	76.0	**7.22**
	729	66.2	236	18.6	5.1		Pyrex	~14	8.0	83.0	**6.64**
Burch et al. (1989) [72]	723	50.0	200	39.0	2.5		Pyrex	10	~5	36.0	~1.80
	723	50.0	200	19.4	4.9		Pyrex	10	~5	39.0	~1.95
	723	50.0	200	14.2	6.6		Pyrex	10	~5	36.0	~1.80
Hunter at al. (1990) [68]	628	30.4	174	19.8	4.8		Pyrex	3.8	8.0	89.5	**7.16**
	628	50.7	264	16.5	5.7		Pyrex	3.8	10.0	92.1	**9.21**
Gesser et al. (1991)	637	60.8	42	32.3	3.0		Pyrex	3.7	2.7	74.7	2.01
	654	60.8	25	39	2.5		Pyrex	~13.3	3.0	70.0	2.01
Rytz et Baiker (1991) [74]	723	50.7	9	19	5.0		Quartz	>100	3.0	27.0	0.81
	748	50.7	9	19	5.0		Quartz	>100	7.0	25.0	1.75
Thomas et al. (1992) [66]	713	20.0	24.6	16.0	5.0		Quartz	5	4.6	32.6	1.50
Foulds et al. (1993) [73]	657	50.7	187	19.0	5.0		Quartz	6.7	4.6	33.7	1.55
Chun et Anthony (1993) [88]	704	50.7	5.9	22.0	4.4		Pyrex	10	4.0	39.7	1.59
Casey et al.(1994) [76]	673	50.0	6.0	15.7	6.0		Quartz	~17	~4.2	22.0	~0.92
Omata et al. (1994) [79]	733	41.5	1	30.0	2.9	11.4	Quartz	~25	2.2	23.0	0.51
Feng et al. (1994) [70]	673	10.0	38	14.3	5.2	19.0	Saphir	~6	5.5	41.0	2.26
	633	30.0	126	14.3	5.2	19.0	Saphir	~6	10.4	71.0	**7.38**
	603	50.0	220	14.3	5.2	19.0	Saphir	~6	12.3	83.0	**10.2**
	603	70.0	308	14.3	5.2	19.0	Saphir	~6	11.0	75.0	**8.25**
Lodeng et al. (1995) [78]	719-740	40.0	1.3	35.3	2.5	9.2	Al_2O_3	1.8	1.2	46.1	0.55
	727-809	40.0	1.2	22.0	3.8	13.8	Al_2O_3	1.8	2.6	30.8	0.80
	696-744	60.0	1.3	35.3	2.5	9.2	Al_2O_3	1.8	1.3	45.6	0.59
	710-786	59.9	1.3	35.1	2.5	9.5	Al_2O_3	1.8	2.3	39.2	0.90
Chellappa et al. (1997) [89]	703	34.0	60	16.0	4.5	16.5	Quartz	3.3	7.0	53.6	3.75
	703	50.0	60	16.0	4.5	16.5	Quartz	3.3	7.3	53.8	3.93
Zhang et al. (2002) [71]	723	50.0	33	10.0	8.0	8.0	Quartz	~13	13.0	63.0	**8.19**
Rasmussen et Glarborg (2008) [67]	675-763	100.0	<18	56.8	1.7		Quartz	5	2.2	74.6	1.64
	675-763	100.0	<18	20.5	4.7		Quartz	5	5.3	53.7	2.84

L'influence du rapport S/V du réacteur a été étudiée dans la littérature [66, 85, 90]. Il est intéressant de mentionner l'étude de Thomas et al. (1992) [66]. Leurs résultats suggèrent que l'augmentation du rapport S/V diminue nettement la vitesse de la réaction, ainsi que la sélectivité en méthanol. Ces auteurs ont simulé les réactions de surface par le modèle proposé par Bedeneev et al. (1988) [90]. Néanmoins, comme Foulds et Gray (1995) [65] le font remarquer, dans l'étude de Thomas et al. (1992) [66], le rapport S/V a été modifié par ajout de « chips » en quartz dans le réacteur tubulaire, ce qui permet également de modifier les propriétés de transfert thermique du réacteur. Par conséquent, les résultats obtenus par Thomas et al. (1992) avec différents rapports S/V pourraient être dus à une différence de température de réaction.

Divers types d'additifs ont été testés dans les réactions d'oxydation partielle du méthane pour étudier leurs effets sur la production de méthanol. Les résultats de Burch et al. (1989) [72] et Chun et Anthony (1993) [91] indiquent que l'ajout d'éthane (~5%) dans le mélange réactif permet de diminuer la température de réaction requise de 50 °C. En présence d'éthane, la sélectivité en méthanol est identique ou légèrement plus faible que celle sans éthane. Omato et al. (1994) [79] confirment que l'addition d'hydrocarbures (C_2-C_4) diminue la température de réaction requise, mais ces auteurs proposent que l'ajout des hydrocarbures favorise la sélectivité en méthanol, au détriment du CO_2. Par ailleurs, Omato et al. (1994) [79] ont observé que l'addition de CO_2 permet aussi de diminuer la température de réaction grâce à la réaction : $CO_2 + H\cdot = CO + OH\cdot$, et aussi d'augmenter le rendement en méthanol par l'inhibition de son oxydation. Les mêmes conclusions ont été obtenues par Feng et al. (1994) [70]. De plus, Hunter et al. (1990) [68] ont examiné l'effet de 31 additifs (hydrocarbures, éthers, aldéhydes, cétones, thiols, amines, eau, etc.) sur l'oxydation partielle du méthane. Parmi tous les types d'additif étudiés, les 2,3-diméthylbutane et 2,2,4-triméthylbutane présentent les meilleures performances pour la production de méthanol. Néanmoins, le rendement en méthanol reste toujours inférieur à 3%. Selon Gesser et al. (1992) [92], l'ajout d'ozone (O_3) permet aussi de diminuer la température d'oxydation du méthane. Cela a été expliqué par la formation du radical $O\cdot$ via la décomposition de l'ozone, qui permet d'activer le méthane beaucoup facilement que le dioxygène. En outre, il faut remarquer que l'ajout de NO_x [62] et de l'eau oxygénée [93] favorise la production de méthanol et de formaldéhyde. L'effet de ces deux additifs a été étudié dans le cadre de cette thèse.

III.3.2. Mécanismes cinétiques

Le mécanisme d'oxydation du méthane est à la base des mécanismes pour la combustion du gaz naturel et pour d'autres hydrocarbures. La littérature propose un grand nombre de modèles cinétiques détaillés. Une vue d'ensemble des modèles applicables à l'oxydation du méthane et d'autres hydrocarbures a été présentée par Simmie (2003) [94]. Nous traiterons ici de quelques mécanismes développés pour l'oxydation du méthane. Les mécanismes construits uniquement à partir de données de combustion du méthane (ex : [95-

97]), telles que celles obtenues en tube à onde de choc ou en flamme, sont donc exclus. Les **modèles simples** utilisés dans les années 1990 pour simuler l'oxydation du méthane en méthanol à haute pression [66, 89, 91, 98, 99] ne seront pas non plus présentés en détail.

➢ Mackie (1991)

Mackie (1991) [100] a proposé un modèle cinétique pour l'oxydation partielle du méthane en conditions généralement **riches en méthane**, qui peut être appliqué à la production des hydrocarbures C_2 et des composés oxygénés, tels que le formaldéhyde et le méthanol. Ce mécanisme comporte 31 espèces impliquées dans 147 réactions élémentaires réversibles. A partir de ce mécanisme, l'auteur a discuté l'optimisation de la production des hydrocarbures C_2 ainsi que les réactions importantes pour la production des composés oxygénés.

En ce qui concerne les composés oxygénés, la Figure 1-7 présente le schéma réactionnel proposé par Mackie (1991). Celui-ci a été obtenu par simulation de l'oxydation du méthane en phase gazeuse dans un réacteur parfaitement agité à 467 °C et sous haute pression (37 bar). Dans ces conditions opératoires, les sélectivités en CH_3OH, HCHO et CO sont respectivement de 52.3, 9.7 et 26.5%. Selon l'auteur, CH_3OH est principalement produit par la réaction de métathèse entre $CH_3O\cdot$ et CH_4 (R1-14). HCHO est principalement formé par le radical $CH_2OH\cdot$ et la réaction R1-15 représente la majeure partie de son flux de production.

$$CH_3O\cdot + CH_4 \Leftrightarrow CH_3OH + CH_3\cdot \qquad (R1\text{-}14)$$

$$CH_2OH\cdot + O_2 \Leftrightarrow CH_2O + HO_2\cdot \qquad (R1\text{-}15)$$

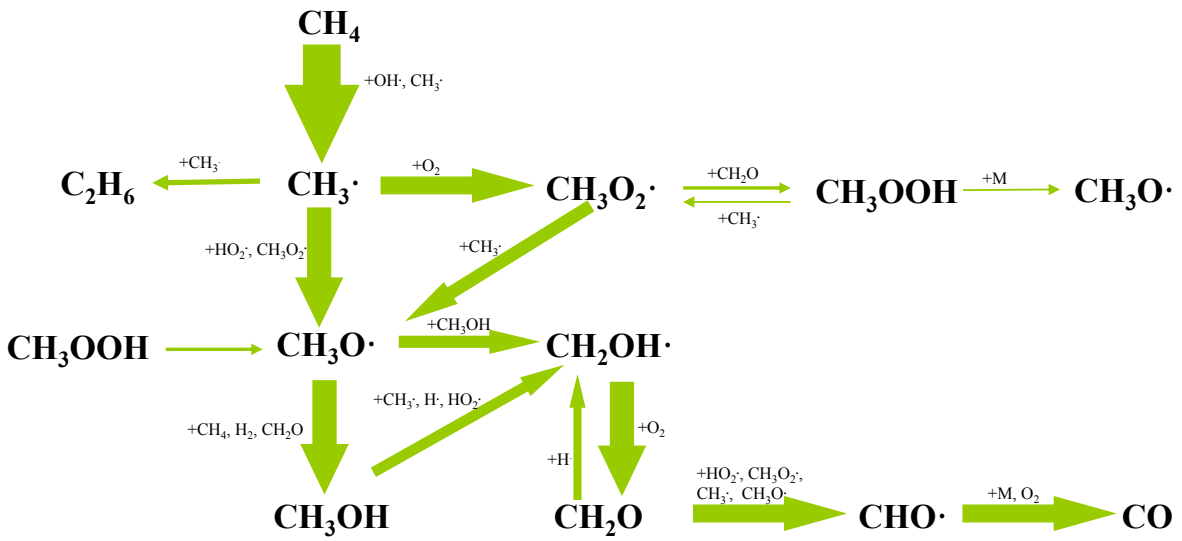


Figure 1-7. Schéma réactionnel de l'oxydation partielle du méthane en phase gazeuse proposé par Mackie (1991)[100] (Conditions opératoires : 37 bar,467°C, 1 s, X_{O2}/X_{CH4} = 1/36)

➢ Mécanisme de Dagaut

Dagaut et al. (1991) [101] ont mené une étude de l'oxydation du méthane dans un réacteur parfaitement agité (900-1300 K, 1-10 bar). La richesse ϕ, définie comme le rapport $(X_{CH4}/X_{O2})/(X_{CH4}/X_{O2})_{stœch.}$, est comprise entre 0.1 et 2 (soit un rapport X_{O2}/X_{CH4} compris entre 1 et 20). Ils ont développé un modèle cinétique détaillé de 31 espèces et 200 réactions élémentaires permettant de reproduire les résultats expérimentaux obtenus dans un réacteur parfaitement agité ainsi que les délais d'auto-inflammation mesurés en tube à onde de choc (900-2000 K, 1-13 atm, $0.1 \leq \phi \leq 2$). Tan et al. (1994) [102] ont étendu ce mécanisme au gaz naturel. Finalement, il comporte 65 espèces mises en jeu dans 453 réactions et il a été validé dans les conditions suivantes : 900-1230 K, 1-10 atm, et $0.1 \leq \phi \leq 1.5$.

➢ Ranzi et al. (1994)

Ranzi et al. (1994) [103] ont développé un mécanisme cinétique détaillé pour le gaz naturel comprenant 70 espèces et plus de 1600 réactions élémentaires. Leur modèle permet de décrire de nombreuses données expérimentales issues de la littérature concernant la conversion du méthane via différentes voies, dans différentes conditions de température et de richesse ϕ. Ces dernières ont été classées en cinq groupes par les auteurs (Figure 1-8), à savoir :

- D1 : la pyrolyse du méthane ([104, 105]) : haute température (HT), $\phi => \infty$;
- D2 : la production d'acétylène (procédé BASF) : HT, ϕ moyen;
- D3 : la production du méthanol ([106, 107]) : basse température (BT), grand ϕ, haute pression (HP) ;
- D4 : le couplage oxydant du méthane ([108, 109]) : température moyenne (MT), ϕ moyen;
- D5 : l'auto-inflammation et la combustion du méthane ([110, 111]) : HT ou MT, petit ϕ.

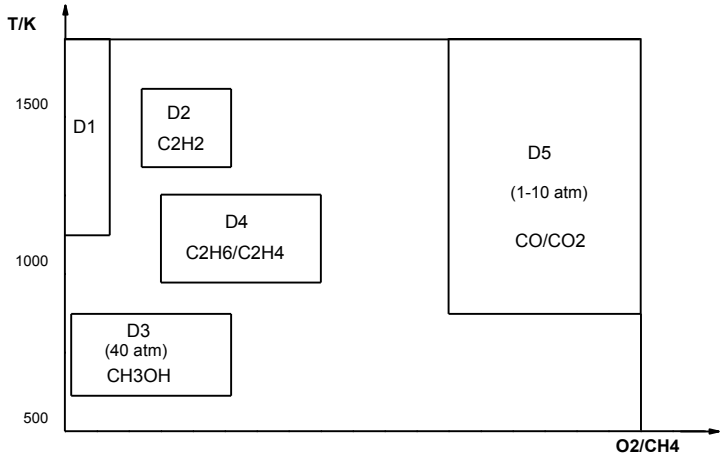


Figure 1-8. Conditions opératoires couvertes par le modèle de Ranzi et al. (1994)

- Hunter et al. (1994)

Hunter et al. (1994) [112] ont construit un modèle cinétique détaillé comprenant 40 espèces et 207 réactions pour l'oxydation du méthane à haute pression (650-730°C, 6-10 bar). Les données expérimentales ont été obtenues dans un réacteur tubulaire. Le mécanisme développé est capable de reproduire les profils de concentrations de différents produits, en incluant CH_4, HCHO, CH_3OH, H_2, C_2H_6, C_2H_4, CO et CO_2. De plus, ce modèle permet également de reproduire les délais d'auto-inflammation observés en tube à onde de choc et les vitesses de flamme du mélange CH_4/air.

- $BaseC_0C_2$

Barbé et al. (1995) [113] ont écrit un mécanisme pour modéliser l'oxydation du méthane et de l'éthane au DCPR (LRGP depuis 2010). L'expérimentation a été réalisée sous pression atmosphérique dans des réacteurs continus isothermes parfaitement agités, à 500-600°C pour l'oxydation de l'éthane et à 750-900°C dans le cas du méthane, et aussi dans un réacteur tubulaire pour l'oxydation du méthane à 1300°C. Les auteurs ont validé le mécanisme par l'évolution des profils des espèces stables en fonction du temps de passage et de la température. Le mécanisme a été nommé « $BaseC_0C_2$ ». « C_0C_2 » signifie que le mécanisme inclut toutes les molécules et tous les radicaux qui contiennent moins de trois atomes de carbone. Ce mécanisme est composé de 42 espèces et de 450 réactions élémentaires, dont les données cinétiques proviennent principalement de la littérature [114, 115] et a été mis à jour par Fournet at al. (1999) [116] et Belmekki et al. (2002) [117].

- GDF-Kin ®3.0

El bakali et al. (2006) [118] ont développé, au laboratoire PC2A de Lille, un mécanisme radicalaire détaillé pour la combustion du gaz naturel, incluant 121 espèces et 883 réactions. Il a été validé sur un très large domaine de température (400-2200 K), de pression (0.04-10 atm) et pour une richesse ϕ variant de 1/5 à 5 (soit un rapport X_{O2}/X_{CH4} compris entre 0.4 et 10). Ce mécanisme inclut également les réactions de combustion de C_2H_6 et C_3H_8, de formation des NO_x et les effets de H_2 et CO_2.

- Gri-Mech 3.0

Orienté par la proposition de Frenklach et al. [119, 120] concernant l'optimisation des mécanismes cinétiques, le Gas Research Institute (GRI) a développé un modèle cinétique détaillé pour la combustion du méthane. Ce dernier a été mis à jour régulièrement allant de la version 1.2 à la version 3.0. Les constantes de vitesses proviennent de sources expérimentales mais aussi théoriques.

La dernière version Gri-Mech 3.0 [121], qui contient 325 réactions élémentaires, pour les essentielles, impliquant 53 espèces, a été construit pour le méthane et le gaz naturel

comme carburants, et étendu à la chimie des NO_x. Ce mécanisme a été optimisé par comparaison des résultats de simulation avec des données expérimentales de différents types, à savoir :

- des délais d'auto-inflammation
- des profils d'espèces mesurés en tube à onde de choc
- des vitesses de flammes laminaires
- des profils d'espèces en flammes laminaires
- des expérimentations en réacteurs piston
- des expérimentations en réacteurs parfaitement agités
- des délais d'auto-inflammation de mélanges

Globalement, les conditions de validation du mécanisme Gri-Mech 3.0 sont : 0.01-10 bar, 1000-2500 K, $0.1 \leq \phi \leq 5$ (soit un rapport X_{O2}/X_{CH4} compris entre 0.4 et 20) pour le système pré-mélangé. En outre, nous pouvons trouver sur le web les informations complètes concernant ce mécanisme, par exemple, les cibles d'optimisation, les performances, les sources des constantes de vitesses des réactions, etc.

➢ Mécanisme de A.Konnov

A part le mécanisme du GRI, un mécanisme conçu par Konnov est également disponible sur le web [122] et a été mis en jour régulièrement de la version 0.1 à la version 0.5. Le mécanisme couvre non seulement les réactions impliquant l'oxydation du méthane (ou gaz naturel), mais aussi la combustion des hydrocarbures C_2-C_3 et leurs dérivés, la chimie N-H-O, la formation des NO_x en flamme et la réduction des NO_x par le « reburning » au gaz naturel. Il a été validé par des données expérimentales dans une large gamme de conditions, y compris celles obtenues en tube à onde de choc, flamme laminaire et réacteur piston. Cependant, la validation est majoritairement axée sur les cinétiques des espèces H_2, CO, N_2O, NO_2 et NH_3, plutôt que sur les hydrocarbures C_1-C_3.

La version actuelle A.Konnov 0.5 comprend 127 espèces et 1200 réactions et a été utilisé par Konnov et al. (2004) [123] pour modéliser l'oxydation partielle du méthane en réacteur piston. Les mélanges réactifs sont riches en CH_4, et fortement dilués par N_2. Les conditions expérimentales sont les suivantes : 1.2 bar, 550-1260°C, $\tau = 1 - 164$ s. Les auteurs ont ajusté le modèle cinétique afin de reproduire précisément les données expérimentales à faible temps de passage. Afin d'expliquer les écarts observés pour les temps de passage plus longs, l'intervention de réactions hétérogènes menant à l'inhibition de la réaction globale a été proposée.

➢ Mécanisme de Leeds

Un mécanisme d'oxydation du méthane a été construit par l'Université de Leeds qui permet de traiter également de la cinétique d'oxydation de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, de l'éthane et de l'éthylène. Hughes et al. (2001) [124] ont publié un article

présentant les performances du mécanisme de Leeds version 1.4 en ce qui concerne les vitesses en flamme laminaire, les délais d'auto-inflammation et les profils des espèces en flamme. La version actuelle *Leeds Méthane 1.5* comprend 351 réactions irréversibles et 37 espèces et est disponible sur le web [125]. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé d'informations détaillées sur la performance de ce mécanisme concernant l'oxydation du méthane.

- Rasmussen et al. (2008)

Rasmussen et al. (2008) [126] ont développé et validé un mécanisme de combustion du méthane et de l'éthane pour des températures comprises entre 500 et 1100 K et de hautes pressions jusqu'à 100 bar. Les expérimentations ont été menées dans un réacteur à écoulement à 600-900 K, 50-100 bar et pour des richesses ϕ couvrant un large domaine. Ils ont obtenu un accord satisfaisant entre les prédictions du modèle et les données expérimentales. En outre, le mécanisme a été étendu par un certain nombre de réactions importantes à haute température et testé avec des données expérimentales obtenues dans des tubes à onde de choc, des flammes laminaires et des réacteurs piston.

- Conclusion de cette étude

Nous avons constaté que les nombreux mécanismes disponibles dans la littérature ont été validés dans différentes conditions. Trois mécanismes globaux sont disponibles sur le web et mis à jour régulièrement : les mécanismes de Konnov, de Leeds et du GRI, bien que ce dernier n'ait pas été réévalué depuis février 2000. Les mécanismes comportent plusieurs centaines de réactions et plusieurs dizaines d'espèces. Une comparaison de cinq modèles cinétiques a été effectuée par Rolland et al. (2004) [127] en utilisant un outil (CHEMDiffs) de Visual Basic. Leurs résultats indiquent que la description des mécanismes varie beaucoup en termes du nombre d'espèces et de réactions communes. Hughes et al. (2001) [124] ont abouti à la même conclusion en comparant les réactions sensibles et les constantes de vitesse des réactions les plus importantes sur quatre mécanismes détaillés. Une comparaison générale des mécanismes de l'oxydation du méthane est effectuée dans le Tableau 1-4.

Tableau 1-4. Récapitulatif des caractéristiques des mécanismes concernant le méthane

Mécanisme	**Hydrocarbures**	**Nombre d'espèces**	**Nombre de réactions**
Mackie. (1991) [100]	CH_4	31	147
Mécanisme de Dagaut [101, 102]	Gaz naturel	65	453
Ranzi et al. (1994) [103]	Gaz naturel	70	1600
Hunter et al. (1994) [112]	CH_4	40	207
BaseC_0C_2 [113]	CH_4-C_2H_6	42	450
GDF-Kin ®3.0 [118]	Gaz naturel	121	883
Gri-Mech 3.0 [121]	Gaz naturel	53	325
Akonnov 0.5 [122]	CH_4-C_3H_8	127	1207
Leeds 1.5 [124]	CH_4-C_2H_6	37	189

III.4. Oxydation du méthane en présence de NO_x

III.4.1. Principaux résultats expérimentaux

La présence de NO_x, même en petites quantités, peut avoir un impact significatif sur l'oxydation des hydrocarbures [128, 129]. L'oxydation partielle du méthane en présence de NO_x a été étudiée en phase gazeuse ainsi qu'en présence d'un catalyseur. Dans ce qui suit, nous présentons une revue bibliographique des travaux expérimentaux réalisés à ce sujet, mais la liste n'est pas exhaustive. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus dans la plupart des articles sont regroupés dans le Tableau 1-5.

- Irusta et al. (1994)

Irusta et al. (1994) [130] ont étudié l'oxydation sélective du méthane par O_2 en présence de NO en présence ou en absence du catalyseur (Mo/SiO_2 et V/SiO_2) sous 1 bar. Pour les réactions sans catalyseur, ils observent que l'addition de NO (2%) aux réactifs (CH_4/O_2 = 9) diminue la température de réaction de 650°C à 450°C. En même temps, le rendement maximal en formaldéhyde augmente de plus d'un facteur 10 (de 0.35% à 4%). Les auteurs ont juste détecté N_2 en trace dans les produits de réaction. Ainsi, ils supposent que NO réagit comme un catalyseur homogène dans le système. Le rendement maximal en formaldéhyde obtenu est de 4% pour une conversion du méthane de 9.7% à 560°C. Par ailleurs, l'étude avec les catalyseurs (Mo/SiO_2 ou V/SiO_2) montrent que ces catalyseurs favorisent la décomposition du formaldéhyde.

- Banares et al. (1998) et Barbero et al. (2000)

L'effet de NO sur l'oxydation sélective de méthane en composés oxygénés et en hydrocarbures C_2 a été étudié par Banares et al. (1998) [131]. Ils ont utilisé V_2O_5/SiO_2 comme catalyseur, qui présente une petite surface spécifique (BET~ 1 $m^2.g^{-1}$). Les résultats montrent que la réaction est bien activée par l'addition de NO : une petite quantité de NO (0.03%) peut augmenter significativement la sélectivité en composés oxygénés, qui atteint sa valeur maximale avec 0.39% de NO. Les auteurs observent que la production de méthanol augmente plus vite que la production de formaldéhyde dans ces conditions expérimentales. Les auteurs proposent que le méthanol soit davantage favorisé par NO, à partir d'un intermédiaire commun avec le formaldéhyde. Le rendement en composés oxygénés maximal obtenu est de 7%, dans lequel celui en formaldéhyde est de l'ordre de 2.3%.

Tableau 1-5. Récapitulatif des données expérimentales de l'oxydation du méthane en présence de NO_x (x=1 ou 2)

Réf.	P	T	Réacteur		Débit	Réactifs		Conditions optimales	C_{CH4}	Rendement		Sélectivité	
	bar	(°C)	d.i. (mm)	L (cm)	($cm^3.min^{-1}$)	NO_x	CH_4/O_2/diluant		%	HCHO (%)	CH_3OH (%)	HCHO (%)	CH_3OH (%)
Irusta et al. (1994) [130]	1	475-680	18	38.6	17	2% NO	CH_4/O_2 = 9, pas de dilution	560°C	9.66	4		41	
Banares et al. (1998) [131]	1	550-700	10		89.6	0.03-0.39% NO	Dilué par N_2, Avec V_2O_5/SiO_2	610°C, 0.39% NO	> 40	2.3	4.7		
Barbero et al. (2002) [62]	1	550-650	10		89.8-122	0-2.9% NO	2/1/4, avec V_2O_5/SiO_2	650°C, 122 $cm^3.min^{-1}$, CH_4/O_2 :1.9 and 1% de NO	40	16 (HCHO+CH_3OH)			
Otsuka et al. [132, 133]	1	450-650	8		120	~2% NO	20/10/69	600°C, CH_4/O_2/NO/He : 5/2.5/0.5/93	17	6.7		39	
Teng et al. (2000) [134]	1	480-600	7	20	120	0.25-5% NO or NO_2	55.6/27.7/16.2	~530°C, 0.5% de NO ou NO_2	10	2.4	2.2-2.7	24	22-27
Tabata et al. (2000) [135]	1	425-600	7	20	120	0.125-1% NO_2	55.6/27.7/16.2	~525°C, ~960 $cm^3.min^{-1}$, 0.5% de NO_2	10	~4.5	~2.5	~ 45	~ 25
Takemoto et al. (2001) [136]	0-20	350-650	7	20	146	0.125-1.5% NO, or 0-0.5% NO_2	77.5/5.8/14.6						
Takemoto et al. (2001) [137]	1	500-650	7	10	240	0.5-1% NO_2	55.5/27.8/16.2, Avec ou sans MoO_3	avec MoO_3, 0.5% de NO_2	10	~4.8	~0.5	48	5
								sans MoO_3 :	Mêmes résultats de Tabata et al. 2000 [135]				
Takemoto et al. (2001) [138]	1	500-600	7	10	240	0.13-1.5% NO	55.6/27.7/16.2	560°C, 0.5% de NO	10	~ 3.6	~ 2.0	~ 36	~ 20
Sen et al. (2005) [139]	1	525-600	20	30		NO		525°C, 4.71$cm^3.min^{-1}$, CH_4/O_2/NO/N_2: 17.4/8.7/4.4/69.6	22.5	10.6		47	
								600°C, 0.7% C_2H_6, CH_4/O_2/NO/He: 16.3/5.5/11/49.7	25.4	15.3		60	

Par la suite, un rendement significatif en composés oxygénés par l'oxydation directe du méthane a été obtenu par Barbero et al. (2000) [62]. Ils ont étudié la réaction sous pression atmosphérique dans un réacteur tubulaire en présence du catalyseur V_2O_5/SiO_2. L'influence de la concentration de NO (0-2.9%), de la température (550-650°C) et du rapport X_{CH4}/X_{O2} a été examinée. Un rendement maximal de 16% en composés oxygénés a été obtenu pour une conversion du méthane de 40%. Il est à noter que parmi tous les résultats publiés jusqu'à ce jour, cette valeur (16%) est la plus grande à notre connaissance. Malheureusement, les rendements en méthanol et en formaldéhyde n'ont pas été distingués.

- Otsuka et al. (1998,1999)

Otsuka et al. [132, 133] ont étudié l'oxydation partielle en phase gazeuse de CH_4, C_2H_6, C_3H_8 et iso-C_4H_{10} en présence de NO. Les résultats montrent que NO facilite la conversion de tous les alcanes, diminue la température de la réaction et aussi augmente les rendements en composés oxygénés (aldéhydes, cétones et alcools). Pour CH_4, le rendement maximal en composés oxygénés est de 6.7% (6.5% en HCHO, 0.2% en CH_3OH) pour une conversion de CH_4 de 17%. En effet, NO n'influence la réaction qu'en présence de dioxygène, c'est pourquoi NO_2, qui est formé à partir de NO et du dioxygène, est supposé agir comme un initiateur ou un oxydant actif pour la réaction. Concernant les composés azotés, uniquement des traces de nitroalcanes et de N_2 ont été observées dans leurs conditions opératoires. Par conséquent, les auteurs en déduisent que la plupart du NO ajouté initialement, reste dans le mélange gazeux à la sortie du réacteur (la concentration de NO n'a pas été mesurée dans leurs expériences). Ils proposent aussi que NO agisse en tant que catalyseur dans l'oxydation des petits alcanes.

Otsuka et al. (1999) [133] ont étudié l'équilibre entre NO, O_2 et NO_2. En remplaçant 2 kPa de NO et 1 kPa de O_2 par 2 kPa de NO_2, la conversion de CH_4 augmente de 0.7% à 3.6%, ce qui signifie que l'équilibre entre NO, O_2 et NO_2 n'est pas encore atteint dans leurs conditions expérimentales. D'après les résultats obtenus sur la décomposition de CH_3NO_2 et CH_3ONO, les auteurs proposent que CH_3ONO soit un intermédiaire pour la formation du formaldéhyde. La réaction est décrite par (R1-16) ; cela permet de régénérer NO.

$$CH_3ONO \Leftrightarrow HCHO + H\cdot + NO \qquad \textit{(R1-16)}$$

Otsuka et al. (1999) [133] ont proposé un schéma pour le mécanisme de l'oxydation des petits alcanes en présence de NO. En ce qui concerne le méthane, le mécanisme peut être schématisé par la Figure 1-9. Les auteurs ont considéré que les NO_x se comportent comme des catalyseurs homogènes dans le système, et que CH_3ONO est responsable de la formation de composés oxygénés.

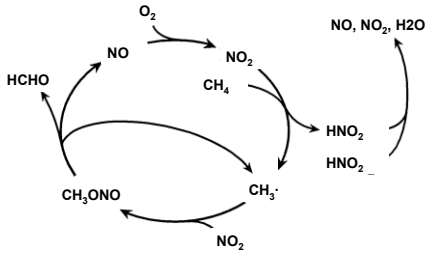


Figure 1-9. Schéma proposé par Otsuka et al.(1999)

- Equipe de Tabata et Suzuki

  - Teng et al. (2000)

Teng et al. (2000) [134] se sont intéressés à l'étude de l'oxydation partielle du méthane en présence de NO sous pression atmosphérique, et à une température de l'ordre de 525°C. Les résultats montrent qu'en absence de dioxygène, la réaction entre CH_4 et NO_2 donne principalement du formaldéhyde à faible conversion, tandis qu'il n'y a pas de réaction entre CH_4 et NO. L'influence de NO, de NO_2 et du mélange de NO et NO_2 sur la réaction est identique, en présence de O_2. Leurs résultats sont différents de ceux obtenus par Otsuka et al. [132, 133] : avec 0.5% de NO_x, ils ont observé la production de méthanol, qui présente une sélectivité plus grande (27.3%) que celle du formaldéhyde (24.5%). Cela a été expliqué par les auteurs par le fait que le méthanol est favorisé par une petite concentration de NO et par le faible taux de dilution dans ces conditions. En plus du formaldéhyde et du méthanol, des oxydes de carbone (CO_x) et du nitrométhane (CH_3NO_2) ont été détectés. La concentration de CH_3NO_2 formé est corrélée quantitativement à la concentration initiale de NO_x ajouté.

Teng et al. (2000) [134] ont aussi étudié l'influence de différents paramètres sur la réaction. Ils constatent que la sélectivité en formaldéhyde augmente avec l'augmentation de la concentration de NO jusqu'à 1%, tandis que la sélectivité maximale en méthanol est obtenue avec 0.5% de NO. Par ailleurs, l'augmentation du taux de dilution a un effet positif sur la sélectivité en HCHO et un effet négatif sur celle en méthanol. Le rapport X_{O2}/X_{CH4} influence la réaction significativement. La sélectivité en formaldéhyde augmente avec l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4}, mais CO suit une tendance inverse. Quant au méthanol, sa sélectivité maximale est obtenue avec un rapport X_{O2}/X_{CH4} de 0.33-0.5. Toutefois, ni l'augmentation du débit, ni l'addition de vapeur d'eau n'a un effet important sur les rendements en formaldéhyde et en méthanol.

  - Tabata et al. (2000)

Suite aux travaux de Teng et al. (2000) [134], Tabata et al. (2000) [135] ont étudié expérimentalement et théoriquement l'oxydation sélective du méthane par le dioxygène en présence de NO_2 sous pression atmosphérique dans le même réacteur. Sans NO_2, la réaction entre CH_4 et O_2 a lieu très lentement, bien qu'ils aient augmenté la température jusqu'à 700°C.

Avec l'addition de NO_2, la conversion de CH_4 commence à partir de 425°C et augmente rapidement avec l'augmentation de la concentration de NO_2 jusqu'à 0.75%.

A conversion de CH_4 identique (10%), ces auteurs ont obtenu une plus grande sélectivité en CH_3OH qu'en HCHO pour des concentrations en NO_2 allant de 0.25% à 1.0%. Ces deux sélectivités augmentent d'abord avec l'augmentation de la concentration de NO_2 jusqu'à 0.5%, puis diminuent légèrement. De plus, en faisant varier le rapport X_{CH4}/X_{O2} de 1 à 10, la sélectivité en CH_3OH est toujours plus grande que celle en HCHO. En outre, la sélectivité en HCHO diminue avec la diminution du débit de gaz d'entrée et celle du CO suit une tendance inverse. En revanche, il semble que ce paramètre affecte peu la sélectivité en CH_3OH. Les auteurs suggèrent donc que CH_3OH est plus stable que HCHO.

D'autre part, Yamaguchi et al. (1999) [140] et Tabata et al. (2000) [135] ont calculé les constantes de vitesse et les énergies d'activation à 527°C pour les réactions importantes du mélange réactionnel CH_4-O_2-NO_2. La Figure 1-10 présente le schéma proposé par Tabata et al. (2000) pour la formation de CH_3OH et HCHO à partir du système CH_4-O_2-NO_2 selon leurs calculs. Notons que CH_3OH est formé uniquement par la réaction de métathèse du radical $CH_3O\cdot$ avec le réactif CH_4, alors que HCHO peut être formé à partir de $CH_3O\cdot$ par quatre voies, comme indiquées sur la Figure 1-10.

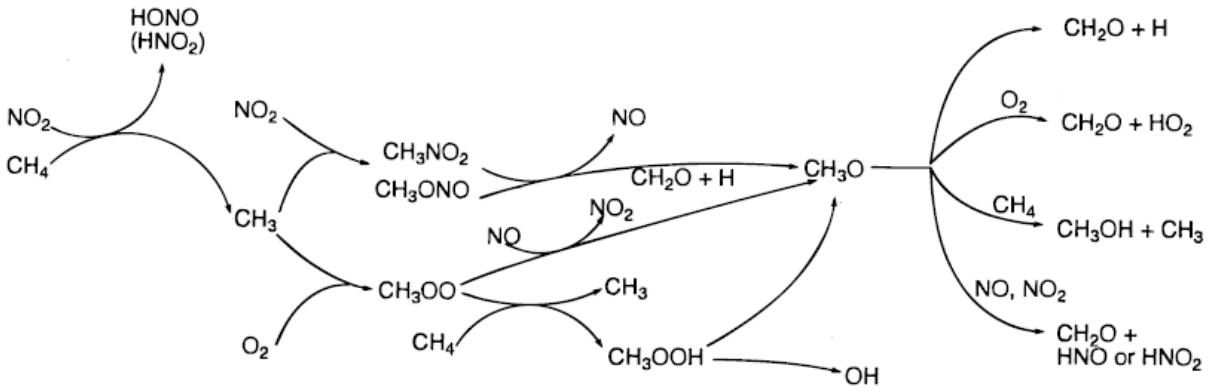


Figure 1-10. Schéma proposé par Tabata et al.(2000)

- Takemoto et al.

Takemoto et al. (2001) [136] ont étudié les effets de la pression sur la production du méthanol lors de l'oxydation partielle du méthane par le dioxygène en présence de NO_x. Leurs résultats montrent que la conversion du méthane est favorisée par l'addition de NO_x et l'augmentation de la pression. Selon les auteurs, le méthanol est plus stable que le formaldéhyde sous haute pression. Ce dernier pourrait se décomposer en méthanol et CO lorsque la pression augmente. De plus, ils ont étudié l'influence de NO_2 en remplaçant NO par NO_2 à 5 bar. Les résultats sont quasiment identiques à ceux obtenus avec NO.

Takemoto et al. [141-143] ont aussi examiné l'oxydation partielle du méthane par le dioxygène en présence de NO_x en utilisant un catalyseur MoO_3 sous pression atmosphérique

[137] et en utilisant les catalyseurs Cu-ZnO/Al_2O_3 ou Cu-ZnO/SiO_2 sous haute pression (4-30 bar). L'effet du catalyseur sur la formation du méthanol et du formaldéhyde est discuté.

Takemoto et al. (2001) [138] ont proposé un modèle cinétique pour optimiser la production des C_1-oxygénés dans la réaction de CH_4-O_2-NO en phase gazeuse sous pression atmosphérique. Nous nous limitons ici à décrire leurs observations expérimentales. Dans leurs conditions expérimentales, ils ont détecté CH_3NO_2 et C_2H_6 en petite quantité, en plus de HCHO, CH_3OH, CO et CO_2, qui sont les produits majeurs. La sélectivité en HCHO est toujours plus grande que celle en CH_3OH. Ils concluent que le rapport $X_{CH4}/X_{O2} = 2$ et 0.5% de NO sont les conditions optimales pour la production des composés oxygénés. Le rendement maximal obtenu est de 5.7% (3.6% en HCHO, 2.0% en CH_3OH) pour une conversion du méthane de 10% à 562°C. Par ailleurs, ils ont obtenu les mêmes résultats pour différents rapports NO/NO_x (x=1 ou 2) avec une même concentration en NO_x dans les réactifs.

- Sen et al. (2005)

Sen et al. (2005) [139] ont étudié l'oxydation partielle du méthane et de l'éthane par O_2 en présence de NO, à la pression atmosphérique et sans catalyseur. Un réacteur tubulaire en quartz a été utilisé. Cependant, les auteurs n'ont pas indiqué clairement le volume réactionnel, nous n'arrivons donc pas à en déduire les temps de passage de leurs réactions. Dans les conditions expérimentales examinées, ils ont obtenu le formaldéhyde comme produit majeur, et CO comme produit secondaire. Le rendement maximal en formaldéhyde est de **10.6%** pour une conversion du méthane de 22.5% à 525°C, avec la composition suivante des gaz (4.71 $mL.min^{-1}$) en entrée : 17.4% de CH_4, 8.7% d'O_2, 4.4% de NO et 69.6% de N_2. Lorsque 0.7% de C_2H_6 est ajouté au mélange de gaz, **15.3%** de rendement en HCHO est obtenu, dans les conditions opératoires suivantes : 600°C, 5.65 $mL.min^{-1}$, 16.6% de CH_4, 5.5% d'O_2, 11.0% de NO, 16.6% de N_2 et 49.7% d'He. Pour l'oxydation partielle de l'éthane, le rendement en HCHO est d'environ **23%**. Malheureusement, aucune explication cinétique n'a été donnée par les auteurs pour leurs rendements intéressants en HCHO.

Le nitrométhane n'est pas formé à des températures supérieures à 600°C. Les auteurs proposent que les NO_x jouent un rôle « catalytique » dans l'oxydation partielle du méthane. De plus, les produits majoritaires de l'oxydation de CH_3NO_2 par NO/O_2 sont les oxydes de carbone (CO_x). Ainsi, ces auteurs considèrent que CH_3NO_2 n'est pas un précurseur du formaldéhyde dans leurs conditions.

- Conclusion de cette étude

Cette étude bibliographique sur les travaux expérimentaux antérieurs montre que l'utilisation des NO_x permet de diminuer significativement la température de l'oxydation partielle du méthane. En comparant avec la réaction sans NO_x, la conversion du méthane ainsi que la sélectivité en formaldéhyde ou en méthanol augmentent avec l'addition de NO_x.

NO a été choisi dans la plupart des études antérieures ; il ne favorise la réaction qu'en présence du dioxygène. Avec O_2, l'effet de NO et de NO_2 est identique dans la majorité des études précédentes. Il semble que NO influence la réaction par la formation de NO_2. Étant donné que CH_3NO_2 n'est pas formé ou est formé en faible quantité à des températures supérieures à 600°C, les NO_x sont souvent considérés comme des catalyseurs homogènes dans le système. Cependant, il est nécessaire de vérifier si CH_3ONO est un intermédiaire dans la formation de HCHO à cause de conclusions discutables ou contradictoires dans la littérature [133, 139].

Les meilleurs rendements en composés oxygénés obtenu à ce jour n'ont pas excédé 4-7%, à l'exception des résultats de Barbero et al. (2000) [62] et de Sen et al. (2005) [139]. Nous constatons que les études antérieures diffèrent les unes des autres par un grand nombre de paramètres. Aussi, le formaldéhyde a été observé dans la plupart des études, mais le méthanol ne semble pas toujours présent dans les produits de la réaction. La dépendance réelle des rendements en formaldéhyde ou en méthanol avec les conditions opératoires semble très difficile à établir. C'est pourquoi, une étude cinétique est nécessaire.

III.4.2. Mécanismes cinétiques

- Bromly et al. (1996)

Bromly et al. (1996) [144] ont conçu un mécanisme détaillé (232 réactions élémentaires) afin de modéliser l'oxydation du méthane en présence de NO_x. Les expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires présentées dans le Tableau 1-6. Le produit majoritaire de la réaction est CO. La production du formaldéhyde est signalée en trace (<5 ppm).

Tableau 1-6. Conditions expérimentales de Bromly et al. (1996)

P (bar)	T (°C)	τ (s)	Concentration de CH_4	Concentration de O_2	Concentration de NO_x
1	500-700	1-3	40-1300 ppm	0-14%	0-200 ppm

Généralement, Bromly et al. (1996) ont obtenu un bon accord entre les prédictions du modèle et les données expérimentales pour les concentrations de CH_4, CO, CO_2, NO et NO_2 dans toute leur gamme de conditions. Selon les auteurs, les réactions d'oxydation de NO et de CH_4 ont un effet « promoteur » les unes sur les autres, avec, par conséquent, NO_2 et CO comme produits majoritaires. Ils suggèrent que le mécanisme de l'oxydation du méthane en présence de NO est similaire à celui de l'oxydation du méthane à haute température, impliquant les mêmes espèces intermédiaires. Cependant, en présence de NO, les radicaux $CH_3O_2\cdot$ deviennent très réactifs grâce à la réaction R1-17, qui est aussi la réaction la plus importante pour l'oxydation de NO.

$$CH_3O_2\cdot + NO \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO_2 \qquad (R1\text{-}17)$$

L'impact de l'incertitude concernant les paramètres cinétiques et thermodynamiques sur la prédiction du modèle a aussi été évalué par les auteurs. Ils concluent que les incertitudes sur les paramètres thermodynamiques ont un plus grand impact que celles sur les paramètres cinétiques dans une vaste gamme de conditions expérimentales. Cela est dû à de grandes incertitudes sur les données thermodynamiques de certaines espèces. La sensibilité du modèle aux paramètres thermodynamiques de $CH_3\cdot$, CH_3NO_2, $CH_3O_2\cdot$, NO_2 et O_2 est très importante. En particulier, les auteurs proposent une enthalpie de 2.7 kcal.mol^{-1} pour le radical $CH_3O_2\cdot$ à 25°C et une entropie de 65.7 cal.mol^{-1}.K^{-1} pour CH_3NO_2.

- L'équipe de Glarborg

  - Bendtsen et al. (2000)

Bendtsen et al. (2000) [145] ont étudié l'oxydation du méthane en présence et en absence de NO_x dans un réacteur piston isotherme (11 cm^3). L'intervalle de température examinée est 750-1250 K. Selon les auteurs, le débit des gaz réactifs est maintenu constant pour toutes les expériences, le temps de passage (150-300 ms) dépend donc de la température de la réaction. Les autres conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 1-7. Les produits détectés sont CO et CO_2 en majorité, et dans une moindre mesure HCHO, C_2H_4 et C_2H_6. La présence de NO ou NO_2 diminue la température de la réaction de 250 K pour un temps de passage de 200 ms. NO a un effet similaire à celui de NO_2, mais cet effet n'est pas immédiat contrairement à celui de NO_2. En outre, les auteurs ont obtenu des résultats quasiment identiques pour les réactions en présence seulement de NO_2 et pour les réactions en présence de NO et NO_2, à condition que la concentration des NO_x ($NO+NO_2$) soit maintenue constante.

Tableau 1-7. Conditions expérimentales de Bendtsen et al. (2000)

Expériences	Concentrations					τ (s)	P (atm)
	CH_4 (ppm)	NO (ppm)	NO_2 (ppm)	O_2 (%)	H_2O (%)		
A	2276	0	0	3.69	4.00	249.6/T	1
B	2212	0	211	3.58	3.89	243.6/T	1
C	2237	205	0	3.63	3.93	246.0/T	1
C2	1481	186	0	2.67	6.10	171.6/T	1

Pour la modélisation, les auteurs ont utilisé la base du mécanisme de Glarborg et al. (1998) [146], qui a été développé pour décrire la réduction de NO_x par « reburning » avec des hydrocarbures (C_1 et C_2). Certaines réactions concernant $CH_3O_2\cdot$ et CH_3NO_2 ont été modifiées pour s'adapter à la température relativement basse de la réaction dans leur cas, et quelques réactions entre les hydrocarbures et les NO_x ont été ajoutées dans leur modèle. Le

mécanisme est finalement composé de 484 réactions élémentaires. La comparaison entre les résultats de la simulation et ceux expérimentaux est présentée sous la forme de l'évolution des concentrations de CH_4, CO, CO_2, HCHO, C_2H_4 et C_2H_6 en fonction de la température. Ils ont obtenu un accord acceptable, mais il existe encore quelques discordances. Le modèle surestime la réactivité du système à basse température. Il y a souvent un écart de 25 K entre la prédiction du modèle et les données expérimentales. La production de CO est surestimée dans certaines conditions. De plus, la production de CH_3NO_2 prévue par le modèle n'est pas observée expérimentalement.

Bendtsen et al. (2000) proposent trois voies différentes pour la formation de HCHO à partir de $CH_3\cdot$. Le choix de la voie dépend des conditions de la réaction.

- La première voie consiste en la réaction directe de $CH_3\cdot$ avec O_2, qui est prédominante en absence de NO_x :

$$CH_3\cdot + O_2 \Leftrightarrow CH_2O + OH\cdot \qquad (R1\text{-}18)$$

- La deuxième voie devient importante, en présence de NO_2. Il s'agit des trois réactions suivantes :

$$CH_3\cdot + NO_2 \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO \qquad (R1\text{-}19)$$

$$CH_3O(+M) \Leftrightarrow CH_2O + H\cdot(+M) \qquad (R1\text{-}20)$$

$$NO + HO_2\cdot \Leftrightarrow NO_2 + OH\cdot \qquad (R1\text{-}21)$$

- La troisième voie concerne les réactions relatives à l'oxydation de $CH_3\cdot$, en présence de NO :

$$CH_3\cdot + O_2(+M) \Leftrightarrow CH_3O_2\cdot(+M) \qquad (R1\text{-}22)$$

$$CH_3O_2\cdot + NO \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO_2 \qquad (R1\text{-}23)$$

$$CH_3O\cdot(+M) \Leftrightarrow CH_2O + H\cdot(+M) \qquad (R1\text{-}24)$$

- Rasmussen et al. (2008)

Rasmussen et al. (2008) [147] ont publié un article sur l'oxydation du méthane en présence de NO_x sous haute pression. Les expériences ont été menées à 100, 50 et 20 bar et 327-627 K. Le système $CH_4/O_2/NO_x$ est fortement dilué par N_2. Comme les résultats antérieurs, ils ont observé que la température de la réaction diminue grâce à l'addition de NO_x. De plus, un effet similaire est observé lors de l'augmentation de la pression.

Les auteurs ont développé un modèle cinétique basé sur leurs travaux antérieurs. Les réactions entre les NO_x et les hydrocarbures C_1-C_2 ont été mises en jour pour s'adapter à leurs conditions particulières. La prédiction du modèle est globalement satisfaisante. D'après les auteurs, l'effet de NO_x est lié au cycle de NO/NO_2 (R1-25 et R1-26), qui favorise la propagation des chaînes et la formation des radicaux $OH\cdot$. En outre, ils soulignent l'importance de la formation intermédiaire de CH_3NO_2 à haute pression, qui consomme la majorité des NO_x.

$$NO_2 + CH_3\cdot \Leftrightarrow NO + CH_3O\cdot \quad (R1\text{-}25)$$

$$NO + CH_3O_2\cdot \Leftrightarrow NO_2 + OH\cdot \quad (R1\text{-}26)$$

➢ Faravelli et al. (2003)

Faravelli et al. (2003) [129] ont développé un mécanisme relatif aux NO_x pour étudier la conversion de NO en NO_2 pendant l'oxydation des hydrocarbures C_1-C_4 à basse température. Le mécanisme concernant les NO_x est composé de 30 espèces et 260 réactions élémentaires. Les auteurs ont obtenu un bon accord en comparant les résultats de la simulation avec les résultats expérimentaux. Nous présentons ici uniquement les conditions expérimentales pour le méthane dans le Tableau 1-8.

Tableau 1-8. Conditions expérimentales de Faravelli et al. (2003)

T (°C)	τ (s)	P (atm)	Compostions des gaz	Source
570	2.8	1	[NO] = 0-200 ppm, [O_2] = 0-14%	[144]
727	0-1.5	1	[NO] = 20 ppm dans l'air	[148]
325-825	1.46	1	[NO] = 20 ppm dans l'air	[148]

A partir de l'analyse des flux, les auteurs montrent que les trois réactions les plus importantes pour la consommation de NO_2 sont celles indiquées ci-dessous. Notons que la réaction R1-27, ajoutée par les auteurs dans le mécanisme, est présentée pour la première fois dans la littérature à notre connaissance.

$$CH_3O_2\cdot + NO_2 \Leftrightarrow NO + CH_3O\cdot + O_2 \quad (R1\text{-}27)$$

$$CH_3\cdot + NO_2 \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO \quad (R1\text{-}28)$$

$$NO_2 + HO_2\cdot \Leftrightarrow HONO + O_2 \quad (R1\text{-}29)$$

La consommation du méthane est initialement contrôlée par la réaction R1-30. Les radicaux $CH_3\cdot$ sont produits principalement par la réaction R1-31, puis ils réagissent avec O_2 pour former $CH_3O_2\cdot$ (R1-32).

$$CH_3O_2\cdot + NO \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO_2 \quad (R1\text{-}30)$$

$$CH_4 + OH\cdot \Leftrightarrow CH_3\cdot + H_2O \quad (R1\text{-}31)$$

$$CH_3\cdot + O_2 \Leftrightarrow CH_3O_2\cdot \quad (R1\text{-}32)$$

De plus, les auteurs indiquent que l'oxydation consécutive des hydrocarbures est liée aux réactions R1-27 et R1-28, qui deviennent plus importantes quand la concentration de NO_2 augmente dans le milieu réactionnel.

➢ Konnov et al. (2005)

Konnov et al. (2005) [149] ont étudié l'effet de NO_x sur l'oxydation partielle du méthane par l'expérimentation et par la simulation. Les réactions sont effectuées dans un

réacteur tubulaire en verre VYCOR. Les conditions expérimentales sont indiquées dans le Tableau 1-9. Les réactifs sont fortement dilués par N_2. Les produits principaux de la réaction sont CO et H_2.

Tableau 1-9. Conditions expérimentales de Konnov et al. (2005)

	P (kPa)	T (°C)	τ (s)	Concentration de CH_4	Concentration de O_2	Concentration de NO_x
N°1	120	550	54	1.77%	0.89%	NO : 0-380 ppm
N°2	120	550	54	1.77%	0.89%	NO_2 : 0-347 ppm
N°3	120	500-650	44-52.7	1.65%	0.83%	NO : 200 ppm

La modélisation est basée sur la version 0.5 du mécanisme Akonnov [122]. Les auteurs ont porté quelques modifications sur certaines constantes de vitesse de réaction et sur les données thermodynamiques de certaines espèces. En outre, ils ont utilisé un mécanisme hétérogène simplifié développé dans leur étude antérieure [123] pour compléter le mécanisme homogène. En comparant les résultats de la simulation et les résultats expérimentaux, ils concluent que l'influence des réactions hétérogènes à 550°C est moins importante que celle observée antérieurement à 827°C [123]. Par ailleurs, les auteurs observent expérimentalement un effet de NO et de NO_2 similaire, ce qui est confirmé par leur modélisation. Ils proposent que les réactions suivantes sont essentielles pour simuler correctement l'oxydation du méthane en présence de NO_x.

$$H\cdot + NO_2 \Leftrightarrow NO + OH\cdot \qquad \textit{(R1-33)}$$

$$HO_2\cdot + NO \Leftrightarrow NO_2 + OH\cdot \qquad \textit{(R1-34)}$$

$$CH_3\cdot + NO_2 \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO \qquad \textit{(R1-35)}$$

$$CH_3O_2\cdot + NO \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO_2 \qquad \textit{(R1-36)}$$

- Mécanisme NO_x de Leeds

Le mécanisme de l'équipe de Leeds impliquant NO_x [150] a été développé à partir du mécanisme de l'oxydation du méthane. Hughes et al. y ont ajouté les réactions concernant la production de NO_x dans les flammes. Le mécanisme complet est disponible sur le web [125, 151]. Les auteurs ont comparé les résultats de la simulation avec les mesures expérimentales sur une large gamme de conditions et dans différents systèmes : réacteurs piston, réacteurs parfaitement agités et flammes. Ils ont également comparé leurs résultats de simulation avec les autres mécanismes : Gri-Mech 3.0 [121], Glarborg et al. (1998) [146], Dean et al. [152], etc. Les résultats montrent qu'il existe de grandes différences entre les mécanismes utilisés dans le domaine de la combustion en présence de NO_x. Ils indiquent que les constantes de vitesse de plusieurs réactions ont été mesurées dans une gamme étroite de température. Pour certaines réactions, les constantes de vitesse n'ont pas été évaluées ou les calculs théoriques conduisent à un mauvais accord avec les mesures expérimentales. En outre, des études

fondamentales sont encore nécessaires pour les composés azotés, particulièrement pour les espèces intermédiaires, telles que le CN, NH, NCO, NNH, etc.

- Takemoto et al. (2001) et Zalc et al. (2006)

Takemoto et al. (2001) [138] ont proposé un modèle cinétique pour optimiser la production des composés oxygénés par réaction du système CH_4-O_2-NO à la pression atmosphérique. Les conditions expérimentales ont déjà été présentées dans le Tableau 1-5. Le modèle est composé de 288 réactions élémentaires. Les auteurs utilisent la base du modèle Gri-Mech 2.1.1 et ils y ont supprimé les réactions concernant les espèces N, NH, NH_2, NH_3, NNH, NCO, HCN, H_2CN, HCNN, HCNO, HOCN et HNCO sans aucune explication.

Par ailleurs, les réactions concernant NO_x, HONO, $HONO_2$, CH_3NO_2, CH_3ONO, CH_3NO_2, CH_3NO, $CH_3O_2\cdot$ et CH_3OOH ont été ajoutées à leur modèle. Les valeurs des constantes de vitesse viennent principalement des bases de données d'Arutyunov et al. (1996) [153], Mackie (1991) [100], Bromly et al. (1996) [144] et Tricot et al. (1981) [154].

Les auteurs utilisent un modèle piston isotherme pour simuler leur réacteur tubulaire. Les sélectivités simulées des différents produits sont comparées avec les valeurs obtenues expérimentalement pour la même conversion du méthane. Généralement, les prévisions du modèle correspondent bien aux observations expérimentales, bien que la sélectivité en CH_3OH présente de petits écarts pour les conversions de CH_4 inférieures à 10%.

Zalc et al. (2006) [155] ont proposé un mécanisme basé sur la version la plus récente du modèle Gri-Mech (version 3.0) et ils y ont ajouté les réactions du modèle de Takemoto et al. (2001) qui n'étaient pas présentes dans Gri-Mech 3.0. Le mécanisme est composé de 65 espèces et 419 réactions élémentaires et a été validé par comparaison des résultats de la simulation avec les résultats expérimentaux des travaux du Takemoto et al. (2001). Les auteurs ont utilisé ce mécanisme pour leur analyse cinétique de la formation de HCHO par le système CH_4-O_2-NO_x. L'effet de NO et NO_2 sur la réaction est identique, mais l'utilisation de NO requiert un temps de passage plus long pour atteindre la même conversion de CH_4. Ils suggèrent que les NO_x diminuent les rapports $[H\cdot]/[OH\cdot]$ et $[HO_2\cdot]/[OH\cdot]$, ce qui a pour conséquence d'augmenter le rendement en HCHO. Cependant, le rendement en HCHO est encore limité par la plus grande réactivité de la liaison C-H dans HCHO par rapport à CH_4. Par conséquent, ils concluent que le rendement maximal en HCHO reste inférieur à 10% quelles que soient les conditions.

- Conclusions de cette étude

Dans cette étude bibliographique, nous avons ciblé davantage les publications récentes ayant trait à cette thèse. Ceci nous a permis d'accéder à une meilleure connaissance des nombreux mécanismes concernant l'oxydation du méthane en présence de NO_x. Nous constatons que l'objectif du développement et les conditions de validation des mécanismes

varient. Seul le mécanisme de Takemoto et al. (2001) [138] et Zalc et al. (2006) [155] a été développé dans le but d'optimiser la production des composés oxygénés. Il est par contre intéressant d'utiliser les analyses cinétiques fournies par la littérature, qui pourraient s'appliquer à nos conditions opératoires, pour analyser nos observations expérimentales et pour orienter notre modélisation.

IV. Etude mécanistique exploratoire

Ces dernières années, les réactions à haute température et faible temps de passage ont grandement attiré l'attention. Ce type de procédé est considéré comme une alternative potentielle pour la synthèse de produits chimiques grâce à une conversion et une sélectivité intéressantes [156, 157]. A ce jour, l'oxydation partielle catalytique du méthane en gaz de synthèse a été largement étudiée dans des conditions particulières [158-161]. Certains modèles cinétiques ont été développés [162-164]. Cependant, à notre connaissance, il n'y a pas encore d'étude sur la synthèse de formaldéhyde par l'oxydation partielle du méthane en phase gazeuse (sans catalyseur) à haute température et faible temps de passage. En effet, d'une part une température élevée est une des méthodes pour activer une liaison C-H du méthane, et d'autre part, un faible temps de passage est une option intéressante de manière à favoriser les produits intermédiaires, tels que le formaldéhyde.

Une étude expérimentale antérieure réalisée au DCPR (LRGP depuis 2010) sur l'oxydation partielle en phase gazeuse du méthane a mis en évidence un rendement maximal en formaldéhyde pour des temps de passage de quelques millisecondes (résultats non publiés). Au-delà, le rendement s'annule car le formaldéhyde se décompose. En s'appuyant sur ces résultats, une étude exploratoire par simulation a été effectuée avec Chemkin II [165]. Pour cette étude, nous avons retenu le mécanisme en phase gazeuse « BaseC_0C_2 » [113, 116] développé dans notre laboratoire.

Quelques exemples issus des résultats de simulation en utilisant le modèle du réacteur piston isotherme sont présentés dans le Tableau 1-10. Cette étude exploratoire montre que dans les conditions de haute température et faible temps de passage, un rendement intéressant en formaldéhyde pourrait être obtenu par l'oxydation partielle du méthane. Les encadrements indicatifs obtenus d'après le mécanisme sont :

- Température : 900-1000°C
- Temps de passage (τ) : 5 - 40 ms
- Net excès de dioxygène

A partir de ces résultats, nous avons choisi les conditions opératoires pour l'étude expérimentale réalisée dans le cadre de cette thèse, en réacteur isotherme, à savoir hautes températures (800-1000°C) et courts temps de passage (20-60 ms), et un rapport X_{O2}/X_{CH4} compris entre 0.5 et 15. On notera que les temps de passage les plus courts sont limités à 20

ms pour des raisons techniques, afin de suffisamment bien contrôler les conditions de la réaction (temps de montée en température + temps de trempe << temps de réaction).

Tableau 1-10. Résultats des simulations préalables avec la « BaseC_0C_2 »

P (bar)	T (°C)	τ (ms)	X_{O2}/X_{CH4}	[Ar] (%)	Conversion CH_4 (%)	Sélectivité HCHO (%)	Rendement HCHO (%)
2	900	40	5	90	20.6	18.0	3.7
1	950	20	20	96	5.7	49.1	2.8
2	950	15	20	96	24.4	22.1	5.4
2	950	15	5	90	13.1	26.7	3.5
2	950	20	5	90	41.7	9.6	4.0
2	975	10	5	90	13.0	27.7	3.6
2	1000	7.5	5	90	18.4	22.2	4.1
2	1000	7.5	20	96	24.2	24.3	5.9

Références bibliographiques

[1] Crabtree, R.H., *Aspects of methane chemistry.* Chemical Reviews, **1995**. 95(4): p. 987-1007.

[2] *BP Amoco, Statical Review of World Energy.* **2009**.

[3] Kimmerlin, G., *Gaz naturel*, in *Techniques de l'Ingénieur*. **2010**.

[4] Dewerdt, F., *Combustibles gazeux, Gaz naturel*, in *Techniques de l'Ingénieur*. **1984**.

[5] Poirier, M.G., Sanger, A.R., and Smith, K.J., *Direct catalytic conversion of methane.* Canadian Journal of Chemical Engineering, **1991**. 69(5): p. 1027-1035.

[6] Rojey, A., Durand, B., and Sajus, L., *Le gaz naturel : production, traitement, transport* Paris : Ed. Technip, ed. **1994**.

[7] Lunsford, J.H., *Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: A challenge for the 21st century.* Catalysis Today, **2000**. 63(2-4): p. 165-174.

[8] *Natural Gas, International Energy Outlook 2009*, in http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/nat_gas.html *(accessed December 2010)*.

[9] Zaman, J., *Oxidative processes in natural gas conversion.* Fuel Processing Technology, **1999**. 58(2): p. 61-81.

[10] Pyatnitskii, Y.I., *Contemporary methods for the direct catalytic conversion of methane.* Theoretical and Experimental Chemistry, **2003**. 39(4): p. 201-218.

[11] Lapidus, A.L., Krylova, A.Y., and Tonkonogov, B.P., *Gas chemistry: status and prospects for development.* Chemistry and Technology of Fuels and Oils, **2000**. 36: p. 82-88.

[12] Han, S. and Chang, C.D., *Fuels, Synthetic, Liquid Fuels*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. **2000**, John Wiley & Sons, Inc.

[13] Eisenberg, B., Fiato, R.A., Kaufmann, T.G., and Bauman, R.F., *The evolution of advanced gas-to-liquids technology.* CHEMTECH, **1999**. 29(10): p. 32-37.

[14] Dry, M.E., *The Fischer-Tropsch process: 1950-2000.* Catalysis Today, **2002**. 71: p. 227-241.

[15] Schulz, H., *Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis.* Appl. Catal., A, **1999**. 186: p. 3-12.

[16] Schanke, D., Rytter, E., and Jaer, F.O., *Scale-up of Statoil's Fischer-Tropsch process.* Studies in surface science and catalysis, **2004**. 147: p. 43-48.

[17] Fleisch, T.H., Sills, R.A., and Briscoe, M.D., *2002 - Emergence of the gas-to-liquids industry: a review of global GTL developments.* Journal of Natural Gas Chemistry, **2002**. 11: p. 1-14.

[18] Eliseev, O.L., *Gas-to-liquid technologies.* Russian Journal of General Chemistry, **2009**. 79: p. 2509-2519.

[19] Holmen, A., *Direct conversion of methane to fuels and chemicals.* Catalysis Today, **2009**. 142(1-2): p. 2-8.

[20] Bernauer, B., Janouškovcová, I., Mareček, M., and Sobalík, Z., *Direct catalytic conversion of methane to higher hydrocarbons.* Chemicke Listy, **2000**. 94(7): p. 423-424.

[21] Wang, L., Tao, L., Xie, M., Xu, G., Huang, J., and Xu, Y., *Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions.* Catalysis Letters, **1993**. 21(1-2): p. 35-41.

[22] Toosi, M.R., Sabour, B., Hamuleh, T., and Peyrovi, M.H., *Methane dehydroaromatization over Mo and W catalysts supported on HZSM-5: The effect of preactivation and use of the CH_4/H_2 cycle.* Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, **2010**. 101(1): p. 221-226.

[23] AgIral, A., Nozaki, T., Nakase, M., Yuzawa, S., Okazaki, K., and Gardeniers, J.G.E., *Gas-to-liquids process using multi-phase flow, non-thermal plasma microreactor.* Chemical Engineering Journal, **2011**. 167(2-3): p. 560-566.

[24] Nozaki, T., AgIral, A., Yuzawa, S., Han Gardeniers, J.G.E., and Okazaki, K., *A single step methane conversion into synthetic fuels using microplasma reactor.* Chemical Engineering Journal, **2011**. 166(1): p. 288-293.

[25] Podkolzin, S.G., Stangland, E.E., Jones, M.E., Peringer, E., and Lercher, J.A., *Methyl chloride production from methane over lanthanum-based catalysts.* Journal of the American Chemical Society, **2007**. 129(9): p. 2569-2576.

[26] Peringer, E., Podkolzin, S.G., Jones, M.E., Olindo, R., and Lercher, J.A., *$LaCl_3$-based catalysts for oxidative chlorination of CH_4.* Topics in Catalysis, **2006**. 38(1-3): p. 211-220.

[27] Lombard, C., *Valorisation chimique du gaz naturel par chloropyrolyse du chlorure de méthyle*, in *Thesis*. **2001**, INPL-LRGP: Nancy.

[28] Lombard, C. and Marquaire, P.M., *New study of methane to vinyl chloride process.* Studies in Surface Science and Satalysis, **2004**. 147: p. 529-534.

[29] Holmen, A., Olsvik, O., and Rokstad, O.A., *Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts.* Fuel Processing Technology, **1995**. 42(2-3): p. 249-267.

[30] Guéret, C., Daroux, M., and Billaud, F., *Methane pyrolysis: thermodynamics.* Chemical Engineering Science, **1997**. 52(5): p. 815-827.

[31] Wang, D., Lunsford, J.H., and Rosynek, M.P., *Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene.* Journal of Catalysis, **1997**. 169(1): p. 347-358.

[32] Xu, Y. and Lin, L., *Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions.* Applied Catalysis A: General, **1999**. 188(1-2): p. 53-67.

[33] Alvarez-Galvan, M.C., Mota, N., Ojeda, M., Rojas, S., Navarro, R.M., and Fierro, J.L.G., *Direct methane conversion routes to chemicals and fuels.* Catalysis Today, **2011**. doi:10.1016/j.cattod.2011.02.028.

[34] Jiang, Y., Yentekakis, I.V., and Vayenas, C.G., *Methane to ethylene with 85 percent yield in a gas recycle electrocatalytic reactor-separator.* Science, **1994**. 264(5165): p. 1563-1566.

[35] Akin, F.T. and Lin, Y.S., *Controlled oxidative coupling of methane by ionic conducting ceramic membrane.* Catalysis Letters, **2002**. 78(1-4): p. 239-242.

[36] Bistolfi, M., Fornasari, G., Molinari, M., Palmery, S., Dente, M., and Ranzi, E., *Kinetic model for methane oxidative coupling reactors.* Chemical Engineering Science, **1992**. 47(9-11): p. 2647-2652.

[37] Reyes, S.C., Iglesia, E., and Kelkar, C.P., *Kinetic-transport models of bimodal reaction sequences-I. Homogeneous and heterogeneous pathways in oxidative coupling of methane.* Chemical Engineering Science, **1993**. 48(14): p. 2643-2661.

[38] Simon, Y., Baronnet, F., and Marquaire, P.M., *Kinetic modeling of the oxidative coupling of methane.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2007**. 46(7): p. 1914-1922.

[39] Brown, M.J. and Parkyns, N.D., *Progress in the partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde.* Catalysis Today, **1991**. 8(3): p. 305-335.

[40] Edwards, J.H. and Foster, N.R., *The potential for methanol production from natural gas by direct catalytic partial oxidation.* Fuel Science and Technology International, **1986**. 4(4): p. 365-390.

[41] Kuo, J.C.W., Kresge, C.T., and Palermo, R.E., *Evaluation of direct methane conversion to higher hydrocarbons and oxygenates.* Catalysis Today, **1989**. 4(3-4): p. 463-470.

[42] Geerts, J.W.M.H., Hoebink, J.H.B.J., and Van der Wiele, K., *Methanol from natural gas. Proven and new technologies.* Catalysis Today, **1990**. 6(4): p. 613-620.

[43] Gradassi, M.J. and Wayne Green, N., *Economics of natural gas conversion processes.* Fuel Processing Technology, **1995**. 42(2-3): p. 65-83.

[44] Launay, H., *Développement de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène ou de vanadium supporté sur silice pour l'oxydation ménagée du méthane en formaldéhyde (Thesis)*, in *Université Claude Bernard-Lyon 1*. **2005**, Ecole doctorale de chimie: Lyon.

[45] Otsuka, K. and Wang, Y., *Direct conversion of methane into oxygenates.* Applied Catalysis A: General, **2001**. 222(1-2): p. 145-161.

[46] Mann, R.S. and Dosi, M.K., *Partial oxidation of methane to formaldehyde over halogen modified catalyst.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, **1979**. 29(8): p. 467-479.

[47] Cullis, C.F., Keene, D.E., and Trimm, D.L., *Studies of the partial oxidation of methane over heterogeneous catalysts.* Journal of Catalysis, **1970**. 19(3): p. 378-385.

[48] Herman, R.G., Sun, Q., Shi, C., Klier, K., Wang, C.B., Hu, H., Wachs, I.E., and Bhasin, M.M., *Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde.* Catalysis Today, **1997**. 37(1): p. 1-14.

[49] De Vekki, A.V. and Marakaev, S.T., *Catalytic partial oxidation of methane to formaldehyde.* Russian Journal of Applied Chemistry, **2009**. 82(4): p. 529-543.

[50] Otsuka, K. and Hatano, M., *The catalysts for the synthesis of formaldehyde by partial oxidation of methane.* Journal of Catalysis, **1987**. 108(1): p. 252-255.

[51] Hall, T.J., Hargreaves, J.S.J., Hutchings, G.J., Joyner, R.W., and Taylor, S.H., *Catalytic synthesis of methanol and formaldehyde by partial oxidation of methane.* Fuel Processing Technology, **1995**. 42(2-3): p. 151-178.

[52] Amir-Ebrahimi, V. and Rooney, J.J., *Selective air oxidation of methane to formaldehyde using silica-supported $MoCl_5/R_4Sn$ olefin metathesis catalysts.* Journal of Molecular Catalysis, **1989**. 50(3): p. L17-L22.

[53] Weng, T. and Wolf, E.E., *Partial oxidation of methane on mo/sn/p silica supported catalysts.* Applied Catalysis A, General, **1993**. 96(2): p. 383-396.

[54] Lin, B., Wang, X., Guo, Q., Yang, W., Zhang, Q., and Wang, Y., *Excellent Catalytic Performances of SBA-15-supported Vanadium Oxide for Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde.* Chemistry Letters, **2003**. 32(9): p. 860-861.

[55] Parmaliana, A., Frusteri, F., Mezzapica, A., Scurrell, M.S., and Giordano, N., *Novel high activity catalyst for partial oxidation of methane to formaldehyde.* Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, **1993**(9): p. 751-753.

[56] Otsuka, K., Wang, Y., Yamanaka, I., Morikawa, A., and Sinev, M.Y., *Partial oxidation of methane over iron molybdate catalyst.* Studies in surface science and catalysis, **1994**. 81: p. 503-508.

[57] Bañares, M.A., Alemany, L.J., López Granados, M., Faraldos, M., and Fierro, J.L.G., *Partial oxidation of methane to formaldehyde on silica-supported transition metal oxide catalysts.* Catalysis Today, **1997**. 33(1-3): p. 73-83.

[58] Yang, W., Wang, X., Guo, Q., Zhang, Q., and Wang, Y., *Superior catalytic performance of phosphorus-modified molybdenum oxide clusters encapsulated inside SBA-15 in the partial oxidation of methane.* New journal of chemistry, **2003**. 27(9): p. 1301-1303.

[59] Echigoya, E., *Conversion of methane to formaldehyde.* Applied Catalysis, **1986**. 26(1-2): p. 410-410.

[60] Sugino, T., Kido, A., Azuma, N., Ueno, A., and Udagawa, Y., *Partial oxidation of methane on silica-supported silicomolybdic acid catalysts in an excess amount of water vapor.* Journal of Catalysis, **2000**. 190(1): p. 118-127.

[61] Ueno, A., Azuma, N., Aoki, K., and Sugino, T., *Method of producing formaldehyde directly from methane* **2000**, EP1038578A2, President of Shizuoka University, A Government Agency of Japan, Japan . p. 17 pp.

[62] Barbero, J.A., Alvarez, M.C., Bañares, M.A., Peña, M.A., and Fierro, J.L.G., *Breakthrough in the direct conversion of methane into c1-oxygenates.* Chemical Communications, **2002**(11): p. 1184-1185.

[63] Bafas, I.C., Constantinou, I.E., and Vayenas, C.G., *Partial oxidation of methane to formaldehyde with 50% yield in a continuous recycle reactor separator (CRRS).* Chemical Engineering Journal, **2001**. 82(1-3): p. 109-115.

[64] Batiot, C. and Hodnett, B.K., *The role of reactant and product bond energies in determining limitations to selective catalytic oxidations.* Applied Catalysis A: General, **1996**. 137(1): p. 179-191.

[65] Foulds, G.A. and Gray, B.F., *Homogeneous gas-phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde.* Fuel Processing Technology, **1995**. 42(2-3): p. 129-150.

[66] Thomas, D.J., Willi, R., and Baiker, A., *Partial oxidation of methane: The role of surface reactions.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1992**. 31(10): p. 2272-2278.

[67] Rasmussen, C.L. and Glarborg, P., *Direct partial oxidation of natural gas to liquid chemicals: Chemical kinetic modeling and global optimization.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2008**. 47(17): p. 6579-6588.

[68] Hunter, N.R., Gesser, H.D., Morton, L.A., Yarlagadda, P.S., and Fung, D.P.C., *Methanol formation at high pressure by the catalyzed oxidation of natural gas and by the sensitized oxidation of methane.* Applied Catalysis, **1990**. 57(1): p. 45-54.

[69] Yarlagadda, P.S., Morton, L.A., Hunter, N.R., and Gesser, H.D., *Direct conversion of methane to methanol in a flow reactor.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1988**. 27(2): p. 252-256.

[70] Feng, W., Carl Knopf, F., and Dooley, K.M., *Effects of pressure, third bodies, and temperature profiling on the noncatalytic partial oxidation of methane.* Energy and Fuels, **1994**. 8(4): p. 815-822.

[71] Zhang, Q., He, D., Li, J., Xu, B., Liang, Y., and Zhu, Q., *Comparatively high yield methanol production from gas phase partial oxidation of methane.* Applied Catalysis A: General, **2002**. 224(1-2): p. 201-207.

[72] Burch, R., Squire, G.D., and Tsang, S.C., *Direct conversion of methane into methanol.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, **1989**. 85(10): p. 3561-3568.

[73] Foulds, G.A., Gray, B.F., Miller, S.A., and Stewart Walker, G., *Homogeneous gas-phase oxidation of methane using oxygen as oxidant in an annular reactor.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1993**. 32(5): p. 780-787.

[74] Rytz, D.W. and Baiker, A., *Partial oxidation of methane to methanol in a flow reactor at elevated pressure.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1991**. 30(10): p. 2287-2292.

[75] Liu, Q., Rogut, J., Chen, B., Falconer, J.L., and Noble, R.D., *Improved methanol yield from methane oxidation in a non-isothermal reactor.* Fuel, **1996**. 75(15): p. 1748-1754.

[76] Casey, P.S., McAllister, T., and Foger, K., *Selective oxidation of methane to methanol at high pressures.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1994**. 33(5): p. 1120-1125.

[77] Zhang, Q., He, D., and Zhu, Q., *Direct partial oxidation of methane to methanol: Reaction zones and role of catalyst location.* Journal of Natural Gas Chemistry, **2008**. 17(1): p. 24-28.

[78] Lødeng, R., Lindvag, O.A., Søraker, P., Roterud, P.T., and Onsager, O.T., *Experimental and modeling study of the selective homogeneous gas phase oxidation of methane to methanol.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1995**. 34(4): p. 1044-1059.

[79] Omata, K., Fukuoka, N., and Fujimoto, K., *Methane partial oxidation to methanol. 1. Effects of reaction conditions and additives.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1994**. 33(4): p. 784-789.

[80] Bjorklund, M.C. and Carr, R.W., *Enhanced methanol yields from the direct partial oxidation of methane in a simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2002**. 41(25): p. 6528-6536.

[81] Newitt, D.M. and Haffner, A.E., *The formation of methyl alcohol and formaldedhyde in the slow combustion of methane at high pressure.* Proceddeding the Royal of Society A, **1932**. 125: p. 277.

[82] Lott, J.L. and Sliepcevich, C.M., *Partial oxidation of methane at high pressures.* Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, **1967**. 6(1): p. 67-74.

[83] Onsager, O.T., Lødeng, R., Søraker, P., Anundskaas, A., and Helleborg, B., *The homogeneous gas phase oxidation of methane and the retarding effect of basic/inert surfaces.* Catalysis Today, **1989**. 4(3-4): p. 355-363.

[84] Arutyunov, V.S., Rudakov, V.M., Savchenko, V.I., Sheverdenkin, E.V., Sheverdenkina, O.G., and Zheltyakov, A.Y., *Partial alkane oxidation kinetics at high pressures: Methane oxidation in stainless steel and quartz reactors.* Theoretical Foundations of Chemical Engineering, **2002**. 36(5): p. 472-476.

[85] Chou, T.C. and Albright, L.F., *Partial oxidation of methane in glass and metal tubular reactors.* Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, **1978**. 17(4): p. 454-459.

[86] Kastanas, G.N., Tsigdinos, G.A., and Schwank, J., *Selective oxidation of methane over vycor glass, quartz glass and various silica, magnesia and alumina surfaces.* Applied Catalysis, **1988**. 44(C): p. 33-51.

[87] Ozturk, S., Onal, I., and Senkan, S., *Partial oxidation of methane on the SiO_2 surface - A quantum chemical study.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2000**. 39(2): p. 250-258.

[88] Chun, J.W. and Anthony, R.G., *Catalytic oxidations of methane to methanol.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1993**. 32(2): p. 259-263.

[89] Chellappa, A.S., Fuangfoo, S., and Viswanath, D.S., *Homogeneous oxidation of methane to methanol: Effect of CO_2, N_2, and H_2 at high oxygen conversions.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1997**. 36(5): p. 1401-1409.

[90] Bedeneev, V.I., Gol'denberg, M.Y., Gorban, N.I., and Teitel'boim, M.A., *Quantitative model of the oxidation of methane at high pressures. I. Description of model.* Kinetics and Catalysis, **1988**. 29(1 pt 1): p. 1-8.

[91] Chun, J.W. and Anthony, R.G., *Partial oxidation of methane, methanol, and mixtures of methane and methanol, methane and ethane, and methane, carbon dioxide, and carbon monoxide.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1993**. 32(5): p. 788-795.

[92] Gesser, H.D., Hunter, N.R., and Das, P.A., *The ozone sensitized oxidative conversion of methane to methanol and ethane to ethanol.* Catalysis Letters, **1992**. 16(1-2): p. 217-221.

[93] Nagiev, T.M., *Conjugated reactions of oxidation with hydrogen peroxide in the gas phase*, in *Coherent Synchronized Oxidation Reactions by Hydrogen Peroxide*. **2006**, Elsevier: Amsterdam. p. 91-145.

[94] Simmie, J.M., *Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels.* Progress in Energy and Combustion Science, **2003**. 29(6): p. 599-634.

[95] Hidaka, Y., Sato, K., Henmi, Y., Tanaka, H., and Inami, K., *Shock-tube and modeling study of methane pyrolysis and oxidation.* Combustion and Flame, **1999**. 118(3): p. 340-358.

[96] Musick, M., Van, T.P.J., and Vandooren, J., *Detailed mechanism of $CH_4/O_2/Ar$ flames and modeling in fuel-rich conditions.* Bulletin des Sociétés Chimiques Belges, **1996**. 105: p. 555-574.

[97] Jee, S.B., Kim, W.K., and Shin, K.S., *Shock tube and modeling study of ignition in methane.* Journal of the Korean Chemical Society, **1999**. 43: p. 156-160.

[98] Chun, J.W. and Anthony, R.G., *Free-radical kinetic model for homogeneous oxidation of methane to methanol.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1993**. 32(5): p. 796-799.

[99] Gray, B.F., Griffiths, J.F., Foulds, G.A., Charlton, B.G., and Walker, G.S., *The relevance of thermokinetic interactions and numerical modeling to the homogeneous*

partial oxidation of methane. Industrial and Engineering Chemistry Research, **1994**. 33(5): p. 1126-1135.

[100] Mackie, J.C., *Partial oxidation of methane: The role of the gas phase reactions.* Catalysis Reviews - Science and Engineering, **1991**. 33(1-2): p. 169-240.

[101] Dagaut, P., Boettner, J.C., and Cathonnet, M., *Methane oxidation: experimental and kinetic modeling study.* Combustion Science and Technology, **1991**. 77: p. 127-48.

[102] Tan, Y., Dagaut, P., Cathonnet, M., and Boettner, J.C., *Oxidation and ignition of methane-propane and methane-ethane-propane mixtures: experiments and modeling.* Combustion Science and Technology, **1994**. 103: p. 133-51.

[103] Ranzi, E., Sogaro, A., Gaffuri, P., Pennati, G., and Faravelli, T., *Wide range modeling study of methane oxidation.* Combustion Science and Technology, **1994**. 96(4-6): p. 279-325.

[104] Kunugi, T., Tamura, T., and Naito, T., *New acetylene process uses hydrogen dilution.* Chemical Engineering Progress, **1961**. 57(11): p. 43.

[105] Billaud, F.G., Gueret, C.P., Baronnet, F., and Weill, J., *Thermal coupling of methane in a tubular flow reactor: Experimental setup and influence of temperature.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1992**. 31(12): p. 2748-2753.

[106] Bistolfi, M., Giusti, A., Dente, M., and Ranzi, E. *Direct conversion of methane to methanol: Kinetic modeling and experimental data*. in *International Symposium on Alcohol Fuels*. **1991**. Firenze, Italy.

[107] Gesser, H.D., Hunter, N.R., and Morton, L.A., *U.S. Patent 4618732*. **1986**.

[108] Choudhary, V.R., Chaudhari, S.T., and Rajput, A.M., *Oxidative pyrolysis of methane to higher hydrocarbons. Effects of water in feed.* AIChE Journal, **1991**. 37(6): p. 915-922.

[109] Chen, Q., Hoebink, J.H.B.J., and Marin, G.B., *Kinetics of the oxidative coupling of methane at atmospheric pressure in the absence of catalyst.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1991**. 30(9): p. 2088-2097.

[110] Rotzoll, G., *Experimental investigation and computer simulation of products during the induction phase of methane oxidation from 1170 to 1460 K.* Combustion Science and Technology, **1986**. 47: p. 275.

[111] Dagaut, P. and Cathonnet, M., *Kinetics of methane oxidation in a high pressuer jet stirred reactor. Experimental results.* Journal de Chimie Physique, **1990**. 87: p. 221.

[112] Hunter, T.B., Wang, H., Litzinger, T.A., and Frenklach, M., *The oxidation of methane at elevated pressures: Experiments and modeling.* Combustion and Flame, **1994**. 97(2): p. 201-224.

[113] Barbe, P., Battin-Leclerc, F., and Côme, G.M., *Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K.* Journal de Chimie Physique, **1995**. 92: p. 1666-1692.

[114] Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., and Warnatz, J., *Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1.* Combustion and Flame, **1994**. 98(1-2): p. 59-79.

[115] Tsang, W. and Hampson, R.F., *Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part I. Methane and Related Compounds.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, **1986**. 15(3): p. 1087-1279.

[116] Fournet, R., Bauge, J.C., and Battin-Leclerc, F., *Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene.* International Journal of Chemical Kinetics, **1999**. 31(5): p. 361-379.

[117] Belmekki, N., Glaude, P.A., Da Costa, I., Fournet, R., and Battin-Leclerc, F., *Experimental and modeling study of the oxidation of 1-butyne and 2-butyne.* International Journal of Chemical Kinetics, **2002**. 34(3): p. 172-183.

[118] El bakali, A., Pillier, L., Desgroux, P., Lefort, B., Gasnot, L., Pauwels, J.F., and da Costa, I., *NO prediction in natural gas flames using GDF-Kin®3.0 mechanism NCN and HCN contribution to prompt-NO formation.* Fuel, **2006**. 85(7-8): p. 896-909.

[119] Frenklach, M., Wang, H., and Rabinowitz, M.J., *Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method-combustion of methane.* Progress in Energy and Combustion Science, **1992**. 18(1): p. 47-73.

[120] Frenklach, M., *Systematic optimization of a detailed kinetic model using a methane ignition example.* Combustion and Flame, **1984**. 58(1): p. 69-72.

[121] Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriaty, N.W., Eitenneer, B., Goldenberg, M., Thomas Bowman, C., Hanson, R.K., Song, S., Gardiner, W.C., Jr., Lissianski, V.V., and Qin, Z., http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ , **1999**.

[122] Konnov, A.A., *Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons*, in *28-th Symposium (Int.) on Combustion*. **2000**: Edinburgh, Abstr. Symp. Pap. p. 317, http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/ .

[123] Konnov, A.A., Zhu, J.N., Bromly, J.H., and Zhang, D.K., *Noncatalytic partial oxidation of methane into syngas over a wide temperature range.* Combustion Science and Technology, **2004**. 176(7): p. 1093-1116.

[124] Hughes, K.J., Turanyi, T., Clague, A.R., and Pilling, M.J., *Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane.* International Journal of Chemical Kinetics, **2001**. 33(9): p. 513-538.

[125] Pilling, M.J., Turányi, T., Hughes, K.J., and Tomlin, A.S., http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/methane.htm .

[126] Rasmussen, C.L., Jakobsen, J.G., and Glarborg, P., *Experimental measurements and kinetic modeling of CH_4/O_2 and $CH_4/C_2H_6/O_2$ conversion at high pressure.* International Journal of Chemical Kinetics, **2008**. 40(12): p. 778-807.

[127] Rolland, S. and Simmie, J.M., *The comparison of detailed chemical kinetic mechanisms: Application to the combustion of methane.* International Journal of Chemical Kinetics, **2004**. 36(9): p. 467-471.

[128] Glarborg, P., *Hidden interactions--Trace species governing combustion and emissions.* Proceedings of the Combustion Institute, **2007**. 31(1): p. 77-98.

[129] Faravelli, T., Frassoldati, A., and Ranzi, E., *Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons in the oxidation of hydrocarbons at low temperatures.* Combustion and Flame, **2003**. 132(1-2): p. 188-207.

[130] Irusta, S., Lombardo, E.A., and Miró, E.E., *Effects of NO and solids on the oxidation of methane to formaldehyde.* Catalysis Letters, **1994**. 29(3-4): p. 339-348.

[131] Bañares, M.A., Cardoso, J.H., Hutchings, G.J., Bueno, J.M.C., and Fierro, J.L.G., *Selective oxidation of methane to methanol and formaldehyde over V_2O_5/SiO_2 catalysts. Role of NO in the gas phase.* Catalysis Letters, **1998**. 56(3-4): p. 149-153.

[132] Otsuka, K., Takahashi, R., Amakawa, K., and Yamanaka, I., *Partial oxidation of light alkanes by NO_x in the gas phase.* Catalysis Today, **1998**. 45(1-4): p. 23-28.

[133] Otsuka, K., Takahashi, R., and Yamanaka, I., *Oxygenates from light alkanes catalyzed by NO_x in the gas phase.* Journal of Catalysis, **1999**. 185(1): p. 182-191.

[134] Teng, Y., Sakurai, H., Tabata, K., and Suzuki, E., *Methanol formation from methane partial oxidation in CH_4-O_2-NO gaseous phase at atmospheric pressure.* Applied Catalysis A: General, **2000**. 190(1-2): p. 283-289.

[135] Tabata, K., Teng, Y., Yamaguchi, Y., Sakurai, H., and Suzuki, E., *Experimental Verification of Theoretically Calculated Transition Barriers of the Reactions in a Gaseous Selective Oxidation of CH_4-O_2-NO_2.* Journal of Physical Chemistry A, **2000**. 104(12): p. 2648-2654.

[136] Takemoto, T., Tabata, K., Teng, Y., Nakayama, A., and Suzuki, E., *Effects of reaction pressures on the production of methanol through the selective oxidation of methane in CH_4-O_2-NO_x (x = 1 or 2).* Applied Catalysis A: General, **2001**. 205(1-2): p. 51-59.

[137] Takemoto, T., Tabata, K., Teng, Y., Dai, L.X., and Suzuki, E., *Selective oxidation of methane in CH_4-O_2-NO_2 over MoO_3.* Catalysis Today, **2001**. 71(1-2): p. 47-53.

[138] Takemoto, T., Tabata, K., Teng, Y., Yao, S., Nakayama, A., and Suzuki, E., *Optimization of C_1-oxygenates for the selective oxidation of methane in a gas-phase reaction of CH_4-O_2-NO at atmospheric pressure.* Energy and Fuels, **2001**. 15(1): p. 44-51.

[139] Sen, A. and Lin, M., *NO_x-catalyzed partial oxidation of methane and ethane to formaldehyde by dioxygen.* Topics in Catalysis, **2005**. 32(3-4): p. 175-178.

[140] Yamaguchi, Y., Teng, Y., Shimomura, S., Tabata, K., and Suzuki, E., *Ab Initio Study for Selective Oxidation of Methane with NO_x (x = 1, 2).* Journal of Physical Chemistry A, **1999**. 103(41): p. 8272-8278.

[141] Takemoto, T., He, D., Teng, Y., Nakayama, A., Tabata, K., and Suzuki, E., *Enhancement of methanol selectivity in the products of direct selective oxidation of methane in CH_4-O_2-NO with Cu-ZnO/Al_2O_3.* Journal of Catalysis, **2001**. 198(1): p. 109-115.

[142] Takemoto, T., He, D., Teng, Y., Tabata, K., and Suzuki, E., *The optimization of methanol yield in direct selective oxidation of methane with O_2 and NO in the presence of Cu-ZnO/Al_2O_3.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2002**. 179(1-2): p. 279-286.

[143] Takemoto, T., He, D., Teng, Y., Tabata, K., and Suzuki, E., *Enhancement of methanol selectivity in the products of direct selective oxidation of methane in CH_4-O_2-NO with Cu-ZnO/SiO_2.* Applied Catalysis A: General, **2002**. 225(1-2): p. 177-184.

[144] Bromly, J.H., Barnes, F.J., Muris, S., You, X., and Haynes, B.S., *Kinetic and thermodynamic sensitivity analysis of the NO-sensitised oxidation of methane.* Combustion Science and Technology, **1996**. 115(4-6): p. 259-296.

[145] Bendtsen, A.B., Glarborg, P., and Dam-Johansen, K., *Low temperature oxidation of methane: The influence of nitrogen oxides.* Combustion Science and Technology, **2000**. 151(1): p. 31-71.

[146] Glarborg, P., Alzueta, M.U., Dam-Johansen, K., and Miller, J.A., *Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor.* Combustion and Flame, **1998**. 115(1-2): p. 1-27.

[147] Rasmussen, C.L., Rasmussen, A.E., and Glarborg, P., *Sensitizing effects of NO_x on CH_4 oxidation at high pressure.* Combustion and Flame, **2008**. 154(3): p. 529-545.

[148] Hori, M., Matsunaga, N., Marinov, N., Pitz, W., and Westbrook, C., *Experimental and kinetic calculation of the promotion effect of hydrocarbons on the NO-NO_2 conversion in a flow reactor.* Symposium (International) on Combustion, **1998**. 1: p. 389-396.

[149] Konnov, A.A., Zhu, J.N., Bromly, J.H., and Zhang, D.K., *The effect of NO and NO_2 on the partial oxidation of methane: Experiments and modeling.* Proceedings of the Combustion Institute, **2005**. 30(1): p. 1093-1100.

[150] Hughes, K.J., Tomlin, A.S., Hampartsoumian, E., Nimmo, W., Zsély, I.G., Ujvári, M., Turányi, T., Clague, A.R., and Pilling, M.J., *An investigation of important gas-phase reactions of nitrogenous species from the simulation of experimental measurements in combustion systems.* Combustion and Flame, **2001**. 124(4): p. 573-589.

[151] Pilling, M.J., Turányi, T., Hughes, K.J., and Tomlin, A.S., http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/nox.htm .

[152] Dean, A.M. and Bozzelli, J.W. 2nd. Edition ed. in Gas-Phase Combustion Chemistry, ed. J. W. C. Gardiner, Ed.: Springer-Verlag.

[153] Arutyunov, V.S., Basevich, V.Y., and Vedeneev, V.I., *Direct high-pressure gas-phase oxidation of natural gas to methanol and other oxygenates.* Russian Chemical Reviews, **1996**. 65(3): p. 197-224.

[154] Tricot, J.C., Perche, A., and Lucquin, M., *Gas phase oxidation of nitromethane.* Combustion and Flame, **1981**. 40(C): p. 269-291.

[155] Zalc, J.M., Green, W.H., and Iglesia, E., *NO_x-mediated homogeneous pathways for the synthesis of formaldehyde from CH_4-O_2 mixtures.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**. 45(8): p. 2677-2688.

[156] Schmidt, L., *Millisecond chemical reactions and reactors.* Studies in surface science and catalysis, **2000**. 130A(International Congress on Catalysis, 2000, Pt. A): p. 61-76.

[157] Wanat, E.C., Suman, B., and Schmidt, L.D., *Partial oxidation of alcohols to produce hydrogen and chemicals in millisecond-contact time reactors.* Journal of Catalysis, **2005**. 235(1): p. 18-27.

[158] Bobrova, L., Vernikovskaya, N., and Sadykov, V., *Conversion of hydrocarbon fuels to syngas in a short contact time catalytic reactor.* Catalysis Today, **2009**. 144(3-4): p. 185-200.

[159] Hickman, D.A. and Schmidt, L.D., *Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane.* Science, **1993**. 259(5093): p. 343-346.

[160] Mitri, A., Neumann, D., Liu, T., and Veser, G., *Reverse-flow reactor operation and catalyst deactivation during high-temperature catalytic partial oxidation.* Chemical Engineering Science, **2004**. 59(22-23): p. 5527-5534.

[161] Popova, N., Salakhova, R., Dosumov, K., Tungatarova, S., Sass, A., Zheksenbaeva, Z., Komashko, L., Grigor'eva, V., and Shapovalov, A., *Nickel-copper-chromium catalyst for selective methane oxidation to synthesis gas at short residence times.* Kinetics and Catalysis, **2009**. 50(4): p. 567-576.

[162] Fleys, M., Simon, Y., and Marquaire, P.M., *Detailed kinetic study of the partial oxidation of methane over La_2O_3 catalyst. Part 2: Mechanism.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2007**. 46(4): p. 1069-1078.

[163] Maestri, M., Vlachos, D.G., Beretta, A., Groppi, G., and Tronconi, E., *A C_1 microkinetic model for methane conversion to syngas on Rh/Al_20_3.* AIChE Journal, **2009**. 55(4): p. 993-1008.

[164] Mhadeshwar, A.B. and Vlachos, D.G., *A Catalytic Reaction Mechanism for Methane Partial Oxidation at Short Contact Times, Reforming, and Combustion, and for Oxygenate Decomposition and Oxidation on Platinum.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2007**. 46(16): p. 5310-5324.

[165] Kee, R.J., Rupley, F.M., and Miller, J.A., *Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics*, in *Report SAND 89-8009*. **1989**, Sandia National Laboratories: Livermore, CA.

Chapitre 2.

Microréacteur milliseconde et Méthodes

Ce chapitre est divisé en quatre parties. En premier lieu, nous présentons le type de réacteur choisi et ses caractéristiques. Les deuxième et troisième parties sont consacrées à la description du montage expérimental ainsi qu'aux moyens analytiques mis en place. Enfin, le mode opératoire est détaillé et les conditions opératoires étudiées au cours de la thèse sont présentées.

I. Réacteur

I.1. Choix de la géométrie

Dans le cadre de notre étude, des temps de passage faibles (20-60ms) étaient recherchés pour la réaction. Par conséquent, nous avons choisi un microréacteur en quartz de géométrie annulaire avec trempe intégrée (Figure 2-1). Il présente un espace annulaire de 0.5 mm (10 mm de diamètre externe (d.e.), 9 mm de diamètre interne (d.i.)). Ce type de réacteur a été utilisé au laboratoire pour l'étude de la réaction de chloro-pyrolyse du chlorure de méthyle [1, 2]. La géométrie est détaillée en Annexe 1-I.

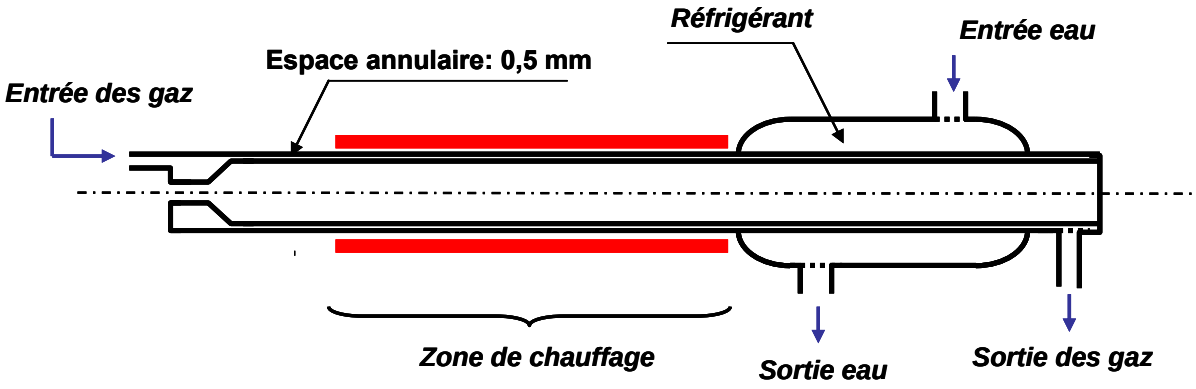


Figure 2-1. Schéma de principe du réacteur annulaire

L'intérêt de ce microréacteur est multiple. Le quartz permet d'atteindre des températures de réaction élevées (jusqu'à 1050°C), et il est relativement inerte vis à vis de la réaction. La géométrie du microréacteur permet d'atteindre les faibles temps de passage nécessaires (jusqu'à 10 ms) pour isoler le formaldéhyde. En accord avec les autres études qui utilisent un type de réacteur similaire [3, 4], nous avons observé une perte de pression négligeable dans toutes nos conditions expérimentales. De plus, grâce à son important rapport surface sur volume (S/V) (40 cm^{-1}), il est très performant en transfert de chaleur. Des études précédentes ont montré que des valeurs de 10^6 K/s peuvent être atteintes avec ce type de géométrie [3, 5], c'est-à-dire que le courant gazeux pourrait être chauffé ou refroidi de 1000°C en 1 ms. Nous présentons plus loin (paragraphe I.3.2) les résultats de nos estimations à partir des résultats de cette étude. Du point de vue de la sécurité, notre microréacteur présente des avantages par rapport à un réacteur classique. Grâce à sa gestion efficace de la chaleur et à

son petit volume réactionnel, il est bien adapté aux réactions très exothermiques, telles que la nôtre [6-8]. En outre, la faible distance annulaire peut également avoir un effet «anti-flamme» si cette distance est inférieure à la «distance de coincement», ce qui est probable dans nos conditions expérimentales (Annexe 1-II).

I.2. Caractérisation de l'écoulement

Il est nécessaire de caractériser l'hydrodynamique dans le réacteur afin de prévoir ses performances et de choisir un modèle de réacteur adapté. Dans un premier temps, nous avons considéré le microréacteur comme un réacteur idéal, à écoulement pison, étant donné que la faible distance annulaire peut limiter les profils de vitesse. En effet, le mélange réactionnel est en écoulement piston lorsqu'il progresse dans le réacteur par tranches parallèles et indépendantes n'échangeant pas de matière (diffusion axiale négligeable), à la manière d'un piston dans un cylindre [9]. Le fonctionnement hydrodynamique de notre microréacteur a été étudié par les deux méthodes suivantes :

- Distribution des Temps de Séjour

Une condition nécessaire et suffisante de l'écoulement piston est que toutes les particules entrées ensemble aient le même temps de séjour dans le réacteur [9]. Lors de son stage de fin d'études (DUT de Génie Chimique), Florent Vasbien a étudié expérimentalement la Distribution des Temps de Séjour (DTS) du microréacteur, à température ambiante, en utilisant le dioxygène et l'ozone comme flux majeur et traceur, respectivement [10]. De plus, la DTS a été étudiée numériquement grâce au logiciel Comsol Multiphysics par Frantisek Moulis lors de son stage de Master 2 [11, 12]. Les résultats expérimentaux et de la modélisation montrent que le microréacteur peut être considéré comme piston à la température ambiante. Nous détaillons en Annexe 2 la méthode employée ainsi que les résultats concernant les DTS. Il est à noter que l'écoulement du mélange des gaz peut être influencé par l'augmentation de la température. Cela nécessiterait une étude plus approfondie de la DTS à haute température.

- Critère de Péclet

Un réacteur est pratiquement équivalent à un réacteur piston s'il satisfait les deux conditions suivantes :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho u d}{\eta} \geq 10^4 \qquad \textit{[Eq. 2-1]}$$

$$L / d \geq 10^2 \qquad \textit{[Eq. 2-2]}$$

où : - Re : nombre de Reynolds ;
- ρ : masse volumique du mélange gazeux, exprimée en $kg.m^{-3}$;

- u : vitesse moyenne d'écoulement du mélange gazeux, exprimée en $m.s^{-1}$;
- d : diamètre du réacteur, exprimé en m ;
- η : viscosité dynamique du mélange gazeux, exprimé en Pa.s ;
- L : longueur du réacteur, exprimé en m.

Dans le cas de notre réacteur annulaire, le diamètre du réacteur est exprimé par le diamètre hydraulique (d_h), à savoir 1 mm. Nous nous intéressons uniquement à la zone de chauffage, le rapport L/d_h est donc de 135. Néanmoins, les nombres de Reynolds calculés dans nos conditions réactionnelles sont toujours inférieurs à 150 (Tableau 2-1). Les résultats obtenus indiquent que le microréacteur utilisé fonctionne en régime laminaire vrai. Par conséquent, il faut caractériser l'écart entre notre microréacteur annulaire et un réacteur piston, ce qui peut être quantifié à l'aide du critère de Péclet, qui compare le temps caractéristique de la diffusion axiale au temps caractéristique de la convection,

$$Pe = \frac{uL}{D_{ax}} \qquad \textit{[Eq. 2-3]}$$

où D_{ax} est le coefficient de dispersion axiale.

Dans le cas du régime laminaire (Re < 2300), Taylor et Aris [13] ont proposé une méthode pour le calcul du coefficient de dispersion axiale D_{ax} dans un réacteur tubulaire :

$$D_{ax} = D + \frac{u^2 d^2}{192 D} \qquad \textit{[Eq. 2-4]}$$

où D est le coefficient de diffusion moléculaire. Cette expression rend compte des deux principales causes de dispersion dans un tube vide, pour un écoulement réel en régime laminaire, à savoir le profil radial de vitesse et la diffusion moléculaire. Après la substitution de D_{ax}, nous obtenons l'expression :

$$Pe = \frac{uL}{D + \frac{u^2 d^2}{192 D}} \qquad \textit{[Eq. 2-5]}$$

Tableau 2-1. Nombre de Reynolds et critère de Péclet du microréacteur

τ (ms)	600°C	700°C	800°C	900°C	950°C	1000°C
			Nombre de Reynolds (Re)			
20	145.6	121.1	102.7	88.5	82.5	77.2
40	72.8	60.6	51.4	44.3	41.3	38.6
60	48.5	40.4	34.2	29.5	27.5	25.7
			Critères de Péclet (Pe)			
20	241.5	287.3	335.1	384.3	409.2	434.3
40	459.5	535.8	609.5	678.7	710.9	741.4
60	637.9	722.3	794.4	851.9	874.9	894.0

Les critères de Péclet calculés à partir de l'Eq. 2-5, dans nos conditions expérimentales, sont rassemblés dans le Tableau 2-1, en fonction du temps de passage et de la température.

Notons que le diamètre du tube est remplacé par le diamètre hydraulique de notre réacteur annulaire (1 mm). Le lecteur trouvera en Annexe 3 des informations plus détaillées concernant le calcul des divers paramètres, tels que u, d_h, η, Re et D. Quand $P_e \geq 50$ (ou 100, pour plus de sûreté), le réacteur peut être considéré comme piston [9]. Comme le montre le Tableau 2-1, les valeurs du nombre de Péclet sont assez grandes et toujours supérieures à 200. En conséquence, le microréacteur peut être considéré comme un réacteur idéal de type piston.

I.3. Caractérisation thermique

I.3.1.Chauffage et trempe du réacteur

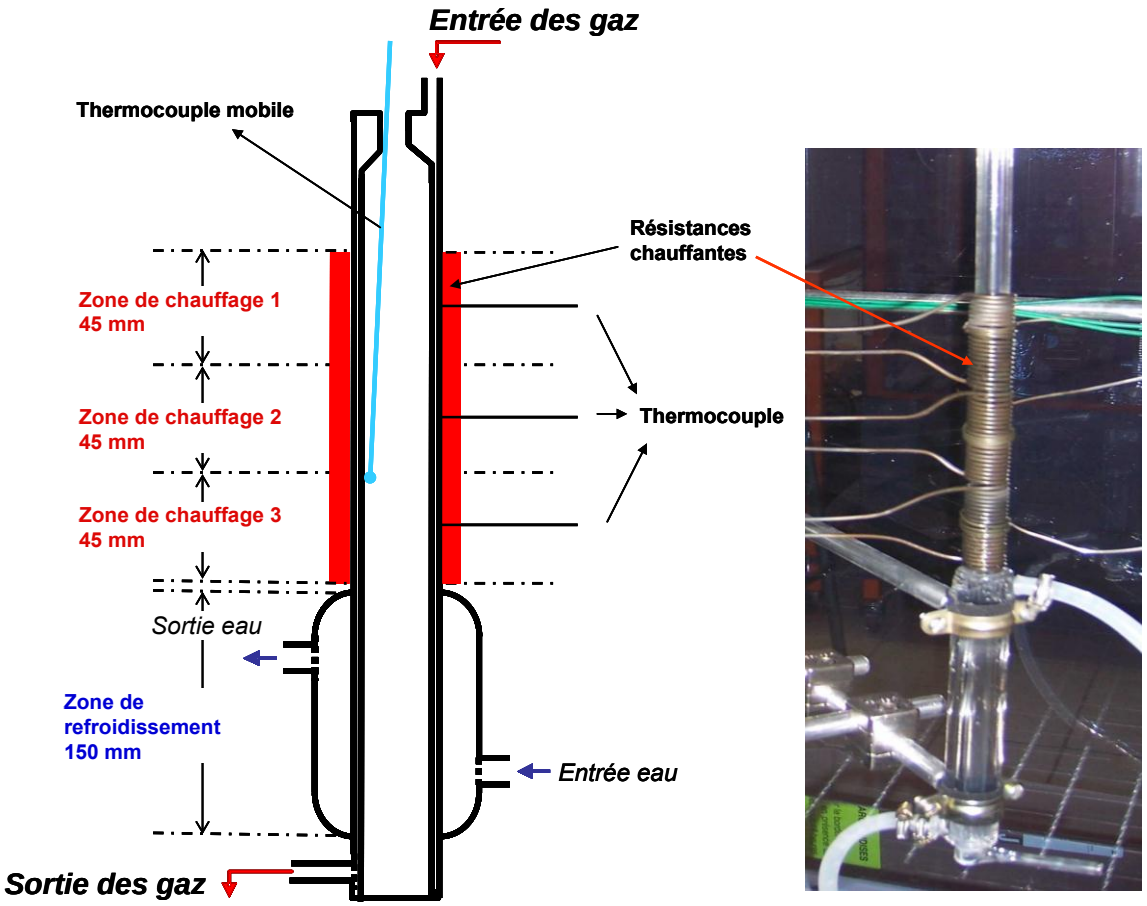


Figure 2-2. Schéma et photographie du microréacteur

La Figure 2-2 présente un schéma ainsi qu'une photographie du microréacteur. Le domaine de chauffage du réacteur comprend trois zones. Chaque zone présente une longueur de 45 mm. Le volume chauffé est de 2.01 cm^3. Le chauffage est assuré par des résistances électriques de la marque Thermocoax enroulées en spirale autour du réacteur au contact de la paroi. Ces résistances sont constituées d'un alliage nickel-chrome, et comportent des gaines en Inconel. Le diamètre des résistances est de 2 mm. L'ensemble de la zone de chauffage est calorifugé avec de la laine de quartz et une couche de papier d'aluminium de manière à

minimaliser les pertes thermiques. En outre, il faut signaler que les trois zones de chauffage du microréacteur sont indépendantes. Cela signifie que chaque zone de chauffage a sa propre résistance chauffante. La régulation de la température de chauffage se fait par trois thermocouples de type K (chromel-alumel), qui sont positionnés au centre de chaque zone de chauffage et reliés à trois régulateurs de température (Eurotherm 3216). Dans ce mémoire, la température de la réaction est toujours assimilée à la température de consigne de ces régulateurs thermiques.

Après la partie chauffée, nous effectuons une trempe du mélange réactionnel de manière à arrêter la réaction et à contrôler au mieux le temps de passage. Cette trempe indirecte est réalisée par un échangeur de chaleur situé sur le pourtour du tube externe de la zone annulaire. L'eau froide est utilisée comme fluide réfrigérant.

I.3.2. Profil de température dans le réacteur

Pour mieux connaître la capacité d'échange de chaleur dans le microréacteur et afin d'effectuer une étude cinétique, il est indispensable de déterminer le profil de température le long du réacteur, ce qui a été étudié expérimentalement.

A cause du faible espace annulaire, il n'est pas possible de mettre un thermocouple dans le microréacteur afin de mesurer la température au sein du réacteur. Nous avons donc placé un autre thermocouple en contact avec la paroi interne du tube intérieur (voir Figure 2-2). En glissant ce thermocouple, nous pouvons mesurer le profil de température le long de la paroi du microréacteur. Afin d'évaluer la différence de température entre la paroi et les gaz, ces deux profils de température ont été mesurés dans un autre réacteur de type annulaire mais d'espace annulaire 1 mm [14]. Les résultats (Annexe 5-I.2) montrent que la différence de température entre la paroi et les gaz est négligeable dans la zone où le profil est relativement plat et de ± 5°C en dehors de cette zone. Par conséquent, nous considérons que, dans notre microréacteur, la différence entre la température de la paroi mesurée et celle des gaz est également mineure.

Nous avons mesuré plusieurs profils de température avec le microréacteur, dans diverses conditions, au cours de la thèse. A titre d'exemple, quelques profils de température obtenus sont présentés sur la Figure 2-3. Ces profils sont établis en fonction de la position considérée le long du réacteur. Sur l'axe des abscisses de la figure, X=0 correspond à la position où le chauffage débute. Ils nous permettent de connaître l'inhomogénéité de la température sur le réacteur. Sur la Figure 2-3, nous constatons qu'en général, il faut environ 2.5 cm de longueur pour atteindre la température asymptotique sur la paroi interne. Par contre, le microréacteur permet d'obtenir un profil de température relativement plat dans le centre de la zone de chauffage (2.5-12 cm). Des études précédentes [3, 5] estiment que des valeurs de 10^6 K/s peuvent être atteintes pour ce type de réacteur annulaire. A partir des courbes de la Figure 2-3, les résultats de nos calculs montrent que le microréacteur présente

approximativement une capacité de 1.5×10^5 K/s pour chauffer le courant gazeux, et une capacité de 2×10^5 K/s pour le refroidir.

Nous avons également mesuré le profil de température dans un réacteur tubulaire conventionnel de section comparable (0.12 cm^2) au microréacteur annulaire. Les résultats montrent que les profils de température dans le réacteur tubulaire présentent un domaine plat plus court que celui du microréacteur annulaire. Tous les résultats obtenus avec le réacteur tubulaire sont rassemblés dans l'Annexe 5-II.

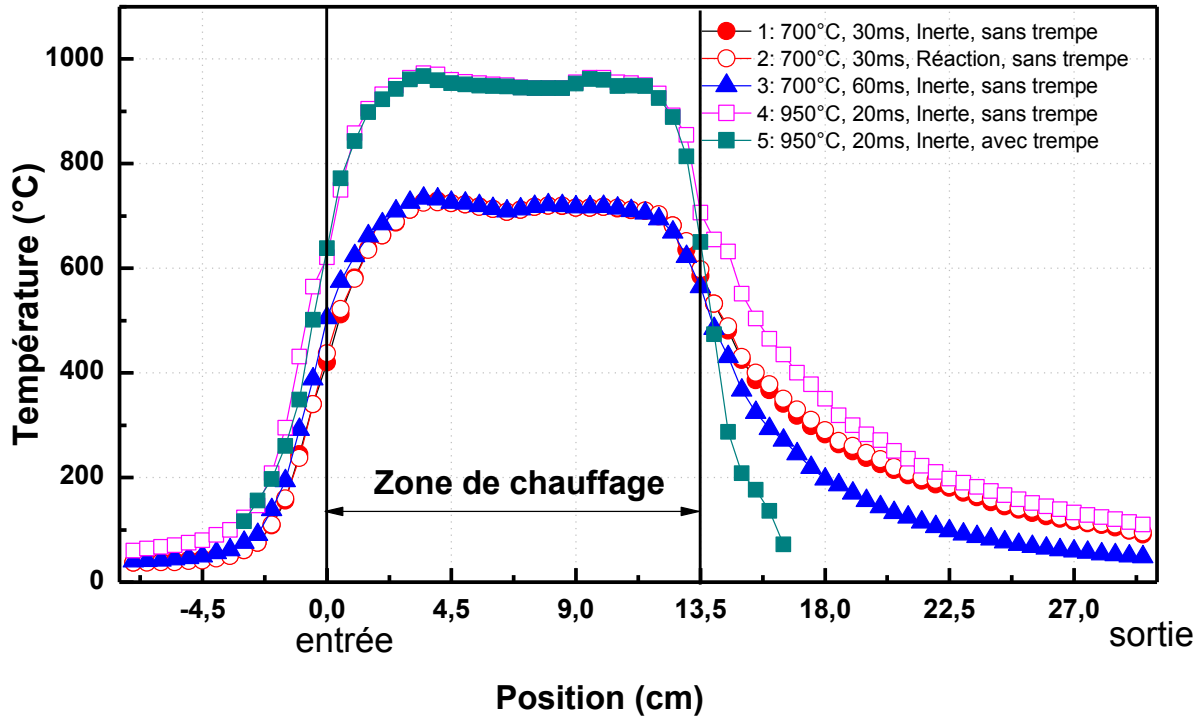


Figure 2-3. Profils de température obtenus avec le microréacteur dans différentes conditions

➢ Effet de la trempe

En comparant les profils N°4 et N°5 (950°C, 20 ms, et avec 100% Ar) sur la Figure 2-3, nous pouvons voir l'efficacité de la trempe du microréacteur. Le profil N°5 confirme que le microréacteur arrive à refroidir le mélange gazeux très rapidement. Cela permet d'éviter la décomposition du formaldéhyde hors de la zone de chauffage. Cependant, pour les réactions en présence de NO_2 qui conduisent à une conversion du méthane plus grande et à un rendement en formaldéhyde relativement important, le formaldéhyde formé risque de polymériser dans la zone de refroidissement. Expérimentalement, des solides blancs ont été observés sur la paroi au niveau de la sortie du microréacteur. En les décomposant par la chaleur, nous avons confirmé que ce type de solide était du para-formaldéhyde. C'est pourquoi le mélange gazeux n'a pas été refroidi par de l'eau froide pour les réactions en présence de NO_2, afin d'éviter les pertes de formaldéhyde sur la paroi avant son analyse.

➢ Effet du temps de passage

Les profils N°1 (700°C, 30 ms, et avec 100% Ar) et N°3 (700°C, 60 ms, et avec 100% Ar) de la Figure 2-3 présentent l'effet du temps de passage. Nous constatons que le mélange gazeux, dont le temps de passage est de 60 ms, est chauffé légèrement plus vite à l'entrée de la zone de chauffage et refroidi beaucoup plus vite que celui dont le temps de passage est de 30 ms. Cela peut être expliqué par une plus faible vitesse de l'écoulement du gaz pour $\tau = 60$ ms que pour $\tau = 30$ ms. Il est intéressant de mentionner que l'influence du temps de passage est beaucoup plus importante dans le réacteur tubulaire que dans le microréacteur annulaire (voir Annexe 5-II).

➢ Effet de la réaction

L'effet de la réaction sur le profil de température est étudié par la comparaison des deux profils de température avec réaction (N°2) et sans réaction (N°1) pour le même temps de passage. Nous signalons que les conditions expérimentales de la réaction sont les suivantes : 2 bar, 700°C, 30 ms, 5% CH_4, $X_{O2}/X_{CH4} = 1$, 0.1% NO_2 et 89.9% Ar, et la conversion du méthane est de 7.1%. Nous constatons qu'il y a peu de différences entre les profils N°2 et N°1 dans la zone de chauffage, c'est à dire qu'il n'existe pas de points chauds dus à la réaction dans ces conditions expérimentales. Comme l'oxydation du méthane est une réaction très exothermique, la température dans le réacteur pourrait nous indiquer approximativement le domaine de la réaction, mais nos gaz réactifs sont fortement dilués par l'argon. C'est peut-être pour cette raison que nous n'observons pas de points chauds comme d'autres auteurs [15, 16], même quand la conversion du méthane atteint 7.1%.

II. Montage expérimental

II.1. Description générale

La Figure 2-4 présente le schéma du montage expérimental utilisé pour notre étude. Il comprend trois zones principales :

- Zone 1 : alimentation du réacteur en gaz
- Zone 2 : système réactionnel : il est constitué du réacteur, du dispositif de chauffage et de la régulation de la pression de réaction
- Zone 3 : prélèvement des produits de réaction et dispositif analytique

L'alimentation en gaz du réacteur est réalisée normalement par trois voies indépendantes, à savoir les deux réactifs, le méthane et le dioxygène, et le gaz diluant, l'argon. Les réactifs, sont fournis par Air liquide, et présentent une pureté supérieure à 99.95%. Concernant l'argon, il est fourni par Messer, et présente une pureté supérieure à 99.999%.

Lorsque nous avons étudié l'influence de NO_2 sur la réaction, un mélange d'argon et de NO_2 à 1% (Air liquide) a été utilisé. Sa teneur en impuretés est inférieure à 0.05%.

En sortie des bouteilles de stockage des gaz, quatre régulateurs de débits massiques (RDM) de type EL-Flow (Bronkhorst) ont été placés pour réguler les débits gazeux alimentant le réacteur ; leur étalonnage a été vérifié par un débitmètre à bulle. En aval des RDM, les gaz sont mélangés, puis introduits dans le microréacteur, qui est monté verticalement. Les produits à la sortie du microréacteur sont analysés en ligne par Chromatographie en Phase Gazeuse CPG à l'aide d'un « micro-chromatographe » (µGC, Agilent 3000) et par Chromatographie en Phase Liquide HPLC (Schimadzu LC-10AS).

Deux capteurs de pression sont montés sur le système. Étant placés en amont et en aval du réacteur, ils permettent de détecter en temps réel la pression de la réaction. Nous avons travaillé normalement à 2 bar, la pression étant principalement fixée par un régulateur de pression à membrane (Leybold) situé en sortie du microréacteur. En outre, la vanne du débitmètre du µGC nous permet de régler légèrement la pression au cours de l'expérimentation.

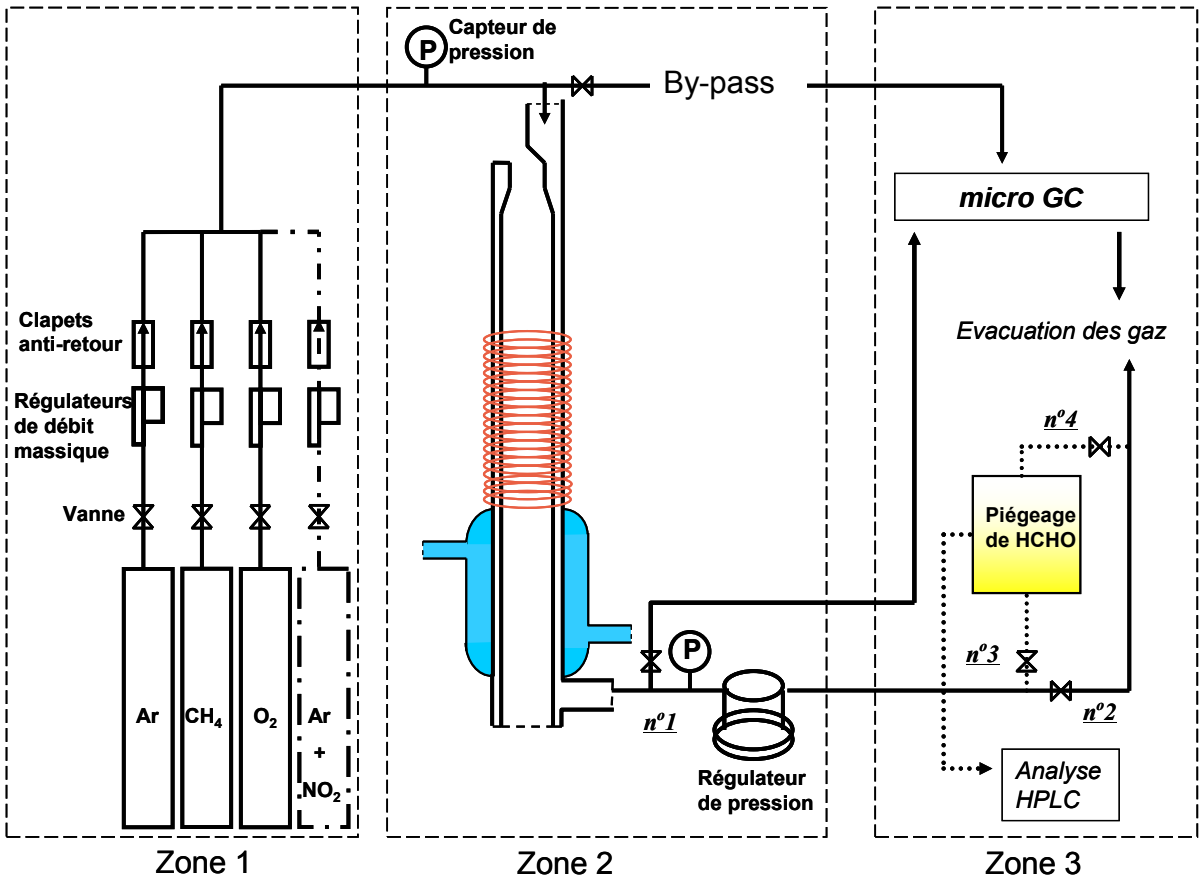


Figure 2-4. Schéma de principe du montage expérimental

II.2. Sécurité

II.2.1. Précautions

Les bouteilles de méthane et de NO_2 (à 1% dans l'argon) sont disposées à proximité du montage expérimental au sein d'une armoire ventilée. Quant à l'oxygène et à l'argon, l'alimentation est assurée par le réseau de gaz du LRGP.

Le montage expérimental est isolé dans une armoire avec aspiration par le bas. De plus, deux détecteurs de CO (seuil de détection de l'ordre du ppm) sont installés respectivement à l'intérieur et l'extérieur de l'armoire. La ligne de transport des gaz est en Téflon PFA (perfluoroalkoxy). Pour les connections entre les éléments du montage, les raccords de type « Swagelok » en inox sont utilisés, à l'exception des raccords entre les tuyaux et les éléments en quartz, qui sont réalisés par des raccords de type « Swagelok » en Téflon.

II.2.2. Caractère inflammable du méthane

La mise en œuvre d'une réaction à haute température utilisant le méthane comme combustible et le dioxygène comme comburant induit des risques d'inflammation et d'explosion. Dans le Tableau 2-2 se trouvent les valeurs caractéristiques du méthane extraites des références [17, 18], valables dans l'air sous la pression atmosphérique au voisinage de la température ambiante. Cela signifie que le mélange est inflammable si la concentration volumique en méthane est comprise entre 5 et 15%. On trouvera aussi, dans le Tableau 2-2, la valeur de la concentration en dioxygène (11.5%) au-dessous de laquelle l'inflammation du méthane dans les mélanges dioxygène+diazote ne se produit plus.

Tableau 2-2. Valeurs caractéristiques du méthane

Température d'auto-inflammation (TAI)	Limite inférieure d'explosivité (LIE)	Limite supérieure d'explosivité (LES)	Concentration maximum en oxygène (CMO)
580°C	5%	15%	11.5%

Le domaine de composition inflammable augmente toujours lorsque la température augmente, c'est-à-dire que la LIE s'abaisse et la LES s'élève [18]. La variation des limites du méthane dans l'air en fonction de la température est donnée sur la Figure 2-5, d'après les résultats des essais de Mason et Wheeler [19]. Avec l'augmentation de la pression, la LIE ne subit pas de changement appréciable et la LES augmente généralement, mais les variations sont faibles entre 1 et 10 bar.

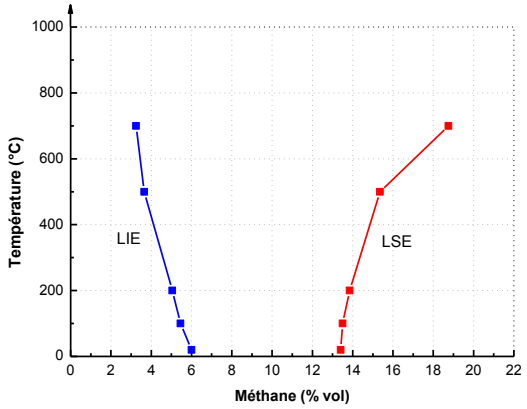


Figure 2-5. Influence de la température sur les limites d'inflammation du méthane [19]

II.2.3. Réalisation de mélange gazeux non explosifs

Comme il n'existe pas de valeurs disponibles des LIE et LES dans la littérature pour nos conditions de réaction (haute température > 700°C, et pression de 2 bar), l'élimination du risque d'inflammation est donc assurée par l'emploi d'un gaz inerte, l'argon, pendant toute l'expérimentation. Medard [20] propose que la teneur minimale en argon pour rendre inerte les mélanges de CH_4-O_2-N_2-Ar est de 51%. En conséquence, le pourcentage total des gaz inertes est 51 + 49×0.79 = 89.7. Bien que la chaleur spécifique de l'argon soit plus petite que celle de l'azote, nous avons fixé la dilution en argon à 90% (fraction molaire) dans la plupart de nos recherches. Cela permet également de mieux contrôler la température de réaction (profils N°1 et N°2 sur la Figure 2-3). Il est à noter que le microréacteur a fondu une fois durant nos essais préliminaires avec 50% d'argon. Les conditions opératoires correspondantes étaient les suivantes : 2 bar, 900°C, 60 ms, 10% CH_4, X_{O2}/X_{CH4} = 4. Dans l'industrie la proportion d'argon recommandée est de 91%, permettant de porter des mélanges de CH_4-O_2-Ar à la limite extrême d'inflammabilité [20].

III. Analyses

III.1. Analyse des gaz par chromatographie

Au cours de la réaction, une partie des produits gazeux est analysée en ligne par CPG grâce à un µGC. Dans ce cas, les vannes 3 et 4 (Figure 2-4) restent fermées. Le µGC est équipé de deux catharomètres (TCD). Il est composé de deux colonnes, l'une étant une colonne MS5A (Molecular Sieve 5A) pour séparer H_2, O_2, CH_4 et CO, en utilisant l'hélium comme gaz vecteur et l'autre étant une colonne capillaire PLOT U (*Porous Layer Open Tubular*) pour séparer CO_2, C_2H_4, C_2H_6 et C_2H_2, en utilisant l'argon comme gaz vecteur. La description des colonnes et des conditions d'analyse est fournie dans l'Annexe 1-III. Il faut préciser que les présences de H_2O, HCHO et CH_3OH peuvent être détectées par le µGC.

Cependant, ils ne peuvent pas être quantifiés avec précision, car les coefficients de réponse pour ces produits sont instables.

Le µGC présente plusieurs avantages par rapport à un GC traditionnel. Grâce à la miniaturisation, il est de petite taille, ce qui facilite son positionnement et son transport. De plus, l'analyse des échantillons par ce µGC est très rapide et sensible. Dans notre cas, l'analyse de 8 produits prend moins de 4 minutes. Le seuil de détection des composés est généralement de 10 ppm, sauf pour CO, pour lequel il est de 50 ppm. La reproductibilité des analyses a été estimée à environ 1% de l'écart type relatif.

La Figure 2-6 présente un chromatogramme type obtenu lors d'une analyse des produits d'oxydation du méthane. Ces produits ont été d'abord étalonnés au moyen de bouteilles d'étalonnage (Air liquide ou Messer, ±2%). Les temps de rétention et les coefficients de réponse des différents composés sont donnés dans le Tableau 2-3. Le coefficient de réponse K_i du composé i est défini par l'équation $K_i = A_i/X_i$, où A_i est l'aire du pic du composé i et X_i sa fraction molaire exprimée en ppm. Par conséquent, nous pouvons déterminer la composition de sortie des gaz de la réaction, à partir de l'aire de pic obtenue pour chaque composant.

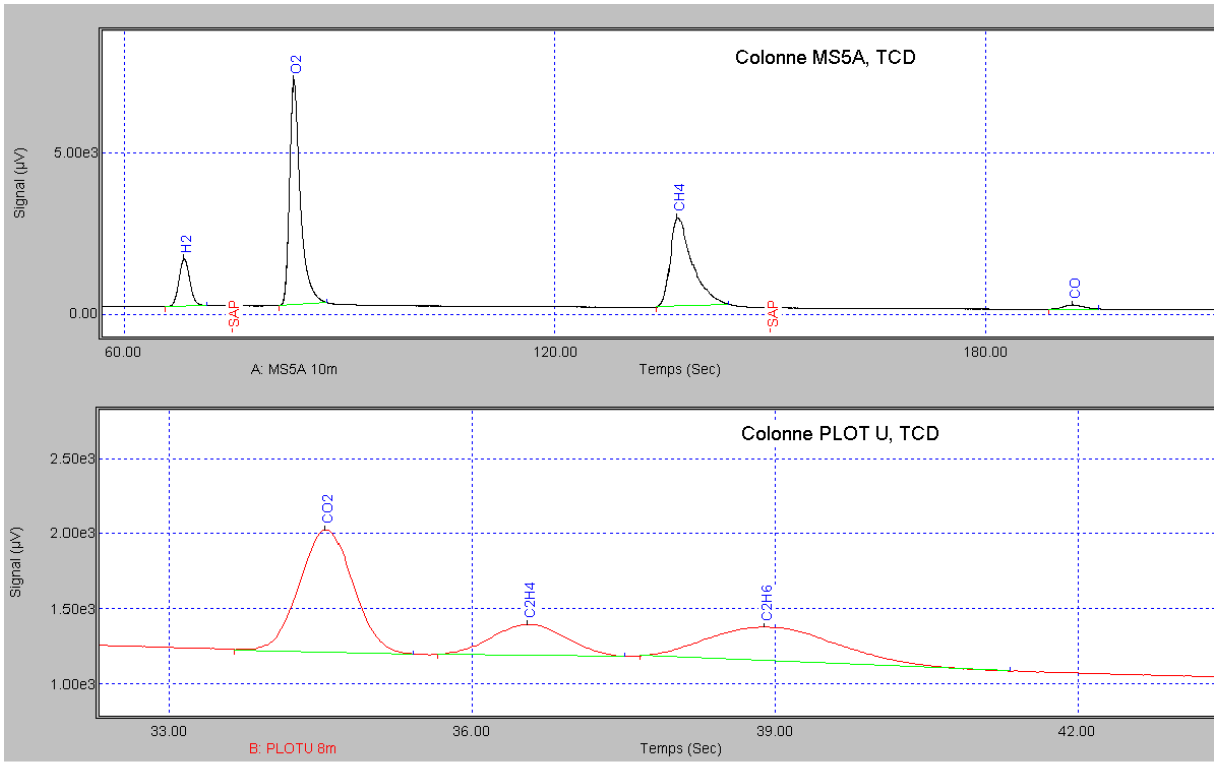


Figure 2-6. Chromatogramme obtenu avec le µGC

Tableau 2-3. Temps de rétention et coefficients de réponse des composés analysés par µGC

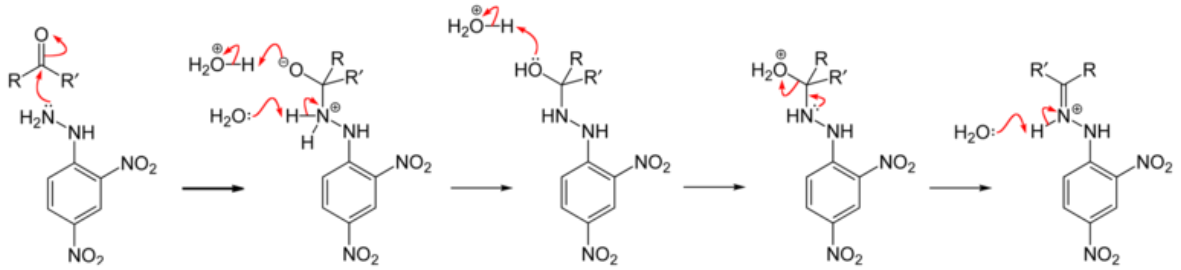
Composés	Temps de rétention (s)	Coefficient de réponse $K_i = A_i/X_i$
Colonne MS5A		
H_2	66	1.525
O_2	83	1.756
CH_4	141	0.326
CO	192	0.127
Colonne PLOT U		
CO_2	34.5	2.025
C_2H_4	36.5	2.403
C_2H_6	39	2.404
C_2H_2	57	2.065

III.2. L'analyse du formaldéhyde

III.2.1. Principe

Après l'analyse des gaz en ligne par le µGC, les vannes n°1 et n°2 (Figure 2-4) sont fermées, et les vannes n°3 et n°4 sont ouvertes pour l'accumulation du formaldéhyde à la sortie du microréacteur. Le formaldéhyde est dérivatisé par de la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) et injecté en HPLC. Cette méthode est décrite aux Etats-Unis par les références EPA TO11-A, NIOSH 2016 et ASTM D5197 [21-23] ; en France il s'agit de la méthode NFX43 264. Elle est souvent utilisée dans les analyses de l'air intérieur du fait de sa sensibilité et de son assez bonne spécificité.

La 2,4-DNPH est un solide jaune qui est souvent utilisé en chimie organique pour la détection et le dosage des fonctions carbonyles, aldéhydes et cétones, avec lesquelles elle réagit pour donner un précipité jaune-orangé d'hydrazone correspondante. Le principe est décrit par la réaction suivante [24] :



R et R' correspond à H, ou à un groupement alkyle ou aryle.

III.2.2. Prélèvement

Nous avons utilisé deux méthodes de piégeage du formaldéhyde, l'une est conventionnelle, et l'autre est une méthode modifiée basée sur le même principe.

- Méthode conventionnelle

La méthode conventionnelle consiste à piéger du formaldéhyde sur un support solide imprégné de DNPH et placé dans une « cartouche», suivi d'une désorption à l'acétonitrile. La cartouche (Supelco) est placée à la sortie de notre réacteur afin de piéger tout le formaldéhyde dans le gaz. Elle contient du gel de silice recouvert d'une solution acide de DNPH. Quand le gaz passe sur la cartouche, le formaldéhyde est adsorbé sur le support, puis transformé en composé stable : la 2,4- dinitrophénylhydrazone.

Nous avons choisi deux séries de cartouches (H10 et H30) qui ont respectivement une capacité de 225 et 643 μg en carbonyles. La cartouche a une faible perte de charge, moins de 7 kPa à 1.5 $L.min^{-1}$, et elle peut être utilisée pour de grands débits de fluide, jusqu'à 1.5-2 $L.min^{-1}$. Quand le débit de fluide dépasse 2 $L.min^{-1}$, une autre cartouche est utilisée en parallèle pour la dérivatisation. Il a été vérifié par le débitmètre à bulle que le flux gazeux se sépare effectivement en deux parties égales. Nous avons aussi mis deux cartouches en série pour vérifier que tout le formaldéhyde a été piégé par la première cartouche. Le résultat est satisfaisant, et il apparaît que 95% de formaldéhyde est piégé par la première cartouche. Une fois la collecte terminée (1-3 minutes), l'échantillon est scellé et stocké immédiatement dans un réfrigérateur (4°C) si les analyses ne se déroulent pas tout de suite. L'échantillon est stable au froid jusqu'à un mois [21]. Il est ensuite désorbé par 10 ou 15 mL d'acétonitrile (Sigma-Aldrich) dans un flacon juste avant d'être analysé par HPLC.

- Méthode modifiée

La méthode utilisant la cartouche de DNPH est simple et efficace, mais limitée à de faibles quantités de formaldéhyde à cause de la capacité des cartouches disponibles sur le marché. Par ailleurs, elle est assez onéreuse. Nous avons donc utilisé aussi une méthode modifiée [25]. Elle consiste en une absorption directe du formaldéhyde par une solution acidifiée d'acétonitrile et de DNPH dans un « flacon laveur ».

Nous avons tout d'abord préparé une solution de DNPH en diluant 1g de 2,4-DNPH (Supelco) dans une fiole jaugée de 100 mL contenant de l'acétonitrile. Comme la DNPH est un produit inflammable, le produit disponible sur le marché contient approximativement 50% d'eau comme stabilisateur. Cette solution a donc une concentration approximative de 5 $g.L^{-1}$. Pour chaque échantillonnage, nous avons utilisé 50 mL de solution de 2,4-DNPH diluée, préparée à partir de la solution mère. La concentration est généralement de 0.5-1 $g.L^{-1}$ selon la quantité de formaldéhyde estimée. De plus, 2 mL d'acide chlorhydrique (1 M) sont ajoutés

pour catalyser la réaction de dérivatisation. La collecte du formaldéhyde dure 5 à 10 minutes. Après le prélèvement, en attente de l'analyse, l'échantillon est stocké au réfrigérateur.

III.2.3. L'analyse HPLC

Les échantillons préparés sont analysés par HPLC, dont le système est schématisé sur la Figure 2-7. Le système est muni d'un détecteur UV (λ fixée à 360 nm) et connecté à un ordinateur muni d'un intégrateur (Star5.5, Varian). Il est équipé d'une vanne à boucle (6 voies) prélevant 50 µL d'échantillon. La séparation chromatographique est effectuée par une colonne Apollo C18 5µm (250 mm × 4.6 mm d.i, Grace Davision Discovery Sciences). L'analyse se fait isocratiquement à la température ambiante en utilisant un mélange d'acétonitrile et d'eau distillée (45:55, v/v) à un débit de 1 $mL.min^{-1}$. L'acétonitrile utilisé est de grade chromatographique (Sigma-Aldrich).

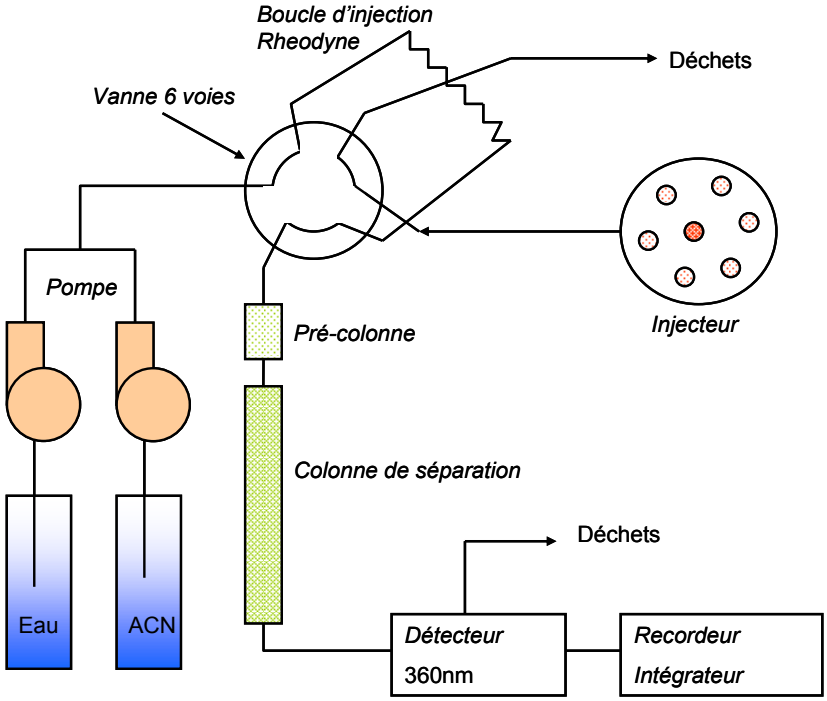


Figure 2-7. Schéma du système d'analyse HPLC

La HPLC a été étalonnée avant d'analyser nos échantillons. Cette calibration a été effectuée à partir d'une solution 'standard' (Sigma-Aldrich) de 100 $mg.L^{-1}$ de HCHO dérivatisé par la DNPH. La courbe d'étalonnage obtenue est présentée sur la Figure 2-8 sous forme de l'aire du pic en fonction de la concentration en HCHO.

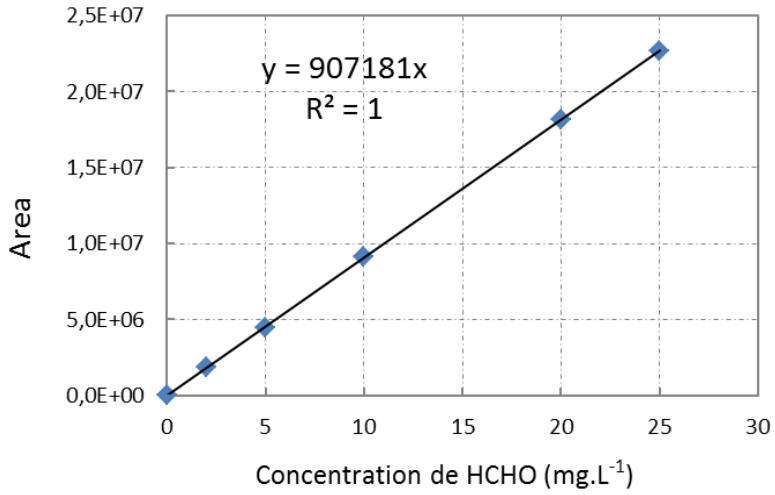
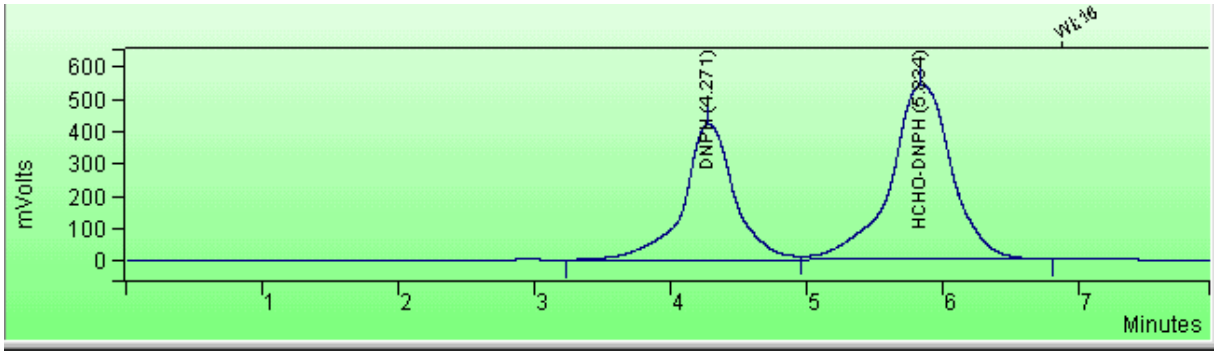


Figure 2-8. Courbe d'étalonnage du formaldéhyde en HPLC/UV

La Figure 2-9 présente un exemple de chromatogramme type obtenu par HPLC pendant l'analyse de l'échantillon. Il faut noter que le temps de rétention est de 4.2 minutes pour la DNPH, et de 6 minutes pour HCHO dérivatisé par la DNPH. A partir de l'aire intégrée du pic de HCHO dérivatisé, nous pouvons en déduire la concentration en formaldéhyde dans l'échantillon. De plus, il est important de vérifier la présence du pic de DNPH pour chaque échantillon afin de confirmer que la capacité en DNPH de la cartouche ou de la solution n'est pas dépassée. En combinant les erreurs dues au prélèvement et à l'analyse par HPLC, la reproductibilité des analyses du HCHO a été estimée à environ 7% de l'écart type relatif.



Results

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1	DNPH	39.1725	4.271	-0.229	10921470	BV	20.3	
2	HCHO-DNPH	60.8275	5.834	-0.166	16958996	VB	25.8	
	Totals:	100.0000		-0.395	27880466			

Figure 2-9. Chromatogramme global de l'analyse du formaldéhyde par HPLC/UV

IV. Etude paramétrique

IV.1. Mode opératoire

Avant chaque expérience, la ligne est purgée par de l'argon, puis les deux gaz réactifs sont introduits dans le système. Le réacteur est d'abord court-circuité partiellement afin de mesurer la concentration initiale de chaque réactif par le μGC. Dans le même temps, le réacteur est chauffé progressivement jusqu'à la température visée (consigne des régulateurs thermiques). Une fois cette étape faite, tous les gaz sont envoyés dans le réacteur. Nous attendons environ 10 minutes pour être sûr que tous les paramètres sont stabilisés et que le régime permanent est largement établi, puis nous lançons les analyses des gaz sortants. Grâce à la rapidité de notre μGC, une dizaine d'échantillons peut être analysée en une heure. A la fin de l'analyse par μGC, une cartouche ou un flacon laveur sont ajoutés sur la ligne si l'analyse de HCHO est souhaitée. Par conséquent, la durée d'une expérience est typiquement de 2.5 heures.

IV.2. Conditions opératoires

Le dispositif expérimental décrit précédemment permet d'étudier l'influence de différents paramètres sur la réaction. Dans le cadre de cette thèse, les rendements et les sélectivités en produits ont été obtenus dans une large gamme de conditions expérimentales en faisant varier les paramètres opératoires suivants :

- Température T (600 - 1000°C)
- Temps de passage τ (20 - 80 ms)
- Concentration de CH_4 (0.625-6.67% en fraction molaire)
- Rapport des fractions molaires des réactifs X_{O2}/X_{CH4} (0.5 - 15)
- Concentration de NO_2 (0 - 0.6% en fraction molaire, soit un rapport X_{NO2}/X_{CH4} compris entre 0 et 0.48)

La pression a été fixée à 2 bar, sauf indication contraire. Le taux de dilution a été fixé à 90% en fraction molaire pour les études sans NO_2. Lorsque nous avons ajouté NO_2 dans le système réactif, la somme des fractions molaires d'Ar et de NO_2 a été fixée à 90%.

Références bibliographiques

[1] Lombard, C., *Valorisation chimique du gaz naturel par chloropyrolyse du chlorure de méthyle*, in *Thesis*. **2001**, INPL-LRGP: Nancy.

[2] Lombard, C. and Marquaire, P.M., *New study of methane to vinyl chloride process.* Studies in Surface Science and Catalysis, **2004**. 147: p. 529-534.

[3] Houzelot, J.L. and Villermaux, J., *Mass transfer in annular cylindrical reactors in laminar flow.* Chemical Engineering Science, **1977**. 32(12): p. 1465-1470.

[4] Beretta, A., Baiardi, P., Prina, D., and Forzatti, P., *Analysis of a catalytic annular reactor for very short contact times.* Chemical Engineering Science, **1999**. 54(6): p. 765-773.

[5] Houzelot, J.L. and Villermaux, J., *A novel device for quenching: The cylindrical annular exchanger in laminar flow.* Chemical Engineering Science, **1984**. 39(9): p. 1409-1413.

[6] Jensen, K.F., *Microreaction engineering -- is small better?* Chemical Engineering Science, **2001**. 56(2): p. 293-303.

[7] Löwe, H., Hessel, V., and Mueller, A., *Microreactors. Prospects already achieved and possible misuse.* Pure and Applied Chemistry, **2002**. 74(12): p. 2271-2276.

[8] Mills, P.L., Quiram, D.J., and Ryley, J.F., *Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions--A perspective on recent developments and emerging technologies.* Chemical Engineering Science, **2007**. 62(24): p. 6992-7010.

[9] Villermaux, J., *Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs*. **1993**: Tec & Doc.

[10] Vasbien, F., *Dimensionnement et Caractérisation d'un Microréacteur*, in *Rapport de stage de fin d'études DUT Génie des Procédés*. **Juin 2007**, INPL-DCPR: Nancy.

[11] Burklé-Vitzthum, V., Moulis, F., Commenge, J.M., Schaer, E., and Marquaire, P.M., *Residence Time Distribution and Computational Fluid Dynamics in an annular flow microreactor*, in *19-th CHISA 2010 and ECCE-7* **2010**: Prague, Czech Republic.

[12] Moulis, F., *Gas flow and methane oxidation modelling: Computational fluid dynamics in an annular microreactor*, in *Master Thesis*. **2010**, INPL-LRGP: Nancy.

[13] Poling, B.E., Prausnitz, J.M., and O'Connell, J.P., *The properties of gases and liquids*. **2001**: McGraw-Hill.

[14] Karch, A., *Synthèse de formaldéhyde par oxydation directe du méthane*, in *Stage de recherche*. **2010**, INPL-LRGP-EEIGM: Nancy.

[15] Zhang, Q., He, D., and Zhu, Q., *Direct partial oxidation of methane to methanol: Reaction zones and role of catalyst location.* Journal of Natural Gas Chemistry, **2008**. 17(1): p. 24-28.

[16] Chun, J.W. and Anthony, R.G., *Partial oxidation of methane, methanol, and mixtures of methane and methanol, methane and ethane, and methane, carbon dioxide, and carbon monoxide.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1993**. 32(5): p. 788-795.

[17] *Les mélanges explosifs. Gaz et vapeurs*, in *DE911*. **2004**, Bulletin INRS.

[18] Gustin, J.L., *Risque d'explosion de gaz*, in *SE5020*. **10 avril. 2002** Techniques de l'Ingénieur.

[19] Mason, W. and Wheeler, R.V., *VII. - The effect of temperature and of pressure on the limits of inflammability of mixtures of methane and air.* Journal of the Chemical Society, Transactions, **1918**. 113: p. 45-57.

[20] Medard, L., *Les Explosifs occasionnels*. 2e ed. **1999**: Technique & Documentation. 186-208.

[21] US-EPA, *Compendium method TO 11A*, in *Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Absorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (Active Sampling Methodology)*. **1999**, United States Environmental Agency: US-EPA Cincinnati.

[22] D5197-03, A.S.T.M., *Standard Test Method for Determination of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds in Air (Active Sampler Methodology)*. **1997**, ASTM International: West Conshohocken, PA.

[23] *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)*, in *Formaldehyde: Method 2016*. **2003**, National Institute for Occupational Safety and Health.

[24] Brady, O.L. and Elsmie, G.V., *The use of 2:4-dinitrophenylhydrazine as a reagent for aldehydes and ketones.* The Analyst, **1926**. 51(599): p. 77-78.

[25] Lipari, F. and Swarin, S.J., *Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-dinitrophenyl-hydrazine method.* Journal of Chromatography, **1982**. 247(2): p. 297-306.

Chapitre 3.

Résultats Expérimentaux

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier expérimentalement l'oxydation partielle du méthane en formaldéhyde, en utilisant la méthodologie expérimentale décrite dans le chapitre précédent. Pour cela, deux systèmes réactionnels ont été envisagés dans le but d'optimiser la production de formaldéhyde, et aussi d'obtenir des informations sur la cinétique des réactions impliquées.

Une première étude consiste en l'oxydation partielle du méthane par le dioxygène en phase purement gazeuse. La seconde étude porte sur l'ajout de NO_2 dans le mélange réactif avec pour but d'améliorer la production de formaldéhyde. Ainsi, l'influence des paramètres opératoires (température, temps de passage, rapport X_{O2}/X_{CH4}, teneur en NO_2 ajoutée dans le mélange…) sur la réaction est explorée pour les conditions décrites précédemment (cf p.68). Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux sont exploités sous forme de graphes représentant la conversion du méthane, les rendements ainsi que les sélectivités relatives aux différents produits de la réaction. Ces grandeurs sont définies par les relations ci-dessous qui sont détaillées en Annexe 3-III.

Conversion du méthane : $$C_{CH_4} = \frac{\sum_i n_i x_i}{x^e_{CH_4}} \qquad \textit{[Eq. 3-1]}$$

Rendement en produit carboné *i* : $$R_i = \frac{n_i x_i}{x^e_{CH_4}} \qquad \textit{[Eq. 3-2]}$$

Sélectivité en produit *i* : $$S_i = \frac{n_i x_i}{\sum_i n_i x_i} \qquad \textit{[Eq. 3-3]}$$

où n_i est le nombre d'atomes de carbone contenus dans la produit *i* ; x_i est la fraction molaire du produit i ; $x^e_{CH_4}$ est la fraction molaire du méthane à l'entrée du réacteur.

I. Produits formés et bilan de matière

Au cours de ce travail, toutes les données expérimentales ont été collectées en régime permanent, ce qui est déterminé par au moins cinq analyses successives et reproductibles en µGC. Les produits détectés sont les suivants : HCHO, CO, CO_2, H_2, C_2H_4 et C_2H_6.

Le méthanol n'a jamais été détecté dans les conditions opératoires étudiées, mais le µGC le détecterait s'il était formé. L'eau pourrait être formée par la réaction, mais elle ne peut pas être quantifiée précisément. Dans le cas de la réaction en présence de NO_2, les concentrations de NO_2 et des produits attendus de la réaction, NO et CH_3NO_2, n'ont pas pu être dosées dans nos conditions analytiques.

Le bilan de matière est un moyen important pour vérifier si l'ensemble des produits principaux de la réaction a été dosé. L'eau n'ayant pas été dosée, il n'a pas été possible de réaliser de bilans en oxygène, ni de bilans en hydrogène. Par conséquent, seul le bilan en carbone (B.C.) a été vérifié dans le cadre de cette étude. Il a été calculé par l'Eq. 3-4 pour les faibles conversions (<10%) ou par l'Eq. 3-5 pour les conversions relativement élevées (>10%). Les résultats montrent que le B.C. est de 1±0.05, ce qui signifie qu'aucun produit carboné important n'a été omis.

$$B.C. = \frac{(\sum_i n_i x_i + x^s_{CH_4})}{x^e_{CH_4}} \qquad \textit{[Eq. 3-4]}$$

$$B.C. = \frac{\sum_i n_i x_i}{x^e_{CH_4} - x^s_{CH_4}} \qquad \textit{[Eq. 3-5]}$$

où $x^s_{CH_4}$ est la fraction molaire du méthane à la sortie du réacteur.

En outre, la reproductibilité des données expérimentales pour trois points de fonctionnement « typique » a été vérifiée par cinq manipulations successives. Aussi, régulièrement, certaines expériences ont été doublées, voire triplées en vue de s'assurer de la cohérence des résultats. Les détails concernant la reproductibilité se trouvent en Annexe 4-IV.

II. Etude paramétrique du système CH_4-O_2

II.1. Influence de la température

Dans le cadre de cette thèse, où le mélange réactif est dilué à 90% dans l'argon, nous constatons que la réactivité est quasiment nulle lorsque la température est inférieure à 900°C. La Figure 3-1 représente l'évolution de la conversion du méthane et des rendements des produits carbonés de la réaction en fonction de la température pour les conditions opératoires suivantes : 40 ms, 3.3% de CH_4 et X_{O2}/X_{CH4} = 2. Les sélectivités correspondantes sont fournies en Annexe 4-I. Nous observons que la conversion du méthane augmente régulièrement quand la température passe de 900°C à 1000°C. L'augmentation de la température favorise tous les rendements des produits, mais il semble que les CO_x (CO et CO_2) en bénéficient le plus. En ce qui concerne HCHO, son rendement se chiffre dans la gamme de 0.2-1%.

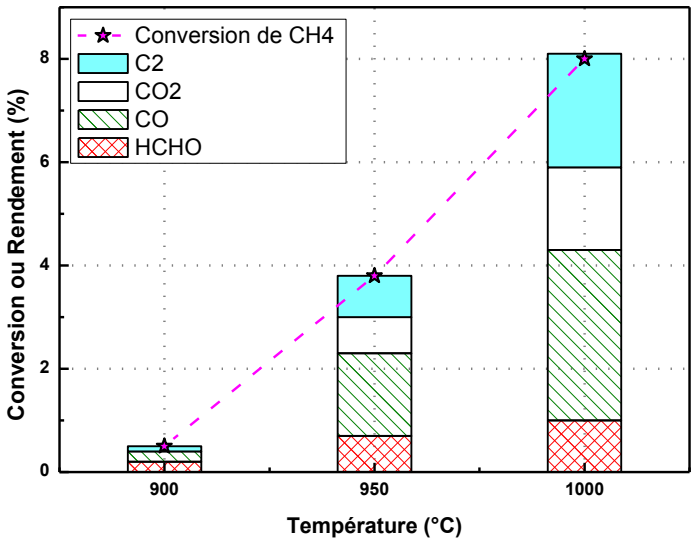


Figure 3-1. Evolution de la conversion du méthane et des rendements des différents produits carbonés en fonction de la température (40 ms, 3.3% CH_4, et $X_{O2}/X_{CH4} = 2$)

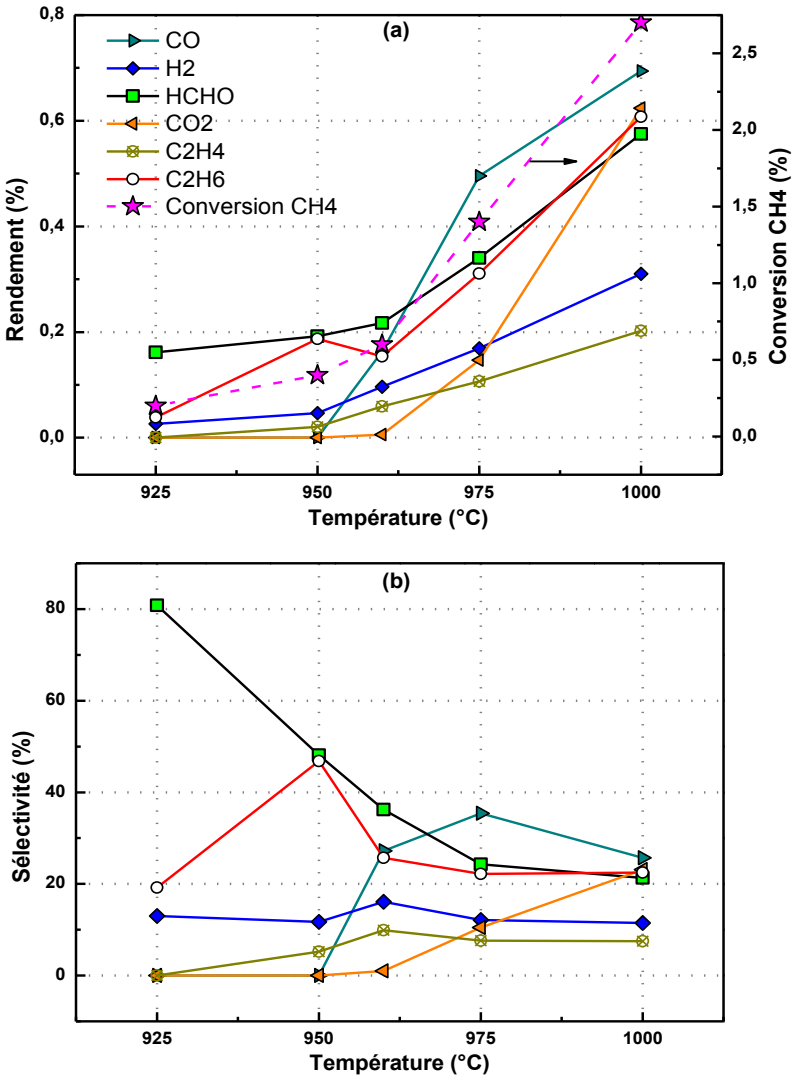


Figure 3-2. Influence de la température sur la réaction (20 ms, 3.3% CH_4, et $X_{O2}/X_{CH4} = 2$)

La Figure 3-2 représente l'évolution de la conversion du méthane, des rendements et des sélectivités des produits de la réaction, en fonction de la température, pour les conditions opératoires suivantes : 20 ms, 3.3% de CH_4 et $X_{O2}/X_{CH4} = 2$. Cela nous confirme que la température joue un rôle important sur la réaction. Pour un temps de passage de 20 ms, nous n'avons pas pu détecter de produits de réaction lorsque la température est inférieure à 925°C. On constate, sur la Figure 3-2.a, que la conversion du méthane augmente de 0.15% à 2.7% dans le domaine de température compris entre 925°C et 1000°C, bien que cette augmentation soit moins marquée que celle observée à 40 ms (Figure 3-1). Comme nous l'avons évoqué précédemment, tous les rendements des produits carbonés augmentent plus ou moins avec la température. Pour H_2, la courbe suit la même tendance que celle relative au rendement en C_2H_4. Toutefois, on remarque que le rendement en HCHO reste faible.

La Figure 3-2.b montre que HCHO et C_2H_6 sont formés dès 925°C, et représentent 80% et 20% respectivement en sélectivité. Dans le cas de CO, il n'est pas formé au-dessous de 950°C. Sa sélectivité atteint 35% à 950°C, et ensuite diminue jusqu'à 25% à 1000°C. Cependant, CO_2 est produit dès 950°C, et sa sélectivité augmente régulièrement de 950°C à 1000°C. Cela est dû, selon toute vraisemblance, à l'oxydation consécutive de CO en CO_2 à haute température. Par ailleurs, H_2 est également détecté dans les gaz de sortie. Sa sélectivité n'est pas modifiée sensiblement par l'augmentation de la température (autour de 8%).

La Figure 3-3 présente la somme des rendements et des sélectivités en hydrocarbures C_2 ($C_2H_6 + C_2H_4$) et en oxydes de carbone CO_x ($CO + CO_2$) dans les mêmes conditions que la Figure 3-2. Il est intéressant de constater que la sélectivité en C_2 atteint un maximum (54%) à 950°C, puis reste constante à 30% de 960°C à 1000°C. Au vu des voies générales de la réaction d'oxydation partielle du méthane, les produits de pyrolyse C_2 et les produits d'oxydation (HCHO, CO et CO_2) sont tous formés, de manière compétitive, à partir du radical méthyle $CH_3\cdot$. Il semble que lorsque la température atteint 950°C, celle-ci aurait seulement une influence légère sur cette compétition.

La Figure 3-4 présente la distribution des produits carbonés de la réaction en fonction de la température, pour une autre série, qui a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes : 60 ms, 17.5% de CH_4, $X_{O2}/X_{CH4} = 1$ et avec 65% Ar. La conversion du méthane et les rendements correspondants sont donnés en Annexe 4-I. Notons que la teneur en diluant (Ar) est diminuée à 65% afin d'augmenter la conversion du méthane. Dans ces conditions, la conversion commence aux alentours de 875°C et augmente d'un facteur 10 (de 0.5% à 5%) lorsque la température passe de 875°C à 975°C. La Figure 3-4 montre qu'avec un rapport $X_{O2}/X_{CH4} = 1$, la sélectivité en hydrocarbures C_2 varie entre 50% et 56%, ce qui signifie qu'elle reste relativement stable. Ainsi, la température n'affecte pas d'une manière significative la compétition entre la voie oxydante et la voie pyrolytique dans cette gamme de température. En outre, on remarque que la sélectivité en HCHO est très faible dans ces conditions opératoires, alors que CO reste le produit prédominant dans les produits de la réaction.

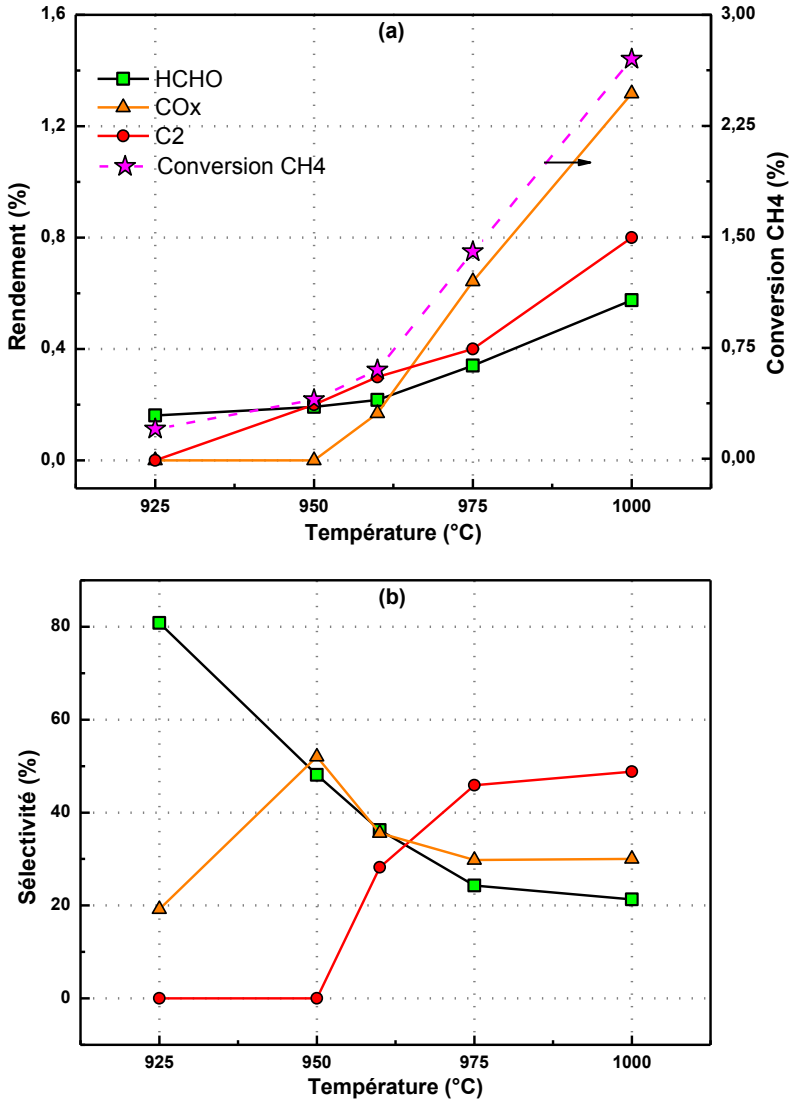


Figure 3-3. Influence de la température sur la réaction (20 ms, 3.3% CH_4, et X_{O2}/X_{CH4} = 2)

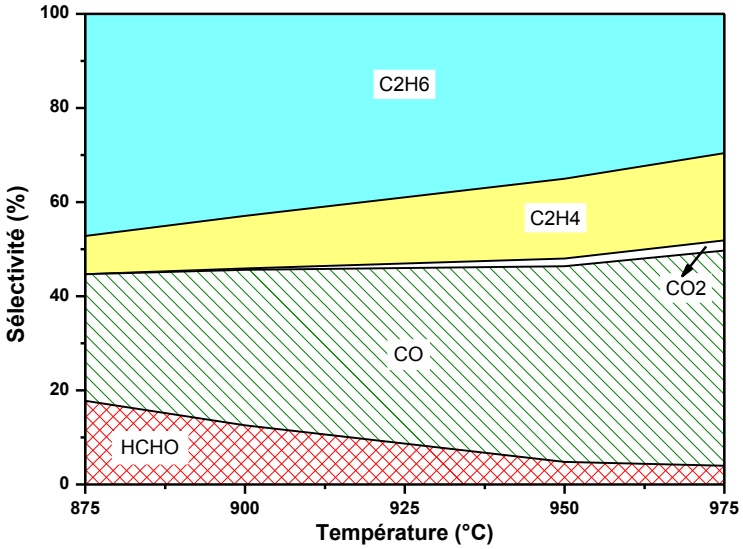


Figure 3-4. Influence de la température sur la distribution des produits carbonés de la réaction (60 ms, 17.5% CH_4, X_{O2}/X_{CH4}=1, et avec 65%Ar)

II.2. Influence du temps de passage

L'influence du temps de passage a été étudiée en faisant varier le débit volumique total des gaz. A pression totale et température constantes, une augmentation du temps de passage correspond donc à une diminution du flux de mélange réactif en entrée du microréacteur, et ainsi à une augmentation de la durée pendant laquelle le flux gazeux est exposé dans la zone de chauffage.

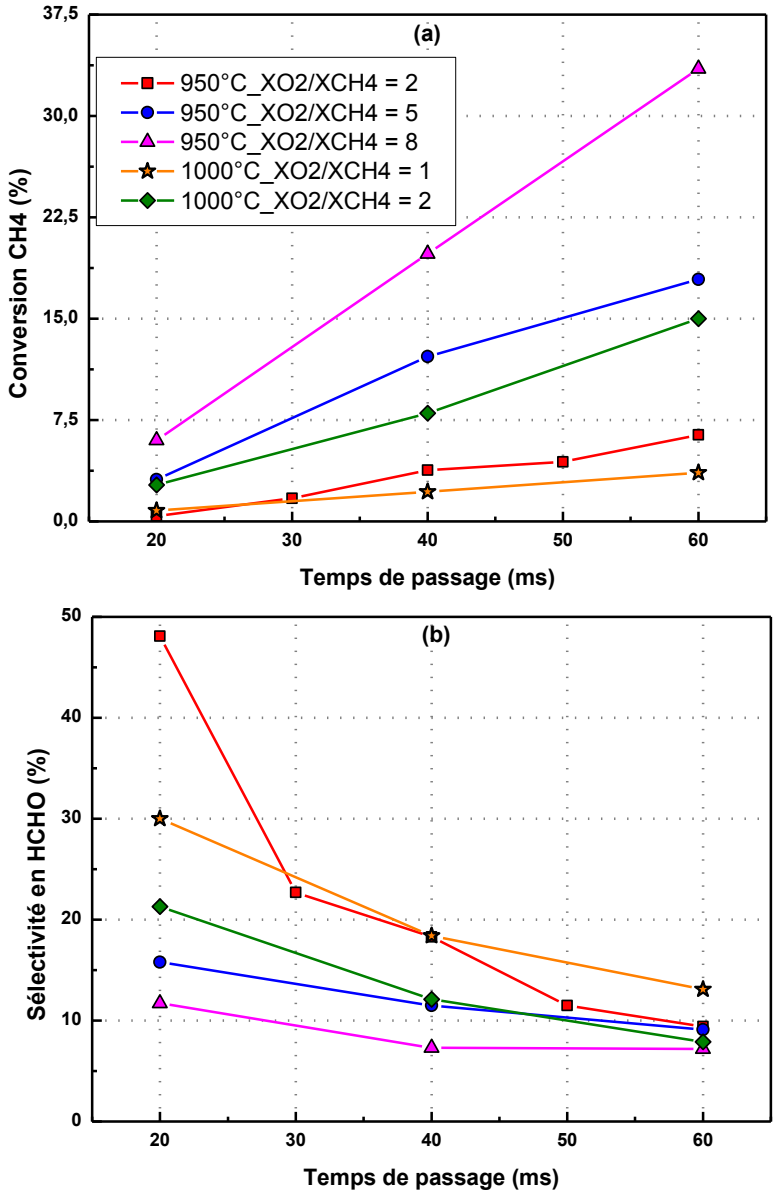


Figure 3-5. Evolution des conversions du méthane et des sélectivités en HCHO en fonction du temps de passage

La Figure 3-5 présente les évolutions des conversions du méthane et des sélectivités en HCHO en fonction du temps de passage, pour diverses conditions opératoires indiquées sur la figure. Comme on pouvait s'y attendre, toutes les conversions du méthane augmentent en prolongeant le temps de passage. L'augmentation la plus marquée est observée sur la courbe

relative à 950°C avec un rapport X_{O2}/X_{CH4} =8 (avec 1.1% de CH_4), pour laquelle la conversion augmente de 6% à 33%. Malheureusement, il semble que la diminution de la sélectivité en HCHO est inévitable lors de l'augmentation du temps de passage, quels que soient la température et le rapport X_{O2}/X_{CH4}. Par exemple, la sélectivité en HCHO décroît d'un facteur 5 (de 48% à 9.4%) lorsque le temps de passage augmente de 20 ms à 60 ms (Figure 3-5.a). Nous constatons, par ailleurs, que les sélectivités en HCHO sont faibles (< 15%) pour τ = 60 ms dans toutes les conditions opératoires, tandis que la conversion du méthane varie entre 3.6% et 33.5% (Figure 3-5.b).

La Figure 3-6 présente l'évolution des rendements et des sélectivités en différents produits en fonction du temps de passage, pour les conditions opératoires suivantes : 950°C, 3.3% de CH_4, et X_{O2}/X_{CH4} =2. Notons que les conversions du méthane sont déjà illustrées sur la Figure 3-5. On constate, sur la Figure 3-6.a, que les rendements de la plupart des produits sont favorisés par l'augmentation du temps de passage, à l'exception de HCHO. Etant un produit intermédiaire dans les réactions d'oxydation consécutive du méthane, le rendement en HCHO atteint un maximum pour un temps de passage d'environ 40 ms.

On constate, sur la Figure 3-6.b, que la sélectivité en H_2 n'est presque pas affectée par le temps de passage, et reste autour de 13%. Conformément à l'observation de Chellappa et al. (1997) [1], les courbes représentatives des sélectivités en CO_x (CO et CO_2) suivent une tendance inverse de celle de HCHO, probablement due à l'oxydation consécutive de HCHO en CO_x. CO semble être formé avant CO_2, et sa sélectivité augmente rapidement de 20 à 30 ms ; au-delà elle reste à peu près constante. Concernant les hydrocarbures C_2, la sélectivité en C_2H_6 diminue avec l'augmentation du temps de passage, alors que la sélectivité en C_2H_4 augmente légèrement. Cela s'explique par la déshydrogénation de C_2H_6 en C_2H_4. En comparant les sélectivités en produits d'oxydation et celles en produits de pyrolyse, nous pouvons remarquer que ces deux voies ont une importance égale à 20 ms, mais la voie oxydative devient prédominante lorsque le temps de passage augmente.

Notons qu'un produit primaire, dont la vitesse initiale n'est pas nulle, est déjà « présent » dès les premiers instants de la réaction. La sélectivité correspondante est relativement grande, lorsque le temps de passage tend vers 0. En revanche, un produit secondaire, qui possède une vitesse de formation initiale nulle, est absent du milieu réactionnel pour des avancements très faibles, et sa sélectivité tend vers 0 quand le temps de passage tend vers 0. Dans notre cas, comme la Figure 3-6 le montre, on peut mettre en évidence le caractère secondaire de CO et CO_2 en raison de leur absence à 20 ms. L'allure des courbes relatives aux sélectivités en HCHO, C_2H_6 et H_2 indique que HCHO, C_2H_6 et H_2 pourraient être les produits primaires de la réaction. Il subsiste cependant un doute quant au caractère primaire ou secondaire de C_2H_4 sur la Figure 3-6.b.

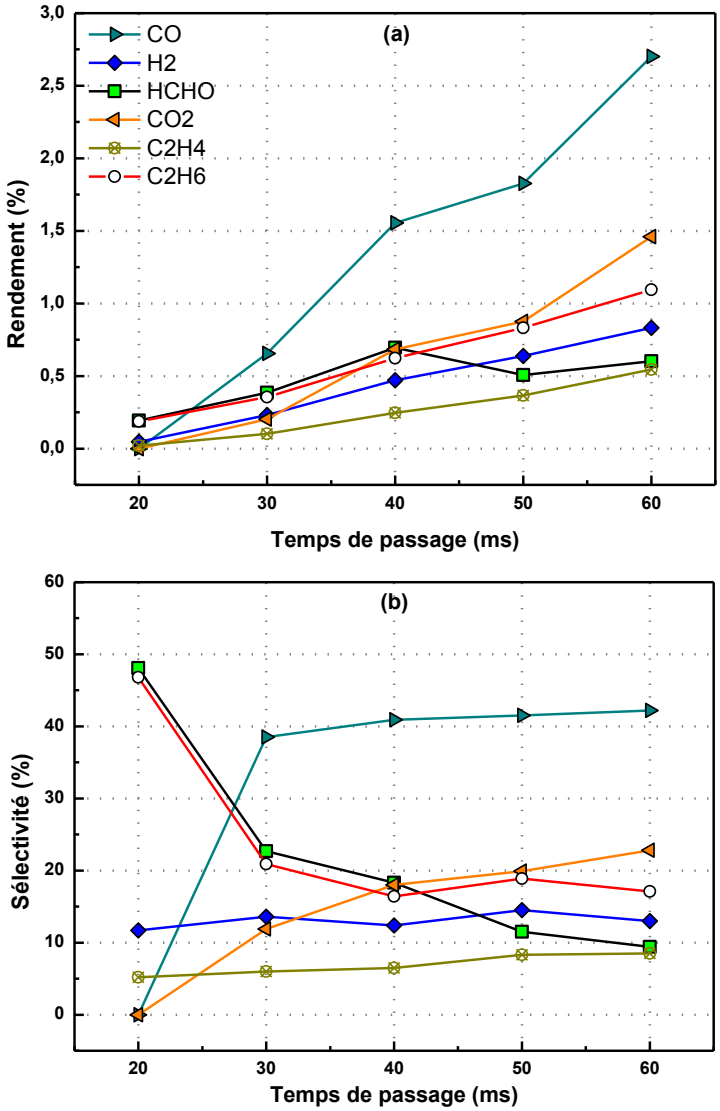


Figure 3-6. Influence du temps de passage sur la réaction (950°C, 3.3% CH_4, et X_{O2}/X_{CH4} =2)

CH_3OH est également supposé être un produit primaire de l'oxydation partielle du méthane [2], mais il n'a pas été détecté dans notre étude. En fait, presque toutes les productions de méthanol observées durant l'oxydation du méthane en phase gazeuse dans la littérature, sont obtenues à hautes pressions (> 10 bar) et températures intermédiaires (400-600°C) [2, 3]. Ces conditions sont très différentes de celles de l'étude actuelle. La modélisation, présentée dans le chapitre suivant, nous permettra de vérifier cette absence de production.

Les résultats d'une autre série étudiant l'influence du temps de passage sur la réaction, sont présentés sur la Figure 3-7. Notons que la teneur en diluant (Ar) est diminuée à 85% de façon à augmenter la conversion du méthane à 900°C, pour un rapport $X_{O2}/X_{CH4} = 2$ (avec 5% de CH_4). Comme observé précédemment, on constate, sur la Figure 3-7.a, que la conversion du méthane est favorisée par le prolongement du temps de passage. Quant aux rendements, les tendances des courbes sont similaires à celles présentées sur la Figure 3-6.a. On remarque qu'à 900°C, une sélectivité en HCHO de 82% est observée pour 20 ms, ce qui est plus grand

que celle obtenue (48%) à 950°C (Figure 3-6.b). Cela pourrait être expliqué par une diminution de l'importance de la voie pyrolytique aux premiers instants de la réaction, lorsque la température est plus basse. De plus, la sélectivité en C_2H_4 nulle à 20 ms montre le caractère secondaire de ce produit.

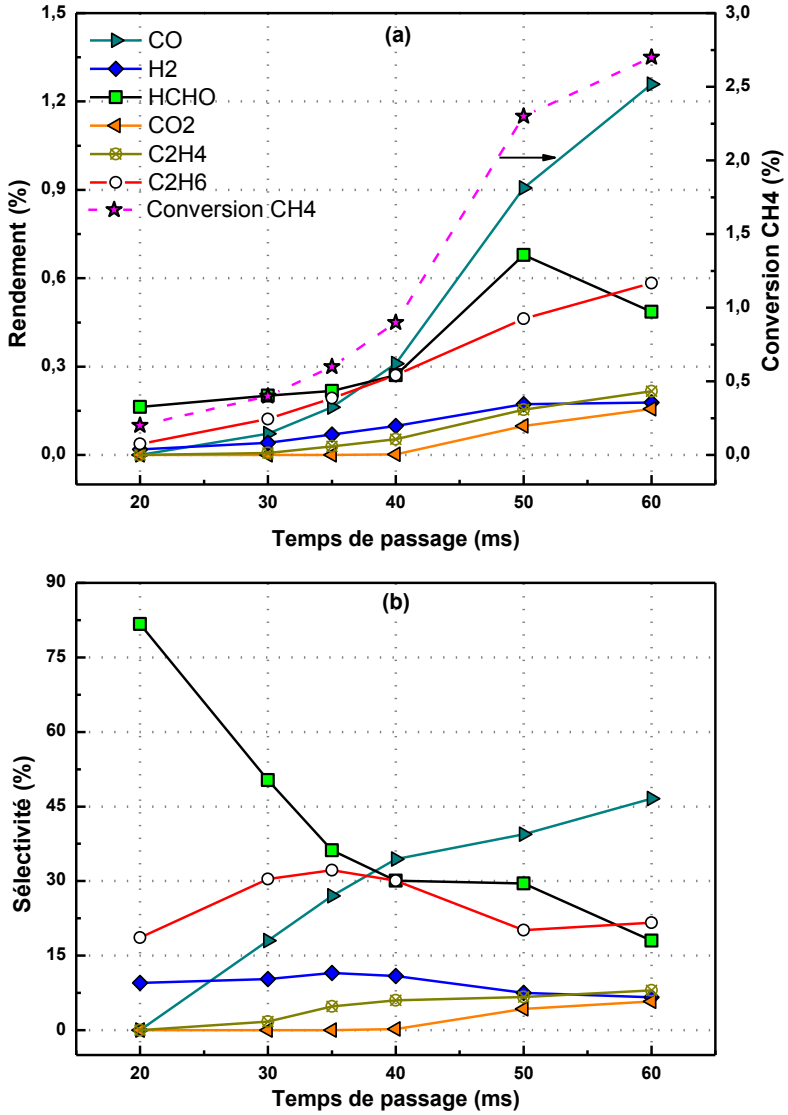
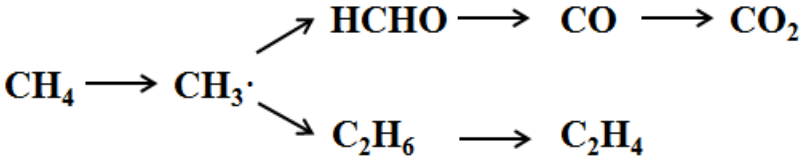


Figure 3-7. Influence du temps de passage sur la réaction (900°C, 5% CH_4, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et avec 85% Ar)

En analysant les résultats présentés précédemment, on peut conclure qu'un temps de passage faible permet de diminuer les réactions secondaires d'oxydation de HCHO en CO_x, ce qui conduit à une plus grande sélectivité en HCHO. Par contre, ceci ne semble pas suffisant pour obtenir un rendement en HCHO intéressant, à cause de la faible conversion du méthane. Dans nos conditions expérimentales, les voies principales de la réaction sont probablement les suivantes :



II.3. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4}

L'influence de la composition des gaz a été étudiée en faisant varier le rapport X_{O2}/X_{CH4}, et en maintenant la teneur en diluant (Ar) constante à 90% en fraction molaire. Il est à noter que les rapports X_{O2}/X_{CH4} appliqués ici sont beaucoup plus élevés que ceux habituellement appliqués dans les études concernant l'oxydation partielle du méthane. En fait, nos résultats préliminaires montrent qu'avec un temps de passage faible et une température élevée, un mélange réactif riche en méthane conduit essentiellement à des produits pyrolytiques avec une conversion du méthane très basse. En outre, du fait de la faible conversion du méthane obtenue dans cette étude et de la forte dilution par le gaz inerte Ar, les risques d'auto-inflammation et d'explosion sont limités, bien que le dioxygène soit en excès.

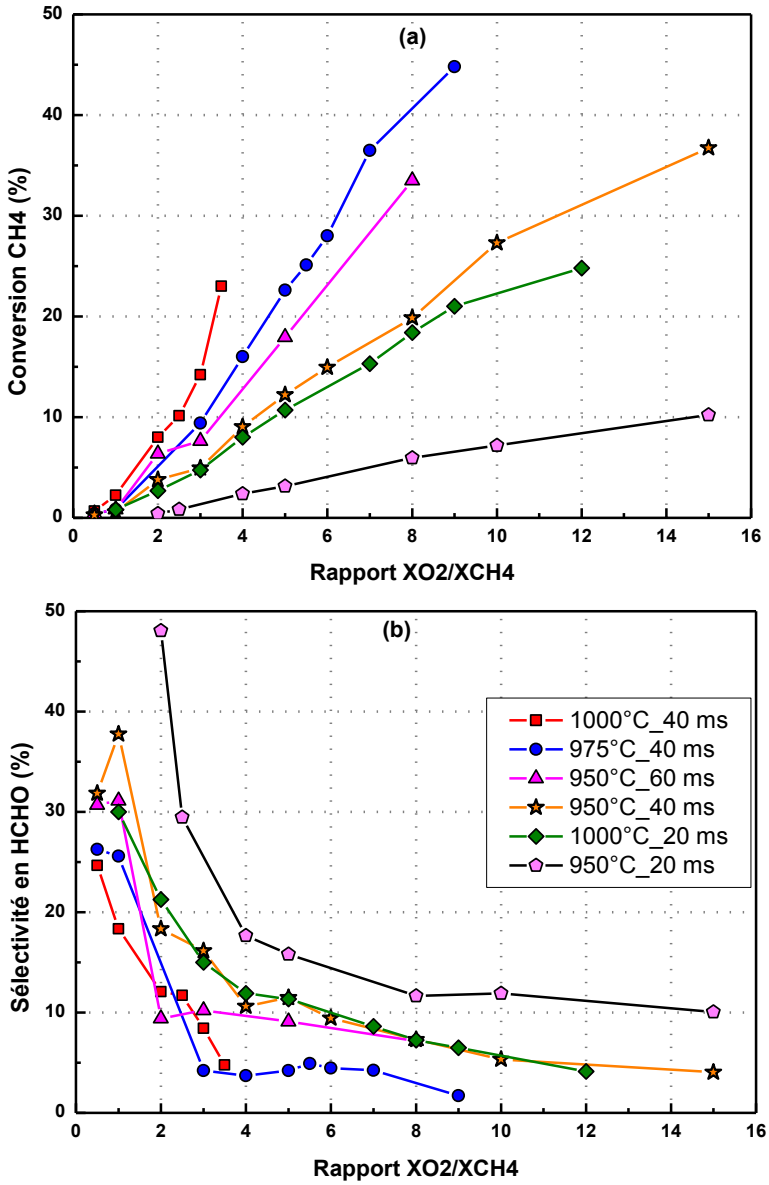


Figure 3-8. Evolution des conversions du méthane et des sélectivités en HCHO en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4}

La Figure 3-8 présente l'évolution des conversions du méthane et des sélectivités en HCHO en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4}. Les rendements en HCHO et les résultats concernant les autres produits sont fournis en Annexe 4-I. On remarque que la conversion du méthane est favorisée par l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4} dans toutes les conditions opératoires. Clairement, cet effet favorable est le plus important à 1000°C et 40 ms. Toutefois, en examinant les courbes de la Figure 3-8.b, on constate que la sélectivité en HCHO décroît très rapidement avec l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4}. Ceci peut s'expliquer par l'oxydation consécutive du formaldéhyde par le dioxygène, qui est présent en grande quantité dans le mélange réactif dans ces cas.

Un exemple de l'évolution des rendements et des sélectivités des différents produits de la réaction, en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4}, est illustré par la Figure 3-9, pour les conditions opératoires suivantes : 950°C, 20 ms. La conversion du méthane correspondante, qui augmente de 0.4% à 10%, a déjà été présentée sur la Figure 3-8.

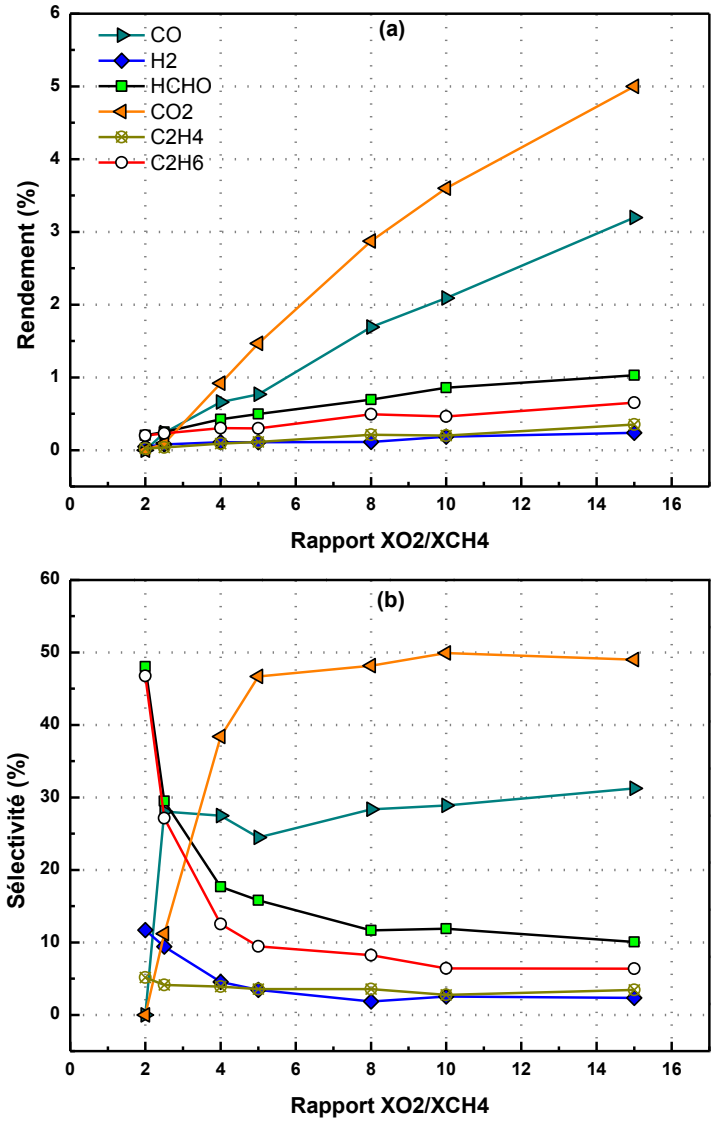


Figure 3-9. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} sur la réaction (2bar, 950°C, 20 ms)

Comme le montre la Figure 3-9.a, avec l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4}, tous les rendements des produits augmentent plus ou moins, notamment ceux des CO_x. Dans le cas de HCHO, son rendement reste faible (< 1%), même pour $X_{O2}/X_{CH4} = 15$ (avec 0.625% de CH_4).

On constate, sur la Figure 3-9.b, que le rapport X_{O2}/X_{CH4} joue un rôle important sur la distribution des produits de la réaction. Avec $X_{O2}/X_{CH4} = 2$, HCHO et C_2H_6 sont les produits principaux, accompagnés d'une faible sélectivité en C_2H_4 et H_2. Lorsque X_{O2}/X_{CH4} augmente, les sélectivités en HCHO et C_2H_6 décroissent très rapidement. Pour C_2H_4 et H_2, leurs sélectivités diminuent également, mais avec une allure décroissante moins marquée que celle de HCHO et C_2H_6. Comme on pouvait s'y attendre, l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4} conduit à une augmentation significative de la sélectivité en CO_x. Toutefois, nous observons que les sélectivités des différents produits ne sont pas affectées fortement par le rapport X_{O2}/X_{CH4} une fois que ce dernier atteint 5. Pour X_{O2}/X_{CH4} compris entre 5 et 15 (X_{CH4} comprise entre 0.625% et 1.67%), les sélectivités en CO et en CO_2 représentent respectivement 30% et 50%. La somme des sélectivités en hydrocarbures C_2 reste autour de 10%.

Sur les Figures 3-10 et 3-11 est représentée l'évolution des rendements des différents produits carbonés, en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4} respectivement pour un temps de passage de 40 ms et 60 ms. On remarque que l'influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} sur la réaction est similaire à celle observée avec un temps de passage de 20 ms (Figure 3-9). La conversion du méthane augmente continuellement lorsque X_{O2}/X_{CH4} augmente. Néanmoins, le rendement en HCHO semble très peu augmenter par rapport aux CO_x, qui restent toujours les produits majeurs de la réaction pour les rapports X_{O2}/X_{CH4} supérieurs à 2. Il est intéressant de mentionner que, pour 40 ms et 60 ms, les expériences ont aussi été réalisées avec un rapport $X_{O2}/X_{CH4} = 0.5$ et 1. En accord avec nos études préliminaires, pour $X_{O2}/X_{CH4} = 0.5$, les produits de la réaction sont principalement les hydrocarbures C_2, alors que HCHO représente environ 30% en sélectivité pour 40 ms et 60 ms. Il apparaît que les rapports X_{O2}/X_{CH4} inférieurs à 1 favorisent la voie de pyrolyse du méthane.

Ainsi, avec l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4}, la conversion du méthane augmente et la sélectivité en HCHO diminue, ce qui influence le rendement en HCHO en sens opposé. Dans le cadre de cette thèse, le rendement maximal en HCHO pour le système CH_4-O_2 est de 2.4% (Figure 3-11), et il a été obtenu pour un temps de passage de 60 ms et un rapport $X_{O2}/X_{CH4} = 8$ (avec 1.1% de CH_4). Cependant, pour ce point de fonctionnement, la sélectivité en HCHO est seulement de 7.2% et les produits prédominants sont les CO_x. Par conséquent, un rapport X_{O2}/X_{CH4} moins élevé (<4) serait approprié afin d'obtenir une sélectivité relativement élevée en HCHO, mais le rapport X_{O2}/X_{CH4} optimal semble difficile à déterminer, à cause de la dépendance complexe avec les autres paramètres opératoires.

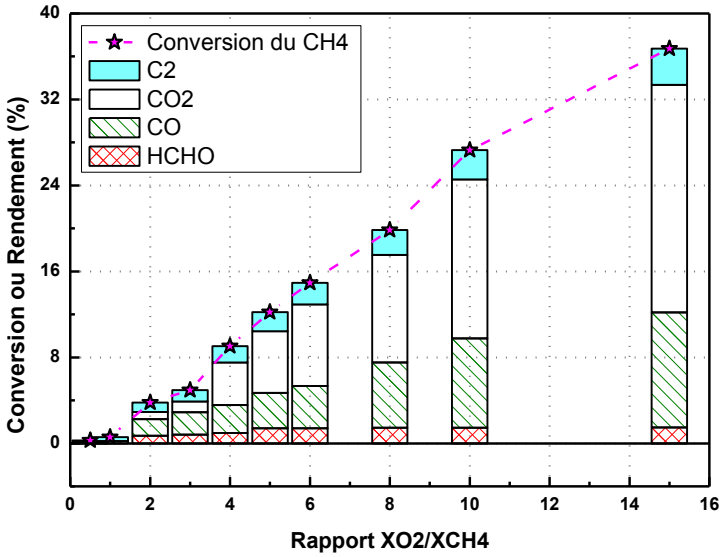


Figure 3-10. Evolution des rendements des produits carbonés en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4} (950°C, 40 ms)

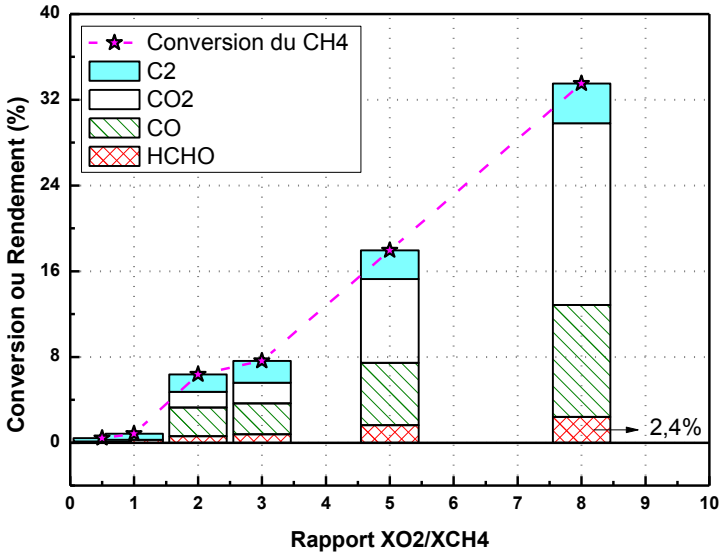


Figure 3-11. Evolution des rendements des produits carbonés en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4} (950°C, 60 ms)

II.4. Conclusion de cette étude

Cette partie concernant l'étude de l'oxydation du méthane par O_2 a montré qu'une température de l'ordre de 900°C était requise pour observer des produits à faible temps de passage. Le rendement en formaldéhyde augmente lorsque la température augmente, les autres paramètres restant constants, alors que la sélectivité chute au profit de CO puis de CO_2. Les mêmes tendances sont observées lorsque le rapport X_{O2}/X_{CH4} augmente. Lorsque le temps de passage augmente, la sélectivité en HCHO diminue également, et le rendement passe par un maximum du fait de l'oxydation consécutive du formaldéhyde.

A faible avancement, les sélectivités importantes et complémentaires en HCHO (~80%) et en C_2H_6 (~20%) montrent que ce sont les produits primaires de deux voies réactionnelles concurrentielles, à savoir la voie oxydative et la voie pyrolytique. Il faut néanmoins souligner que la sélectivité en HCHO est environ quatre fois supérieure à celle en C_2H_6 lorsque le rapport $X_{O2}/X_{CH4} = 2$.

Grâce à des temps de passage faibles limitant l'oxydation successive du formaldéhyde, des valeurs élevées de sélectivité (~80%) en HCHO ont pu être atteintes sous certaines conditions (par exemple, 925°C, 20 ms, 3.3% de CH_4 et $X_{O2}/X_{CH4} = 2$), mais le rendement reste faible. Jusqu'à présent, le meilleur rendement en HCHO est de 2.4%, obtenu dans les conditions opératoires suivantes : 950°C, 60 ms, 1.1% CH_4, et $X_{O2}/X_{CH4} = 8$. La sélectivité correspondante est de 7%.

Suite à ces résultats, nous avons étudié les possibilités pour augmenter le rendement en formaldéhyde grâce à l'ajout d'un initiateur ou d'un catalyseur homogène. Ainsi, nous avons testé l'influence de l'ajout d'eau oxygénée H_2O_2, mais l'intérêt en reste limité (Annexe 4-III). Nous avons alors testé l'influence du dioxyde d'azote NO_2 ; les résultats sont présentés dans les paragraphes suivants.

III. Etude paramétrique du système CH_4-O_2-NO_2

Comme mentionné dans le Chapitre 1, l'effet « catalytique » de NO_x sur l'oxydation partielle du méthane est bien connu dans la littérature ; il permet de diminuer la température requise et d'optimiser la production de HCHO. En présence de dioxygène, NO et NO_2 ont généralement une influence similaire sur la réaction [4]. Toutefois, NO exige des temps de passage plus longs pour un effet comparable à celui de NO_2, parce qu'il doit d'abord être converti en NO_2 [4, 5]. Dans notre cas, un faible temps de passage (<100 ms) est appliqué dans toutes les expériences. C'est pourquoi nous préférons utiliser NO_2 comme « catalyseur » dans le cadre de cette étude afin d'améliorer le rendement en HCHO. Dans la suite, nous présentons les résultats de l'étude paramétrique de l'oxydation du méthane par le dioxygène en présence de NO_2

III.1. Influence de la température

La Figure 3-12 représente l'évolution de la conversion du méthane et des rendements des différents produits carbonés de la réaction en fonction de la température, pour les conditions opératoires suivantes : 60 ms, 3.3% de CH_4, $X_{O2}/X_{CH4} = 2$ et avec 0.075% de NO_2 (soit $X_{NO2}/X_{CH4} = 0.0225$).

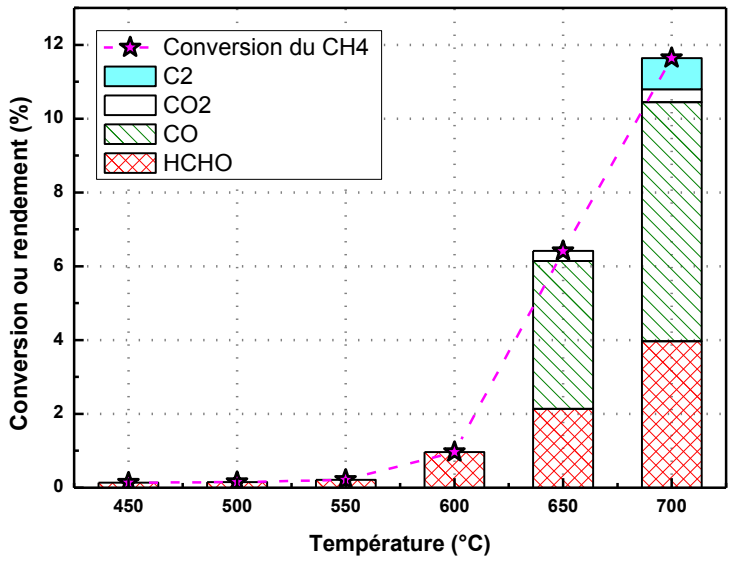


Figure 3-12. Evolution de la conversion du méthane et des rendements des différents produits carbonés en fonction de la température (60 ms, 3.3% CH_4, $X_{O2}/X_{CH4} = 2$ et avec 0.075% NO_2)

On remarque tout d'abord qu'avec 0.075% de NO_2 dans le mélange réactif, la conversion du méthane obtenue est très faible (≤ 0.2%) jusqu'à 600°C. Ceci montre

clairement que l'oxydation partielle du méthane en présence de NO_2 nécessite une température supérieure à 600°C dans notre cas. Il est à noter que cette température est beaucoup plus faible (de 325°C) que celle requise dans les mêmes conditions opératoires sans NO_2, en accord avec les résultats obtenus par de nombreux auteurs [6-9]. En effet, les calculs de Yamaguchi et al. (1999) [10] et Tabata et al. (2000) [9] montrent que les énergies d'activation d'amorçage bimoléculaire du méthane par NO_2 sont respectivement de 37.6 kcal.mol^{-1} et de 45.8 kcal.mol^{-1} dans les réactions (R3-1) et (R3-2), et qu'elles sont plus faibles que celle de l'amorçage par O_2 (59.0 kcal.mol^{-1}). Par conséquent, NO_2 entraîne une rupture plus facile de la liaison C-H du méthane qu'O_2, conduisant à une plus faible température requise pour la réaction. En outre, il est intéressant de mentionner que l'énergie d'activation de l'amorçage bimoléculaire du méthane par NO (R3-3) est de 65.6 kcal.mol^{-1} [10], ce qui est encore plus grand que celle de l'amorçage avec O_2. C'est pourquoi il n'existe pas de réaction d'oxydation du méthane par NO en absence de dioxygène [7, 8, 11].

$$CH_4 + NO_2 \Leftrightarrow CH_3\cdot + H - NO_2 \qquad \textit{(R3-1)}$$

$$CH_4 + NO_2 \Leftrightarrow CH_3\cdot + trans - HNO_2 \qquad \textit{(R3-2)}$$

$$CH_4 + NO \Leftrightarrow CH_3\cdot + HNO\cdot \qquad \textit{(R3-3)}$$

Il faut noter que la température requise dans notre cas est plus élevée que celle mentionnée dans la littérature (400-500°C). Cette différence peut être expliquée par deux causes. Premièrement, au lieu de NO_2, NO a été utilisé comme « catalyseur » dans la plupart des recherches antérieures. Selon les études de Bendtsen et al. (2000) [4] et Chan et al. (2011) [12], NO_2 nécessite une température plus élevée pour avoir un effet « catalytique » sur la réaction que celle exigée par NO en présence de dioxygène. Deuxièmement, nous avons utilisé des temps de passage beaucoup plus faibles que ceux de la littérature (quelques secondes). Cela peut conduire à l'augmentation de la température requise pour que la réaction ait lieu. Par ailleurs, la formation du nitrométhane CH_3NO_2 est considérée dans la littérature [5, 13] comme une voie de « désactivation » des NO_x. Dans notre cas, on remarque que la température de réaction (> 600°C) peut jouer un rôle limitant pour sa formation [7, 8, 13], bien qu'il n'ait pas pu être dosé expérimentalement.

On constate, sur la Figure 3-12, qu'à partir de 600°C, la conversion du méthane augmente très sensiblement (d'un facteur de plus de 10), lorsque la température augmente. A faible avancement de la réaction (T ≤ 600°C), HCHO est le seul produit carboné observé expérimentalement. Le rendement en HCHO augmente continuellement avec la température, tandis que sa sélectivité subit une baisse. CO est largement formé lorsque la température dépasse 600°C, accompagné d'une faible production de CO_2. Quant aux C_2, ils représentent un rendement de 0.8% à 700°C, avec une sélectivité de 7.2%.

La Figure 3-13 représente l'évolution de la conversion du méthane, des rendements et des sélectivités des différents produits en fonction de la température, pour un temps de passage de 30 ms, tous les autres paramètres étant maintenus constants par rapport à ceux de la Figure 3-12. On constate sur la Figure 3-13.a que la température requise est également de

600°C bien que le temps de passage soit diminué d'un facteur 2 par rapport à celui de la Figure 3-12. La conversion du méthane augmente significativement (de 0.44% à 30%) lorsque la température augmente de 600°C à 950°C. Tous les rendements des produits augmentent avec l'augmentation de la température, excepté le rendement en HCHO qui semble atteindre une valeur asymptotique (2.8%) à partir de 700°C.

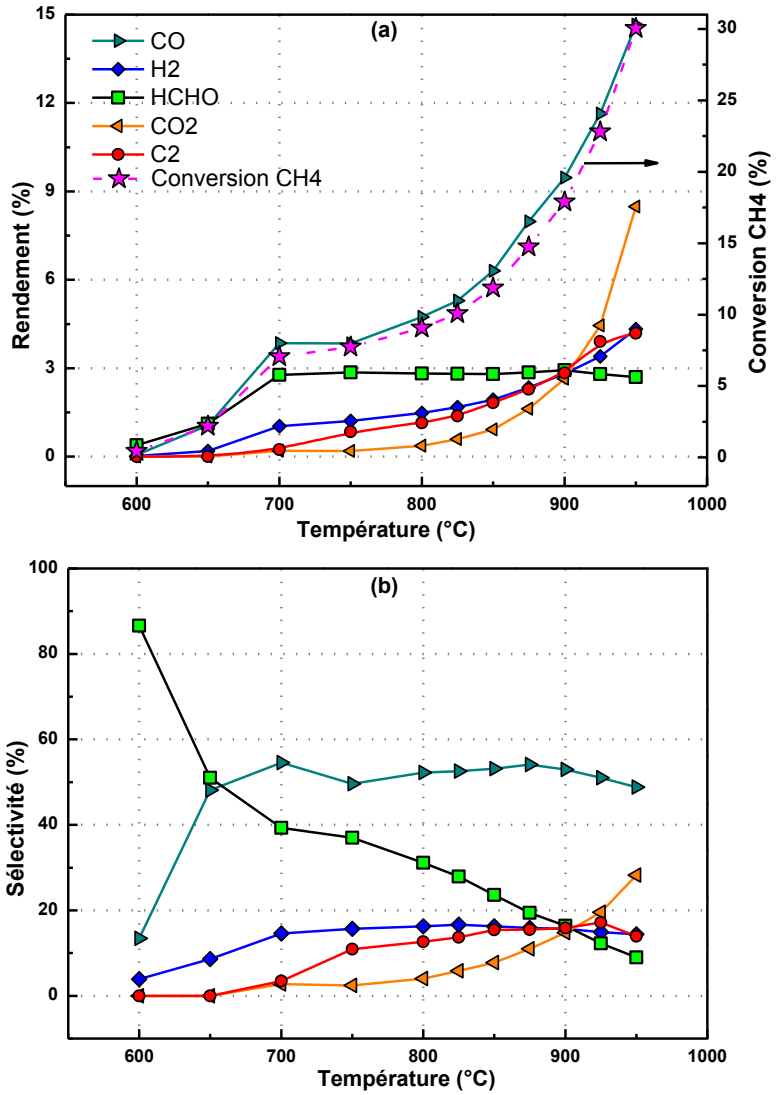


Figure 3-13. Influence de la température sur la réaction (2 bar, 30 ms, 3.3% CH_4, X_{O2}/X_{CH4} = 2, et avec 0.075% NO_2)

La Figure 3-13.b illustre l'effet de la température sur la distribution des produits de la réaction. On constate que les produits d'oxydation (HCHO, CO_x) sont toujours les produits principaux de la réaction dans tout le domaine de température exploré. À 600°C, la sélectivité en HCHO atteint 86%, mais elle décroît rapidement avec l'augmentation de la température. CO représente un autre produit carboné formé à 600°C et sa sélectivité reste proche de 50% pour des températures comprises entre 650°C et 950°C. CO_2 est formé à partir de 700°C et au-delà sa sélectivité augmente régulièrement avec la température. Quant à H_2, qui est observé à toutes les températures, l'allure de sa sélectivité en fonction de la température indique une

relative stabilité (16%) pour les températures supérieures à 750°C. Les hydrocarbures C_2 commencent à être formés lorsque la température dépasse 700°C et ils présentent une sélectivité constante (16%) de 800 à 950°C.

La Figure 3-14 présente une autre série étudiant l'influence de la température sur la réaction, pour un rapport X_{O2}/X_{CH4} (= 0.5) plus petit et une teneur en NO_2 (0.3%) plus grande que celle de la Figure 3-13. Dans ce cas, le rapport X_{NO2}/X_{CH4} est de 0.045, ce qui est le double de celui de la Figure 3-13.

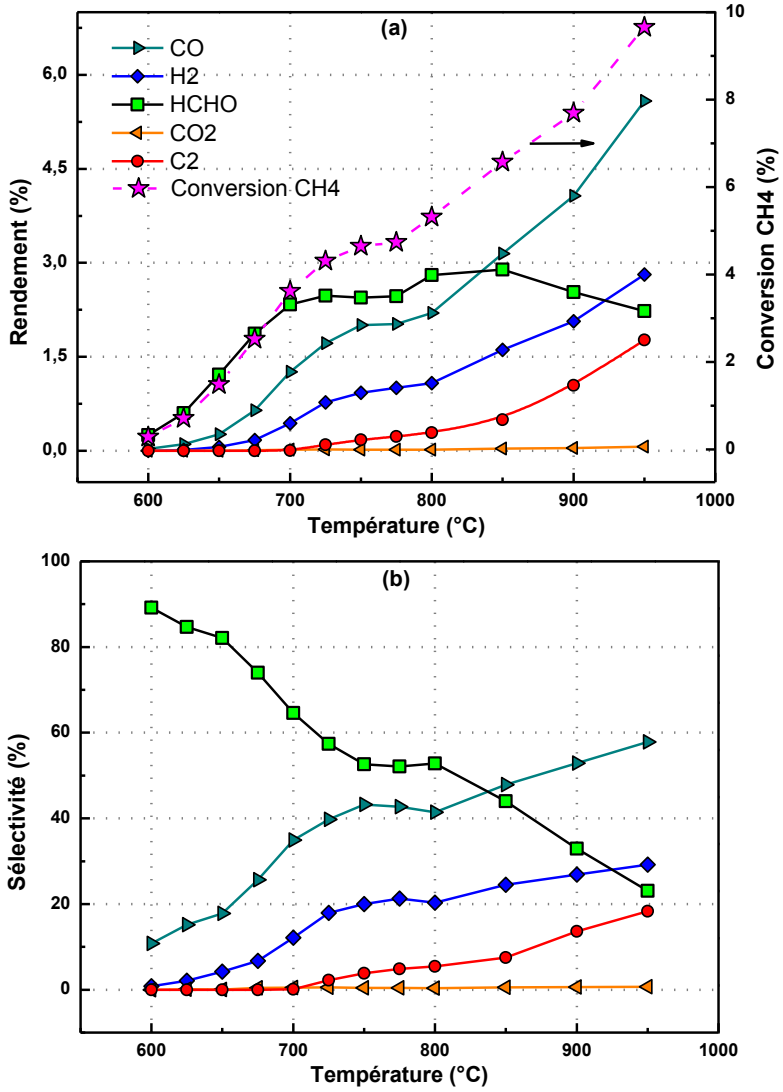


Figure 3-14. Influence de la température sur la réaction (2 bar, 30 ms, 6.7% CH_4, X_{O2}/X_{CH4}= 0.5, et avec 0.3% NO_2)

Comme prévu, la conversion du méthane augmente régulièrement avec la température (Figure 3-14.a). On constate que la courbe représentative de l'évolution du rendement en HCHO présente une allure typique d'un produit primaire de la réaction. Le rendement en HCHO augmente entre 600°C et 800°C et atteint un maximum (2.9%) entre 800°C et 850°C, puis, au-delà de 850°C, le rendement décroît. Conformément à la Figure 3-13.a, les rendements en CO, H_2 et C_2 augmentent lorsque la température augmente. Il est intéressant de

noter que CO_2 est quasiment absent dans le mélange gazeux, même quand la température atteint 950°C. Quant aux sélectivités des différents produits illustrées par la Figure 3-14.b, on constate que la sélectivité en HCHO décroît nettement avec l'augmentation de température, alors que celles en CO, H_2 et C_2 augmentent.

III.2. Influence du temps de passage

La Figure 3-15 présente l'évolution de la conversion du méthane en fonction du temps de passage pour les réactions en présence de NO_2 (0.075%, soit $X_{NO2}/X_{CH4} = 0.0225$) à 700°C, en comparaison à celle obtenue sans NO_2 à 950°C. Le rapport X_{O2}/X_{CH4} est identique pour ces deux courbes. On constate que la conversion du méthane augmente régulièrement avec le temps de passage dans ces deux cas (avec et sans NO_2). Toutefois, il est à noter qu'au même temps de passage, la conversion est augmentée d'un facteur 2 par l'ajout de NO_2, tandis que la température de la réaction est de 250°C plus faible. Ceci s'explique par le fait que NO_2 joue un rôle important dans la régénération des radicaux OH· (R3-4) et (R3-5) [14, 15], par lesquels le méthane est principalement consommé.

$$NO_2 + H\cdot \Leftrightarrow NO + OH\cdot \qquad (R3\text{-}4)$$

$$NO + HO_2\cdot \Leftrightarrow NO_2 + OH\cdot \qquad (R3\text{-}5)$$

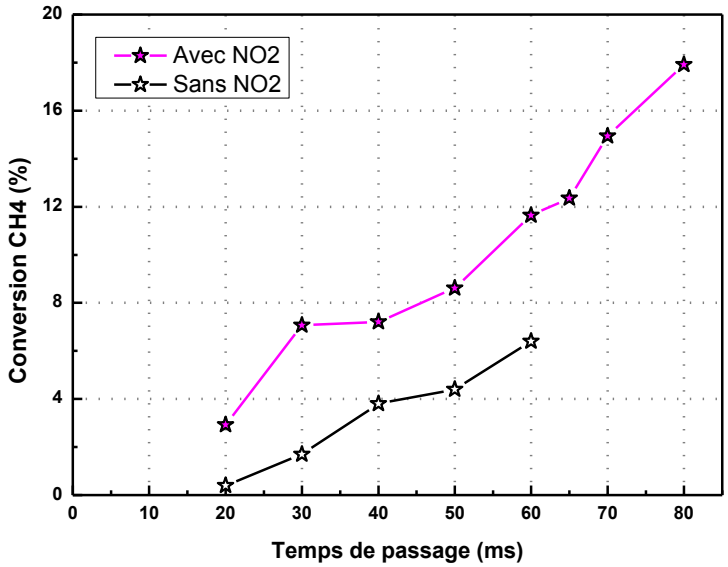


*Figure 3-15. Influence du temps de passage sur la conversion du méthane (avec NO_2 : 0.075% NO_2, **700°C**, 3.3% CH_4, $X_{O2}/X_{CH4} = 2$; sans NO_2 : **950°C**, 3.3% CH_4, $X_{O2}/X_{CH4} = 2$)*

La Figure 3-16.a présente l'évolution des rendements des différents produits en fonction du temps de passage pour les mêmes conditions opératoires que celles de la Figure 3-15. En présence de NO_2, le rendement en HCHO augmente de 1.6% à 4.3% en prolongeant le temps de passage de 20 ms à 80 ms et toutes les valeurs sont très supérieures à celles sans NO_2. Comme la conversion du méthane, avec NO_2, les rendements en CO et H_2 sont

augmentés d'un facteur proche de 2 dans tout le domaine de temps de passage étudié. Au contraire, nous observons que les rendements en hydrocarbures C_2 ainsi qu'en CO_2 sont diminués par l'ajout de NO_2.

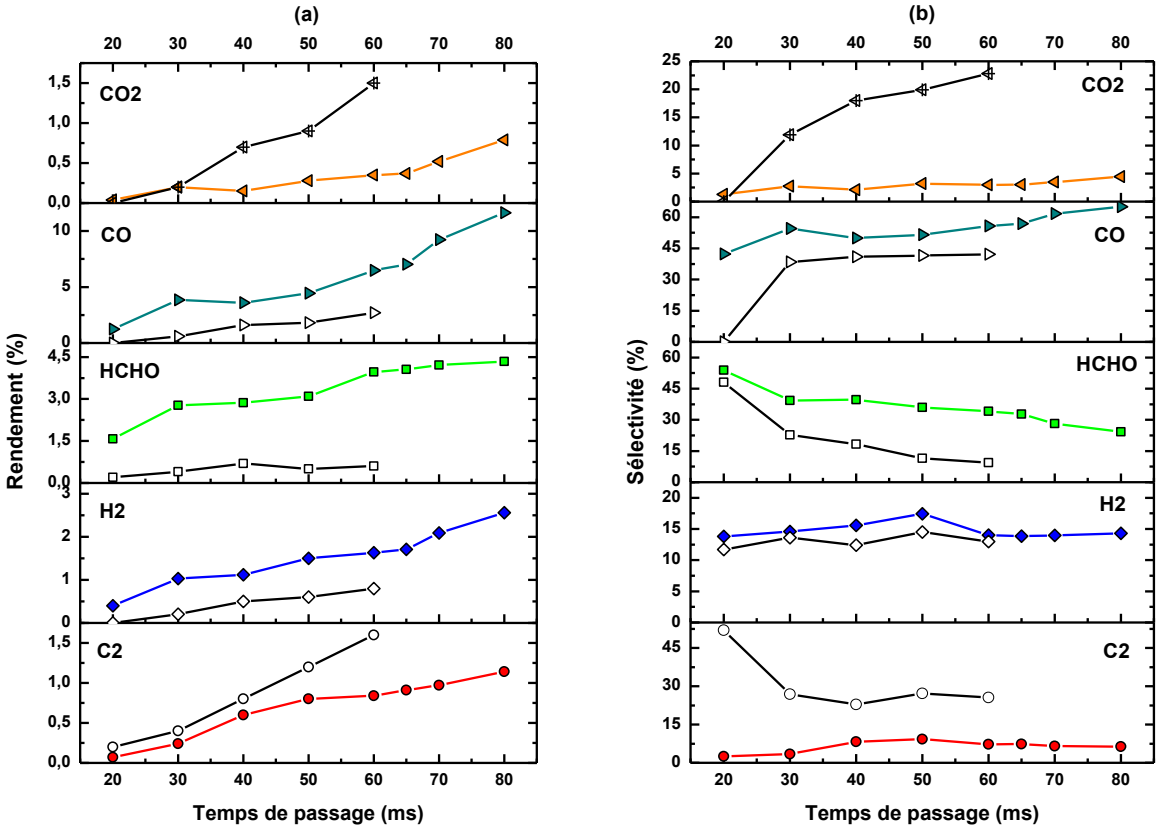


*Figure 3-16. Influence du temps de passage sur la réaction (en couleur : avec 0.075% NO_2, **700°C**, 3.3% CH_4, X_{O2}/X_{CH4} =2 ; en noir : sans NO_2, **950°C**, 3.3% CH_4, X_{O2}/X_{CH4} = 2)*

La Figure 3-16.b présente l'influence du temps de passage sur la distribution des produits de la réaction avec et sans NO_2. Logiquement, en présence de NO_2, la sélectivité en HCHO diminue (de 54% à 24%) lorsque le temps de passage augmente de 20 ms à 80 ms, mais avec une allure décroissante moins significative que celle observée sur la courbe sans NO_2. Comme mentionné dans la littérature [6, 9, 11], avec NO_2, la courbe relative à la sélectivité en CO suit une tendance inverse de celle en HCHO. En outre, on constate qu'avec NO_2, la valeur de la sélectivité en CO est légèrement plus grande (de 15%) que celle obtenue sans NO_2 pour un temps de passage compris entre 30 ms et 60 ms. Quant à H_2, sa sélectivité est presque la même dans ces deux cas (avec et sans NO_2), restant dans le domaine de 12-15%. En présence de NO_2, la sélectivité en CO_2 est toujours inférieure à 5% quel que soit le temps de passage. En revanche, sans NO_2, sa sélectivité augmente sensiblement avec le temps de passage. En ce qui concerne la sélectivité en hydrocarbures C_2, nous observons qu'avec NO_2, elle varie entre 3% et 9%, ce qui est beaucoup moins important que les valeurs obtenues sans NO_2.

A la lecture de la Figure 3-16, nous pouvons conclure qu'en présence de NO_2, la voie pyrolytique perd de l'importance au profit de la voie oxydative, ce qui peut être dû à l'interaction de deux causes. Une des causes est liée à la baisse de température de la réaction en présence de NO_2 qui défavorise les hydrocarbures C_2. La deuxième cause est liée directement au rôle joué par NO_2 dans les processus élémentaires concernés qui permet de consommer les radicaux $CH_3\cdot$ en suivant la voie oxydative.

III.3. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4}

La Figure 3-17 présente l'évolution de la conversion du méthane pour différentes teneurs en NO_2, en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4}. Globalement, les conversions du méthane pour toutes les teneurs en NO_2, augmentent quand X_{O2}/X_{CH4} augmente. De plus, à l'exception du cas avec 0.03% de NO_2, la croissance de la conversion est importante pour les rapports X_{O2}/X_{CH4} inférieurs à 5, au-delà de cette valeur le profil des courbes est relativement « plat ». Il est intéressant de remarquer que les valeurs se stabilisent dans le domaine 20-24%.

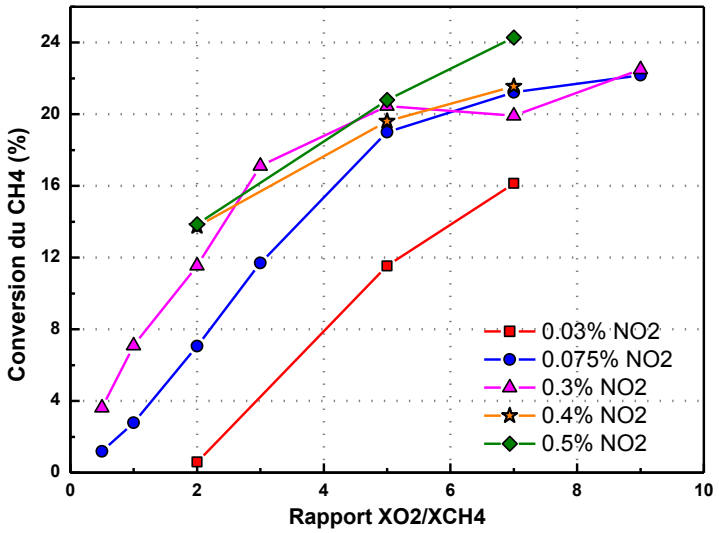


Figure 3-17. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} sur la conversion du méthane avec différentes teneurs initiales en NO_2 (700°C, 30 ms)

Teng et al. (2000) [11] suggèrent que pour l'oxydation partielle du méthane en présence de NO, une grande concentration en O_2 favorise la production de HCHO, alors que X_{O2}/X_{CH4} = 0.3-0.5 est optimal pour la production de CH_3OH. Néanmoins, Tabata et al. (2000) [9] ont obtenu des résultats plus compliqués pour l'oxydation partielle du méthane en présence de NO_2. Dans leur étude, le rendement maximal en HCHO et CH_3OH est obtenu avec X_{O2}/X_{CH4} = 0.5 (autres conditions opératoires : 1 bar, 525°C, 0.5% NO_2, et avec 16.2% He). Dans notre cas, la Figure 3-18.a montre que l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4} a un effet bénéfique sur le rendement en HCHO jusqu'à X_{O2}/X_{CH4} = 7, valeur au-delà de laquelle le rendement décroît. Afin d'obtenir des rendements en HCHO comparables, il est nécessaire d'appliquer des rapports X_{O2}/X_{CH4} plus élevés lorsque la concentration en NO_2 est faible

(≤0.075%) que lorsqu'elle est élevée (>0.075%). De plus, il faut noter que le rendement maximal en HCHO obtenu dans le cadre de cette étude est de **9%** (700°C, 30 ms, 1.25% de CH_4, X_{O2}/X_{CH4} = 7, avec 0.5% de NO_2, soit X_{NO2}/X_{CH4} = 0.4), valeur proche des 10% prévus par l'étude théorique de Zalc et al. (2006) [5].

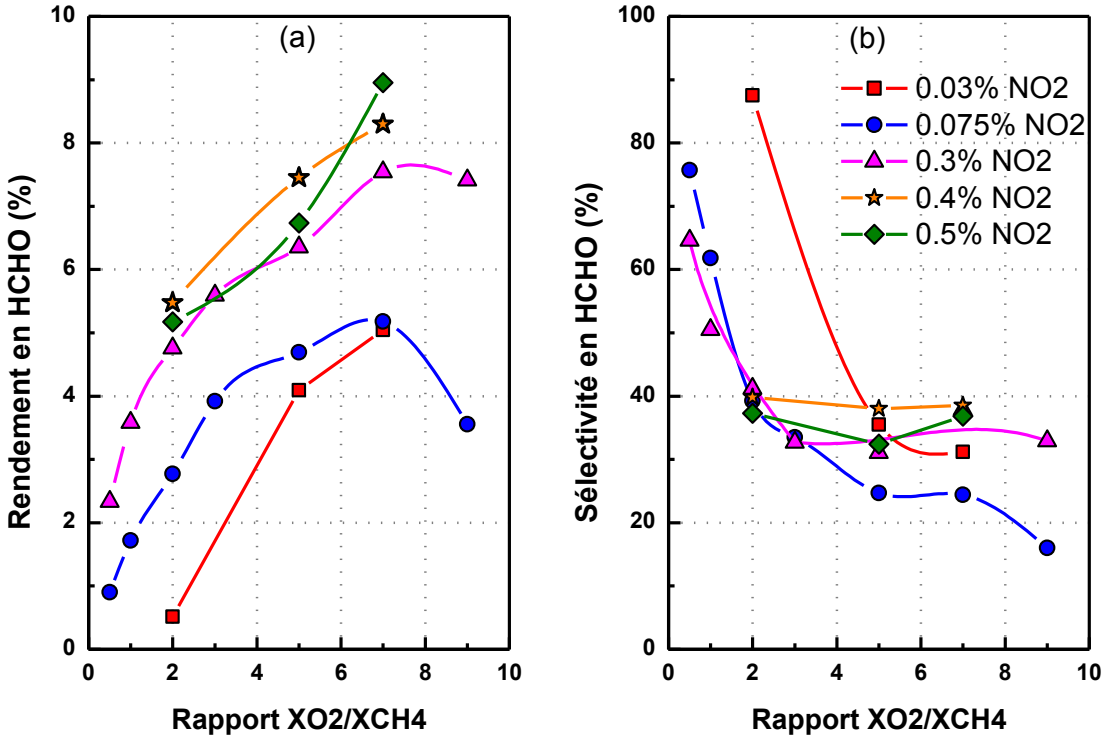


Figure 3-18. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} sur les rendements et les sélectivités en HCHO pour différentes teneurs en NO_2 (700°C, 30 ms)

La Figure 3-18.b représente l'évolution des sélectivités en HCHO pour différentes teneurs en NO_2 en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4}. On observe que les courbes relatives à 0.075% et 0.3% de NO_2 suivent des allures très voisines l'une de l'autre quand X_{O2}/X_{CH4} augmente de 0.5 à 2, malgré des conversions du méthane différentes (Figure 3-17). En outre, pour les grandes concentrations en NO_2 (0.3-0.5%), l'influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} est peu significative dans le domaine où X_{O2}/X_{CH4} est compris entre 2 et 7. Cela signifie qu'avec une concentration suffisante en NO_2, la décomposition de HCHO n'est pas trop marquée, même si la composition réactive est très riche en oxygène. Grâce à l'augmentation régulière de la conversion du méthane avec X_{O2}/X_{CH4} (Figure 3-17), nous obtenons donc des rendements relativement grands (5-9%, Figure 3-18.a) dans ces cas.

Outre HCHO, les Figures 3-19 et 3-20 représentent l'évolution des rendements et des sélectivités des autres produits de la réaction en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4}, respectivement pour 0.075% de NO_2 et 0.3% de NO_2.

Avec 0.075% de NO_2 (Figure 3-19.a), le rendement en CO augmente continuellement avec l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4}. Or, avec 0.3% de NO_2 (Figure 3-20.a), une courbure particulière est observée. Le rendement en CO augmente fortement (d'un facteur 10)

quand le rapport X_{O2}/X_{CH4} augmente de 0.5 à 5. Cependant, on constate une diminution du rendement en CO lorsque le rapport X_{O2}/X_{CH4} passe de 5 à 7 (le rapport X_{NO2}/X_{CH4} augmente alors de 0.18 à 0.24), et au-delà le rendement augmente à nouveau. Ces constatations nous conduisent à penser que les rapports X_{O2}/X_{CH4} élevés peuvent avoir un effet inhibiteur sur la réaction quand la concentration en NO_2 est relativement grande.

Toujours concernant les rendements présentés sur les Figure 3-19.a et Figure 3-20.a, on constate que l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4} conduit à une légère augmentation du rendement en CO_2 pour les deux teneurs en NO_2. Toutefois, on remarque que la production de CO_2 est beaucoup moins importante que celle de CO quel que soit le rapport X_{O2}/X_{CH4} pour 0.075% de NO_2 ainsi que pour 0.3% de NO_2. Les courbes représentatives des rendements en H_2 semblent horizontales, voire légèrement décroissantes lorsque le rapport X_{O2}/X_{CH4} est élevé. En ce qui concerne les hydrocarbures C_2, on constate que leur formation est très mineure (< 0.6%) avec 0.075% de NO_2 et absente pour 0.3% de NO_2 dans tout le domaine du rapport X_{O2}/X_{CH4} exploré.

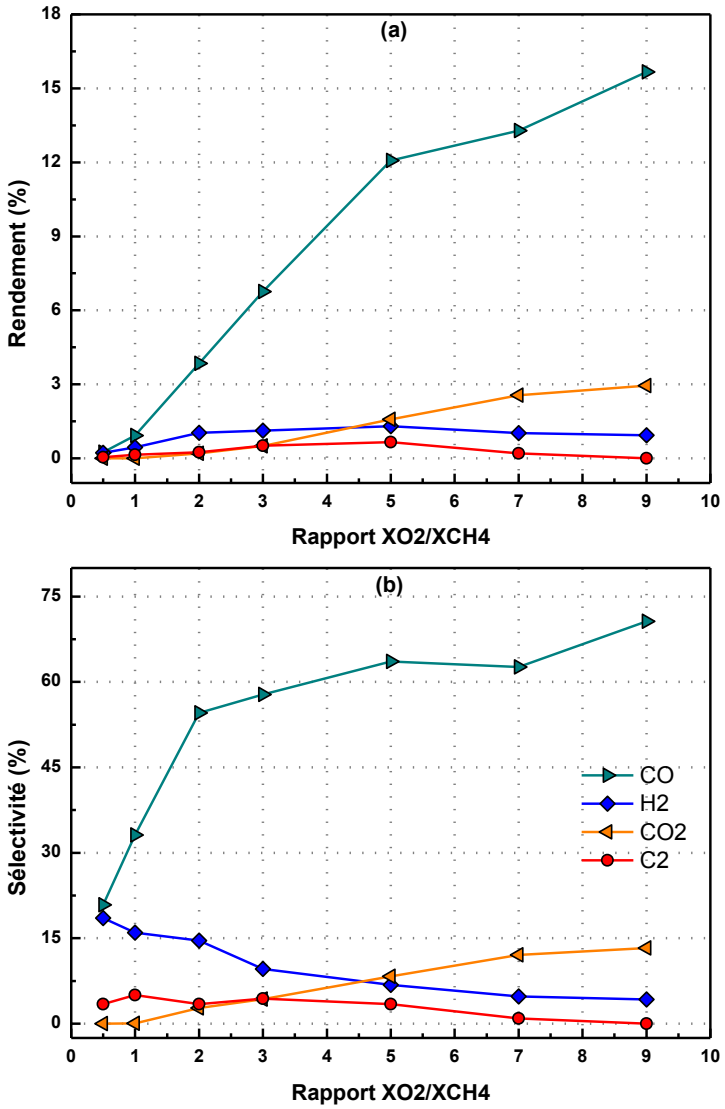


Figure 3-19. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} sur les rendements et les sélectivités des différents produits (700°C, 30 ms et avec 0.075% NO_2)

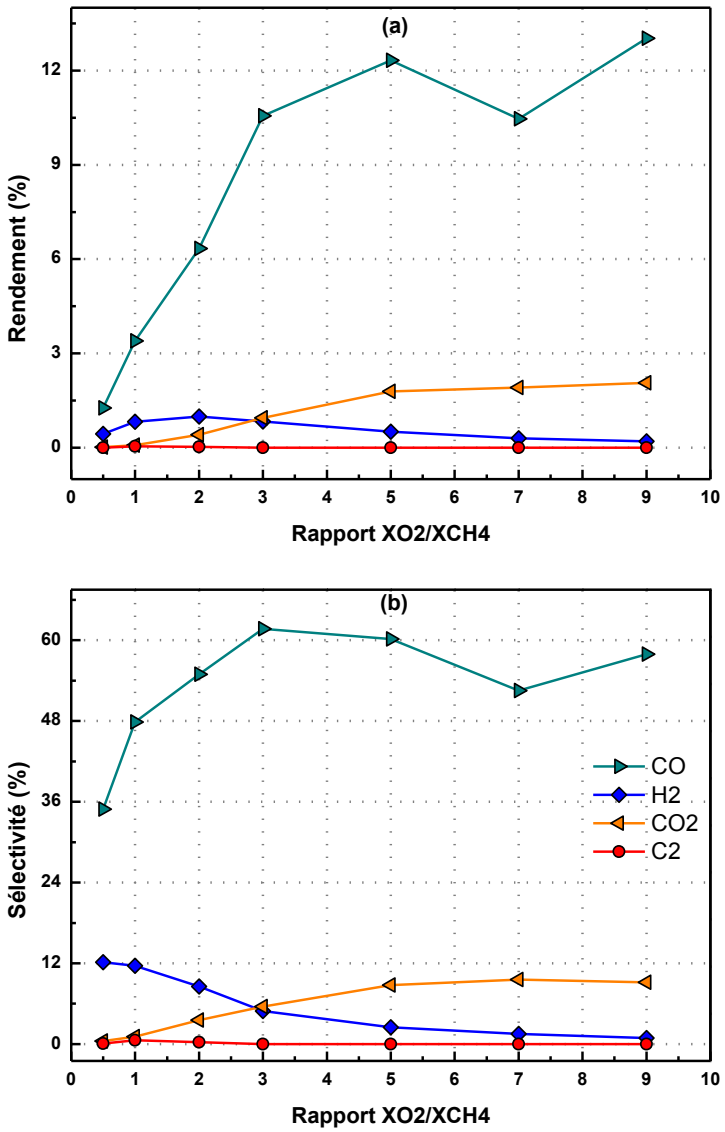


Figure 3-20. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} sur les rendements et les sélectivités des différents produits (700°C, 30 ms et avec 0.3% NO_2)

On observe qu'avec 0.075% de NO_2 (Figure 3-19.b), la sélectivité en CO augmente régulièrement lorsque le rapport X_{O2}/X_{CH4} augmente, alors qu'avec 0.3% de NO_2 (Figure 3-20.b), elle semble se stabiliser autour de 60% pour X_{O2}/X_{CH4} compris entre 3 et 9 (soit X_{NO2}/X_{CH4} = 0.12-0.3). Pour les deux teneurs en NO_2, la sélectivité en CO_2 augmente légèrement lors de l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4} et celle en H_2 suit une tendance inverse. La sélectivité en hydrocarbures C_2 obtenue avec 0.075% de NO_2 (Figure 3-19.b) reste toujours très faible (≤ 5%).

III.4. Influence de la teneur en NO_2

Dans le cadre de cette thèse, nous avons fait varier la teneur en NO_2 de 0.03% à 0.6% en fixant la somme des fractions molaires de NO_2 et de Ar à 90% dans le mélange réactif, afin

d'étudier l'influence de ce paramètre sur la réaction. Etant limitées par la concentration initiale de l'alimentation en NO_2, il n'est pas possible expérimentalement d'étudier des teneurs en NO_2 plus élevées que 0.6%. Au niveau économique, il est, bien sûr, plus intéressant d'utiliser moins de NO_2 pour « catalyser » la réaction. Nous supposons qu'en faisant varier la concentration en NO_2, la variation de la teneur en diluant (Ar), qui est comprise entre 89.4% et 89.97%, a un effet négligeable sur la réaction.

La Figure 3-21 illustre l'évolution de la conversion du méthane pour trois rapports X_{O2}/X_{CH4} différents, en fonction de la teneur en NO_2. On remarque qu'une augmentation de la teneur en NO_2 est très favorable à une augmentation de la conversion du méthane quel que soit le rapport X_{O2}/X_{CH4}, tant que la teneur en NO_2 reste inférieure à 0.1%. Néanmoins, l'influence de la teneur en NO_2 semble plus compliquée lorsque la teneur en NO_2 est supérieure à 0.1%. Pour $X_{O2}/X_{CH4} = 2$, la conversion augmente, mais de manière moins marquée, lorsque la teneur est comprise entre 0.1% et 0.4% (soit $X_{NO2}/X_{CH4} = 0.03$-0.12) ; au-delà, elle semble peu évoluer. Pour $X_{O2}/X_{CH4} = 5$, l'influence de la teneur en NO_2 sur la conversion du méthane n'est pas significative lorsque la teneur en NO_2 est comprise entre 0.15% et 0.5% (soit $X_{NO2}/X_{CH4} = 0.09$-0.3) ; on observe même une légère diminution de la conversion quand la teneur en NO_2 passe de 0.3% à 0.4% (soit $X_{NO2}/X_{CH4} = 0.18$-0.24). Cette décroissance est aussi constatée sur la courbe relative au rapport $X_{O2}/X_{CH4} = 7$ sur la gamme 0.15-0.3% de NO_2 (soit $X_{NO2}/X_{CH4} = 0.12$-0.24). Les résultats prévus par le modèle cinétique, présentés au chapitre 4, nous confirment que cette observation n'est pas due à une éventuelle incertitude expérimentale. De plus, la conversion relative au rapport $X_{O2}/X_{CH4} = 7$ reste stable lorsque la teneur en NO_2 passe de 0.5% à 0.6% (soit $X_{NO2}/X_{CH4} = 0.4$-0.48).

Ainsi, nous pouvons conclure que NO_2 joue un rôle « catalytique » sur la conversion du méthane. Néanmoins, comme nous l'avons observé précédemment (Figure 3-17), cet effet « catalytique » n'est pas favorisé continuellement par l'augmentation de la teneur en NO_2, c'est-à-dire qu'une fois que cette dernière dépasse une certaine valeur, l'effet de l'ajout supplémentaire de NO_2 semble être annulé par l'oxygène dans le mélange réactif.

La Figure 3-22.a présente l'évolution des rendements en HCHO pour différents rapports X_{O2}/X_{CH4} en fonction de la teneur en NO_2. Pour $X_{O2}/X_{CH4} = 2$, on constate que les rendements en HCHO augmentent d'un facteur 7 (de 0.5% à 3.7%) lorsque la teneur en NO_2 augmente de 0.03% à 0.1% (le rapport X_{NO2}/X_{CH4} augmente alors de 0.009 à 0.03). Au-delà, les rendements sont aussi favorisés par l'augmentation de la teneur en NO_2 jusqu'à 0.4% (soit $X_{NO2}/X_{CH4} = 0.12$), mais d'une manière moins marquée. De plus, on observe une légère décroissance du rendement en HCHO lorsque la teneur en NO_2 augmente de 0.4% à 0.5% (soit $X_{NO2}/X_{CH4} = 0.12$-0.15). Sur la courbe relative au rapport $X_{O2}/X_{CH4} = 5$, on constate qu'une augmentation de la teneur en NO_2 permet d'augmenter les rendements en HCHO tant que $NO_2 < 0.4\%$ (soit $X_{NO2}/X_{CH4} < 0.24$), alors qu'une augmentation de la teneur en NO_2 de 0.4% à 0.5%, correspondant à une augmentation du rapport X_{NO2}/X_{CH4} de 0.24 à 0.3, défavorise le rendement en HCHO. La même allure est observée sur la courbe relative au rapport $X_{O2}/X_{CH4} = 7$, mais la teneur critique en NO_2 est de 0.5% (soit $X_{NO2}/X_{CH4} = 0.4$).

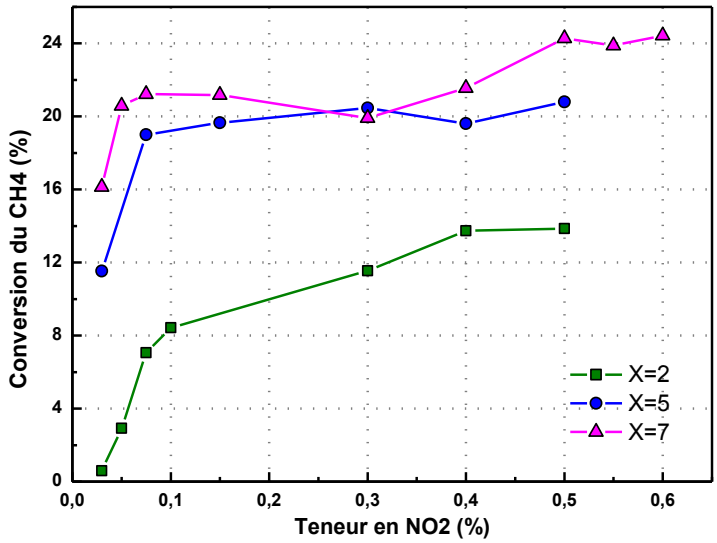


Figure 3-21. Influence de la teneur en NO_2 sur la conversion du méthane pour différents rapports X_{O2}/X_{CH4} (700°C, 30 ms)

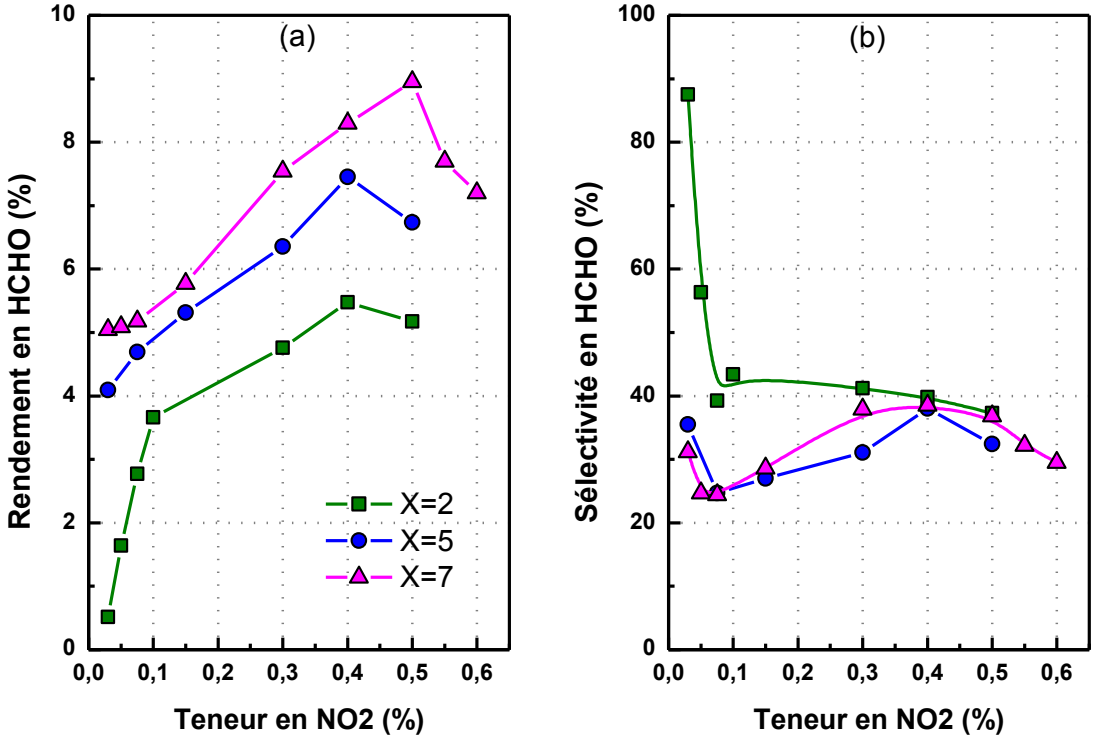


Figure 3-22. Influence de la teneur en NO_2 sur les rendements et les sélectivités en HCHO pour différents rapports X_{O2}/X_{CH4} (700°C, 30 ms)

La Figure 3-22.b représente l'évolution des sélectivités en HCHO pour différents rapports X_{O2}/X_{CH4} en fonction de la teneur en NO_2. On remarque que les allures de ces courbes sont liées directement à celles observées sur la Figure 3-21 présentant la conversion du méthane. Pour $X_{O2}/X_{CH4} = 2$, la sélectivité en HCHO diminue rapidement (de 87% à 43%), lorsque la teneur en NO_2 passe de 0.03% à 0.1% (X_{NO2}/X_{CH4} augmente alors de 0.009 à 0.03), alors qu'elle décroît légèrement lorsque la teneur en NO_2 est supérieure ou égale à 0.1%. Pour $X_{O2}/X_{CH4} = 5$ et $X_{O2}/X_{CH4} = 7$, les mêmes tendances sont observées pour la sélectivité en

HCHO. Pour ces deux rapports X_{O2}/X_{CH4} relativement grands, la sélectivité en HCHO diminue lors de l'augmentation de la teneur en NO_2. Notons que pour une teneur en NO_2 comprise entre 0.1% et 0.4%, on observe un comportement inverse : la sélectivité en HCHO augmente avec la teneur en NO_2. En effet, l'augmentation de la concentration en NO_2 n'a pas d'effet bénéfique sur la conversion du méthane dans ce domaine (Figure 3-21), mais a un effet favorable sur la sélectivité en HCHO, conduisant à la croissance significative du rendement en HCHO (Figure 3-20). Cela avait déjà été observé par Tabata et al. (2000) [9], ce qui signifie qu'une quantité excessive de NO_2 peut jouer un rôle inhibiteur vis-à-vis de l'oxydation consécutive de HCHO dans un domaine limité. Malheureusement, on constate que la sélectivité en HCHO décroît lorsque la teneur en NO_2 augmente au-delà de 0.4%. Ceci explique la diminution du rendement observée sur la Figure 3-22.a.

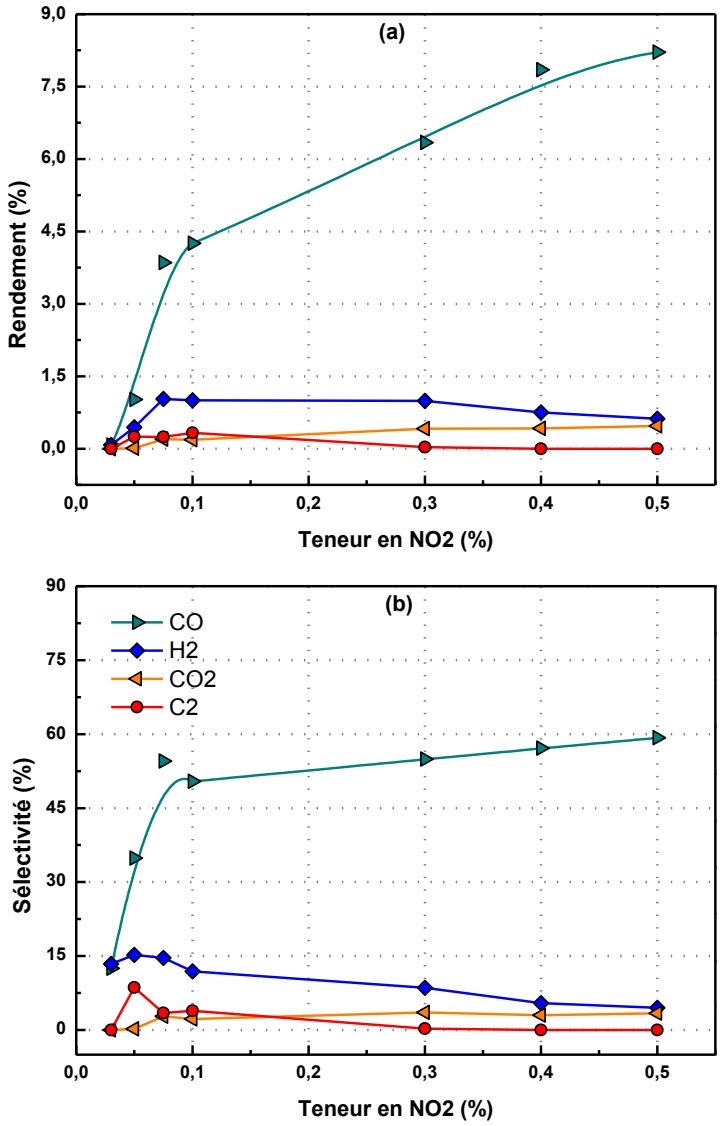


Figure 3-23. Influence de la teneur en NO_2 sur les rendements et les sélectivités des différents produits (700°C, 30 ms et X_{O2}/X_{CH4} = 2)

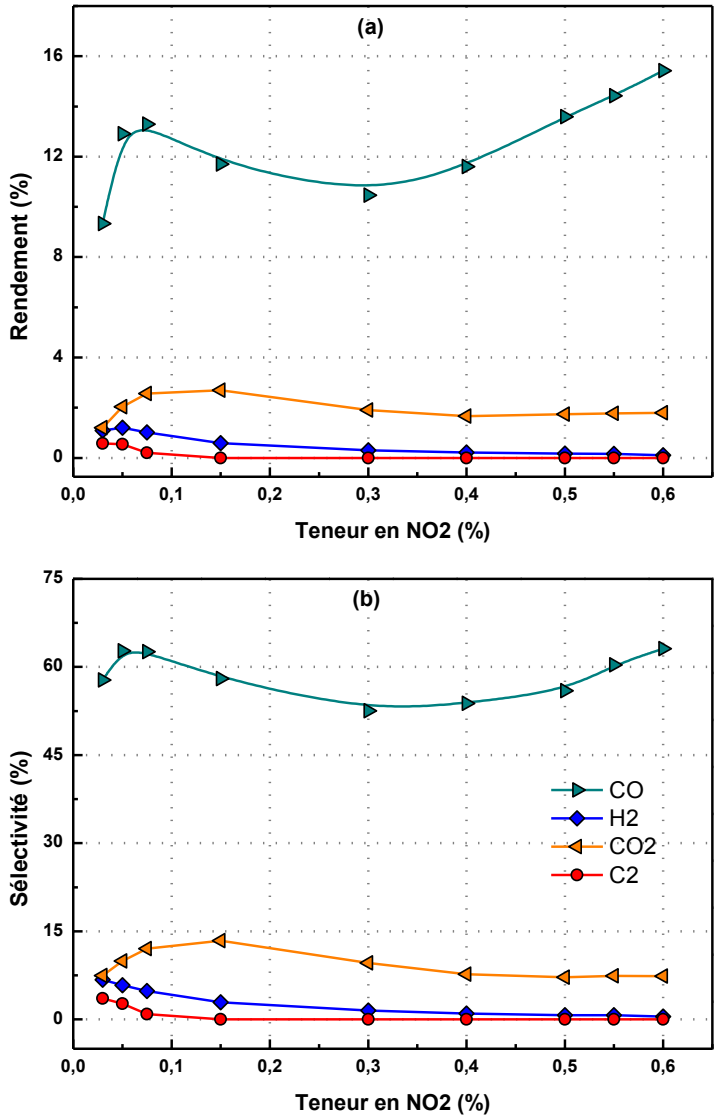


Figure 3-24. Influence de la teneur en NO_2 sur les rendements et les sélectivités des différents produits (700°C, 30 ms et X_{O2}/X_{CH4} = 7)

Outre HCHO, les Figures 3-23 et 3-24 présentent l'évolution des rendements et des sélectivités des autres produits de la réaction, en fonction de la teneur en NO_2, respectivement pour $X_{O2}/X_{CH4} = 2$ et $X_{O2}/X_{CH4} = 7$.

Pour $X_{O2}/X_{CH4} = 2$ (Figure 3-23.a), le rendement en CO augmente lorsque la teneur en NO_2 augmente, mais il semble que la production de CO est plus favorisée par NO_2 quand sa teneur est inférieure à 0.1% (soit $X_{NO2}/X_{CH4} < 0.03$). Pour $X_{O2}/X_{CH4} = 7$ (Figure 3-24.a), la courbe relative au rendement en CO suit une tendance inverse de celle observée sur le rendement en HCHO (Figure 3-22.b). On remarque que le rendement en CO décroît lorsque la teneur en NO_2 passe de 0.075% à 0.3% (X_{NO2}/X_{CH4} augmente alors de 0.06 à 0.24).

Toujours concernant les rendements des produits représentés sur les Figures 3-23.a et 3-24.a, on constate que le rendement en CO_2 augmente très légèrement avec la teneur en NO_2 pour $X_{O2}/X_{CH4} = 2$, alors que pour $X_{O2}/X_{CH4} = 7$, il représente un maximum (2.7%) pour

0.15% de NO_2 (soit X_{NO2}/X_{CH4} = 0.12), et reste stable autour de 1.75% pour une teneur en NO_2 comprise entre 0.4% et 0.6% (soit X_{NO2}/X_{CH4} = 0.32-0.48). Quant au rendement en H_2, pour X_{O2}/X_{CH4} = 2, on observe une croissance dans la zone 0.03-0.075% de NO_2, une stabilisation dans la zone 0.075-0.3% puis une décroissance dans la zone 0.3-0.5%. Pour X_{O2}/X_{CH4} = 7, le rendement en H_2 a tendance à diminuer lorsque la teneur en NO_2 augmente de 0.05% à 0.6%. Une autre observation intéressante concerne les hydrocarbures C_2, qui disparaissent en présence d'une teneur en NO_2 relativement grande. Pour X_{O2}/X_{CH4} = 2, la formation de ces produits de pyrolyse semble absente à partir de 0.3% de NO_2 (soit X_{NO2}/X_{CH4} > 0.09), et pour X_{O2}/X_{CH4} = 7, à partir de 0.15% de NO_2 (soit X_{NO2}/X_{CH4} > 0.12).

En ce qui concerne les sélectivités des produits représentées sur les Figures 3-23.b et 3-24.b, pour chaque produit, la tendance semble similaire à celle observée sur la courbe relative au rendement (Figure 3-23.a et Figure 3-24.a) de ce même produit.

Une comparaison des sélectivités des différents produits carbonés obtenues à iso-conversion du méthane (11.6%), mais avec différentes teneurs en NO_2, est représentée sur la Figure 3-25, et ce, dans le but de voir l'influence de NO_2 sur la distribution des produits. Notons qu'avec 0.075% de NO_2 (soit X_{NO2}/X_{CH4} = 0.0225), il faut augmenter le temps de passage de la réaction pour obtenir une conversion comparable à celle obtenue avec 0.3% de NO_2 (soit X_{NO2}/X_{CH4} = 0.09). On constate que les sélectivités en CO et CO_2 sont proches l'une de l'autre. La sélectivité en hydrocarbures C_2 est quasiment nulle avec 0.3% de NO_2, alors que celle avec 0.075% de NO_2 représente 7.2%. En revanche, la sélectivité en HCHO est plus grande avec 0.3% de NO_2 que celle avec 0.075% de NO_2. Par conséquent, on peut conclure que la production de HCHO bénéficie de l'inhibition de la production des hydrocarbures C_2 par NO_2.

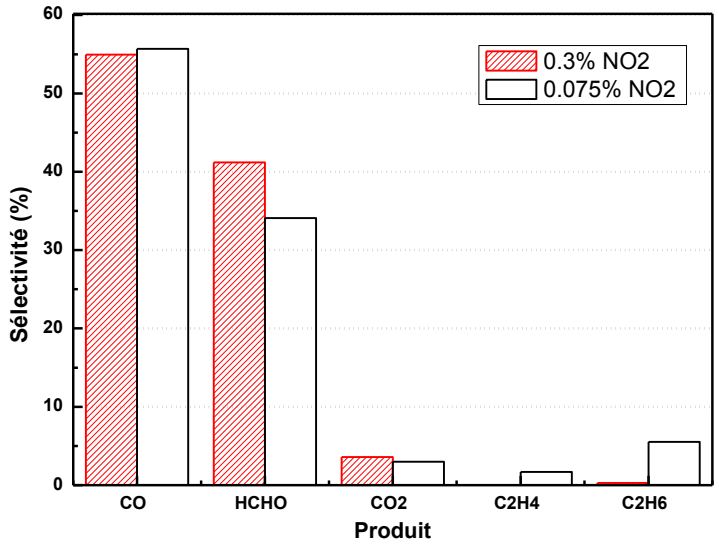


*Figure 3-25. Comparaison des sélectivités des produits pour une conversion du méthane égale à 11.6% (**0.3% NO_2** : 700°C, 30 ms, 3.3% CH_4, X_{O2}/X_{CH4} = 2 ; **0.075 % NO_2** : 700°C, 60 ms, 3.3% CH_4, X_{O2}/X_{CH4} =2)*

III.5. Comparaison des deux systèmes

Dans le but de mettre en évidence l'effet de NO_2 sur la production de HCHO, nous présentons l'évolution de la sélectivité en HCHO en fonction de la conversion du méthane, et ceci pour les deux systèmes réactionnels, avec NO_2 ($T \leq 700°C$) et sans NO_2 ($T = 950°C$) (Figure 3-26). Nous rappelons la relation : $R_{HCHO} = S_{HCHO} \times C_{CH4}$, avec R_{HCHO} le rendement en HCHO, S_{HCHO} la sélectivité en HCHO et C_{CH4} la conversion du méthane. Globalement pour ces deux systèmes, la sélectivité en HCHO diminue lorsque la conversion du méthane augmente, vraisemblablement à cause de l'oxydation consécutive de HCHO en CO_x. Nous constatons, sur la Figure 3-26, qu'avec NO_2, la décroissance de la sélectivité en HCHO avec l'augmentation de la conversion du méthane est beaucoup moins rapide que sans NO_2. Cela nous a permis de déduire que l'ajout de NO_2 améliore considérablement la sélectivité en HCHO pour une conversion du méthane donnée. Nous avons aussi tracé deux hyperboles représentant les limites du rendement en HCHO de 3% et de 6%. Rappelons que les rendements en HCHO obtenus dans l'oxydation catalytique du méthane sont généralement inférieurs à 3% (Chapitre 1, paragraphe II.2). Dans notre cas, la Figure 3-26 montre que la plupart des rendements en HCHO obtenus en présence de NO_2 sont supérieurs à 3%.

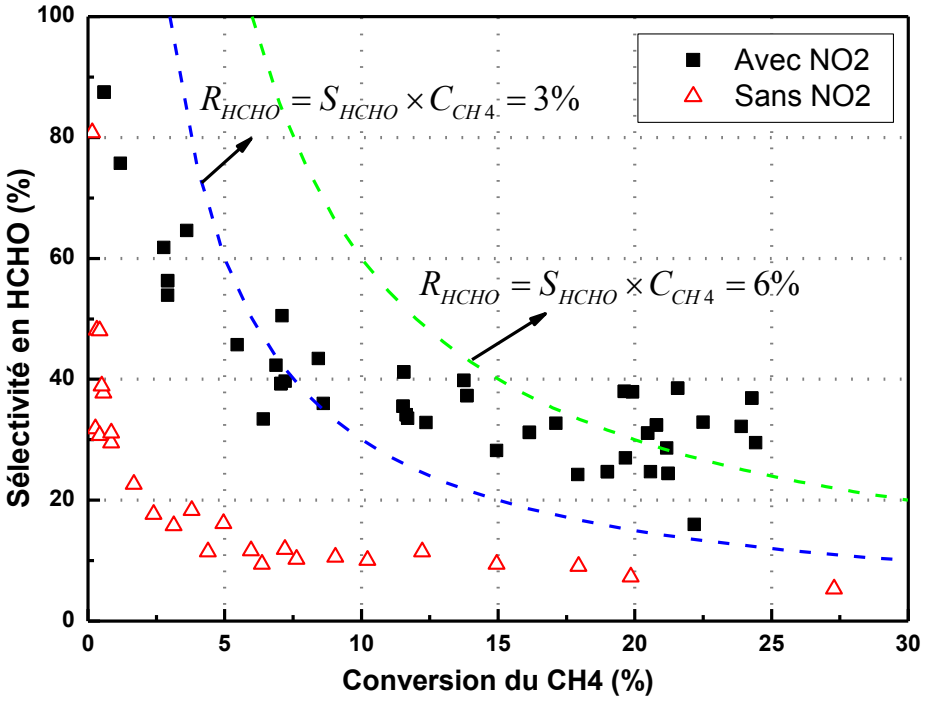


Figure 3-26. Sélectivités en HCHO en fonction de la conversion du méthane obtenues avec les systèmes CH_4-O_2 et CH_4-O_2-NO_2

La Figure 3-27 présente les différentes sélectivités des produits carbonés obtenues pour les systèmes CH_4-O_2 et CH_4-O_2-NO_2. Nous proposons de les comparer pour cinq valeurs de conversion du méthane (6.4%, 12%, 15%, 18% et 20%). Il est à noter que les cas « a » sont obtenus en présence de NO_2, alors que les cas « b » sont obtenus sans NO_2. Les conditions opératoires correspondantes sont indiquées sur la Figure 3-27. D'une part, on observe que la

somme des sélectivités en produits d'oxydation (HCHO, CO et CO_2) en présence de NO_2 est plus grande que celle sans NO_2, et donc que la sélectivité en hydrocarbures C_2 est plus petite que celle sans NO_2. Cela nous confirme que NO_2 a tendance à favoriser la voie oxydative au détriment de la voie pyrolytique. D'ailleurs, on constate qu'en présence de NO_2, la production de CO_2 est beaucoup plus faible que celle en l'absence de NO_2, probablement grâce à la faible température de réaction. Dans tous les cas, on remarque que les sélectivités en HCHO et en CO sont sensiblement augmentées par la présence de NO_2.

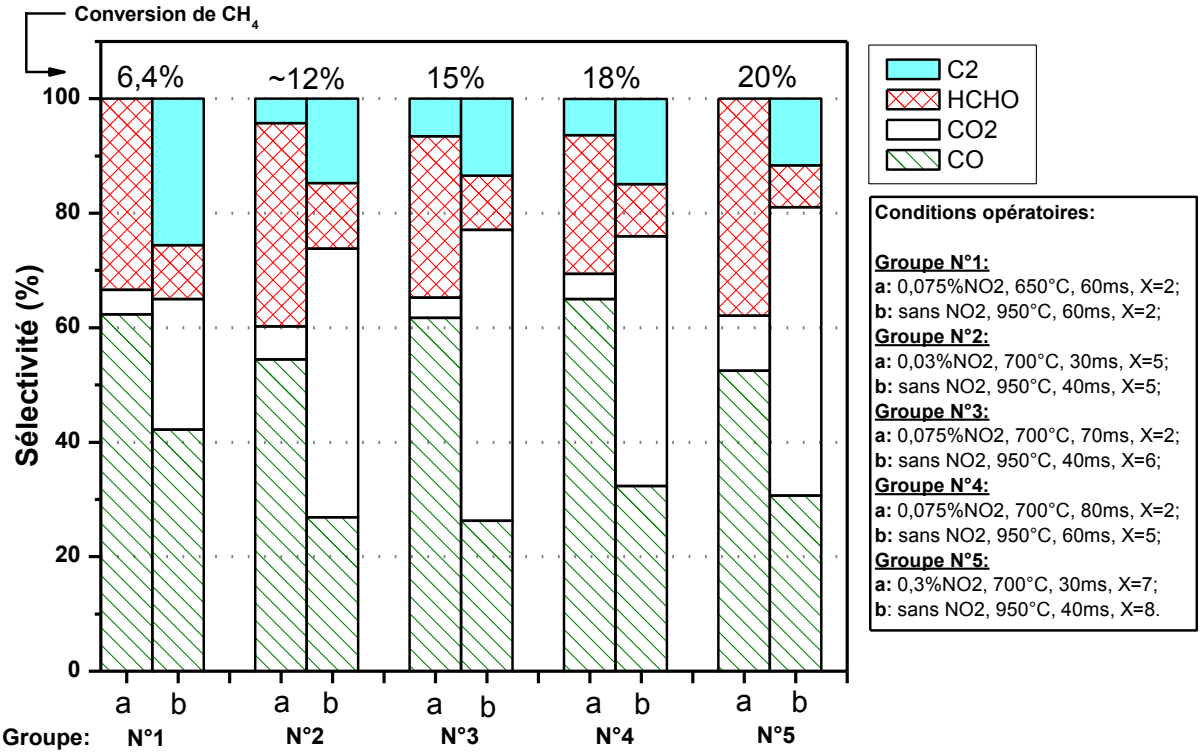


Figure 3-27. Comparaison des sélectivités des produits carbonés obtenues pour les systèmes CH_4-O_2 et CH_4-O_2-NO_2 à iso-conversion du méthane

III.6. Conclusion de cette étude

Cette partie concernant l'étude expérimentale de l'oxydation partielle du méthane en système CH_4-O_2-NO_2 montre que la présence de NO_2 permet de diminuer significativement (~300°C) la température de réaction requise, par rapport à celle exigée en absence de NO_2. Avec NO_2, les rendements en HCHO sont largement supérieurs à ceux obtenus sans NO_2 dans la plupart des conditions opératoires étudiées.

Outre HCHO, CO reste un autre composé majeur de la réaction dans toutes les conditions expérimentales. Globalement, la formation de CO_2 et des hydrocarbures C_2 est limitée en présence de NO_2. Ceci s'explique, d'une part, par le fait que la température est

beaucoup plus faible avec NO_2 que sans NO_2. D'autre part, NO_2 participe à la voie oxydative au détriment de la voie pyrolytique.

Une augmentation de la température est favorable à la conversion du méthane. Néanmoins, le rendement en HCHO semble suivre une tendance asymptotique, voire légèrement décroissante lorsque la température augmente. Une augmentation du temps de passage permet d'accroître le rendement en HCHO, mais elle entraîne en même temps la diminution de la sélectivité en HCHO. L'influence sur la réaction du rapport X_{O2}/X_{CH4} et de la teneur en NO_2 est similaire. Dans un certain domaine, le rendement en HCHO est très favorisé par l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4} et/ou de la teneur en NO_2, avec une sélectivité relativement stable. Il est intéressant de noter que le dioxygène peut agir comme un inhibiteur pour l'effet « catalytique » de NO_2 sur la conversion du méthane, lorsque la teneur en NO_2 dans le mélange réactif est relativement grande.

Comme dans le système CH_4-O_2, de grandes sélectivités (>80%) en HCHO sont obtenues à faible avancement de la réaction en présence de NO_2. Avec NO_2, le rendement maximal mesuré en HCHO est de **9%** pour une conversion du méthane de 24.3%, et la sélectivité correspondante est donc de 37%. Cela est obtenu dans les conditions opératoires suivantes : 700°C, 30 ms, 1.25% CH_4, $X_{O2}/X_{CH4} = 7$ et avec 0.5% NO_2 (soit $X_{NO2}/X_{CH4} = 0.4$).

Références bibliographiques

[1] Chellappa, A.S., Fuangfoo, S., and Viswanath, D.S., *Homogeneous Oxidation of Methane to Methanol: Effect of CO_2, N_2, and H_2 at High Oxygen Conversions.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1997**. 36(5): p. 1401-1409.

[2] Lødeng, R., Lindvag, O.A., Soraker, P., Roterud, P.T., and Onsager, O.T., *Experimental and modeling study of the selective homogeneous gas phase oxidation of methane to methanol.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1995**. 34(4): p. 1044-1059.

[3] Rasmussen, C.L. and Glarborg, P., *Direct partial oxidation of natural gas to liquid chemicals: Chemical kinetic modeling and global optimization.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2008**. 47(17): p. 6579-6588.

[4] Bendtsen, A.B., Glarborg, P., and Dam-Johansen, K., *Low temperature oxidation of methane: The influence of nitrogen oxides.* Combustion Science and Technology, **2000**. 151(1): p. 31-71.

[5] Zalc, J.M., Green, W.H., and Iglesia, E., *NO_x-mediated homogeneous pathways for the synthesis of formaldehyde from CH_4-O_2 mixtures.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**. 45(8): p. 2677-2688.

[6] Irusta, S., Lombardo, E.A., and Miró, E.E., *Effects of NO and solids on the oxidation of methane to formaldehyde.* Catalysis Letters, **1994**. 29(3-4): p. 339-348.

[7] Otsuka, K., Takahashi, R., Amakawa, K., and Yamanaka, I., *Partial oxidation of light alkanes by NO_x in the gas phase.* Catalysis Today, **1998**. 45(1-4): p. 23-28.

[8] Otsuka, K., Takahashi, R., and Yamanaka, I., *Oxygenates from light alkanes catalyzed by NO_x in the gas phase.* Journal of Catalysis, **1999**. 185(1): p. 182-191.

[9] Tabata, K., Teng, Y., Yamaguchi, Y., Sakurai, H., and Suzuki, E., *Experimental Verification of Theoretically Calculated Transition Barriers of the Reactions in a Gaseous Selective Oxidation of CH_4-O_2-NO_2.* Journal of Physical Chemistry A, **2000**. 104(12): p. 2648-2654.

[10] Yamaguchi, Y., Teng, Y., Shimomura, S., Tabata, K., and Suzuki, E., *Ab Initio Study for Selective Oxidation of Methane with NO_x (x = 1, 2).* Journal of Physical Chemistry A, **1999**. 103(41): p. 8272-8278.

[11] Teng, Y., Sakurai, H., Tabata, K., and Suzuki, E., *Methanol formation from methane partial oxidation in CH_4-O_2-NO gaseous phase at atmospheric pressure.* Applied Catalysis A: General, **2000**. 190(1-2): p. 283-289.

[12] Chan, Y.L., Barnes, F.J., Bromly, J.H., Konnov, A.A., and Zhang, D.K., *The differentiated effect of NO and NO_2 in promoting methane oxidation.* Proceedings of the Combustion Institute, **2011**. 33(1): p. 441-447.

[13] Sen, A. and Lin, M., *NO_x-catalyzed partial oxidation of methane and ethane to formaldehyde by dioxygen.* Topics in Catalysis, **2005**. 32(3-4): p. 175-178.

[14] Bromly, J.H., Barnes, F.J., Muris, S., You, X., and Haynes, B.S., *Kinetic and thermodynamic sensitivity analysis of the NO-sensitised oxidation of methane.* Combustion Science and Technology, **1996**. 115(4-6): p. 259-296.

[15] Faravelli, T., Frassoldati, A., and Ranzi, E., *Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons in the oxidation of hydrocarbons at low temperatures.* Combustion and Flame, **2003**. 132(1-2): p. 188-207.

Chapitre 4.

Modélisation

Ce chapitre décrit la modélisation de l'oxydation partielle du méthane dans nos conditions expérimentales. La première partie présente la méthodologie utilisée pour les simulations. Les deuxième et troisième parties traitent respectivement du mélange CH_4-O_2 et du mélange CH_4-O_2-NO_2, en présentant tout d'abord les mécanismes cinétiques utilisés pour la modélisation, puis la confrontation entre les résultats simulés et ceux obtenus expérimentalement, et à la fin les analyses cinétiques.

I. Utilisation de Chemkin

I.1. Fichier mécanisme

Les simulations ont été réalisées avec le logiciel Chemkin II [1], permettant d'interpréter le contenu du mécanisme réactionnel. Le fichier correspondant au mécanisme au format Chemkin doit spécifier les éléments pris en compte, les espèces impliquées, les données thermodynamiques des espèces et les réactions élémentaires considérées avec les paramètres cinétiques correspondants.

La constante de vitesse (k) de chaque réaction est calculée dans le sens direct selon l'équation d'Arrhénius-Kooij sous la forme de l'Eq. 4-1.

$$k = AT^n \exp(-E_a / RT) \qquad \textit{[Eq. 4-1]}$$

où
- A : facteur pré-exponentiel, mol, cm^3, s ;
- T : température, K ;
- n : exposant de la température ;
- E_a : énergie d'activation, $cal.mol^{-1}$;
- R : constante des gaz parfaits, R = 1.987 $cal.mol^{-1}.K^{-1}$.

Dans certains cas, en particulier pour les réactions de décomposition unimoléculaire et de recombinaison radicalaire conduisant à de petites molécules, un partenaire de collision M est introduit dans la réaction par lequel la valeur de la constante de vitesse dépend de la pression. Pour ce type de réaction, les constantes de vitesse à pression infinie « k_∞ » et nulle « k_o » sont données dans le mécanisme. La constante de vitesse dans la zone du « fall-off » peut être calculée à l'aide de la relation de Troe [2] dont les paramètres correspondants sont définis dans le mécanisme.

Les données thermodynamiques sont associées à chaque espèce du mécanisme. Le formalisme utilisé est celui de la « NASA » (Gordon et McBride. 1971 [3]). Les données d'une espèce sont définies à partir de 14 coefficients polynomiaux pour deux intervalles de température, où les 7 premiers coefficients ($a_{i,1}$-$a_{i,7}$) correspondent au domaine des hautes

températures et les 7 suivants ($a_{i,8}$-$a_{i,14}$) au domaine des basses températures. Trois des paramètres thermodynamiques d'une espèce à l'état standard (1 bar) se calculent facilement à partir de ces 14 coefficients selon les équations suivantes :

- La chaleur spécifique : $$\frac{C_{p,i}^o}{R} = a_{i,1} + a_{i,2}T + a_{i,3}T^2 + a_{i,4}T^3 + a_{i,5}T^4 \qquad \textit{[Eq. 4-2]}$$

- L'enthalpie : $$\frac{H_i^o}{RT} = a_{i,1} + \frac{a_{i,2}}{2}T + \frac{a_{i,3}}{3}T^2 + \frac{a_{i,4}}{4}T^3 + \frac{a_{i,5}}{5}T^4 + \frac{a_{i,6}}{T} \qquad \textit{[Eq. 4-3]}$$

- L'entropie : $$\frac{S_i^o}{R} = a_{i,1}\ln T + a_{i,2}T + \frac{a_{i,3}}{2}T^2 + \frac{a_{i,4}}{3}T^3 + \frac{a_{i,5}}{4}T^4 + a_{i,7} \qquad \textit{[Eq. 4-4]}$$

Les autres grandeurs thermodynamiques peuvent donc être calculées à partir des trois grandeurs ci-dessus. Pour un processus élémentaire, nous pouvons aussi calculer la constante de vitesse de la réaction dans le sens inverse à partir de la constante de vitesse de la réaction dans le sens direct et des relations entre grandeurs thermodynamiques et cinétiques. Il est intéressant de mentionner qu'il existe des logiciels facilitant ce type de calcul, par exemple, MechMod [4], Gaseq [5], et CHEMRev [6] qui sont disponibles sur le web [7].

I.2. Modèle de réacteur

Suite à l'étude préalable du Chapitre 2, le microréacteur annulaire peut être considéré comme un réacteur piston. Par conséquent, nous avons utilisé le module « **Piston** » de Chemkin II pour les simulations, dans lequel le réacteur est modélisé en l'assimilant à une cascade de *N* réacteurs parfaitement agités (RPA) successifs de même volume, et dont le temps de passage global est identique à celui du réacteur piston correspondant.

Nous indiquons la composition des réactifs en fraction molaire des réactifs à l'entrée du RPA n°1, puis le programme calcule les concentrations des différentes espèces en sortie du RPA n°1. Ces valeurs servent au RPA n°2 en tant que composition initiale du mélange gazeux pour le calcul de la composition gazeuse sortante, qui est ensuite utilisée dans le RPA n°3. Le même principe de calcul s'applique pour tous les RPA suivants. De cette manière, le programme nous permet de connaître les concentrations des produits à la sortie de chaque RPA, correspondant à l'évolution des concentrations le long du réacteur piston. Théoriquement, un écoulement piston correspond à un nombre N de RPA infini et un RPA à N=1. Lors de la modélisation d'un réacteur réel, le nombre de réacteurs peut être considéré comme suffisant lorsque son augmentation n'apporte plus de changement significatif aux résultats de la simulation.

Dans notre cas, les premières simulations ont montré qu'une cascade de 20 RPA suffisait à modéliser la zone de chauffage de notre microréacteur. Comme la température du microréacteur est mesurée tous les 0.5 cm, nous avons utilisé en réalité une cascade de 27 RPA pour cette zone afin de tenir plus facilement compte du profil de température le long du

microréacteur, c'est-à-dire qu'à chaque RPA est imposée une valeur de température mesurée de façon à reproduire le profil. En outre, une partie des réactions a été réalisée sans trempe au cours de cette thèse. Du fait qu'il est possible d'avoir des réactions après la zone de chauffage dans cette situation, nous avons aussi modélisé toute la zone de refroidissement par l'addition de 32 RPA après les 27 RPA. La température de chaque RPA est également attribuée. En conclusion, nous avons modélisé le microréacteur à partir du début de la zone de chauffage jusqu'à la sortie du réacteur à l'aide d'une cascade de 59 RPA en série. Cela permet de reproduire les résultats expérimentaux plus précisément que la seule modélisation de la zone de chauffage. Le principe de la modélisation est présenté sur la Figure 4-1. Nous remarquons que la position d'un RPA de la cascade représente une position géométrique le long du microréacteur. Ainsi, chaque RPA correspond à 0.5 cm de la longueur du réacteur (0.074 cm^3). Le temps de passage associé à chaque RPA est alors de $\tau/27$ ms, avec τ le temps de passage global correspondant aux conditions réactionnelles étudiées, et défini par rapport à la zone de chauffage.

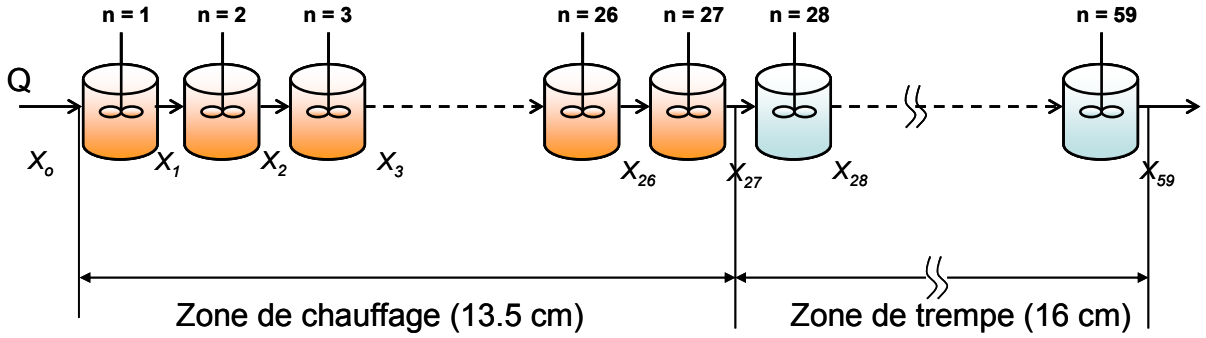


Figure 4-1. Présentation schématique du modèle de la cascade de RPA

I.3. Outils d'analyse cinétique

Accessoirement, le logiciel Chemkin II propose deux outils permettant de réaliser une analyse cinétique du mécanisme : l'analyse de flux et l'analyse de sensibilité.

- *L'analyse de flux*

L'analyse de flux consiste à calculer les vitesses des différents processus élémentaires et à étudier leur influence respective sur la production et/ou la consommation d'une espèce donnée. A partir des résultats de calcul de Chemkin II, nous pouvons extraire les principales réactions qui ont une contribution importante dans la vitesse globale d'évolution d'une espèce choisie. Ces réactions constituent alors le chemin réactionnel de l'espèce envisagée en déterminant ses voies principales de formation et/ou de disparition. L'analyse de flux est souvent utilisée pour réduire le mécanisme à un plus petit nombre d'espèces et de réactions élémentaires [8-9].

- *L'analyse de sensibilité*

L'impact de la modification d'un ou plusieurs paramètres du modèle sur les résultats des simulations peut être obtenu par une **analyse de sensibilité de premier ordre**. Un coefficient de sensibilité normalisé $S_{i,j}$ est calculé par Chemkin II, et défini par la relation suivante :

$$S_{i,j} = \left(\frac{\partial \ln X_i}{\partial \ln k_j} \right) = \left(\frac{k_j}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial k_j} \right) \qquad \textit{[Eq. 4-5]}$$

où - X_i : fraction molaire de l'espèce i ;
- k_j : constante de vitesse de la réaction j.

Ce coefficient $S_{i,j}$ correspond à l'influence de la modification de la constante de vitesse k_j sur X_i. La valeur du coefficient $S_{i,j}$ est positive lorsqu'une augmentation de la constante de vitesse k_j conduit à une plus grande valeur de la fraction molaire de l'espèce considérée, et négative dans le cas contraire. Dans l'analyse de sensibilité par Chemkin II, la variation de la constante de vitesse (k) est effectuée sur le facteur pré-exponentiel (A) de l'expression d'Arrhénius-Kooij (Eq. 4-1). Cette méthode permet d'analyser et d'interpréter quantitativement les effets cinétiques des réactions, quelle que soit leur importance en termes de flux. Elle est souvent utilisée pour affiner un mécanisme chimique [8-9].

II. Système CH_4-O_2

II.1. Choix du mécanisme CH_4-O_2 et description

Vu le grand nombre de modèles concernant l'oxydation du méthane déjà développés et disponibles dans la littérature, les réactions mises en jeu et les paramètres cinétiques correspondants sont relativement bien connus. Nous ne nous sommes donc pas intéressés à construire un nouveau mécanisme, mais à tester les mécanismes existants pour modéliser les réactions dans nos conditions opératoires particulières. En effet, en examinant les diverses méthodologies et conditions de validation de ces mécanismes, nous avons sélectionné le mécanisme Gri-Mech 3.0 [8] pour reproduire nos résultats expérimentaux et pour les analyses cinétiques dans le cadre de cette thèse. Ce mécanisme a été choisi pour les raisons ci-dessous.

Premièrement, le Gri-Mech 3.0 a été optimisé pour le système pré-mélangé dans une large gamme de conditions : 1000-2500 K et 0.01-10 bar. L'intervalle de validation de la richesse est $0.1 \leq \phi \leq 5$, ce qui correspond à 0.4-20 en rapport X_{O2}/X_{CH4} (paramètre que nous avons utilisé). Ainsi, ces conditions couvrent nos conditions expérimentales en termes de température, de pression et de rapport X_{O2}/X_{CH4}. Nous souhaitons tester la performance de ce mécanisme pour les faibles temps de passage appliqués dans notre étude.

Deuxièmement, le Gri-Mech 3.0 traite les réactions concernant le formaldéhyde comme une cible à optimiser, ce qui est très intéressant pour notre étude. En effet, nous avons constaté que les profils de concentration du formaldéhyde n'ont souvent pas été considérés pour valider les mécanismes d'oxydation du méthane par les données expérimentales, par exemple, en RPA (Mécanisme de Dagaut [9, 10]) ou en réacteur tubulaire (Base C_0C_2 [11]).

Enfin, les détails du Gri-Mech 3.0 sont disponibles sous format Chemkin à l'adresse *http://www.me.berkeley.edu/gri-mech/*, nous facilitant ainsi les simulations. De plus, nous pouvons trouver les sources des constantes de vitesse de chaque réaction du mécanisme sur le web.

Le Gri-Mech 3.0 est constitué de 325 réactions élémentaires impliquant 53 espèces. Comme le mécanisme a été optimisé globalement, les paramètres cinétiques des réactions sont interdépendants. Les auteurs indiquent que le mécanisme ne peut pas être modifié. Dans la suite de ce mémoire, nous présentons **les résultats obtenus avec le Gri-Mech 3.0 sans aucun ajustement cinétique**. Le mécanisme complet est présenté en Annexe 6. En Annexe 8-I se trouvent les résultats des simulations qui utilisent les autres mécanismes concernant l'oxydation du méthane, tels que la « BaseC_0C_2 » [11], Akonnov 0.5 [12] et Leeds 1.5 [13].

II.2. Validation du mécanisme

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les performances du mécanisme **Gri-Mech 3.0** dans nos conditions opératoires particulières par comparaison des prévisions du modèle et des résultats expérimentaux. Pour ce faire, nous nous proposons de présenter les évolutions des conversions expérimentales et simulées du méthane, ainsi que des fractions molaires expérimentales et simulées des produits de la réaction, en fonction de divers paramètres opératoires.

Il est important de souligner que la modélisation confirme que nous avons analysé tous les produits majeurs de la réaction dans l'ensemble des conditions expérimentales étudiées, à l'exception de l'eau, qui est le seul produit majeur que nous n'avons pas pu doser. Concernant le méthanol, le modèle estime que sa production est mineure, pourtant nous l'incluons dans les figures ci-dessous pour comparaison avec le formaldéhyde.

II.2.1. Influence de la température

Un exemple de comparaison entre résultats expérimentaux et de simulation à différentes températures est présenté sur la Figure 4-2, pour les conditions opératoires suivantes : 2 bar, 20 ms, $X_{O2}/X_{CH4} = 2$ et 90% Ar.

Nous constatons que le modèle prévoit correctement l'allure de la conversion du méthane avec l'augmentation de la température. En particulier, l'accord entre la conversion

simulée et expérimentale est satisfaisant pour les températures inférieures à 960°C. Pourtant, il semble que la conversion prévue par le modèle augmente légèrement moins vite que la conversion expérimentale lorsque la température est comprise entre 960°C et 1000°C. Il existe un écart de 10 à 15°C pour atteindre une conversion simulée du méthane identique à la conversion expérimentale.

Quant aux fractions molaires des produits de la réaction, le modèle prévoit la production de HCHO, C_2H_4 et C_2H_6 de manière satisfaisante. D'un point de vue qualitatif, les courbes simulées relatives à CO et H_2 ont des allures semblables aux courbes expérimentales, bien que les rendements de ces deux produits soient sous-estimés pour les températures les plus hautes (>960°C). Par ailleurs, le modèle ne prévoit pas de formation de CO_2 dans tout le domaine de température exploré. Or, nous avons détecté expérimentalement une production importante de CO_2 à partir de 960°C. Enfin, la Figure 4-2 confirme que le méthanol est un produit négligeable d'après le modèle.

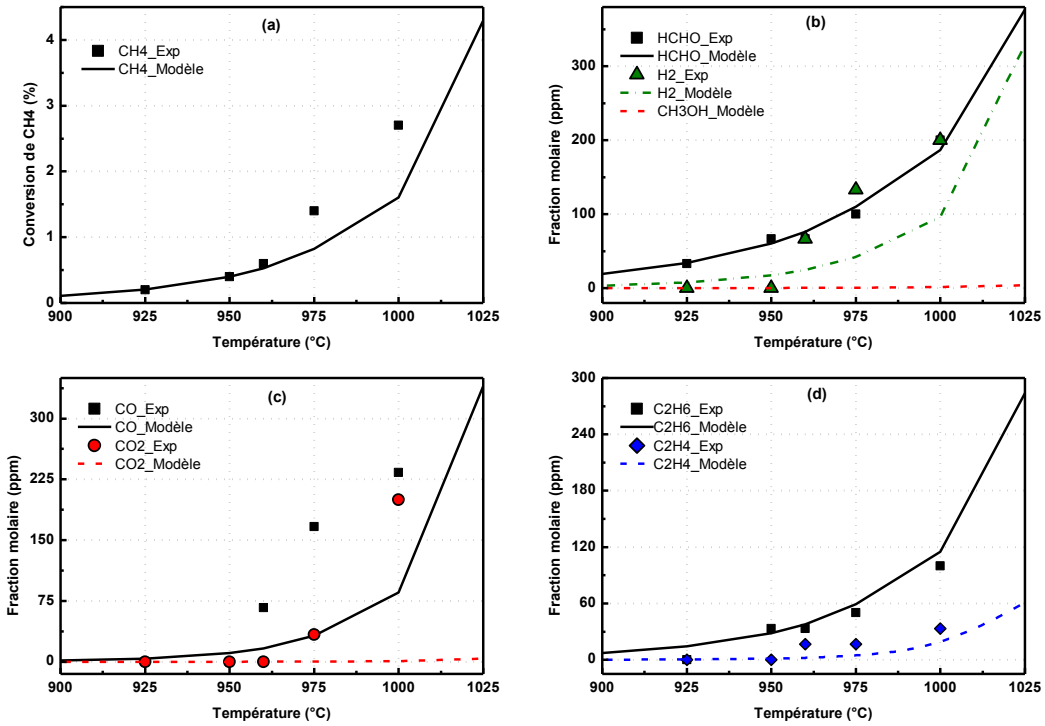


Figure 4-2. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la température (2 bar, 20 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 90% Ar)

La Figure 4-3 présente un autre exemple de l'influence de la température sur la conversion expérimentale et simulée du méthane et sur les fractions molaires des produits de la réaction. Les conditions opératoires sont très différentes de celles de la Figure 4-2 : 2 bar, 60 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 0.5 et 65% Ar.

Le modèle permet de représenter correctement l'évolution de la conversion du méthane en faisant varier la température entre 875°C et 950°C. A 975°C, la conversion est surestimée par le modèle d'un facteur 2. En ce qui concerne les composés oxygénés, le

modèle surestime les fractions molaires de HCHO et prévoit une production faible de CH_3OH pour les températures supérieures à 950°C. Néanmoins, on note que le modèle prévoit toujours une production de HCHO beaucoup plus importante que celle de CH_3OH. Dans le cas des autres produits, outre HCHO, le modèle permet de reproduire généralement les valeurs expérimentales des fractions molaires avec un bon accord.

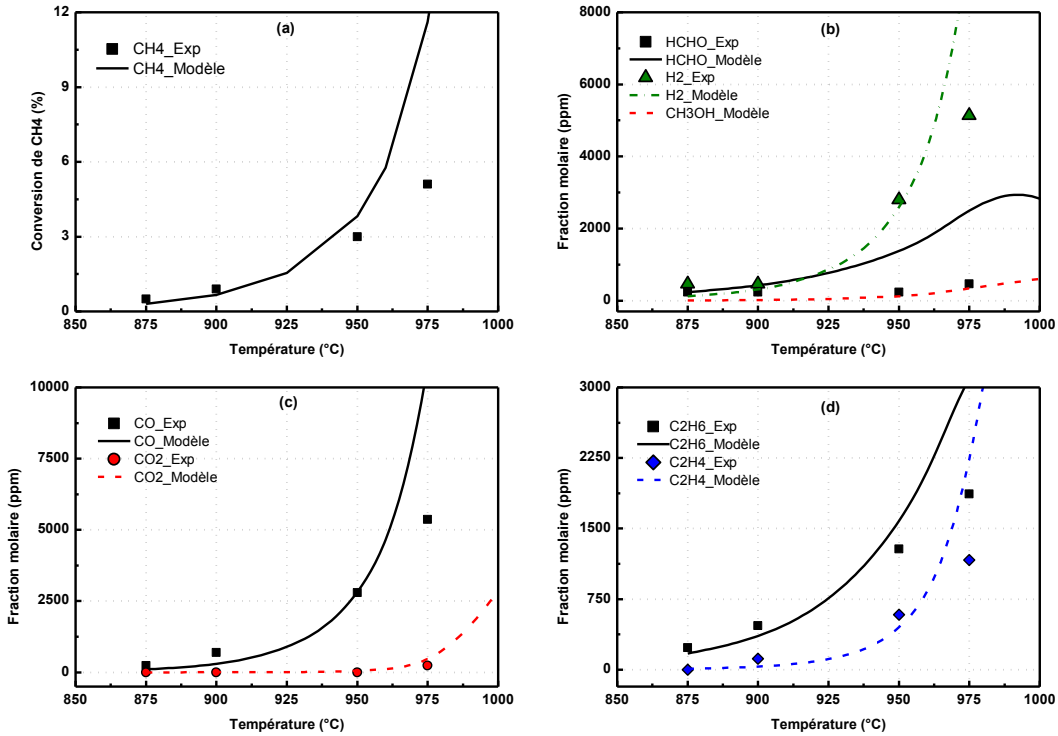


Figure 4-3. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la température (2 bar, 60 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 0.5 et 65% Ar)

II.2.2. Influence du temps de passage

Les résultats simulés et expérimentaux ont été comparés en fonction du temps de passage à 950°C, et à deux valeurs de pression (Figure 4-4 pour 2 bar et Figure 4-5 pour 1.5 bar). Sur les Figures 4-4 et 4-5, les pressions partielles des réactifs (P_{CH4}, P_{O2}) sont identiques, et les teneurs en diluant Ar variables. Les résultats des simulations sur ces deux figures reproduisent les données expérimentales de façon similaire. Dans la suite, nous allons d'abord les discuter ensemble pour le domaine des temps de passage étudié expérimentalement (20-60 ms), puis nous discuterons les résultats des simulations pour les temps de passage supérieurs à 60 ms.

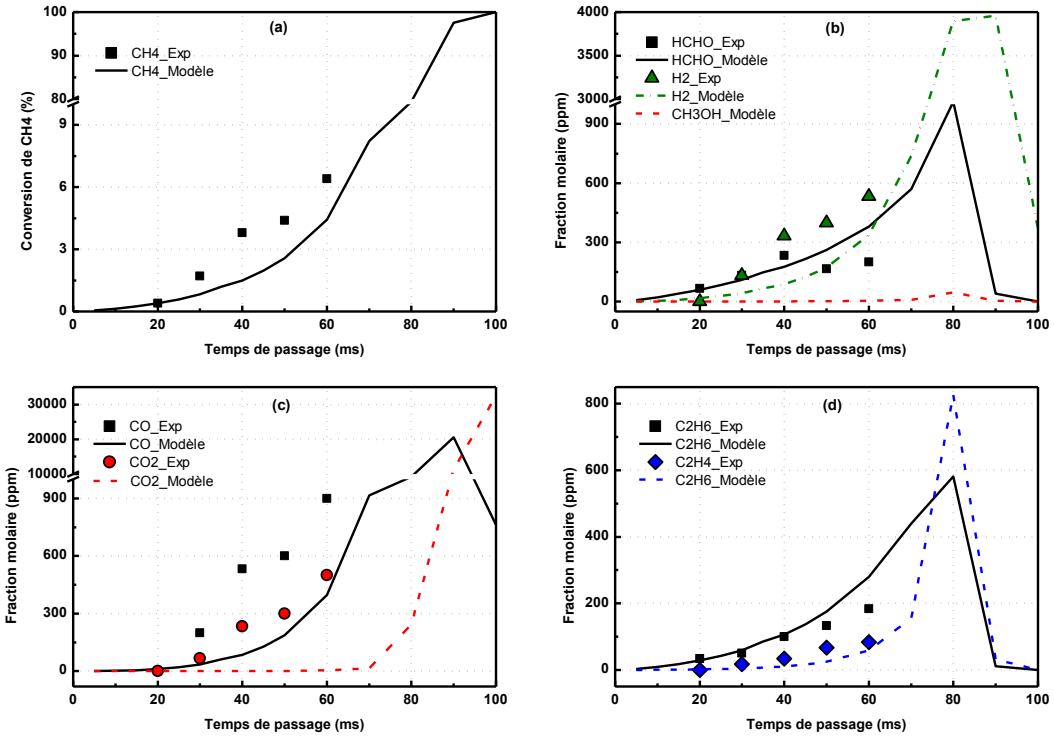


Figure 4-4. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction du temps de passage (2 bar, 950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 90% Ar)

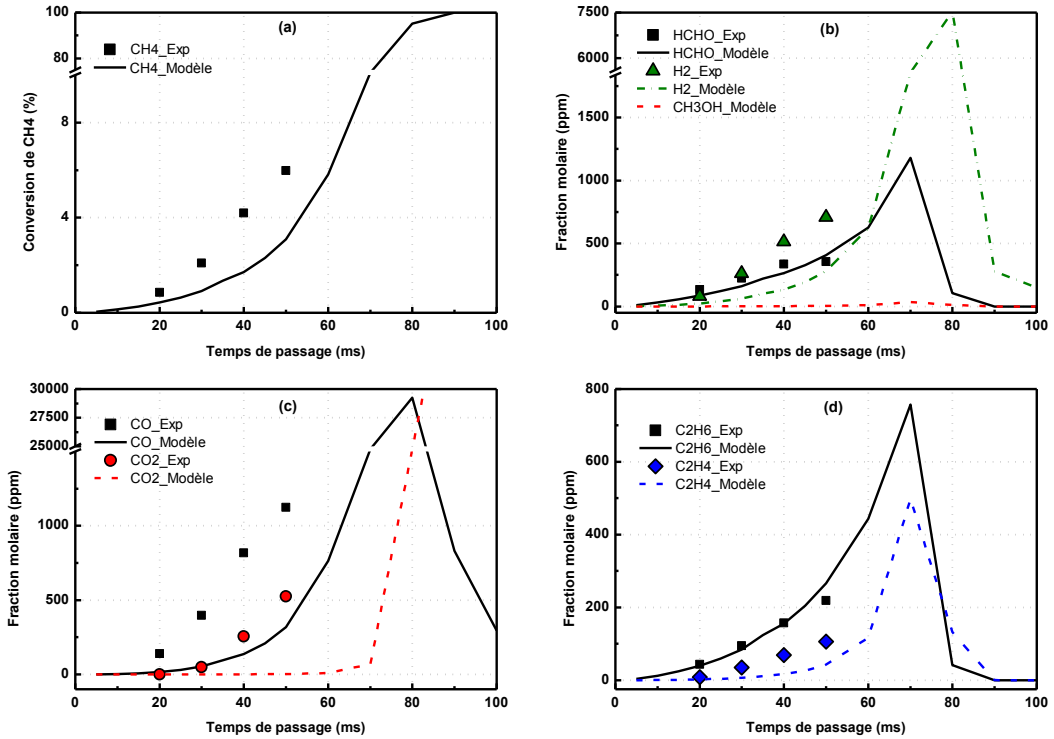


Figure 4-5. Evolution de la conversion du méthane et des fraction molaires des produits en fonction du temps de passage (1.5 bar, 950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 86.7% Ar)

De 20 à 60 ms, nous constatons que les courbes expérimentales et simulées relatives à la conversion du méthane ont des allures semblables. Cependant, la conversion prévue par le

modèle augmente moins vite que la conversion expérimentale. Concernant les fractions molaires de C_2H_6 et de C_2H_4, il existe un bon accord entre les résultats expérimentaux et simulés. Pour CH_3OH, la production prédite par le modèle est négligeable, ce qui est en accord avec nos résultats puisque CH_3OH n'a pas été observé. Pour HCHO, il apparaît que le modèle reproduit correctement son rendement de 20 à 40 ms. L'écart observé entre expérience et simulation tient dans le fait que le modèle prévoit une augmentation continue de la fraction molaire de HCHO sur la gamme des temps de passage de 5-60 ms, alors que nous avons observé expérimentalement qu'elle semble rester constante au-delà de 40 ms. Les fractions molaires de CO et de H_2 sont sous-estimées par le modèle d'un facteur proche de 2 de 20 à 60 ms. En effet, les courbes simulées correspondantes sont un peu décalées vers les temps de passage supérieurs. La différence entre expérience et modèle la plus importante réside en la production de CO_2. Nous avons observé une augmentation significative de la quantité de CO_2, alors que le modèle en prévoit une production très minime de 10 à 70 ms.

Les Figures 4-4 et 4-5 présentent également les résultats simulés pour les temps de passage supérieurs à 60 ms. La conversion du méthane prévue par le modèle augmente très rapidement au-delà de 70 ms et présente une allure auto-accélérée ; en particulier, elle atteint 100% pour 100 ms à 2 bar (Figure 4-4), et pour 90 ms à 1.5 bar (Figure 4-5). Les fractions molaires des produits de réaction, tels que HCHO, H_2, CO, C_2H_6 et C_2H_4, atteignent leurs valeurs maximales pour 80-90 ms, puis diminuent. Le modèle prédit que CO_2 est formé significativement à partir de 70 ms pour les deux pressions. A 100 ms, les seuls produits carbonés sont CO et CO_2, correspondant à la conversion totale du méthane.

La Figure 4-6 présente la comparaison entre les résultats simulés et expérimentaux obtenus dans les conditions opératoires suivantes : 2bar, 900°C, $X_{O2}/X_{CH4} = 2$ et 85% Ar. Nous constatons que le modèle simule correctement la conversion du méthane, bien que les valeurs soient un peu sous estimées de 40 à 60 ms. Le modèle permet de reproduire les évolutions des fractions molaires des produits sauf dans le cas de CO_2. La courbe simulée relative à CO_2 est toujours horizontale correspondant à des valeurs de l'ordre de 0-10 ppm, mais nous en avons obtenu expérimentalement des quantités non négligeables vers 50-60 ms.

Toujours concernant l'influence du temps de passage, la Figure 4-7 compare les conversions du méthane expérimentales et simulées ainsi que les fractions molaires expérimentales et simulées des produits pour les conditions opératoires suivantes : 2 bar, 900°C, $X_{O2}/X_{CH4} = 1$ et 65% Ar. Nous constatons qu'il existe un bon accord entre les résultats expérimentaux et simulés, à l'exception des fractions molaires de HCHO, qui sont un peu surestimées, notamment pour les temps de passage de l'ordre de 60 ms.

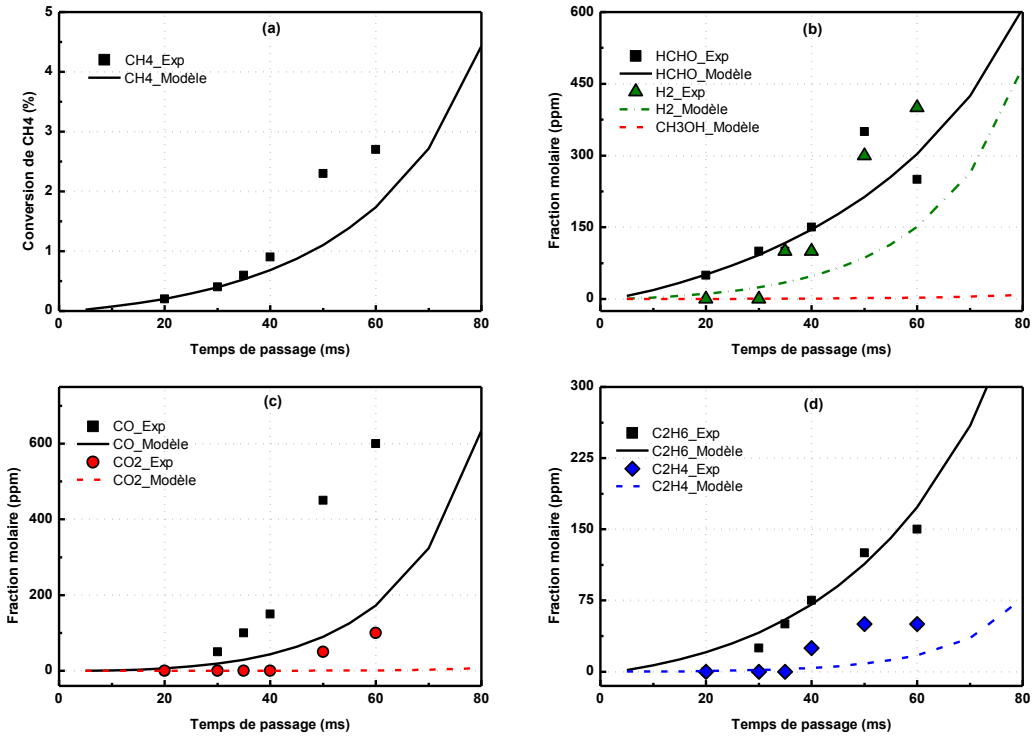


Figure 4-6. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction du temps de passage (2 bar, 900 °C, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 85% Ar)

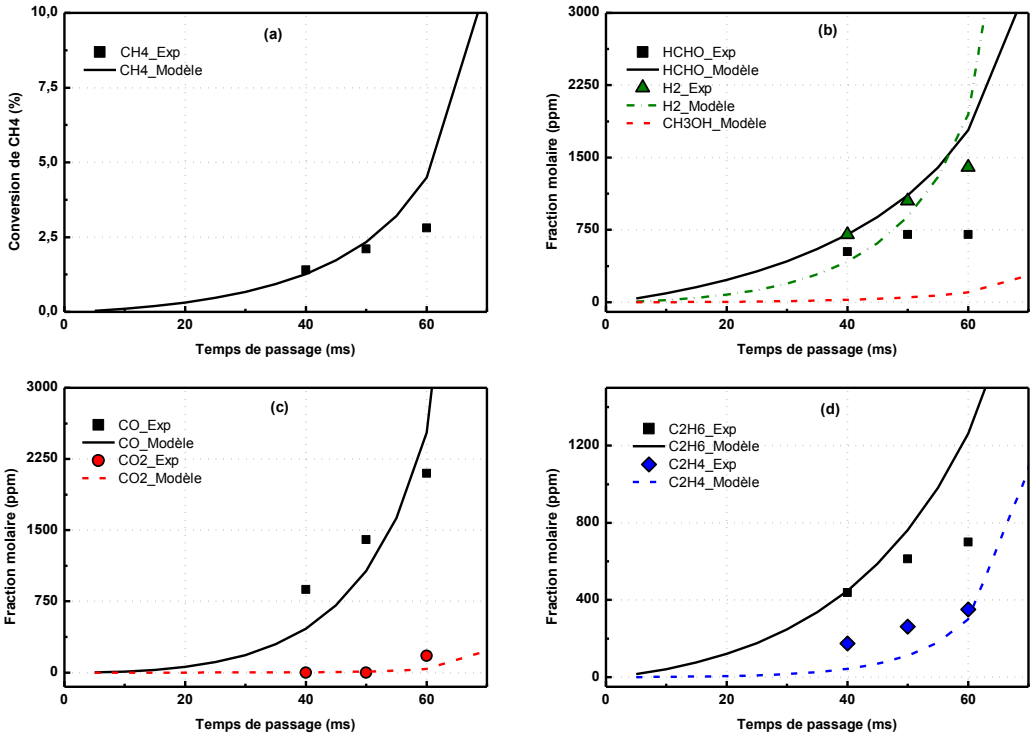


Figure 4-7. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction du temps de passage (2 bar, 900 °C, X_{O2}/X_{CH4} = 1 et 65% Ar)

II.2.3. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4}

Concernant l'influence du rapport X_{O2}/X_{CH4}, la Figure 4-8 confronte les conversions simulées du méthane avec les conversions expérimentales à trois températures différentes. Nous constatons tout d'abord que l'accord entre expérience et modèle est bon à faible avancement (conversion du méthane < 10%). Cependant, un décalage systématique est observé à plus fort avancement. En effet, la conversion expérimentale du méthane augmente presque linéairement avec l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4}. Le modèle permet de rendre compte de cette tendance. Toutefois, la conversion prévue par le modèle semble augmenter trop vite jusqu'à la conversion totale lorsque le rapport X_{O2}/X_{CH4} atteint une certaine valeur. Ce rapport X_{O2}/X_{CH4} critique est variable, et dépend des autres paramètres opératoires, tels que la température et le temps du passage.

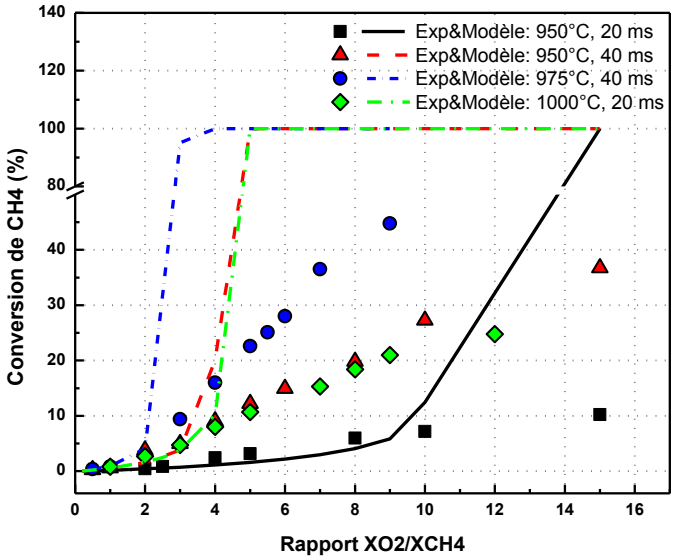


Figure 4-8. Evolution de la conversion du méthane en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4} (autres conditions opératoires : 2 bar et 90% Ar)

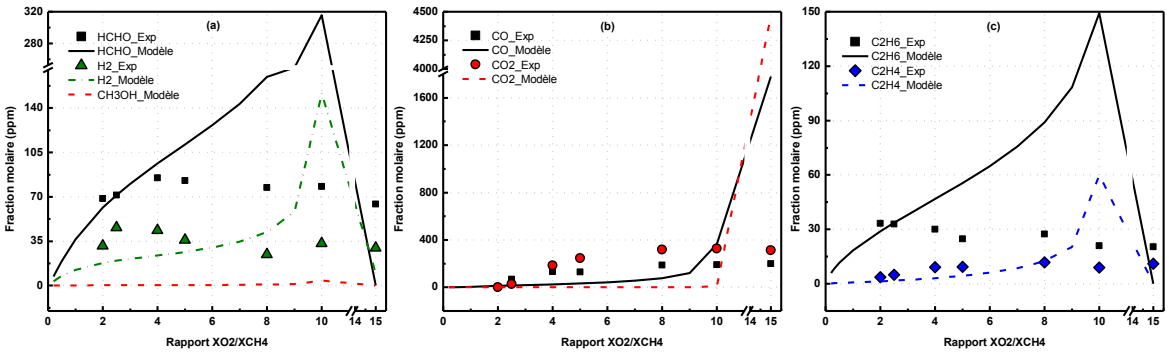


Figure 4-9. Evolution des fractions molaires des produits en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4} (2 bar, 950°C, 20 ms et 90% Ar)

Un exemple de comparaison des fractions molaires des produits est illustré par la Figure 4-9. Les conditions opératoires sont les suivantes : 2 bar, 950°C, 20 ms et 90% Ar. Si

l'on examine le domaine $X_{O2}/X_{CH4} < 10$, où la courbe simulée de la conversion du méthane est proche de la courbe expérimentale (Figure 4-8, en noir), on constate que la production de CO et CO_2 est largement sous-estimée. Concernant HCHO, le modèle prédit correctement les fractions molaires pour $X_{O2}/X_{CH4} < 4$, et prévoit une augmentation continue de HCHO avec l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4} jusqu'à 10, alors qu'elles semblent peu changer expérimentalement, ou encore légèrement diminuer pour X_{O2}/X_{CH4} compris entre 4 et 10. On constate qu'il existe un bon accord entre les fractions molaires simulées et expérimentales de C_2H_4 pour X_{O2}/X_{CH4} compris entre 2 et 8. Par contre, les fractions molaires de C_2H_6 sont généralement surestimées. Pour $X_{O2}/X_{CH4} > 10$, le modèle prévoit une augmentation considérable de la production de CO et CO_2 et une diminution rapide des quantités de H_2, HCHO, C_2H_6 et C_2H_4, ce qui conduit directement à l'oxydation totale du méthane.

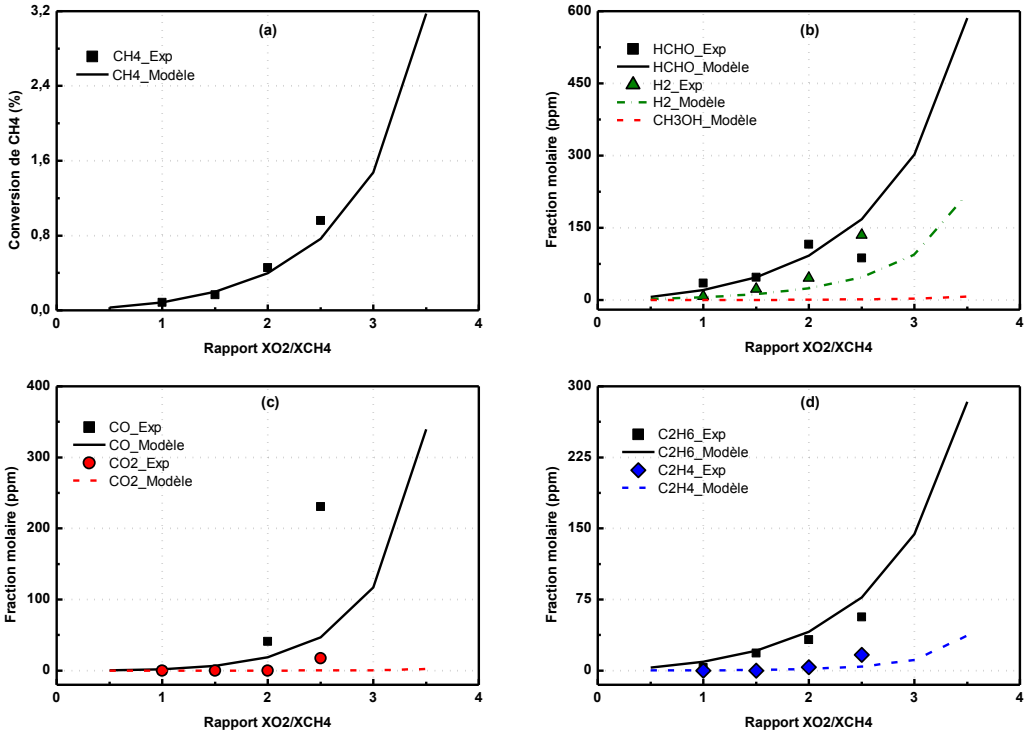


Figure 4-10. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4} (2 bar, 900°C, 30 ms, X_{CH4} = 5% maintenue constante)

La Figure 4-10 présente une autre série étudiant l'influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} obtenue dans les conditions opératoires suivantes : 2 bar, 900°C et 30 ms. Notons que cette série a été réalisée avec une fraction molaire du méthane constante (X_{CH4} = 5%), c'est-à-dire que le rapport X_{O2}/X_{CH4} varie par modification de la teneur en O_2 et en diluant Ar.

Nous constatons que le modèle reproduit de manière quantitative la conversion du méthane pour ce cas d'avancement très faible (conversion du méthane < 1%). De plus, l'accord entre les fractions molaires expérimentales et celles prévues par le modèle est satisfaisant pour tous les produits pour $X_{O2}/X_{CH4} < 2$. Pour $X_{O2}/X_{CH4} = 2.5$, nous constatons que la production de HCHO est surestimée, ce qui est lié directement à la sous-estimation de la production de CO et CO_2. En outre, le modèle sous-estime la fraction molaire de H_2. Pour

les hydrocarbures C_2, la somme des fractions molaires de C_2H_6 et C_2H_4 est toujours prévue correctement, bien que C_2H_6 soit légèrement surestimée pour $X_{O2}/X_{CH4} = 2.5$, à l'inverse de C_2H_4.

II.2.4. Influence de la dilution

On effectue aussi la comparaison entre les résultats obtenus par simulation du modèle et par l'expérience à 900°C (Figure 4-11) et à 950°C (Figure 4-12) pour différentes teneurs en diluant Ar. Il est clair que la pression partielle des réactifs est liée directement à la teneur en diluant lorsque la pression est maintenue constante. Notons que la somme des pressions partielles des réactifs diminue avec l'augmentation de la teneur en diluant.

Nous constatons, sur la Figure 4-11, que le modèle simule correctement la conversion expérimentale du méthane en fonction de la teneur en diluant. Les allures des courbes simulées représentant les fractions molaires des différents produits suivent fidèlement les tendances des courbes expérimentales, sauf dans le cas particulier de HCHO. Nous avons observé expérimentalement une légère diminution de la production de HCHO quand la teneur en Ar passe de 85% à 80%. Par contre, le modèle prédit une augmentation continue de sa quantité lorsque la teneur en Ar diminue de 90 à 75%. La fraction molaire de CO paraît toujours sous-estimée.

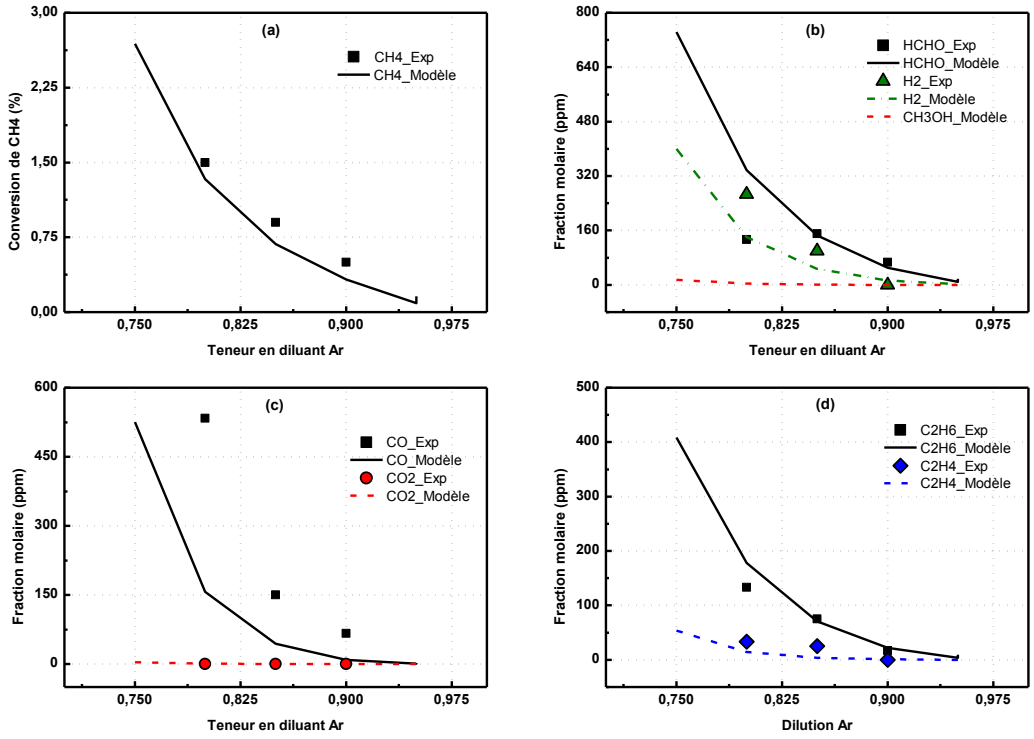


Figure 4-11. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la teneur en diluant Ar (2 bar, 900°C, 40 ms et $X_{O2}/X_{CH4} = 2$)

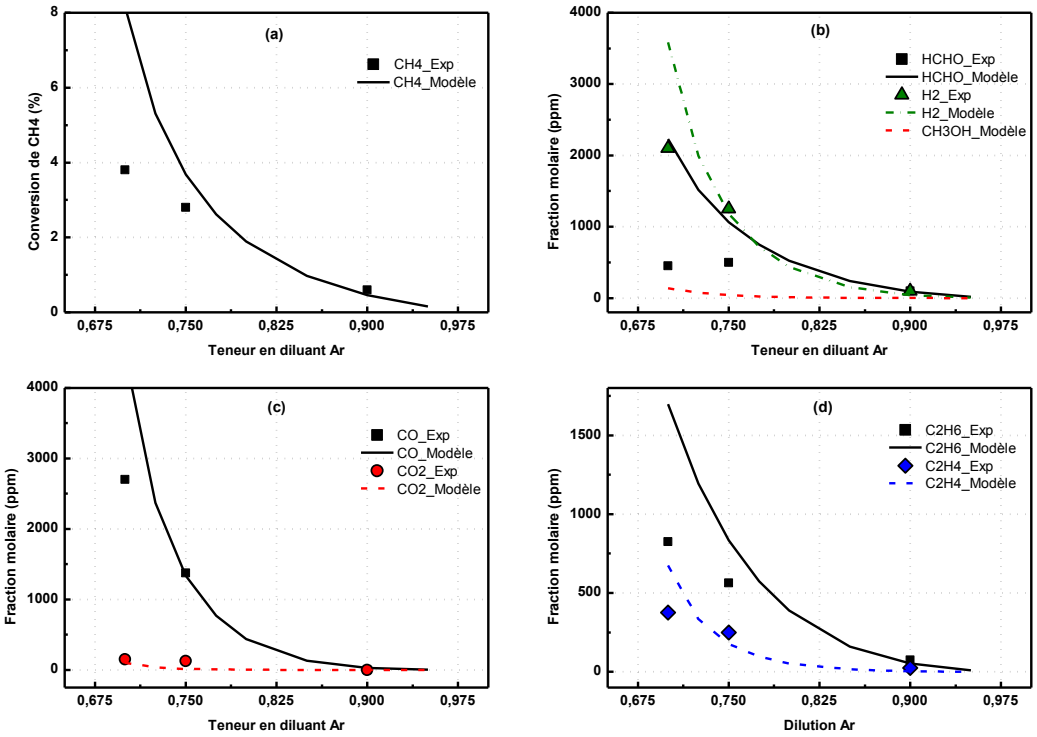


Figure 4-12. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la teneur en diluant Ar (2 bar, 950°C, 40 ms et X_{O2}/X_{CH4} = 1)

Les résultats des simulations sur la Figure 4-12 montrent que le modèle rend compte de l'influence de la teneur en diluant sur la conversion du méthane à 950°C, au moins quant à l'allure des courbes. Toutefois, avec 70% en diluant Ar, la conversion du méthane est surestimée par le modèle d'un facteur 2, ce qui est en relation directe avec une large surestimation de la production de HCHO dans ces conditions opératoires. En ce qui concerne les autres produits, nous constatons que l'accord entre les fractions molaires expérimentales et simulées est acceptable.

II.2.5. Conclusion et discussion

A la lecture des figures ci-dessus, nous pouvons conclure que le mécanisme Gri-Mech 3.0 est globalement en bon accord avec nos résultats expérimentaux obtenus sur un large domaine expérimental et dans des conditions opératoires particulières. Un accord quantitatif est obtenu pour les conditions suivantes : **1-2 bar, 875-1000°C, 20-60 ms, et avec 70-90% en diluant Ar**. Quant au rapport X_{O2}/X_{CH4}, la gamme de validation du mécanisme semble dépendre des autres conditions opératoires.

On peut remarquer que le modèle permet de reproduire correctement l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur la réaction à faible avancement (< 10%). Toutefois, le modèle prédit que l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4}, du temps de passage ou de la température entraîne une augmentation rapide de la conversion du méthane jusqu'à l'oxydation totale, ce qui conduit à un accroissement significatif de l'écart entre l'expérience

et le modèle. La production de HCHO est alors généralement surestimée par le modèle, alors que celle de CO et CO_2 est souvent sous-estimée.

Les écarts obtenus entre les résultats expérimentaux et simulés pourraient être dus à deux causes.

D'une part, le modèle cinétique Gri-Mech 3.0 est un mécanisme général pour l'oxydation du méthane, qui a été validé par des données expérimentales venant de diverses sources. Il existe donc encore des incertitudes sur les paramètres cinétiques des réactions qui constituent le mécanisme dans nos conditions expérimentales. Selon nous, des ajustements sur certains paramètres cinétiques amélioreraient la prédiction du modèle, notamment pour mieux reproduire les résultats expérimentaux à fort avancement. Cependant, aucune modification du mécanisme n'est recommandée par les auteurs du Gri-Mech 3.0. En effet, chaque modification effectuée risquerait d'introduire des changements importants sur les performances du mécanisme dans les domaines déjà validés. Par conséquent, l'optimisation de ce mécanisme homogène n'a pas été effectuée dans ce travail de thèse.

D'autre part, les écarts observés pourraient s'expliquer par l'intervention des réactions hétérogènes sur la surface du microréacteur. Bien que le matériau du microréacteur (quartz) soit relativement inerte, des réactions hétérogènes pourraient avoir lieu à cause du grand rapport S/V de notre microréacteur (40 cm^{-1}). L'effet de la paroi est généralement connu pour conduire à la terminaison des radicaux. D'après la littérature, la destruction des radicaux $HO_2\cdot$, $OH\cdot$, la décomposition de H_2O_2 et HCHO à la surface du réacteur ne peuvent pas être négligées dans certaines conditions [14-17]. De plus, Bobrova et al. (2007) [18] suggèrent qu'en présence d'une surface contenant SiO_2 (paroi du réacteur en quartz, matériaux en silice dans le réacteur, catalyseur contenant de la silice, etc.), l'oxydation directe du méthane en formaldéhyde a lieu par un processus hétéro-homogène. Le mécanisme impliqué consiste en l'initiation de radicaux libres à la surface ainsi qu'en la propagation de la chaîne en phase gazeuse. Au vu des résultats, la formation hétérogène de CO_2 pourrait également être envisagée. Dans le cadre de cette thèse, nous avons aussi étudié la réaction d'oxydation partielle du méthane dans un autre réacteur annulaire (S/V : 20 cm^{-1}) et un réacteur tubulaire (S/V : 10 cm^{-1}) pour mettre en évidence les réactions hétérogènes susceptibles d'intervenir dans notre situation (résultats présentés dans l'Annexe 5). Néanmoins, à ce stade de l'étude, il apparaît difficile de conclure et de développer un mécanisme hétérogène pour corriger raisonnablement les résultats des simulations à cause de la complexité d'un tel mécanisme, d'autant que les différences observées entre les différents réacteurs peuvent être potentiellement également dues à des profils de température différents.

En résumé, étant donné l'accord global sur un large domaine entre les résultats expérimentaux et de simulation, nous considérons que le mécanisme homogène Gri-Mech 3.0 est validé, au moins pour les faibles avancements de la réaction (conversion du méthane < 10%) dans nos conditions expérimentales. Aussi, il a été estimé que les réactions hétérogènes

doivent avoir un effet mineur, tout du moins elles n'affectent pas radicalement l'oxydation partielle homogène du méthane dans notre microréacteur.

II.3. Analyse cinétique

La validation globale du mécanisme Gri-Mech 3.0 nous permet de réaliser une étude mécanistique détaillée grâce à une analyse de flux et une analyse de sensibilité. Il est à noter que dans le cadre de cette thèse, les analyses cinétiques ont été effectuées en utilisant une cascade isotherme de 20 RPA. Les résultats de la simulation pourraient légèrement différer de ceux obtenus en tenant compte du profil de température dans le microréacteur, mais on peut remarquer que les chemins réactionnels ainsi que les réactions sensibles sont similaires dans ces deux cas. En outre, nous signalons que la numérotation des réactions citées dans ce paragraphe correspond à l'ordre d'apparition dans le Gri-Mech 3.0 (Annexe 6).

Une analyse de flux a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes : 2 bar, 950°C, 20 ms, $X_{O2}/X_{CH4} = 2$ et 90% Ar, pour lesquelles la conversion du méthane simulée est de 0.65%. Le logiciel Chemkin II nous montre respectivement les flux des réactions pour la cascade des 20 RPA, par lesquels nous pouvons déterminer l'évolution du système réactif le long du réacteur piston modèle. Le schéma réactionnel général en termes de consommation du réactif CH_4 et de formation des produits est illustré sur la Figure 4-13. L'épaisseur des flèches est proportionnelle aux ordres de grandeur des pourcentages indiqués, représentant l'importance globale de la **consommation** de l'espèce par la voie indiquée le long du microréacteur. Il est à noter que l'importance locale d'une réaction varie plus ou moins le long de la cascade des 20 RPA à cause de l'avancement de la réaction. Ainsi, nous avons mis des intervalles de valeurs sur la Figure 4-13. Toutefois, on remarque que, pour ces conditions, les réactions dominantes restent les mêmes pour tous les RPA.

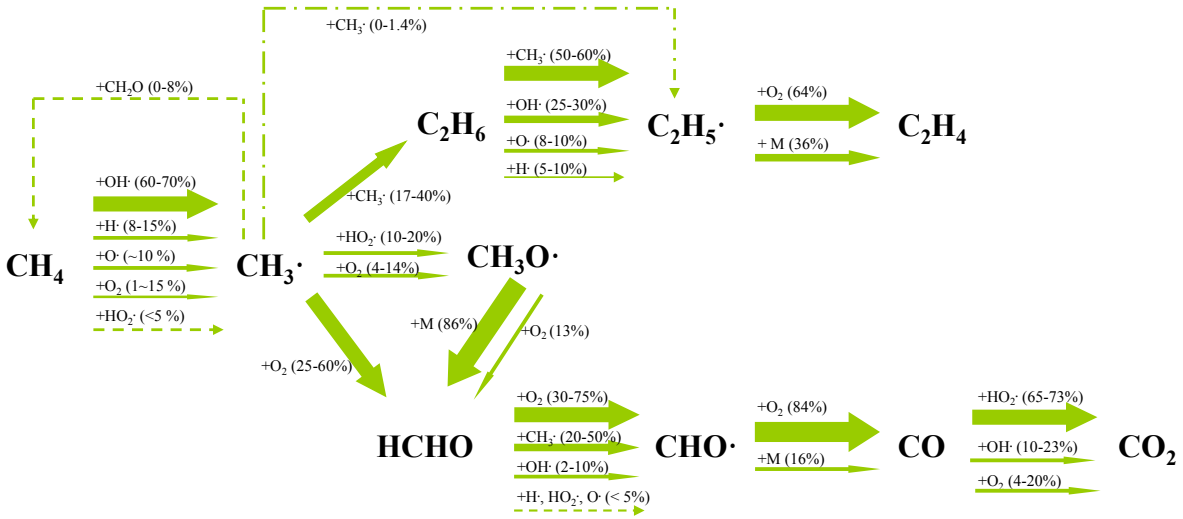


Figure 4-13. Schéma général des chemins réactionnels de l'oxydation partielle du méthane (2 bar, 950°C, 20 ms, $X_{O2}/X_{CH4} = 2$ et 90% Ar) en % du flux consommateur des espèces

La réaction d'amorçage consiste en la production de $CH_3\cdot$ par CH_4 et O_2 (-R118). Toutefois, cette voie est minoritaire et, en raison des branchements, CH_4 est principalement (60-70%) consommé par des réactions de métathèse avec $OH\cdot$ (R98) et partiellement converti par les radicaux $H\cdot$ (R53), $O\cdot$ (R11), et $HO_2\cdot$ (-R157). En outre, la réaction (R53) permet de produire l'essentiel de H_2.

$$CH_4 + O_2 \Leftrightarrow CH_3\cdot + HO_2\cdot \quad \text{(-R118)}$$

$$CH_4 + OH\cdot \Leftrightarrow CH_3\cdot + H_2O \quad \text{(R98)}$$

$$CH_4 + H\cdot \Leftrightarrow CH_3\cdot + H_2 \quad \text{(R53)}$$

$$CH_4 + O\cdot \Leftrightarrow CH_3\cdot + OH\cdot \quad \text{(R11)}$$

$$CH_4 + HO_2\cdot \Leftrightarrow CH_3\cdot + H_2O_2 \quad \text{(-R157)}$$

Les radicaux $CH_3\cdot$ formés suivent ensuite deux voies de consommation, à savoir la voie pyrolytique pour la formation de C_2H_6 (R158) et des radicaux $C_2H_5\cdot$ (R159), ainsi que la voie oxydante qui concerne principalement trois réactions, conduisant à la formation directe de HCHO (R156) et également des radicaux $CH_3O\cdot$ (R119 et R155).

$$2CH_3\cdot(+M) \Leftrightarrow C_2H_6(+M) \quad \text{(R158)}$$

$$2CH_3\cdot \Leftrightarrow H\cdot + C_2H_5\cdot \quad \text{(R159)}$$

$$CH_3\cdot + O_2 \Leftrightarrow OH\cdot + CH_2O \quad \text{(R156)}$$

$$HO_2\cdot + CH_3\cdot \Leftrightarrow OH\cdot + CH_3O\cdot \quad \text{(R119)}$$

$$CH_3\cdot + O_2 \Leftrightarrow O\cdot + CH_3O\cdot \quad \text{(R155)}$$

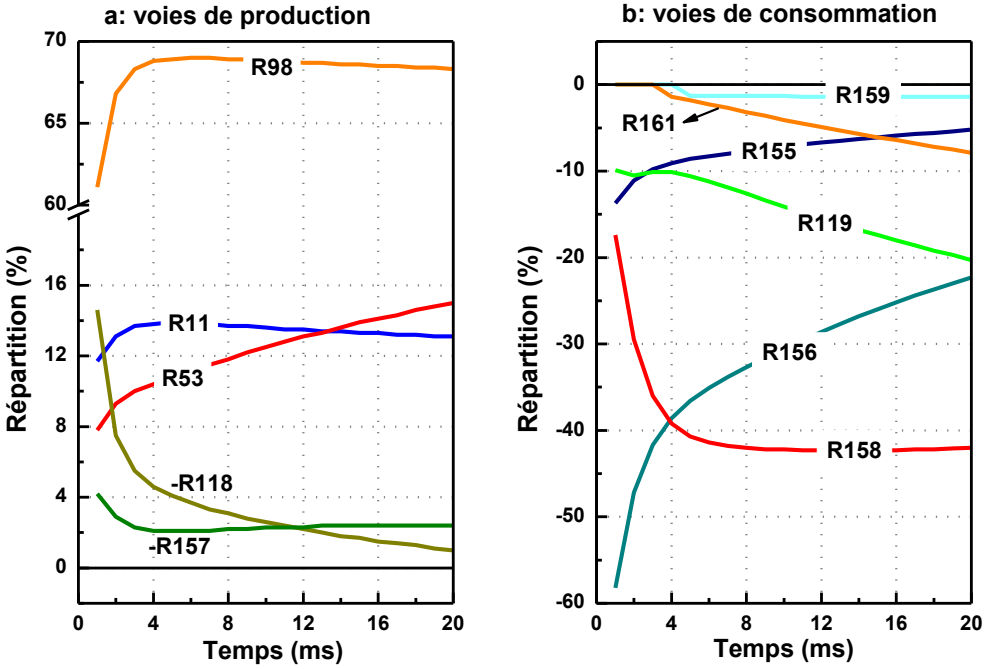


Figure 4-14. Evolution des répartitions des voies de production et de consommation de $CH_3\cdot$ le long du microréacteur (2 bar, 950°C, 20 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 90% Ar)

L'évolution des répartitions des voies de production et de consommation de $CH_3\cdot$ le long du microréacteur (uniquement pour la zone chauffée) est présentée sur la Figure 4-14. Comme mentionné précédemment, il existe une correspondance directe entre la position de chaque RPA et le temps de passage. C'est pourquoi, l'axe des abscisses est présenté sous forme d'une échelle de temps. La Figure 4-14.a montre que les voies de production de $CH_3\cdot$ correspondent bien, aux tous premiers instants, aux réactions de consommation de CH_4 que nous avons présentées précédemment (-R118, R98, R53, R11 et -R157). La Figure 4-14.b montre que la répartition de la voie pyrolytique (R158, essentiellement) dans le flux consommateur de $CH_3\cdot$ augmente rapidement au début (0-4 ms), puis se stabilise autour de 42% (en valeur absolue). En ce qui concerne la voie d'oxydation de $CH_3\cdot$, l'importance de la réaction R156 diminue continuellement le long du microréacteur et celle de la réaction R119 suit une tendance inverse.

$$CH_4 + O_2 \Leftrightarrow CH_3\cdot + HO_2\cdot \quad \text{(-R118)}$$

$$CH_4 + OH\cdot \Leftrightarrow CH_3\cdot + H_2O \quad \text{(R98)}$$

$$CH_4 + H\cdot \Leftrightarrow CH_3\cdot + H_2 \quad \text{(R53)}$$

$$CH_4 + O\cdot \Leftrightarrow CH_3\cdot + OH\cdot \quad \text{(R11)}$$

$$CH_4 + HO_2\cdot \Leftrightarrow CH_3\cdot + H_2O_2 \quad \text{(-R157)}$$

$$CH_3\cdot + O_2 \Leftrightarrow OH\cdot + CH_2O \quad \text{(R156)}$$

$$HO_2\cdot + CH_3\cdot \Leftrightarrow OH\cdot + CH_3O\cdot \quad \text{(R119)}$$

Nous constatons, sur la Figure 4-13, que les C_2H_6 et $C_2H_5\cdot$ formés mènent, après des réactions de déshydrogénation, à la formation de C_2H_4. Ce dernier peut réagir pour donner C_2H_2, mais les vitesses des réactions concernées sont très faibles. De plus, dans le cadre de cette thèse, C_2H_2 n'a été détecté dans aucune condition opératoire. C'est pour ces deux raisons que C_2H_2 n'est pas inclus dans le schéma réactionnel. Selon l'étude de Simon et al. (2007) [19], les composés C_2 peuvent aussi être oxydés en CO_x via les radicaux $CHO\cdot$. Dans nos conditions opératoires, l'oxydation d'hydrocarbures C_2 est négligeable puisqu'elle représente un flux très faible, quelle que soit la position du RPA dans la cascade.

Pour HCHO, l'évolution de la répartition des voies de production et de consommation le long du microréacteur est présentée sur la Figure 4-15. Nous constatons que HCHO est formé via l'oxydation directe de $CH_3\cdot$ par O_2 (R156) et aussi via la décomposition ou la métathèse du radical $CH_3O\cdot$ (-R57 et R170). En fonction du temps, l'importance de la réaction R156 dans le flux de formation de HCHO subit une diminution de 71% à 47% et celle de la réaction -R57 augmente modérément de 25% à 46%. Le flux de consommation de HCHO est constitué majoritairement des réactions R161 et R32, conduisant au radical $CHO\cdot$, qui réagit ensuite pour produire les CO_x (Figure 4-13). Le reste est représenté par les quatre réactions impliquant les radicaux $OH\cdot$ (R101), $H\cdot$ (R58), $HO_2\cdot$ (R121) et $O\cdot$ (R15).

$$CH_3\cdot + O_2 \Leftrightarrow OH\cdot + CH_2O \quad \text{(R156)}$$

$$CH_3O\cdot(+M) \Leftrightarrow CH_2O + H\cdot(+M) \quad \text{(-R57)}$$

$$CH_3O\cdot + O_2 \Leftrightarrow HO_2\cdot + CH_2O \quad \text{(R170)}$$

$$CH_3\cdot + CH_2O \Leftrightarrow HCO\cdot + CH_4 \quad \text{(R161)}$$

$$O_2 + CH_2O \Leftrightarrow HO_2\cdot + HCO\cdot \quad \text{(R32)}$$

$$OH\cdot + CH_2O \Leftrightarrow HCO\cdot + H_2O \quad \text{(R101)}$$

$$H\cdot + CH_2O \Leftrightarrow HCO\cdot + H_2 \quad \text{(R58)}$$

$$HO_2\cdot + CH_2O \Leftrightarrow HCO\cdot + H_2O_2 \quad \text{(R121)}$$

$$O\cdot + CH_2O \Leftrightarrow OH\cdot + HCO\cdot \quad \text{(R15)}$$

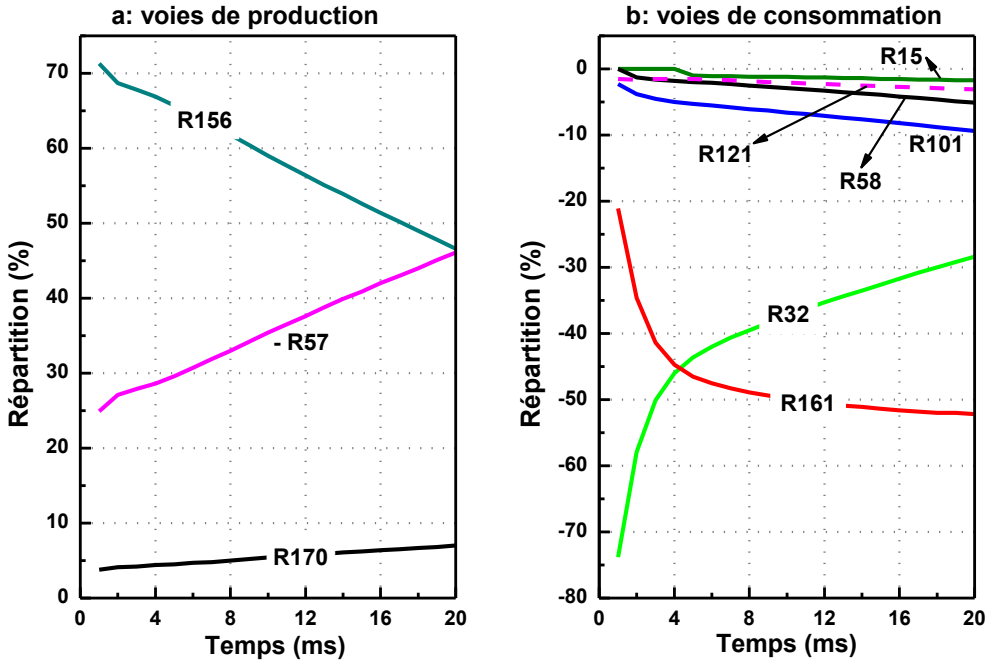


Figure 4-15. Evolution des répartitions des voies de production et de consommation de HCHO le long du microréacteur (2 bar, 950°C, 20 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 90% Ar)

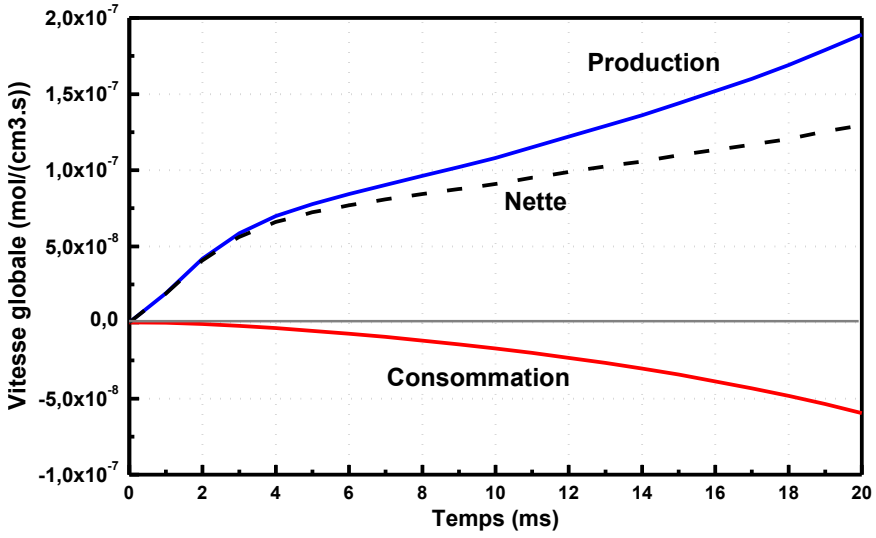


Figure 4-16. Vitesses globales de production et de consommation de HCHO le long du microréacteur (2 bar, 950°C, 20 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 90% Ar)

Nous constatons, sur la Figure 4-16, que la vitesse globale des principales réactions de formation de HCHO augmente le long du microréacteur. La vitesse globale de disparition de HCHO démarre plus tard (vers 4 ms) que celle de sa production, et elle aussi augmente continûment au cours du temps. Cela confirme qu'une sélectivité intéressante en HCHO ne peut être obtenue que par contrôle du temps de réaction.

Concernant CH_3OH, d'après le mécanisme, la réaction -R163 représente plus de 90% de sa vitesse globale de production. Néanmoins, cette réaction demeure largement minoritaire en termes de flux de consommation de $CH_3O\cdot$ (100 fois plus faible) par rapport aux deux autres réactions de formation de HCHO (-R57 et R170). En effet, nos conditions opératoires (haute température et riche en oxygène) sont plus favorables à la conversion de $CH_3O\cdot$ en HCHO qu'en CH_3OH. Par conséquent, il est normal que la quantité formée de CH_3OH soit très faible et non détectée expérimentalement. Aussi, CH_3OH n'a pas été retenu lors de l'élaboration des chemins réactionnels de la Figure 4-13.

$$CH_3O\cdot + CH_4 \Leftrightarrow CH_3\cdot + CH_3OH \quad \text{(-R163)}$$

$$CH_3O\cdot (+M) \Leftrightarrow CH_2O + H\cdot (+M) \quad \text{(-R57)}$$

$$CH_3O\cdot + O_2 \Leftrightarrow HO_2\cdot + CH_2O \quad \text{(R170)}$$

Hors $CH_3O\cdot$, CH_3OH peut également être formé via le radical $CH_3O_2\cdot$ selon certains auteurs [15, 20-22]. On remarque que le mécanisme Gri-Mech 3.0 ne contient pas l'espèce $CH_3O_2\cdot$. Cependant, cela n'influence pas la prédiction de la production de CH_3OH, parce que la formation de $CH_3O\cdot$ à partir de $CH_3\cdot$ est beaucoup plus favorable qu'à partir de $CH_3O_2\cdot$ pour les températures supérieures à 900 K [23], comme dans notre cas.

En résumé, nous pouvons donc conclure que la compétition entre la voie pyrolytique et la voie oxydante du méthane dépend principalement des réactions R158, R156, R119. D'un point de vue cinétique, les concentrations en O_2 et en $CH_3\cdot$ jouent un rôle important dans cette concurrence, tout comme le rapport X_{O2}/X_{CH4}, ce qui a été montré dans les expériences. De plus, HCHO peut être consommé directement par O_2 (R32). Ainsi, afin d'obtenir une grande sélectivité en HCHO, il faut trouver un rapport X_{O2}/X_{CH4} optimal et maintenir un temps de passage faible. Concernant le rendement en HCHO, il est lié à la conversion du méthane. Malheureusement, il semble très difficile d'éviter l'oxydation de HCHO lorsque la conversion du méthane augmente. Enfin, une analyse de sensibilité est présentée en Annexe 7-I.

$$2CH_3\cdot (+M) \Leftrightarrow C_2H_6 (+M) \quad \text{(R158)}$$

$$CH_3\cdot + O_2 \Leftrightarrow OH\cdot + CH_2O \quad \text{(R156)}$$

$$HO_2\cdot + CH_3\cdot \Leftrightarrow OH\cdot + CH_3O\cdot \quad \text{(R119)}$$

$$O_2 + CH_2O \Leftrightarrow HO_2\cdot + HCO\cdot \quad \text{(R32)}$$

III. Système CH_4-O_2-NO_2

Dans ce paragraphe, nous présentons le mécanisme $CH_4/O_2/NO_2$, nous le validons après quelques modifications, puis nous en développons une analyse cinétique.

III.1. Mécanisme CH_4-O_2-NO_2

III.1.1. Choix du mécanisme de base

De nombreuses recherches concernant l'influence des NO_x sur l'oxydation des hydrocarbures ont été menées, mais les analyses cinétiques concernant leur rôle joué sur la production des composés oxygénés restent rares. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi le mécanisme proposé par Zalc et al. (2006) [24] comme point de départ, mécanisme qui a été développé à partir du Gri-Mech 3.0 et du mécanisme établi par Takemoto et al. (2001) [25].

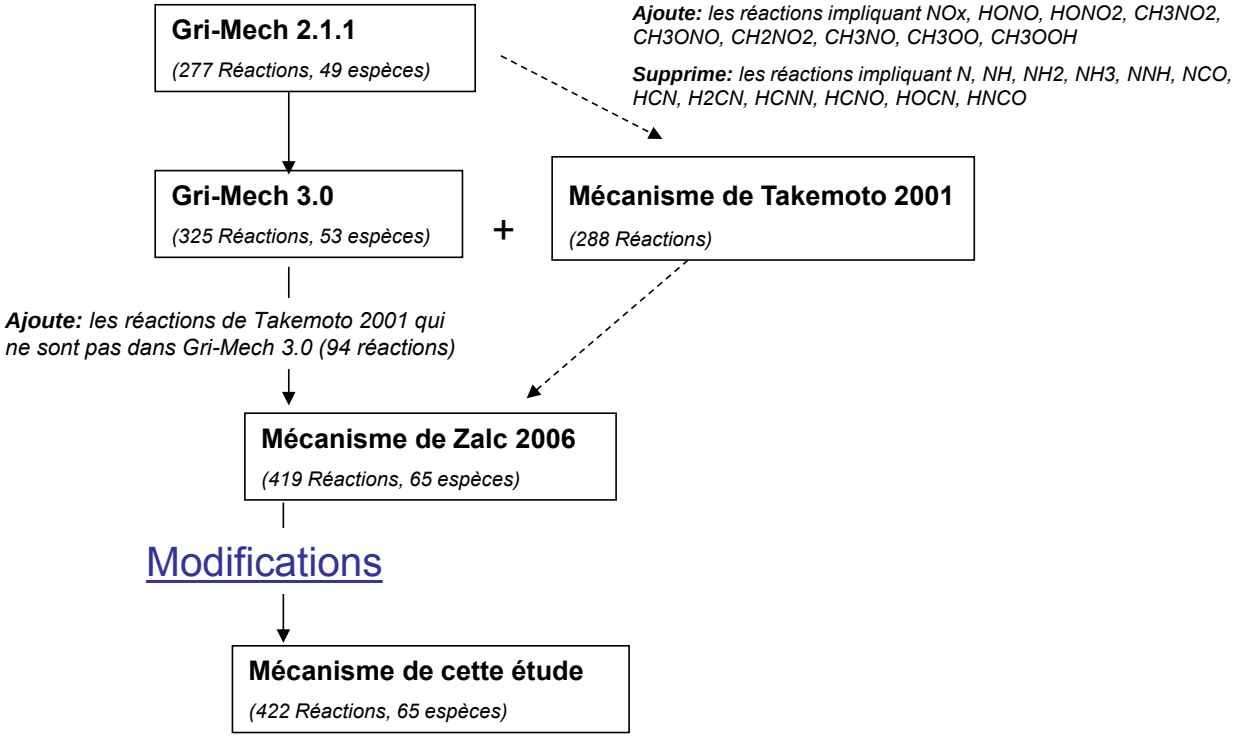


Figure 4-17. Evolution du mécanisme utilisé dans cette étude

Le mécanisme de Zalc et al. (2006) [24] comprend 65 espèces impliquées dans 419 réactions élémentaires. Il est disponible sous format Chemkin à l'adresse web suivante : *http://iglesia.cchem.berkeley.edu/mechanism.html*. C'est le mécanisme le plus récent qui a été développé pour la production du formaldéhyde à partir du système CH_4-O_2-NO_x, mais pour une pression atmosphérique, des températures plus faibles (475-550°C) et des temps de

passage beaucoup plus longs (plusieurs secondes) que les nôtres. Nous avons apporté quelques modifications à ce mécanisme afin de rendre mieux compte de nos résultats. L'évolution du mécanisme utilisé dans cette étude est présentée sur la Figure 4-17. Le mécanisme complet se trouve en Annexe 6 et les résultats des simulations avec le mécanisme Akonnov 0.5 [12] en Annexe 8-II.

III.1.2. Modifications

La Figure 4-18 présente un exemple des résultats simulés avec le mécanisme original de Zalc (courbes noires continues). Les produits majeurs prédits par le modèle correspondent bien à ceux obtenus expérimentalement. Néanmoins, la conversion du méthane et les fractions molaires des produits sont largement sous-évaluées. C'est pourquoi, il nous est paru nécessaire de réexaminer ce mécanisme afin d'obtenir un meilleur accord des simulations avec nos résultats expérimentaux. Ceci nous a amenés, à partir de la littérature, à corriger certaines réactions, choisir d'autres valeurs pour certains paramètres cinétiques et ajouter des réactions manquantes. L'ensemble des modifications est précisé dans le Tableau 4-1 et discuté ci-après.

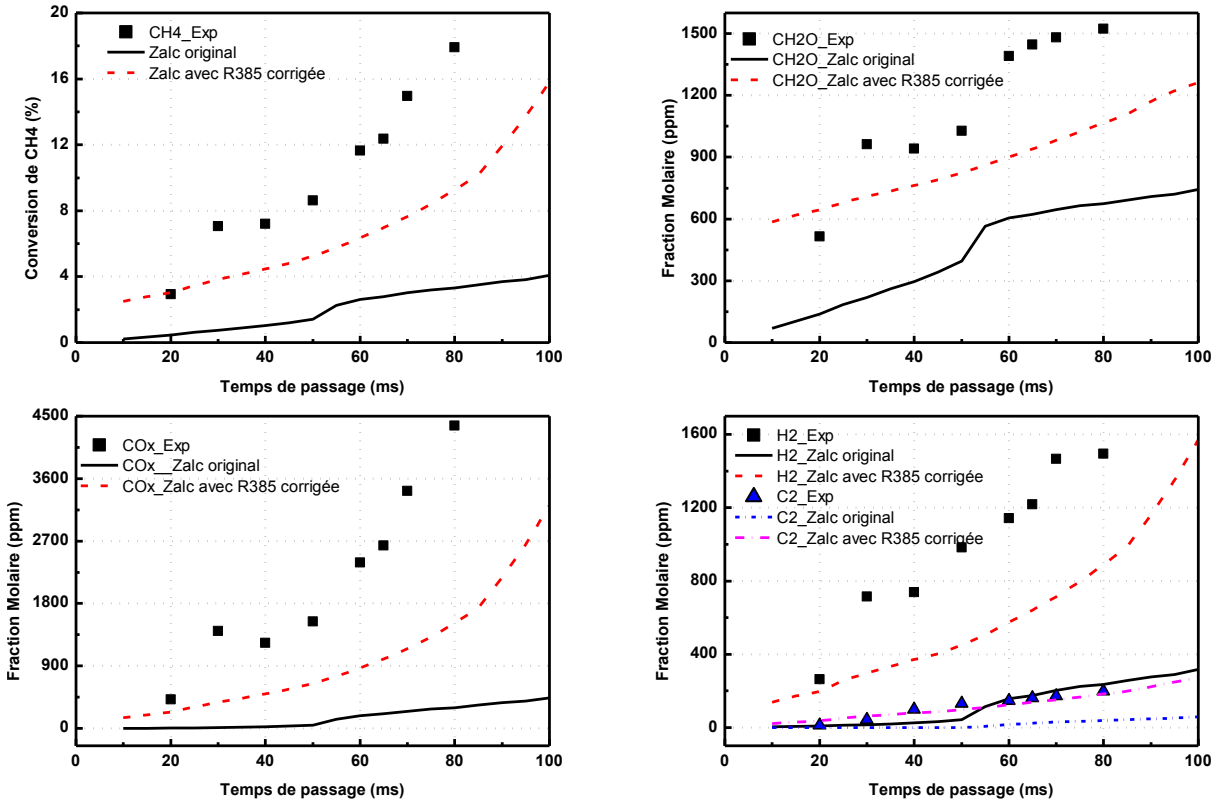


Figure 4-18. Comparaison entre les résultats expérimentaux, les résultats simulés avec le mécanisme de Zalc et ceux simulés après correction unique de la réaction R385 du mécanisme (2bar, 700 °C, X_{O2}/X_{CH4} =2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar)

Tableau 4-1. Résumé des modifications sur le mécanisme de Zalc et al. (2006)

n°-R	Réaction	A	n	E_a	Réf.
Réactions corrigées					
R326	$O\cdot + O_2 + M \Leftrightarrow O_3 + M$	1.88×10^{21}	-2.8	0	[26]
R359	$CH_2\cdot(s) + M \Leftrightarrow CH_2\cdot + M$	1.0×10^{13}	0	0	[26]
R379	$HO_2\cdot + NO + M \Leftrightarrow HONO_2 + M$	2.23×10^{12}	-3.5	2200	[26]
R385	$NO_2 + H\cdot + M \Leftrightarrow HONO + M$	1.40×10^{18}	-1.5	900	[26]
R403	$NO_3 + M \Leftrightarrow O_2 + NO + M$	2.05×10^{8}	1	12122	[26]
	NO_2/0.0/				
R329	$O\cdot + CH_2\cdot \Leftrightarrow CH\cdot + OH\cdot$	3.0×10^{14}	0	11920	[26]
R360	$O_2 + CH_3\cdot(+M) \Leftrightarrow CH_3O_2\cdot(+M)$	7.8×10^{8}	1.2	0	[27]
	Pression inférieure limite :	5.6×10^{25}	-3.3	0	
	Paramètre de Troe :	0.36	1.0	1×10^{8}	[11]
Réactions modifiées					
R371	$2CH_3O_2\cdot \Leftrightarrow CH_3OH + CH_2O + O_2$	4.0×10^{9}	0	-2210	[28]
R390	$CH_3NO_2(+M) \Leftrightarrow CH_3\cdot + NO_2(+M)$	1.78×10^{16}	0	58500	[29]
	Pression inférieure limite :	1.26×10^{17}	0	4200	
	Paramètre de Troe :	0.183	1×10^{-30}	1×10^{30}	
R189	$NO_2 + H\cdot \Leftrightarrow NO + OH\cdot$	2.02×10^{10}	0	676	[30]
Réactions ajoutées					
R420	$NO_2 + HO_2\cdot \Leftrightarrow HONO + O_2$	6.31×10^{8}	1.25	5000	[31]
R421	$NO + OH\cdot(+M) \Leftrightarrow HONO(+M)$	2.00×10^{12}	-0.05	-721	[32]
	Pression inférieure limite :	15×10^{23}	-2.51	-67.6	
	Paramètre de Troe :	0.62	10	1×10^{5}	
	H_2O/10.0/ O_2/2.0/ Ar/0.75/ H_2/2.0/ CO_2/0.0/				[12]
R422	$NO + OH\cdot(+CO_2) \Leftrightarrow HONO(+CO_2)$	2.00×10^{12}	-0.05	-721	[32]
	Pression inférieure limite :	1.70×10^{23}	-2.51	-67.6	
	Paramètre de Troe :	0.62	10	1×10^{5}	

Remarque: $k = AT^n \exp(-E_a / RT)$; unités de A: mol, cm, s, K ; unités de E_a : $cal.mol^{-1}$.

- *Réactions corrigées*

Notons que les réactions R326, R359, R379, R385 et R403, dont les paramètres cinétiques proviennent du mécanisme de Bromly et al. (1996) [26], sont exprimées comme des réactions impliquant un partenaire de collision *M* dans leur source. Néanmoins, il manque

les partenaires de collision M pour ces cinq réactions dans le mécanisme de Takemoto et al. (2001) [25] et Zalc et al. (2006) [24] sans aucune explication des auteurs. Nous avons donc supposé que les constantes de vitesse de ces réactions n'étaient pas sensibles pour les résultats de leurs simulations. Dans notre cas, la correction de la réaction R385 par l'ajout d'un partenaire de collision M ($NO_2 + H\cdot + M \Leftrightarrow HONO + M$) permet cependant de favoriser la conversion du méthane et les fractions molaires des produits d'un facteur supérieur à 2 (Figure 4-18). L'analyse de flux confirme le fait que la réaction R385 joue un rôle non négligeable pour la consommation de NO_2 et du radical H·, si l'on utilise la réaction sous la forme : $NO_2 + H\cdot \Leftrightarrow HONO$. Comme HONO est beaucoup moins réactif que NO_2 et que le radical H·, cette réaction se comporte plutôt comme une réaction de terminaison. Par conséquent, il est nécessaire de corriger l'expression de cette réaction et de reprendre son format original : $NO_2 + H\cdot + M \Leftrightarrow HONO + M$, tout en conservant les paramètres cinétiques. Pour les quatre autres réactions (R326, R359, R379 et R403), on remarque qu'elles ne sont pas sensibles dans nos conditions. Nous les corrigeons quand même par ajout d'un partenaire de collision *M*, sans modification de leurs constantes de vitesse.

Nous avons aussi corrigé la valeur de l'énergie d'activation erronée (1920 cal.mol^{-1}) de la réaction R329 ($O\cdot + CH_2\cdot \Leftrightarrow CH\cdot + OH\cdot$) à 11920 (cal.mol^{-1}) d'après la proposition de Bromly et al. (1996) [26]. De plus, les paramètres cinétiques de la réaction R360 ($O_2 + CH_3\cdot(+M) \Leftrightarrow CH_3O_2\cdot(+M)$) sont incorrects dans le mécanisme de Zalc et al. (2006) [24]. Ainsi, nous les corrigeons en adoptant les constantes de vitesse proposées par Baulch et al. (1994) [27] et le paramètre de Troe utilisé dans le mécanisme de Barbé et al. (1995) [11].

- *Réactions modifiées*

- ***R371*** $2CH_3O_2\cdot \Leftrightarrow CH_3OH + CH_2O + O_2$

Pour la réaction R371, à la place de la valeur originale du mécanisme de Zalc (k = 4.46×10^{16} cm^3.mol^{-1}.s^{-1}), nous avons adapté la constante de vitesse calculée par Bendtsen et al. (2000) [28] (k = $4.0\times10^{9}\exp(2210/RT)$ cm^3.mol^{-1}.s^{-1}) à partir des recommandations de Baulch et al. (1994) [27]. Cette modification a un effet positif sur la vitesse de réaction dans nos conditions opératoires.

- ***R390*** $CH_3NO_2(+M) \Leftrightarrow CH_3\cdot + NO_2(+M)$

Dans le mécanisme de Zalc, la réaction de recombinaison entre NO_2 et le radical CH_3· est présentée dans le sens direct selon : $CH_3\cdot + NO_2 \Leftrightarrow CH_3NO_2$ dont la constante de vitesse est issue de l'étude de Tricot et al. (1981) [33]. Cependant, il n'y a pas de mesures directes de cette constante dans le sens de la recombinaison. Le Tableau 4-2 présente l'ensemble des paramètres cinétiques disponibles dans la littérature d'après la banque de données cinétiques du « National Institute of Standards and Technology ». Toutes ces données sont obtenues par

des méthodes indirectes ou calculées à partir de la constante de vitesse de la réaction de dissociation de CH_3NO_2 et des données thermodynamiques. Nous constatons qu'il existe une incertitude non négligeable sur la constante de vitesse de cette réaction dans le sens direct de recombinaison. Ainsi, nous avons préféré présenter cette réaction dans le sens inverse selon : $CH_3NO_2(+M) \Leftrightarrow CH_3 \cdot + NO_2(+M)$, dont les paramètres cinétiques semblent plus fiables.

Tableau 4-2. Ensemble des paramètres cinétiques de la réaction CH_3· + NO_2 = CH_3NO_2

Réf.	Température de validation (K)	A	n	Ea	k (973K)
[33]	*(utilisé dans le mécanisme de Zalc)*	5.0×10^{11}	0	0	5.0×10^{11}
[34]	300-1400	6.32×10^{14}	-0.6	0	1.02×10^{13}
[35]	1300	1.23×10^{13}	0	0	1.23×10^{13}

La constante de vitesse qui nous paraît la plus fiable pour la dissociation de CH_3NO_2 est proposée par Glanzer et Troe (1972) [35] ainsi que par Zaslonko et al. (1997) [36]. Les valeurs issues de ces deux références ont été obtenues dans des tubes à onde de choc et sont proches l'une de l'autre. En outre, les études de Glaborg et al. (1999) [29] confirment que les constantes de vitesse à pression infinie « k_∞ » et nulle « k_o » proposées par Glanzer et Troe (1972) sont conformes aux données expérimentales obtenues récemment dans des tubes à onde de choc. De plus, Glaborg et al. (1999) ont estimé le paramètre de Troe à 0.183 de manière à représenter plus précisément le phénomène de « fall-off ». Nous utiliserons donc alors les paramètres cinétiques recommandés par Glaborg et al. (1999) dans notre mécanisme.

Dans nos conditions opératoires, outre la dissociation thermique de CH_3NO_2, ce dernier peut aussi être formé par la recombinaison de NO_2 et CH_3·. Étant donné que la réaction est présentée dans le sens de la dissociation, les propriétés thermodynamiques de CH_3NO_2 peuvent avoir une influence non négligeable sur les prédictions du mécanisme [26, 29]. Selon l'étude de Glaborg et al. (1999) [29], les enthalpies de formation (à 298 K) de CH_3NO_2 disponibles dans la littérature sont généralement en accord, et varient entre -16.8 et -17.8 kcal.mol^{-1}. Cependant, les écarts entre les valeurs proposées pour l'entropie (à 298 K) de CH_3NO_2 sont grands, allant de 65.7 à 72.0 cal.mol^{-1}.K^{-1}. Dans les études de Bromly et al. (1996) [26] et Bendtsen et al. (2000) [28], les auteurs choisissent d'utiliser la valeur de 65.7 cal.mol^{-1}.K^{-1} pour obtenir de meilleures prédictions de leurs modèles. Cette valeur est également dans la gamme estimée par Glaborg et al. (1999) (66.7±2 cal.mol^{-1}.K^{-1}) [29]. Notons que, dans le mécanisme de Zalc, les données thermodynamiques de CH_3NO_2 ont été prises directement de la banque de données thermodynamiques de Chemkin IV [37] ($S^{o,298}_{CH3NO2}$ = 72.0 cal.mol^{-1}.K^{-1}). Dans cette étude, nous avons utilisé les valeurs thermodynamiques de CH_3NO_2 proposées par Burcat et Ruscie (2005) [38]. L'entropie (à 298 K) de CH_3NO_2 est donc de 65.4 cal.mol^{-1}.K^{-1}, ce qui est très proche de la valeur suggérée par les divers auteurs [26, 28, 29]. On remarque que cette modification nous permet d'obtenir un meilleur accord entre les résultats expérimentaux et simulés.

- ***R189*** $NO_2 + H\cdot \Leftrightarrow NO + OH\cdot$

La réaction R189 joue un rôle important dans le système CH_4-O_2-NO_2, car elle permet de convertir NO_2 en NO, en formant les radicaux réactifs OH·. Néanmoins, les constantes cinétiques disponibles dans la littérature varient beaucoup. La plupart des paramètres cinétiques ont été obtenus à basse température ou température intermédiaire (298-650 K). Dans le mécanisme de Zalc, la constante de vitesse de cette réaction ($k=1.32\times10^{14}\exp(-360/RT)$ $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$) est issue de l'étude de Ko et Fontijn. (1991) [39], qui a été déterminée pour une température comprise entre 296 et 760 K, avec un facteur d'incertitude estimé de 1.21. Plus récemment, Baulch et al. (2005) [30] ont proposé une expression de la vitesse $k = 2.52\times10^{14}\exp(-675/RT)$ ($cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$) pour cette réaction dans la gamme de température 230-800 K. Le facteur d'incertitude a été estimé à 1.26 à 230 K et à 2 à 800 K. Dans notre cas, nous avons adopté les paramètres cinétiques de Baulch et al. (2005) [30], en divisant par 1.25 le facteur pré-exponentiel, afin que le modèle reproduise mieux nos résultats expérimentaux.

➢ *Réactions ajoutées*

- ***R420*** $NO_2 + HO_2\cdot \Leftrightarrow HONO + O_2$

A part les modifications décrites ci-dessus, une réaction (R420) a été ajoutée dans le mécanisme à cause de son importance potentielle pour la concentration de NO_2. NO_2 peut être consommé dans le sens direct [40, 41] et aussi être produit par l'oxydation de HONO dans le sens inverse de cette réaction [42]. Cependant, la constante de vitesse de cette réaction n'est pas connue dans la littérature avec précision. Dans notre mécanisme, nous avons adopté la constante cinétique proposée par Hori et al. (1998) [31] $k = 6.31\times10^{18}T^{1.2}\exp(-5000/RT)$ ($cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$), qui a été également utilisée dans le mécanisme de Faravelli et al. (2003) [40] et Glarborg et al. (2003) [43].

- ***R421*** $NO + OH\cdot(+M) \Leftrightarrow HONO(+M)$ ***et R422*** $NO + OH\cdot(+CO_2) \Leftrightarrow HONO(+CO_2)$

Une autre réaction impliquant HONO a aussi été ajoutée dans notre mécanisme. Il s'agit de la dissociation de HONO, qui est présentée dans le sens inverse par R421 et R422. CO_2 présente un facteur d'influence très différent des autres tiers corps, c'est pourquoi il n'est pas inclus dans la réaction R421, mais présenté séparément par la R422.

Dans l'étude de l'auto-inflammation du système CH_4-O_2-NO_2 en tube à onde de choc, Slack et Grillo (1981) [44] ont proposé la dissociation de HONO comme une réaction d'amorçage importante, en plus de la réaction $CH_4 + NO_2 \Leftrightarrow CH_3\cdot + HONO$. Dans cette étude, nous avons adopté la constante de vitesse recommandée par Tsang (1991) [32], qui est la plus utilisée dans la littérature [40, 43, 48]. Les détails des paramètres cinétiques sont présentés dans le Tableau 4-1. Le facteur d'incertitude a été estimé à 1.4-3 pour la gamme de température 300-2500 K. Ainsi, nous avons multiplié par 3 le facteur pré-exponentiel de la

constante de vitesse à pression nulle « k_o » de la réaction R421 afin d'obtenir une meilleure prédiction du mécanisme. En outre, les facteurs d'influence des différents tiers corps dans la réaction R421 ont été pris directement du mécanisme Akonnov 0.5 [12].

Comme pour CH_3NO_2, les propriétés thermodynamiques de HONO pourraient aussi avoir une influence importante sur les résultats de simulation. Les données utilisées dans le mécanisme de Zalc étaient prises directement de la banque de données thermodynamiques de Chemkin IV [37] ($H^{o,298}_{HONO}$ = -18.3 kcal.mol^{-1}. $S^{o,298}_{HONO}$ = 60 cal.mol^{-1}.K^{-1}). Dans cette étude, nous avons remplacé les coefficients polynomiaux NASA de HONO par ceux proposés par Burcat et Ruscic (2005) [38] ($H^{o,298}_{HONO}$ = -18.8 kcal.mol^{-1}. $S^{o,298}_{HONO}$ = 61 cal.mol^{-1}.K^{-1}) afin d'améliorer la prédiction du mécanisme pour les grands rapports X_{O2}/X_{CH4} et pour les grandes teneurs en NO_2 (Figure 4-19). Quant aux autres conditions opératoires, les résultats de simulation sont quasiment identiques quelle que soit la source de données thermodynamiques utilisée.

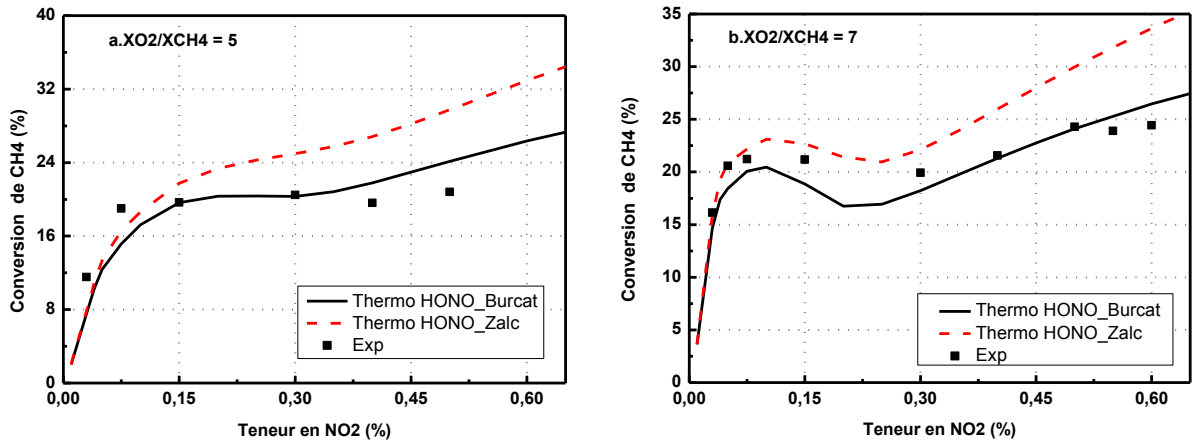


Figure 4-19. Comparaison des conversions du méthane simulées par le mécanisme en utilisant les deux sources de données thermodynamiques de HONO (2bar, 700°C, 30 ms)

III.2. Validation du mécanisme

Suite aux modifications détaillées ci-dessus, dans ce paragraphe, nous allons confronter le modèle aux résultats expérimentaux dans diverses conditions opératoires. Comme les produits azotés n'ont pas pu être quantifiés expérimentalement, nous présentons uniquement les résultats simulés de la conversion de NO_2, des fractions molaires de NO, de NO_2, et de CH_3NO_2. En outre, la production des hydrocarbures C_2 est minime en présence de NO_2, nous présenterons donc la somme des fractions molaires de C_2H_6 et C_2H_4.

III.2.1. Influence de la température

La Figure 4-20 présente l'influence de la température sur les résultats expérimentaux et simulés, pour les conditions opératoires suivantes : 2 bar, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 0.5, 0.3% NO_2 et 89.7% Ar. Pour ce mélange, on constate que le modèle prédit correctement l'évolution de la

conversion du méthane avec l'augmentation de la température, bien que la valeur soit légèrement surestimée par le modèle. Pour HCHO, l'accord entre les résultats expérimentaux et les fractions molaires obtenues à partir du modèle est satisfaisant pour les températures comprises entre 600°C et 775°C. Cependant, le modèle prévoit que la production de HCHO décroît à partir d'une température (775°C) plus basse que celle observée expérimentalement (850°C). Les fractions molaires expérimentales et simulées des autres produits, tels que CO, CO_2, H_2 et les hydrocarbures C_2, sont proches pour toute la gamme de température étudiée.

Le mécanisme prévoit que NO_2 est presque entièrement consommé aux températures supérieures à 675°C (Figure 4-20.a&d), pour lesquelles la fraction molaire de NO est proche de celle de NO_2 en entrée du réacteur. Le modèle prévoit une production de CH_3NO_2 et de CH_3OH négligeable par rapport à celle de HCHO. La fraction molaire de CH_3NO_2 augmente d'abord avec la consommation de NO_2 de 600°C à 650°C, puis elle diminue rapidement jusqu'à une valeur très minime (6 ppm) au-delà. Quant à CH_3OH, il se forme en très faible quantité (0-38 ppm) sur tout le domaine de température exploré.

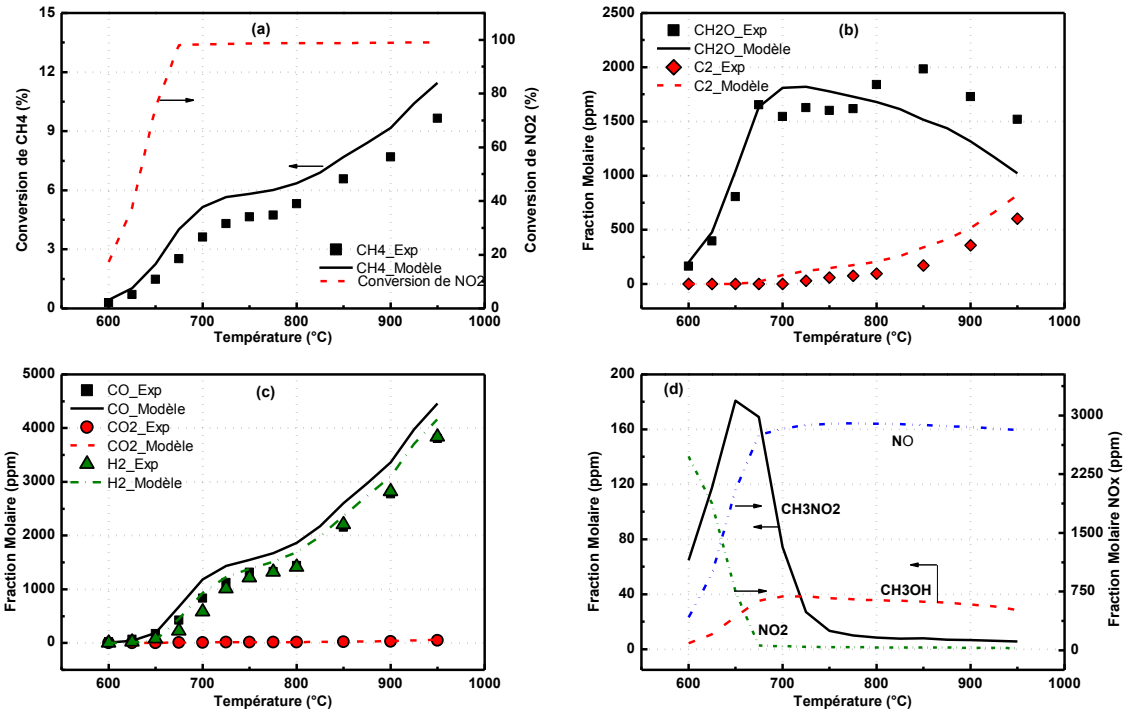


Figure 4-20. Évolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la température (2 bar, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4}=0.5, 0.3% NO_2 et 89.7% Ar)

Une autre série de comparaison de résultats expérimentaux et de simulation à différentes températures est représentée sur la Figure 4-21. A la différence des conditions opératoires de la Figure 4-20, cette série correspond à un excès d'oxygène (X_{O2}/X_{CH4} = 2) et une faible teneur en NO_2 (0.075%). Le modèle prédit correctement la conversion du méthane et les fractions molaires des produits lorsque la température augmente de 600°C à 825°C. Toutefois, au-delà, il existe un décalage important entre modèle et expérience. En effet, la conversion du méthane prévue par notre mécanisme augmente trop rapidement jusqu'à

l'oxydation totale du méthane pour des températures supérieures à 850°C. L'allure de la conversion simulée est caractéristique d'une auto-inflammation, ce qui n'a pas été observé expérimentalement. Nous pouvons donc supposer que les constantes de vitesse des branchements sont trop élevées dans le mécanisme, ou que le réacteur « quenche » les radicaux quand leur concentration dans le milieu devient trop grande.

On constate, sur la Figure 4-21.d, que la concentration en NO_2 en sortie du réacteur décroît lorsque la température augmente de 600°C à 675°C. Pour les températures supérieures à 675°C, le mécanisme prévoit que les produits azotés sont majoritairement sous forme de NO. Il est intéressant de mentionner que la fraction molaire de NO décroît de 800°C à 900°C, alors que celles de NO_2, CH_3NO_2 et CH_3OH augmentent légèrement. A 950°C, on constate que la somme des concentrations de NO et NO_2 est inférieure à la concentration initiale de NO_2 en entrée du réacteur. D'après le mécanisme, le diazote est présent en quantité non négligeable (82 ppm) à cette température élevée, mais sa production n'est observée expérimentalement qu'en trace.

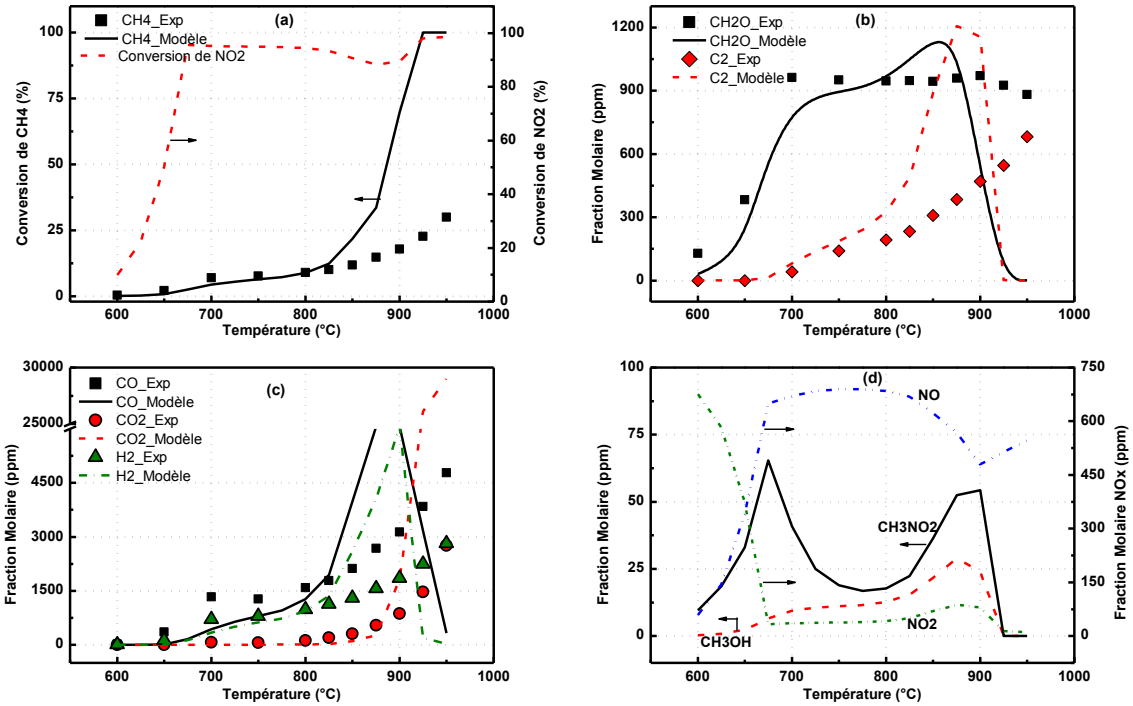


Figure 4-21. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la température (2 bar, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} =2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar)

III.2.2. Influence du temps de passage

La Figure 4-22 présente les profils expérimentaux et simulés de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits, en fonction du temps de passage. Avec notre modèle, les conversions du méthane simulées sont en accord satisfaisant avec les valeurs obtenues expérimentalement. Le modèle permet de reproduire correctement les tendances des courbes expérimentales concernant les fractions molaires des produits. Toutefois, HCHO, CO,

CO_2 et H_2 sont légèrement sous-estimés par le modèle pour certains temps de passage, alors que les hydrocarbures C_2 sont légèrement surestimés pour tous les temps de passage étudiés. Malgré ces petites différences, il existe un bon accord entre les résultats expérimentaux et le modèle pour tous les produits de réaction.

Il faut atteindre 15 ms pour consommer « totalement » NO_2 présent dans le mélange (Figure 4-22.d). En prolongeant le temps de passage de 60 à 100 ms, la quantité résiduelle de NO_2 augmente légèrement et celle de NO diminue. Cela peut être dû à la transformation de NO en NO_2 pour les temps de passage plus importants. La courbe relative à CH_3NO_2 suit une évolution particulière en fonction du temps de passage. Sa fraction molaire augmente régulièrement jusqu'à 15 ms, puis elle décroît pour les temps compris entre 15 et 30 ms. Avec l'augmentation ultérieure du temps de passage, la concentration de CH_3NO_2 augmente à nouveau. En ce qui concerne CH_3OH, sa concentration augmente légèrement avec l'augmentation du temps de passage, mais reste toujours beaucoup plus faible que celle de HCHO.

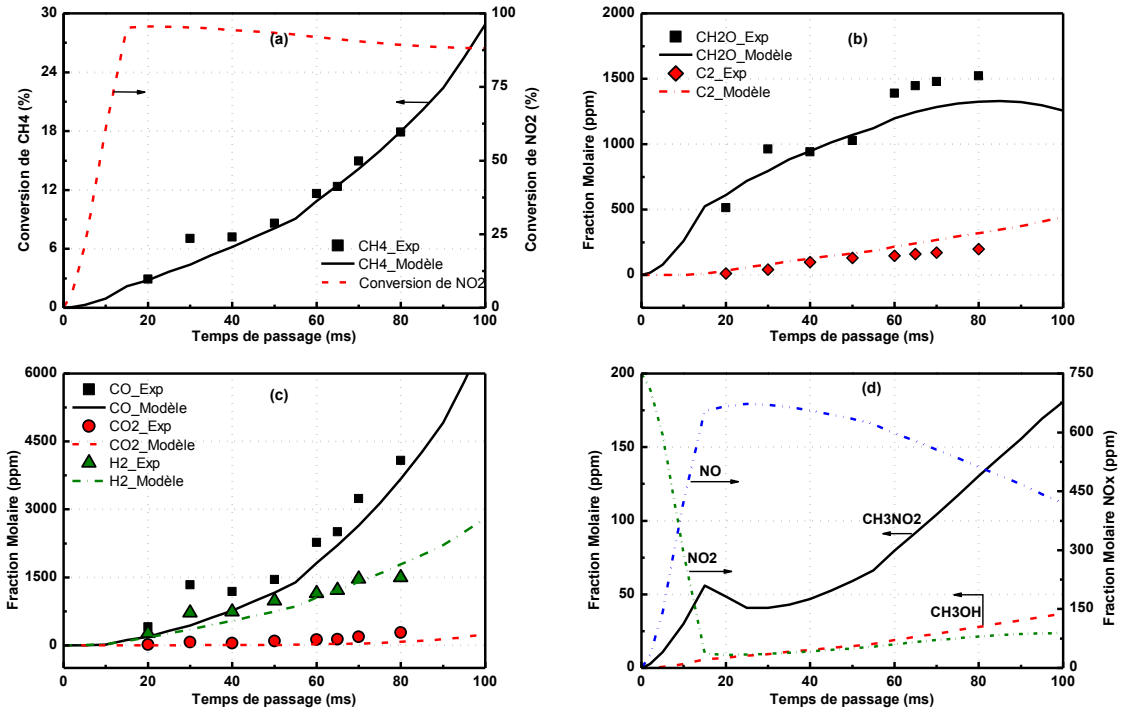


Figure 4-22. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction du temps de passage (2 bar, 700°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar)

III.2.3. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4}

La Figure 4-23 présente l'influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} sur les résultats expérimentaux et simulés pour les faibles teneurs en NO_2 (0.075%) dans le mélange réactif. Le modèle permet de représenter l'évolution de la conversion du méthane de manière satisfaisante, en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4}, bien qu'il sous-estime légèrement les conversions. Pour les produits de réaction, l'allure des courbes simulées suit bien les

tendances des courbes expérimentales. Néanmoins, les fractions molaires de HCHO, CO et H_2 sont un peu sous-évaluées par le mécanisme dans le cas des rapports $X_{O2}/X_{CH4} < 5$. Le modèle prévoit une production très faible de CO_2 pour tous les rapports X_{O2}/X_{CH4} explorés, alors qu'expérimentalement, la production de CO_2 augmente légèrement. Les hydrocarbures C_2, présents en faible quantité, sont correctement prédits par le modèle malgré une légère surestimation de la production.

On constate, sur la Figure 4-23.d, que le modèle prévoit une production tout à fait négligeable de CH_3OH pour toute la gamme des rapports X_{O2}/X_{CH4}. La concentration de NO en sortie du réacteur augmente légèrement lorsque le rapport X_{O2}/X_{CH4} augmente. Par conséquent, la conversion de NO_2 passe de 100% à 86% quand le rapport X_{O2}/X_{CH4} augmente de 0.5 à 10 (Figure 4-23.a). Il est à noter que NO_2 est converti majoritairement en NO pour toutes les valeurs du rapport X_{O2}/X_{CH4}. En outre, l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4} a un effet bénéfique sur la concentration de CH_3NO_2 jusqu'à $X_{O2}/X_{CH4} = 7$, valeur au-delà de laquelle la concentration décroît légèrement (Figure 4-23.d).

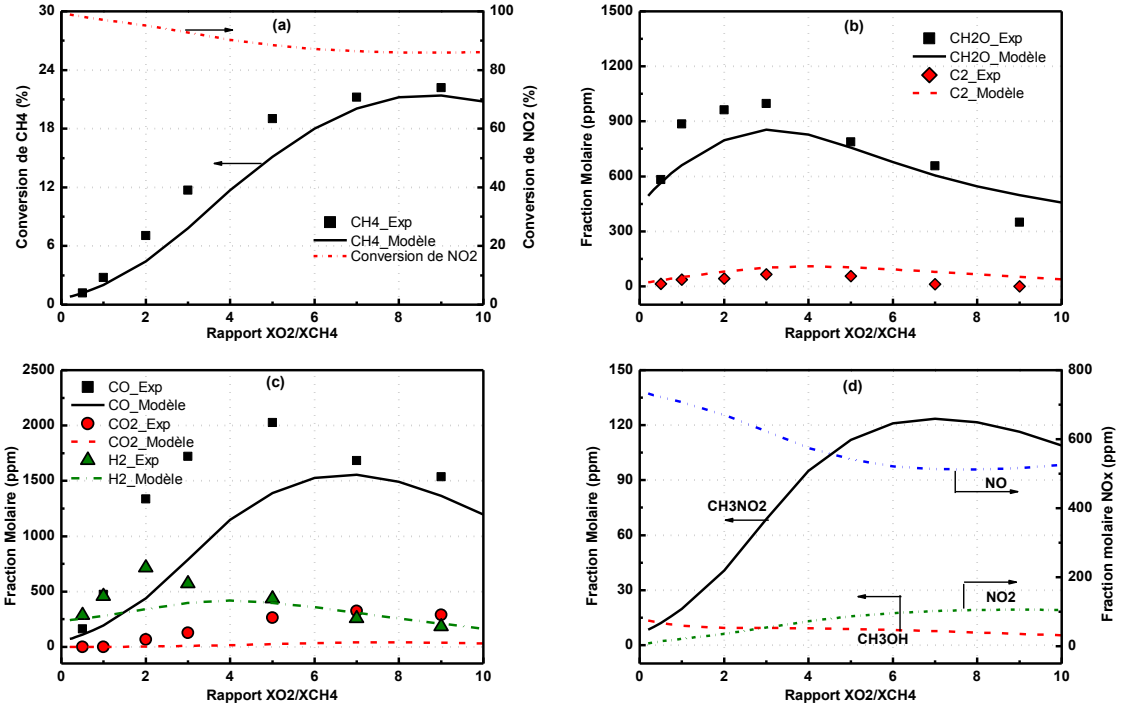


Figure 4-23. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4} (2 bar, 700°C, 30 ms, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar)

La Figure 4-24 présente l'influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} sur les résultats expérimentaux et simulés pour les grandes teneurs en NO_2 (0.3%) dans le mélange réactif. On constate que l'allure de la courbe simulée relative à la conversion du méthane est semblable à celle de la courbe expérimentale pour les rapports $X_{O2}/X_{CH4} < 4$. Toutefois, nous avons observé expérimentalement une légère augmentation de la conversion lors de l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4} de 4 à 10, alors que le modèle prévoit une faible diminution. Cette

différence semble liée directement à l'effet inhibiteur dû à la grande concentration en O_2 ($X_{O2}/X_{CH4} > 4$) dans le mélange, sur la conversion de NO_2 (Figure 4-24.a&d).

Le modèle prévoit correctement l'évolution des fractions molaires de HCHO lors de l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4}, bien que les valeurs soient un peu sous estimées pour les rapports $X_{O2}/X_{CH4} \geq 5$. Les fractions molaires de CO et de H_2 sont surestimées pour les rapports $X_{O2}/X_{CH4} \leq 3$, mais les courbes simulées restent comparables à celles obtenues expérimentalement pour ces deux produits. Les fractions molaires de CO_2 sont sous-estimées par le modèle pour les rapports $X_{O2}/X_{CH4} > 3$, mais les quantités sont du bon ordre de grandeur. En outre, le modèle prévoit la production des hydrocarbures C_2 lorsque le rapport X_{O2}/X_{CH4} est inférieur à 4, alors que nous n'en avons pas observés expérimentalement, mais les quantités restent faibles (20-100 ppm).

On constate, sur la Figure 4-24.d, que la production de CH_3OH prévue par le modèle reste toujours très faible et décroît avec l'augmentation du rapport X_{O2}/X_{CH4}. Par contre, la courbe simulée relative au CH_3NO_2 présente un maximum. En augmentant le rapport X_{O2}/X_{CH4} de 3 à 10, bien que la concentration de NO_2 dans le mélange augmente, la quantité de CH_3NO_2 diminue considérablement à cause de la consommation importante de ce produit par les radicaux $OH^{\cdot}$, d'après les analyses de vitesse.

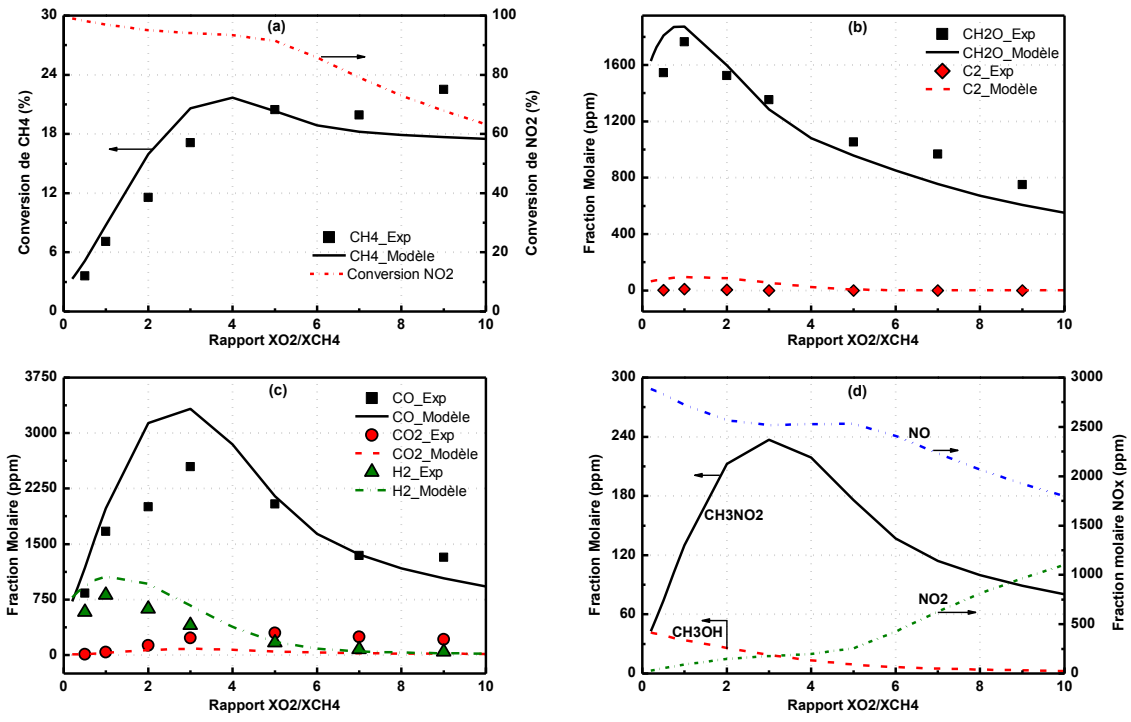


Figure 4-24. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4} (2bar, 700°C, 30 ms, 0.3% NO_2 et 89.7% Ar)

III.2.4. Influence de la teneur en NO_2

Le Figure 4-25 présente l'influence de la teneur en NO_2 présent dans le mélange réactif sur les résultats expérimentaux et simulés pour les conditions opératoires suivantes : 2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2. On constate que la courbe simulée de la conversion du méthane est proche de celle expérimentale. Toutefois, la conversion prévue par le modèle semble augmenter moins vite lorsque la concentration en NO_2 est comprise entre 0.03% et 0.1%. En revanche, pour de fortes teneurs en NO_2, elle est surévaluée d'un facteur 1.5. Pour HCHO, il existe un accord général entre les fractions molaires expérimentales et simulées, malgré les écarts observés pour certaines teneurs en NO_2. Le modèle prévoit relativement correctement l'évolution de la production de CO et H_2, mais nous constatons un décalage qui est similaire à celui observé sur la conversion du méthane. Par contre, la production quasi nulle de CO_2 et la production minime de C_2 sont correctement prédites par le mécanisme.

Il apparaît que le NO_2 présent dans le mélange est quasiment totalement converti en NO quelle que soit la concentration initiale de NO_2 (Figure 4-25.d). Les quantités simulées de CH_3NO_2 augmentent lors de l'augmentation de la teneur en NO_2 dans le mélange. Pour CH_3OH, le modèle en prévoit une production négligeable (< 30 ppm) par rapport à celle de HCHO.

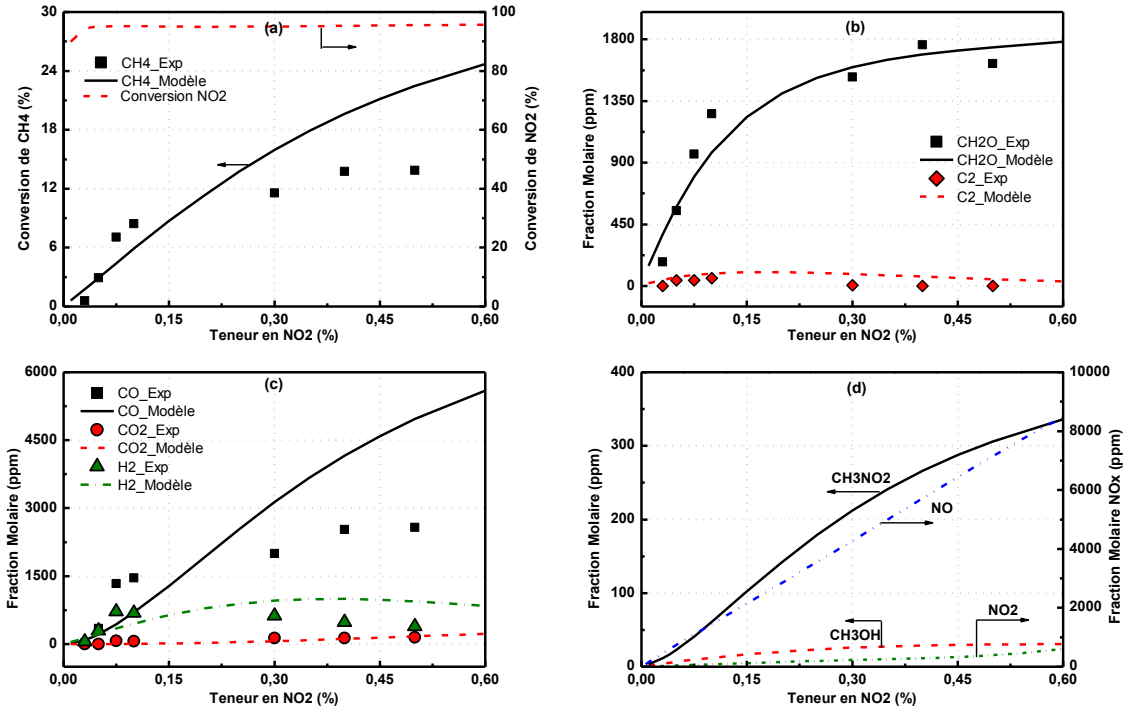


Figure 4-25. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la teneur en NO_2 (2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2)

Les Figures 4-26 et 4-27 confrontent aussi les résultats expérimentaux et simulés pour l'étude de l'influence de la teneur en NO_2 dans le mélange réactif, respectivement pour le rapport X_{O2}/X_{CH4} = 5 et X_{O2}/X_{CH4} = 7. On constate que le modèle permet de reproduire

correctement l'influence de la teneur en NO_2 sur la conversion du méthane. Une augmentation, même importante de la teneur en NO_2 dans le mélange réactif n'a pas impact significatif sur la conversion lorsque la concentration en NO_2 est supérieure à 0.1% pour ces deux rapports X_{O2}/X_{CH4} relativement grands. En particulier, il existe un domaine pour lequel la conversion diminue avec l'augmentation de la teneur en NO_2, aussi bien sur les courbes expérimentales que simulées. Toutefois, le modèle surestime légèrement la conversion pour $X_{O2}/X_{CH4} = 5$, lorsque la teneur en NO_2 est supérieure à 0.3% (Figure 4-26.a). En revanche, le modèle sous-estime la conversion pour $X_{O2}/X_{CH4} = 7$, lorsque la teneur en NO_2 est inférieure à 0.4% (Figure 4-27.a).

On constate, sur les Figures 4-26.b et 4-27.b, que les fractions molaires expérimentales et simulées de HCHO sont proches pour les teneurs en NO_2 inférieures à 0.2%. Cependant, la production de HCHO observée expérimentalement augmente puis diminue avec l'augmentation de la teneur en NO_2, alors que la production prévue par le mécanisme semble augmenter trop peu. Par conséquent, le modèle prédit les mêmes conditions opératoires que les conditions expérimentales ($X_{O2}/X_{CH4} = 7$ et avec 0.5% en NO_2 dans le mélange) pour obtenir le rendement maximal en HCHO, mais sa valeur stagne à 6.1%, ce qui est inférieur à la valeur obtenue expérimentalement (9.0%).

Dans le cas de CO, la tendance de la courbe de production simulée est en bon accord avec celle expérimentale. Néanmoins, il existe des décalages, pour $X_{O2}/X_{CH4} = 5$ (Figure 4-26.c), qui sont semblables à ceux observés sur la conversion de CH_4. Cela est lié directement à la grande sélectivité en CO (55-65%) sur l'ensemble des produits formés. Pour $X_{O2}/X_{CH4} = 7$ (Figure 4-27.c), le modèle surestime légèrement la fraction molaire de CO lorsque la teneur en NO_2 dépasse 0.3%. Les fractions molaires de H_2 sont correctement prédites par le modèle pour toutes les teneurs en NO_2 et pour les deux rapports X_{O2}/X_{CH4}. En ce qui concerne la production de CO_2, il apparaît qu'elle est sous-estimée par le modèle dans les deux cas. De plus, le modèle prédit que la production des hydrocarbures C_2 est minime par rapport à celle des produits d'oxydation du méthane (HCHO, CO_x), mais il en surestime légèrement les quantités quand la concentration de NO_2 est au-dessous de 0.15% (Figure 4-26.b et Figure 4-27.b).

Le modèle prévoit qu'avec l'augmentation de la concentration initiale de NO_2 dans le mélange, la conversion de NO_2 commence à diminuer significativement dès 0.3% de NO_2 pour $X_{O2}/X_{CH4} = 5$ (Figure 4-26.a) et dès 0.15% de NO_2 pour $X_{O2}/X_{CH4} = 7$ (Figure 4-27.a). Clairement, la présence de dioxygène a une influence non négligeable sur la conversion de NO_2. On constate, sur les Figure 4-26.d et Figure 4-27.d, que les fractions molaires simulées de NO augmentent avec l'augmentation de la teneur initiale en NO_2. Il est à noter que NO et NO_2 restent toujours les composés majeurs des produits azotés à la sortie du réacteur. L'allure de la courbe simulée de formation de CH_3NO_2 suit celle de la conversion de CH_4, mais décalée vers les plus grandes teneurs en NO_2. L'écart reste de 0.05% pour ces deux cas. En outre, la production de CH_3OH est toujours très faible pour toutes les conditions opératoires.

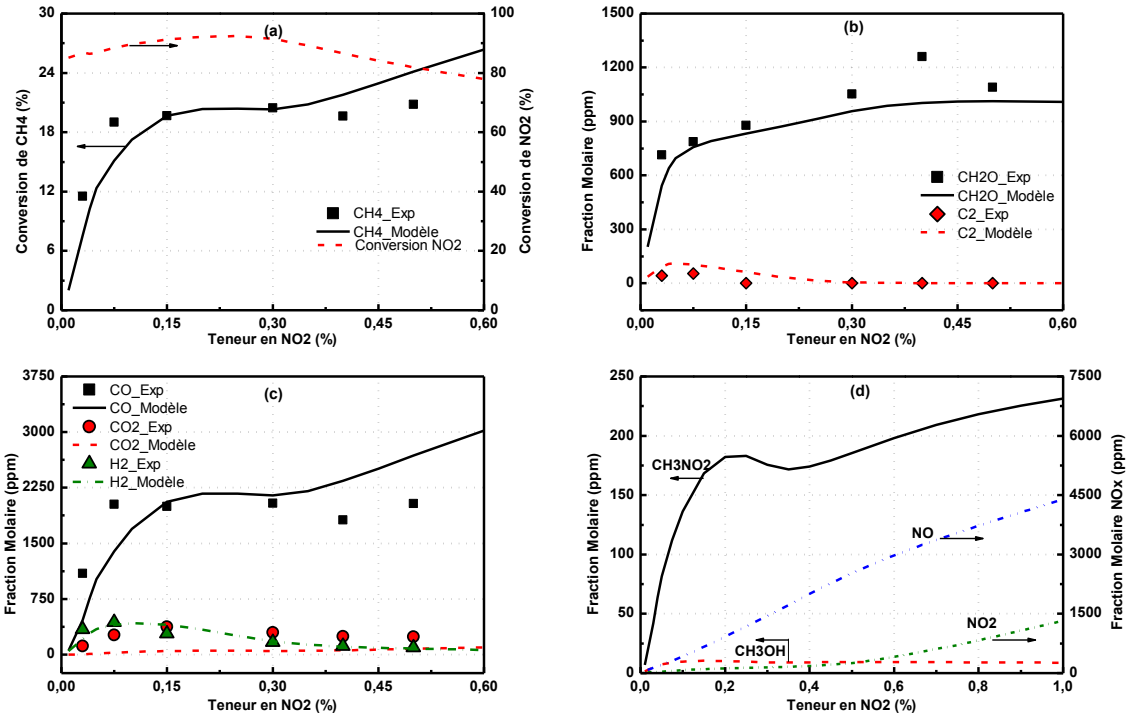


Figure 4-26. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la teneur en NO_2 (2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} =5)

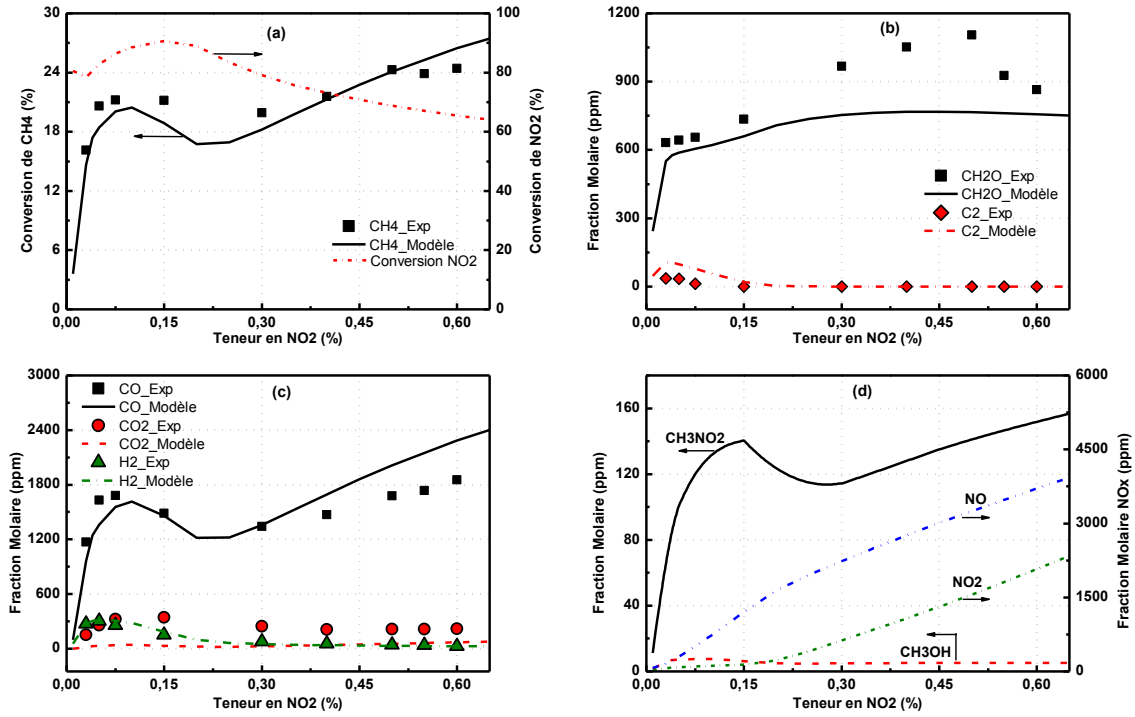


Figure 4-27. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la teneur en NO_2 (2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 7)

III.2.5. Conclusion de cette étude

Avec quelques corrections et modifications fondées et que nous avons justifiées, le mécanisme de Zalc et al. (2006) [24] permet de reproduire correctement les résultats expérimentaux dans la plupart des conditions opératoires étudiées. Le modèle rend compte des évolutions de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits de la réaction, en fonction de la température, du temps de passage, du rapport X_{O2}/X_{CH4} et de la teneur initiale en NO_2 présent dans le mélange réactif. Nous signalons que ce mécanisme, qui inclut le Gri-Mech 3.0, produit des résultats quasiment identiques à ceux obtenus avec le Gri-Mech 3.0 seul pour le système CH_4-O_2 (présentés au paragraphe II), malgré les ajouts de réactions par Zalc et al. (2006) [24] et les modifications apportées dans cette étude. Ceci est bien sûr normal pour les réactions impliquant les espèces azotées et, pour les autres réactions, peut être expliqué par le fait que les réactions ajoutées et modifiées sont négligeables en l'absence de NO_2.

L'écart le plus significatif entre les expériences et les simulations est celui observé dans les conditions opératoires suivantes : 2 bar, T > 800°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar (Figure 4-21). Cela peut être lié aux incertitudes sur les paramètres cinétiques des réactions qui constituent le mécanisme. En effet, les constantes de vitesse des réactions impliquant les espèces azotées ont été souvent déterminées expérimentalement pour les températures basses (< 500°C), et sont relativement mal connues dans le domaine de température exploré dans cette étude (600-950°C). Hughs et al. (2001) [45] avaient aussi conclu que les études disponibles dans la littérature concernant les composés azotés dans le domaine de la combustion sont moins nombreuses que celles concernant les espèces C/H/O.

Le modèle prévoit que NO et NO_2 représentent les composés prédominants parmi l'ensemble des produits azotés. Il apparaît que l'inter-conversion de NO_2 et NO joue un rôle important sur les résultats du mécanisme, notamment pour les conditions de grandes teneurs initiales en NO_2 et/ou des grands rapports X_{O2}/X_{CH4}. Par conséquent, la comparaison des concentrations expérimentales et simulées de NO_2 et NO pourrait être une étude intéressante afin de conforter la validation de ce mécanisme ou de l'améliorer. Néanmoins, étant donné l'accord global obtenu entre les expériences et le modèle pour la conversion du méthane et les produits majeurs de la réaction, on peut considérer que notre modèle est validé dans les conditions opératoires suivantes : **2bar, 600-950°C, 20-80 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 0.5-9 et avec 0.03-0.6% NO_2, 89.4-89.97% Ar**, même si les fractions molaires de NO_2 et NO n'ont pas pu être quantifiées expérimentalement pour être confrontées à celles de la simulation.

III.3. Comparaison des résultats issus de la littérature avec le modèle

Après validation du modèle pour l'oxydation du méthane en présence de NO_2 avec nos résultats expérimentaux, nous allons confronter le modèle à d'autres résultats publiés dans la littérature, qui ont été obtenus dans des conditions sensiblement différentes des nôtres. Les simulations ont été réalisées en utilisant une cascade isotherme de 20 RPA pour représenter les réacteurs tubulaires.

- *Bromly et al. (1996)*

Bromly et al. (1996) [26] ont réalisé une étude de l'oxydation de méthane en présence de NO_x (x=1 ou 2) à la pression atmosphérique. Les auteurs ont utilisé un réacteur tubulaire, qui présente un profil de température uniforme. Nous présentons, sur la Figure 4-28, une comparaison des fractions molaires du réactif (CH_4), des produits majeurs de réaction (CO et CO_2) et des NO_x en sortie du réacteur pour différentes températures. Les conditions opératoires sont indiquées dans la légende de la figure. Il faut noter que c'est NO (112 ppm) qui est présent dans le mélange réactif, et que le temps de passage est de 2.8 s, ce qui est beaucoup plus long que celui de notre étude.

On constate, sur la Figure 4-28.a, que notre modèle surestime légèrement la concentration de CH_4 résiduelle en sortie du réacteur pour les températures inférieures à 870 K, alors qu'il sous-estime légèrement la concentration de CH_4 pour les températures comprises entre 870 et 930 K. Les tendances des courbes expérimentales concernant les fractions molaires des produits CO et CO_2 sont bien reproduites par notre modèle. Un décalage aux températures supérieures à 900 K est cependant observé : CO est sous-estimé par notre modèle, à l'inverse de CO_2.

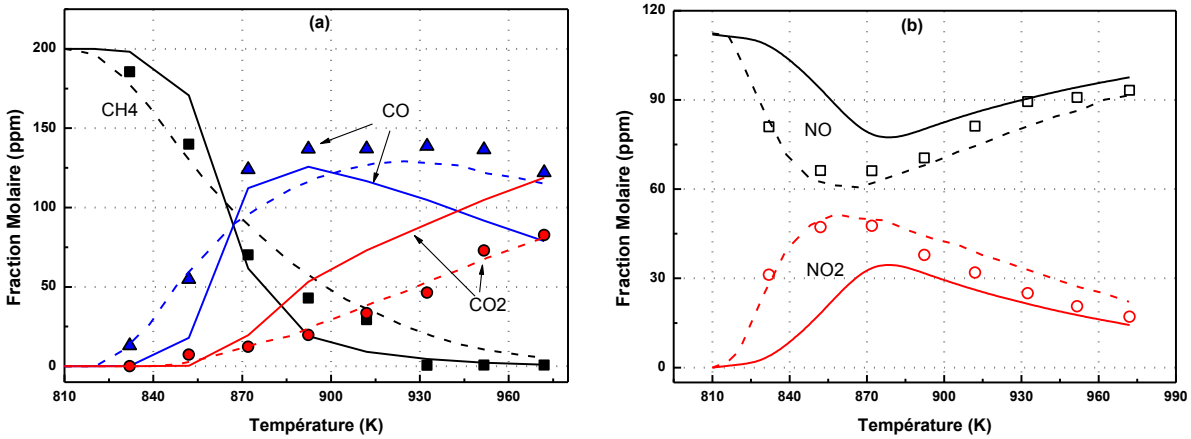


Figure 4-28. Fractions molaires des produits pour différentes températures d'oxydation du méthane en présence de NO. (1 bar, τ =2.8 s, 112 ppm NO, 200 ppm CH_4, 5% O_2, dilué par N_2). Les points et les courbes discontinues correspondent respectivement aux résultats expérimentaux et simulés obtenus par Bromly et al. (1996) ; les courbes continues correspondent aux résultats simulés obtenus dans cette étude.

On constate, sur la Figure 4-28.b, que notre modèle prévoit correctement les tendances de l'évolution des concentrations de NO et NO_2 en fonction de la température, malgré des écarts observés pour les températures inférieures à 870 K. En outre, il est intéressant de remarquer que la concentration de NO diminue lorsque la température augmente de 810 K à 870 K, alors qu'elle augmente continuellement avec l'augmentation de la température au-delà de 870 K. La concentration de NO_2 suit une tendance inverse.

➢ *Bendtsen et al. (2000)*

La Figure 4-29 montre les résultats obtenus par Bendtsen et al. (2000) [28] et ceux simulés par notre modèle pour l'oxydation du méthane en présence de 211 ppm de NO_2 à la pression atmosphérique. Notons que les expériences ont été réalisées dans un réacteur piston isotherme et le temps de passage, qui diminue avec l'augmentation de la température ($\tau = 243.6/T$, s), est dans la gamme 150-300 ms.

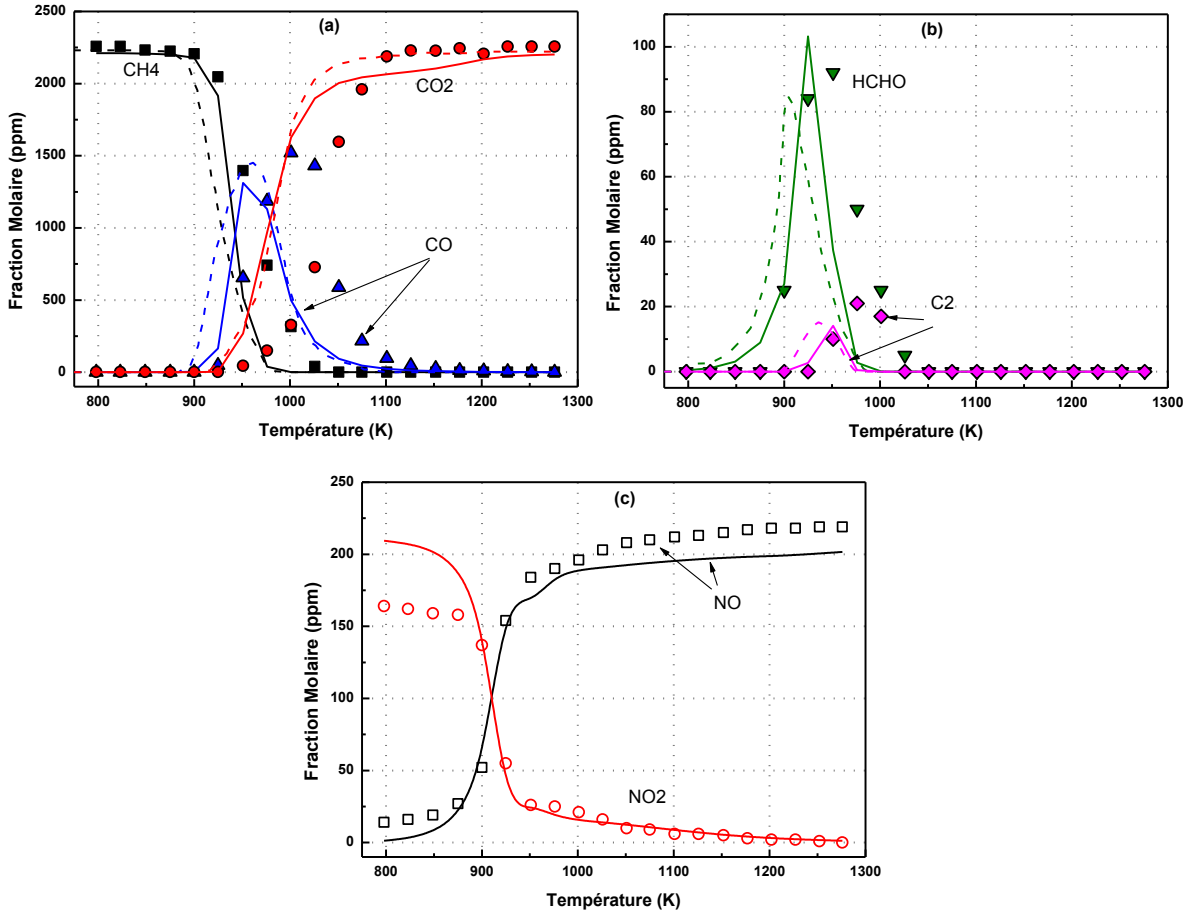


Figure 4-29. Fractions molaires des produits pour différentes températures d'oxydation du méthane en présence de NO_2. (1 bar, τ (s) =243.6/T, 211 ppm NO_2, 2212 ppm CH_4, 3.58% O_2, 3.89% H_2O, dilué par N_2). Les points et les courbes discontinues correspondent respectivement aux résultats expérimentaux et simulés obtenus par Bendtsen et al. (2000) ; les courbes continues correspondent aux résultats simulés obtenus dans cette étude.

Avec notre modèle, on constate, sur la Figure 4-29.a&b pour le réactif (CH_4) et les produits (CO, CO_2, HCHO, et C_2), que la forme des profils simulés est en bon accord avec les profils obtenus expérimentalement. Néanmoins, la réactivité prévue par notre modèle, semble un peu décalée vers les faibles températures. En ce qui concerne les NO_x, les résultats de simulation de Bendtsen et al. (2000) n'ont pas été présentés dans leur article. Par conséquent, nous présentons uniquement leurs résultats expérimentaux et ceux simulés par notre mécanisme sur la Figure 4-29.c. Cette comparaison nous confirme que notre modèle prévoit correctement l'inter-conversion entre NO_2 et NO dans l'oxydation du méthane. En outre, on remarque que l'évolution des concentrations en NO et NO_2 avec la température est très similaire à celle observée sur la Figure 4-20.d pour nos conditions opératoires.

Bendtsen et al. (2000) [28] ont obtenu des résultats quasiment identiques en remplaçant 211 ppm de NO_2 par 191 ppm de NO et 20 ppm de NO_2. Cela est également confirmé par notre modèle. Cependant, pour les deux séries d'oxydation du méthane en présence uniquement de NO (Figure 4-30), des écarts entre les données expérimentales et notre modèle sont observés. Expérimentalement, la fraction molaire du méthane diminue avec l'augmentation de la température pour $\tau(s) = 246.0/T$ (Figure 4-30.a), mais reste relativement constante lorsque la température augmente de 900 à 1125 K pour $\tau(s) = 171.6/T$ (Figure 4-30.b). Bendtsen et al. (2000) [28] ont suggéré que l'effet « catalytique » de NO diminue lorsque le temps de passage diminue. On constate aussi, sur la Figure 4-30.b, qu'à haute température (> 1150 K), le méthane peut être consommé entièrement malgré les faibles temps de passage. Cela est correctement prévu par notre modèle. Néanmoins, aux faibles temps de passage, notre modèle ne prévoit quasiment aucune réactivité du système pour les températures inférieures à 1100 K (Figure 4-30.a) ou à 1150 K (Figure 4-30.b). En effet, comme le montre la Figure 4-31, afin que le modèle puisse reproduire correctement les données expérimentales, il faut augmenter le temps de passage d'un facteur 2, tous les autres paramètres étant identiques par ailleurs.

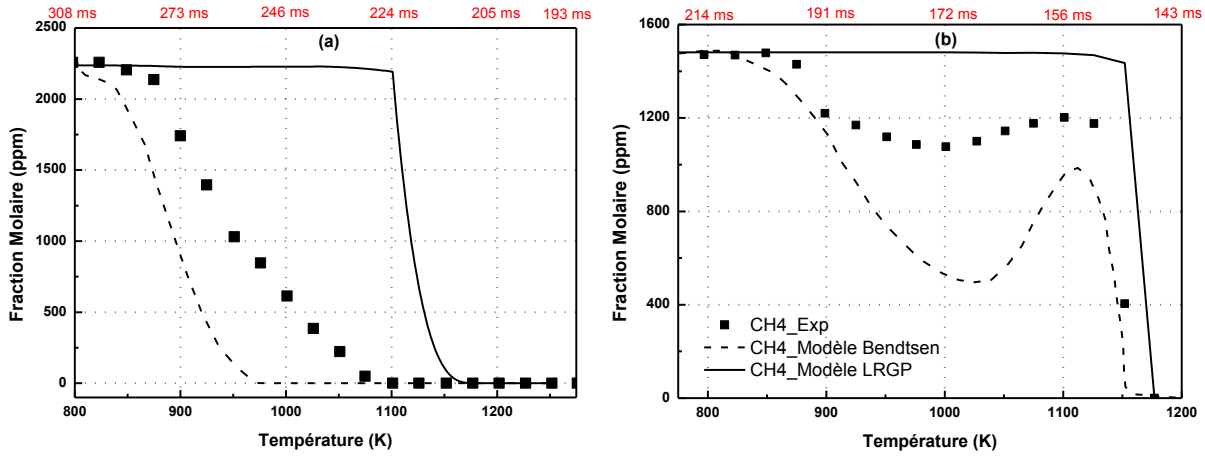


Figure 4-30. Fractions molaires de CH_4 pour différentes températures d'oxydation du méthane en présence de NO. (a :1 bar, $\tau(s) = 246.0/T$ (193-308 ms), 205 ppm NO, 2237 ppm CH_4, 3.63% O_2, 3.93% H_2O, dilué par N_2 ; b :1 bar, $\tau(s) = 171.6/T$ (143-214 ms), 186 ppm NO, 1481 ppm CH_4, 2.67% O_2, 6.10% H_2O, dilué par N_2).

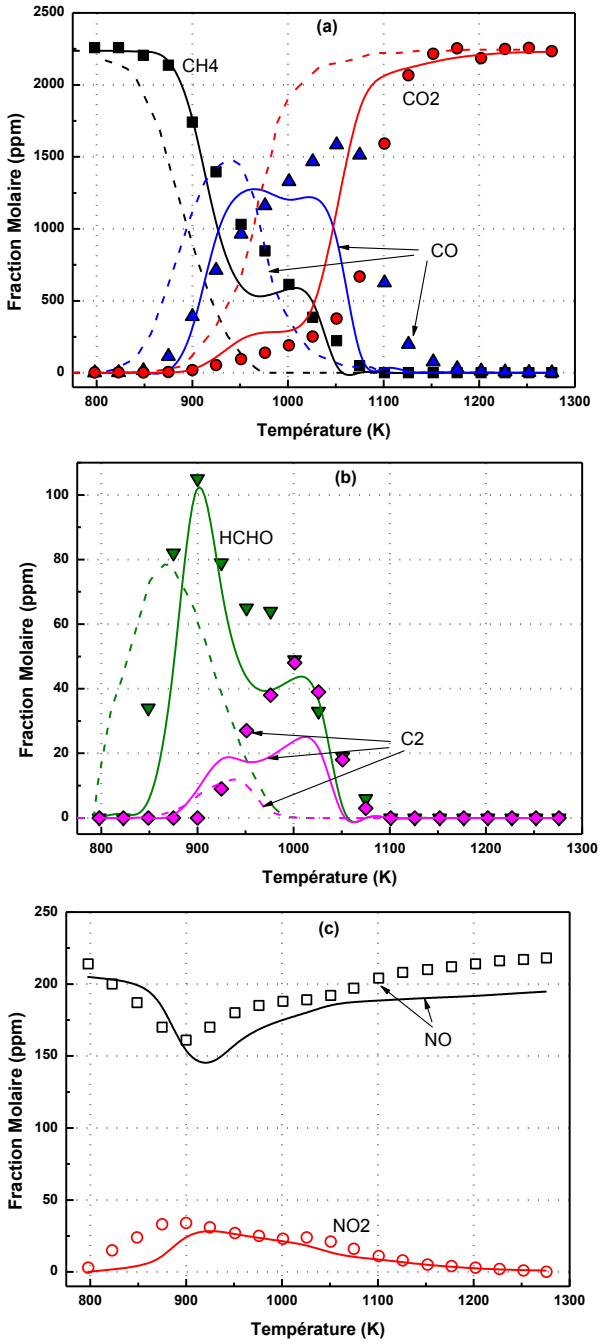


Figure 4-31. Fractions molaires des produits pour différentes températures d'oxydation du méthane en présence de NO. (1 bar, τ(s) =246.0/T, 205 ppm NO, 2237 ppm CH_4, 3.63% O_2, 3.93% H_2O, dilué par N_2). Les points et les courbes discontinues correspondent respectivement aux résultats expérimentaux et simulés obtenus par Bendtsen et al. (2000) ; les courbes continues correspondent aux résultats simulés obtenus dans cette étude, ***en augmentant le temps de passage d'un facteur 2 (τ =492/T, s)***

- *Hori et al. (1998)*

Comme NO_x a un effet « catalytique » sur la conversion du méthane, Hori et al. (1998) [31] ont étudié l'effet des hydrocarbures (CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6 et C_3H_8) sur l'inter-

conversion entre NO et NO_2 dans un réacteur tubulaire isotherme à la pression atmosphérique. Ils ont réalisé leur étude en utilisant un mélange NO (20 ppm)/air/hydrocarbure (50 ppm) pour des températures comprises entre 600 et 1100 K et avec des temps de passage compris entre 0.16 et 1.46 s.

Nous présentons, sur la Figure 4-32, les comparaisons des résultats expérimentaux et simulés concernant les rapports $[NO_2]/[NO_x]$ en sortie du réacteur après l'oxydation du méthane. D'un point de vue qualitatif, notre modèle simule correctement les rapports $[NO_2]/[NO_x]$ en fonction de la température et du temps de passage. Toutefois, sur la Figure 4-32.a, la courbe obtenue par notre modèle semble être décalée (avec un écart de 50 K) vers les températures plus élevées par rapport à la courbe expérimentale. Pour les temps de passage supérieurs à 0.3 s (Figure 4-32.b), les rapports $[NO_2]/[NO_x]$ sont surévalués par notre modèle. Cela signifie que notre modèle sous-estime la transformation de NO_2 en NO aux temps de passage relativement longs.

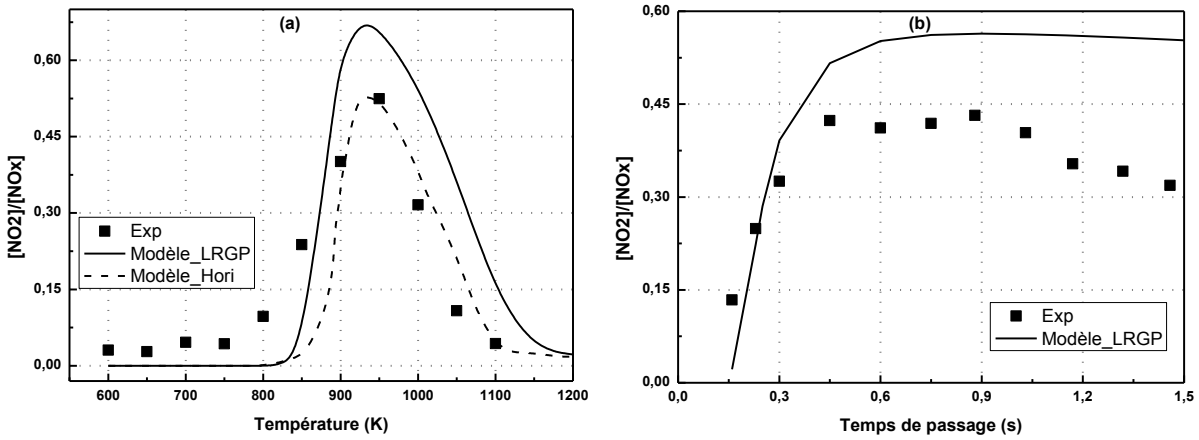


Figure 4-32. Evolution du rapport $[NO_2]/[NO_x]$ en fonction de la température (a :1 bar, τ =1.46 s , 20 ppm NO et 50 ppm CH_4 dans l'air), et du temps de passage (b : 1 bar, 1000 K, 20 ppm NO et 50 ppm CH_4 dans l'air)

- *Conclusion de cette étude*

Le modèle validé dans nos conditions particulières (faibles temps de passage) permet également de reproduire les résultats publiés dans la littérature avec un bon accord général. La comparaison des profils des NO_x expérimentaux et simulés nous confirme que notre modèle prédit correctement les comportements de l'inter-conversion entre NO_2 et NO en fonction de la température et du temps de passage. En ce qui concerne l'oxydation du méthane en présence de NO, notre modèle simule de manière satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus pour des temps de passage longs (de l'ordre de la seconde). Néanmoins, pour les réactions en présence uniquement de NO et avec des temps de passages relativement faibles (< 300 ms), notre modèle prévoit un temps de passage requis plus long (d'un facteur 2) que celui observé expérimentalement.

III.4. Analyse cinétique

Considérant l'accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et simulés, nous allons utiliser ce mécanisme pour une étude cinétique approfondie. Les principales espèces moléculaires et radicalaires dans le milieu réactionnel seront présentées et comparées avec celles du système sans NO_2. De plus, l'analyse de flux sera réalisée pour identifier les chemins réactionnels menant aux divers produits de la réaction. A la fin, les réactions qui présentent une influence notable sur les concentrations de HCHO, NO et NO_2 seront présentées grâce à une analyse de sensibilité. Notons que, dans ce paragraphe, toutes les analyses cinétiques ont été réalisées pour un point de fonctionnement « standard », à savoir : 2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar, en utilisant une cascade isotherme de 20 RPA.

III.4.1. Concentration des différentes espèces

Afin de connaître l'influence apportée par l'ajout de NO_2 sur le système réactif, nous proposons de comparer les concentrations des principales espèces moléculaires et radicalaires dans les systèmes CH_4-O_2 et CH_4-O_2-NO_2 à iso-conversion du méthane (4.1%). Les conditions opératoires correspondantes et les résultats des simulations sont donnés dans la Tableau 4-3. En accord avec les observations expérimentales présentées au Chapitre 3, il faut augmenter la température de 277°C en système CH_4-O_2 pour atteindre la même conversion du méthane que celle obtenue en présence de 0.075% NO_2, tous les autres paramètres étant maintenus constants par ailleurs (2 bar, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2). Concernant les distributions des produits entre le système avec et sans NO_2, les résultats des simulations confirment que la production de HCHO bénéfice de la diminution de l'importance des composés pyrolytiques C_2 en présence de NO_2.

Tableau 4-3. Conditions opératoires et résultats des simulations pour les systèmes avec et sans NO_2 (autres conditions opératoires : 2 bar, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2)

T	NO_2	Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
°C	%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
700	**0.075**	4.11	28	11	56.4	0.16	0.64	8.5	1.17	0.44	2.32	0.01	0.03	0.35
977	**0**	4.14	25	11	26.2	0.27	7.86	38.6	1.02	0.47	1.09	0.01	0.33	1.60

Dans le logiciel Chemkin II, le module « Piston » permet de calculer le profil des concentrations de toutes les espèces réactives le long de la cascade de RPA modélisant notre microréacteur. Nous rassemblons, dans le Tableau 4-4, l'ensemble des fractions molaires simulées des principales espèces pour les systèmes avec et sans NO_2 à trois temps de passage (1.5 ms, 15 ms et 30 ms), correspondant respectivement au début, au milieu et à la sortie du réacteur. Les espèces qui ne sont pas communes aux deux systèmes sont représentées en italique.

Tableau 4-4. Fractions molaires simulées des principales expèces ($X>10^{-9}$ pour 30 ms) dans les systèmes avec et sans NO_2

Avec NO_2				Sans NO_2			
Temps (ms)	**1.5**	**15**	**30**	**Temps (ms)**	**1.5**	**15**	**30**
Espèces communes							
H_2	5.8×10^{-7}	8.7×10^{-5}	3.0×10^{-4}	**H_2**	9.5×10^{-7}	4.7×10^{-5}	3.1×10^{-4}
H·	2.7×10^{-9}	8.5×10^{-8}	5.8×10^{-8}	**H·**	1.1×10^{-9}	1.1×10^{-8}	5.9×10^{-8}
O·	4.6×10^{-10}	1.4×10^{-8}	8.8×10^{-9}	**O·**	9.8×10^{-10}	5.6×10^{-9}	2.1×10^{-8}
O_2	6.7×10^{-2}	6.6×10^{-2}	6.6×10^{-2}	**O_2**	6.7×10^{-2}	6.6×10^{-2}	6.6×10^{-2}
OH·	9.6×10^{-9}	5.9×10^{-8}	4.1×10^{-8}	**OH·**	2.5×10^{-9}	1.5×10^{-8}	6.0×10^{-8}
H_2O	1.5×10^{-5}	6.3×10^{-4}	1.3×10^{-3}	**H_2O**	6.4×10^{-6}	2.2×10^{-4}	1.1×10^{-3}
HO_2·	3.2×10^{-7}	9.1×10^{-7}	7.8×10^{-7}	**HO_2·**	2.5×10^{-7}	1.2×10^{-6}	3.6×10^{-6}
H_2O_2	2.0×10^{-8}	7.2×10^{-7}	1.5×10^{-6}	**H_2O_2**	1.3×10^{-8}	8.2×10^{-8}	3.8×10^{-7}
CH_3·	4.0×10^{-8}	3.5×10^{-6}	3.7×10^{-6}	**CH_3·**	2.6×10^{-6}	8.9×10^{-6}	1.7×10^{-5}
CH_4	3.3×10^{-2}	3.3×10^{-2}	3.2×10^{-2}	**CH_4**	3.3×10^{-2}	3.3×10^{-2}	3.2×10^{-2}
CO	1.2×10^{-7}	9.8×10^{-5}	3.9×10^{-4}	**CO**	1.7×10^{-7}	3.7×10^{-5}	3.4×10^{-4}
CO_2	1.3×10^{-10}	3.9×10^{-7}	2.2×10^{-6}	**CO_2**	2.5×10^{-9}	2.6×10^{-7}	3.7×10^{-6}
HCO·	4.0×10^{-12}	1.1×10^{-9}	1.2×10^{-9}	**HCO·**	6.0×10^{-12}	3.4×10^{-10}	2.3×10^{-9}
CH_2O	1.5×10^{-5}	4.9×10^{-4}	7.7×10^{-4}	**CH_2O**	4.7×10^{-6}	1.2×10^{-4}	3.6×10^{-4}
CH_3O·	8.2×10^{-9}	5.1×10^{-8}	3.2×10^{-8}	**CH_3O·**	1.7×10^{-10}	1.6×10^{-9}	7.9×10^{-9}
CH_3OH	1.5×10^{-7}	5.3×10^{-6}	9.1×10^{-6}	**CH_3OH**	1.4×10^{-8}	6.5×10^{-7}	3.5×10^{-6}
C_2H_4	4.7×10^{-12}	2.0×10^{-7}	4.4×10^{-6}	**C_2H_4**	4.2×10^{-8}	5.0×10^{-6}	5.4×10^{-5}
C_2H_5·	1.6×10^{-14}	4.8×10^{-10}	2.4×10^{-9}	**C_2H_5·**	7.1×10^{-11}	2.1×10^{-9}	2.1×10^{-8}
C_2H_6	6.2×10^{-10}	7.0×10^{-6}	5.9×10^{-5}	**C_2H_6**	1.0×10^{-6}	6.2×10^{-5}	2.7×10^{-4}
C_3H_8	1.8×10^{-16}	5.9×10^{-10}	1.6×10^{-8}	**C_3H_8**	2.6×10^{-11}	8.4×10^{-9}	1.6×10^{-7}
CH_2CO·	1.2×10^{-14}	5.6×10^{-10}	1.6×10^{-8}	**CH_2CO·**	2.3×10^{-11}	3.3×10^{-8}	1.1×10^{-6}
CH_3CO·	6.5×10^{-16}	1.2×10^{-9}	5.7×10^{-8}	**CH_3CO·**	1.3×10^{-11}	2.5×10^{-8}	1.2×10^{-6}
Ar	9.0×10^{-1}	9.0×10^{-1}	9.0×10^{-1}	**Ar**	9.0×10^{-1}	9.0×10^{-1}	9.0×10^{-1}
Espèces propres au système avec NO_2				Espèces propres au système sans NO_2			
***CH_3O_2*·**	7.6×10^{-10}	6.5×10^{-8}	6.8×10^{-8}	***C_2H_2***	5.3×10^{-12}	3.6×10^{-9}	9.2×10^{-8}
NO	2.8×10^{-5}	6.5×10^{-4}	6.7×10^{-4}	***CH_3CHO***	2.2×10^{-13}	1.1×10^{-10}	3.7×10^{-9}
NO_2	7.2×10^{-4}	4.5×10^{-5}	2.6×10^{-5}	***CH_3HCO***	1.6×10^{-13}	8.7×10^{-11}	3.5×10^{-9}
N_2O	5.3×10^{-14}	2.3×10^{-8}	1.9×10^{-7}				
N_2	1.4×10^{-14}	6.2×10^{-9}	5.2×10^{-8}				
HONO	1.8×10^{-6}	1.3×10^{-6}	5.6×10^{-7}				
CH_3NO_2	2.2×10^{-6}	5.3×10^{-5}	4.8×10^{-5}				
***CH_3NO*·**	4.5×10^{-11}	9.2×10^{-8}	3.2×10^{-7}				
CH_3ONO	8.4×10^{-10}	9.6×10^{-8}	2.9×10^{-7}				
***HNO*·**	4.4×10^{-10}	7.1×10^{-8}	4.9×10^{-8}				
***HCN*·**	2.0×10^{-12}	9.1×10^{-9}	5.8×10^{-8}				
HCNO	4.1×10^{-14}	1.8×10^{-9}	8.2×10^{-9}				
HNCO	2.1×10^{-13}	9.2×10^{-9}	4.5×10^{-8}				
H_2CNO_2	4.9×10^{-11}	3.6×10^{-9}	1.7×10^{-9}				

Au regard du Tableau 4-4, on remarque premièrement que les produits majeurs de la réaction sont identiques et ont été dosés expérimentalement pour ces deux systèmes. Deuxièmement, on rappelle que le radical CH_3O_2· n'est pas inclus dans le Gri-Mech 3.0 pour le système sans NO_2, mais il a été ajouté dans le modèle pour le système avec NO_2. Il semble que le modèle prévoit une concentration en radical CH_3O_2· non négligeable dans le système avec NO_2, notamment dans la deuxième partie du réacteur. Finalement, on constate que, dans le système avec NO_2, NO_2 est déjà largement consommé (94%) au milieu du microréacteur (15 ms). Le produit azoté majoritairement formé est NO. Les autres espèces azotées ayant une

concentration relativement grande en sortie du réacteur sont : CH_3NO_2, HONO, CH_3NO, CH_3ONO et N_2O (dans l'ordre décroissant d'importance de la fraction molaire). Notons que le nitrite de méthyle CH_3ONO est proposé comme un intermédiaire pour la formation de HCHO par Otsuka et al. (1999) [46]. Il semble que dans nos conditions, sa concentration soit faible le long du réacteur.

Nous présentons, sur la Figure 4-33, l'évolution le long du microréacteur de la concentration des espèces importantes du milieu réactif, à savoir les radicaux libres : H·, OH·, HO_2·, CH_3·, CH_3O·, CH_3OO· et HCO·, ainsi que les molécules : NO_2, NO, CH_3NO_2, CH_4, HCHO, CO, C_2 (C_2H_6 et C_2H_4) et H_2.

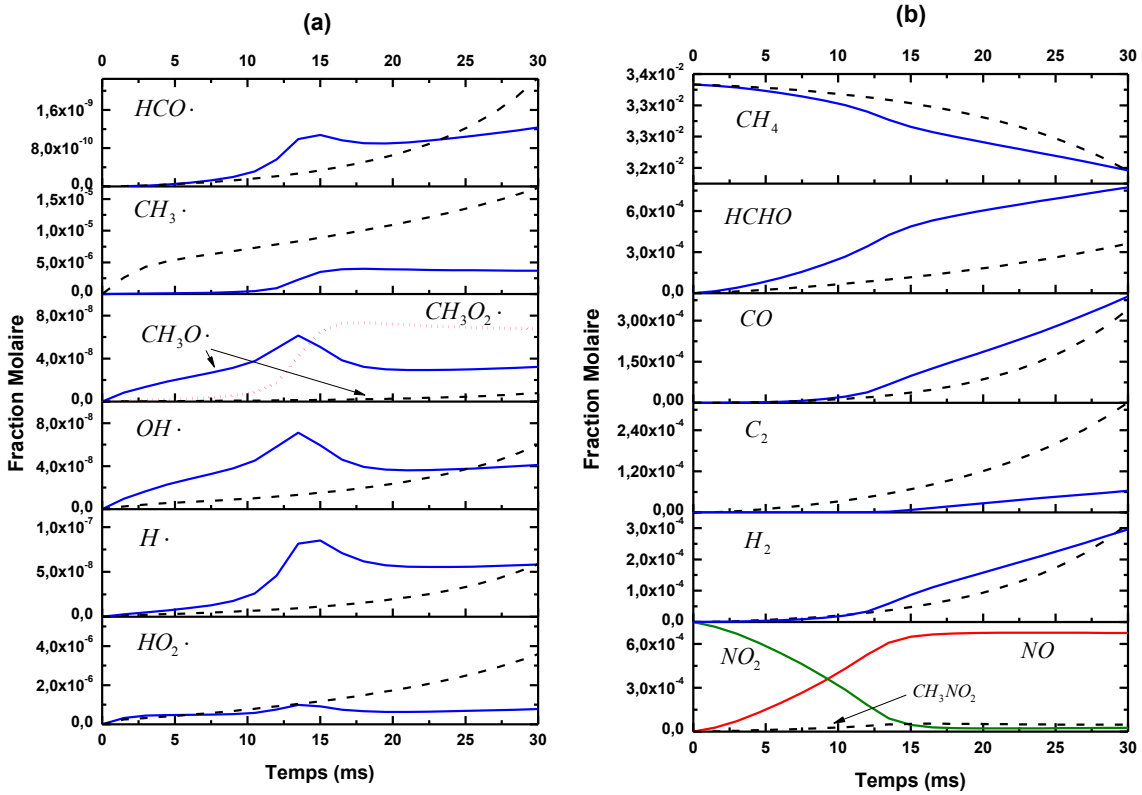


Figure 4-33. Evolution le long du microréacteur de la concentration des espèces importantes (ligne continue : avec NO_2, ligne discontinue : sans NO_2)

On constate, sur la Figure 4-33.a, qu'en système sans NO_2, les concentrations des radicaux libres augmentent continuellement lorsque le temps de passage augmente. Or, en présence de NO_2, les concentrations respectives d'espèces radicalaires présentent un maximum aux alentours de 15 ms, temps de passage pour lequel NO_2 est nettement consommé (Figure 4-33.b). Cela indique que les réactions relatives à la conversion de NO_2 augmentent les concentrations des radicaux réactifs. De plus, on peut noter que le radical CH_3O· est beaucoup plus concentré en système avec NO_2 que sans NO_2, quel que soit le temps de passage. En revanche, le système sans NO_2 présente une quantité plus riche en radicaux CH_3· et HO_2· qu'avec NO_2. Pour le radical CH_3O_2·, présent avec NO_2, la concentration augmente rapidement de 10 ms à 15 ms, puis elle reste quasiment constante au-delà.

En ce qui concerne l'évolution de la concentration du réactif CH_4 le long du microréacteur (Figure 4-33.b), on constate que, sans NO_2, la courbe présente une allure décroissante plus modérée dans la première partie du réacteur modèle (0-20 ms) que dans la deuxième partie (20-30 ms). Cette allure est liée directement à celle du radical OH·, parce que ce dernier est le principal radical qui consomme CH_4 (voir Figure 4-13). Pour CH_4 avec NO_2, la courbe représentant sa concentration présente aux faible temps (0-5 ms) une tangente à l'origine horizontale, puis une allure décroissante qui devient moins marquée lorsque NO_2 disparaît largement du milieu réactionnel (> 15 ms). On peut donc remarquer que NO_2 joue un rôle prépondérant dans la conversion du méthane.

Pour les produits de la réaction (Figure 4-33.b), toutes les concentrations augmentent continûment le long du microréacteur dans les deux systèmes. En présence de NO_2, on retrouve que la production de HCHO est favorisée par la concentration de NO_2 dans le milieu réactionnel. En effet, la courbe représentative de la concentration de HCHO semble suivre la tendance inverse de celle de CH_4, c'est-à-dire que dans la première partie du réacteur (0-15 ms), la production de HCHO présente une vitesse plus importante que dans la deuxième partie du réacteur (15-30 ms). Quant aux composés pyrolytiques C_2 avec NO_2, leurs concentrations augmentent modérément le long du microréacteur, et restent beaucoup plus faibles que sans NO_2.

III.4.2. Analyse de flux

Le mécanisme d'oxydation du méthane en présence de NO_2 est schématisé sur la Figure 4-34, grâce à une analyse de flux. Sur ce schéma, les intervalles de valeurs correspondent au pourcentage de **consommation** du radical ou de la molécule, par la voie indiquée le long du microréacteur (entre 0 et 30 ms). Notons que les réactions minoritaires, qui sont caractérisées par une vitesse inférieure à 2×10^{-10} mol.cm^{-3}.s^{-1}, ont été négligées. Dans la suite, nous discutons en détail ces chemins réactionnels. Aussi, l'évolution des répartitions et/ou vitesses de consommation et de production de certaines espèces (radicalaires ou moléculaires) en fonction du temps seront présentées si nécessaire pour mieux mettre en évidence leur importance.

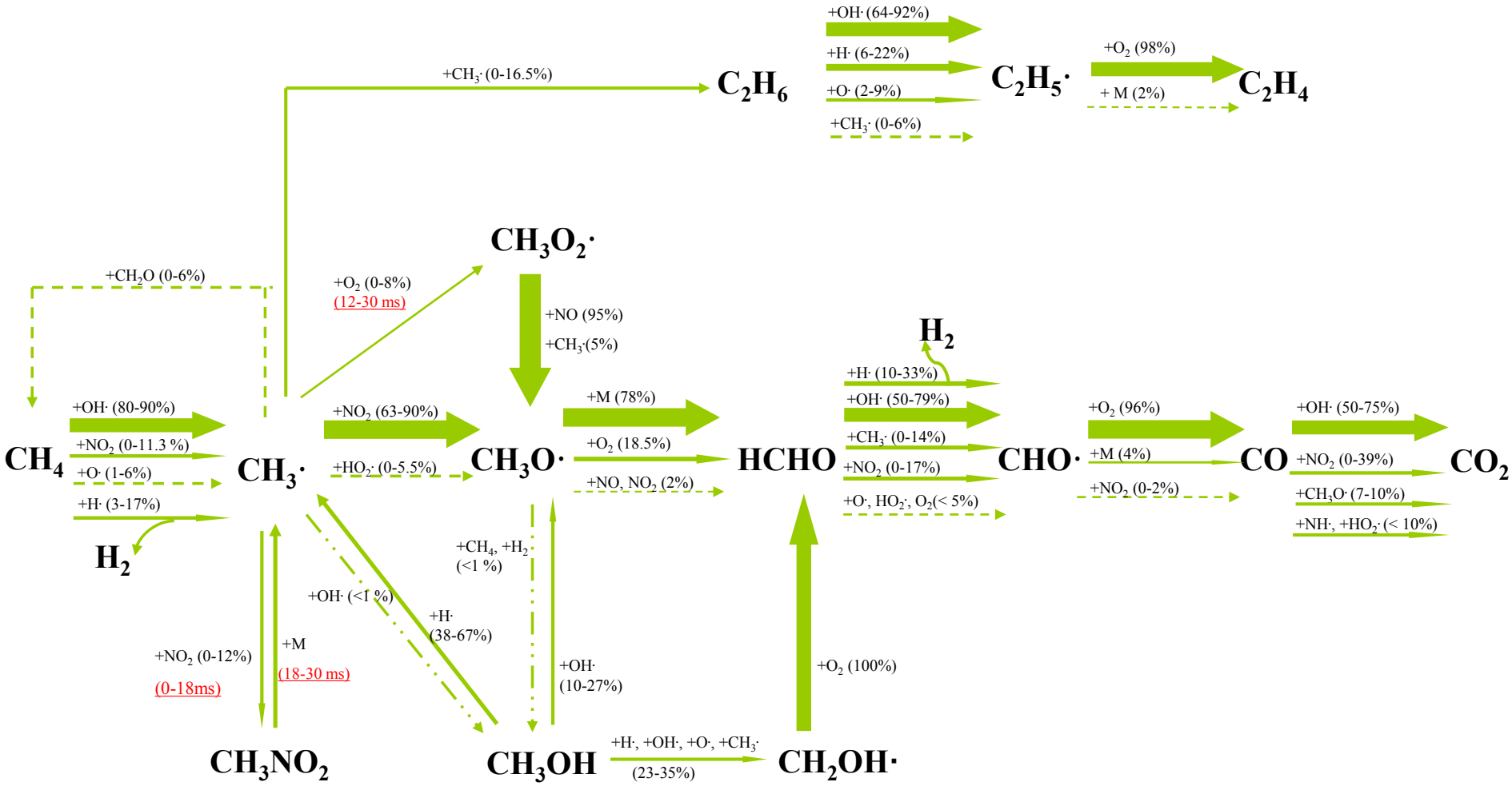


Figure 4-34. Schéma général des chemins réactionnels de l'oxydation du méthane en présence de NO_2 le long du microréacteur (2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar) en % du flux consommateur des espèces

➢ *Consommation de CH_4*

La conversion du méthane est un critère très important dans notre réaction. On retrouve, dans les chemins réactionnels (Figure 4-34), que tout le méthane consommé se transforme en radical méthyle $CH_3\cdot$. Comme dans le cas de l'oxydation du méthane en absence de NO_2, la principale voie de consommation du méthane est la métathèse avec les radicaux $OH\cdot$ (R98), représentant à elle seule 80-90% de la consommation du méthane le long du microréacteur. Aussi, les autres réactions qui engendrent la consommation du méthane sont les réactions R388, R53 et R11, faisant intervenir NO_2 et les radicaux $H\cdot$ et $O\cdot$. En outre, on remarque ici que la formation de H_2 dans ces conditions opératoires se fait principalement par R53, qui représente 50-90% du flux de sa production le long du microréacteur.

$$CH_4 + OH\cdot \Leftrightarrow CH_3\cdot + H_2O \quad \text{(R98)}$$

$$CH_4 + NO_2 \Leftrightarrow CH_3\cdot + HONO \quad \text{(R388)}$$

$$CH_4 + H\cdot \Leftrightarrow CH_3\cdot + H_2 \quad \text{(R53)}$$

$$CH_4 + O\cdot \Leftrightarrow CH_3\cdot + OH\cdot \quad \text{(R11)}$$

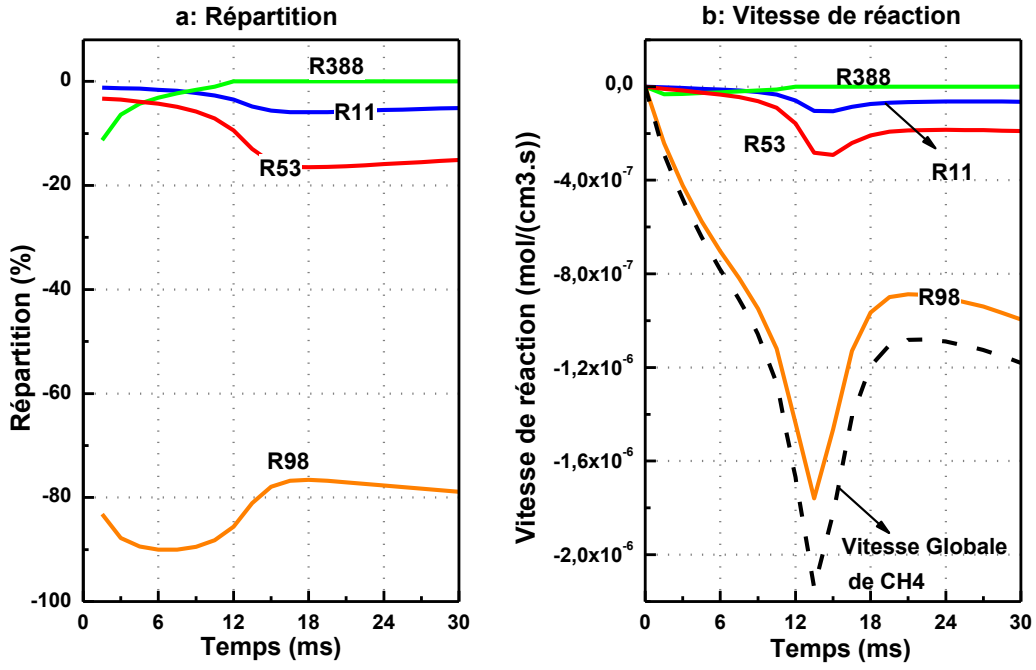


Figure 4-35. Evolution de la répartition et des vitesses des voies de consommation de CH_4 le long du microréacteur (2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar)

La vitesse globale de production de CH_4 est largement plus faible que sa vitesse globale de consommation. Ainsi, nous ne présentons, sur la Figure 4-35, que les évolutions des répartitions et des vitesses des voies de **consommation** de CH_4 le long du microréacteur. On constate, sur la Figure 4-35.a, que la réaction R388 représente 11% du flux consommateur de CH_4 à 1.5 ms, mais elle disparaît dès 10.5 ms, probablement en raison de la diminution de la concentration de NO_2 (Figure 4-33.b). Cela confirme que NO_2 joue un rôle important dans

l'amorçage bimoléculaire du méthane au début de la réaction, en remplaçant le dioxygène qui en est responsable dans le système sans NO_2. De plus, la répartition des réactions semble tendre vers un état quasi stationnaire pour les temps supérieurs à 18 ms. Concernant les flux des réactions, on constate, sur la Figure 4-35.b, que les réactions R98, R53 et R11 présentent une vitesse maximale aux alentours de 13.5 ms, notamment pour R98, qui subit une augmentation remarquable de sa vitesse lorsque le temps augmente de 0 à 13.5 ms. Au-delà, les vitesses de ces trois réactions diminuent puis stagnent à partir de 18 ms.

➢ *Formation et consommation de CH_3·:*

On remarque, d'après les flux de formation, que presque tous les radicaux CH_3· proviennent de la conversion du méthane, sauf une partie mineure qui provient de la dissociation de CH_3NO_2 et de la réaction de CH_3OH avec H·. Par conséquent, la répartition et les vitesses des réactions responsables de la formation de CH_3· correspondent bien à celles relatives à la consommation de CH_4 (Figure 4-35). Ainsi, nous nous intéressons aux évolutions de la répartition et des vitesses des voies de **consommation** de CH_3· le long du microréacteur (Figure 4-36).

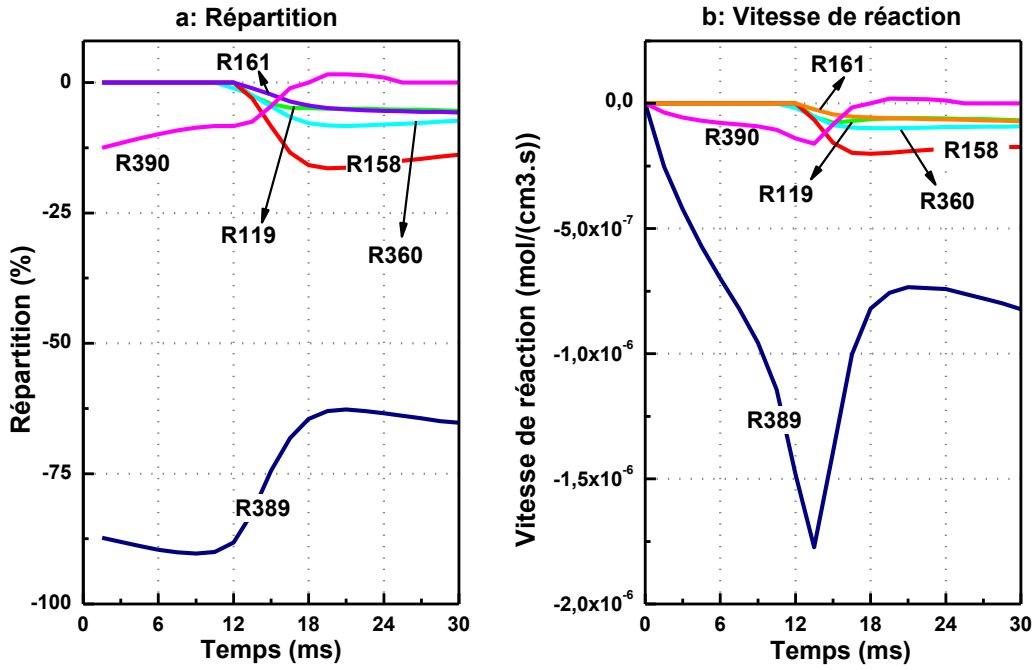


Figure 4-36. Evolution de la répartition et des vitesses des voies de consommation de CH_3· le long du microréacteur (2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar)

On rappelle que dans le système CH_4-O_2, CH_3· est principalement consommé via l'oxydation directe par O_2 (R156) pour la formation de HCHO et aussi via la recombinaison pour la formation des composés pyrolytiques C_2 (R158). En présence de NO_2, la réaction R156 demeure largement minoritaire en terme de flux consommateur de CH_3·, c'est pourquoi elle n'est pas incluse dans la Figure 4-36. En outre, la Figure 4-36.a montre que la réaction R158 reste absente jusqu'à 12 ms. Cela nous confirme que la voie pyrolytique peut être

supprimée quand NO_2 est en quantité suffisante dans le milieu réactionnel. On constate que R158 représente approximativement 15% en flux consommateur de $CH_3\cdot$ pour les temps supérieurs à 15 ms, temps de passage à partir duquel NO_2 est en très faible concentration.

$$CH_3\cdot + O_2 \Leftrightarrow OH\cdot + CH_2O \quad \text{(R156)}$$

$$2CH_3\cdot (+M) \Leftrightarrow C_2H_6 (+M) \quad \text{(R158)}$$

La Figure 4-36.a montre que NO_2 convertit nettement les radicaux $CH_3\cdot$ en $CH_3O\cdot$ (R389) le long du microréacteur, bien que son importance diminue de 90% à 63% lorsque le temps augmente de 12 à 18 ms, à cause de la chute de la concentration de NO_2 dans le milieu réactionnel. Une autre réaction conduisant à la transformation de $CH_3\cdot$ en $CH_3O\cdot$ est R119, qui commence dès 13.5 ms et représente environ 5.5% dans le flux consommateur de $CH_3\cdot$ pour les temps supérieurs à 18 ms. Ces deux réactions (R389 et R119) conduisent à de grandes concentrations en radicaux $CH_3O\cdot$ dans la phase gazeuse. De plus, on remarque que la vitesse de R389 présente un maximum aux alentours de 13.5 ms (Figure 4-36.b).

$$CH_3\cdot + NO_2 \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO \quad \text{(R389)}$$

$$HO_2\cdot + CH_3\cdot \Leftrightarrow OH\cdot + CH_3O\cdot \quad \text{(R119)}$$

Il a été montré par divers auteurs [26, 47-49] que les radicaux $CH_3\cdot$ sont également principalement consommés par addition sur O_2 pour la formation des radicaux $CH_3O_2\cdot$ (R360) dans l'oxydation partielle du méthane en présence de NO_x. Dans notre cas, R360 démarre dès 10.5 ms, et représente approximativement 8% en flux consommateur de $CH_3\cdot$ pour les temps supérieurs à 18 ms.

$$CH_3\cdot + O_2 (+M) \Leftrightarrow CH_3O_2\cdot (+M) \quad \text{(R360)}$$

En outre, les radicaux $CH_3\cdot$ peuvent se transformer en CH_4 par métathèse avec HCHO, menant à la formation des radicaux $HCO\cdot$ (R161). Cette réaction représente de 2 à 6% de la vitesse totale de disparition de $CH_3\cdot$ dans la deuxième partie du réacteur (15-30 ms).

$$CH_3\cdot + CH_2O \Leftrightarrow HCO\cdot + CH_4 \quad \text{(R161)}$$

La réaction R390, qui semble être pilotée directement par la concentration de NO_2 dans le milieu réactionnel, présente une évolution inhabituelle le long du microréacteur. Dans la première partie du réacteur (0-15 ms), une partie de $CH_3\cdot$ est consommée (1-12.5%) par recombinaison avec NO_2 via la réaction inverse de R390. Au contraire, dans la deuxième partie du réacteur (15-30 ms), l'équilibre de la réaction R390 semble être déplacé dans le sens de la dissociation thermique de CH_3NO_2, en libérant NO_2 et les radicaux $CH_3\cdot$.

$$CH_3NO_2 (+M) \Leftrightarrow CH_3\cdot + NO_2 (+M) \quad \text{(R390)}$$

- *Formation et consommation de $CH_3O_2\cdot$ et $CH_3O\cdot$*

La Figure 4-37 présente l'évolution des vitesses des réactions de formation et de consommation de $CH_3O_2\cdot$. L'addition de $CH_3\cdot$ sur O_2 conduit à la formation de

$CH_3O_2\cdot$ (R360). Ce dernier disparaît essentiellement en se transformant en $CH_3O\cdot$ par NO (R383). On constate que les réactions R360 et R383 démarrent dès 10.5 ms et présentent une vitesse très proche l'une de l'autre. Ainsi, l'effet net de R360 et R383 peut être résumé par la réaction R4-1, qui montre que NO nécessite la participation du dioxygène pour convertir $CH_3\cdot$ en $CH_3O\cdot$. En revanche, on rappelle que NO_2 peut convertir $CH_3\cdot$ directement en $CH_3O\cdot$ (R389).

$$CH_3\cdot + O_2(+M) \Leftrightarrow CH_3O_2\cdot(+M) \quad \text{(R360)}$$

$$+ \quad NO + CH_3O_2\cdot \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO_2 \quad \text{(R383)}$$

$$CH_3\cdot + O_2 + NO \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO_2 \quad \text{(R4-1)}$$

$$CH_3\cdot + NO_2 \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO \quad \text{(R389)}$$

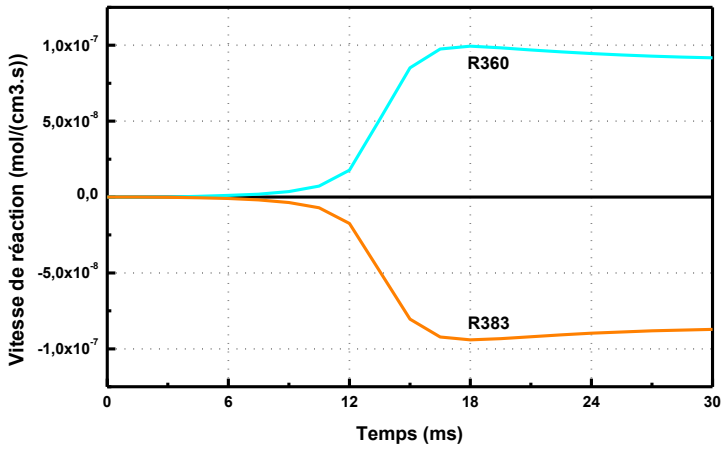


Figure 4-37. Evolution des vitesses des voies de formation et de consommation de $CH_3O_2\cdot$ le long du microréacteur (2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar)

En ce qui concerne $CH_3O\cdot$, on remarque que la réaction de $CH_3\cdot$ avec NO_2 (R389) domine nettement sa formation le long du réacteur. Les deux autres réactions R383 et R119 participent aussi de manière minime à la formation de $CH_3O\cdot$. Ce dernier disparaît par formation de HCHO. Par conséquent, nous discutons dans la suite les voies de production de HCHO autres que celles de la consommation de $CH_3O\cdot$. Néanmoins, il faut souligner le rôle important joué par cet intermédiaire clé dans le milieu réactionnel.

$$CH_3\cdot + NO_2 \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO \quad \text{(R389)}$$

$$NO + CH_3O_2\cdot \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO_2 \quad \text{(R383)}$$

$$HO_2\cdot + CH_3\cdot \Leftrightarrow OH\cdot + CH_3O\cdot \quad \text{(R119)}$$

➢ *Formation et consommation de HCHO*

On constate, sur la Figure 4-38.a, que HCHO est formé via deux réactions principales : d'une part, par la déshydrogénation du radical $CH_3O\cdot$ (-R57) (~78% du flux de production), d'autre part, par la réaction du radical $CH_3O\cdot$ avec O_2 (R170) (~18% du flux de production).

Ces deux réactions sont également présentes pour la production de HCHO dans le système sans NO_2, mais dans une moindre mesure. La réaction R156 qui est importante en système CH_4-O_2, représente seulement 1 à 2% du flux total de formation de HCHO pour les temps compris entre 18 et 27 ms. Ces constatations sur les différences entre les voies de formation de HCHO sont en accord avec la proposition de Bendtsen et al. (2000) [28]. En outre, dans notre cas, NO et NO_2 engendrent directement une faible partie (~2%) de flux de formation de HCHO par abstraction d'un atome d'hydrogène du radical $CH_3O\cdot$ (R382 et R391). La réaction R391 perd de son importance aux alentours de 10 ms, alors que la réaction R382 prend le relais pour la formation de HCHO. On note que toutes ces réactions de formation de HCHO (-R57, R170, R382 et R391) sont en accord avec la proposition de Tabata et al. (2000) [49].

$$CH_3O\cdot(+M) \Leftrightarrow CH_2O + H\cdot(+M) \quad \text{(-R57)}$$

$$CH_3O\cdot + O_2 \Leftrightarrow HO_2\cdot + CH_2O \quad \text{(R170)}$$

$$CH_3\cdot + O_2 \Leftrightarrow OH\cdot + CH_2O \quad \text{(R156)}$$

$$NO + CH_3O\cdot \Leftrightarrow CH_2O + HNO\cdot \quad \text{(R382)}$$

$$NO_2 + CH_3O\cdot \Leftrightarrow CH_2O + HONO \quad \text{(R391)}$$

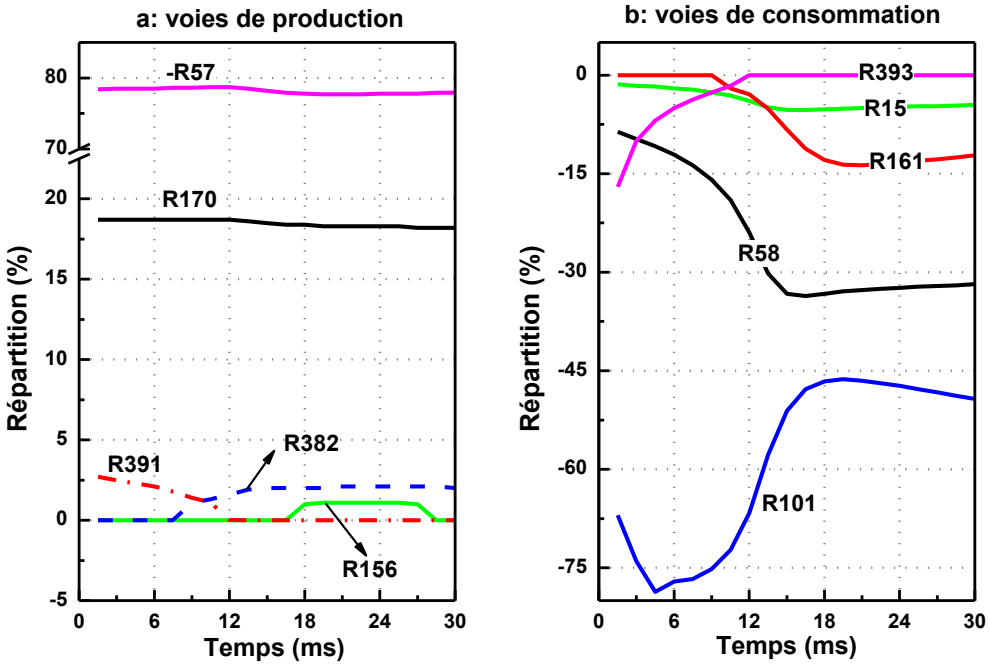


Figure 4-38. Evolution de la répartition des voies de production et de consommation de HCHO le long du microréacteur
(2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075%NO_2 et 89.923%Ar)

La Figure 4-38.b montre que HCHO est consommé principalement par les radicaux $OH\cdot$ (R101) et $H\cdot$ (R58), conduisant à la formation des radicaux $HCO\cdot$. Ces deux voies représentent 75-90% du flux consommateur de HCHO le long du microréacteur. Dans une moindre mesure, le reste du flux de consommation de HCHO est constitué par trois réactions impliquant NO_2 (R393) et les radicaux $CH_3\cdot$ (R161) et $O\cdot$ (R15). Nos résultats confirment

l'importance de la réaction R393, comme cela avait été suggéré par Tabata et al. (2000) [49]. Néanmoins, il faut noter que la réaction R393 représente 17% au début et tombe à zéro pour les temps supérieurs à 10 ms, vraisemblablement en raison de la forte consommation de NO_2 dans le milieu réactionnel.

$$OH\cdot + CH_2O \Leftrightarrow HCO\cdot + H_2O \quad \text{(R101)}$$

$$H\cdot + CH_2O \Leftrightarrow HCO\cdot + H_2 \quad \text{(R58)}$$

$$NO_2 + CH_2O \Leftrightarrow HONO + HCO\cdot \quad \text{(R393)}$$

$$CH_3\cdot + CH_2O \Leftrightarrow HCO\cdot + CH_4 \quad \text{(R161)}$$

$$O\cdot + CH_2O \Leftrightarrow OH\cdot + HCO\cdot \quad \text{(R15)}$$

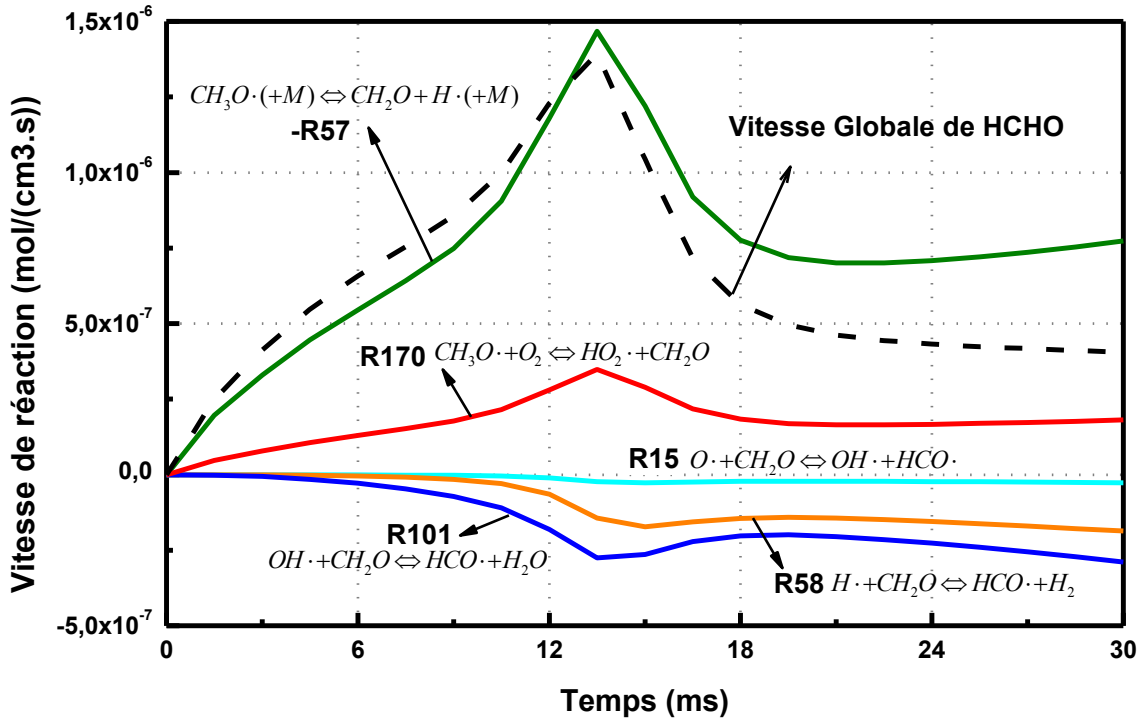


Figure 4-39. Evolution de la vitesse globale et des vitesses relatives aux principales réactions impliquant HCHO le long du microréacteur
(2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar)

L'évolution de la vitesse globale et des vitesses relatives aux principales réactions impliquant HCHO le long du microréacteur est présentée sur la Figure 4-39. Etant caractérisées par une vitesse faible, les réactions R156, R382, R391, R393 ne sont pas incluses dans cette figure. Comme observé précédemment sur CH_4 et $CH_3\cdot$, la vitesse de chaque réaction subit une augmentation lorsque le temps de passage augmente de 0 à 13.5 ms, puis une diminution jusqu'à une relative stabilisation au-delà de 18 ms. En même temps, on constate que la vitesse globale de HCHO est positive quelle que soit la position du microréacteur et présente une vitesse maximale autour de 13.5 ms.

$$CH_3\cdot + O_2 \Leftrightarrow OH\cdot + CH_2O \quad \text{(R156)}$$

$$NO + CH_3O\cdot \Leftrightarrow CH_2O + HNO\cdot \quad \text{(R382)}$$

$$NO_2 + CH_3O\cdot \Leftrightarrow CH_2O + HONO \quad \text{(R391)}$$

$$NO_2 + CH_2O \Leftrightarrow HONO + HCO\cdot \quad \text{(R393)}$$

Le schéma réactionnel (Figure 4-34) montre que les radicaux HCO· formés conduisent à la formation de CO par deux réactions R168 et R167, en accord avec celles dans le système CH_4-O_2. De plus, NO_2 participe aussi à l'oxydation de HCO· en CO (R394) au début de la réaction (0-7.5 ms), mais cette réaction représente seulement 1 à 2% de la vitesse globale de formation de CO. Les voies de consommation de CO, qui impliquent plusieurs radicaux, mènent à la production de CO_2. Toutefois, dans les conditions opératoires correspondantes au chemin réactionnel de la Figure 4-34, on remarque que la vitesse globale de formation de CO_2 reste très faible.

$$HCO\cdot + O_2 \Leftrightarrow HO_2\cdot + CO \quad \text{(R168)}$$

$$HCO\cdot + M \Leftrightarrow H\cdot + CO + M \quad \text{(R167)}$$

$$NO_2 + HCO\cdot \Leftrightarrow CO + HONO \quad \text{(R394)}$$

- *Formation et consommation de CH_3OH*

Hors HCHO, CH_3OH est un autre composé oxygéné souvent observé dans le cas de l'oxydation partielle du méthane en présence ou absence de NO_2 dans la littérature. Il paraît donc intéressant de discuter de ses voies de formation et de consommation, bien qu'il ne soit pas détecté expérimentalement dans cette étude et que le modèle en prévoie une production minime.

D'après l'analyse de flux, la recombinaison des radicaux OH· sur CH_3· conduit à une partie de la formation de CH_3OH (R95) (0-8% dans le flux de production). Toutefois, comme le suggèrent Tabata et al. (2000) [49], CH_3OH est essentiellement formé à partir de CH_3O·, intermédiaire commun avec HCHO. Dans nos conditions, les réactions -R163 et -R69 représentent respectivement 76 à 100% et 0 à 13% de la vitesse globale de production de CH_3OH le long du microréacteur. Il semble donc que HCHO et CH_3OH sont deux produits parallèles et compétitifs issus d'un intermédiaire commun CH_3O·. Néanmoins, il faut noter que HCHO est favorisé par nos conditions opératoires, pour lesquelles la vitesse globale de formation de CH_3OH est nettement plus faible que celle de HCHO le long du microréacteur.

$$OH\cdot + CH_3\cdot (+M) \Leftrightarrow CH_3OH(+M) \quad \text{(R95)}$$

$$CH_3O\cdot + CH_4 \Leftrightarrow CH_3\cdot + CH_3OH \quad \text{(-R163)}$$

$$CH_3O\cdot + H_2 \Leftrightarrow H\cdot + CH_3OH \quad \text{(-R69)}$$

La consommation de CH_3OH se fait d'une part par réaction avec les radicaux H· (R343) et OH· (R105) pour la reformation respective des radicaux CH_3· et CH_3O·. D'autre part, CH_3OH réagit avec les radicaux H·, OH·, O· et CH_3· pour produire des radicaux

$CH_2OH\cdot$. Ces derniers disparaissent entièrement en se transformant en HCHO par la réaction R169. Ceci suggère une autre voie de formation de HCHO, qui est issue de l'oxydation de CH_3OH, mais elle présente une vitesse très faible dans notre cas.

$$H\cdot + CH_3OH \Leftrightarrow CH_3\cdot + H_2O \quad \text{(R343)}$$

$$OH\cdot + CH_3OH \Leftrightarrow CH_3O\cdot + H_2O \quad \text{(R105)}$$

$$CH_2OH\cdot + O_2 \Leftrightarrow HO_2\cdot + CH_2O \quad \text{(R169)}$$

➢ *Formation et consommation d'hydrocarbures C_2*

C_2H_6 est formé par la recombinaison des radicaux $CH_3\cdot$ (R158) et consommé par plusieurs radicaux ($OH\cdot$, $H\cdot$, $O\cdot$ et $CH_3\cdot$) pour produire des radicaux $C_2H_5\cdot$. Ces derniers mènent à la production de C_2H_4 par déshydrogénation. Comme dans le système sans NO_2, on remarque que la formation de C_2H_2 représente un flux négligeable. Ainsi, en présence de NO_2, les voies de formation et de consommation de C_2H_6 et C_2H_4 sont identiques à celles en système CH_4-O_2.

$$2CH_3\cdot(+M) \Leftrightarrow C_2H_6(+M) \quad \text{(R158)}$$

➢ *Cycle des produits azotés*

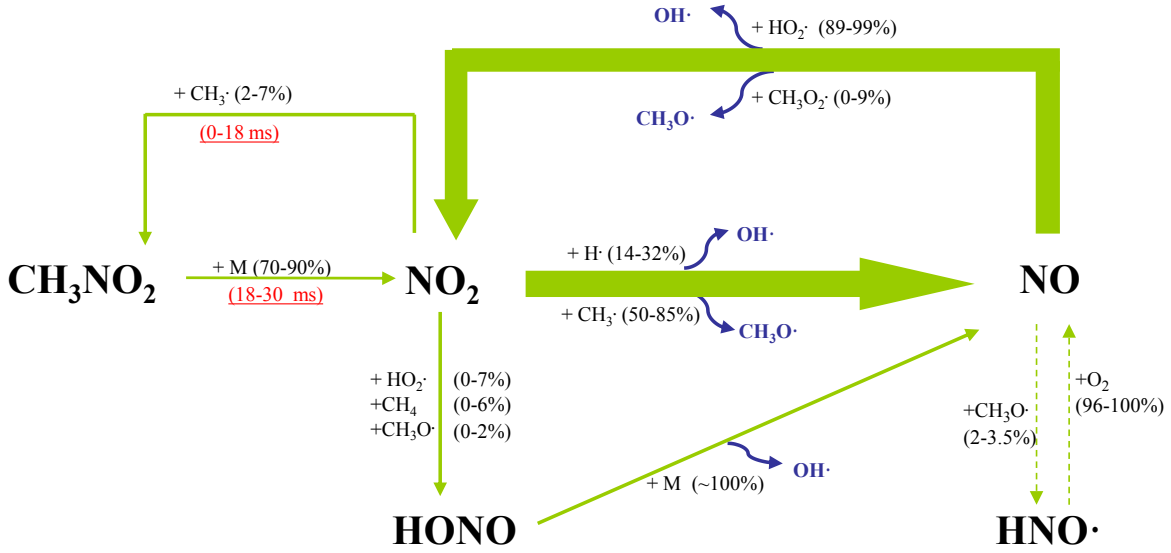


Figure 4-40. Cycle des produits azotés le long du microréacteur (2 bar, 700°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar) en % du flux consommateur des espèces

Comme nous l'avons déjà signalé, la concentration de NO_2 au sein du milieu réactionnel affecte nettement la réaction. Ainsi, nous nous sommes intéressés aux diverses voies de formation et de consommation des produits azotés afin de mieux comprendre la réaction. La Figure 4-40 présente un chemin réactionnel concernant l'inter-conversion des produits azotés, pour les conditions opératoires suivantes : 2 bar, 700°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2, et 89.925% Ar. Il faut remarquer que, sur ce schéma, l'épaisseur des flèches est

proportionnelle aux flux des réactions et les intervalles de valeurs correspondent à l'importance globale de la **consommation** du composé par la voie correspondante le long du microréacteur.

On constate, sur la Figure 4-40, que NO_2 est principalement converti en NO par les radicaux $CH_3\cdot$ (R389) et $H\cdot$ (R189) et partiellement converti en HONO par le réactif CH_4 (R388) et le radical $HO_2\cdot$ (R420). Pour NO, la consommation fait principalement intervenir les réactions de NO avec $HO_2\cdot$ (R186) et $CH_3O_2\cdot$ (R383). Ceci avait déjà été proposé par divers auteurs [26, 48-50]. Dans notre cas, on remarque que ces deux réactions représentent plus de 97% du flux de consommation de NO, en assurant le renouvellement de NO_2 ainsi que la formation des radicaux $OH\cdot$ et $CH_3O\cdot$. Une autre voie de consommation de NO (R382) demeure donc négligeable par rapport aux réactions R186 et R383. La réaction R382 participe à la transformation de $CH_3O\cdot$ en CH_2O, en formant également les radicaux $HNO\cdot$. Ce dernier réagit avec le dioxygène pour le renouvellement de NO (R216).

$$NO_2 + CH_3\cdot \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO \quad \text{(R389)}$$

$$NO_2 + H\cdot \Leftrightarrow NO + OH\cdot \quad \text{(R189)}$$

$$NO_2 + CH_4 \Leftrightarrow CH_3\cdot + HONO \quad \text{(R388)}$$

$$NO_2 + HO_2\cdot \Leftrightarrow HONO + O_2 \quad \text{(R420)}$$

$$HO_2\cdot + NO \Leftrightarrow NO_2 + OH\cdot \quad \text{(R186)}$$

$$NO + CH_3O_2\cdot \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO_2 \quad \text{(R383)}$$

$$NO + CH_3O\cdot \Leftrightarrow CH_2O + HNO\cdot \quad \text{(R382)}$$

$$HNO\cdot + O_2 \Leftrightarrow HO_2\cdot + NO \quad \text{(R216)}$$

La formation et la consommation de CH_3NO_2 sont dominées par la réaction R390 tout au long du réacteur. Comme exposé précédemment (Figure 4-36), pour les temps de passage compris entre 0 et 18 ms, CH_3NO_2 est formé par la recombinaison de NO_2 et $CH_3\cdot$ (-R390), alors qu'il se dissocie pour la reformation de NO_2 et $CH_3\cdot$ (R390) quand le temps de passage est supérieur à 18 ms. Toutes les autres réactions concernant CH_3NO_2 présentent une vitesse négligeable par rapport à celle de R390 le long du réacteur.

$$CH_3NO_2(+M) \Leftrightarrow NO_2 + CH_3\cdot(+M) \quad \text{(R390)}$$

En complément, nous analysons l'évolution des vitesses des réactions principales de formation et consommation de NO_2 (Figure 4-41) et de NO (Figure 4-42) le long du microréacteur. Les réactions R388, R382 et R216 n'ont pas été retenues à cause de leurs faibles vitesses. Notons que R388, qui est très importante pour l'amorçage bimoléculaire de CH_4 en début de réaction, représente 1 à 6% de la vitesse totale de disparition de NO_2 de 0 à 9 ms ; au-delà, sa vitesse tombe à zéro.

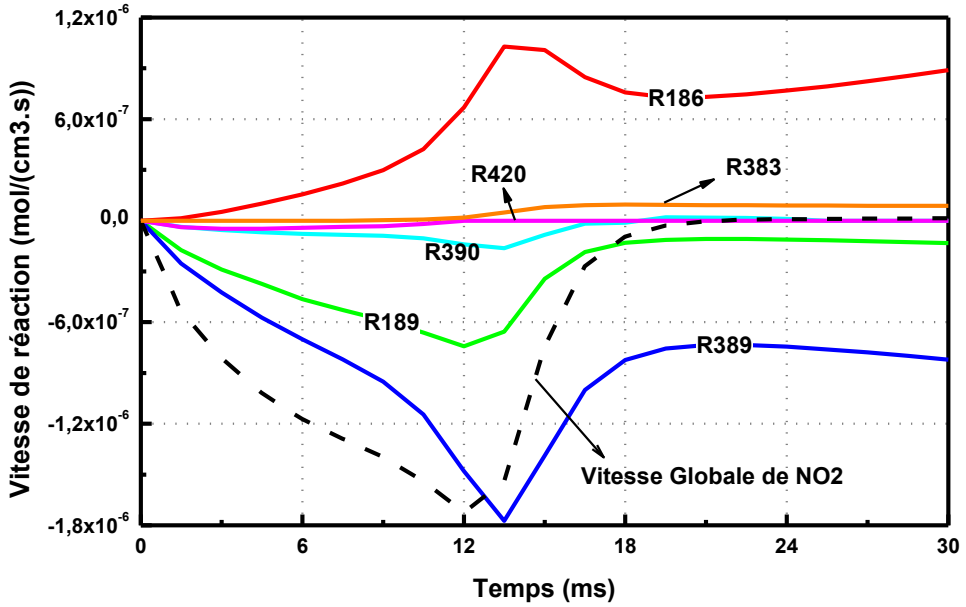


Figure 4-41. Evolution de la vitesse globale et des vitesses relatives aux principales réactions de NO_2 le long du microréacteur

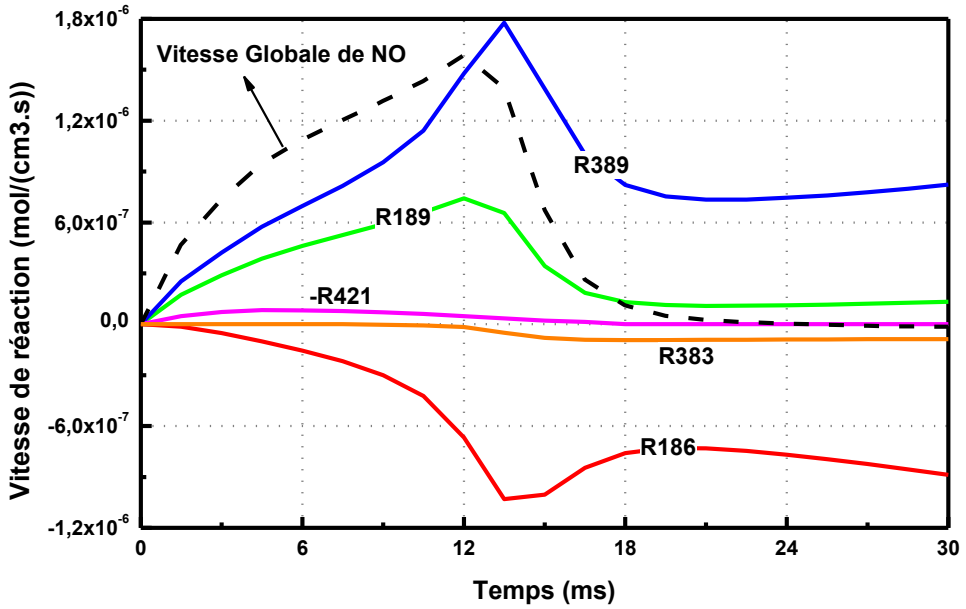


Figure 4-42. Evolution de la vitesse globale et des vitesses relatives aux principales réactions de NO le long du microréacteur

On constate, sur les Figures 4-41 et 4-42, que les réactions R186, R189 et R389 dominent nettement l'inter-conversion entre NO_2 et NO. Dans la première partie du microréacteur (0-13.5 ms), où NO_2 est largement transformé en NO, les vitesses de ces trois réactions augmentent. En outre, R186 qui assure principalement la conversion de NO en NO_2, présente une vitesse très voisine de celle de R189. Ainsi, l'effet net de R186 et R189 peut être résumé par la réaction R4-2. Cette dernière est sans doute beaucoup plus réactive que la réaction de recombinaison entre $HO_2\cdot$ et H· ($HO_2\cdot + H\cdot \Leftrightarrow H_2O_2$) [40]. C'est pourquoi nous

observons, dans ce domaine du réacteur, une croissance significative de la concentration des radicaux OH· (Figure 4-33), par lesquels le réactif CH_4 est essentiellement consommé.

$$HO_2\cdot + NO \Leftrightarrow NO_2 + OH\cdot \quad \text{(R186)}$$
$$+ \quad NO_2 + H\cdot \Leftrightarrow NO + OH\cdot \quad \text{(R189)}$$
$$HO_2\cdot + H\cdot \Leftrightarrow 2OH\cdot \quad \text{(R4-2)}$$

Après avoir atteint leurs valeurs maximales, les vitesses de ces trois réactions (R186, R189 et R389) subissent une décroissance jusqu'à 18 ms, temps de passage au-delà duquel les vitesses restent relativement stables. De plus, la vitesse de R389 est presque identique à celle de R186. Aussi, le flux de R189 est très proche de celui de R383, qui démarre dès 12 ms. Par conséquent, il existe un quasi-équilibre dans l'inter-conversion entre NO_2 et NO, bien que la concentration de NO soit beaucoup plus importante que celle de NO_2. Dans ce cas, l'effet net de NO_2 et NO peut être résumé par les réactions R4-3 et R4-4 dans la majeure partie de la deuxième moitié du réacteur (18-30 ms).

$$HO_2\cdot + NO \Leftrightarrow NO_2 + OH\cdot \quad \text{(R186)}$$
$$+ \quad NO_2 + CH_3\cdot \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO \quad \text{(R389)}$$
$$HO_2\cdot + CH_3\cdot \Leftrightarrow CH_3O\cdot + OH\cdot \quad \text{(R4-3)}$$

$$NO_2 + H\cdot \Leftrightarrow NO + OH\cdot \quad \text{(R189)}$$
$$+ \quad NO + CH_3O_2\cdot \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO_2 \quad \text{(R383)}$$
$$H\cdot + CH_3O_2\cdot \Leftrightarrow CH_2O + OH\cdot \quad \text{(R4-4)}$$

A partir de R4-3 et R4-4, on remarque que l'inter-conversion entre NO_2 et NO permet, d'une part, d'assurer la formation continue des radicaux réactifs OH· à partir des radicaux $HO_2\cdot$ et H·, et d'autre part, de convertir les radicaux $CH_3\cdot$ et $CH_3O_2\cdot$ en radicaux $CH_3O\cdot$, qui sont les précurseurs principaux de HCHO.

Hormis les voies de transformation directe entre NO_2 et NO, leur inter-conversion peut aussi être réalisée via l'espèce HONO, mais pour une faible part. La réaction R420 transforme NO_2 en HONO, et ce dernier se dissocie en NO (-R421). Le bilan net des réactions R420 et -R421 se solde par la réaction R4-5, parce que les vitesses de R420 et -R421 sont très voisines pour les temps compris entre 0 et 18 ms et quasiment nulles pour les temps supérieurs à 18 ms. On voit que la réaction R4-5 permet aussi de transformer les radicaux $HO_2\cdot$ en radicaux réactifs OH·, en libérant O_2 dans le milieu réactionnel en même temps.

$$NO_2 + HO_2\cdot \Leftrightarrow HONO + O_2 \quad \text{(R420)}$$
$$+ \quad HONO(+M) \Leftrightarrow NO + OH\cdot (+M) \quad \text{(-R421)}$$
$$NO_2 + HO_2\cdot \Leftrightarrow NO + OH\cdot + O_2 \quad \text{(R4-5)}$$

➢ *Conclusion de cette étude*

Pour conclure, cette analyse de flux permet de mettre en évidence l'importance du rôle de NO_2. Ce dernier est largement transformé en NO dans la première partie du réacteur (0-15 ms), où presque toutes les vitesses des réactions importantes augmentent considérablement. Dans la deuxième moitié du réacteur (15-30 ms), les vitesses et les répartitions des réactions importantes semblent tendre vers un état quasi-stationnaire. NO et NO_2 circulent comme un vrai « catalyseur » dans le milieu réactionnel, puisque les flux de formation et de consommation sont à l'équilibre pour NO ainsi que pour NO_2.

Au démarrage de la réaction, NO_2 participe à l'amorçage de CH_4, conduisant à une température requise plus faible que celle requise dans le système sans NO_2. L'inter-conversion entre NO_2 et NO fait intervenir principalement les réactions R186, R189, R383 et R389, dans lesquelles les radicaux $HO_2\cdot$ sont transformés en radicaux réactifs $OH\cdot$, et les radicaux $CH_3\cdot$ et $CH_3O_2\cdot$ sont convertis en radicaux $CH_3O\cdot$. Ceci assure la consommation du réactif CH_4 et la propagation des chaînes dans le milieu réactionnel.

$$HO_2\cdot + NO \Leftrightarrow NO_2 + OH\cdot \quad \text{(R186)}$$

$$NO_2 + H\cdot \Leftrightarrow NO + OH\cdot \quad \text{(R189)}$$

$$NO + CH_3O_2\cdot \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO_2 \quad \text{(R383)}$$

$$NO_2 + CH_3\cdot \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO \quad \text{(R389)}$$

Avec NO_2, l'analyse de vitesse montre que, les voies de formation des hydrocarbures C_2 sont identiques à celles dans le système sans NO_2. Néanmoins, comme les radicaux $CH_3\cdot$ sont essentiellement consommés par NO_2 pour la formation de $CH_3O\cdot$ (R389), la recombinaison des radicaux $CH_3\cdot$ (R158), qui est la réaction clé pour la voie pyrolytique, perd de son importance, voire est supprimée, dans le milieu réactionnel en présence de NO_2. Ces constations confirment que NO_2 participe à l'oxydation du méthane au détriment de la formation des produits pyrolytiques C_2, comme observé expérimentalement.

$$NO_2 + CH_3\cdot \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO \quad \text{(R389)}$$

$$2CH_3\cdot (+M) \Leftrightarrow C_2H_6 (+M) \quad \text{(R158)}$$

En présence de NO_2, HCHO est essentiellement formé par la déshydrogénation (-R57) ou la réaction du radical $CH_3O\cdot$ avec O_2 (R170). Ces voies de formation sont différentes du système sans NO_2. En concurrence avec HCHO, CH_3OH peut être aussi formé à partir du radical $CH_3O\cdot$ par la réaction de métathèse avec CH_4 (-R163). Cependant, on remarque que, dans notre cas, le flux de formation de CH_3OH est beaucoup plus faible que celui de HCHO. Pour CH_3NO_2, il présente aussi une vitesse globale de formation faible le long du réacteur. Il tend à être formé par la combinaison de $CH_3\cdot$ et $NO_2\cdot$ (-R390) lorsque NO_2 n'est pas encore largement consommé. Dans le cas contraire, CH_3NO_2 se dissocie pour reformer $CH_3\cdot$ et $NO_2\cdot$ (R390) dans la deuxième partie du réacteur. Enfin, quelques éléments concernant l'analyse de sensibilité sont présentés en Annexe 7-II.

$$CH_3O\cdot(+M) \Leftrightarrow CH_2O + H\cdot(+M) \quad \text{(-R57)}$$

$$CH_3O\cdot + O_2 \Leftrightarrow HO_2\cdot + CH_2O \quad \text{(R170)}$$

$$CH_3O\cdot + CH_4 \Leftrightarrow CH_3\cdot + CH_3OH \quad \text{(-R163)}$$

$$CH_3NO_2(+M) \Leftrightarrow NO_2 + CH_3\cdot(+M) \quad \text{(R390)}$$

Références bibliographiques

[1] Kee, R.J., Rupley, F.M., and Miller, J.A., *Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics*, in *Report SAND 89-8009*. **1989**, Sandia National Laboratories: Livermore, CA.

[2] Troe, J., *Fall-off curves of unimolecular reactions.* Berichte der Bunsen-Gesellschaft - Physycal Chemistry, **1974**. 78: p. 478-88.

[3] Gordon, S. and McBride, B.J., *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations.* NASA SP-273, **1971**.

[4] Turányi, T. and Zsely, I.G., *MECHMOD: Software Aid to the Development of Reaction Mechanisms.* http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/mechmod.htm (accessed April 2011).

[5] Morley, C., *Gaseq: A Chemical Equilibrium Program for Windows.* http://www.gaseq.co.uk/ (accessed march 2011).

[6] Rolland, S. and Simmie, J.M., *The comparison of detailed chemical kinetic mechanisms; forward versus reverse rates with CHEMRev.* International Journal of Chemical Kinetics, **2005**. 37(3): p. 119-125.

[7] Simmie, J.M., *Automated comparison of thermodynamic data.* http://c3.nuigalway.ie/software.html (accessed March 2011).

[8] Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriaty, N.W., Eitenneer, B., Goldenberg, M., Thomas Bowman, C., Hanson, R.K., Song, S., Gardiner, W.C., Jr., Lissianski, V.V., and Qin, Z., http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ , **1999**.

[9] Dagaut, P., Boettner, J.C., and Cathonnet, M., *Methane oxidation: experimental and kinetic modeling study.* Combustion Science and Technology, **1991**. 77: p. 127-48.

[10] Tan, Y., Dagaut, P., Cathonnet, M., and Boettner, J.C., *Oxidation and ignition of methane-propane and methane-ethane-propane mixtures: experiments and modeling.* Combustion Science and Technology, **1994**. 103: p. 133-51.

[11] Barbe, P., Battin-Leclerc, F., and Côme, G.M., *Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K.* Journal de Chimie Physique, **1995**. 92: p. 1666-1692.

[12] Konnov, A.A., *Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons*, in *28-th Symposium (Int.) on Combustion*. **2000**: Edinburgh, Abstr. Symp. Pap. p. 317, http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/ .

[13] Pilling, M.J., Turányi, T., Hughes, K.J., and Tomlin, A.S., http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/methane.htm.

[14] Chou, T.C. and Albright, L.F., *Partial oxidation of methane in glass and metal tubular reactors.* Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, **1978**. 17(4): p. 454-459.

[15] Thomas, D.J., Willi, R., and Baiker, A., *Partial oxidation of methane: The role of surface reactions.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1992**. 31(10): p. 2272-2278.

[16] Konnov, A.A., Zhu, J.N., Bromly, J.H., and Zhang, D.K., *Noncatalytic partial oxidation of methane into syngas over a wide temperature range.* Combustion Science and Technology, **2004**. 176(7): p. 1093-1116.

[17] McConkey, B.H. and Wilkinson, P.R., *Oxidation of methane to formaldehyde in a fluidized bed reactor.* Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development, **1967**. 6(4): p. 436-440.

[18] Bobrova, I.I., Bobrov, N.N., Simonova, L.G., and Parmon, V.N., *Direct catalytic oxidation of methane to formaldehyde: New investigation opportunities provided by an improved flow circulation method.* Kinetics and Catalysis, **2007**. 48(5): p. 676-692.

[19] Simon, Y., Baronnet, F., and Marquaire, P.M., *Kinetic modeling of the oxidative coupling of methane.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2007**. 46(7): p. 1914-1922.

[20] Lødeng, R., Lindvag, O.A., Soraker, P., Roterud, P.T., and Onsager, O.T., *Experimental and modeling study of the selective homogeneous gas phase oxidation of methane to methanol.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1995**. 34(4): p. 1044-1059.

[21] Omata, K., Fukuoka, N., and Fujimoto, K., *Methane partial oxidation to methanol. 1. Effects of reaction conditions and additives.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1994**. 33(4): p. 784-789.

[22] Chun, J.W. and Anthony, R.G., *Free-radical kinetic model for homogeneous oxidation of methane to methanol.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1993**. 32(5): p. 796-799.

[23] Zanthoff, H. and Baerns, M., *Oxidative coupling of methane in the gas phase. Kinetic simulation and experimental verification.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **1990**. 29(1): p. 2-10.

[24] Zalc, J.M., Green, W.H., and Iglesia, E., *NO_x-mediated homogeneous pathways for the synthesis of formaldehyde from CH_4-O_2 mixtures.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**. 45(8): p. 2677-2688.

[25] Takemoto, T., Tabata, K., Teng, Y., Yao, S., Nakayama, A., and Suzuki, E., *Optimization of C_1-oxygenates for the selective oxidation of methane in a gas-phase reaction of CH_4-O_2-NO at atmospheric pressure.* Energy and Fuels, **2001**. 15(1): p. 44-51.

[26] Bromly, J.H., Barnes, F.J., Muris, S., You, X., and Haynes, B.S., *Kinetic and thermodynamic sensitivity analysis of the NO-sensitised oxidation of methane.* Combustion Science and Technology, **1996**. 115(4-6): p. 259-296.

[27] Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., and Warnatz, J., *Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement 1.* Combustion and Flame, **1994**. 98(1-2): p. 59-79.

[28] Bendtsen, A.B., Glarborg, P., and Dam-Johansen, K., *Low temperature oxidation of methane: The influence of nitrogen oxides.* Combustion Science and Technology, **2000**. 151(1): p. 31-71.

[29] Glarborg, P., Bendtsen, A.B., and Miller, J.A., *Nitromethane dissociation: Implications for the $CH_3 + NO_2$ Reaction.* International Journal of Chemical Kinetics, **1999**. 31(9): p. 591-602.

[30] Baulch, D.L., Bowman, C.T., Cobos, C.J., Cox, R.A., Just, T., Kerr, J.A., Pilling, M.J., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., Walker, R.W., and Warnatz, J., *Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, **2005**. 34(3): p. 757-1397.

[31] Hori, M., Matsunaga, N., Marinov, N., Pitz, W., and Westbrook, C., *Experimental and kinetic calculation of the promotion effect of hydrocarbons on the NO-NO_2 conversion in a flow reactor.* Symposium (International) on Combustion, **1998**. 1: p. 389-396.

[32] Tsang, W., *Chemical kinetic data base for propellant combustion. I. Reactions involving NO, NO_2, HNO, HNO_2, HCN and N_2O.* Journal of Physical and Chemical Reference Data, **1991**. 20: p. 609-663.

[33] Tricot, J.C., Perche, A., and Lucquin, M., *Gas phase oxidation of nitromethane.* Combustion and Flame, **1981**. 40(C): p. 269-291.

[34] Glaenzer, K. and Troe, J., *Reactions of alkyl radicals in the shock wave-induced pyrolysis of nitroalkanes.* Berichte der Bunsen-Gesellschaft Physical Chemistry, **1974**. 78: p. 182-4.

[35] Glanzer, K. and Troe, J., *Thermische Zerfallsreaktionen von Nitroverbindungen I: Dissoziation von Nitromethan.* Helvetica Chimica Act, **1972**. 55: p. 2884.

[36] Zaslonko, I.S., Petrov, Y.P., and Smirnov, V.N., *Thermal Decomposition of Nitromethane in Shock Waves: The Effect of Pressure and Collision Partners.* Kinetics and Catalysis, **1997**. 38(3): p. 321-324.

[37] Kee, R.J., Rupley, F.M., and Miller, J.A., *The CHEMKIN Thermodynamic Database*, in *Report SAND87-8215*. **1987**, Sandia National Laboratories: Livermore, CA.

[38] Burcat, A. and Ruscic, B., *"Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with updates from Active Thermochemical Tables" ANL-05/20 and TAE 960 Technion-IIT*. **September 2005**, Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division. Available from *ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics*.

[39] Ko, T. and Fontijn, A., *High-temperature photochemistry kinetics study of the reaction $H + NO_2 \rightarrow OH + NO$ from 296 to 760 K.* Journal of Physical Chemistry, **1991**. 95(10): p. 3984-3987.

[40] Faravelli, T., Frassoldati, A., and Ranzi, E., *Kinetic modeling of the interactions between NO and hydrocarbons in the oxidation of hydrocarbons at low temperatures.* Combustion and Flame, **2003**. 132(1-2): p. 188-207.

[41] Hori, M., Koshiishi, Y., Matsunaga, N., Glaude, P., and Marinov, N., *Temperature dependence of NO to NO_2 conversion by n-butane and n-pentane oxidation.* Proceedings of the Combustion Institute, **2002**. 29: p. 2219-2226.

[42] Chan, Y.L., Barnes, F.J., Bromly, J.H., Konnov, A.A., and Zhang, D.K., *The differentiated effect of NO and NO_2 in promoting methane oxidation.* Proceedings of the Combustion Institute, **2011**. 33(1): p. 441-447.

[43] Glarborg, P., Alzueta, M.U., Kjærgaard, K., and Dam-Johansen, K., *Oxidation of formaldehyde and its interaction with nitric oxide in a flow reactor.* Combustion and Flame, **2003**. 132(4): p. 629-638.

[44] Slack, M.W. and Grillo, A.R., *Shock tube investigation of methane-oxygen ignition sensitized by NO_2.* Combustion and Flame, **1981**. 40(C): p. 155-172.

[45] Hughes, K.J., Tomlin, A.S., Hampartsoumian, E., Nimmo, W., Zsély, I.G., Ujvári, M., Turányi, T., Clague, A.R., and Pilling, M.J., *An investigation of important gas-phase reactions of nitrogenous species from the simulation of experimental measurements in combustion systems.* Combustion and Flame, **2001**. 124(4): p. 573-589.

[46] Otsuka, K., Takahashi, R., and Yamanaka, I., *Oxygenates from light alkanes catalyzed by NO_x in the gas phase.* Journal of Catalysis, **1999**. 185(1): p. 182-191.

[47] Mackie, J.C., *Partial oxidation of methane: The role of the gas phase reactions.* Catalysis Reviews - Science and Engineering, **1991**. 33(1-2): p. 169-240.

[48] Teng, Y., Sakurai, H., Tabata, K., and Suzuki, E., *Methanol formation from methane partial oxidation in CH_4-O_2-NO gaseous phase at atmospheric pressure.* Applied Catalysis A: General, **2000**. 190(1-2): p. 283-289.

[49] Tabata, K., Teng, Y., Yamaguchi, Y., Sakurai, H., and Suzuki, E., *Experimental Verification of Theoretically Calculated Transition Barriers of the Reactions in a Gaseous Selective Oxidation of CH_4-O_2-NO_2.* Journal of Physical Chemistry A, **2000**. 104(12): p. 2648-2654.

[50] Rasmussen, C.L., Rasmussen, A.E., and Glarborg, P., *Sensitizing effects of NO_x on CH_4 oxidation at high pressure.* Combustion and Flame, **2008**. 154(3): p. 529-545.

Conclusions et Perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était de déterminer, tout d'abord, les conditions optimales pour la synthèse du formaldéhyde par l'oxydation directe du méthane en phase gazeuse, et de valider, ensuite, le mécanisme radicalaire associé à l'oxydation partielle du méthane à faible avancement, par le dioxygène, en absence et en présence d'oxydes d'azote (NO_x).

♠

Un microréacteur annulaire en quartz, qui présente un espace annulaire de 0.5 mm, a été conçu. Grâce à son faible volume réactionnel (2 cm^3), il permet d'atteindre un faible temps de passage, de l'ordre de la dizaine de millisecondes. De plus, il présente l'avantage d'être normalement inerte chimiquement, de permettre un chauffage et une trempe très rapides grâce à son grand rapport surface sur volume, et de conduire à un profil de température relativement plat, condition nécessaire à une étude cinétique.

A l'aide du microréacteur annulaire choisi, une étude paramétrique systématique de l'oxydation partielle du méthane par le dioxygène a été réalisée à pression constante (2 bar) et à forte dilution (environ 90% d'inerte), en faisant varier indépendamment les paramètres opératoires, à savoir la température T (600-1000°C), le temps de passage τ (20-80 ms) et le rapport X_{O2}/X_{CH4} (0.5-15). De plus, suite à une étude bibliographique, une faible quantité de NO_2 (0-0.6% en fraction molaire) a été ajoutée en tant que co-réactif dans le but d'améliorer la production de formaldéhyde. Les expérimentations concernent donc deux systèmes réactionnels : CH_4-O_2 et CH_4-O_2-NO_2.

Un µGC a été utilisé afin d'analyser en ligne l'ensemble des réactifs et des produits de la réaction (O_2, CH_4, H_2, CO, CO_2, C_2H_4 et C_2H_6), à l'exception du formaldéhyde. Ce dernier est d'abord piégé et dérivatisé par de la 2,4-DNPH puis quantifié par HPLC. Il est à noter que, le méthanol n'a jamais été détecté dans toutes nos conditions étudiées.

♣

Les résultats expérimentaux obtenus avec le système CH_4-O_2 ont permis de montrer qu'une température de l'ordre de 900°C était requise pour observer des produits à faible temps de passage (20-40 ms). L'augmentation de la température, du rapport X_{O2}/X_{CH4} et du temps de passage favorisent la conversion du méthane, mais cela conduit à la décomposition thermique ou à l'oxydation consécutive de HCHO en CO_x. Deux voies réactionnelles concurrentielles se distinguent dans la réaction d'oxydation du méthane, à savoir la voie oxydative et la voie pyrolytique, conduisant respectivement à la formation de HCHO et C_2H_6 comme produits primaires. Avec ce système réactionnel, le rendement maximal mesuré en HCHO est de 2.4% lorsque T = 950°C, τ = 60 ms, et X_{O2}/X_{CH4} = 8, avec une sélectivité de 7%.

La sélectivité maximale est de 80% pour T = 925°C, τ = 20 ms, et X_{O2}/X_{CH4} = 2, et le rendement correspondant est alors de 0.15%.

En présence de NO_2, la température requise est de 600°C, ce qui est de 300°C plus faible que celle exigée en absence de NO_2. L'addition de NO_2 permet d'augmenter sensiblement la conversion du méthane. Le rendement en HCHO est davantage augmenté, alors que la formation de CO_2 et des produits pyrolytiques C_2 est limitée. La conversion du méthane augmente lorsque la température augmente ; le rendement en HCHO suit cependant une tendance asymptotique. Lorsque le temps de passage augmente, le rendement en HCHO augmente, alors que la sélectivité chute au profit de CO. Dans un certain domaine, le rendement en HCHO est nettement augmenté par l'augmentation de la teneur en NO_2, la sélectivité restant relativement stable. Des tendances similaires ont été observées lorsque le rapport X_{O2}/X_{CH4} augmente. Notons que le rendement maximal en HCHO est de 9% pour T = 700°C, τ = 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 7 et avec 0.5% de NO_2, et la sélectivité correspondante est de 37%. Même si ce rendement obtenu reste probablement insuffisant pour envisager une application industrielle, il est supérieur à la plupart des résultats décrits dans la littérature pour l'oxydation du méthane en phase gazeuse, ainsi que par les voies catalytiques.

♥

Les données expérimentales obtenues avec le système CH_4-O_2 nous ont permis d'évaluer la performance du mécanisme Gri-Mech 3.0 [1] dans nos conditions opératoires particulières. Le modèle est constitué de 325 réactions élémentaires impliquant 53 espèces et les simulations ont été réalisées en utilisant le logiciel Chemkin II [2]. A faible avancement (C_{CH4} < 10%), il permet de reproduire correctement les évolutions de la conversion du méthane et des fractions molaires des principaux produits en fonction de différents paramètres opératoires. Néanmoins, la production de HCHO est généralement surestimée par le modèle, à l'inverse de celle de CO_x. De plus, lorsque le rapport X_{O2}/X_{CH4}, le temps de passage ou la température augmentent jusqu'à une certaine valeur, la conversion du méthane est largement surestimée par le modèle. Les écarts observés entre expérience et simulation pourraient s'expliquer par les incertitudes éventuelles sur les paramètres cinétiques de certaines réactions du modèle et par l'intervention de possibles réactions hétérogènes sur la surface du réacteur à cause de son relativement grand rapport S/V.

L'analyse de flux a permis d'identifier que le formaldéhyde est majoritairement formé via l'oxydation directe de CH_3 par O_2 (R156). La compétition entre la voie oxydative et la voie pyrolytique du méthane est principalement contrôlée par les deux réactions R156 et R158.

$$CH_3\cdot + O_2 \Leftrightarrow OH\cdot + CH_2O \qquad \text{(R156)}$$

$$2CH_3\cdot (+M) \Leftrightarrow C_2H_6(+M) \qquad \text{(R158)}$$

Afin de modéliser l'oxydation du méthane en présence de NO_2, le mécanisme de Zalc et al. (2006) [3] a été utilisé comme point de départ. Après quelques corrections et modifications fondées et que nous avons justifiées, au final, le mécanisme est constitué de 422 réactions incluant 65 espèces, et permet de reproduire de manière satisfaisante les résultats expérimentaux dans la plupart de nos conditions opératoires. Les simulations ont montré que NO_2 est largement transformé en NO, avec formation mineure de CH_3NO_2. En complément, le modèle a été confronté à des résultats issus de la littérature [4-6], qui ont été obtenus dans des conditions sensiblement différentes des nôtres. Le bon accord général entre le modèle et les différentes études, sur un large domaine expérimental, confirme la validité du mécanisme, en particulier quant à l'inter-conversion entre NO_2 et NO.

L'analyse de flux a montré qu'en présence de NO_2, le formaldéhyde est essentiellement formé par la déshydrogénation et l'oxydation du radical $CH_3O\cdot$ (-R57 et R170). En faisant intervenir principalement les réactions R186, R189, R383 et R389, l'inter-conversion entre NO_2 et NO joue un rôle important dans le milieu réactionnel. Cela permet de former continuellement les radicaux réactifs $OH\cdot$, qui assurent la consommation du réactif CH_4, et de convertir les radicaux $CH_3\cdot$ et $CH_3O_2\cdot$ en radicaux $CH_3O\cdot$, qui sont les précurseurs principaux de HCHO.

$$CH_3O\cdot(+M) \Leftrightarrow CH_2O + H\cdot(+M) \quad \text{(-R57)}$$

$$CH_3O\cdot + O_2 \Leftrightarrow HO_2\cdot + CH_2O \quad \text{(R170)}$$

$$HO_2\cdot + NO \Leftrightarrow NO_2 + OH\cdot \quad \text{(R186)}$$

$$NO_2 + H\cdot \Leftrightarrow NO + OH\cdot \quad \text{(R189)}$$

$$NO + CH_3O_2\cdot \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO_2 \quad \text{(R383)}$$

$$NO_2 + CH_3\cdot \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO \quad \text{(R389)}$$

♦

Certains de nos résultats expérimentaux et de simulation nous ont conduits à envisager l'intervention potentielle de réactions hétérogènes à la surface en quartz. Une étude exploratoire a été réalisée en faisant varier le rapport S/V, mais n'a pas permis de conclure. Il serait nécessaire de faire varier ce rapport de façon plus importante (ajout de billes de quartz, …), tout en contrôlant aussi bien la température.

Il serait également intéressant d'étudier la réaction de décomposition du formaldéhyde dans ces réacteurs afin de mettre en évidence une éventuelle décomposition hétérogène de HCHO en CO_2 à la surface.

Suite à ce travail, il serait intéressant de développer un procédé de recyclage, qui permette de séparer le formaldéhyde formé en sortie de réacteur et de récupérer ainsi le méthane non converti.

Nous pourrions aussi réaliser une étude d'oxydation du méthane en présence de NO afin de vérifier la validité du modèle, et de comparer l'effet de NO_2 et de NO sur la réaction.

D'autre part, la modélisation de la DTS du microréacteur annulaire à haute température pourrait être intéressante. Il serait également intéressant d'étudier les transferts de chaleur dans le réacteur, et de modéliser son profil de température. A cette fin, le modèle cinétique devrait être réduit afin d'être couplé avec les transferts thermiques et l'hydrodynamique dans le réacteur.

Références bibliographiques

[1] Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriaty, N.W., Eitenneer, B., Goldenberg, M., Thomas Bowman, C., Hanson, R.K., Song, S., Gardiner, W.C., Jr., Lissianski, V.V., and Qin, Z., http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ , **1999**.

[2] Kee, R.J., Rupley, F.M., and Miller, J.A., *Chemkin-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics*, in *Report SAND 89-8009*. **1989**, Sandia National Laboratories: Livermore, CA.

[3] Zalc, J.M., Green, W.H., and Iglesia, E., *NO_x-mediated homogeneous pathways for the synthesis of formaldehyde from CH_4-O_2 mixtures.* Industrial and Engineering Chemistry Research, **2006**. 45(8): p. 2677-2688.

[4] Bromly, J.H., Barnes, F.J., Muris, S., You, X., and Haynes, B.S., *Kinetic and thermodynamic sensitivity analysis of the NO-sensitised oxidation of methane.* Combustion Science and Technology, **1996**. 115(4-6): p. 259-296.

[5] Bendtsen, A.B., Glarborg, P., and Dam-Johansen, K., *Low temperature oxidation of methane: The influence of nitrogen oxides.* Combustion Science and Technology, **2000**. 151(1): p. 31-71.

[6] Hori, M., Matsunaga, N., Marinov, N., Pitz, W., and Westbrook, C., *Experimental and kinetic calculation of the promotion effect of hydrocarbons on the NO-NO_2 conversion in a flow reactor.* Symposium (International) on Combustion, **1998**. 1: p. 389-396.

ANNEXES

PLAN des Annexes

Annexe 1. Microréacteur et analyses chromatographiques ..175

I. Géométrie détaillée du microréacteur ..175

II. Le coincement des flammes ..175

III. Analyses chromatographiques ..178

Annexe 2. Distribution des Temps de Séjour ..179

I. Etude expérimentale ..179

II. Etude numérique ..181

II.1. Géométrie et maillage du réacteur 181

II.2. Profil de vitesse 183

II.3. Distribution des Temps de Séjour 184

Annexe 3. Grandeurs caractérisant le réacteur et la réaction ..187

I. Nombre de Reynolds ..187

II. Critère de Péclet ..189

III. Définitions des grandeurs caractérisant la réaction ..191

Annexe 4. Récapitulatif des résultats expérimentaux ..195

I. Système CH_4-O_2 ..195

II. Système CH_4-O_2-NO_2 ..199

III. Système CH_4-O_2-H_2O_2-H_2O ..202

IV. Reproductibilité des résultats expérimentaux ..205

Annexe 5. Résultats obtenus avec les autres réacteurs ..207

I. Réacteur d'espace annulaire 1 mm ..207

I.1. Présentation de la géométrie 207

I.2. Profils de température mesurés 207

I.3. Résultats 208

I.3.1. Résultats expérimentaux 208

I.3.1. Résultats simulés *209*

II. Réacteur tubulaire **211**

II.1. Présentation de la géométrie 211

II.2. Profils de température mesuré 212

II.3. Résultats 214

II.3.1. Résultats expérimentaux *214*

II.3.2. Résultats simulés *215*

III. Comparaison des trois réacteurs **218**

Annexe 6. Mécanisme réactionnel du système $CH_4/O_2/NO_2$ 221

Annexe 7. Analyses de sensibilité du mécanisme utilisé dans cette étude **231**

I. Système CH_4-O_2 ..... **231**

II. Système CH_4-O_2-NO_2 ..... **235**

Annexe 8. Comparaison avec les autres mécanismes **237**

I. Système CH_4-O_2 ..... **237**

II. Système CH_4-O_2-NO_2 ..... **240**

Annexe 9. Article publié **247**

Références bibliographiques des Annexes **257**

Annexe 1.

Microréacteur et analyses chromatographiques

I. Géométrie détaillée du microréacteur

Nous avons choisi un microréacteur en quartz de géométrie annulaire avec trempe intégrée permettant d'obtenir des temps de passage faibles (20 ms). Il présente un espace annulaire de 0.5 mm (10 mm de diamètre externe (d.e.), 9 mm de diamètre interne (d.i.)). La géométrie est détaillée ci-après (Figure a1-1).

Grâce à son important rapport surface sur volume (S/V) (40 cm^{-1}), il est très performant en transfert de chaleur. Du point de vue de la sécurité, il présente des avantages par rapport à un réacteur classique. Par sa gestion efficace de la chaleur et son petit volume réactionnel, il est bien adapté aux réactions très exothermiques. En outre, la faible distance annulaire peut également avoir un effet « anti-flamme » si cette distance est inférieure à la « dimension de coincement », ce qui est probable dans nos conditions expérimentales (cf paragraphe suivant A1-II).

II. Le coincement des flammes

Pour un mélange donné, le diamètre d'un tube au-dessous duquel la flamme ne peut plus se propager s'appelle **diamètre de coincement (d_o)**. Le même phénomène existe entre deux plaques planes parallèles. Le plus grand écartement entre deux plaques planes parallèles, sans qu'une flamme puisse s'y propager, est la **distance de coincement (d_c)**. La distance de coincement est toujours inférieure au diamètre de coincement (de 25 à 60%) [1, 2]. On pourrait définir d'une manière générale une **dimension de coincement (d)** pour des récipients de diverses formes géométriques. La dimension de coincement est une valeur expérimentale, qui peut être déterminée par diverses méthodes, et est influencée par plusieurs paramètres, par exemple, la nature du combustible, la nature et la teneur du diluant, la pression … [3].

En considérant l'effet de la richesse, la distance de coincement prend une valeur minimale au voisinage de la stœchiométrie. Par ailleurs, elle augmente lorsqu'on ajoute un diluant. Généralement, les distances de coincement varient en sens inverse de la pression en suivant la loi : $d_c = b \times p^n$, où l'exposant n, variable d'un gaz à un autre et avec les conditions des mesures, est compris entre -0.7 et -1.2 [1, 2]. Deux courbes de distances de coincement pour le mélange de méthane et d'air, et de méthane et de dioxygène sous différentes pressions sont présentées sur la Figure a1-2. Les valeurs sont obtenues expérimentalement pour la composition stœchiométrique à partir de la référence [2]. Nous voyons que n est égal à -0.915 pour le mélange du méthane avec l'air, et n = -0.857 pour le mélange du méthane avec le dioxygène. Par conséquent, nous pouvons estimer que la distance de coincement pour la situation (A) est de 0.11 cm à 2 bar.

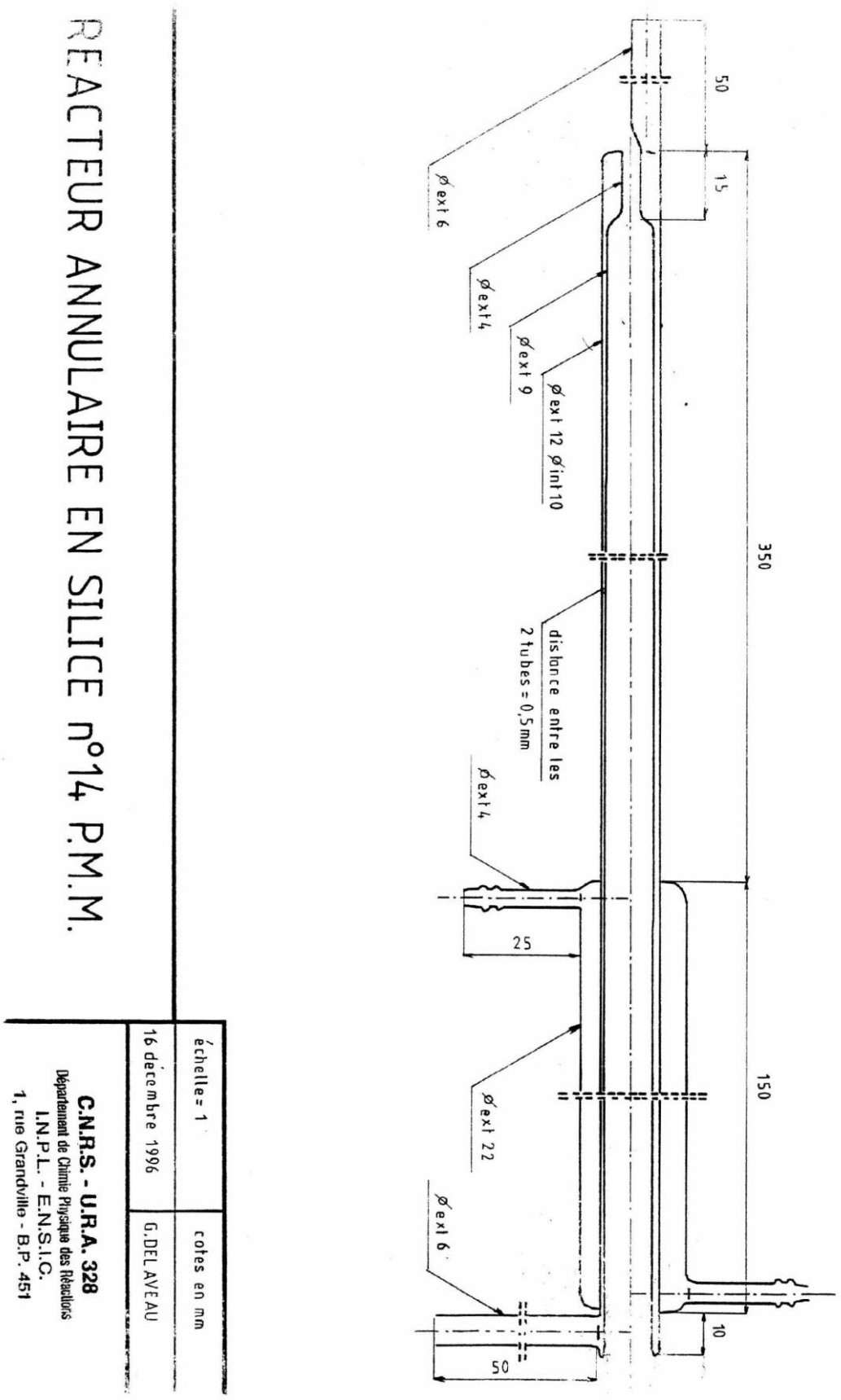


Figure a1-1.Géométrie détaillée du microréacteur annulaire

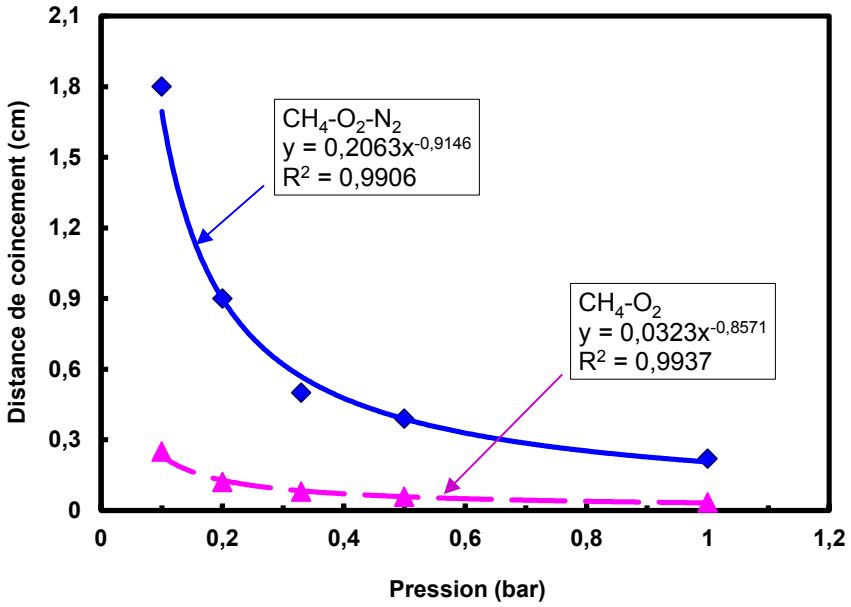


Figure a1-2. Distance de coincement de mélange stœchiométrique du méthane avec air (A) ou avec dioxygène (B) sous différentes pressions
(A: $CH_4/O_2/N_2$ = 9.5/19/72.5 ; B: CH_4/O_2 = 1/2).

Malheureusement, il n'existe pas de méthode générale de calcul de la dimension de coincement pour les situations complexes. Les points particuliers à considérer pour notre microréacteur annulaire dans nos conditions expérimentales sont discutés ci-dessous :

- La géométrie : le microréacteur présente une forme géométrique annulaire. Il faut considérer deux paramètres caractéristiques : le diamètre extérieur et le rapport des deux diamètres [3]. On peut estimer que la dimension de coincement dans l'espace annulaire et la distance de coincement entre deux plans infinis doivent être assez proche.

- La nature du diluant et sa teneur : d'une part, la chaleur spécifique de l'argon est plus petite que celle de l'azote, ce qui conduit à une distance de coincement plus faible. D'autre part, la teneur en diluant (90%) appliquée à nos études est plus grande que celle de la situation A (72% de N_2) de la Figure a1-2, ce qui augmente la distance de coincement.

- La température : la haute température du mélange dans notre cas peut aussi diminuer la dimension de coincement [3].

En conclusion, la dimension de coincement est une valeur expérimentale. La distance annulaire dans notre microréacteur (0.5 mm) est plus petite que la valeur (0.11 cm) calculée pour le mélange stœchiométrique de méthane dans l'air à 2 bar. Néanmoins, il est difficile d'évaluer la dimension de coincement dans nos conditions. La faible distance annulaire (0.5 mm) a donc un possible effet « antiflamme », mais les risques d'auto-inflammation ne sont pas nuls.

III. Analyses chromatographiques

Les caractéristiques des deux colonnes chromatographiques et les conditions analytiques du µGC sont données respectivement dans les Tableau a1-1 et a1-2.

Tableau a1-1.Configuration du µGC

	Module A	Module B
Type de colonne	Tamis moléculaire 5A	Plot U
Longueur de la colonne	10 m	8 m
Diamètre interne de la colonne	320 µm	320 µm
Épaisseur du film de la colonne	12 µm	30 µm
Type d'injecteur	Back flush	Variable
Type de détecteur	TCD	TCD
Gaz vecteur	Argon	Hélium
Type de pré-colonne	Plot U	-
Longueur de la pré-colonne	3 m	-
Diamètre interne de la pré-colonne	320 µm	-
Épaisseur du film de la pré-colonne	30 µm	-

Tableau a1-2.Conditions opératoires des analyses chromatographiques

	Module A	Module B
Type de colonne	Tamis moléculaire 5A	Plot U
Température d'entrée (°C)	100	100
Température de l'injecteur (°C)	80	80
Température de la colonne (°C)	70	45
Durée de balayage (s)	20	20
Durée d'injection (ms)	40	40
Temps de backflush (s)	9	-
Durée d'analyse (s)	240	240
Pression colonne (psi)	25	25

Annexe 2.

Distribution des Temps de Séjour

Cette annexe présente les études de la Distribution des Temps de séjour (DTS) dans le microréacteur, qui permet de décrire par une approche systémique l'écoulement au sein du réacteur. Elle contient d'une part la méthodologie et les résultats expérimentaux, et d'autre part, une présentation par l'approche numérique de la mécanique des fluides (CFD, Computational Fluid Dynamics) et des résultats obtenus.

I. Étude expérimentale

Florent Vasbien [4] a étudié expérimentalement la DTS dans notre microréacteur annulaire pendant son stage de fin d'étude (DUT de Génie Chimique) au DCPR (LRGP depuis 2010). Dans le cas d'un réacteur continu pour des conditions de débit données, un traceur est injecté en entrée du réacteur (Dirac ou forme quelconque), et on étudie les modifications introduites par le réacteur sur ce signal (décalage dans le temps, déformation …). Le principe de la méthode employée est schématisé sur la Figure a2-1.

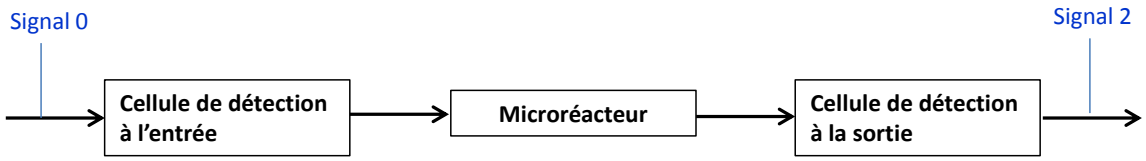


Figure a2-1. Schéma de mesure expérimentale de la DTS

L'expérience a été réalisée à température ambiante, en utilisant respectivement le dioxygène et l'ozone comme flux majeur et traceur. L'ozone est produit in-situ par un générateur [5]. Une impulsion d'ozone est envoyée à l'entrée du microréacteur. Les concentrations du traceur à l'entrée (**signal 0**) et à la sortie (**signal 2**) ont été mesurées par des cellules de détection placées avant l'entrée du microréacteur et à sa sortie, et reliées à un spectromètre UV. Au vu de la position des cellules dans l'écoulement, il semble clair qu'elles participent, ne serait-ce que légèrement, à la dispersion du traceur. Par conséquent, afin d'évaluer cette dispersion, des DTS ont donc également été mesurées avec un écoulement au travers des seules cellules de détection de l'entrée (**signal 0**) et de la sortie (**signal 1**), ce qui est schématisé sur la Figure a2-2. Notons que le **signal 1** a été défini comme signal d'entrée lors de la modélisation numérique dans le paragraphe II.3, et a été comparé avec les résultats de l'expérience (**signal 2**) et de la modélisation (**signal 3**).

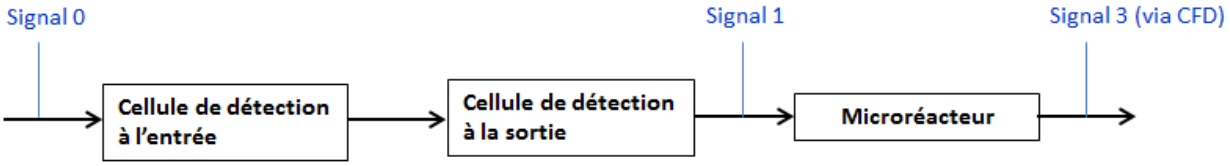


Figure a2-2. Évaluation de l'influence des cellules de détection

On a fait varier le débit entre 17.9 mL.s^{-1} et 131 mL.s^{-1}, ce correspond à des temps de passage de 120 à 15 ms et à des nombres de Reynolds de 80 à 590. Les résultats expérimentaux sont donnés sur les figures ci-dessous. A partir de ces résultats, on remarque que le microréacteur annulaire peut être assimilé à un réacteur piston à dispersion axiale.

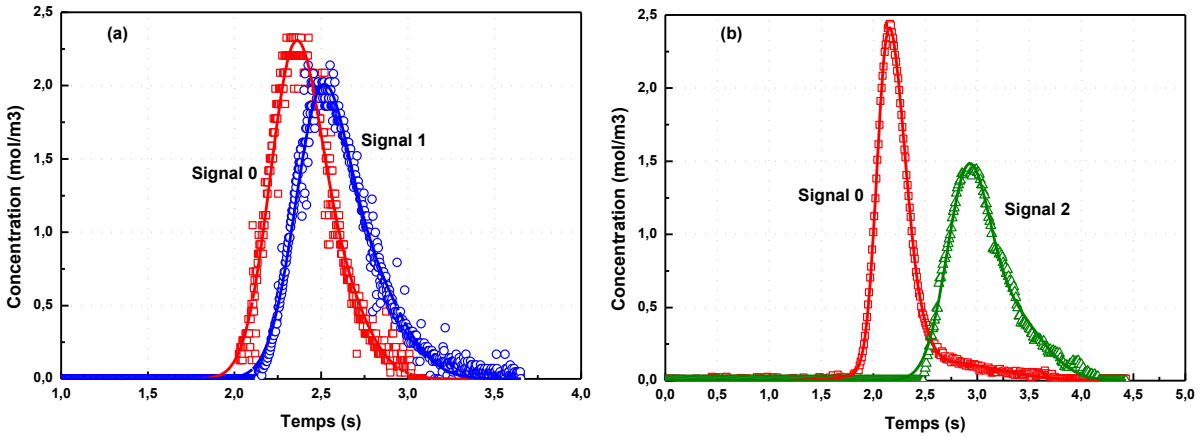


Figure a2-3. Courbes expérimentales de DTS pour un débit de 17.9 mL.s^{-1}

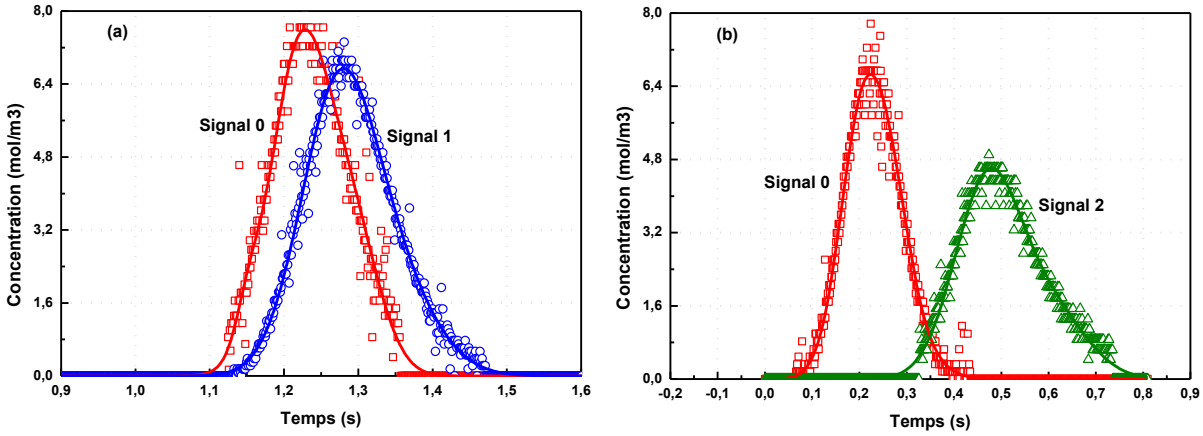


Figure a2-4. Courbes expérimentales de DTS pour un débit de 65.5 mL.s^{-1}

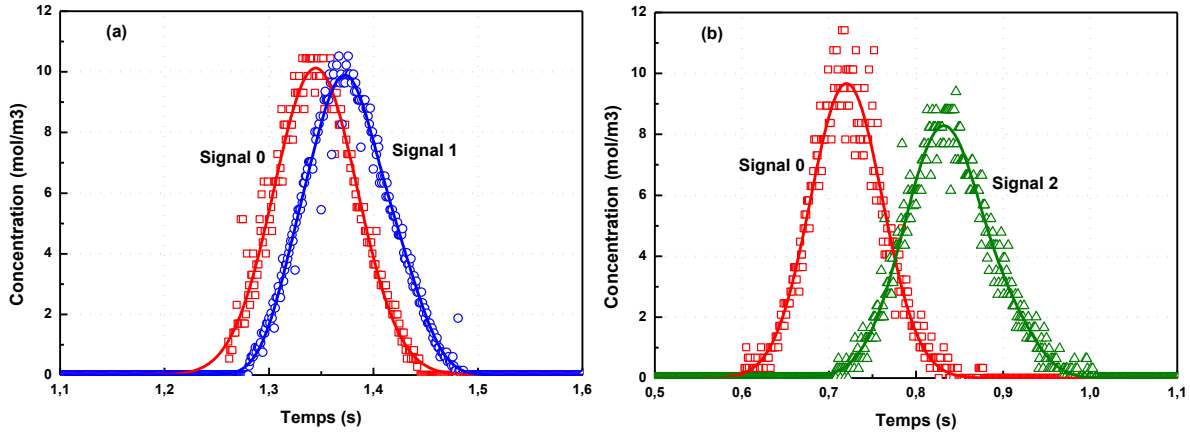


Figure a2-5. Courbes expérimentales de DTS pour un débit de 131 mL.s^{-1}

II. Etude numérique

On simule l'écoulement dans le réacteur à l'aide d'un logiciel de mécanique des fluides numérique. On peut ainsi étudier différentes grandeurs : champs de vitesse, … et simuler l'évolution d'un signal traceur.

II.1. Géométrie et maillage du réacteur

L'ensemble des simulations a été réalisé avec le logiciel **Comsol** (version 3.5a), en régime permanent et en trois dimensions. La Figure a2-6 montre la géométrie qui a été définie dans le logiciel pour le microréacteur. Ce dernier est composé de trois parties, à savoir l'entrée, la partie annulaire et la sortie.

- L'entrée du réacteur comprend un tube (L = 50 mm, et d_i = 3 mm) et une partie annulaire du réacteur de longueur 50 mm.
- La partie annulaire du réacteur a pour longueur 480 mm et un espace annulaire de 0.5 mm.
- La sortie du réacteur est composée d'une partie annulaire (L = 10 mm) et d'un tube (L = 50 mm, et d_i = 4 mm)

Les détails et les maillages correspondants à ces trois parties sont donnés sur les Figures a2-7, a2-8 e a2-9.

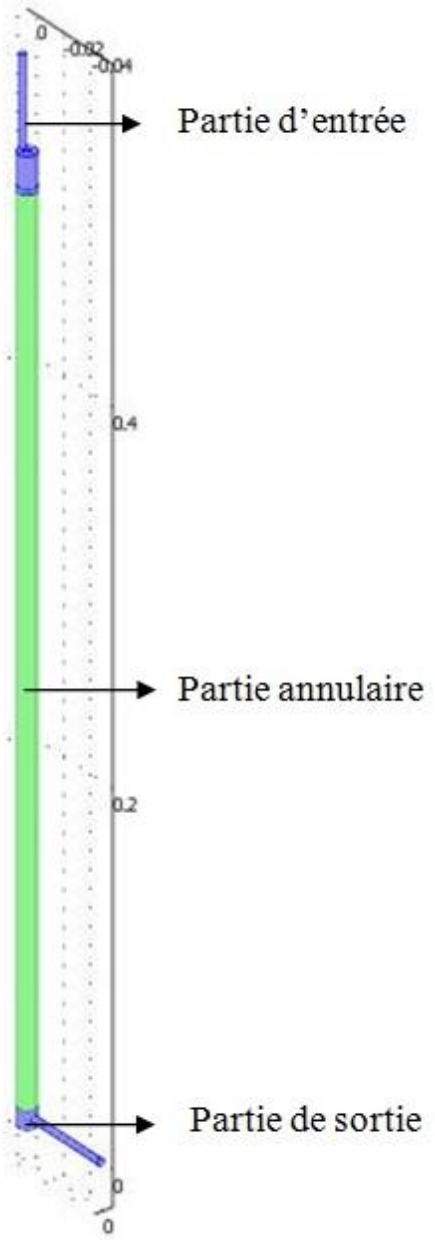


Figure a2-6. Géométrie du microréacteur

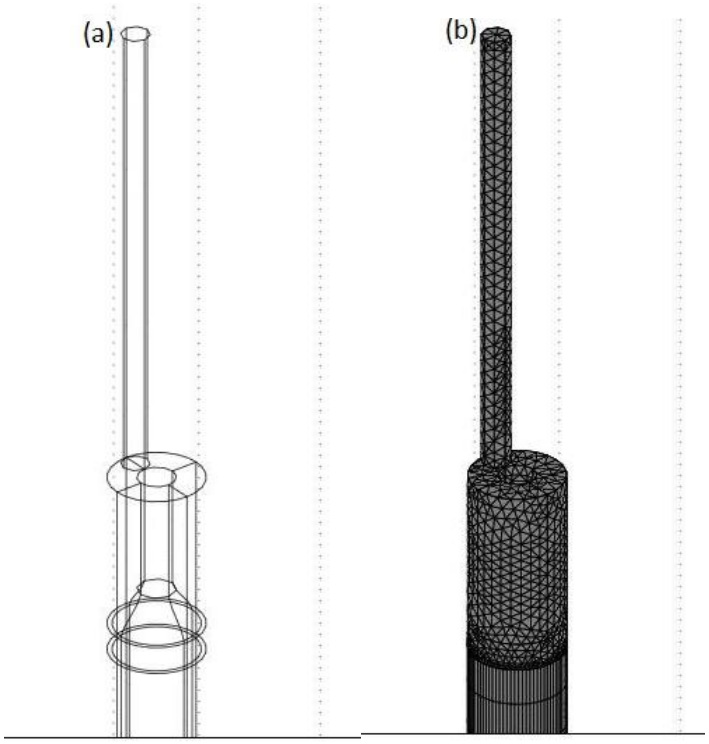


Figure a2-7. Géométrie détaillée (a) et maillage (b) de l'entrée du microréacteur

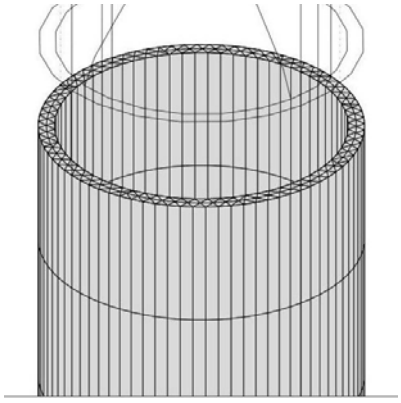


Figure a2-8. Maillage de la partie annulaire du microréacteur

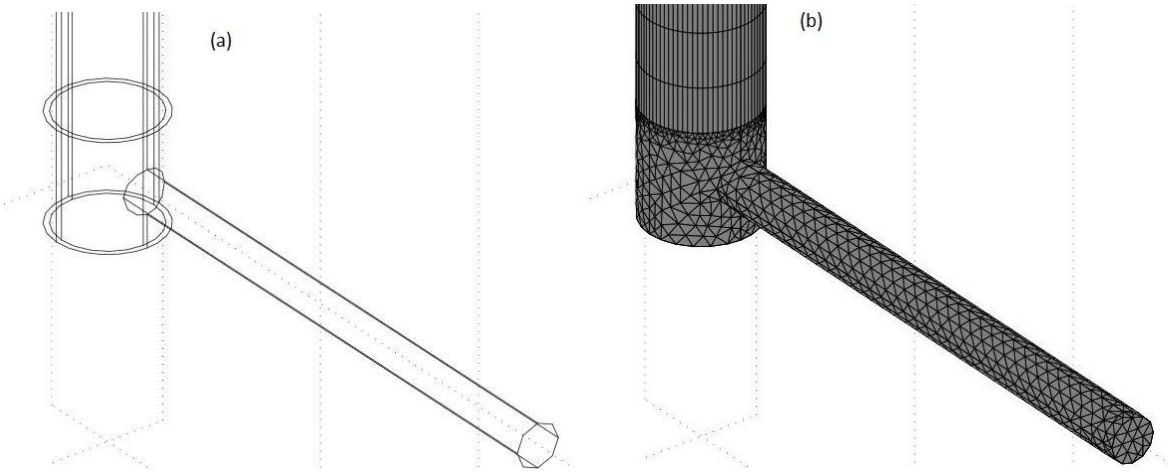


Figure a2-9. Géométrie détaillée (a) et maillage (b) de la sortie du microréacteur

II.2. Profil de vitesse

La géométrie étant créée et maillée, intéressons-nous maintenant au modèle que nous allons appliquer au maillage pour modéliser l'hydrodynamique dans le réacteur. Au vu des nombres de Reynolds calculés, nous avons utilisé le modèle d'écoulement laminaire « Navier-Stokes » proposé par Comsol.

Le profil de vitesse du microréacteur est donné à titre d'exemple sur la Figure a2-10 en 3D pour un débit de 131 $mL.s^{-1}$. La Figure a2-11 présente les profils de vitesse des sections annulaires situées à différentes hauteurs. Notons qu'on définit comme position 0 l'entrée de la partie annulaire du microréacteur. Les résultats de simulation montrent que la vitesse de l'écoulement se stabilise très rapidement (au bout de 4 cm) après l'entrée de la partie annulaire. On rappelle que pendant les expériences de cette thèse, le microréacteur est chauffé approximativement à partir de 20 cm. Par conséquent, l'écoulement des gaz est homogène à l'entrée de la zone de chauffage.

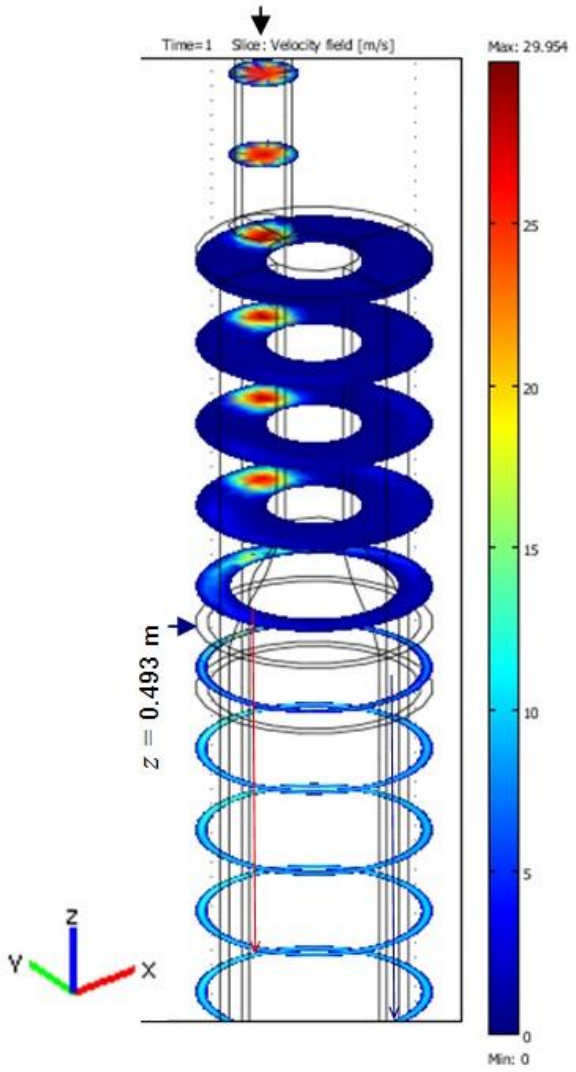


Figure a2-10. Profil de vitesse du microréacteur pour un débit de 131mL.s^{-1}

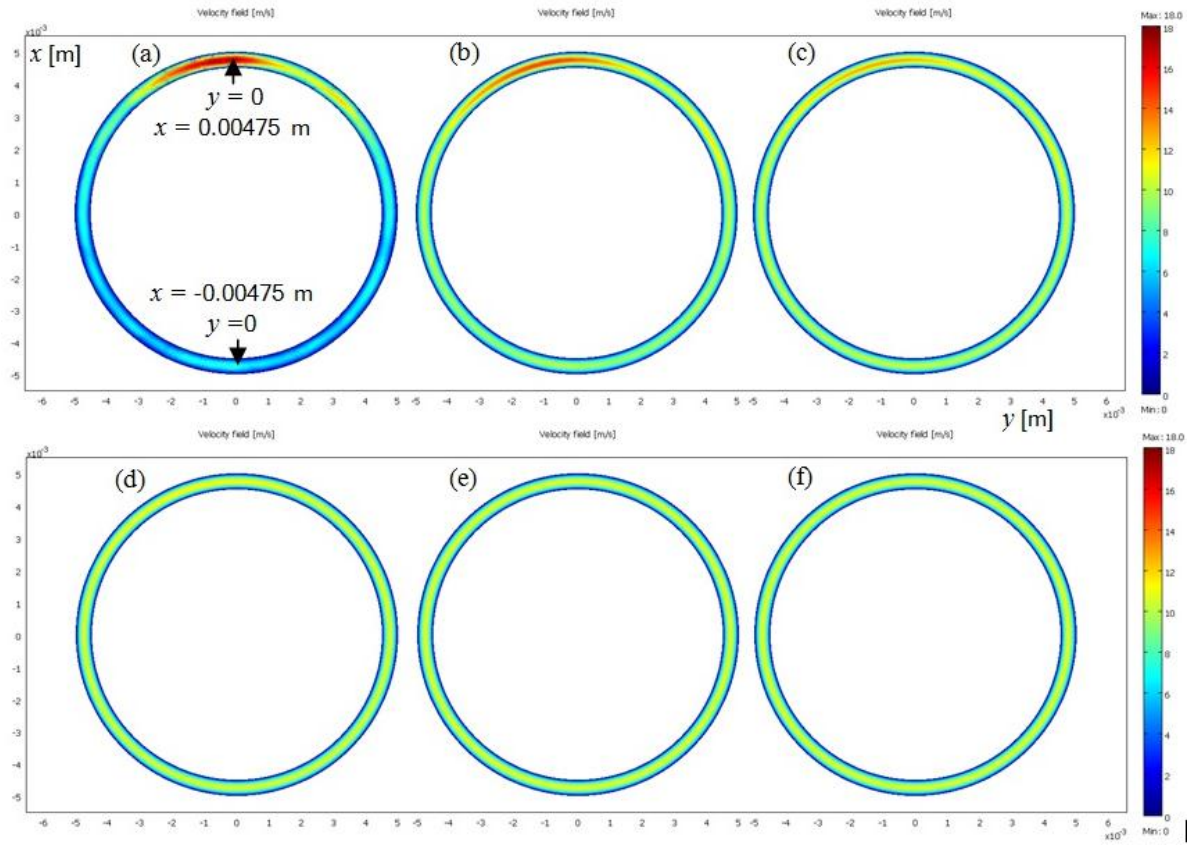


Figure a2-11. Profils de vitesse des parties annulaires du microréacteur pour un débit de 131mL.s^{-1} (a : 1 mm, b : 10 mm ; c : 20 mm ; d : 40 mm ; e : 90 mm ; f : 190 mm après l'entrée de la partie annulaire)

II.3. Distribution des Temps de Séjour

Rappelons que nous avons utilisé le **signal 1** comme signal d'entrée dans Comsol pour simuler les DTS. Les courbes simulées (**signal 3)** ont été comparées avec les courbes expérimentales (**signal 2)** pour les trois débits de 17.9, 65.5 et 131 mL.s^{-1}. La Figure a2-12 montre que le modèle permet de reproduire correctement les courbes expérimentales de DTS pour les trois débits, malgré un léger décalage (0.05 s) entre le signal simulé et expérimental pour le débit de 17.9 mL.s^{-1}. Selon les résultats de DTS, la zone de chauffage du microréacteur peut être considérée comme une cascade de N réacteurs parfaitement agités (RPA). Pour un débit de 131 mL.s^{-1}, le nombre de réacteurs parfaitement agités en cascade est environ de 10.

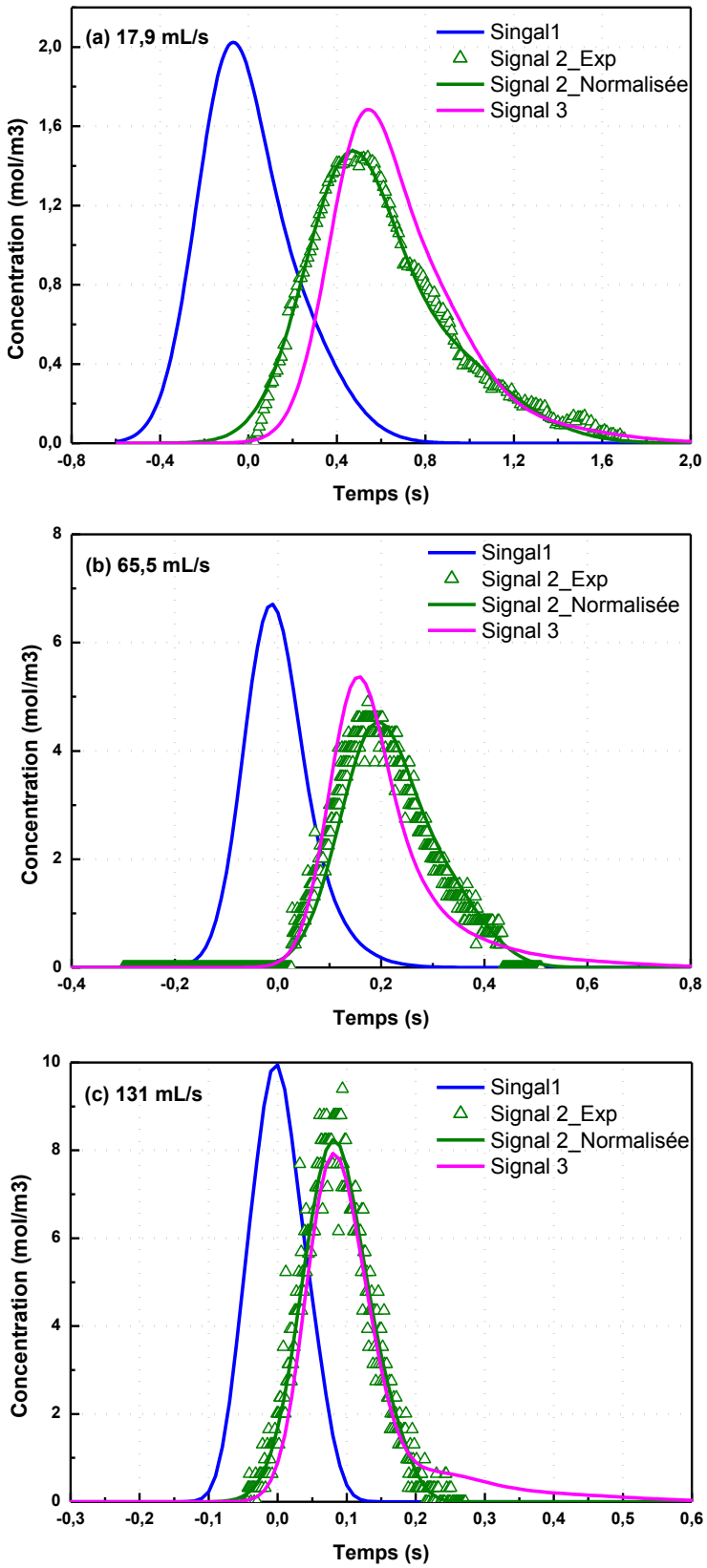


Figure a2-12. Comparaisons des courbes expérimentales et simulées de DTS pour les trois débits (17.9, 65.5 et 131 mL.s^{-1})

Annexe 3.

Grandeurs caractérisant le réacteur et la réaction

I. Nombre de Reynolds

Au cours de cette thèse, le réacteur fonctionne avec une forte dilution par de l'argon (généralement 90%) et un excès de dioxygène. Compte tenu de la faible teneur en méthane (< 3.3%), pour simplifier, nous avons réduit le mélange réactionnel au mélange d'argon (90%) et de dioxygène (10%), en supposant que la présence de méthane ou des produits de réaction influence les résultats des calculs d'une manière mineure.

Le nombre de Reynolds est défini par :

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho u d_h}{\eta} \qquad \textit{[Eq. a3-1]}$$

où : - ρ : masse volumique du mélange gazeux, kg.m^{-3} ;
- u : vitesse moyenne d'écoulement du mélange gazeux, m.s^{-1} ;
- d_h : diamètre hydraulique d'écoulement de notre réacteur, m ;
- η : viscosité dynamique du mélange gazeux, Pa.s.

➢ Masse volumique ρ

La masse molaire du mélange M est calculée par la relation : $M = \sum_i x_i M_i$ *[Eq. a3-2]*

où x_i et M_i est respectivement la fraction molaire et la masse molaire du constituant i. Nous avons donc :

$$M = 0.9 M_{Ar} + 0.1 M_{O2} = 0.9 \times 39.95 + 0.1 \times 31.999 = 39.15 (\mathrm{g.mol^{-1}}). \qquad \textit{[Eq. a3-3]}$$

En supposant que le mélange est un gaz parfait, la masse volumique du mélange peut être calculée par l'équation suivante, qui est fonction de la température.

$$\rho = \frac{PM}{RT} \qquad \textit{[Eq. a3-4]}$$

➢ Vitesse moyenne d'écoulement du mélange gazeux u

La vitesse moyenne d'écoulement est définie par l'équation suivante:

$$u = \frac{Q}{S} = \frac{V/\tau}{S} = \frac{L}{\tau} \qquad \textit{[Eq. a3-5]}$$

où : - Q : débit volumique total à la température et à la pression du mélange gazeux, m^3.s^{-1} ;
- S : section d'écoulement de la conduite, m^2 ;
- τ : temps de passage, s ;
- L : longueur de la zone réactionnelle, ici il s'agit de la zone de chauffage, m.

- Diamètre hydraulique d_h

Le diamètre hydraulique est défini par le rapport suivant :

$$d_h = \frac{4S}{p} \qquad \textit{[Eq. a3-6]}$$

où p est le périmètre entourant la section d'écoulement. Pour une conduite cylindrique, le diamètre hydraulique est égal au diamètre du tube. Pour une conduite annulaire, nous avons

$$d_h = \frac{4(0.25\pi d_e^2 - 0.25\pi d_i^2)}{\pi d_e + \pi d_i} = d_e - d_i \qquad \textit{[Eq. a3-7]}$$

où d_e est le diamètre interne du tube externe, et d_i est le diamètre externe du tube interne. Par conséquent, le diamètre hydraulique dans notre cas est de 0.001 m.

- Viscosité dynamique η

La viscosité d'un mélange binaire peut être calculée selon la formule déduite par Wilke [6] (Eq.a3-8) :

$$\eta_m = \frac{x_1\eta_1}{x_1 + x_2\varphi_{12}} + \frac{x_2\eta_2}{x_2 + x_1\varphi_{21}} \qquad \textit{[Eq. a3-8]}$$

$$\phi_{12} = \frac{\left[1 + (\eta_1/\eta_2)^{1/2}(M_2/M_1)^{1/4}\right]^2}{\left\{8\left[1 + (M_1/M_2)\right]\right\}^{1/2}} \qquad \textit{[Eq. a3-9]}$$

$$\phi_{21} = \phi_{12}\frac{\eta_2 M_1}{\eta_1 M_2} \qquad \textit{[Eq. a3-10]}$$

où - η_m : viscosité dynamique du mélange gazeux ;
- η_1 et η_2 : viscosité dynamique des constituants 1 et 2 ;
- x_1 et x_2 : fraction molaire des constituants 1 et 2 ;
- M_1 et M_2 : masses molaires des constituants 1 et 2.

Après avoir estimé les valeurs de la viscosité dynamique de l'argon et du dioxygène sous pression atmosphérique par le logiciel ***Component Plus***, nous avons calculé l'évolution de la viscosité dynamique du mélange à différentes températures (Tableau a3-1). Il est à noter que l'influence de l'augmentation de la pression à 2 bar sur les viscosités dynamiques est négligeable [6]. Les résultats des calculs pour le nombre *Re* sont regroupés dans le texte (voir Tableau 2-1 du Chapitre 2). Il est compris entre 25 et 150.

Tableau a3-1. Viscosité dynamique de l'argon, de l'oxygène et du mélange des précédents (Ar/O_2=9) en fonction de la température

Température (°C)	600	700	800	900	950	1000
η_{Ar} (Pa.s)	5.05×10^{-5}	5.45×10^{-5}	5.83×10^{-5}	6.19×10^{-5}	6.37×10^{-5}	6.54×10^{-5}
η_{O2} (Pa.s)	4.50×10^{-5}	4.83×10^{-5}	5.15×10^{-5}	5.45×10^{-5}	5.60×10^{-5}	5.75×10^{-5}
η_m (Pa.s)	5.00×10^{-5}	5.39×10^{-5}	5.77×10-^{5}	6.12×10^{-5}	6.30×10^{-5}	6.47×10^{-5}

II. Critère de Péclet

L'expression du critère de Péclet est :

$$Pe = \frac{uL}{D_{ax}} \qquad \textit{[Eq. a3-11]}$$

Le coefficient de dispersion axiale D_{ax} pour le régime laminaire dans un réacteur tubulaire peut être calculé par la relation :

$$D_{ax} = D + \frac{u^2 d^2}{192D} \qquad \textit{[Eq. a3-12]}$$

avec D, coefficient de diffusion moléculaire. Nous avons donc :

$$Pe = \frac{uL}{D + \dfrac{u^2 d^2}{192D}} \qquad \textit{[Eq. a3-13]}$$

Dans le cas de notre réacteur annulaire, le diamètre du tube est remplacé par le diamètre hydraulique, à savoir 1 mm. Les valeurs de la vitesse moyenne d'écoulement du mélange gazeux u, et la longueur de la zone de chauffage L sont bien connues. Il ne reste que la valeur de coefficient de diffusion moléculaire D à estimer.

Selon la théorie de Chapman-Enskog, le coefficient de diffusion moléculaire dans le mélange binaire est donné par l'expression :

$$D_{12} = \frac{0.00266 T^{3/2}}{P M_{12}^{1/2} \sigma_{12}^2 \Omega_D} \qquad \textit{[Eq. a3-14]}$$

où
- D_{12} : coefficient de diffusion, $cm^3.s^{-1}$;
- T : température absolue, K ;
- P : pression, bar ;
- $M_{12} = 2[(1/M_1)+(1/M_2)]^{-1}$, $g.mol^{-1}$;
- σ_{12} : longueur caractéristique, Å ;
- Ω_D: intégrale collisionnelle de diffusion, sans dimension.

La longueur caractéristique σ_{12} et l'intégrale collisionnelle de diffusion Ω_D peuvent être calculées à partir des paramètres de Lennard-Jones (σ et ε) ainsi que par l'équation proposée par Neufield et al.[6]:

$$\sigma_{12} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2 \qquad \textit{[Eq. a3-15]}$$

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2} \qquad \textit{[Eq. a3-16]}$$

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \qquad \textit{[Eq. a3-17]}$$

où
- $T^* = kT/\varepsilon_{12}$, avec k constante de Boltzmann ;
- $A = 1.06036$; - $B = 0.15610$; - $C = 0.19300$; - $D = 0.47635$;
- $E = 1.03587$; - $F = 1.52996$; - $G = 1.76474$; - $H = 3.89411$.

Dans les mélange gazeux de plusieurs constituants, le coefficient de diffusion d'une espèce i est calculé par la relation [6] :

$$D_{im} = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} \frac{x_i}{D_{ij}} \right)^{-1} \qquad [Eq.\ a3\text{-}18]$$

où - D_{im} : coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange gazeux ;
- D_{ij} : coefficient de diffusion de l'espèce i dans le constituant j ;
- x_i : fraction molaire du constituant i.

A partir des équations présentées ci-dessus, nous avons calculé les critères de Péclet dans les conditions réactionnelles suivantes : 2 bar, $Ar/O_2/CH_4$ = 90/6.67/3.33, 600-100 °C et 20-60 ms. Les coefficients de diffusion calculés sont présentés dans le Tableau a3-2, et les critères de Péclet sont regroupés dans le texte (voir Tableau 2-2 du Chapitre 2) en utilisant les valeurs du coefficient de diffusion de l'argon dans le mélange gazeux D(Ar-m). Les critères de Péclet sont compris entre 240 et 900. Notons que les paramètres de Lennard-Jones (σ et ε) utilisés sont extraits de la référence [6].

Tableau a3-2. Résultats des calculs des coefficients de diffusion pour le mélange gazeux ($Ar/O_2/CH_4$=90/6.67/3.33) en fonction de la température

Température (°C)	600	700	800	900	950	1000
σ (Ar-O_2) (Å)	0.759	0.745	0.733	0.722	0.718	0.713
σ (Ar-CH_4) (Å)	0.781	0.766	0.754	0.742	0.737	0.732
Ω_D (Ar-O_2)	0.759	0.745	0.733	0.722	0.718	0.713
Ω_D (Ar-CH_4)	0.781	0.766	0.754	0.742	0.737	0.732
D(Ar-O_2) ($cm^2.s^{-1}$)	0.618	0.740	0.871	1.010	1.083	1.157
D(Ar-CH_4) ($cm^2.s^{-1}$)	0.689	0.826	0.973	1.129	1.211	1.294
D(Ar-m) ($cm^2.s^{-1}$)	0.640	0.767	0.903	1.047	1.122	1.199

III. Définitions des grandeurs caractérisant la réaction

Nous avons utilisé plusieurs grandeurs pour définir nos conditions expérimentales et exploiter les résultats expérimentaux.

- Temps de passage

Le temps de passage τ ici est défini selon l'équation suivante :

$$\tau = V/Q(T_r, P_r) \qquad \textit{[Eq. a3-19]}$$

Il est calculé à partir du débit des gaz à la température et à la pression de la réaction $Q(T_r, P_r)$. Ici, V signifie le volume réactionnel, c'est-à-dire celui de la zone de chauffage (2.01 cm^3).

- Conversion

Les conversions du méthane et du dioxygène sont définies respectivement selon :

$$C_{CH_4} = \frac{F^e_{CH_4} - F^s_{CH_4}}{F^e_{CH_4}} \qquad \textit{[Eq. a3-20]}$$

$$C_{O_2} = \frac{F^e_{CH_4} - F^s_{O_2}}{F^e_{O_2}} \qquad \textit{[Eq. a3-21]}$$

F_i^e et F_i^s représentent respectivement le flux molaire du composé *i* à l'entrée et à la sortie du réacteur. D'après la loi des gaz parfaits, nous avons :

$$F_i^e = \frac{P_i^e Q^e(T^o, P^o)}{RT^o} \qquad \textit{[Eq. a3-22]}$$

où $Q^e(T^o, P^o)$ est le débit volumique total à l'entrée du réacteur dans les conditions normales de température et de pression (CNTP, 0 °C, 1 atm) et P_i^e est la pression à l'entrée du réacteur. De même, le flux du composé à la sortie de réacteur est :

$$F_i^s = \frac{P_i^s Q^s(T^o, P^o)}{RT^o} \qquad \textit{[Eq. a3-23]}$$

A cause de la forte dilution par l'argon, nous supposons que la variation du débit volumique entre l'entrée et la sortie du réacteur due à l'avancement de la réaction est négligeable. Donc :

$$Q^o(T^o, P^o) = Q^s(T^o, P^o) \qquad \textit{[Eq. a3-24]}$$

De plus, $P_i^e = x_i^e P^e$ et $P_i^s = x_i^s P^s$, où x_i^e et x_i^s représentent respectivement la fraction molaire du composé *i* à l'entrée et à la sortie du réacteur. Nous obtenons donc les expressions simplifiées pour la conversion :

$$C_{CH_4} = \frac{x_{CH_4}^e - x_{CH_4}^s}{x_{CH_4}^e} \qquad \textit{[Eq. a3-25]}$$

$$C_{O_2} = \frac{x_{O_2}^e - x_{O_2}^s}{x_{O_2}^e} \qquad \textit{[Eq. a3-26]}$$

L'analyse chromatographique nous fournit la composition du gaz d'entrée et de sortie en fractions molaires. Elles peuvent être utilisées directement pour calculer les conversions. Pour le formaldéhyde, sa fraction molaire est calculée selon les résultats d'analyse par HPLC (présentée plus loin).

Comme la conversion du méthane est très faible dans la plupart des cas (réactions sans NO_2), l'Eq. a3-25 ne peut pas être utilisée à cause de l'incertitude sur l'analyse par μGC (1% de l'écart type relatif). Pour les conversions inférieures à 10%, nous calculons la conversion à partir des produits formés. Nous avons alors :

$$C_{CH_4} = \frac{\sum_i n_i x_i}{x_{CH_4}^e} \qquad \textit{[Eq. a3-27]}$$

où n_i est le nombre d'atomes de carbone contenus dans la molécule *i*.

- <u>Sélectivité</u>

La sélectivité en produit *i* est définie par l'équation suivante :

$$S_i = \frac{n_i x_i}{x_{CH_4}^e - x_{CH_4}^s} \qquad \textit{[Eq. a3-28]}$$

pour les faibles conversions du méthane :

$$S_i = \frac{n_i x_i}{\sum_i n_i x_i} \qquad \textit{[Eq. a3-29]}$$

- <u>Rendement</u>

Le rendement et la sélectivité en produit *i* sont reliés par la relation :

$$R_i = S_i C_{CH_4} \qquad \textit{[Eq. a3-30]}$$

Le rendement en produit *i* est défini de la manière suivante :

- Pour les produits carbonés CO_2, CO, C_2H_4, C_2H_6 :

$$R_i = \frac{n_i x_i}{x^e_{CH_4}} \qquad \textit{[Eq. a3-31]}$$

- Pour H_2 :

$$R_{H_2} = \frac{x_{H_2}}{2x^e_{CH_4}} \qquad \textit{[Eq. a3-32]}$$

- Pour HCHO : comme les résultats de HPLC sont présentés sous forme de concentration massique, nous avons d'abord calculé le rendement en formaldéhyde par la relation suivante :

$$R_{HCHO} = \frac{(conc. \times V_{HPLC} \times V_m)/(1000 \times M_{HCHO})}{t_p \times Q^e_{CH_4}(T°, P°)} \qquad \textit{[Eq. a3-33]}$$

avec
- *Conc.* : concentration de HCHO déterminée par HPLC, $mg.L^{-1}$;
- V_{HPLC} : volume de l'échantillon préparé pour l'analyse HPLC, L ;
- M_{HCHO} : masse molaire du formaldéhyde, 30 $g.mol^{-1}$;
- V_m : volume molaire gazeux dans les CNTP, 22.4 $L.mol^{-1}$;
- t_p : temps de collecte du formaldéhyde, min ;
- $Q^e_{CH_4}(T°, P°)$: débit d'entrée du méthane dans les CNTP, $L.min^{-1}$.

A partir du rendement de HCHO, nous pouvons calculer la fraction molaire de HCHO par la relation :

$$x_{HCHO} = R_{HCHO} \times x^e_{CH_4} \qquad \textit{[Eq. a3-34]}$$

➢ <u>Bilan carbone</u>

Pour des conversions élevées du méthane (> 10%), le bilan du carbone (B.C.) a été vérifié par l'équation suivante :

$$B.C. = \frac{\sum_i n_i x_i}{x^e_{CH_4} - x^s_{CH_4}} \qquad \textit{[Eq. a3-35]}$$

Malheureusement, pour de faibles conversions du méthane, à cause de l'incertitude sur la mesure de la teneur du méthane en sortie, il serait délicat de vérifier le bilan du carbone selon l'Eq. a3-35. Par conséquent, nous avons utilisé l'équation suivante pour calculer le bilan carbone de la réaction à faible conversion du méthane :

$$B.C. = \frac{(\sum_i n_i x_i + x^s_{CH_4})}{x^e_{CH_4}} \qquad \textit{[Eq. a3-36]}$$

Annexe 4.

Récapitulatif des résultats expérimentaux

Nous regroupons dans cette annexe, sous forme de tableaux, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus avec le **microréacteur d'espace annulaire 0.5 mm**. Ce réacteur est en effet celui avec lequel nous avons le plus travaillé. Le lecteur trouvera l'ensemble des informations concernant les profils de température mesurés, les conversions du méthane, ainsi que les sélectivités et les rendements des produits correspondants.

I. Système CH_4-O_2

➢ Influence de la température

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2bar, 20ms, X_{O2}/X_{CH4}=2, 90% Ar																	
2	**925**	20	2	90	0.2	0	13.0	80.8	0	0	19.2	0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
2	**950**	20	2	90	0.4	0	11.7	48.1	0	5.2	46.8	0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.2
2	**960**	20	2	90	0.6	27.2	16.1	36.2	1.0	9.9	25.7	0.2	0.1	0.2	0.0	0.1	0.2
2	**975**	20	2	90	1.4	35.4	12.1	24.3	10.5	7.6	22.2	0.5	0.2	0.3	0.1	0.1	0.3
2	**1000**	20	2	90	2.7	25.7	11.5	21.3	23.1	7.5	22.5	0.7	0.3	0.6	0.6	0.2	0.6
2bar, 40ms, X_{O2}/X_{CH4}=2, 90% Ar																	
2	**900**	40	2	90	0.5	39.1	7.1	38.9	0.0	0.0	22.4	0.2	0.0	0.2	0.0	0.0	0.1
2	**950**	40	2	90	3.8	40.9	12.4	18.3	18.0	6.5	16.4	1.6	0.5	0.7	0.7	0.2	0.6
2	**1000**	40	2	90	8.0	41.0	16.0	12.1	19.4	8.5	18.9	3.3	1.3	1.0	1.6	0.7	1.5
2bar, 40ms, X_{O2}/X_{CH4}=3, 90% Ar																	
2	**950**	40	3	90	5.0	42.4	9.5	16.1	20.1	5.6	15.8	2.1	0.5	0.8	1.0	0.3	0.8
2	**975**	40	3	90	9.4	30.5	6.8	4.2	44.3	5.9	15.2	2.9	0.6	0.4	4.2	0.5	1.4
2	**1000**	40	3	90	14.2	27.0	6.7	8.4	44.2	5.9	14.5	3.8	1.0	1.2	6.3	0.8	2.1
2bar, 60ms, X_{O2}/X_{CH4}=0.5, 65% Ar																	
2	**875**	60	0,5	65	0.5	26.9	11.6	17.8	0.0	8.1	47.8	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.2
2	**900**	60	0,5	65	0.9	33.0	13.4	12.6	0.3	11.2	43.5	0.3	0.1	0.1	0.0	0.1	0.4
2	**950**	60	0,5	65	3.0	41.6	19.1	4.8	1.6	17.0	36.5	1.2	0.6	0.1	0.0	0.5	1.1
2	**975**	60	0,5	65	5.1	45.7	21.7	4.0	2.2	18.5	31.2	2.3	1.1	0.2	0.1	1.0	1.6

➢ Influence du temps de passage

900°C

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2bar, 900°C, X_{O2}/X_{CH4} = 1, 65% Ar																	
2	900	**40**	1	65	1,4	35,8	14,0	20,5	1,6	10,9	31,7	0,5	0,2	0,3	0,0	0,2	0,5
2	900	**50**	1	65	2,1	38,0	14,2	17,9	2,1	12,0	31,0	0,8	0,3	0,4	0,0	0,3	0,7
2	900	**60**	1	65	2,8	42,8	14,8	14,0	2,4	12,5	29,8	1,2	0,4	0,4	0,1	0,4	0,8
2bar, 900°C, X_{O2}/X_{CH4} = 1, 65% Ar																	
2	900	**20**	2	85	0,2	0,0	9,5	81,7	0,0	0,0	18,6	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
2	900	**30**	2	85	0,4	18,0	10,3	50,3	0,0	1,7	30,4	0,1	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1
2	900	**35**	2	85	0,6	27,0	11,5	36,2	0,0	4,8	32,2	0,2	0,1	0,2	0,0	0,0	0,2
2	900	**40**	2	85	0,9	34,4	10,9	30,1	0,2	6,0	30,1	0,3	0,1	0,3	0,0	0,1	0,3
2	900	**50**	2	85	2,3	39,4	7,5	29,5	4,3	6,7	20,1	0,9	0,3	0,7	0,1	0,2	0,5
2	900	**60**	2	85	2,7	46,6	6,6	18,0	5,8	8,0	21,6	1,2	0,4	0,5	0,2	0,2	0,6

950°C

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2bar, 950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 90% Ar																	
2	950	**20**	2	90	0,4	0,0	11,7	48,1	0,0	5,2	46,8	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,2
2	950	**30**	2	90	1,7	38,5	13,6	22,7	11,9	6,0	20,9	0,6	0,2	0,4	0,2	0,1	0,3
2	950	**40**	2	90	3,8	40,9	12,4	18,3	18,0	6,5	16,4	1,6	0,5	0,7	0,7	0,2	0,6
2	950	**50**	2	90	4,4	41,5	14,5	11,5	19,9	8,3	18,9	1,8	0,6	0,5	0,9	0,4	0,8
2	950	**60**	2	90	6,4	42,2	13,0	9,4	22,8	8,5	17,1	2,7	0,8	0,6	1,5	0,5	1,1
1,5bar, 950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 86.7% Ar																	
1,5	950	**20**	2	86,7	0,85	37,0	10,7	35,7	0	4,4	22,9	0,3	0,1	0,3	0	0,04	0,19
1,5	950	**30**	2	86,7	2,1	42,8	14,1	24,2	5,2	7,4	20,4	0,9	0,3	0,5	0,1	0,16	0,43
1,5	950	**40**	2	86,7	4,2	43,9	13,8	18,1	13,7	7,4	16,9	1,8	0,6	0,76	0,6	0,31	0,71
1,5	950	**50**	2	86,7	6,0	42,4	13,4	13,4	19,7	7,9	16,5	2,5	0,8	0,8	1,2	0,48	0,99
1,02bar, 950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 80% Ar																	
1,02	950	**20**	2	80	0,92	44,6	12,9	15,3	0	7,4	32,8	0,4	0,1	0,14	0	0,07	0,30
1,02	950	**30**	2	80	1,76	44,2	14,7	14,2	0,9	10,3	30,4	0,8	0,3	0,25	0,02	0,18	0,54
1,02	950	**40**	2	80	2,44	44,3	14,5	18,5	1,4	10,0	25,8	1,1	0,3	0,45	0,04	0,24	0,63
2bar, 950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 5, 90% Ar																	
2	950	**20**	5	90	3,1	24,5	3,4	15,8	46,7	3,6	9,5	0,8	0,1	0,5	1,5	0,1	0,3
2	950	**40**	5	90	12,2	26,9	4,3	11,5	46,9	3,9	10,8	3,3	0,5	1,4	5,7	0,5	1,3
2	950	**60**	5	90	17,9	32,4	5,1	9,1	43,6	4,2	10,7	5,8	0,9	1,6	7,8	0,8	1,9
2bar, 950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 8, 90% Ar																	
2	950	**20**	8	90	6,0	28,4	1,9	11,7	48,2	3,5	8,3	1,7	0,1	0,7	2,9	0,2	0,5
2	950	**40**	8	90	19,8	30,7	3,3	7,3	50,4	3,4	8,2	6,1	0,7	1,5	10,0	0,7	1,6
2	950	**60**	8	90	33,5	31,2	3,6	7,2	50,6	3,4	7,7	10,5	1,2	2,4	17,0	1,1	2,6

1000°C

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2bar, 1000°C, X_{O2}/X_{CH4} = 1, 90% Ar																	
2	1000	**20**	1	90	0,8	22,4	13,4	30,0	0,7	10,2	36,7	0,2	0,1	0,2	0,0	0,1	0,3
2	1000	**40**	1	90	2,2	33,4	16,7	18,4	1,2	11,5	35,5	0,8	0,4	0,4	0,0	0,3	0,8
2	1000	**60**	1	90	3,6	38,1	20,0	13,1	1,8	13,5	33,6	1,4	0,7	0,5	0,1	0,5	1,2
2bar, 1000°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 90% Ar																	
2	1000	**20**	2	90	2,7	25,7	11,5	21,3	23,1	7,5	22,5	0,7	0,3	0,6	0,6	0,2	0,6
2	1000	**40**	2	90	8,0	41,0	16,0	12,1	19,4	8,5	18,9	3,3	1,3	1,0	1,6	0,7	1,5
2	1000	**60**	2	90	15,0	48,4	18,0	7,9	20,1	9,0	14,6	7,3	2,7	1,2	3,0	1,4	2,2

- **Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4}**

2bar, 1000°C, 20ms, 90% Ar

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	1000	20	**1**	90	0,8	22,4	13,4	30,0	0,7	10,2	36,7	0,2	0,1	0,2	0,0	0,1	0,3
2	1000	20	**2**	90	2,7	25,7	11,5	21,3	23,1	7,5	22,5	0,7	0,3	0,6	0,6	0,2	0,6
2	1000	20	**3**	90	4,8	19,4	5,6	15,0	46,1	4,9	14,6	0,9	0,3	0,7	2,2	0,2	0,7
2	1000	20	**4**	90	8,0	22,5	3,8	11,9	51,6	3,6	10,5	1,8	0,3	1,0	4,1	0,3	0,8
2	1000	20	**5**	90	10,7	20,1	3,0	11,3	57,1	2,9	8,6	2,2	0,3	1,2	6,1	0,3	0,9
2	1000	20	**7**	90	15,3	20,4	2,3	8,6	61,5	2,4	7,0	3,1	0,3	1,3	9,4	0,4	1,1
2	1000	20	**8**	90	18,4	21,9	2,0	7,2	61,8	2,4	6,7	4,0	0,4	1,3	11,4	0,4	1,2
2	1000	20	**9**	90	21,0	24,3	2,0	6,5	61,6	2,0	5,7	5,1	0,4	1,4	12,9	0,4	1,2
2	1000	20	**12**	90	24,8	23,3	1,7	4,1	65,1	2,2	5,3	5,8	0,4	1,0	16,1	0,5	1,3

2bar, 1000°C, 40ms, 90% Ar

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	1000	40	**0,5**	90	0,7	0,0	17,2	24,7	0,0	13,3	62,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	0,4
2	1000	40	**1**	90	2,2	33,4	16,7	18,4	1,2	11,5	35,5	0,8	0,4	0,4	0,0	0,3	0,8
2	1000	40	**2**	90	8,0	41,0	16,0	12,1	19,4	8,5	18,9	3,3	1,3	1,0	1,6	0,7	1,5
2	1000	40	**2,5**	90	10,1	29,5	10,2	11,7	33,2	7,8	17,8	3,0	1,0	1,2	3,4	0,8	1,8
2	1000	40	**3**	90	14,2	27,0	6,7	8,4	44,2	5,9	14,5	3,8	1,0	1,2	6,3	0,8	2,1
2	1000	40	**3,5**	90	23,0	22,5	4,9	4,8	58,7	4,1	9,9	5,2	1,1	1,1	13,6	1,0	2,3

2bar, 1000°C, 60ms, 90% Ar

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	1000	60	**0,5**	90	1,2	20,1	20,5	13,1	0,3	14,2	52,2	0,2	0,3	0,2	0,0	0,2	0,6
2	1000	60	**1**	90	3,6	38,1	20,0	13,1	1,8	13,5	33,6	1,4	0,7	0,5	0,1	0,5	1,2
2	1000	60	**2**	90	15,0	48,4	18,0	7,9	20,1	9,0	14,6	7,3	2,7	1,2	3,0	1,4	2,2

2bar, 975°C, 40ms, 90% Ar

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	975	40	**0,5**	90	0,4	0,0	11,9	26,3	0,0	8,8	64,9	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3
2	975	40	**1**	90	0,8	0,0	17,0	25,6	0,9	14,3	59,2	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	0,5
2	975	40	**3**	90	9,4	30,5	6,8	4,2	44,3	5,9	15,2	2,9	0,6	0,4	4,2	0,5	1,4
2	975	40	**4**	90	16,0	28,7	4,8	3,7	51,7	4,4	11,4	4,6	0,8	0,6	8,3	0,7	1,8
2	975	40	**5**	90	22,6	25,9	3,8	4,2	57,2	3,6	9,1	5,8	0,8	0,9	12,9	0,8	2,1
2	975	40	**5,5**	90	25,1	25,4	3,4	4,9	58,2	3,4	8,2	6,4	0,9	1,2	14,6	0,9	2,0
2	975	40	**6**	90	28,0	25,1	3,3	4,5	59,4	3,2	7,7	7,2	0,9	1,3	16,9	0,9	2,2
2	975	40	**7**	90	36,5	26,4	2,8	4,2	59,7	2,9	6,8	9,7	1,0	1,5	21,8	1,1	2,5
2	975	40	**9**	90	44,8	26,9	2,4	1,7	63,4	2,6	5,5	12,0	1,1	0,8	28,4	1,1	2,5

2bar, 950°C, 20ms, 90% Ar

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	950	20	**2**	90	0,4	0,0	11,7	48,1	0,0	5,2	46,8	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,2
2	950	20	**2,5**	90	0,8	28,1	9,4	29,5	11,2	4,1	27,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,0	0,2
2	950	20	**4**	90	2,4	27,5	4,5	17,7	38,4	3,9	12,6	0,7	0,1	0,4	0,9	0,1	0,3
2	950	20	**5**	90	3,1	24,5	3,4	15,8	46,7	3,6	9,5	0,8	0,1	0,5	1,5	0,1	0,3
2	950	20	**8**	90	6,0	28,4	1,9	11,7	48,2	3,5	8,3	1,7	0,1	0,7	2,9	0,2	0,5
2	950	20	**10**	90	7,2	28,9	2,5	11,9	49,9	2,8	6,4	2,1	0,2	0,9	3,6	0,2	0,5
2	950	20	**15**	90	10,2	31,3	2,3	10,1	49,0	3,4	6,4	3,2	0,2	1,0	5,0	0,4	0,7

2bar, 950°C, 40ms, 90% Ar

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	950	40	**0,5**	90	0,3	0,0	8,9	31,9	0,0	6,3	62,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,2
2	950	40	**1**	90	0,6	0,0	9,1	37,8	0,0	8,9	53,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	0,3
2	950	40	**2**	90	3,8	40,9	12,4	18,3	18,0	6,5	16,4	1,6	0,5	0,7	0,7	0,2	0,6
2	950	40	**3**	90	5,0	42,4	9,5	16,1	20,1	5,6	15,8	2,1	0,5	0,8	1,0	0,3	0,8
2	950	40	**4**	90	9,1	28,9	5,2	10,6	43,7	4,4	12,4	2,6	0,5	1,0	4,0	0,4	1,1
2	950	40	**5**	90	12,2	26,9	4,3	11,5	46,9	3,9	10,8	3,3	0,5	1,4	5,7	0,5	1,3
2	950	40	**6**	90	14,9	26,3	3,8	9,4	50,9	3,7	9,7	3,9	0,6	1,4	7,6	0,6	1,5
2	950	40	**8**	90	19,8	30,7	3,3	7,3	50,4	3,4	8,2	6,1	0,7	1,5	10,0	0,7	1,6
2	950	40	**10**	90	27,3	30,4	2,6	5,3	54,2	3,1	7,0	8,3	0,7	1,5	14,8	0,8	1,9
2	950	40	**15**	90	36,7	29,2	2,4	4,0	57,6	2,9	6,2	10,7	0,9	1,5	21,2	1,1	2,3

2bar, 950°C, 60ms, 90% Ar

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	950	60	**0,5**	90	0,4	0,0	11,7	30,7	0,0	7,1	62,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3
2	950	60	**1**	90	0,8	0,0	14,6	31,1	0,0	11,8	57,1	0,0	0,1	0,3	0,0	0,1	0,5
2	950	60	**2**	90	6,4	42,2	13,0	9,4	22,8	8,5	17,1	2,7	0,8	0,6	1,5	0,5	1,1
2	950	60	**3**	90	7,6	37,7	11,1	10,2	25,6	8,5	18,0	2,9	0,9	0,8	2,0	0,7	1,4
2	950	60	**5**	90	17,9	32,4	5,1	9,1	43,6	4,2	10,7	5,8	0,9	1,6	7,8	0,8	1,9
2	950	60	**8**	90	33,5	31,2	3,6	7,2	50,6	3,4	7,7	10,5	1,2	2,4	17,0	1,1	2,6

➢ Influence de la dilution

950°C

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2bar, 950°C, 40ms, X_{O2}/X_{CH4} = 1																	
2	950	40	1	**70**	3,8	47,5	17,6	9,1	3,5	13,4	27,9	1,8	0,7	0,3	0,1	0,5	1,1
2	950	40	1	**75**	2,8	40,1	18,1	13,6	2,8	13,6	31,2	1,1	0,5	0,4	0,1	0,4	0,9
2	950	40	1	**90**	0,6	0,0	9,1	37,8	0,0	8,9	53,1	0,0	0,1	0,2	0,0	0,1	0,3
2bar, 950°C, 60ms, X_{O2}/X_{CH4} = 1																	
2	950	60	1	**75**	5,9	48,3	18,8	9,1	3,7	14,4	25,6	2,8	1,1	0,5	0,2	0,8	1,5
2	950	60	1	**80**	4,5	47,1	17,9	11,0	2,8	13,4	26,8	2,1	0,8	0,5	0,1	0,6	1,2
2	950	60	1	**90**	0,8	0,0	14,6	31,1	0,0	11,8	57,1	0,0	0,1	0,3	0,0	0,1	0,5

2bar, 900°C,40ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	900	40	2	**80**	1,5	48,9	14,1	13,7	2,7	9,3	25,8	0,8	0,2	0,2	0,0	0,1	0,4
2	900	40	2	**85**	0,9	34,4	10,9	30,1	0,2	6,0	30,1	0,3	0,1	0,3	0,0	0,1	0,3
2	900	40	2	**90**	0,5	39,1	7,1	38,9	0,0	0,0	22,4	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1

➢ Résultats dans diverses conditions

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	975	20	8	90	11,0	27,4	2,2	10,5	52,7	2,6	6,8	3,0	0,2	1,2	5,8	0,3	0,8
2	975	20	10	90	12,8	26,7	2,4	9,0	55,6	2,6	6,1	3,4	0,3	1,2	7,1	0,3	0,8
2	975	60	0,5	90	0,7	0,0	17,3	22,0	0,0	12,9	65,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,4
2	975	60	1	90	1,8	19,9	18,1	14,9	1,0	14,5	49,6	0,4	0,3	0,3	0,0	0,3	0,9
2	975	60	0,5	65	5,1	45,7	21,7	4,0	2,2	18,5	31,2	2,3	1,1	0,2	0,1	1,0	1,6
2	950	16	2,5	90	0,3	33,3	16,4	48,1	0,7	0,1	17,9	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1
2	950	40	2	65	4,9	48,7	17,6	9,1	4,0	13,5	26,2	2,4	0,9	0,4	0,2	0,7	1,3
2	950	60	0,5	65	3,0	41,6	19,1	4,8	1,6	17,0	36,5	1,2	0,6	0,1	0,0	0,5	1,1
2	900	30	1,5	65	1,5	46,2	15,5	11,3	4,4	10,9	27,9	0,7	0,2	0,2	0,1	0,2	0,4
2	900	30	2	65	2,6	52,0	13,5	8,9	10,7	8,7	20,3	1,4	0,4	0,2	0,3	0,2	0,5
2	900	40	1	70	1,1	38,8	13,5	14,3	0,7	10,4	35,7	0,4	0,1	0,2	0,0	0,1	0,4
2	875	30	2	60	1,6	51,6	13,6	10,3	7,1	9,2	22,3	0,8	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4
2	875	40	2	60	2,7	54,4	13,6	5,7	8,7	9,8	22,6	1,5	0,4	0,2	0,2	0,3	0,6
2	875	40	2	65	2,0	53,0	14,8	6,4	7,2	10,0	24,0	1,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,5
2	875	60	1	65	1,5	40,0	13,5	14,3	1,4	11,2	33,5	0,6	0,2	0,2	0,0	0,2	0,5

II. Système CH_4-O_2-NO_2

➢ Influence de la température

2bar, 30ms, X_{O2}/X_{CH4}=0.5, 0.3% NO_2, 87.9% Ar

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	NO_2/%	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	**600**	30	0,5	0,3	89,7	0,28	10,8	0,81	89,2	0	0	0	0,03	0	0,25	0	0	0
2	**625**	30	0,5	0,3	89,7	0,71	15,2	2,1	84,7	0,11	0	0	0,11	0,01	0,60	0	0	0
2	**650**	30	0,5	0,3	89,7	1,48	17,8	4,3	82,1	0,06	0	0	0,26	0,06	1,22	0	0	0
2	**675**	30	0,5	0,3	89,7	2,52	25,6	6,7	74,0	0,41	0	0	0,65	0,17	1,87	0,01	0	0
2	**700**	30	0,5	0,3	89,7	3,62	34,9	12,2	64,6	0,46	0	0,08	1,26	0,44	2,34	0,02	0	0
2	**725**	30	0,5	0,3	89,7	4,31	39,8	17,9	57,4	0,56	0	2,22	1,71	0,77	2,47	0,02	0	0,10
2	**750**	30	0,5	0,3	89,7	4,65	43,2	20,0	52,6	0,4	0	3,82	2,01	0,93	2,44	0,02	0	0,18
2	**775**	30	0,5	0,3	89,7	4,74	42,7	21,3	52,1	0,4	0,03	4,81	2,02	1,01	2,47	0,02	0	0,23
2	**800**	30	0,5	0,3	89,7	5,31	41,4	20,3	52,8	0,36	0,13	5,32	2,20	1,08	2,81	0,02	0,01	0,28
2	**850**	30	0,5	0,3	89,7	6,57	47,9	24,5	44,0	0,55	0,83	6,7	3,15	1,61	2,89	0,04	0,05	0,44
2	**900**	30	0,5	0,3	89,7	7,69	52,9	26,9	32,9	0,59	2,96	10,64	4,07	2,07	2,53	0,05	0,23	0,82
2	**950**	30	0,5	0,3	89,7	9,65	57,9	29,2	23,1	0,69	5,57	12,77	5,58	2,82	2,23	0,07	0,54	1,23

2bar, 30ms, X_{O2}/X_{CH4}=2, 0.075% NO_2, 89.925% Ar

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	NO_2/%	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	**600**	30	2	0,075	89,925	0,44	13,4	3,9	86,6	0	0	0	0,06	0,02	0,38	0	0	0
2	**650**	30	2	0,075	89,925	2,20	48,2	8,6	51,0	0	0	0	1,06	0,19	1,12	0	0	0
2	**700**	30	2	0,075	89,925	7,06	54,56	14,60	39,28	2,76	0,27	3,16	3,85	1,03	2,77	0,20	0,02	0,22
2	**750**	30	2	0,075	89,925	7,73	49,6	15,7	37,0	2,44	2,14	8,79	3,84	1,21	2,86	0,19	0,17	0,68
2	**800**	30	2	0,075	89,925	9,07	52,2	16,3	31,1	4	3,16	9,49	4,74	1,48	2,82	0,36	0,29	0,86
2	**825**	30	2	0,075	89,925	10,08	52,6	16,7	27,9	5,84	4,03	9,66	5,30	1,68	2,81	0,59	0,41	0,97
2	**850**	30	2	0,075	89,925	11,86	53,2	16,3	23,6	7,76	4,96	10,48	6,31	1,93	2,80	0,92	0,59	1,24
2	**875**	30	2	0,075	89,925	14,74	54,1	15,9	19,4	10,99	5,48	10,03	7,98	2,34	2,86	1,62	0,81	1,48
2	**900**	30	2	0,075	89,925	17,89	52,9	15,7	16,4	14,76	6,15	9,74	9,47	2,81	2,93	2,64	1,10	1,74
2	**925**	30	2	0,075	89,925	22,79	51,1	14,9	12,3	19,52	7,24	9,91	11,63	3,40	2,80	4,45	1,65	2,26
2	**950**	30	2	0,075	89,925	30,03	48,8	14,4	9,0	28,25	6,74	7,19	14,66	4,33	2,70	8,48	2,02	2,16

2bar, 60ms, X_{O2}/X_{CH4}=2, 0.075% NO_2, 89.925% Ar

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	NO_2/%	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	**450**	60	2	0,075	89,925	0,14	0	16,4	100	0	0	0	0	0,02	0,14	0	0	0
2	**500**	60	2	0,075	89,925	0,15	0	12,8	100	0	0	0	0	0,02	0,15	0	0	0
2	**550**	60	2	0,075	89,925	0,21	0	12,4	100	0	0	0	0	0,03	0,21	0	0	0
2	**600**	60	2	0,075	89,925	0,96	0	12,5	100	0	0	0	0	0,12	0,96	0	0	0
2	**650**	60	2	0,075	89,925	6,41	62,3	10,6	33,4	4,3	0	0	4,00	0,68	2,14	0	0	0
2	**700**	60	2	0,075	89,925	11,64	55,7	14,0	34,1	2,99	1,69	5,52	6,48	1,63	3,97	0,35	0,20	0,64

➢ Influence du temps de passage

2bar, 700°C, X_{O2}/X_{CH4}=2, 0.05% NO_2, 89.95% Ar

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	NO_2/%	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	700	**30**	2	0,05	89,95	2,92	34,9	15,3	56,3	0,24	0,04	8,58	1,02	0,44	1,64	0,01	0,00	0,25
2	700	**40**	2	0,05	89,95	5,46	44,7	13,6	45,7	1,38	0,78	7,38	2,44	0,74	2,50	0,08	0,04	0,40
2	700	**50**	2	0,05	89,95	6,89	47,7	13,8	42,3	1,83	1,21	7,06	3,28	0,95	2,91	0,13	0,08	0,49

2bar, 700°C, X_{O2}/X_{CH4}=2, 0.075% NO_2, 89.925% Ar

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	NO_2/%	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	700	**20**	2	0,075	89,925	2,92	42,3	13,8	53,9	1,3	0,42	2,12	1,23	0,40	1,57	0,04	0,01	0,06
2	700	**30**	2	0,075	89,925	7,06	54,56	14,60	39,28	2,76	0,27	3,16	3,85	1,03	2,77	0,20	0,02	0,22
2	700	**40**	2	0,075	89,925	7,21	49,9	15,6	39,7	2,1	1,22	7,04	3,60	1,12	2,87	0,15	0,09	0,51
2	700	**50**	2	0,075	89,925	8,61	51,5	17,4	36,0	3,2	1,88	7,41	4,43	1,50	3,10	0,28	0,16	0,64
2	700	**60**	2	0,075	89,925	11,64	55,7	14,0	34,1	2,99	1,69	5,52	6,48	1,63	3,97	0,35	0,20	0,64
2	700	**65**	2	0,075	89,925	12,36	56,8	13,8	32,8	3,01	1,91	5,43	7,03	1,71	4,06	0,37	0,24	0,67
2	700	**70**	2	0,075	89,925	14,95	61,8	14,0	28,2	3,5	1,9	4,65	9,23	2,09	4,22	0,52	0,28	0,69
2	700	**80**	2	0,075	89,925	17,91	65,0	14,3	24,2	4,43	2,16	4,16	11,64	2,56	4,34	0,79	0,39	0,75

➢ Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4}

2bar, 700°C, 30ms, 0.075% NO_2, 89.925% Ar

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	NO_2/%	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	700	30	**0.5**	0,075	89,925	1,19	20,9	18,5	75,7	0	0	3,42	0,25	0,22	0,90	0	0	0,04
2	700	30	**1**	0,075	89,925	2,78	33,2	16,0	61,8	0,04	0	5,03	0,92	0,44	1,72	0	0	0,14
2	700	30	**2**	0,075	89,925	7,06	54,6	14,6	39,3	2,8	0,27	3,16	3,85	1,03	2,77	0,20	0,02	0,22
2	700	30	**3**	0,075	89,925	11,70	57,8	9,6	33,5	4,31	0,9	3,51	6,76	1,13	3,92	0,50	0,11	0,41
2	700	30	**5**	0,075	89,925	19,00	63,6	6,8	24,7	8,3	0,95	2,5	12,08	1,30	4,69	1,58	0,18	0,48
2	700	30	**7**	0,075	89,925	21,22	62,6	4,8	24,4	12,06	0,17	0,74	13,29	1,02	5,18	2,56	0,04	0,16
2	700	30	**9**	0,075	89,925	22,18	70,7	4,3	16,0	13,3	0	0	15,67	0,94	3,56	2,95	0,0	0,0

2bar, 700°C, 30ms, 0.075% NO_2, 89.925% Ar

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	NO_2/%	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	700	30	**0.5**	0,3	89,7	3,62	34,9	12,2	64,6	0,46	0	0,08	1,26	0,44	2,34	0,02	0,00	0,00
2	700	30	**1**	0,3	89,7	7,10	47,8	11,6	50,5	1,1	0	0,57	3,39	0,83	3,58	0,08	0,00	0,04
2	700	30	**2**	0,3	89,7	11,55	54,9	8,6	41,2	3,58	0	0,27	6,34	0,99	4,76	0,41	0,00	0,03
2	700	30	**3**	0,3	89,7	17,11	61,7	4,9	32,7	5,56	0	0	10,56	0,84	5,60	0,95	0,00	0,00
2	700	30	**5**	0,3	89,7	20,47	60,2	2,5	31,1	8,764	0	0	12,32	0,51	6,36	1,79	0,00	0,00
2	700	30	**7**	0,3	89,7	19,92	52,5	1,5	37,9	9,6	0	0	10,46	0,30	7,54	1,91	0,00	0,00
2	700	30	**9**	0,3	89,7	22,50	57,9	0,9	32,9	9,16	0	0	13,03	0,20	7,41	2,06	0,00	0,00

2bar, 700°C, 30ms

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	NO_2/%	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
0.03% NO_2, 89.97% Ar																		
2	700	30	**2**	0,03	89,97	0,59	12,5	13,4	87,5	0	0	0	0,07	0,08	0,51	0,00	0,00	0,00
2	700	30	**5**	0,03	89,97	11,53	54,5	8,5	35,5	5,74	0,6	3,68	6,29	0,98	4,09	0,66	0,07	0,42
2	700	30	**7**	0,03	89,97	16,15	57,8	6,8	31,2	7,43	0,72	2,84	9,33	1,09	5,04	1,20	0,12	0,46
0.4% NO_2,89.6% Ar																		
2	700	30	**2**	0,4	89,6	13,74	57,1	5,5	39,8	3,02	0	0	7,85	0,75	5,48	0,42	0,00	0,00
2	700	30	**5**	0,4	89,6	19,62	54,6	1,7	38,0	7,38	0	0	10,72	0,34	7,45	1,45	0,00	0,00
2	700	30	**7**	0.4	89.6	21,57	53,8	1,0	38,5	7,7	0	0	11,60	0,21	8,30	1,66	0,00	0,00
0.5% NO_2, 89.5% Ar																		
2	700	30	**2**	0,5	89,5	13,86	59,3	4,5	37,3	3,38	0	0	8,21	0,62	5,18	0,47	0,00	0,00
2	700	30	**5**	0,5	89,5	20,80	60,6	1,4	32,4	7,08	0	0	12,60	0,29	6,74	1,47	0,00	0,00
2	700	30	**7**	0,5	89,5	24,28	55,9	0,7	36,9	7,19	0	0	13,59	0,17	8,95	1,74	0,00	0,00

- **Influence du taux de NO_2**

2bar, 700°C, 30ms, X_{O2}/X_{CH4}=2

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	NO_2/%	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	700	30	2	**0,03**	89,97	0,59	12,5	13,4	87,5	0,0	0,0	0,0	0,07	0,08	0,51	0,00	0,00	0,00
2	700	30	2	**0,05**	89,95	2,92	34,9	15,3	56,3	0,2	0,0	8,6	1,02	0,44	1,64	0,01	0,00	0,25
2	700	30	2	**0,075**	89,925	7,06	54,6	14,6	39,3	2,8	0,3	3,2	3,85	1,03	2,77	0,20	0,02	0,22
2	700	30	2	**0,1**	89,9	8,43	50,4	11,9	43,4	2,2	0,5	3,4	4,25	1,00	3,66	0,19	0,04	0,29
2	700	30	2	**0,3**	89,7	11,55	54,9	8,6	41,2	3,6	0,0	0,3	6,34	0,99	4,76	0,41	0,00	0,03
2	700	30	2	**0,4**	89,6	13,74	57,1	5,5	39,8	3,0	0,0	0,0	7,85	0,75	5,48	0,42	0,00	0,00
2	700	30	2	**0,5**	89,5	13,86	59,3	4,5	37,3	3,4	0,0	0,0	8,21	0,62	5,18	0,47	0,00	0,00

2bar, 700°C, 30ms, X_{O2}/X_{CH4}=5

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	NO_2/%	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	700	30	5	**0,03**	89,97	11,53	54,5	8,5	35,5	5,74	0,6	3,68	6,29	0,98	4,09	0,66	0,07	0,42
2	700	30	5	**0,075**	89,925	19,00	63,6	6,8	24,7	8,3	0,95	2,5	12,08	1,30	4,69	1,58	0,18	0,48
2	700	30	5	**0,15**	89,85	19,66	61,5	4,3	27,0	11,5	0	0	12,09	0,85	5,31	2,26	0,00	0,00
2	700	30	5	**0,3**	89,7	20,47	60,2	2,5	31,1	8,76	0	0	12,32	0,51	6,36	1,79	0,00	0,00
2	700	30	5	**0,4**	89,6	19,62	54,6	1,7	38,0	7,38	0	0	10,72	0,34	7,45	1,45	0,00	0,00
2	700	30	5	**0,5**	89,5	20,80	60,6	1,4	32,4	7,08	0	0	12,60	0,29	6,74	1,47	0,00	0,00

2bar, 700°C, 30ms, X_{O2}/X_{CH4}=7

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	NO_2/%	Ar/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
2	700	30	7	**0,03**	89,98	16,15	57,8	6,8	31,2	7,43	0,72	2,84	9,33	1,09	5,04	1,20	0,12	0,46
2	700	30	7	**0,05**	89,95	20,58	62,7	5,8	24,7	9,91	0,59	2,07	12,91	1,20	5,09	2,04	0,12	0,43
2	700	30	7	**0,075**	89,925	21,22	62,6	4,8	24,4	12,1	0,17	0,74	13,29	1,02	5,18	2,56	0,04	0,16
2	700	30	7	**0,15**	89,85	21,17	58,0	2,9	28,6	13,4	0	0	11,70	0,59	5,77	2,70	0,00	0,00
2	700	30	7	**0,3**	89,7	19,92	52,5	1,5	37,9	9,6	0	0	10,46	0,30	7,54	1,91	0,00	0,00
2	700	30	7	**0,4**	89,6	21,57	53,8	1,0	38,5	7,7	0	0	11,60	0,21	8,30	1,66	0,00	0,00
2	700	30	7	**0,5**	89,5	24,28	55,9	0,7	36,9	7,19	0	0	13,59	0,17	8,95	1,74	0,00	0,00
2	700	30	7	**0,55**	89,45	23,89	60,4	0,7	32,2	7,4	0	0	14,42	0,16	7,70	1,77	0,00	0,00
2	700	30	7	**0,6**	89,4	24,43	63,1	0,5	29,5	7,38	0	0	15,42	0,11	7,20	1,80	0,00	0,00

III. Système CH_4-O_2-H_2O_2-H_2O

Dans le cadre de cette thèse, les réactions de l'oxydation du méthane ont été étudiées en présence de vapeur d'eau oxygénée. Le principe du montage est présenté sur la Figure a4-1. Un réservoir en pyrex d'un volume de 250 mL permet de stocker la solution d'eau oxygénée. En effet, pour des questions de stabilité, nous avons dû utiliser une solution d'eau oxygénée diluée dans l'eau (Sigma Aldrich). La concentration est de 30wt.% (pourcentage massique). Une partie du débit d'argon (**Q_1**), qui est régulé par un régulateur de débit de massique (RDM), est dérivée pour buller dans la solution d'eau oxygénée. Les vapeurs d'eau oxygénée entraînées sont ensuite introduites dans le réacteur, avec les autres gaz : CH_4, O_2 et Ar. Comme la solution d'eau oxygénée est diluée dans l'eau, il faut remarquer qu'il existe aussi des vapeurs d'eau dans le mélange gazeux.

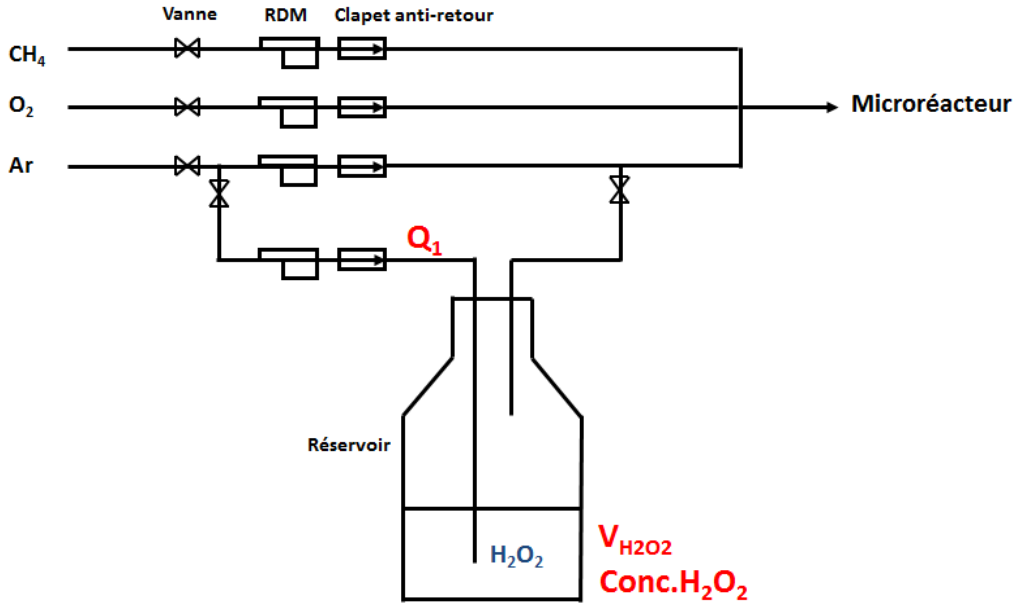


Figure a4-1. Alimentation par la vapeur d'eau oxygénée

L'influence de trois paramètres sur la réaction a été étudiée, à savoir le volume de la solution d'eau oxygénée stockée dans le réservoir pour chaque expérience (V_{H2O2}), la concentration de la solution d'eau oxygénée (Conc.H_2O_2) et le débit d'argon pour buller (Q_1). Les domaines de variation sont les suivants :

- V_{H2O2} : 0-150 mL ;
- Conc.H_2O_2 : 0-30wt.% ;
- Q_1 : 0-1.22 nL.min^{-1}.

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux ci-après. Notons que 0(Vide)[a] signifie qu'on passe l'argon dans un réservoir vide ; et 0(H_2O)[b] signifie qu'on passe l'argon dans un réservoir d'eau. On constate que la réaction de l'oxydation du méthane n'est pas influencée par la présence de vapeur d'eau, mais avec la vapeur d'eau oxygénée, la conversion du méthane augmente par rapport à celle sans eau oxygénée. Cela peut être expliqué par la formation des radicaux OH· via la décomposition de H_2O_2. Néanmoins, la présence d'eau oxygénée n'a pas un effet bénéfique sur la sélectivité en HCHO. En effet, les sélectivités des produits semblent relativement constantes lorsque les paramètres opératoires (V_{H2O2}, Conc.H_2O_2, et Q_1) varient. Par conséquent, le rendement en HCHO est légèrement favorisé par la présence d'eau oxygénée dans toutes les conditions opératoires exploitées. En outre, on remarque que pour une étude cinétique plus approfondie, il faudrait connaître la concentration de la vapeur d'eau oxygénée introduite dans le réacteur. Cependant, il reste difficile de les déterminer dans notre cas.

- **Comparaison de la vapeur d'eau oxygénée avec la vapeur d'eau**

1.5bar, 950°C, 30ms,X_{O2}/X_{CH4}=0.5, 86.7% Ar, Q_1=1 nL.min^{-1}, V_{H2O2} = 50 mL, Conc.H_2O_2 = 30wt.%

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	$Conc_{H2O2}$/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
1.5	950	30	0.5	86.7	**0(Vide)[a]**	0.4	15	9.3	43.4	0	1.26	40.3	0.06	0.04	0.17	0	0.01	0.16
1.5	950	30	0.5	86.7	**0(H_2O)[b]**	0.4	14.5	9.9	37.8	0	2.6	45	0.06	0.04	0.15	0	0.01	0.18
1.5	950	30	0.5	86.7	**H_2O_2**	0.8	20.4	7.3	28.5	0	4.1	47	0.16	0.06	0.23	0	0.03	0.38

- **Influence du volume de la solution d'eau oxygénée (V_{H2O2})**

1.5bar, 950°C, 30ms,X_{O2}/X_{CH4}=2, 86.7% Ar, Q_1=0.84 nL.min^{-1}, ConcH_2O_2 = 30wt.%

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	V_{H2O2}	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
1.5	950	30	2	86.7	**0(Vide)[a]**	2.4	39	13	25	9	7.2	20	0.93	0.31	0.60	0.22	0.17	0.48
1.5	950	30	2	86.7	**50**	3.1	38	12	23	9.5	7.2	23	1.13	0.39	0.72	0.29	0.22	0.70
1.5	950	30	2	86.7	**100**	3.5	37	12	21	9.1	7.7	24	1.31	0.43	0.75	0.32	0.27	0.86
1.5	950	30	2	86.7	**150**	3.5	36	12	22	9.2	7.7	25	1.25	0.43	0.78	0.32	0.27	0.87

- **Influence de la concentration de la solution d'eau oxygénée (Conc.H_2O_2)**

1.5bar, 950°C, 30ms,X_{O2}/X_{CH4}=2, 86.7% Ar, Q_1=1 nL.min^{-1}, V_{H2O2} = 50 mL

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	$Conc_{H2O2}$/%	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
1.5	950	30	2	86.7	**0(Vide)[a]**	2.3	40	13.6	22.2	9.4	7.4	21	0.92	0.31	0.51	0.22	0.17	0.48
1.5	950	30	2	86.7	**0(H_2O)[b]**	2.6	39.2	14.1	22.1	9.6	7.8	21.4	1.0	0.37	0.57	0.25	0.20	0.56
1.5	950	30	2	86.7	**8**	2.7	39.4	13.3	22.6	9.6	7.4	21.1	1.1	0.36	0.61	0.26	0.20	0.57
1.5	950	30	2	86.7	**16**	2.9	37.4	13.3	23.2	9.5	7.6	22.2	1.1	0.39	0.67	0.28	0.22	0.64
1.5	950	30	2	86.7	**23**	3.3	36.9	12.7	22.9	9.9	7.5	22.8	1.2	0.42	0.75	0.33	0.25	0.75
1.5	950	30	2	86.7	**30**	3.4	36.4	12.7	21.6	10	7.7	24.4	1.2	0.43	0.73	0.34	0.26	0.83

- **Influence du débit Q_1 de bullage**

1.1bar, 950°C, 30ms, X_{O2}/X_{CH4}=2, 81.8%Ar, V_{H2O2}=50 mL, ConcH_2O_2 = 30wt.%

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	Q_1	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
1.1	950	30	2	81.8	**0**	2.16	42	14.1	25	2	9	23	0.91	0.3	0.53	0.04	0.19	0.49
1.1	950	30	2	81.8	**0.5**	2.30	36.7	12.6	30	2	8.2	23	0.84	0.3	0.69	0.05	0.19	0.53
1.1	950	30	2	81.8	**0.65**	3.26	40	13	22.5	6.2	8.2	23	1.31	0.4	0.73	0.2	0.27	0.75
1.1	950	30	2	81.8	**0.84**	3.43	41.7	13.4	20.4	7.1	8.4	22.4	1.43	0.46	0.70	0.24	0.29	0.77

1.3bar, 950°C, 30ms, X_{O2}/X_{CH4}=2, 84.6%Ar, V_{H2O2}=50 mL, ConcH_2O_2 = 30wt.%

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	Q_1	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
1.3	950	30	2	84.6	**0**	2.20	42	13.8	26	2.9	8	21	0.92	0.3	0.57	0.06	0.18	0.46
1.3	950	30	2	84.6	**0.5**	2.58	37.6	13.4	24	6.6	7.8	23	0.97	0.35	0.63	0.17	0.20	0.61
1.3	950	30	2	84.6	**0.65**	2.97	38.5	13.5	22	8.2	8.2	23	1.14	0.4	0.65	0.24	0.24	0.69
1.3	950	30	2	84.6	**0.84**	2.84	35.8	13.5	22	7.4	8.3	26	1.02	0.38	0.64	0.21	0.24	0.74
1.3	950	30	2	84.6	**1**	3.50	39	13.5	18	9.2	8.6	25	1.37	0.47	0.64	0.32	0.30	0.88

1.5bar, 950°C, 30ms, X_{O2}/X_{CH4}=2, 86.7%Ar, V_{H2O2}=50 mL, ConcH_2O_2 = 30wt.%

Conditions de la réaction						Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
P/bar	T/°C	τ/ms	X_{O2}/X_{CH4}	Ar/%	Q_1	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
1.5	950	30	2	86.7	**0**	2.4	42	13	21	9.6	7.4	20.4	1	0.31	0.50	0.23	0.18	0.49
1.5	950	30	2	86.7	**0.5**	2.8	39	12.6	21.6	10	7.5	21.7	1.1	0.35	0.60	0.29	0.21	0.61
1.5	950	30	2	86.7	**0.65**	3.2	39	12.4	22	10	7.2	21.3	1.25	0.40	0.70	0.33	0.23	0.68
1.5	950	30	2	86.7	**0.84**	3.1	37.5	12.5	23.2	9.5	7.2	22.7	1.16	0.39	0.72	0.29	0.22	0.70
1.5	950	30	2	86.7	**1**	3.4	36.4	12.7	21.6	10	7.7	24.4	1.24	0.43	0.73	0.34	0.26	0.83
1.5	950	30	2	86.7	**1.22**	3.8	39.5	12.7	19.6	11	7.7	22.3	1.50	0.48	0.74	0.41	0.29	0.85

IV. Reproductibilité des résultats expérimentaux

2bar, 900°C, 30ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 85% Ar

Essai	Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
N°	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
1	0,448	18,00	5,13	50,25	0,00	1,73	30,41	0,08	0,05	0,23	0,00	0,01	0,14
2	0,437	18,50	5,27	48,88	0,00	1,78	31,25	0,08	0,05	0,21	0,00	0,01	0,14
3	0,453	17,76	5,06	50,91	0,00	1,71	30,01	0,08	0,05	0,23	0,00	0,01	0,14
4	0,487	16,99	4,71	53,15	0,00	1,60	28,57	0,08	0,05	0,26	0,00	0,01	0,14
5	0,456	18,16	5,03	49,93	0,00	1,71	30,54	0,08	0,05	0,23	0,00	0,01	0,14
Moyenne	0,456	17,88	5,04	50,62	0,00	1,71	30,16	0,08	0,05	0,23	0,00	0,01	0,14
Ecart type	0,016	0,51	0,18	1,42	0,00	0,06	0,89	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00

2bar, 700°C, 30ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2, 89.925% Ar

Essai	Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
N°	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
1	6.73	54.5	15.1	38.9	2.92	0.33	0.33	3.67	1.02	2.62	0.20	0.02	0.22
2	7.10	52.9	14.4	40.9	2.75	0.30	3.21	3.75	1.02	2.90	0.20	0.02	0.23
3	7.27	56.3	14.5	37.6	2.72	0.23	3.18	4.09	1.06	2.73	0.20	0.02	0.23
4	7.16	54.5	14.4	39.7	2.65	0.20	2.92	3.90	1.03	2.85	0.19	0.01	0.21
Moyenne	7.06	54.6	14.6	39.3	2.76	0.27	3.20	3.85	1.03	2.77	0.20	0.02	0.22
Ecart type	0.23	1.41	0.36	1.39	0.11	0.06	0.17	0.18	0.02	0.13	0.01	0.01	0.01

2bar, 700°C, 30ms, X_{O2}/X_{CH4} = 5, 0.3% NO_2, 89.7% Ar

Essai	Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
N°	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
1	21.61	62.2	2.3	29.2	8.62	0	0	13.45	0.51	6.31	1.86	0	0
2	20.50	58.1	2.5	33.2	8.69	0	0	11.90	0.51	6.82	1.78	0	0
3	20.21	60.5	2.6	30.6	8.89	0	0	12.24	0.53	6.18	1.80	0	0
4	20.00	59.7	2.5	31.5	8.72	0	0	11.95	0.50	6.31	1.74	0	0
5	20.02	60.3	2.6	30.8	8.90	0	0	12.07	0.52	6.17	1.78	0	0
Moyenne	20.47	60.2	2.5	31.1	8.76	0	0	12.32	0.51	6.36	1.79	0	0
Ecart type	0.67	1.50	0.10	1.46	0.13	0	0	0.64	0.01	0.27	0.05	0	0

2bar, 700°C, 30ms, X_{O2}/X_{CH4} = 7, 0.5%NO_2, 89.5Ar

Essai	Conversion	Sélectivité /%						Rendement /%					
N°	CH_4 /%	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
1	24.19	54.9	0.67	37.9	7.20	0	0	13.29	0.16	9.16	1.74	0	0
2	24.17	57.2	0.71	35.6	7.16	0	0	13.83	0.17	8.62	1.73	0	0
3	24.48	55.7	0.70	37.1	7.21	0	0	13.64	0.17	9.07	1.76	0	0
Moyenne	24.28	56.0	0.69	36.9	7.19	0	0	13.59	0.17	8.95	1.74	0	0
Ecart type	0.17	1.15	0.02	1.17	0.03	0	0	0.27	0.01	0.29	0.02	0	0

Annexe 5.

Résultats obtenus avec les autres réacteurs

Outre le microréacteur annulaire d'espace annulaire 0.5 mm, nous avons aussi examiné l'oxydation partielle du méthane par O_2 avec un réacteur semblable mais d'**espace annulaire 1 mm**, et un **réacteur tubulaire (d.i. = 0.39 cm)**. Les résultats obtenus avec ces deux réacteurs sont présentés, sous forme de tableaux et figures, dans cette annexe.

I. Réacteur d'espace annulaire 1 mm

I.1. Présentation de la géométrie

Un **réacteur d'espace annulaire 1 mm** a été étudié expérimentalement par Abdellatif Karch lors de son stage de recherche EEIGM (Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux) au laboratoire [7]. Il s'agit d'un réacteur en quartz qui présente un diamètre externe (d.e.) de 10 mm et un diamètre interne (d.i.) de 8 mm. Les autres dimensions géométriques et la méthodologie expérimentale sont identiques à celle du microréacteur d'espace annulaire 0.5 mm.

I.2. Profils de température mesurés

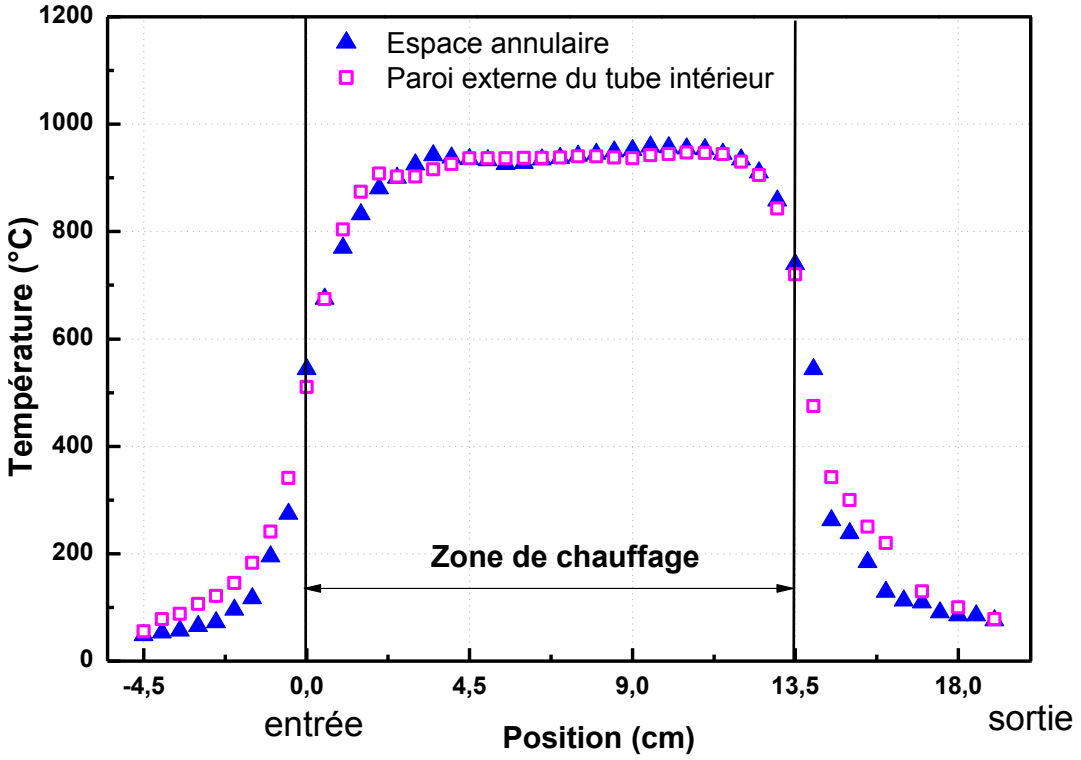


Figure a5-1. Comparaison des deux profils de température mesurés avec le réacteur d'espace annulaire 1 mm (2 bar, 950°C, 20 ms et avec 100% Ar)

Plusieurs profils de température ont été mesurés avec ce réacteur d'espace annulaire 1 mm dans diverses conditions. Deux profils typiques de température sont présentés sur la Figure a5-1. Il est important de souligner qu'on peut mesurer deux types de profils : l'un est la température de la paroi mesurée sur la paroi externe du tube intérieur comme pour l'autre microréacteur (paragraphe I.3 du Chapitre 2), l'autre est la température des gaz mesurée au sein de l'espace annulaire du réacteur. Sur la Figure a5-1, nous constatons que dans la zone de chauffage, ces deux profils sont pratiquement identiques.

I.3. Résultats

I.3.1. Résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux obtenus avec le réacteur d'espace annulaire 1 mm sont regroupés dans le Tableau a5-1. Le lecteur trouvera l'évolution de la conversion du méthane, des sélectivités et des rendements des différents produits de la réaction en fonction de la température, du rapport X_{O2}/X_{CH4}, et du temps de passage. Il est à noter que les réactifs sont dilués par l'argon, qui représente 90% en fraction molaire.

Tableau a5-1.Résultats obtenus avec le réacteur d'espace annulaire 1 mm

T°	P°	τ	X_{O2}/X_{CH4}	Conversion CH_4	Rendement (%)						Sélectivité (%)					
°C	bar	ms		%	HCHO	C_2H_6	C_2H_4	CO_2	CO	H_2	HCHO	C_2H_6	C_2H_4	CO_2	CO	H_2
Influence de la température																
900	2	40	2	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	77,4	22,6	0,0	0,0	0,0	8,0
925			2	0,4	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	54,2	45,5	0,0	0,0	0,0	9,3
950			2	1,3	0,6	0,4	0,0	0,0	0,2	0,1	48,6	32,4	0,0	0,0	19,0	5,9
975			2	2,3	0,6	0,9	0,1	0,0	0,7	0,2	25,9	40,7	4,1	0,0	29,1	10,4
1000			2	4,6	0,9	1,6	0,4	0,0	1,7	0,6	19,4	34,4	9,1	0,0	37,1	12,8
Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4}																
950	2	40	**1**	0,4	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	40,6	59,4	0,0	0,0	0,0	9,9
			2	1,3	0,6	0,4	0,0	0,0	0,2	0,1	48,6	32,4	0,0	0,0	19,0	5,9
			3	1,9	0,8	0,7	0,0	0,0	0,4	0,1	42,3	35,2	0,2	0,0	22,3	6,4
			4	2,9	1,3	0,9	0,0	0,0	0,7	0,2	44,1	30,7	1,3	0,0	23,9	5,7
			5	3,0	0,9	1,1	0,1	0,0	1,0	0,2	28,9	36,2	2,7	0,0	32,1	7,1
			6	3,7	0,6	1,4	0,2	0,0	1,5	0,3	17,3	37,4	4,5	0,0	40,7	7,5
975	2	40	**2**	2,3	0,6	0,9	0,1	0,0	0,7	0,2	25,9	40,7	4,1	0,0	29,1	10,4
			3	4,2	1,1	1,5	0,3	0,0	1,4	0,4	25,3	34,5	6,4	0,0	33,8	9,5
			4	5,8	1,1	1,9	0,5	0,0	2,3	0,6	19,0	33,1	8,8	0,0	39,1	10,2
			5	9,2	1,4	2,6	1,1	0,0	4,2	0,9	15,5	27,8	11,4	0,2	45,1	10,2
Influence du temps de passage																
950	2	**20**	2	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	90,3	9,7	0,0	0,0	0,0	5,9
		30	2	0,4	0,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	52,7	47,3	0,0	0,0	0,0	8,7
		40	2	1,3	0,6	0,4	0,0	0,0	0,2	0,1	48,6	32,4	0,0	0,0	19,0	5,9
		50	2	1,8	0,5	0,7	0,0	0,0	0,5	0,2	28,1	39,7	2,0	0,0	30,3	9,3
		60	2	2,7	0,4	1,1	0,2	0,0	1,0	0,3	14,1	41,7	6,0	0,0	38,3	12,1

I.3.1. Résultats simulés

Nous avons aussi réalisé la simulation des résultats de ce réacteur annulaire par Chemkin II en utilisant le mécanisme **Gri-Mech 3.0 sans aucune modification**. Les résultats simulés sont présentés sur les figures ci-après.

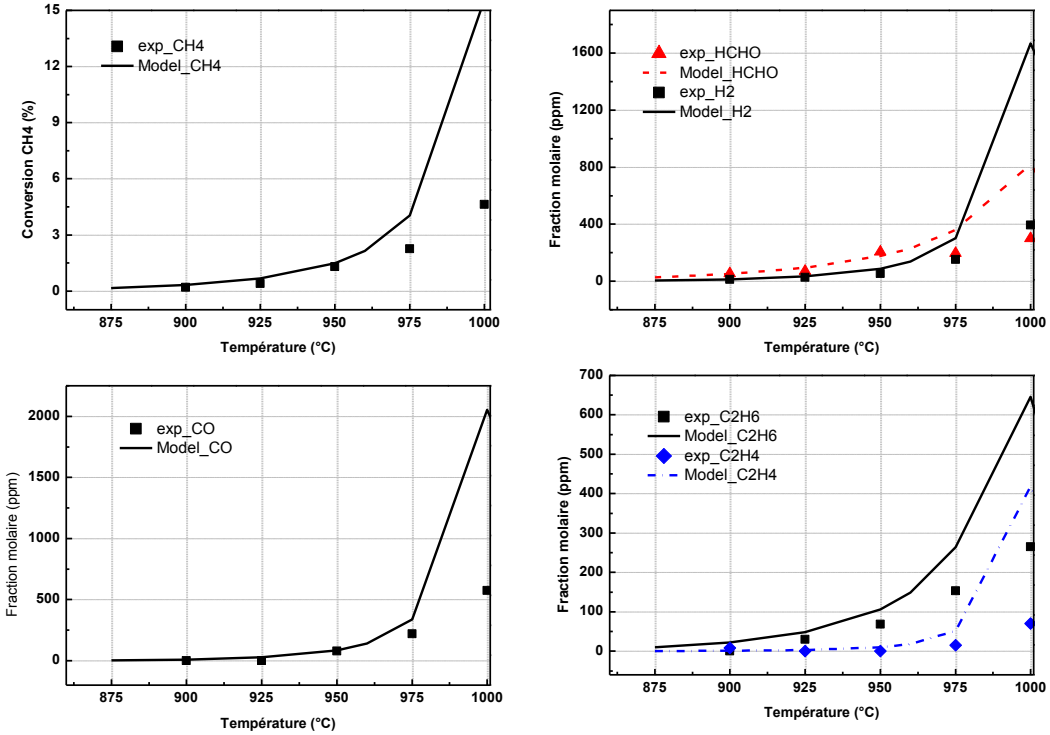


Figure a5-2. Influence de la température (2 bar, 40 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, et avec 90% Ar)

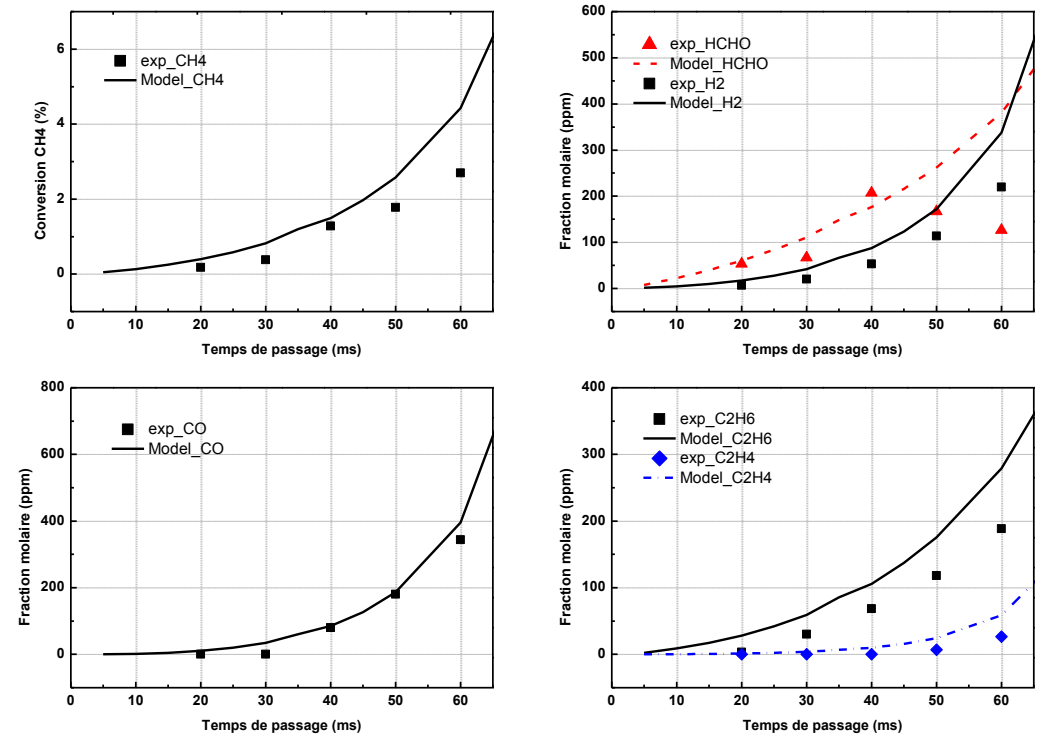


Figure a5-3. Influence du temps de passage (2 bar, 950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, et avec 90% Ar)

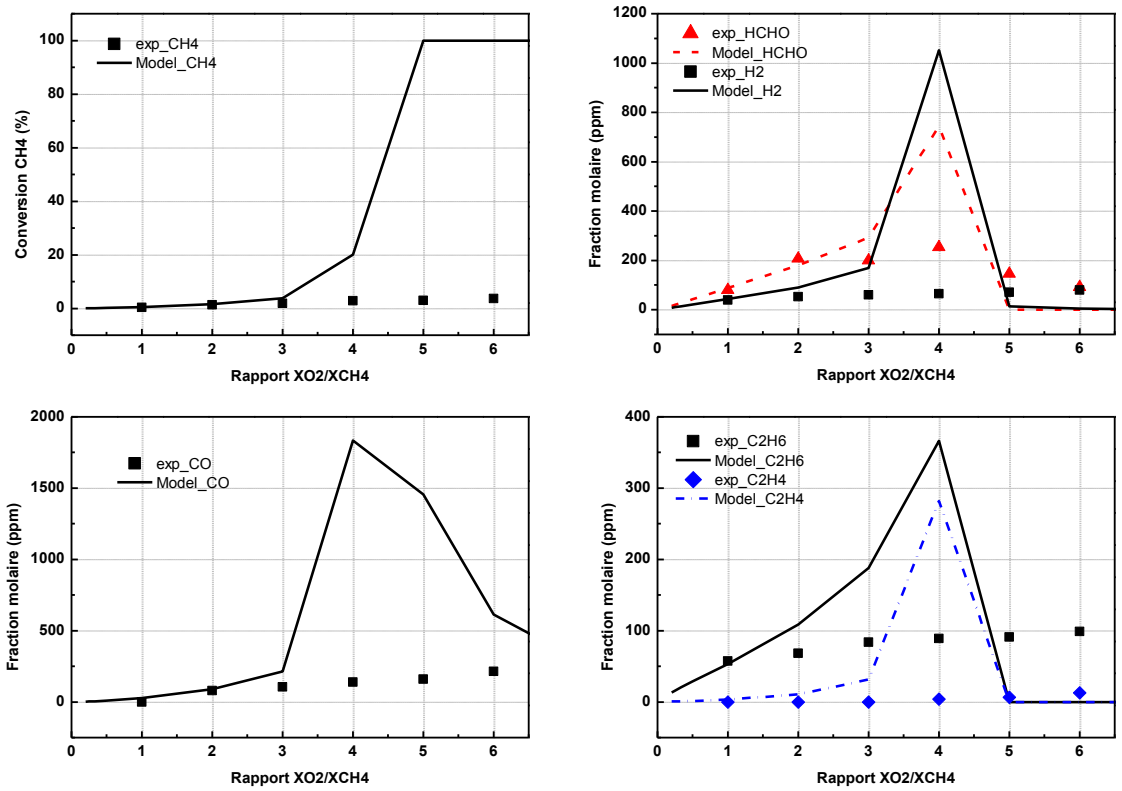


Figure a5-4. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} (2 bar, 950°C, 40 ms, et avec 90% Ar)

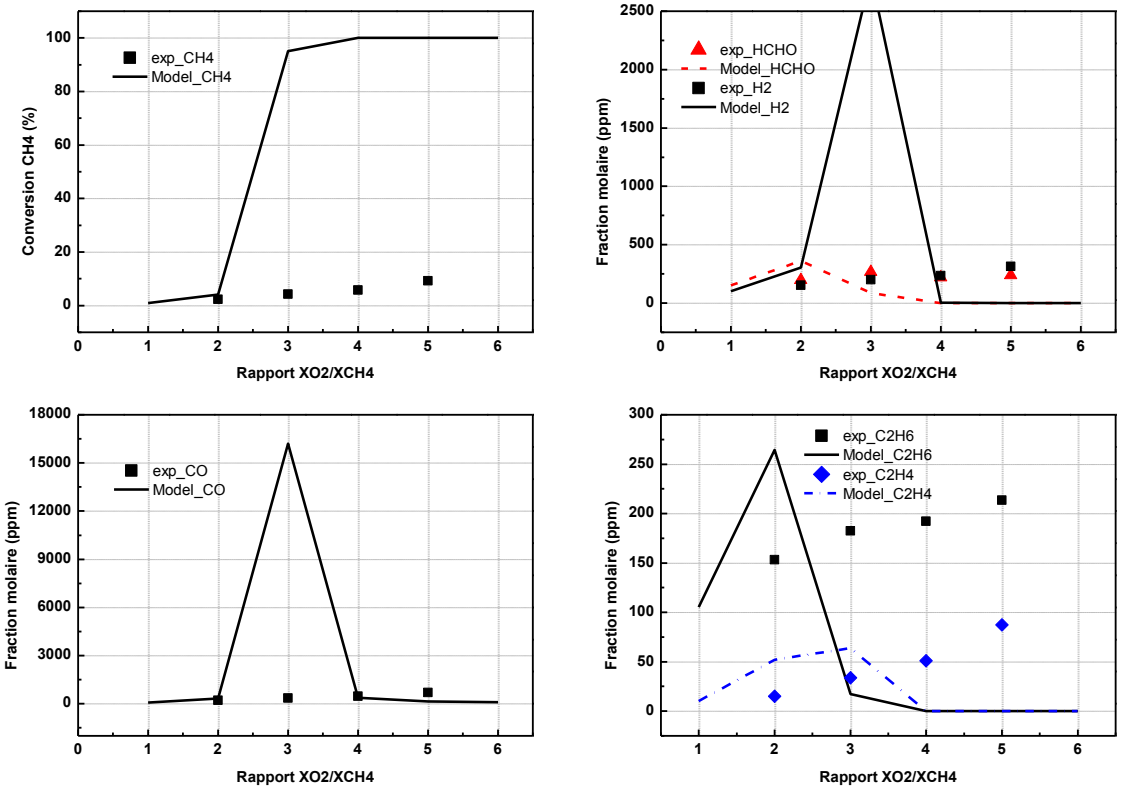


Figure a5-5. Influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} (2 bar, 975°C, 40 ms, et avec 90% Ar)

II. Réacteur tubulaire

II.1. Présentation de la géométrie

Nous avons aussi utilisé un autre type de réacteur pour évaluer la performance du microréacteur annulaire. Il s'agit d'un réacteur tubulaire, qui est souvent utilisé pour les recherches en cinétique. Un schéma du réacteur est donné sur la Figure a5-6.

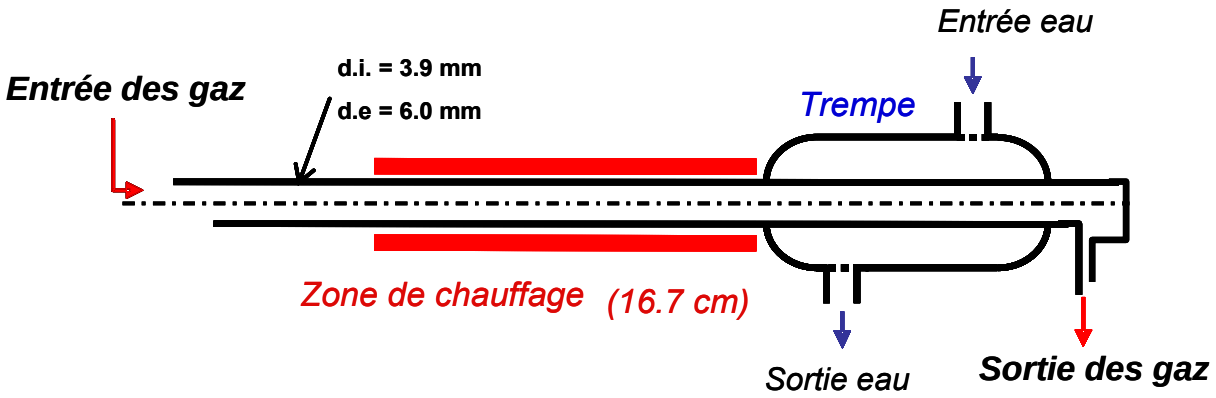


Figure a5-6. Schéma du réacteur tubulaire

Figure a5-7. Photographie du réacteur tubulaire

Il est clair que dans l'idéal, il faudrait utiliser un réacteur tubulaire présentant la même section que le microréacteur d'espace annulaire 0.5 mm. Cependant, à cause de la technique de fabrication, nous avons dû utiliser un réacteur tubulaire de 3.9 mm (d.i.), ce qui correspond à une section de 0.12 cm^2 contre 0.149 cm^2 pour le réacteur annulaire. Il est monté verticalement comme le microréacteur annulaire. Le principe du chauffage, de la trempe et du contrôle de pression est identique à celui du microréacteur annulaire décrit dans le Chapitre 2. La Figure a5-7 présente une photographie du réacteur tubulaire, prise avant qu'il ne soit calorifugé avec de la laine de quartz et une couche de papier d'aluminium.

Avec ce réacteur tubulaire, il faut souligner qu'au lieu de 135 mm, la zone chauffée mesure 167 mm pour assurer le même volume de chauffage que celui du microréacteur annulaire. De plus, le chauffage a été réalisé par deux méthodes qui se distinguent par le nombre de zones chauffées. Dans un premier temps, le domaine de chauffage est constitué par trois résistances chauffantes, soit trois zones de chauffage indépendantes, ce qui est identique au système utilisé avec le microréacteur annulaire. Dans un deuxième temps, les trois résistances chauffantes sont mises en série, c'est-à-dire qu'elles agissent comme une résistance chauffante unique conduisant à une zone de chauffage unique. Dans ce cas, la régulation de la température se fait par un seul thermocouple, qui est positionné au centre de la zone de chauffage et relié à un régulateur de température.

II.2. Profils de température mesuré

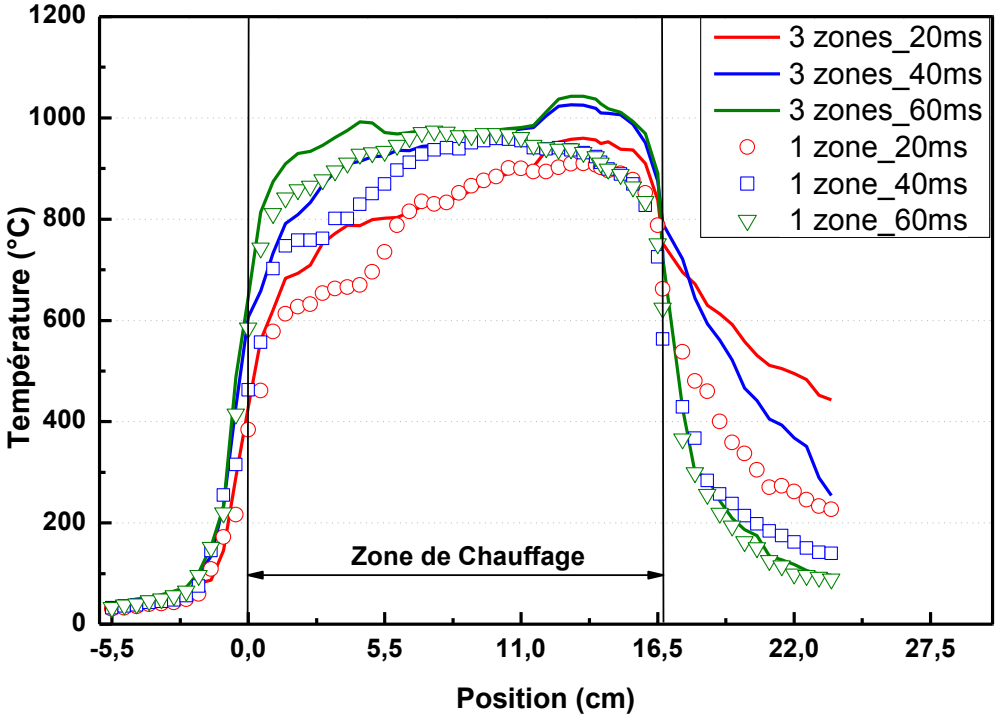


Figure a5-8. Profils de température obtenus avec le réacteur tubulaire (2 bar, 950°C et avec 100% Ar)

Les profils de température ont été mesurés dans différentes conditions opératoires en glissant un thermocouple de type K **au sein du réacteur tubulaire**. A titre d'exemple, la Figure a5-8 nous montre les profils obtenus dans les conditions expérimentales suivantes : 2 bar, 950°C et avec 100% Ar. Cette figure permet de mettre en évidence l'influence du temps de passage et du nombre de zones chauffées sur le profil de température dans le réacteur tubulaire. Nous constatons que les températures sont fortement influencées par le temps de passage du mélange gazeux, cela justifie l'utilisation du microréacteur pour lequel les températures sont peu affectées par le débit du mélange gazeux. En outre, en comparant les profils de température pour un même temps de passage, il est clair que trois zones de chauffage indépendantes sont plus efficaces pour chauffer le mélange gazeux qu'une seule zone de chauffage.

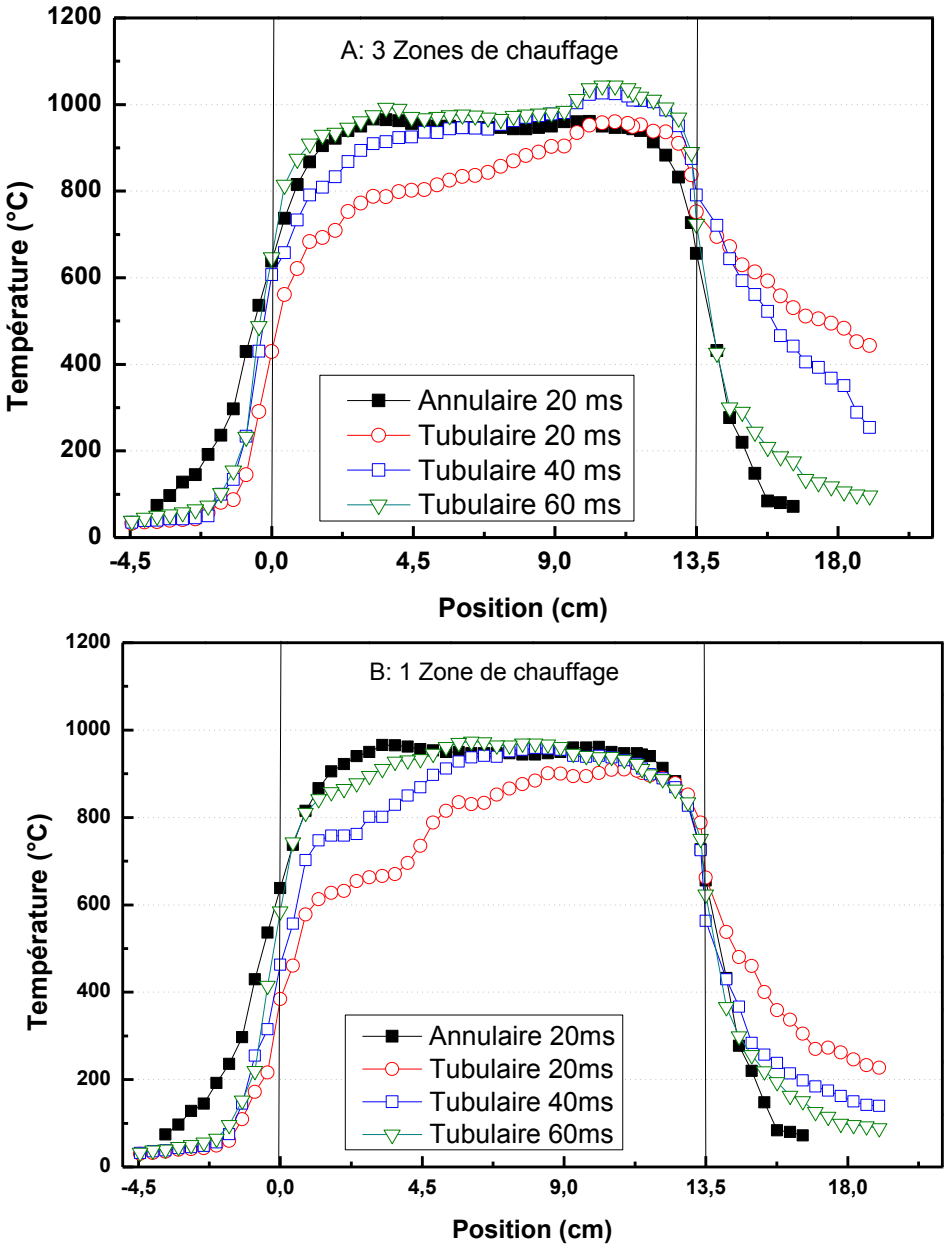


Figure a5-9. Comparaison des profils de température obtenus avec le réacteur tubulaire et le microréacteur d'espace annulaire 0.5 mm (Conditions : 2 bar, 950°C et avec 100%Ar)

La zone chauffée du réacteur tubulaire est plus longue que celle du microréacteur d'espace annulaire 0.5 mm, nous avons donc « compressé » mathématiquement la zone de chauffage du réacteur tubulaire de 16.7 cm à 13.5 cm, c'est-à-dire que pour chaque température mesurée dans le réacteur tubulaire, la valeur de la position correspondante a été divisée par un coefficient 1.237 (16.7/13.5=1.237). Ainsi, la Figure a5-9 présente une comparaison des profils de température obtenus avec ces deux types de réacteur. Nous constatons que le microréacteur d'espace annulaire 0.5 mm présente clairement des avantages au niveau de l'homogénéité de la température dans la zone de chauffage. De plus, le mélange gazeux est refroidi plus rapidement dans le microréacteur annulaire après la zone de chauffage.

II.3. Résultats

II.3.1. Résultats expérimentaux

Les résultats obtenus avec le réacteur tubulaire sont regroupés dans les Tableaux a5-2 et a5-3.

Tableau a5-2. Résultats obtenus avec le réacteur tubulaire chauffé par trois zones

Conditions de la réaction					**Conversion**	**Sélectivité**						**Rendement**					
P	**T**	**τ**	**X_{O2}/X_{CH4}**	**Ar**	**CH_4**	**CO**	**H_2**	**HCHO**	**CO_2**	**C_2H_4**	**C_2H_6**	**CO**	**H_2**	**HCHO**	**CO_2**	**C_2H_4**	**C_2H_6**
bar	°C	ms		%	%	%						%					
2	900	**30**	2	85	0,40	0	2,8	78,0	0	0	22,1	0,00	0,01	0,31	0,00	0,00	0,09
2	900	**40**	2	85	1,00	8,55	5,6	60,7	0	0	30,7	0,09	0,06	0,61	0,00	0,00	0,31
2	900	**50**	2	85	2,20	20,65	7,4	44,7	0	2,5	32,1	0,45	0,16	0,98	0,00	0,06	0,71
2	900	40	2	90	0,60	0	4,38	74	0	0	26	0,00	0,03	0,44	0,00	0,00	0,16
2	950	20	1	90	0,15	0	5,9	77,2	0	0	22,8	0,00	0,01	0,12	0,00	0,00	0,03
2	950	**20**	2	90	0,21	0	4,1	94,4	0	0	5,58	0,00	0,01	0,20	0,00	0,00	0,01
2	950	**30**	2	90	0,80	0	6,6	71,0	0	0	29	0,00	0,05	0,57	0,00	0,00	0,23
2	950	**35**	2	90	1,62	16,16	6,8	52,4	0	0	31,5	0,26	0,11	0,85	0,00	0,00	0,51
2	950	**40**	2	90	2,60	18,74	8,0	48,2	0	2,5	30,6	0,49	0,21	1,25	0,00	0,06	0,80
2	950	**50**	2	90	5,79	34,94	12	25,89	0,2	8,4	30,6	2,02	0,68	1,50	0,01	0,49	1,77
2	950	**60**	2	90	11,50	44,82	15	14,92	0,6	14	25,5	5,15	1,71	1,72	0,07	1,63	2,93
1,5	950	**20**	2	86,7	0,29	0	3,9	72,0	0	0	28	0,00	0,01	0,21	0,00	0,00	0,08
1,5	950	**30**	2	86,7	1,41	18,96	7,7	44,5	0	0,6	35,9	0,27	0,11	0,63	0,00	0,01	0,51
1,5	950	**35**	2	86,7	2,16	26,08	10,5	30,9	0	3,9	39,1	0,56	0,23	0,67	0,00	0,08	0,84
1,5	950	**40**	2	86,7	3,53	33,99	11,9	23,3	0	6,6	36,2	1,20	0,42	0,82	0,00	0,23	1,28

Tableau a5-3. Résultats obtenus avec le réacteur tubulaire chauffé par une zone

Conditions de la réaction					Conversion	Sélectivité						Rendement					
P	T	τ	X_{O2}/X_{CH4}	Ar	CH_4	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	CO	H_2	HCHO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
bar	°C	ms		%	%	%						%					
2	900	50	2	85	0,56	0	3,3	73,3	0	0	26,7	0	0,02	0,41	0	0	0,15
2	950	**20**	2	90	0,12	0	0	95	0	0	5	0	0	0,11	0	0	0,01
2	950	**30**	2	90	0,24	0	0	87,9	0	0	12	0	0	0,21	0	0	0,03
2	950	**35**	2	90	0,41	0	3,9	83,8	0	0	16,2	0	0,02	0,34	0	0	0,07
2	950	**40**	2	90	0,62	0	3,8	74,4	0	0	25,6	0	0,02	0,46	0	0	0,16
2	950	**50**	2	90	1,39	23,9	6,2	46,9	0	0	29,2	0,33	0,09	0,65	0	0	0,41
2	950	**60**	2	90	2,36	22,6	7,6	44,3	0	1,8	31,2	0,53	0,18	1,05	0	0,043	0,74
2	950	40	**4**	90	1,14	0	4,7	78	0	0	22	0	0,05	0,89	0	0	0,25
2	950	40	**6**	90	1,63	0	4,5	80	0	0	20	0	0,07	1,30	0	0	0,33
2	950	40	**8**	90	2,21	0	3,6	78,8	0	0	21,2	0	0,08	1,74	0	0	0,47
2	950	40	**10**	90	2,67	0	3,6	79,1	0	0	20,9	0	0,10	2,11	0	0	0,56
2	950	40	**15**	90	4,16	6,04	2,9	77,0	0	0	16,9	0,25	0,12	3,20	0	0	0,70
2	950	40	**20**	90	8,27	30,2	2,3	53,0	0	0,7	16,1	2,5	0,19	4,38	0	0,06	1,33
2	950	50	**2**	90	1,39	23,9	6,2	47	0	0	29,2	0,33	0,09	0,65	0	0	0,41
2	950	50	**6**	90	4,94	24,4	4,6	50	0	1,4	24,6	1,2	0,23	2,45	0	0,07	1,21
2	950	50	**8**	90	7,02	27,7	4,3	46,2	0	2,9	23,2	1,95	0,3	3,24	0	0,20	1,63
2	950	50	**10**	90	9,44	33,6	5,0	39	0,5	4,4	22,5	3,17	0,47	3,68	0,04	0,41	2,13
2	950	60	**6**	90	10,42	40,6	7,2	28,6	0	7,2	23,6	4,23	0,75	2,98	0	0,75	2,46
2	950	60	**8**	90	15,51	40,9	6,9	29,4	0,3	8,9	20,5	6,35	1,07	4,56	0,04	1,38	3,17
2	950	60	**10**	90	24,44	52,7	7,8	18,2	1,1	12	15,8	12,9	1,89	4,44	0,27	2,98	3,85

II.3.2. Résultats simulés

Le mécanisme Gri-Mech 3.0 a été utilisé pour les simulations. Les comparaisons des conversions simulées et expérimentales du méthane ainsi que des fractions molaires des produits sont illustrées par les figures ci-dessous.

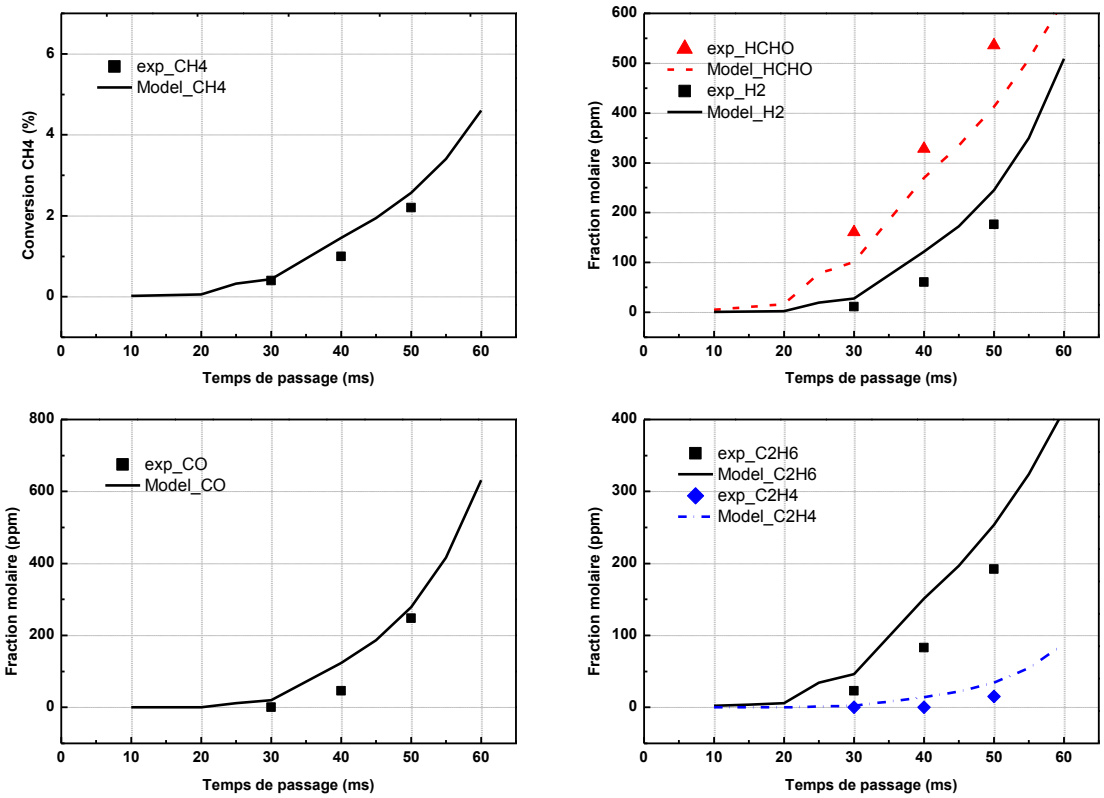


Figure a5-10. Influence du temps de passage sur les résultats obtenus dans le réacteur tubulaire avec trois zones de chauffage (2 bar, 900°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, et avec 90% Ar)

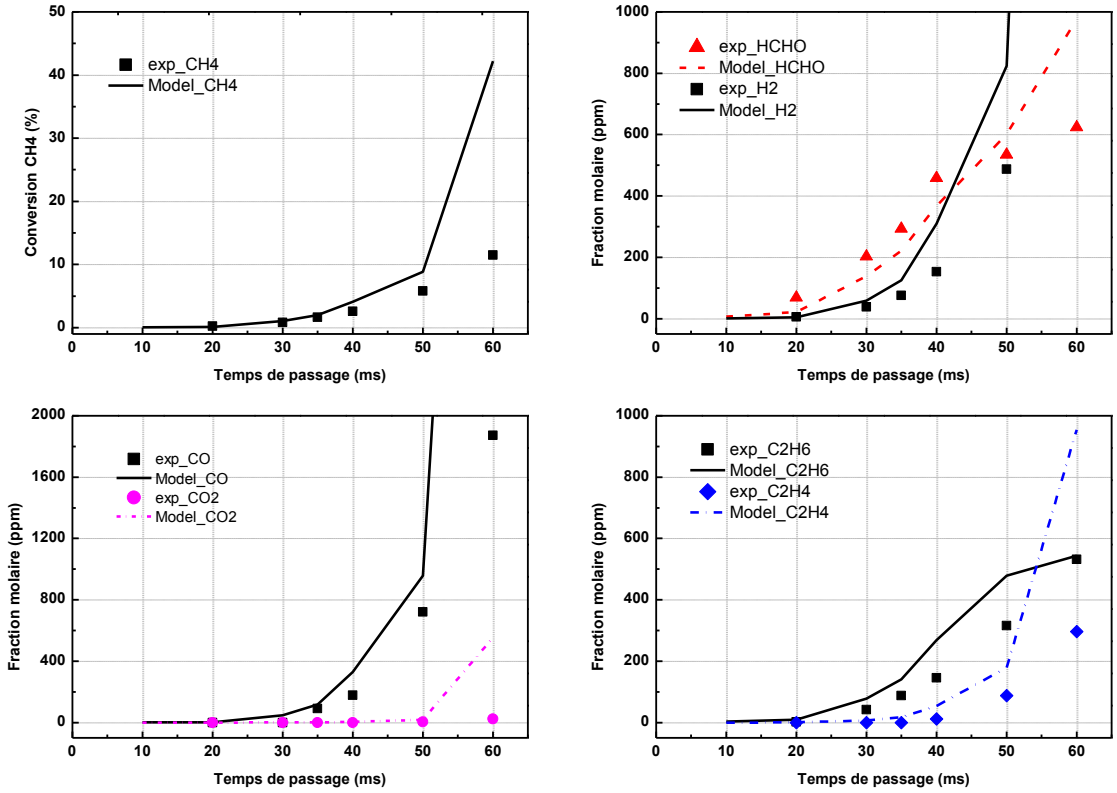


Figure a5-11. Influence du temps de passage sur le réacteur tubulaire avec trois zones de chauffage (2 bar, 950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, et avec 90% Ar)

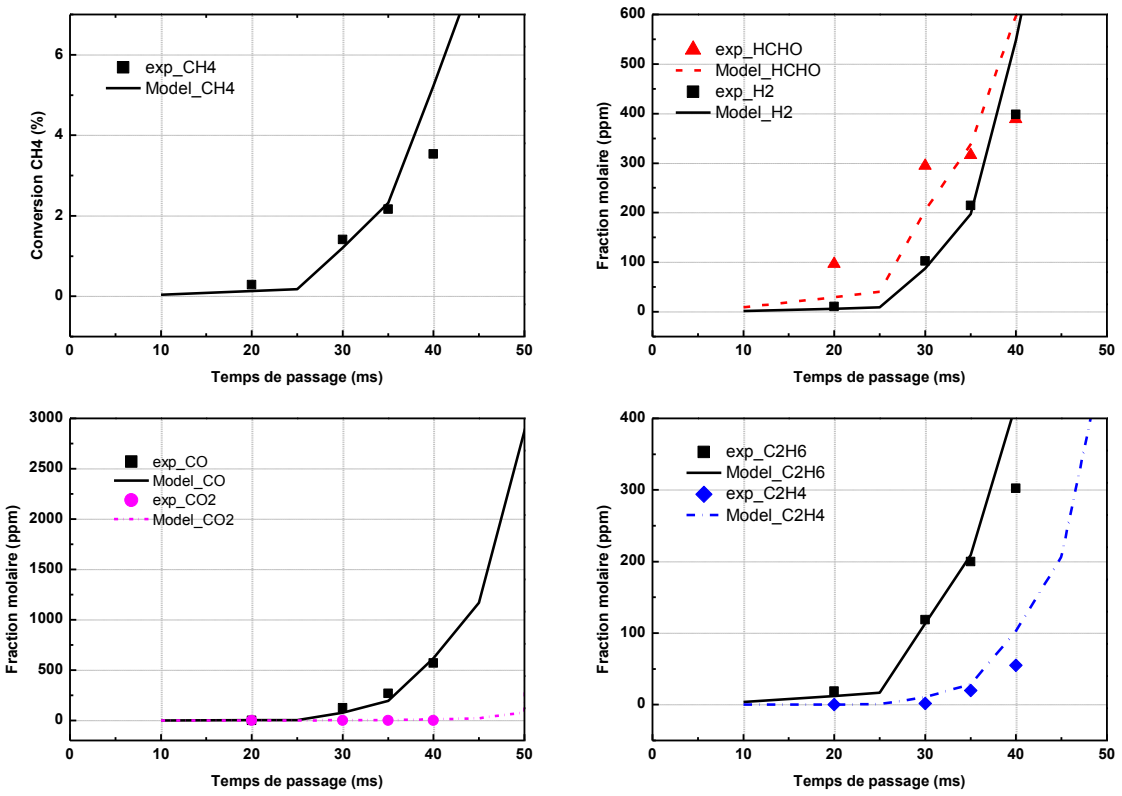


Figure a5-12. Influence du temps de passage sur le réacteur tubulaire avec trois zones de chauffage (1.5 bar, 950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, et avec 86.7% Ar)

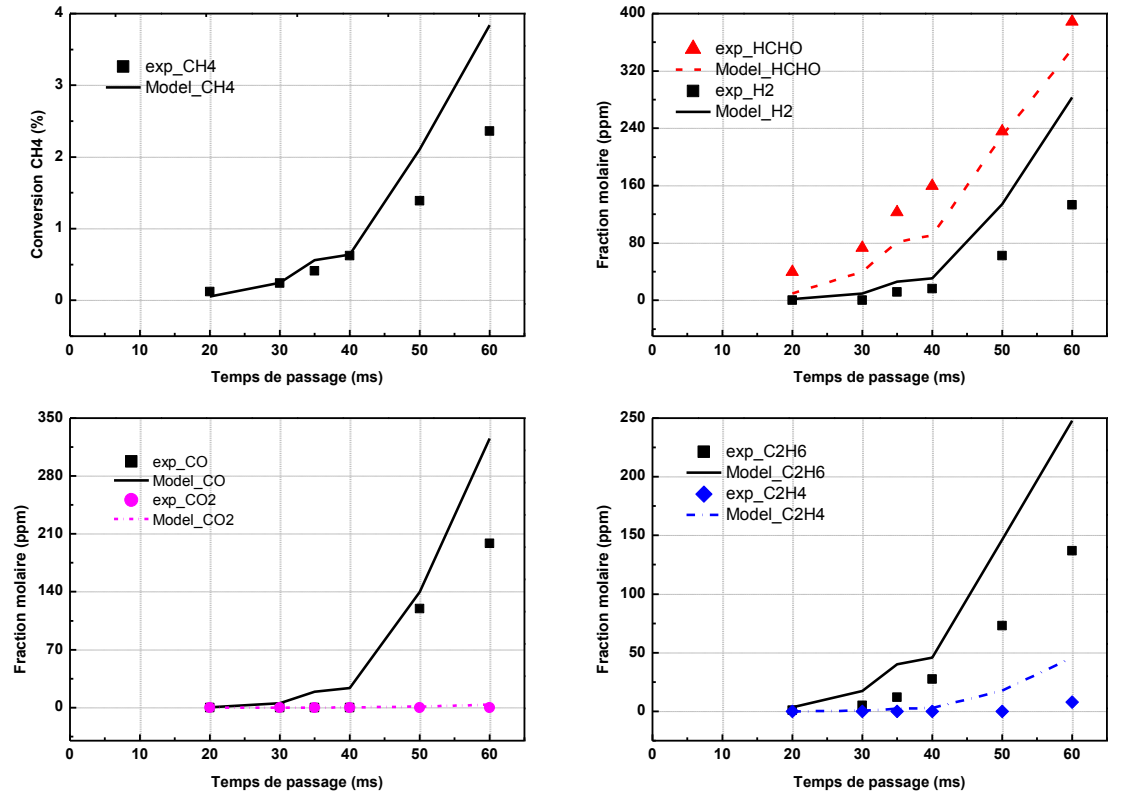


Figure a5-13. Influence du temps de passage sur le réacteur tubulaire avec une zone de chauffage (1.5 bar, 950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, et avec 86.7% Ar)

III. Comparaison des trois réacteurs

Comme les quatre réacteurs (annulaire 0.5 mm, annulaire 1 mm, tubulaire avec trois zones de chauffage et tubulaire avec une zone de chauffage) présentent des profils de température différents le long du réacteur, il est difficile de distinguer l'influence thermique et l'influence des réactions hétérogènes éventuelles sur les résultats expérimentaux. Par conséquent, nous proposons de comparer les rendements des différents produits en fonction de la conversion du méthane pour les quatre réacteurs (Figure a5-14 et Figure a5-15).

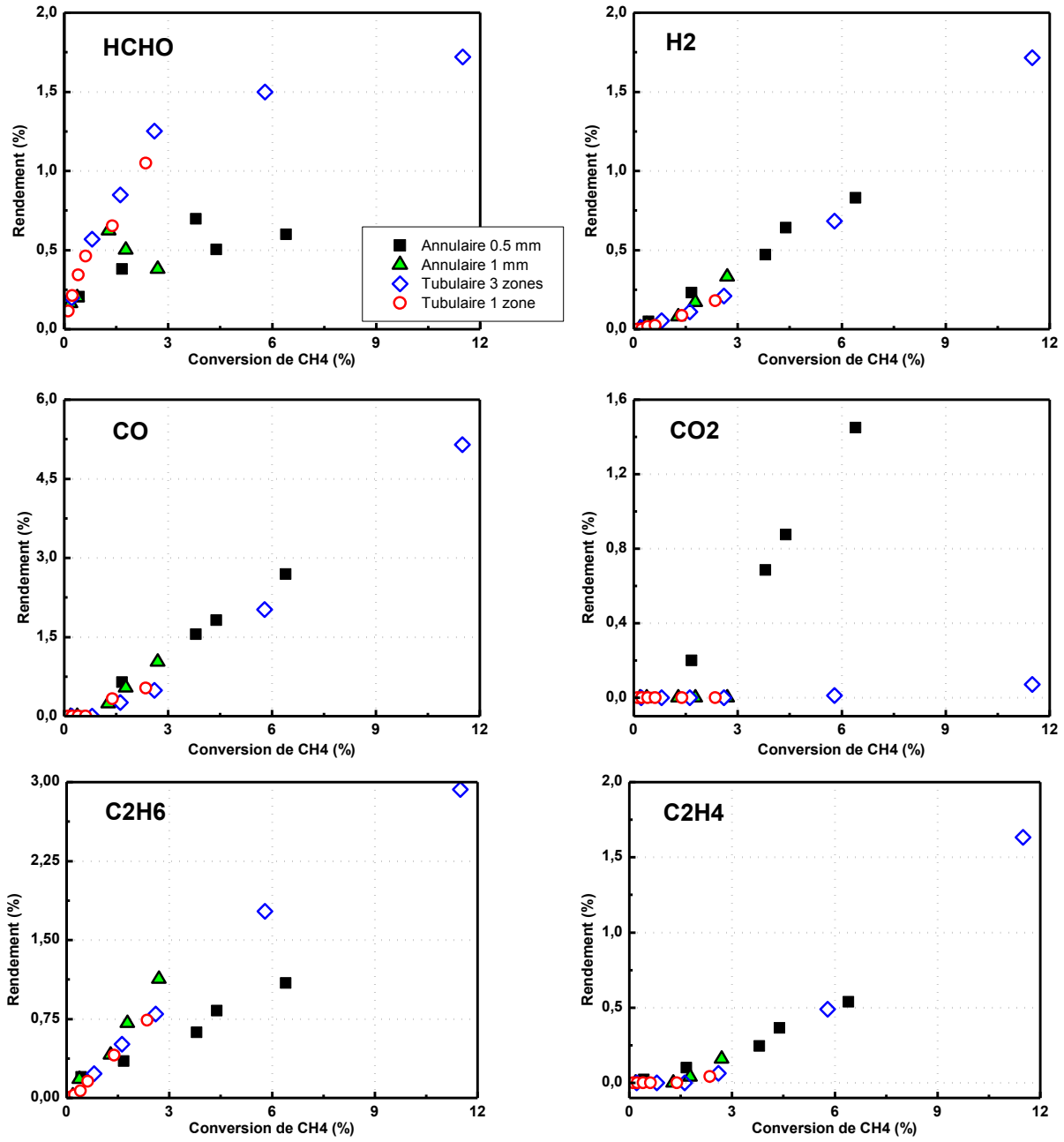


Figure a5-14. Comparaisons, en fonction de la conversion du méthane, des résultats des quatre réacteurs obtenus dans des conditions identiques (950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, et avec 90% Ar), à l'exception du temps de passage

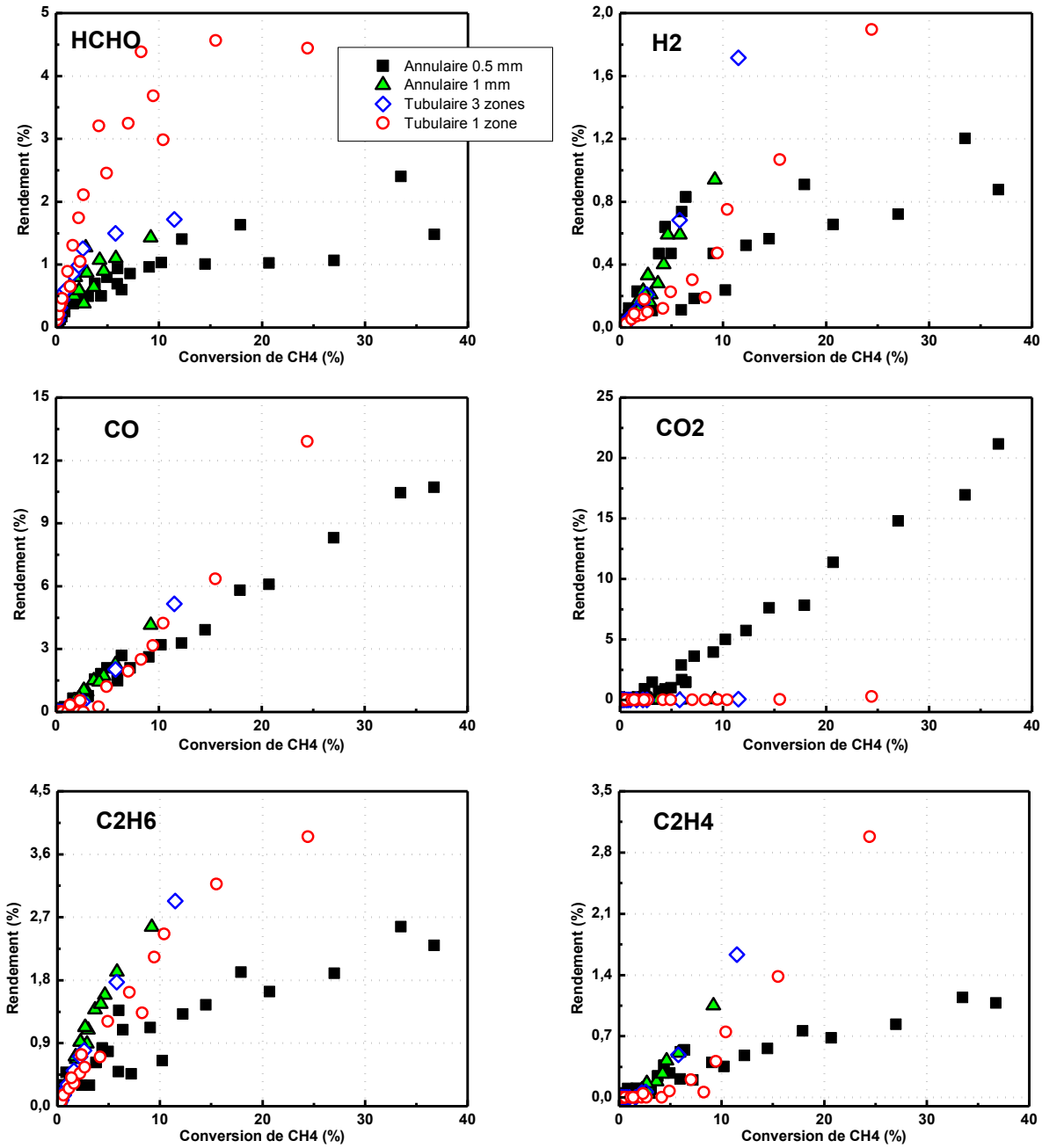


Figure a5-15. Comparaisons, en fonction de la conversion du méthane, de l'ensemble des résultats des quatre réacteurs obtenus dans des conditions paramétriques différentes

En examinant les figures ci-dessus, nous remarquons que pour une conversion du méthane donnée, la production de CO_2 est considérablement favorisée dans le microréacteur annulaire d'espace 0.5 mm, au détriment de HCHO. Cela peut être éventuellement expliqué par les réactions de surface dans ce réacteur, parce qu'il présente le plus grand rapport S/V entre les trois réacteurs. HCHO pourrait se décomposer en formant CO_2. Néanmoins, des études supplémentaires restent nécessaires pour vérifier si cette hypothèse est correcte.

Annexe 6.

Mécanisme réactionnel du système $CH_4/O_2/NO_2$

Nous présentons, dans cette annexe, le mécanisme cinétique détaillé utilisé lors de ce travail de thèse. Les paramètres cinétiques correspondent à l'équation d'Arrhénius modifiée dont l'expression générale est : $k = AT^n \exp(-E_a / RT)$ (Unités : cm, mol, s, cal). Pour les réactions qui sont influencées par la pression, les paramètres cinétiques sont écrits selon la théorie de Troe [8]. M désigne un partenaire de collision qui peut être n'importe quelle molécule présente dans la phase gazeuse. Signalons que les réactions sont écrites sous forme réversible (réaction directe et réaction inverse). Les numéros en gras correspondent aux réactions qui ont été ajoutées ou modifiées par rapport au mécanisme d'origine.

Réactions	A	n	E_a
Gri-Mech 3.0			
1. 2O+M<=>O_2+M	1.20E+17	-1.0	0.0
H_2/ 2.40/ H_2O/15.40/ CH_4/ 2.00/ CO/ 1.75/ CO_2/ 3.60/ C_2H_6/ 3.00/ AR/ 0.83/			
2. O+H+M<=>OH+M	5.00E+17	-1.0	0.0
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/			
3. O+H_2<=>H+OH	3.87E+04	2.7	6260.0
4. O+HO_2<=>OH+O_2	2.00E+13	0.0	0.0
5. O+H_2O_2<=>OH+HO_2	9.63E+06	2.0	4000.0
6. O+CH<=>H+CO	5.70E+13	0.0	0.0
7. O+CH_2<=>H+HCO	8.00E+13	0.0	0.0
8. O+CH_2(S)<=>H_2+CO	1.50E+13	0.0	0.0
9. O+CH_2(S)<=>H+HCO	1.50E+13	0.0	0.0
10. O+CH_3<=>H+CH_2O	5.06E+13	0.0	0.0
11. O+CH_4<=>OH+CH_3	1.02E+09	1.5	8600.0
12. O+CO(+M)<=>CO_2(+M)	1.80E+10	0.0	2385.0
LOW/ 6.020E+14 0.000 3000.00/			
H_2/2.00/ O_2/6.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/3.50/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.50/			
13. O+HCO<=>OH+CO	3.00E+13	0.0	0.0
14. O+HCO<=>H+CO_2	3.00E+13	0.0	0.0
15. O+CH_2O<=>OH+HCO	3.90E+13	0.0	3540.0
16. O+CH_2OH<=>OH+CH_2O	1.00E+13	0.0	0.0
17. O+CH_3O<=>OH+CH_2O	1.00E+13	0.0	0.0
18. O+CH_3OH<=>OH+CH_2OH	3.88E+05	2.5	3100.0
19. O+CH_3OH<=>OH+CH_3O	1.30E+05	2.5	5000.0
20. O+C_2H<=>CH+CO	5.00E+13	0.0	0.0
21. O+C_2H_2<=>H+HCCO	1.35E+07	2.0	1900.0
22. O+C_2H_2<=>OH+C_2H	4.60E+19	-1.4	28950
23. O+C_2H_2<=>CO+CH_2	6.94E+06	2.0	1900.0
24. O+C_2H_3<=>H+CH_2CO	3.00E+13	0.0	0.0
25. O+C_2H_4<=>CH_3+HCO	1.25E+07	1.8	220.0
26. O+C_2H_5<=>CH_3+CH_2O	2.24E+13	0.0	0.0
27. O+C_2H_6<=>OH+C_2H_5	8.98E+07	1.9	5690.0
28. O+HCCO<=>H+2CO	1.00E+14	0.0	0.0
29. O+CH_2CO<=>OH+HCCO	1.00E+13	0.0	8000.0
30. O+CH_2CO<=>CH_2+CO_2	1.75E+12	0.0	1350.0
31. O_2+CO<=>O+CO_2	2.50E+12	0.0	47800
32. O_2+CH_2O<=>HO_2+HCO	1.00E+14	0.0	40000
33. H+O_2+M<=>HO_2+M	2.80E+18	-0.9	0.0
O_2/ 0.00/ H_2O/ 0.00/ CO/ 0.75/ CO_2/1.50/ C_2H_6/1.50/ N_2/ 0.00/ AR/0.00/			
34. H+2O_2<=>HO_2+O_2	2.08E+19	-1.2	0.0
35. H+O_2+H_2O<=>HO_2+H_2O	1.13E+19	-0.8	0.0

36. $H+O_2+N_2<=>HO_2+N_2$ 2.60E+19 -1.2 0.0
37. $H+O_2+AR<=>HO_2+AR$ 7.00E+17 -0.8 0.0
38. $H+O_2<=>O+OH$ 2.65E+16 -0.7 17041
39. $2H+M<=>H_2+M$ 1.00E+18 -1.0 0.0
    H_2/ 0.00/ H_2O/ 0.00/ CH_4/2.00/ CO_2/ 0.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.63/
40. $2H+H_2<=>2H_2$ 9.00E+16 -0.6 0.0
41. $2H+H_2O<=>H_2+H_2O$ 6.00E+19 -1.2 0.0
42. $2H+CO_2<=>H_2+CO_2$ 5.50E+20 -2.0 0.0
43. $H+OH+M<=>H_2O+M$ 2.20E+22 -2.0 0.0
    H_2/ 0.73/ H_2O/3.65/ CH_4/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.38/
44. $H+HO_2<=>O+H_2O$ 3.97E+12 0.0 671.0
45. $H+HO_2<=>O_2+H_2$ 4.48E+13 0.0 1068.0
46. $H+HO_2<=>2OH$ 8.40E+13 0.0 635.0
47. $H+H_2O_2<=>HO_2+H_2$ 1.21E+07 2.0 5200.0
48. $H+H_2O_2<=>OH+H_2O$ 1.00E+13 0.0 3600.0
49. $H+CH<=>C+H_2$ 1.65E+14 0.0 0.0
50. $H+CH_2(+M)<=>CH_3(+M)$ 6.00E+14 0.0 0.0
    LOW / 1.040E+26 -2.760 1600.00/
    TROE/ 0.5620 91.00 5836.00 8552.00/
    H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/
51. $H+CH_2(S)<=>CH+H_2$ 3.00E+13 0.0 0.0
52. $H+CH_3(+M)<=>CH_4(+M)$ 1.39E+16 -0.5 536.0
    LOW / 2.620E+33 -4.760 2440.00/
    TROE/ 0.7830 74.00 2941.00 6964.00 /
    H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/3.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/
53. $H+CH_4<=>CH_3+H_2$ 6.60E+08 1.6 10840
54. $H+HCO(+M)<=>CH_2O(+M)$ 1.09E+12 0.5 -260.0
    LOW / 2.470E+24 -2.570 425.00/
    TROE/ 0.7824 271.00 2755.00 6570.00 /
    H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/
55. $H+HCO<=>H_2+CO$ 7.34E+13 0.0 0.0
56. $H+CH_2O(+M)<=>CH_2OH(+M)$ 5.40E+11 0.5 3600.0
    LOW / 1.270E+32 -4.820 6530.00/
    TROE/ 0.7187 103.00 1291.00 4160.00 /
    H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/
57. $H+CH_2O(+M)<=>CH_3O(+M)$ 5.40E+11 0.5 2600.0
    LOW / 2.200E+30 -4.800 5560.00/
    TROE/ 0.7580 94.00 1555.00 4200.00 /
    H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/
58. $H+CH_2O<=>HCO+H_2$ 5.74E+07 1.9 2742.0
59. $H+CH_2OH(+M)<=>CH_3OH(+M)$ 1.05E+12 0.5 86.0
    LOW / 4.360E+31 -4.650 5080.00/
    TROE/ 0.600 100.00 90000.0 10000.0 /
    H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/
60. $H+CH_2OH<=>H_2+CH_2O$ 2.00E+13 0.0 0.0
61. $H+CH_2OH<=>OH+CH_3$ 1.65E+11 0.7 -284.0
62. $H+CH_2OH<=>CH_2(S)+H_2O$ 3.28E+13 -0.1 610.0
63. $H+CH_3O(+M)<=>CH_3OH(+M)$ 2.43E+12 0.5 50.0
    LOW / 4.660E+41 -7.440 14080.0/
    TROE/ 0.700 100.00 90000.0 10000.00 /
    H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/
64. $H+CH_3O<=>H+CH_2OH$ 4.15E+07 1.6 1924.0
65. $H+CH_3O<=>H2+CH_2O$ 2.00E+13 0.0 0.0
66. $H+CH_3O<=>OH+CH_3$ 1.50E+12 0.5 -110.0
67. $H+CH_3O<=>CH_2(S)+H_2O$ 2.62E+14 -0.2 1070.0
68. $H+CH_3OH<=>CH_2OH+H_2$ 1.70E+07 2.1 4870.0
69. $H+CH_3OH<=>CH_3O+H_2$ 4.20E+06 2.1 4870.0
70. $H+C_2H(+M)<=>C_2H_2(+M)$ 1.00E+17 -1.0 0.0
    LOW / 3.750E+33 -4.800 1900.00/
    TROE/ 0.6464 132.00 1315.00 5566.00 /

H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/			
71. $H+C_2H_2(+M)<=>C_2H_3(+M)$	5.60E+12	0.0	2400.0
LOW / 3.800E+40 -7.270 7220.00/			
TROE/ 0.7507 98.50 1302.00 4167.00 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/			
72. $H+C_2H_3(+M)<=>C_2H_4(+M)$	6.08E+12	0.3	280.0
LOW / 1.400E+30 -3.860 3320.00/			
TROE/ 0.7820 207.50 2663.00 6095.00 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/0.70/			
73. $H+C_2H_3<=>H_2+C_2H_2$	3.00E+13	0.0	0.0
74. $H+C_2H_4(+M)<=>C_2H_5(+M)$	5.40E+11	0.5	1820.0
LOW / 0.600E+42 -7.620 6970.00/			
TROE/ 0.9753 210.00 984.00 4374.00 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/			
75. $H+C_2H_4<=>C_2H_3+H_2$	1.32E+06	2.5	12240
76. $H+C_2H_5(+M)<=>C_2H_6(+M)$	5.21E+17	-1.0	1580.0
LOW / 1.990E+41 -7.080 6685.00/			
TROE/ 0.8422 125.00 2219.00 6882.00 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/			
77. $H+C_2H_5<=>H_2+C_2H_4$	2.00E+12	0.0	0.0
78. $H+C_2H_6<=>C_2H_5+H_2$	1.15E+08	1.9	7530.0
79. $H+HCCO<=>CH_2(S)+CO$	1.00E+14	0.0	0.0
80. $H+CH_2CO<=>HCCO+H_2$	5.00E+13	0.0	8000.0
81. $H+CH_2CO<=>CH_3+CO$	1.13E+13	0.0	3428.0
82. $H+HCCOH<=>H+CH_2CO$	1.00E+13	0.0	0.0
83. $H_2+CO(+M)<=>CH_2O(+M)$	4.30E+07	1.5	79600
LOW / 5.070E+27 -3.420 84350.00/			
TROE/ 0.9320 197.00 1540.00 10300.00 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/			
84. $OH+H_2<=>H+H_2O$	2.16E+08	1.5	3430.0
85. $2OH(+M)<=>H_2O_2(+M)$	7.40E+13	-0.4	0.0
LOW / 2.300E+18 -0.900 -1700.00/			
TROE/ 0.7346 94.00 1756.00 5182.00 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/			
86. $2OH<=>O+H_2O$	3.57E+04	2.4	-2110.0
87. $OH+HO_2<=>O_2+H_2O$	1.45E+13	0.0	-500.0
DUPLICATE			
88. $OH+H_2O_2<=>HO_2+H_2O$	2.00E+12	0.0	427.0
DUPLICATE			
89. $OH+H_2O_2<=>HO_2+H_2O$	1.70E+18	0.0	29410
DUPLICATE			
90. $OH+C<=>H+CO$	5.00E+13	0.0	0.0
91. $OH+CH<=>H+HCO$	3.00E+13	0.0	0.0
92. $OH+CH_2<=>H+CH_2O$	2.00E+13	0.0	0.0
93. $OH+CH_2<=>CH+H_2O$	1.13E+07	2.0	3000.0
94. $OH+CH_2(S)<=>H+CH_2O$	3.00E+13	0.0	0.0
95. $OH+CH_3(+M)<=>CH_3OH(+M)$	2.79E+18	-1.4	1330.0
LOW / 4.000E+36 -5.920 3140.00/			
TROE/ 0.4120 195.0 5900.00 6394.00/			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/			
96. $OH+CH_3<=>CH_2+H_2O$	5.60E+07	1.6	5420.0
97. $OH+CH_3<=>CH_2(S)+H_2O$	6.44E+17	-1.3	1417.0
98. $OH+CH_4<=>CH_3+H_2O$	1.00E+08	1.6	3120.0
99. $OH+CO<=>H+CO_2$	4.76E+07	1.2	70.0
100. $OH+HCO<=>H_2O+CO$	5.00E+13	0.0	0.0
101. $OH+CH_2O<=>HCO+H_2O$	3.43E+09	1.2	-447.0
102. $OH+CH_2OH<=>H_2O+CH_2O$	5.00E+12	0.0	0.0
103. $OH+CH_3O<=>H2O+CH_2O$	5.00E+12	0.0	0.0
104. $OH+CH_3OH<=>CH_2OH+H_2O$	1.44E+06	2.0	-840.0
105. $OH+CH_3OH<=>CH_3O+H_2O$	6.30E+06	2.0	1500.0

106. $OH+C_2H<=>H+HCCO$	2.00E+13	0.0	0.0
107. $OH+C_2H_2<=>H+CH_2CO$	2.18E-04	4.5	-1000
108. $OH+C_2H_2<=>H+HCCOH$	5.04E+05	2.3	13500
109. $OH+C_2H_2<=>C_2H+H_2O$	3.37E+07	2.0	14000
110. $OH+C_2H_2<=>CH_3+CO$	4.83E-04	4.0	-2000
111. $OH+C_2H_3<=>H_2O+C_2H_2$	5.00E+12	0.0	0.0
112. $OH+C_2H_4<=>C_2H_3+H_2O$	3.60E+06	2.0	2500.0
113. $OH+C_2H_6<=>C_2H_5+H_2O$	3.54E+06	2.1	870.0
114. $OH+CH_2CO<=>HCCO+H_2O$	7.50E+12	0.0	2000.0
115. $2HO_2<=>O_2+H_2O_2$	1.30E+11	0.0	-1630
DUPLICATE			
116. $2HO_2<=>O_2+H_2O_2$	4.20E+14	0.0	12000
DUPLICATE			
117. $HO_2+CH_2<=>OH+CH_2O$	2.00E+13	0.0	0.0
118. $HO_2+CH_3<=>O_2+CH_4$	1.00E+12	0.0	0.0
119. $HO_2+CH_3<=>OH+CH_3O$	3.78E+13	0.0	0.0
120. $HO_2+CO<=>OH+CO_2$	1.50E+14	0.0	23600
121. $HO_2+CH_2O<=>HCO+H_2O_2$	5.60E+06	2.0	12000
122. $C+O_2<=>O+CO$	5.80E+13	0.0	576.0
123. $C+CH_2<=>H+C_2H$	5.00E+13	0.0	0.0
124. $C+CH_3<=>H+C_2H_2$	5.00E+13	0.0	0.0
125. $CH+O_2<=>O+HCO$	6.71E+13	0.0	0.0
126. $CH+H_2<=>H+CH_2$	1.08E+14	0.0	3110.0
127. $CH+H_2O<=>H+CH_2O$	5.71E+12	0.0	-755.0
128. $CH+CH_2<=>H+C_2H_2$	4.00E+13	0.0	0.0
129. $CH+CH_3<=>H+C_2H_3$	3.00E+13	0.0	0.0
130. $CH+CH_4<=>H+C_2H_4$	6.00E+13	0.0	0.0
131. $CH+CO(+M)<=>HCCO(+M)$	5.00E+13	0.0	0.0
LOW / 2.690E+28 -3.740 1936.00/			
TROE/ 0.5757 237.00 1652.00 5069.00 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/			
132. $CH+CO_2<=>HCO+CO$	1.90E+14	0.0	15792
133. $CH+CH_2O<=>H+CH_2CO$	9.46E+13	0.0	-515.0
134. $CH+HCCO<=>CO+C_2H_2$	5.00E+13	0.0	0.0
135. $CH_2+O_2=>OH+H+CO$	5.00E+12	0.0	1500.0
136. $CH_2+H_2<=>H+CH_3$	5.00E+05	2.0	7230.0
137. $2CH_2<=>H_2+C_2H_2$	1.60E+15	0.0	11944
138. $CH_2+CH_3<=>H+C_2H_4$	4.00E+13	0.0	0.0
139. $CH_2+CH_4<=>2CH_3$	2.46E+06	2.0	8270.0
140. $CH_2+CO(+M)<=>CH_2CO(+M)$	8.10E+11	0.5	4510.0
LOW / 2.690E+33 -5.110 7095.00/			
TROE/ 0.5907 275.00 1226.00 5185.00 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/			
141. $CH_2+HCCO<=>C_2H_3+CO$	3.00E+13	0.0	0.0
142. $CH_2(S)+N_2<=>CH_2+N_2$	1.50E+13	0.0	600.0
143. $CH_2(S)+AR<=>CH_2+AR$	9.00E+12	0.0	600.0
144. $CH_2(S)+O_2<=>H+OH+CO$	2.80E+13	0.0	0.0
145. $CH_2(S)+O_2<=>CO+H_2O$	1.20E+13	0.0	0.0
146. $CH_2(S)+H_2<=>CH_3+H$	7.00E+13	0.0	0.0
147. $CH_2(S)+H_2O(+M)<=>CH_3OH(+M)$	4.82E+17	-1.2	1145.0
LOW / 1.880E+38 -6.360 5040.00/			
TROE/ 0.6027 208.00 3922.00 10180.0 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/			
148. $CH_2(S)+H_2O<=>CH_2+H_2O$	3.00E+13	0.0	0.0
149. $CH_2(S)+CH_3<=>H+C_2H_4$	1.20E+13	0.0	-570.0
150. $CH_2(S)+CH_4<=>2CH_3$	1.60E+13	0.0	-570.0
151. $CH_2(S)+CO<=>CH_2+CO$	9.00E+12	0.0	0.0
152. $CH_2(S)+CO_2<=>CH_2+CO_2$	7.00E+12	0.0	0.0
153. $CH_2(S)+CO_2<=>CO+CH_2O$	1.40E+13	0.0	0.0
154. $CH_2(S)+C_2H_6<=>CH_3+C_2H_5$	4.00E+13	0.0	-550.0

155. $CH_3+O_2<=>O+CH_3O$	3.56E+13	0.0	30480
156. $CH_3+O_2<=>OH+CH_2O$	2.31E+12	0.0	20315
157. $CH_3+H_2O_2<=>HO_2+CH_4$	2.45E+04	2.5	5180.0
158. $2CH_3(+M)<=>C_2H_6(+M)$	6.77E+16	-1.2	654.0
LOW / 3.400E+41 -7.030 2762.00/			
TROE/ 0.6190 73.20 1180.00 9999.00 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/			
159. $2CH_3<=>H+C_2H_5$	6.84E+12	0.1	10600
160. $CH_3+HCO<=>CH_4+CO$	2.65E+13	0.0	0.0
161. $CH_3+CH_2O<=>HCO+CH_4$	3.32E+03	2.8	5860.0
162. $CH_3+CH_3OH<=>CH_2OH+CH_4$	3.00E+07	1.5	9940.0
163. $CH_3+CH_3OH<=>CH_3O+CH_4$	1.00E+07	1.5	9940.0
164. $CH_3+C_2H_4<=>C_2H_3+CH_4$	2.27E+05	2.0	9200.0
165. $CH_3+C_2H_6<=>C_2H_5+CH_4$	6.14E+06	1.7	10450
166. $HCO+H_2O<=>H+CO+H_2O$	1.50E+18	-1.0	17000
167. $HCO+M<=>H+CO+M$	1.87E+17	-1.0	17000
H_2/2.00/ H_2O/ .00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/			
168. $HCO+O_2<=>HO_2+CO$	1.34E+13	0.0	400.0
169. $CH_2OH+O_2<=>HO_2+CH_2O$	1.80E+13	0.0	900.0
170. $CH_3O+O_2<=>HO_2+CH_2O$	4.28E-13	7.6	-3530
171. $C_2H+O_2<=>HCO+CO$	1.00E+13	0.0	-755.0
172. $C_2H+H_2<=>H+C_2H_2$	5.68E+10	0.9	1993.0
173. $C_2H_3+O_2<=>HCO+CH_2O$	4.58E+16	-1.4	1015.0
174. $C_2H_4(+M)<=>H_2+C_2H_2(+M)$	8.00E+12	0.4	86770
LOW / 1.580E+51 -9.300 97800.00/			
TROE/ 0.7345 180.00 1035.00 5417.00 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/			
175. $C_2H_5+O_2<=>HO_2+C_2H_4$	8.40E+11	0.0	3875.0
176. $HCCO+O_2<=>OH+2CO$	3.20E+12	0.0	854.0
177. $2HCCO<=>2CO+C_2H_2$	1.00E+13	0.0	0.0
178. $N+NO<=>N_2+O$	2.70E+13	0.0	355.0
179. $N+O_2<=>NO+O$	9.00E+09	1.0	6500.0
180. $N+OH<=>NO+H$	3.36E+13	0.0	385.0
181. $N_2O+O<=>N_2+O_2$	1.40E+12	0.0	10810
182. $N_2O+O<=>2NO$	2.90E+13	0.0	23150
183. $N_2O+H<=>N_2+OH$	3.87E+14	0.0	18880
184. $N_2O+OH<=>N_2+HO_2$	2.00E+12	0.0	21060
185. $N_2O(+M)<=>N_2+O(+M)$	7.91E+10	0.0	56020
LOW / 6.370E+14 0.000 56640.00/			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.625/			
186. $HO_2+NO<=>NO_2+OH$	2.11E+12	0.0	-480.0
187. $NO+O+M<=>NO_2+M$	1.06E+20	-1.4	0.0
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/ 0.70/			
188. $NO_2+O<=>NO+O_2$	3.90E+12	0.0	-240.0
189. $NO_2+H<=>NO+OH$	2.02E+14	0.0	676.0
190. $NH+O<=>NO+H$	4.00E+13	0.0	0.0
191. $NH+H<=>N+H_2$	3.20E+13	0.0	330.0
192. $NH+OH<=>HNO+H$	2.00E+13	0.0	0.0
193. $NH+OH<=>N+H_2O$	2.00E+09	1.2	0.0
194. $NH+O_2<=>HNO+O$	4.61E+05	2.0	6500.0
195. $NH+O_2<=>NO+OH$	1.28E+06	1.5	100.0
196. $NH+N<=>N_2+H$	1.50E+13	0.0	0.0
197. $NH+H_2O<=>HNO+H_2$	2.00E+13	0.0	13850
198. $NH+NO<=>N_2+OH$	2.16E+13	-0.2	0.0
199. $NH+NO<=>N_2O+H$	3.65E+14	-0.5	0.0
200. $NH_2+O<=>OH+NH$	3.00E+12	0.0	0.0
201. $NH_2+O<=>H+HNO$	3.90E+13	0.0	0.0
202. $NH_2+H<=>NH+H_2$	4.00E+13	0.0	3650.0
203. $NH_2+OH<=>NH+H_2O$	9.00E+07	1.5	-460.0
204. $NNH<=>N_2+H$	3.30E+08	0.0	0.0

205. NNH+M<=>N_2+H+M	1.30E+14	-0.1	4980.0
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/0.70/			
206. NNH+O_2<=>HO_2+N_2	5.00E+12	0.0	0.0
207. NNH+O<=>OH+N_2	2.50E+13	0.0	0.0
208. NNH+O<=>NH+NO	7.00E+13	0.0	0.0
209. NNH+H<=>H_2+N_2	5.00E+13	0.0	0.0
210. NNH+OH<=>H_2O+N_2	2.00E+13	0.0	0.0
211. NNH+CH_3<=>CH_4+N_2	2.50E+13	0.0	0.0
212. H+NO+M<=>HNO+M	4.48E+19	-1.3	740.0
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/0.70/			
213. HNO+O<=>NO+OH	2.50E+13	0.0	0.0
214. HNO+H<=>H_2+NO	9.00E+11	0.7	660.0
215. HNO+OH<=>NO+H_2O	1.30E+07	1.9	-950.0
216. HNO+O_2<=>HO_2+NO	1.00E+13	0.0	13000
217. CN+O<=>CO+N	7.70E+13	0.0	0.0
218. CN+OH<=>NCO+H	4.00E+13	0.0	0.0
219. CN+H_2O<=>HCN+OH	8.00E+12	0.0	7460.0
220. CN+O_2<=>NCO+O	6.14E+12	0.0	-440.0
221. CN+H_2<=>HCN+H	2.95E+05	2.5	2240.0
222. NCO+O<=>NO+CO	2.35E+13	0.0	0.0
223. NCO+H<=>NH+CO	5.40E+13	0.0	0.0
224. NCO+OH<=>NO+H+CO	2.50E+12	0.0	0.0
225. NCO+N<=>N_2+CO	2.00E+13	0.0	0.0
226. NCO+O_2<=>NO+CO_2	2.00E+12	0.0	20000
227. NCO+M<=>N+CO+M	3.10E+14	0.0	54050
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/0.70/			
228. NCO+NO<=>N_2O+CO	1.90E+17	-1.5	740.0
229. NCO+NO<=>N_2+CO_2	3.80E+18	-2.0	800.0
230. HCN+M<=>H+CN+M	1.04E+29	-3.3	126600
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/0.70/			
231. HCN+O<=>NCO+H	2.03E+04	2.6	4980.0
232. HCN+O<=>NH+CO	5.07E+03	2.6	4980.0
233. HCN+O<=>CN+OH	3.91E+09	1.6	26600
234. HCN+OH<=>HOCN+H	1.10E+06	2.0	13370
235. HCN+OH<=>HNCO+H	4.40E+03	2.3	6400.0
236. HCN+OH<=>NH_2+CO	1.60E+02	2.6	9000.0
237. H+HCN(+M)<=>H_2CN(+M)	3.30E+13	0.0	0.0
LOW / 1.400E+26 -3.400 1900.00/			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/0.70/			
238. H_2CN+N<=>N_2+CH_2	6.00E+13	0.0	400.0
239. C+N_2<=>CN+N	6.30E+13	0.0	46020
240. CH+N_2<=>HCN+N	3.12E+09	0.9	20130
241. CH+N_2(+M)<=>HCNN(+M)	3.10E+12	0.1	0.0
LOW / 1.300E+25 -3.160 740.00/			
TROE/ .6670 235.00 2117.00 4536.00 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/1.0/			
242. CH_2+N_2<=>HCN+NH	1.00E+13	0.0	74000
243. CH_2(S)+N_2<=>NH+HCN	1.00E+11	0.0	65000
244. C+NO<=>CN+O	1.90E+13	0.0	0.0
245. C+NO<=>CO+N	2.90E+13	0.0	0.0
246. CH+NO<=>HCN+O	4.10E+13	0.0	0.0
247. CH+NO<=>H+NCO	1.62E+13	0.0	0.0
248. CH+NO<=>N+HCO	2.46E+13	0.0	0.0
249. CH_2+NO<=>H+HNCO	3.10E+17	-1.4	1270.0
250. CH_2+NO<=>OH+HCN	2.90E+14	-0.7	760.0
251. CH_2+NO<=>H+HCNO	3.80E+13	-0.4	580.0
252. CH_2(S)+NO<=>H+HNCO	3.10E+17	-1.4	1270.0
253. CH_2(S)+NO<=>OH+HCN	2.90E+14	-0.7	760.0
254. CH_2(S)+NO<=>H+HCNO	3.80E+13	-0.4	580.0
255. CH_3+NO<=>HCN+H2O	9.60E+13	0.0	28800

256. $CH_3+NO<=>H_2CN+OH$	1.00E+12	0.0	21750
257. $HCNN+O<=>CO+H+N_2$	2.20E+13	0.0	0.0
258. $HCNN+O<=>HCN+NO$	2.00E+12	0.0	0.0
259. $HCNN+O_2<=>O+HCO+N_2$	1.20E+13	0.0	0.0
260. $HCNN+OH<=>H+HCO+N_2$	1.20E+13	0.0	0.0
261. $HCNN+H<=>CH_2+N_2$	1.00E+14	0.0	0.0
262. $HNCO+O<=>NH+CO_2$	9.80E+07	1.4	8500.0
263. $HNCO+O<=>HNO+CO$	1.50E+08	1.6	44000
264. $HNCO+O<=>NCO+OH$	2.20E+06	2.1	11400
265. $HNCO+H<=>NH_2+CO$	2.25E+07	1.7	3800.0
266. $HNCO+H<=>H_2+NCO$	1.05E+05	2.5	13300
267. $HNCO+OH<=>NCO+H_2O$	3.30E+07	1.5	3600.0
268. $HNCO+OH<=>NH_2+CO_2$	3.30E+06	1.5	3600.0
269. $HNCO+M<=>NH+CO+M$	1.18E+16	0.0	84720
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/0.70/			
270. $HCNO+H<=>H+HNCO$	2.10E+15	-0.7	2850.0
271. $HCNO+H<=>OH+HCN$	2.70E+11	0.2	2120.0
272. $HCNO+H<=>NH_2+CO$	1.70E+14	-0.8	2890.0
273. $HOCN+H<=>H+HNCO$	2.00E+07	2.0	2000.0
274. $HCCO+NO<=>HCNO+CO$	9.00E+12	0.0	0.0
275. $CH_3+N<=>H_2CN+H$	6.10E+14	-0.3	290.0
276. $CH_3+N<=>HCN+H_2$	3.70E+12	0.1	-90.0
277. $NH_3+H<=>NH_2+H_2$	5.40E+05	2.4	9915.0
278. $NH_3+OH<=>NH_2+H2O$	5.00E+07	1.6	955.0
279. $NH_3+O<=>NH_2+OH$	9.40E+06	1.9	6460.0
280. $NH+CO_2<=>HNO+CO$	1.00E+13	0.0	14350
281. $CN+NO_2<=>NCO+NO$	6.16E+15	-0.8	345.0
282. $NCO+NO_2<=>N_2O+CO_2$	3.25E+12	0.0	-705.0
283. $N+CO_2<=>NO+CO$	3.00E+12	0.0	11300
284. $O+CH_3=>H+H_2+CO$	3.37E+13	0.0	0.0
285. $O+C_2H_4<=>H+CH_2CHO$	6.70E+06	1.8	220.0
286. $O+C_2H_5<=>H+CH_3CHO$	1.10E+14	0.0	0.0
287. $OH+HO_2<=>O_2+H2O$	5.00E+15	0.0	17330
DUPLICATE			
288. $OH+CH_3=>H_2+CH_2O$	8.00E+09	0.5	-1755
289. $CH+H_2(+M)<=>CH_3(+M)$	1.97E+12	0.4	-370.0
LOW/ 4.820E+25 -2.80 590.0 /			
TROE/ 0.578 122.0 2535.0 9365.0 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/0.70/			
290. $CH_2+O_2=>2H+CO_2$	5.80E+12	0.0	1500.0
291. $CH_2+O_2<=>O+CH_2O$	2.40E+12	0.0	1500.0
292. $CH_2+CH_2=>2H+C_2H_2$	2.00E+14	0.0	10989
293. $CH_2(S)+H_2O=>H_2+CH_2O$	6.82E+10	0.2	-935.0
294. $C_2H_3+O_2<=>O+CH_2CHO$	3.03E+11	0.3	11.0
295. $C_2H_3+O_2<=>HO_2+C_2H_2$	1.34E+06	1.6	-384.0
296. $O+CH_3CHO<=>OH+CH_2CHO$	2.92E+12	0.0	1808.0
297. $O+CH_3CHO=>OH+CH_3+CO$	2.92E+12	0.0	1808.0
298. $O_2+CH_3CHO=>HO_2+CH_3+CO$	3.01E+13	0.0	39150
299. $H+CH_3CHO<=>CH_2CHO+H_2$	2.05E+09	1.2	2405.0
300. $H+CH_3CHO=>CH_3+H_2+CO$	2.05E+09	1.2	2405.0
301. $OH+CH_3CHO=>CH_3+H_2O+CO$	2.34E+10	0.7	-1113
302. $HO_2+CH_3CHO=>CH_3+H_2O_2+CO$	3.01E+12	0.0	11923
303. $CH_3+CH_3CHO=>CH_3+CH_4+CO$	2.72E+06	1.8	5920.0
304. $H+CH_2CO(+M)<=>CH_2CHO(+M)$	4.86E+11	0.4	-1755
LOW/ 1.012E+42 -7.63 3854.0/			
TROE/ 0.465 201.0 1773.0 5333.0 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/0.70/			
305. $O+CH_2CHO=>H+CH_2+CO_2$	1.50E+14	0.0	0.0
306. $O_2+CH_2CHO=>OH+CO+CH_2O$	1.81E+10	0.0	0.0
307. $O_2+CH_2CHO=>OH+2HCO$	2.35E+10	0.0	0.0

308. $H+CH_2CHO<=>CH_3+HCO$	2.20E+13	0.0	0.0
309. $H+CH_2CHO<=>CH_2CO+H_2$	1.10E+13	0.0	0.0
310. $OH+CH_2CHO<=>H_2O+CH_2CO$	1.20E+13	0.0	0.0
311. $OH+CH_2CHO<=>HCO+CH_2OH$	3.01E+13	0.0	0.0
312. $CH_3+C_2H_5(+M)<=>C_3H_8(+M)$	9.43E+12	0.0	0.0
LOW/ 2.710E+74 -16.82 13065.0 /			
TROE/ 0.1527 291.0 2742.0 7748.0 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/0.70			
313. $O+C_3H_8<=>OH+C_3H_7$	1.93E+05	2.7	3716.0
314. $H+C_3H_8<=>C_3H_7+H_2$	1.32E+06	2.5	6756.0
315. $OH+C_3H_8<=>C_3H_7+H_2O$	3.16E+07	1.8	934.0
316. $C_3H_7+H_2O_2<=>HO_2+C_3H_8$	3.78E+02	2.7	1500.0
317. $CH_3+C_3H_8<=>C_3H_7+CH_4$	9.03E-01	3.6	7154.0
318. $CH_3+C_2H_4(+M)<=>C_3H_7(+M)$	2.55E+06	1.6	5700.0
LOW/ 3.00E+63 -14.6 18170./			
TROE/ 0.1894 277.0 8748.0 7891.0 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/0.70/			
319. $O+C_3H_7<=>C_2H_5+CH_2O$	9.64E+13	0.0	0.0
320. $H+C_3H_7(+M)<=>C_3H_8(+M)$	3.61E+13	0.0	0.0
LOW/ 4.420E+61 -13.545 11357.0/			
TROE/ 0.315 369.0 3285.0 6667.0 /			
H_2/2.00/ H_2O/6.00/ CH_4/2.00/ CO/1.50/ CO_2/2.00/ C_2H_6/3.00/ AR/0.70/			
321. $H+C_3H_7<=>CH_3+C2H_5$	4.06E+06	2.2	890.0
322. $OH+C_3H_7<=>C_2H_5+CH_2OH$	2.41E+13	0.0	0.0
323. $HO_2+C_3H_7<=>O_2+C_3H_8$	2.55E+10	0.3	-943.0
324. $HO_2+C_3H_7=>OH+C_2H_5+CH_2O$	2.41E+13	0.0	0.0
325. $CH_3+C_3H_7<=>2C_2H_5$	1.93E+13	-0.3	0.0

- **Réactions ajoutées pour le système avec NO_2**

326. $O+O_2+M<=>O_3+M$	1.88E+21	-2.8	0.0
327. $O+O_3<=>O_2+O_2$	4.80E+12	0.0	4090.0
328. $O+CH_2<=>CO+H+H$	8.00E+13	0.0	0.0
329. $O+CH_2<=>CH+OH$	3.00E+14	0.0	11920
330. $O+CH_2(S)<=>CO+H+H$	3.00E+13	0.0	0.0
331. $O+C_2H_4<=>CH_3CO+H$	3.50E+13	0.0	2832.0
332. $O+C_2H_5<=>CH_3HCO+H$	8.02E+13	0.0	0.0
333. $O+CH_3O_2<=>CH_3O+O_2$	2.59E+13	0.0	0.0
334. $O+CH_2CO<=>HCO+HCO$	2.29E+12	0.0	1351.0
335. $O+CH_3HCO<=>OH+CH_3CO$	7.00E+12	0.0	1940.0
336. $O_2+C_2H_2<=>HCCO+OH$	2.00E+08	1.5	30100
337. $O_2+H_2<=>2OH$	1.70E+13	0.0	47780
338. $O_2+CH_3OH<=>CH_2OH+HO_2$	2.05E+13	0.0	44911
339. $O_2+C2H6<=>HO_2+C_2H_5$	6.03E+13	0.0	51870
340. $O_2+HCCO<=>CO_2+CO+H$	1.40E+09	1.0	0.0
341. $H+O_3<=>OH+O_2$	8.43E+13	0.0	950.0
342. $H+CH_2(S)<=>CH_2+H$	2.00E+14	0.0	0.0
343. $H+CH_3OH<=>CH_3+H_2O$	2.00E+14	0.0	5310.0
344. $H+CH_3O_2<=>CH_3O+OH$	9.64E+13	0.0	0.0
345. $OH+O_3<=>HO_2+O_2$	1.14E+12	0.0	2000.0
346. $OH+CH_2CO<=>HCO+CH_2O$	2.80E+13	0.0	0.0
347. $OH+CH_3HCO<=>H_2O+CH_3CO$	3.37E+12	0.0	-620.0
348. $HO_2+O_3<=>OH+O_2+O_2$	8.43E+09	0.0	1200.0
349. $HO_2+CH_3OH<=>H_2O_2+CH_2OH$	9.64E+10	0.0	12580
350. $HO_2+CH_3O_2<=>CH_3O_2H+O_2$	2.29E+11	0.0	1550.0
351. $HO_2+CH_2OH<=>CH_2O+H_2O_2$	1.21E+13	0.0	0.0
352. $HO_2+C_2H_6<=>C_2H_5+H_2O_2$	1.32E+13	0.0	20470
353. $2CH_2<=>C_2H_3+H$	2.00E+13	0.0	0.0
354. $2CH_2<=>CH_3+CH$	2.40E+14	0.0	9936.0
355. $CH_2+C_2H_3<=>C_2H_2+CH_3$	3.00E+13	0.0	0.0

356. $CH_2+O_2<=>CO_2+H_2$	4.38E+09	0.0	-5825
357. $CH_2+O_2<=>CO+H_2O$	3.73E+10	0.0	-5825
358. $CH_2(S)+C_2H_2<=>CH_2+C_2H_2$	4.00E+13	0.0	0.0
359. $CH_2(S)+M<=>CH_2+M$	1.00E+13	0.0	0.0
360. $CH_3+O_2(+M)<=>CH_3O_2(+M)$	7.80E+08	1.2	0.0
LOW /5.6E25 -3.3 0.0/			
TROE /0.36 1.0 1.0E8/			
361. $CH_3+O_3<=>CH_3O+O_2$	1.57E+12	0.0	0.0
362. $CH_3+CH_3O_2<=>CH_3O+CH_3O$	2.71E+13	0.0	0.0
363. $HCO+CH_2OH<=>CH_3OH+CO$	1.21E+14	0.0	0.0
364. $HCO+CH_2OH<=>CH_2O+CH_2O$	1.81E+14	0.0	0.0
365. $HCO+HCO<=>CH_2O+CO$	3.01E+13	0.0	0.0
366. $CH_3O+CO<=>CH_3+CO_2$	1.57E+13	0.0	11800
367. $CH_3O+H_2O_2<=>CH_3OH+HO_2$	1.50E+12	0.0	4000.0
368. $CH_3O+CH_3O<=>CH_2O+CH_3OH$	1.80E+13	0.0	0.0
369. $CH_3O+CH_2O<=>HCO+CH_3OH$	1.00E+11	0.0	3000.0
370. $2CH_3O_2<=>CH_3O+CH_3O+O_2$	1.02E+11	0.0	0.0
371. $2CH_3O_2<=>CH_2O+CH_3OH+O_2$	4.00E+09	0.0	-2210
372. $CH_3O_2+CH_4<=>CH_3O_2H+CH_3$	6.02E+11	0.0	21520
373. $CH_3O_2+CH_2O<=>CH_3O_2H+HCO$	2.83E+11	0.0	12010
374. $CH_3O_2+H_2<=>CH_3O_2H+H$	2.17E+12	0.0	22320
375. $CH_3O_2+CH_3O<=>CH_3O_2H+CH_2O$	9.03E+11	0.0	0.0
376. $CH_3O_2+CH_3OH<=>CH_3O_2H+CH_2OH$	3.00E+11	0.0	14410
377. $CH_3O_2+H_2O_2<=>CH_3O_2H+HO_2$	1.51E+11	0.0	13010
378. $CH_3O_2H<=>CH_3O+OH$	4.00E+15	0.0	43040
379. $HO_2+NO+M<=>HONO_2+M$	2.23E+12	-3.5	2200
380. $NO+NO+O_2<=>NO_2+NO_2$	1.20E+09	0.0	-1050
381. $NO+O_3<=>NO_2+O_2$	1.08E+12	0.0	2720
382. $NO+CH_3O<=>CH_2O+HNO$	1.22E+12	0.0	-390.0
383. $NO+CH_3O2<=>CH_3O+NO_2$	2.53E+12	0.0	-358.0
384. $NO+HCO<=>CO+HNO$	7.24E+13	-0.4	0.0
385. $NO_2+H+M<=>HONO+M$	1.40E+18	-1.5	900.0
386. $NO_2+H_2<=>H+HONO$	1.20E+13	0.0	29000
387. $NO_2+O_3<=>NO_3+O_2$	7.23E+10	0.0	4870.0
388. $NO_2+CH_4<=>CH_3+HONO$	1.20E+13	0.0	30000
389. $NO_2+CH_3<=>CH_3O+NO$	1.39E+13	0.0	0.0
390. $CH_3NO_2(+M)=CH_3+NO_2(+M)$	1.78E+16	0.0	58500
LOW/ 1.26E17 0 42000 /			
TROE/ 0.183 1.0E-30 1.0E30 /			
391. $NO_2+CH_3O<=>CH_2O+HONO$	6.02E+12	0.0	2285.0
392. $NO_2+CH_3OH<=>HONO+CH_2OH$	3.67E+11	0.0	21400
393. $NO_2+CH_2O<=>HONO+HCO$	2.00E+11	0.0	16060
394. $NO_2+HCO<=>CO+HONO$	1.70E+13	0.0	0.0
395. $NO_2+CO<=>CO_2+NO$	8.91E+13	0.0	33800
396. $NO_2+CH_3HCO<=>CH_3CO+HONO$	2.51E+10	0.0	12400
397. $NO_3+OH<=>HO_2+NO_2$	1.38E+13	0.0	0.0
398. $NO_3+O<=>O_2+NO_2$	1.02E+13	0.0	0.0
399. $NO_3+H<=>NO_2+OH$	6.00E+13	0.0	0.0
400. $NO_3+HO_2<=>O_2+HONO_2$	5.60E+11	0.0	0.0
401. $NO_3+HO_2<=>O_2+NO_2+OH$	2.00E+12	0.0	0.0
402. $NO_3+NO_3<=>NO_2+NO_2+O_2$	5.12E+11	0.0	4840.0
403. $NO_3+M<=>O_2+NO+M$	2.05E+08	1.0	12122
404. $NO_3+NO_2<=>NO+NO_2+O_2$	3.25E+10	0.0	2960.0
405. $NO_3+NO<=>NO_2+NO_2$	1.08E+13	0.0	-219.0
406. $HNO+HNO<=>H_2O+N_2O$	9.00E+08	0.0	3080.0
407. $HONO+OH<=>H_2O+NO_2$	1.69E+12	0.0	-517.0
408. $HONO+HONO<=>H_2O+NO_2+NO$	2.30E+12	0.0	8350.0
409. $HONO+O<=>OH+NO_2$	1.00E+12	0.0	0.0
410. $HONO_2+OH<=>2O+NO_3$	1.03E+10	0.0	-1240
411. $CH_3NO_2+H<=>H_2CNO_2+H_2$	7.50E+12	0.0	10000

412. $CH_3NO_2+O<=>H_2CNO_2+OH$	1.51E+13	0.0	5350.0
413. $CH_3NO_2+OH<=>H_2CNO_2+H_2O$	1.49E+13	0.0	5740.0
414. $CH_3NO_2+H<=>HONO+CH_3$	3.27E+12	0.0	3730.0
415. $CH_3NO_2+H<=>CH_3NO+OH$	1.40E+12	0.0	3730.0
416. $CH_3NO_2+CH_3<=>CH_4+H_2CNO_2$	7.08E+11	0.0	11140
417. $H_2CNO_2<=>CH_2+NO_2$	1.00E+13	0.0	36000
418. $H_2CNO_2+HONO<=>CH_3NO_2+NO_2$	1.00E+12	0.0	0.0
419. $CH_3NO_2<=>CH_3ONO$	2.90E+14	0.0	67000
420. $NO_2+HO_2<=>HONO+O_2$	6.31E+08	1.2	5000.0
421. NO+OH(+M)<=>HONO(+M)	2.00E+12	-0.1	-721.0
LOW /15E+23 -2.51 -67.6 /			
TROE /0.62 10.0 100000.0 /			
H_2O/10.0/ O_2/2.0/ AR/0.75/ H_2/2.0/ CO_2/0.0/			
422. NO+OH(+CO_2) <=>HONO(+CO_2)	2.00E+12	-0.1	-721.0
LOW / 1.70E+23 -2.3 -246.0 /			
TROE /0.62 10.0 100000.0 /			

Annexe 7.

Analyses de sensibilité du mécanisme utilisé dans cette étude

I. Système CH_4-O_2

Le logiciel Chemkin II permet d'obtenir les coefficients de sensibilité normalisés $S_{i,j}$ relatifs à une cascade de RPA. Notons que Chemkin II utilise la **vitesse nette** de réaction pour les analyses de sensibilité. La Figure a7-1 représente l'évolution des coefficients de sensibilités relatifs à HCHO en fonction du temps de passage, pour les conditions opératoires suivantes : 2 bar, 950°C, 20 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 90% Ar. Nous constatons que chaque réaction ayant une influence importante sur la fraction molaire de HCHO, voit sa sensibilité diminuer le long de la cascade de RPA. Les autres produits suivent la même tendance dans ces conditions. Par conséquent, sur la Figure a7-2, on ne représente que les coefficients de sensibilité relatifs au premier RPA pour les deux autres produits principaux, à savoir CO et C_2H_6.

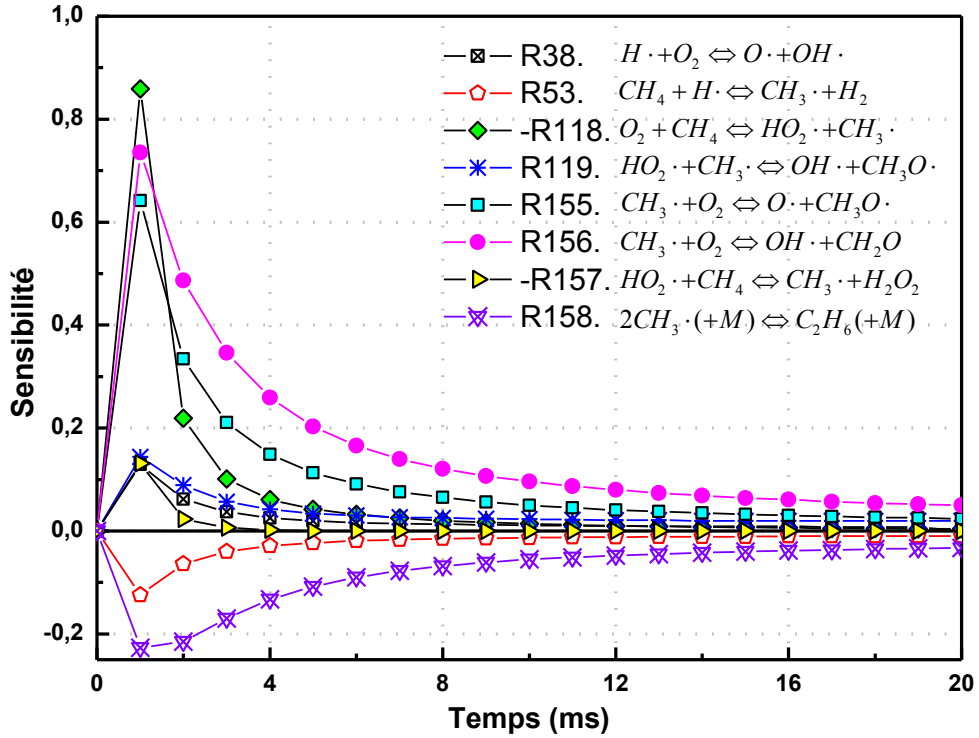


Figure a7-1. Evolution avec le temps de passage des coefficients de sensibilités relatifs à HCHO (2bar, 950°C, 20ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 90%Ar)

La Figure a7-2 montre que l'influence des réactions importantes sur les trois produits (HCHO, CO et C_2H_6) va dans le même sens, sauf dans le cas de la R158. Par exemple, une augmentation de la constante de vitesse de la réaction R155 induit en même temps une augmentation des fractions molaires de HCHO, de CO et de C_2H_6. R158 est la réaction la plus importante pour la voie pyrolytique du méthane, elle exerce donc une influence positive sur la concentration en C_2H_6, mais une influence négative sur les produits d'oxydation, HCHO et

CO. La formation de CO est aussi contrôlée par les réactions d'oxydation de HCHO (R32 et R161), qui ont peu d'influence sur la formation de HCHO et C_2H_6.

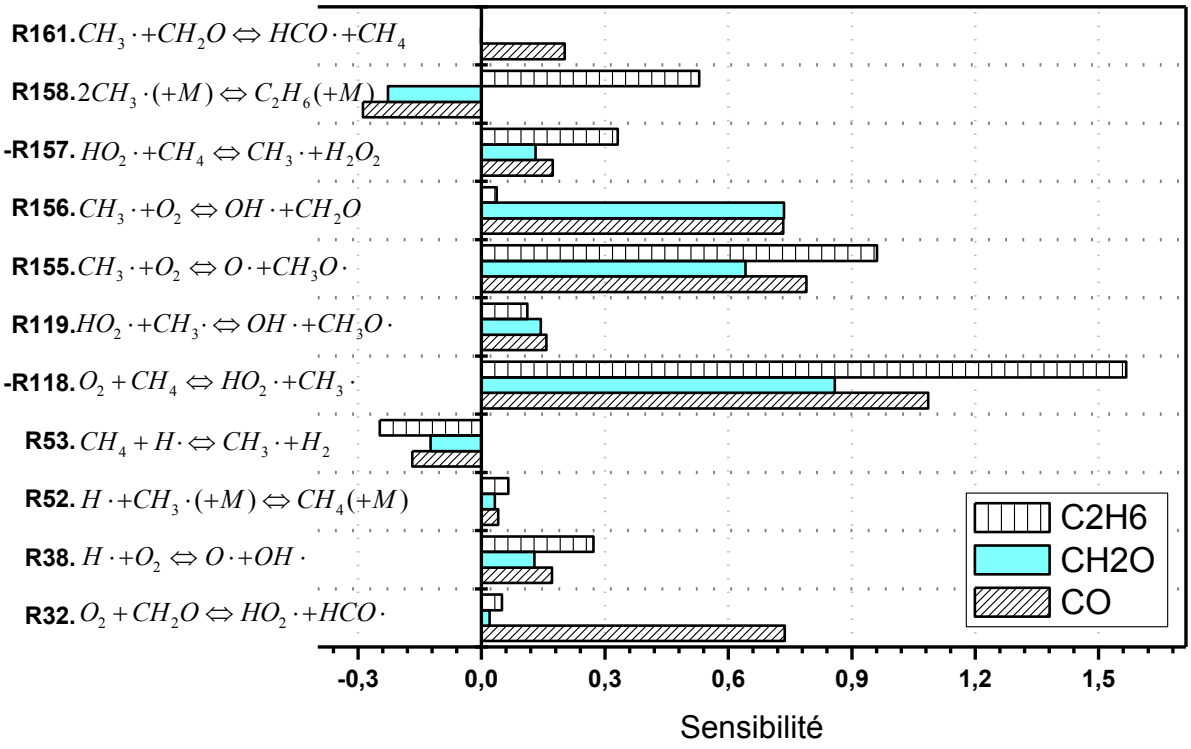


Figure a7-2. Analyses de sensibilité pour HCHO, C_2H_6, et CO pour le premier RPA (2 bar, 950°C, 20ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 90% Ar)

On rappelle que le mécanisme prévoit une augmentation très rapide de la conversion du méthane lorsqu'on augmente le temps de passage, la température ou le rapport X_{O2}/X_{CH4} jusqu'à une valeur critique (par exemple, la Figure 4-4). Ainsi, des analyses de sensibilités ont été réalisées pour CH_4 dans les conditions suivantes : 2 bar, 950°C, 100 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 90% Ar (Figure a7-3). L'objectif est de connaître les réactions sensibles pour la fraction molaire de CH_4 en sortie du réacteur. En outre, la Figure a7-4 présente les profils de concentrations des produits et des radicaux dans ces conditions. Nous observons que la fraction molaire de CH_4 décroît significativement de 60 à 75 ms, conduisant à la conversion totale de CH_4 pour 80 ms. En ce qui concerne les radicaux, le milieu réactionnel est très réactif pour les temps de passage compris entre 60 et 80 ms, en raison des branchements.

Nous constatons, sur la Figure a7-3, que les courbes des coefficients de sensibilité relatifs aux réactions influant la fraction molaire du méthane sont horizontales pour les temps de passage inférieurs à 60 ms. Les coefficients de sensibilité deviennent brusquement importants à partir de 60 ms, temps de passage pour lequel la fraction molaire de CH_4 commence à diminuer (Figure a7-4). D'une part, la réaction qui présente l'influence négative la plus forte sur la concentration en CH_4 (soit une influence positive sur sa conversion) est la réaction R38. Cette réaction de branchement alimente le milieu réactionnel en radicaux OH·, responsables de la consommation de CH_4 le long du réacteur (R98). Une autre réaction ayant

une influence notable sur CH_4 est la réaction d'oxydation de CH_3· en CH_3O· (R119), dans laquelle le radical HO_2· est transformé en OH· qui est un radical beaucoup plus réactif que HO_2·. De plus, la concentration en CH_4 est liée au radical H· par la réaction R10 ainsi que par la réaction R53. D'autre part, la réaction qui présente l'influence positive la plus grande sur la fraction molaire de CH_4 (soit une influence négative sur sa conversion) est la réaction R52, qui mène du radical CH_3· à CH_4 en consommant le radical H·. En compétition avec la réaction R53 pour la consommation du radical H·, les réactions R35 et R37 ont aussi une influence importante sur la concentration en CH_4. Les réactions R45 et R158 exercent également une influence positive sur la fraction molaire de CH_4, car ces deux réactions sont les réactions de terminaison des radicaux importants. Il apparaît donc clairement que la conversion de CH_4 est principalement contrôlée par les radicaux OH· et H·, eux-mêmes dépendants du processus de branchement R38.

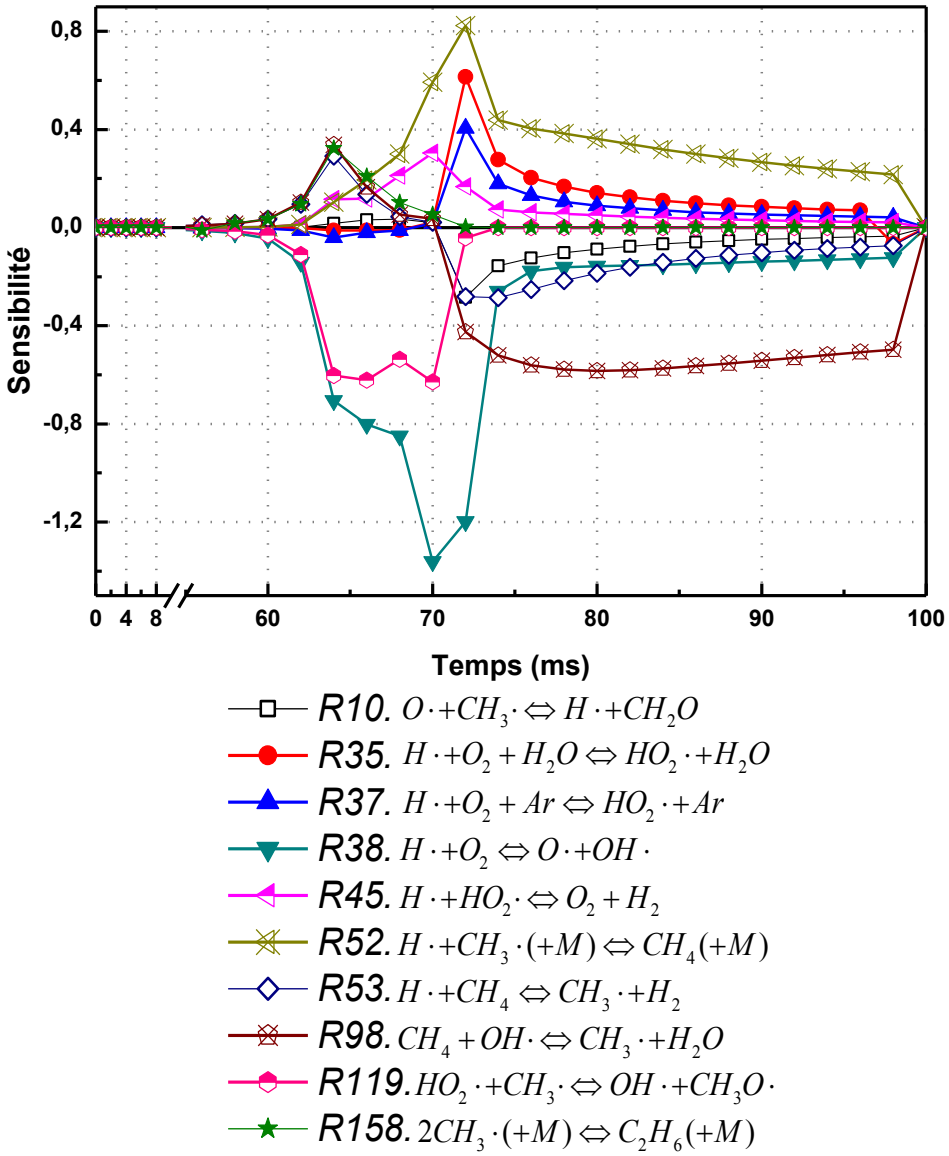


Figure a7-3. Evolution, avec le temps de passage, des coefficients de sensibilité relatifs à CH_4 (2 bar, 950°C, 100 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 90% Ar)

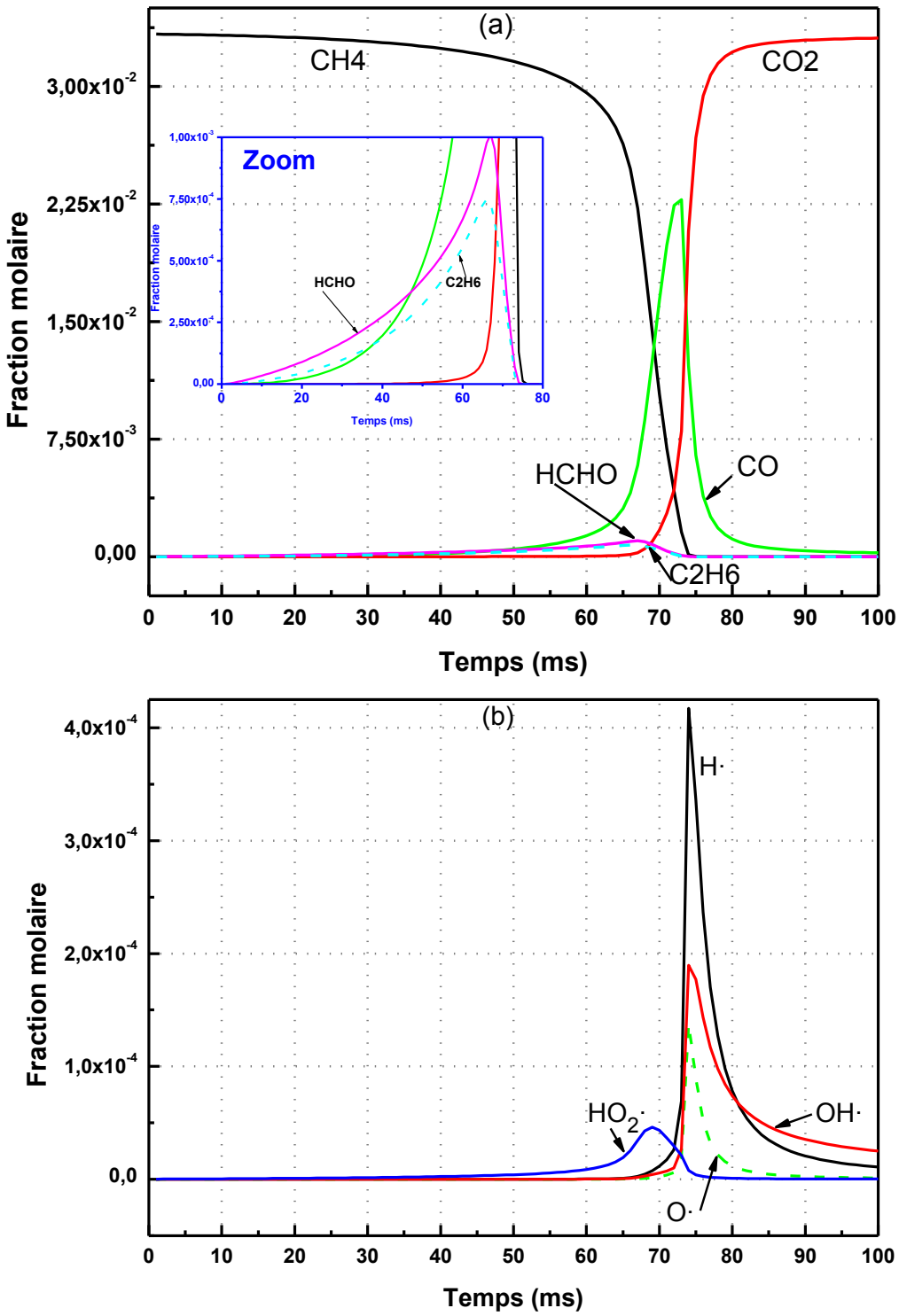


Figure a7-4. Profil de concentration du méthane et des produits (a) et des radicaux (b) le long du réacteur (2bar, 950°C, 100 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2 et 90% Ar)

II. Système CH_4-O_2-NO_2

Les analyses de sensibilité ont été réalisées pour HCHO, NO et NO_2. Les évolutions des coefficients de sensibilités relatifs à ces trois produits en fonction du temps de passage du RPA sont représentées sur la Figure a7-5. Notons que c'est la **vitesse nette** de réaction que Chemkin II utilise pour calculer les coefficients de sensibilité.

On constate, sur la Figure a7-5.a, que les réactions ayant une influence positive sur la fraction molaire de HCHO sont les suivantes : R38, R57, R186, R388, R389 et R421. Au contraire, la réaction R170 qui est compétitive avec la réaction R57 pour la consommation des radicaux $CH_3O^{\cdot}$, présente une influence négative sur la concentration de HCHO, tandis qu'elle conduit à la formation de HCHO. Et aussi les réactions R390 et R189 exercent une influence négative sur la formation nette de HCHO, probablement à cause de la consommation de NO_2.

On rappelle que dans le système sans NO_2 (Figure a7-1), les coefficients de sensibilités relatifs à HCHO diminuent le long du réacteur. Néanmoins, en présence de NO_2, la Figure a7-5.a montre que pour la plupart des réactions présentant une influence majeure sur la concentration de HCHO, la courbe présente deux pics à 1.5 ms (premier RPA) et à 12 ms ($8^{ième}$ RPA), à l'exception des réactions R388 et R421. La réaction R388, qui est responsable de l'amorçage bimoléculaire du méthane au démarrage de la réaction, présente le coefficient le plus important (1.04) après 1.5 ms. La réaction R421 exerce aussi une influence positive importante au début de la réaction (1.8 ms). En outre, on remarque que pour toutes les réactions, les coefficients de sensibilité deviennent quasi nuls à partir de 15 ms, temps de passage pour lequel NO_2 est largement consommé.

Il est intéressant de constater, sur la Figure a7-5.b, que les réactions ayant une influence notable sur la concentration de NO sont les mêmes que celles présentées sur la Figure a7-5.a pour HCHO, à l'exception de R189 qui en est absente. De plus, les coefficients de sensibilité pour chaque RPA sont très voisins pour ces deux produits. En ce qui concerne NO_2 (Figure a7-5.c), les réactions présentant une influence positive sur la concentration de NO_2 sont les suivantes : R390, R170, R101 et R383. A l'inverse, la réaction R389 exerce l'influence négative la plus forte sur la concentration de NO_2 le long du réacteur. Les autres réactions ayant des influences négatives sur NO_2 sont les suivantes : R38, R57, R98 et R119. La réaction R189, qui est une réaction importante pour la transformation de NO_2 en NO, influence la fraction molaire de NO_2 d'une manière particulière. Tout d'abord, elle présente une influence positive pour les temps inférieurs à 15 ms, mais au-delà, cette influence devient négative. En outre, on constate, sur la Figure a7-5.c, que les coefficients de sensibilité relatifs à NO_2 tendent à se stabiliser dans la deuxième partie du réacteur (15-30 ms).

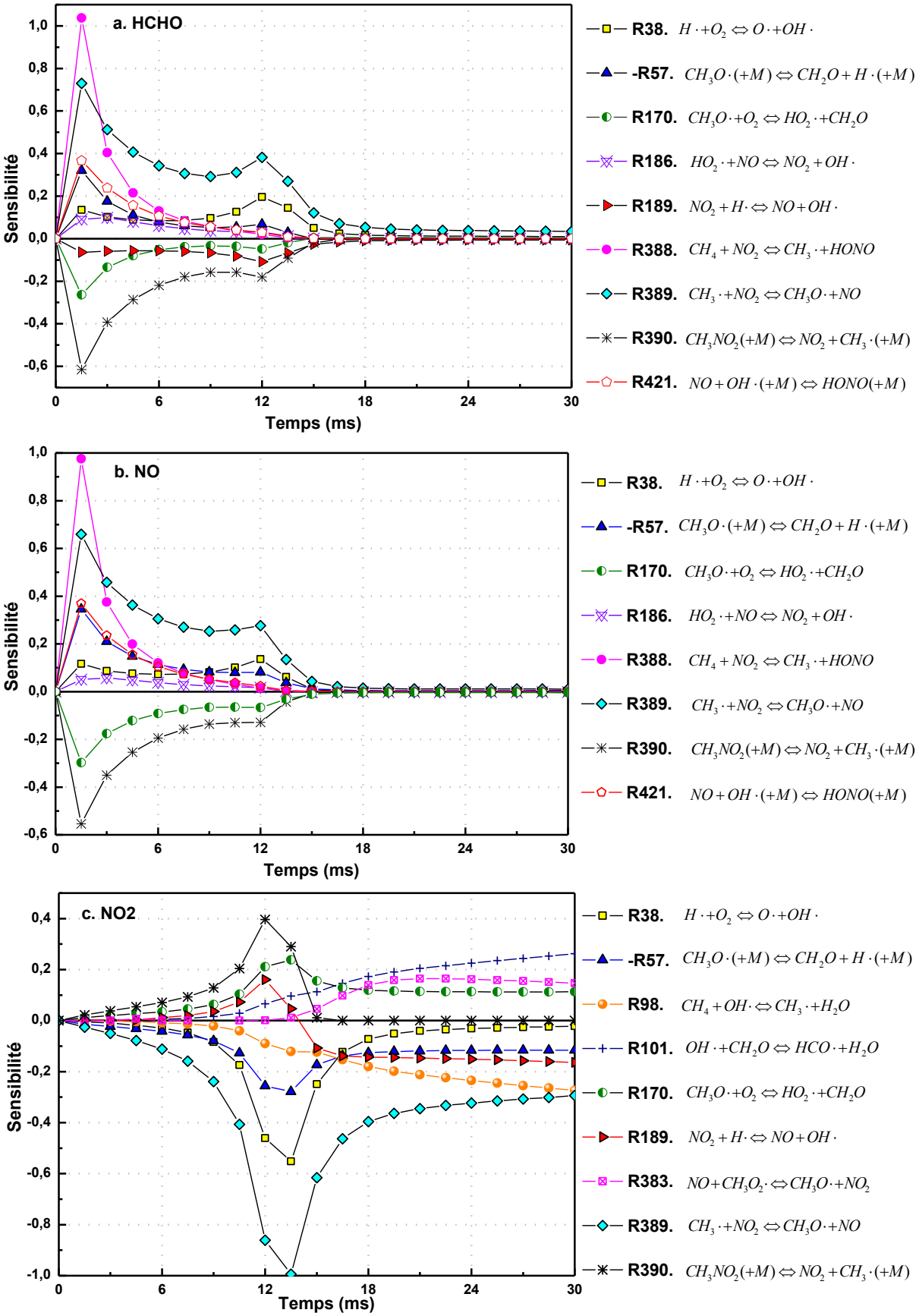


Figure a7-5. Evolution avec le temps de passage des coefficients de sensibilités relatifs à HCHO, NO et NO_2 (2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2 et 89.925%Ar

Annexe 8.

Comparaison avec les autres mécanismes

I. Système CH_4-O_2

Nous présentons, dans ce paragraphe, les résultats des simulations effectuées en utilisant d'autres mécanismes d'oxydation du méthane, à savoir les mécanismes **A.Konnov 0.5** [9], **Leeds méthane 1.5** [10] et « **BaseC_0C_2** » (développé au LRGP) [11]. Ces modèles sont confrontés à nos résultats expérimentaux ainsi qu'au modèle **Gri-Mech 3.0** [12], qui est utilisé dans cette thèse.

A la lecture des figures ci-dessous, il apparaît que Gri-Mech 3.0 est le modèle le plus adapté pour les conditions opératoires particulières de cette thèse. Les conversions du méthane sont surestimées par tous les autres mécanismes.

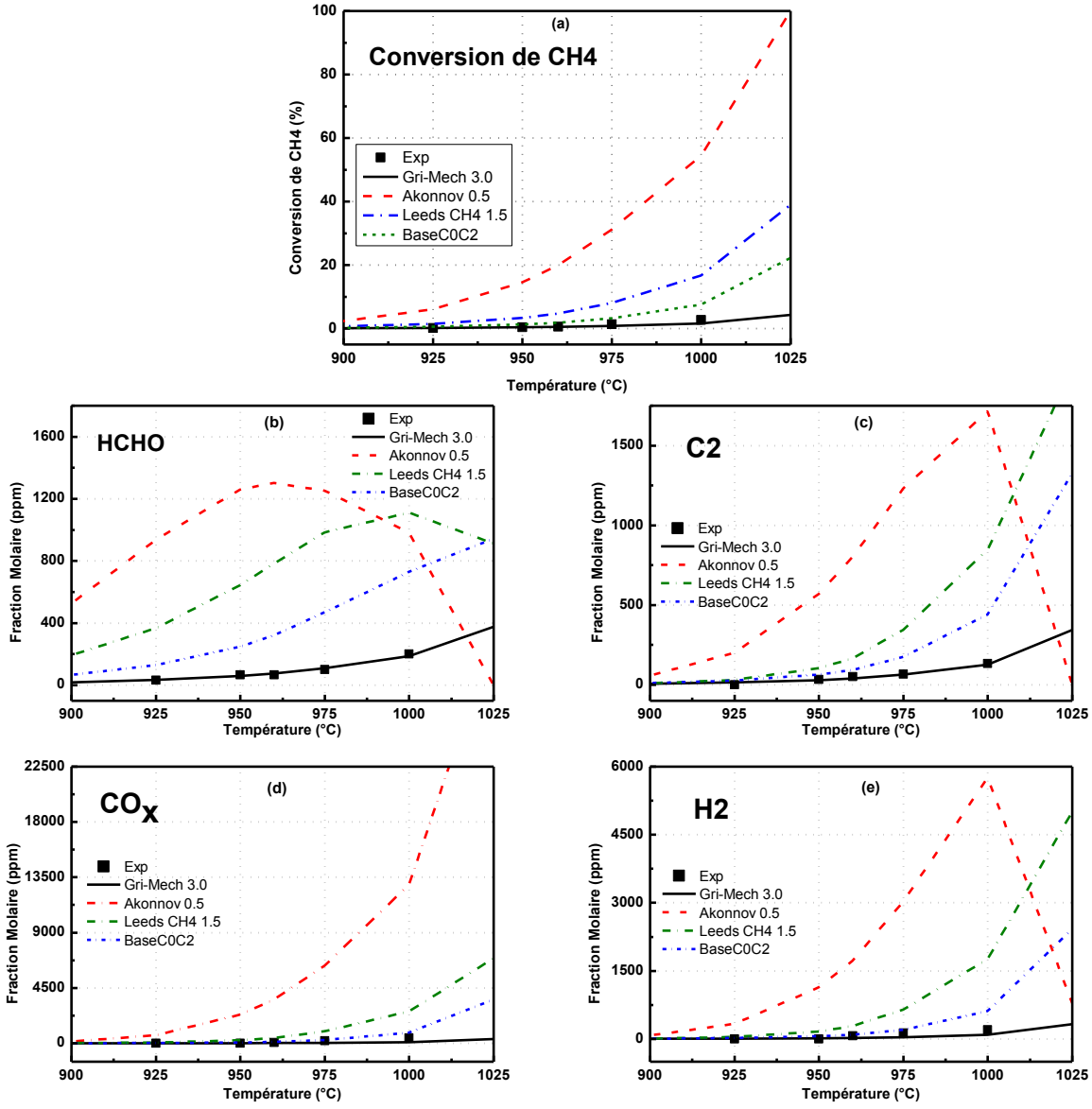


Figure a8-1. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la température (2 bar, 20 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, et avec 90% Ar)

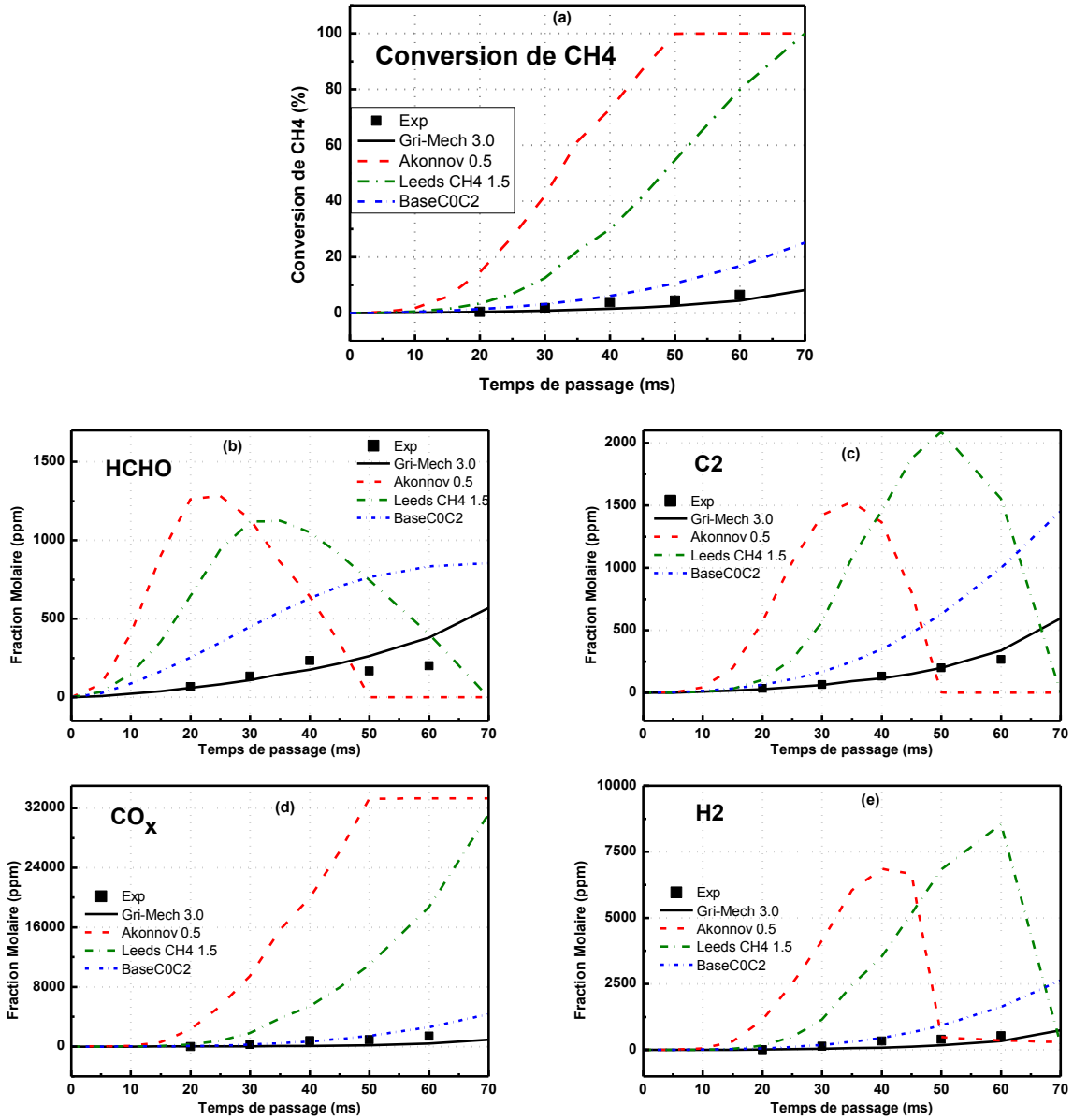


Figure a8-2. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction du temps de passage (2 bar, 950°C, X_{O2}/X_{CH4} = 2, et avec 90% Ar)

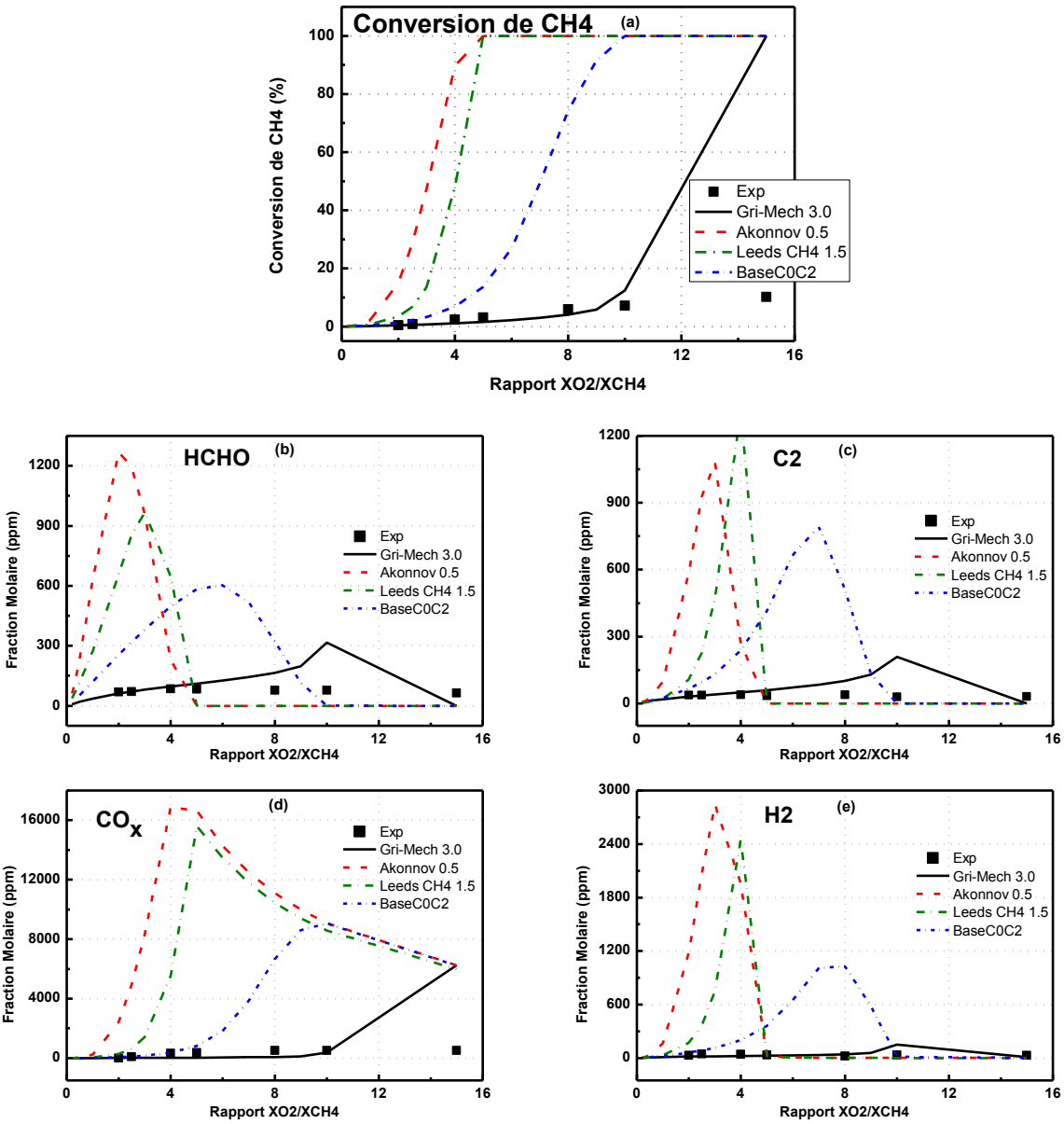


Figure a8-3. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4} (2 bar, 950°C, 20 ms, et avec 90% Ar)

II. Système CH_4-O_2-NO_2

Comme mentionné dans le Chapitre 1 du rapport, Konnov et al. (2005) [13] ont utilisé le modèle **A.Konnov 0.5** [9] comme point de départ pour étudier l'effet de NO_x sur l'oxydation partielle du méthane. Afin de reproduire correctement leurs résultats expérimentaux, les auteurs ont modifié les données thermodynamiques de plusieurs espèces et les constantes de vitesse de certaines réactions, et ajouté la réaction Ra8-1 et des réactions de surface dans le mécanisme

$$CH_3O_2\cdot + NO \Leftrightarrow CH_3O\cdot + NO_2 \qquad \textit{(Ra8-1)}$$

Dans le cadre de cette thèse, nous avons aussi simulé les réactions dans nos conditions opératoires en utilisant le mécanisme de **A.Konnov 0.5 sans aucun ajustement**. Notons que ce mécanisme est composé de 127 espèces et de 1207 réactions élémentaires, et l'espèce CH_3NO_2 n'y est pas incluse.

En regardant les figures ci-dessous, on remarque que le modèle **A.Konnov 0.5** permet de reproduire relativement correctement une partie de nos résultats expérimentaux. Toutefois, il semble que le modèle ne permette pas de prédire correctement l'influence du rapport X_{O2}/X_{CH4} et de la teneur en NO_2. Il existe un décalage important entre modèle et expérience dans les conditions opératoires pour lesquelles les rapports X_{O2}/X_{CH4} et/ou les teneurs en NO_2 sont élevés. De plus, le modèle **A.Konnov 0.5** prévoit une augmentation de la conversion du méthane trop rapide, lorsque la température est supérieure à 750°C (2 bar, 30ms, X_{O2}/X_{CH4} =2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar). Ce décalage est aussi observé pour le modèle utilisé dans cette étude.

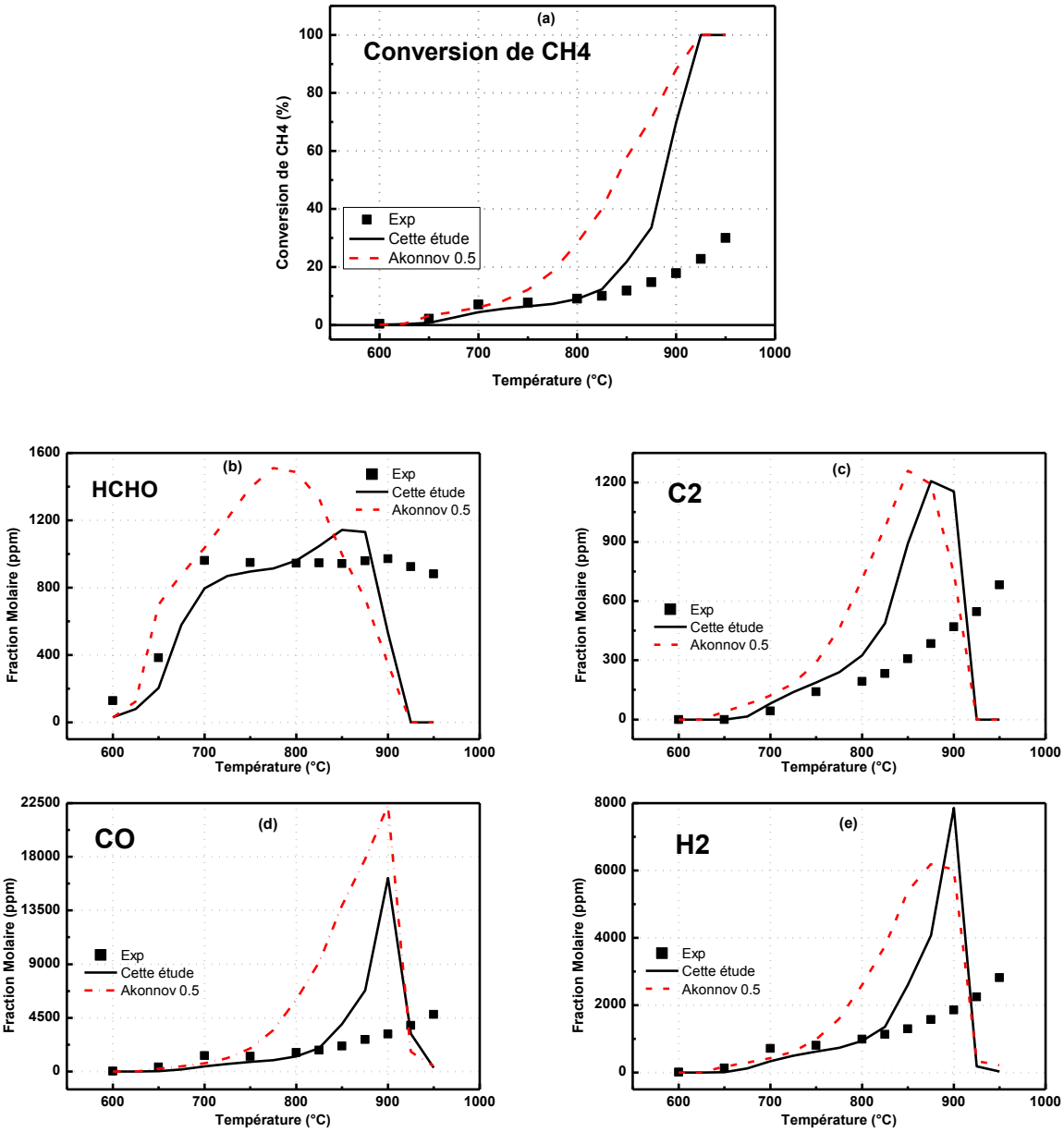


Figure a8-4. Évolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la température (2 bar, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar)

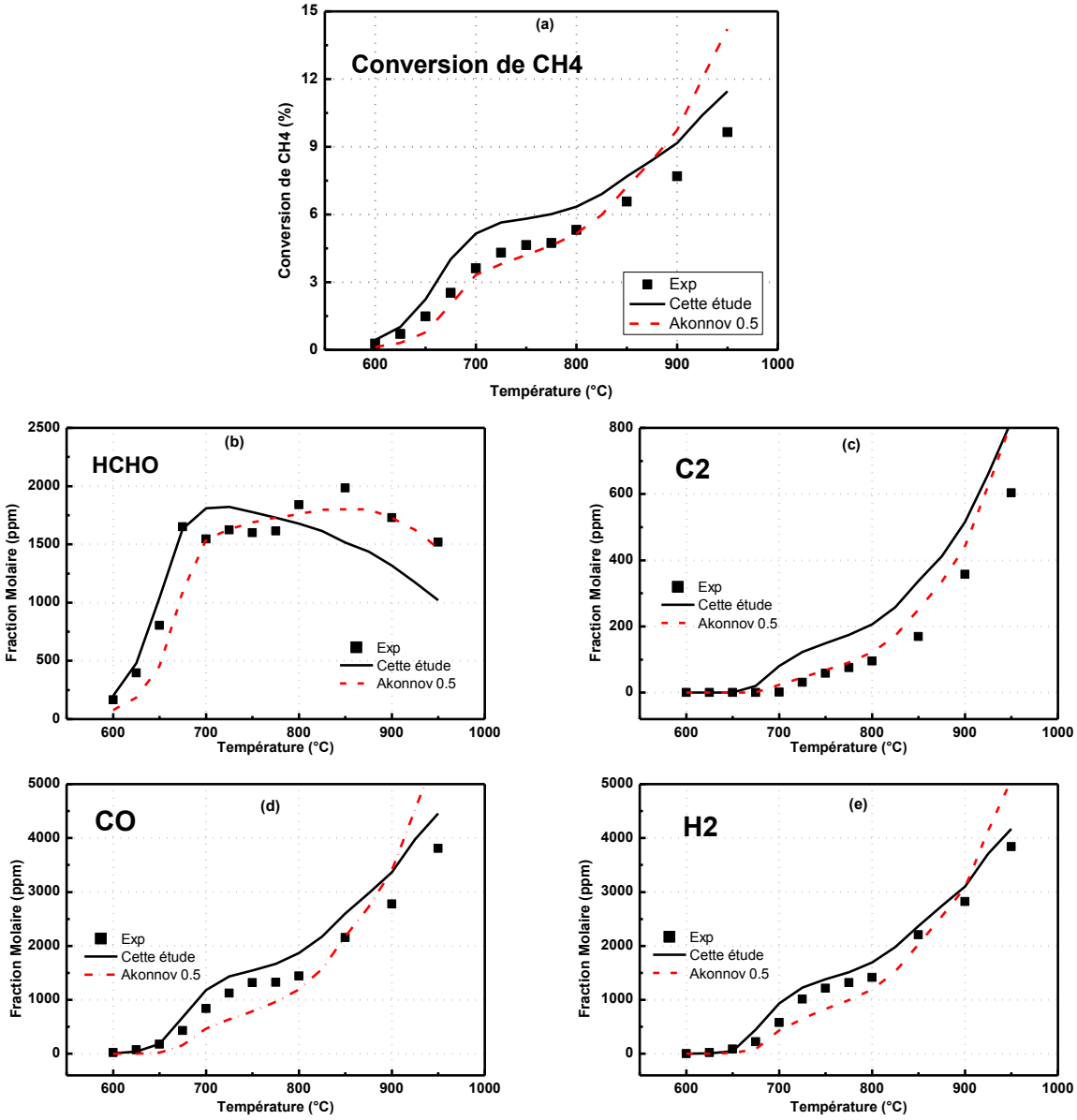


Figure a8-5. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la température (2 bar, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 0.5, 0.3% NO_2 et 89.925% Ar)

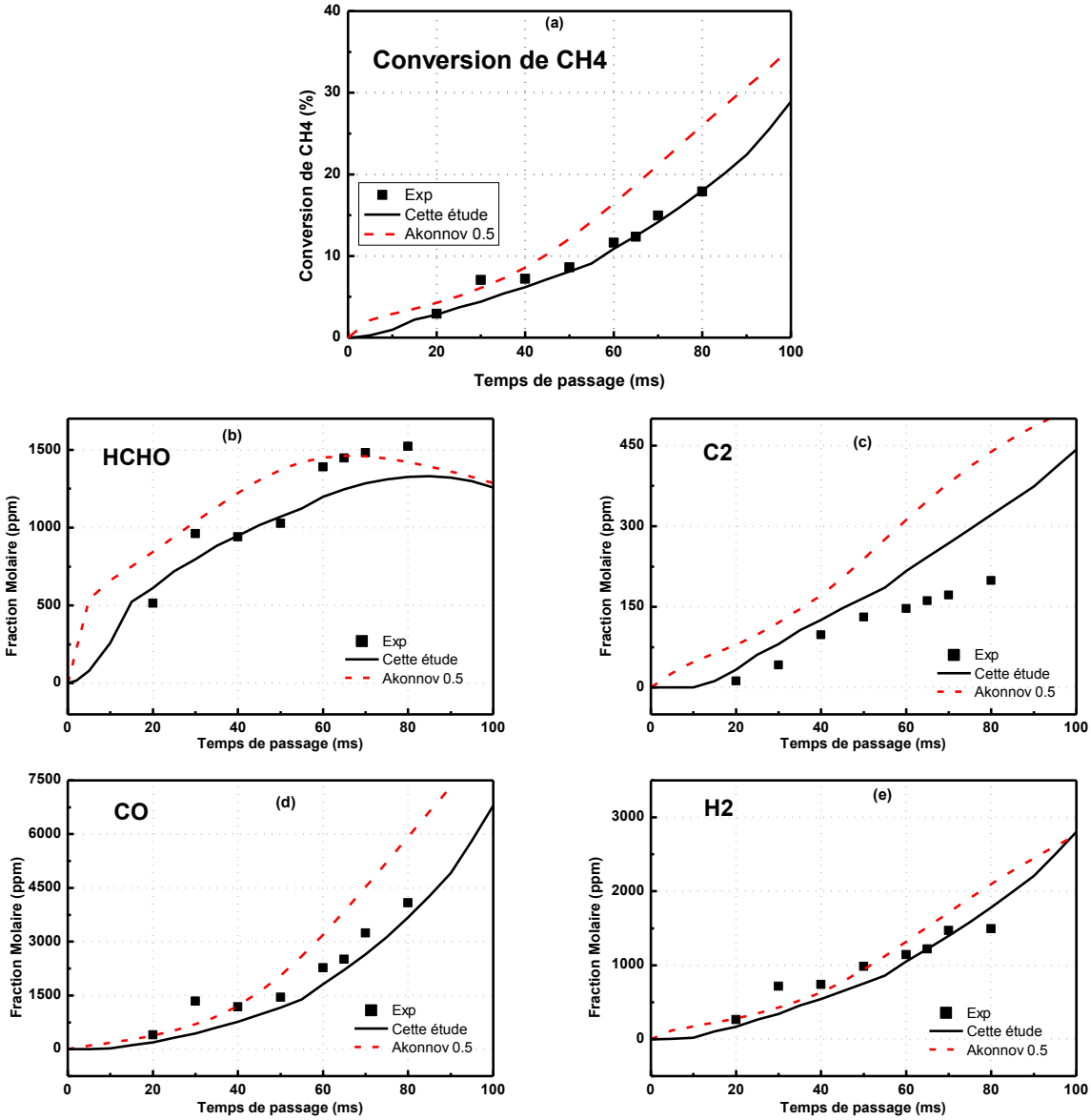


Figure a8-6. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction du temps de passage (2 bar, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 2, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar)

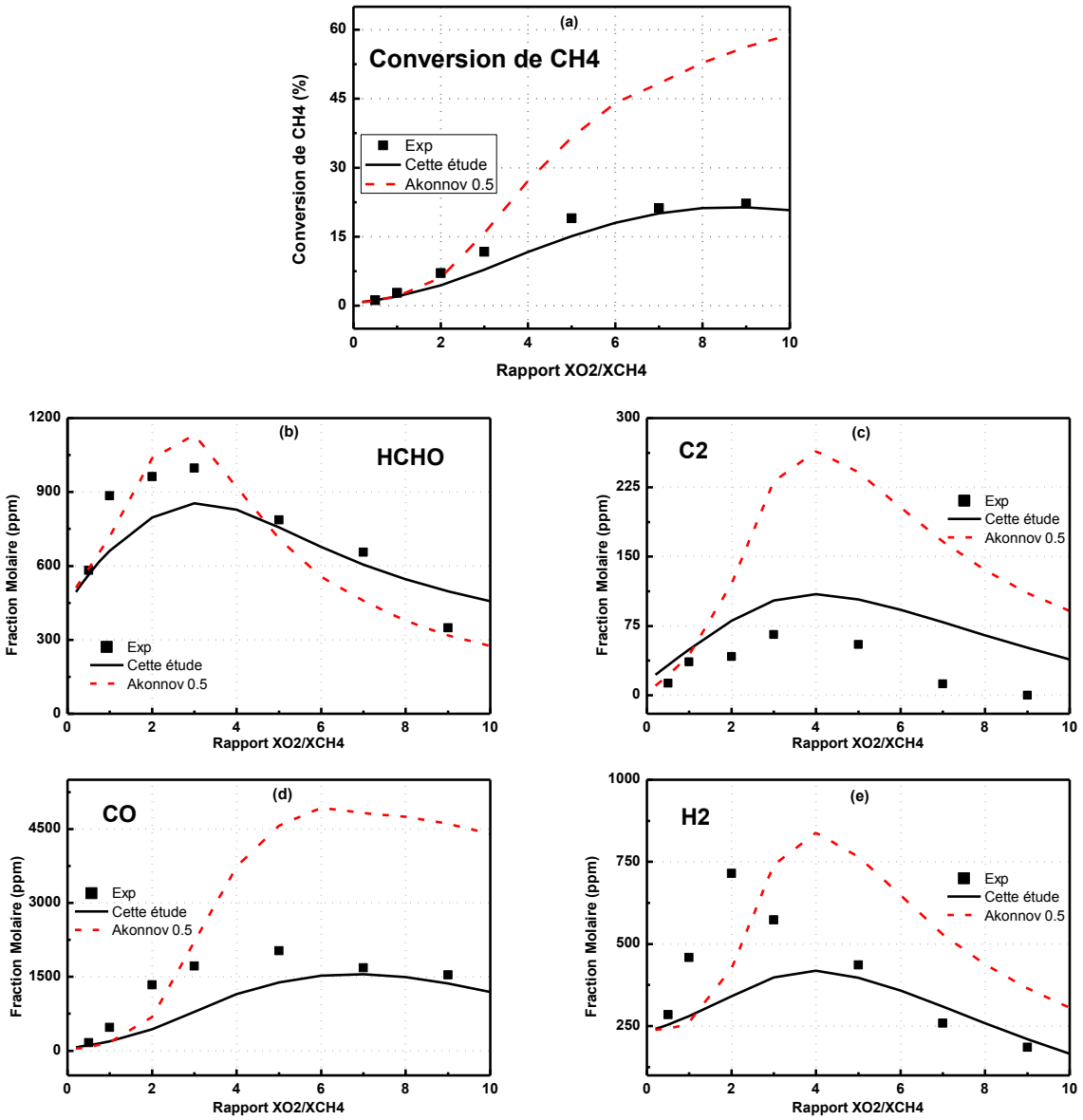


Figure a8-7. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4} (2 bar, 700°C, 30 ms, 0.075% NO_2 et 89.925% Ar)

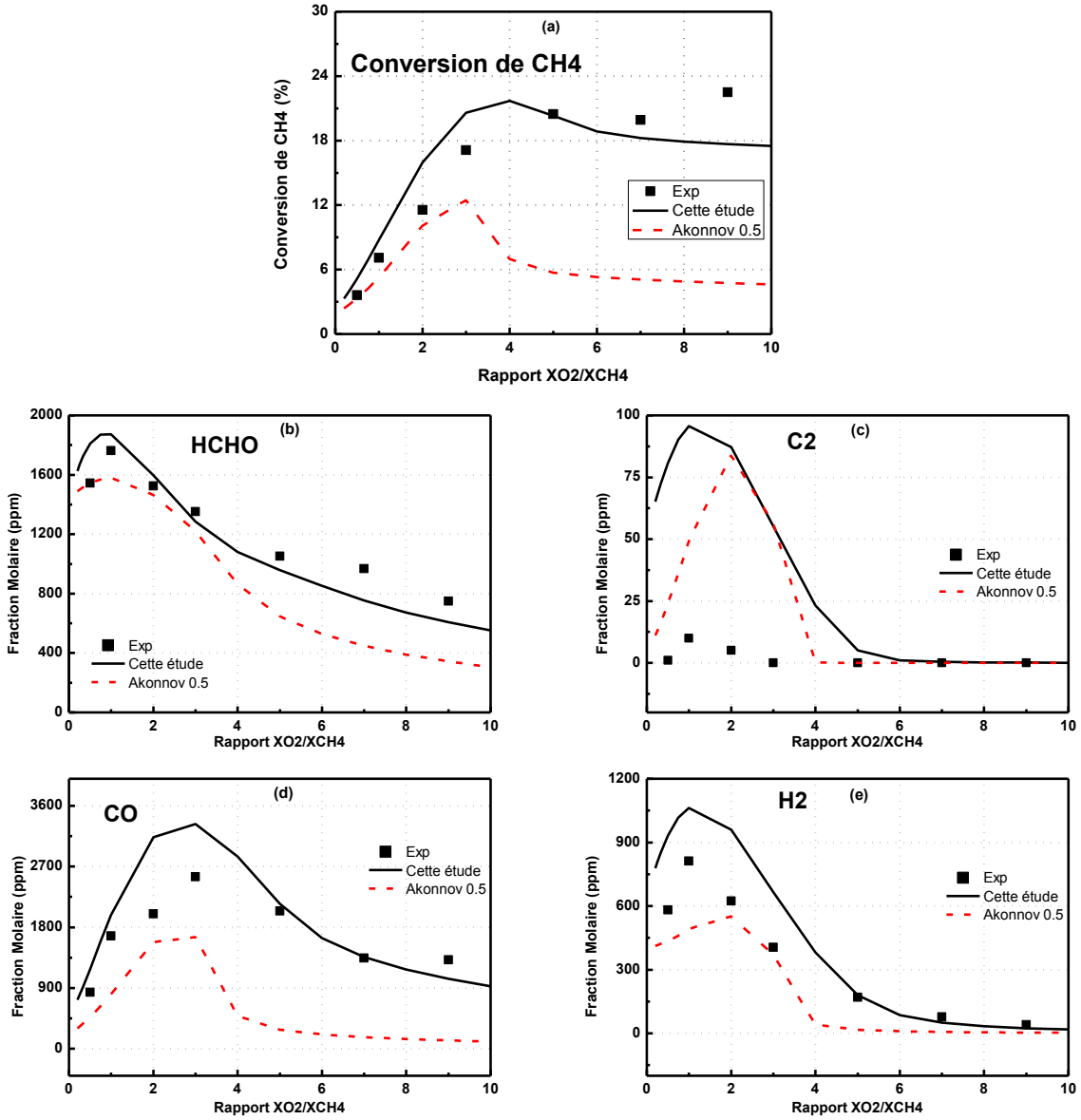


Figure a8-8. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction du rapport X_{O2}/X_{CH4} (2 bar, 700°C, 30 ms, 0.3% NO_2 et 89.7% Ar)

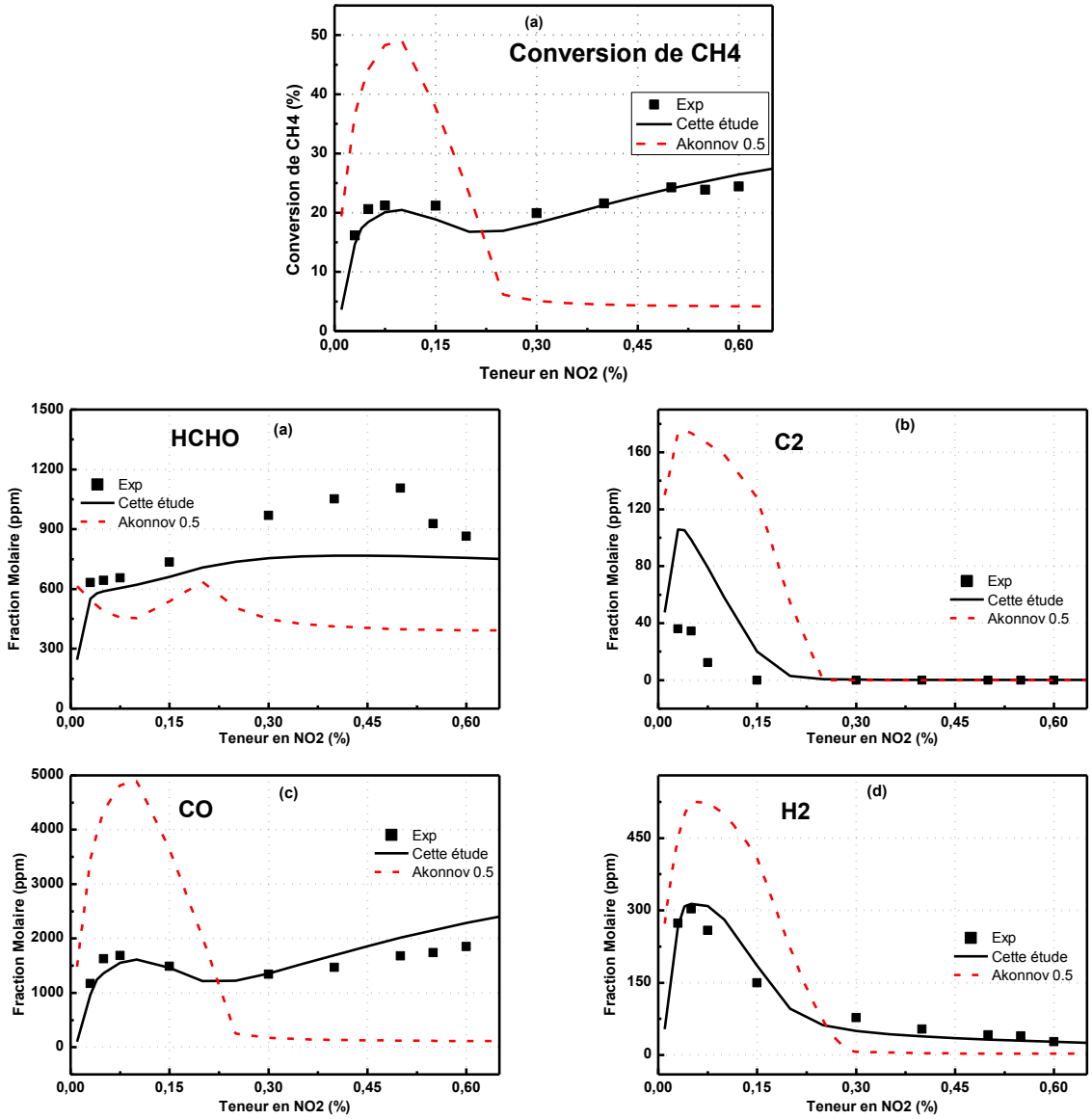


Figure a8-9. Evolution de la conversion du méthane et des fractions molaires des produits en fonction de la teneur en NO_2 (2 bar, 700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 7)

Annexe 9.

Article publié

Chemical Engineering Science 66 (2011) 6331–6340

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ces

Direct conversion of methane in formaldehyde at very short residence time

J. Zhang, V. Burklé-Vitzthum*, P.M. Marquaire, G. Wild, J.M. Commenge

Laboratory of Reaction and Process Engineering (LRGP), UPR 3349 CNRS, Nancy University, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 27 September 2010
Received in revised form
23 February 2011
Accepted 28 March 2011
Available online 28 April 2011

Keywords:
Methane oxidation
Short residence time
Annular microstructure
Kinetics
Gases
Chemical reactors

ABSTRACT

To obtain new kinetic data, a quartz annular flow microreactor was chosen for the experimental investigation of the gas phase partial methane oxidation to formaldehyde under high temperature (1173–1273 K) and short residence time (20–60 ms). High formaldehyde selectivity (up to 80%) is achieved, but the yield remains low. For a single pass operation, the best HCHO experimental yield is 2.4%. The kinetic simulation using GRI-Mech 3.0 shows an overall good agreement with the experimental data, though there does exist some discrepancies for some conditions. The general pathways of the reaction show that HCHO is formed mainly from direct oxidation of methyl radical CH_3 by O_2, and partly from dehydrogenation or oxidation of methoxy radical CH_3O.

© 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Direct partial oxidation of methane to C_1-oxygenates (methanol and formaldehyde) could be a promising alternative process for the effective use of abundant natural gas resources. Previous researches dedicated to this reaction have involved gas phase homogeneous reactions (Arutyunov et al., 2002; Casey et al., 1994; Feng et al., 1994; Foulds and Gray, 1995; Foulds et al., 1993; Rasmussen and Glarborg, 2008; Thomas et al., 1992; Walsh et al., 1992; Yarlagadda et al., 1988; Zhang et al., 2002) as well as catalytic reactions (Fajardo et al., 2008; Lou et al., 2008; Nguyen et al., 2006; Parmaliana et al., 1993; Spencer, 1988; Zhang et al., 2009). Regarding formaldehyde, in the studied conditions, it always seems to be found in trace amounts in the gas phase reaction with poor selectivity and yield. High formaldehyde selectivity ($>80\%$) is obtained in the catalytic reaction, but the methane conversion remains systematically low ($<2\%$) (Fajardo et al., 2008; Lou et al., 2008; Nguyen et al., 2006; Zhang et al., 2009). Thus, as reported by Zhang et al. (2009), the HCHO yield over a single pass of catalytic reaction is still on the range of 1–2% ($<4\%$). Within these years, nitrogen oxides (NO_x) have been used to serve as radical initiators to optimize the formation of formaldehyde or methanol (Bañares et al., 1998; Rasmussen et al., 2008b; Takemoto et al., 2001; Teng et al., 2000; Zalc et al., 2006), which may lead to relatively higher yields (Bañares et al., 1998). Meanwhile it is noticeable that high formaldehyde yields ($>10\%$) have been reported in several papers (Amir-Ebrahimi and Rooney, 1989; Bafas et al., 2001; Yu et al., 1998), where a specially designed reactor, a particular catalyst or a recycle process is used.

In recent years, high temperature and short contact time (or residence time) processes have attracted great attention. This kind of technology could be considered to be an attractive alternative approach for chemical synthesis because of its better conversions and selectivities (Schmidt, 2000; Wanat et al., 2005). Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas under these conditions has been extensively studied (Bobrova et al., 2009; Hickman and Schmidt, 1993; Mitri et al., 2004; Popova et al., 2009) and some microkinetic models for catalytic methane oxidation have been developed (Fleys et al., 2007; Maestri et al., 2009; Mhadeshwar and Vlachos, 2007). However, to the best of our knowledge, there does not appear to be any previous attempt to deal particularly with partial oxidation of methane in formaldehyde under high temperature and short residence time. Indeed, on the one hand, the activation of the high energy in the C–H bond of methane always requires a catalyst or high temperature (Foulds and Gray, 1995; Tabata et al., 2002). On the other hand, to obtain formaldehyde, which is an intermediate in methane sequential oxidation, the short residence time might be a suitable option.

From the kinetic point of view, which is an important issue in reactor design as well as in reaction processes, the gas phase methane oxidation has been largely studied and various mechanisms have been proposed, such as the mechanism of Dagaut et al. (1991), the C_0C_2 mechanism (Barbe et al., 1995), the Leeds mechanism (Hughes et al., 2001), the GRI-Mech 3.0 (Smith et al., 1999), the Konnov mechanism 0.5 (Konnov, 2000), etc.

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 17 50 93; fax: +33 3 83 37 81 20.
E-mail address: valerie.vitzthum@ensic.inpl-nancy.fr (V. Burklé-Vitzthum).

0009-2509/$ - see front matter © 2011 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.ces.2011.03.059

More recently, Rasmussen et al. (2008a) have developed a mechanism for homogeneous combustion of methane and ethane for the intermediate temperature range (500–1100 K) and high pressure (up to 100 bar). The kinetic models are usually developed and validated on experimental results. Thus, the extrapolation at conditions outside the range of experimental verification should be very cautious to avoid getting unreasonable results. However, there is a general lack of kinetic model developed for high temperature and short residence time. Furthermore, in the case of high temperature (>1073 K), the homogeneous reactions may also play an important role in catalytic partial oxidation of methane (Slepterev et al., 2007). Coupling homogeneous and heterogeneous reactions needs a reliable gas phase mechanism to better understand their interplay. Hence, it is crucial to find out the performance of existing methane oxidation mechanism under high temperature and short residence time not only for purely gas phase processes but also for catalytic processes.

In the present work, an experimental study of gas phase oxidation of methane to formaldehyde was carried out in an annular flow microreactor under high temperature and short residence time. The effect of temperature, residence time and input composition (X_{O_2}/X_{CH_4}) was investigated experimentally. Considering the various validation conditions of available methane oxidation mechanisms, GRI-Mech 3.0 was chosen for the simulation in this study. It was optimized for a wide range of conditions, roughly 1000–2500 K and 0.01–10 bar. The equivalence ratio (defined as $(X_{CH_4}/X_{O_2})/(X_{O_2}/X_{CH_4})_{\text{stoich.}}$) validation is in the range of 0.1–5, corresponding to 0.4–20 for the X_{O_2}/X_{CH_4} ratio. Moreover, it is worth mentioning that GRI-Mech 3.0 was released including formaldehyde target optimization, which is very valuable for the present work. The simulated results were compared with that of experimentation and the reaction pathways were discussed. The main purpose of this paper is to provide new kinetic data so as to evaluate the performance of GRI-Mech 3.0 for the methane partial oxidation under high temperature and short residence time conditions. It is a contribution to a better understanding of the mechanism, and may also provide useful knowledge to a potential industrial production of HCHO under similar conditions.

2. Experimental details

2.1. Experimental setup

The experiments were performed using a quartz annular flow microreactor, followed by an online Gas Chromatography (GC) and a High Performance Liquid Chromatography (HPLC) analysis. The experimental installation layout is shown in Fig. 1.

The reactant gases, composed of methane, oxygen, and argon, are premixed prior to be injected in the microreactor. The mixture is highly diluted with argon (generally 90% in mole fraction), to control precisely the reaction temperature and avoid reaching the explosion limits of CH_4/O_2 mixtures. All flow rates are regulated via mass flow rate controllers (Bronkhorst).

2.2. Microreactor

The chosen microreactor is installed vertically, and presents an annular space 0.5 mm wide. The thickness of both the tubes is 1 mm. This reactor configuration is especially suitable to study the high temperature and short residence time processes. Quartz allows to work up to 1323 K and it is relatively inert which minimizes the surface reaction. Short residence time (down to 20 ms) can be achieved by high feed flow rate. Also, a negligible pressure drop was observed under all experimental conditions,

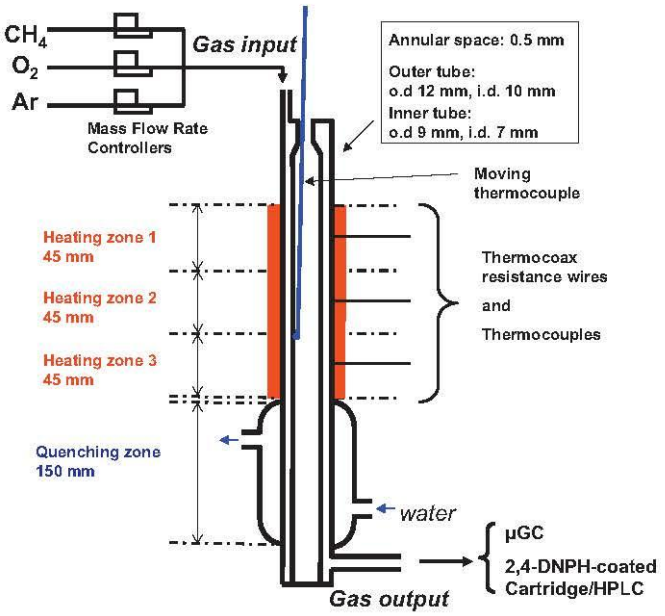


Fig. 1. Experimental installation layout.

which is consistent with the other studies (Beretta et al., 1999; Houzelot and Villermaux, 1977). In addition, due to its high surface/volume ratio (40 cm^{-1}), this annular microreactor allows very rapid heating and quenching of the gas flow (10^6 K/s) (Houzelot and Villermaux, 1977). Furthermore, compared with a conventional reactor, this microreactor exhibits safety advantages in conducting highly reactive processes by its efficient heat management and small reaction volumes (Jensen, 2001; Löwe et al., 2002; Mills et al., 2007).

In order to evaluate the axial dispersion along the reactor, the axial Peclet number was calculated in the reactive zone (L=13.5 cm). The molecular diffusivity at reaction temperature was calculated by using Bird et al. (2002) and the Lennard–Jones parameters were taken from Howard (2010). The axial diffusivity was evaluated by the correlation of Wehner and Wilhelm (1956), and finally the Peclet number was found greater than 300, which corresponds to a very good plug flow reactor. Moreover, an experimental characterization by residence time distribution (RTD) and a computational fluid dynamics (CFD) verification were performed (Burklé-Vitzthum et al., 2010) in order to confirm this plug flow behavior.

The microreactor is heated by three independent Thermocoax resistance wires. The total heating length is 13.5 cm while the heating volume is 2.0 cm^3. Three K-type (chromel–alumel) thermocouples, connected to the temperature controllers (Eurotherm), are fitted, respectively, in the center of the three heating zones to regulate the temperature. We note that all the experimental reaction temperatures indicated in this paper correspond to the set-points of the temperature controllers. Downstream the heating zone, the indirect quenching is performed by a heat exchanger located on the periphery of the external tube of the annular zone. Cold water is used as cooling fluid. The system pressure is monitored by two pressure sensors which are placed upstream and downstream of the reactor, and controlled by a membrane pressure regulator (Leybold).

Due to the very small annular space of the microreactor, the axial temperature profile was only measured by moving a K-type thermocouple up and down the external wall of the inner tube. In order to evaluate the difference between the wall and the gas temperature, the temperature profile was measured in another slightly different reactor (annular gap: 1 mm). The results show

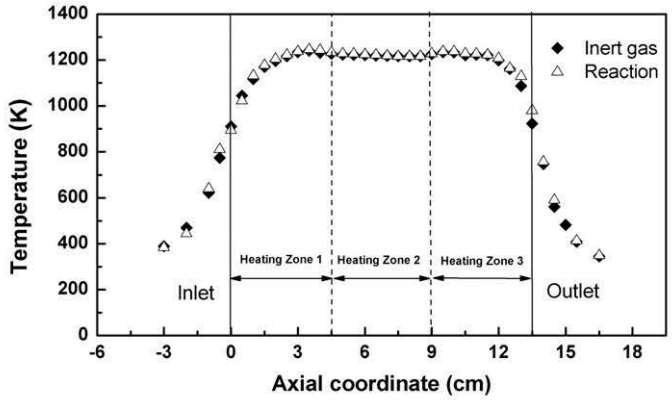


Fig. 2. Temperature profiles in the microreactor. Reaction conditions: P_t=2 bar, T=1223 K, $X_{O_2}/X_{CH_4}=2$, τ=20 ms and with 90% Ar dilution.

that the temperature difference between the wall and the gas is negligible in the flat temperature profile zone and ±5 K outside this zone. Hence, the difference between the wall and the gas temperature in the presented microreactor would also be very minor. Typical axial temperature profiles in the reactor are plotted in Fig. 2. With the intention to find whether a hot spot exists, the temperature profile with the reaction is compared with that of the inert gas (Ar) under the same conditions. As the reaction is highly exothermic, the appearance of a hot spot during methane oxidation was observed by several authors (Chun and Anthony, 1993b; Zhang et al., 2008). In our case, the reactor temperature increases from about 5 K when the reaction occurs. Nevertheless, there is no major difference between both profiles, which means that no particular hot spot caused by the reaction exists in the reactor. This is reasonable for our highly diluted conditions. As shown in Fig. 2, the microreactor achieved a nearly flat temperature profile in the center of the heating zone (2.5–12 cm in axial coordinate). Accordingly, the reactive length is about 9.5 cm, representing 70% of the heating zone. A temperature profile of a conventional tubular reactor of the same cross section was also measured in parallel under the same conditions, which presents much shorter flat temperature profile than that obtained in this annular microreactor.

2.3. Experimental conditions and analysis

In the present work, the influence of some parameters was investigated as follows: temperature (1173–1273 K), residence time (20–60 ms), and composition of the reactants (X_{O_2}/X_{CH_4}=0.5–15). All the reactions were conducted at 2 bar.

The products compositions (except HCHO) are analyzed by an online micro-GC (μGC, Agilent 3000A, TCD) equipped with two columns: a Molecular Sieve 5A column using argon as a carrier gas and a Poraplot U column using helium as a carrier gas. Calibrated in advance by standard gas compounds (Air liquid or Messer, ±2%), the μGC permits to detect quantitatively the following compounds in 4 min: O_2, CH_4, H_2, CO, CO_2, C_2H_2, C_2H_4, and C_2H_6. The typical overall limit of quantification of the compounds is 10 ppm, except for the CO, which is 50 ppm. The repeatability of the analysis system is estimated to be about 1% relative standard deviation (RSD). For H_2O, HCHO and CH_3OH, their presences can be detected by μGC, but unfortunately cannot be quantified in a reproductive manner.

HCHO is quantified by a DNPH derivatization-HPLC method, which has been widely used for measurement of airborne carbonyls in ambient samples as well as sources samples for more than three decades. More details are described in two American standard methods (NIOSH, 2003; US-EPA, 1999). HCHO is first trapped by a 2,4-DNPH-coated cartridge (Supelco) and then eluted slowly with acetonitrile. The recovery of the HCHO–DNPH derivatives from the cartridge is estimated >95%. The collected samples are analyzed by HPLC (Shimadzu LC-10AS), consisting of two pumps, a Rheodyne sample injector fitted with 50 μL loop, an Apollo C_{18} Column (250 mm × 4.6 mm i.d.; 5 μm particle size), a UV detector at 360 nm and an integrator (Star 5.5 of Varian). The chromatographic separation is performed isocratically at room temperature with acetonitrile–water (45:55, v/v) as mobile phase at flow rate of 1 mL/min. The calibration was performed under identical analysis conditions as that of the samples, by using a commercial standard solution of HCHO–DNPH derivatives (Sigma-Aldrich). The solvents used in this study are of HPLC grade. The RSD of this HCHO analysis method was estimated in the range of 7%.

All data were collected at steady state and were verified by at least five reproducible sets of GC data. The quantified reaction products were HCHO, CO, CO_2, H_2, C_2H_4 and C_2H_6. The formation of H_2O was detected under certain experimental conditions, but it could not be analyzed quantitatively as mentioned previously. Thus, only carbon balance could be verified. No CH_3OH was detected in all of the experiments. In fact, almost all the productions of CH_3OH reported in gas phase oxidation of methane were carried out at conditions of relative high pressure (>10 bar) and medium temperature (700–900 K) (Lødeng et al., 1995; Rasmussen et al., 2008a), which are very different compared with the conditions applied in the present work.

2.4. Calculation formulae

The residence time τ in the microreactor was defined as

$$\tau = V/Q(T_r,P_r) \quad (1)$$

It was calculated through total flow rate of the mixture at reaction temperature and pressure $Q(T_r,P_r)$, and was based on the total heated volume V for simplicity.

At high methane conversion (>10%), the carbon balance (CB) was checked, according to

$$CB = \sum_i n_i X_i/(X^{in}_{CH_4} - X^{out}_{CH_4}) \quad (2)$$

where X_i is the mole fraction of product i, n_i is the number of the carbon atoms per molecule of product i, $X^{in}_{CH_4}$ and $X^{out}_{CH_4}$ denote the inlet and outlet methane mole fraction of the microreactor, respectively. Unfortunately, it was not possible to calculate the CB for the reaction of low methane conversion according to Eq. (2) due to the erroneous measurement by μGC (1% RSD). Hence, Eq. (3) was used to calculate the CB for the reaction at low methane conversion, as presented in following way:

$$CB = \left(\sum_i n_i X_i + X^{out}_{CH_4}\right)\Big/ X^{in}_{CH_4} \quad (3)$$

The results were found to be 1 ± 0.05.

For the same reason as for CB calculation at low methane conversion, it is difficult to calculate the methane conversion C_{CH_4} due to the small difference between the inlet and outlet methane mole fraction. Consequently, it was determined on a carbon product basis, which was calculated according to:

$$C_{CH_4} = \sum_i n_i X_i / X^{in}_{CH_4} \quad (4)$$

The carbon product yield Y_i and H_2 yield were calculated as follows:

$$Y_i = n_i X_i / X^{in}_{CH_4} \quad (5)$$

$$Y_{H_2} = X_{H_2}/(2X^{in}_{CH_4}) \quad (6)$$

The carbon product selectivity S_i and H_2 selectivity were defined as follows:

$$S_i = n_i X \Big/ \sum_i n_i X_i \tag{7}$$

$$S_{H_2} = X_{H_2} \Big/ (2 \sum_i n_i X_i) \tag{8}$$

It should be noted that in Eqs. (2)–(8), the flow rate between the inlet and outlet of the microreactor was assumed constant due to the highly diluted reactants and low methane conversion. The mole fraction of product i was derived directly from the analytical results of μGC or HPLC.

3. Experimental results and discussion

3.1. Effects of temperature

No significant products were detected until a temperature of at least 1198 K was reached, at 2 bar, 20 ms, X_{O_2}/X_{CH_4} ratio 2 and with 90% Ar dilution. The effect of temperature upon oxidation is illustrated in Fig. 3. As shown in Fig. 3b, the yield in each product increases when the temperature increases from 1198 to 1273 K. Accordingly, the total conversion of methane, which increases from 0.15% to 2.7%, is clearly influenced by the temperature.

As Fig. 3a displays, HCHO and C_2H_6 are first produced, with selectivities of 80% and 20%, respectively, at 1198 K, indicating that HCHO and C_2H_6 might be the primary products of the reaction. No CO is produced below 1223 K. Its selectivity reaches 35% at 1248 K, and then falls to 25% at 1273 K. However, the production of CO_2 begins at 1223 K and increases very rapidly with the increasing temperature. That might be due to the consecutive oxidation of CO to CO_2 at higher temperature. H_2 is also observed in the outlet stream. Its selectivity is not affected significantly by the increasing temperature, and its yield increases as that of other products. It is interesting to note that the total selectivity of coupling products C_2 (C_2H_6 and C_2H_4) passes through a maximum (52%) at 1223 K and then remains constant at about 30% from 1233 to 1273 K. Regarding the general pathways of the methane partial oxidation, the coupling products C_2 and the oxidative products (HCHO, CO and CO_2) are all formed via the methyl radical CH_3. Accordingly, there is a competition between these two pathways. In the range of temperature from 1223 to 1273 K, it seems that the temperature has only a slight influence on this competition.

3.2. Effects of residence time

Fig. 4 displays the effects of the residence time, which were studied by changing the total mixture feed rate. As it can be seen

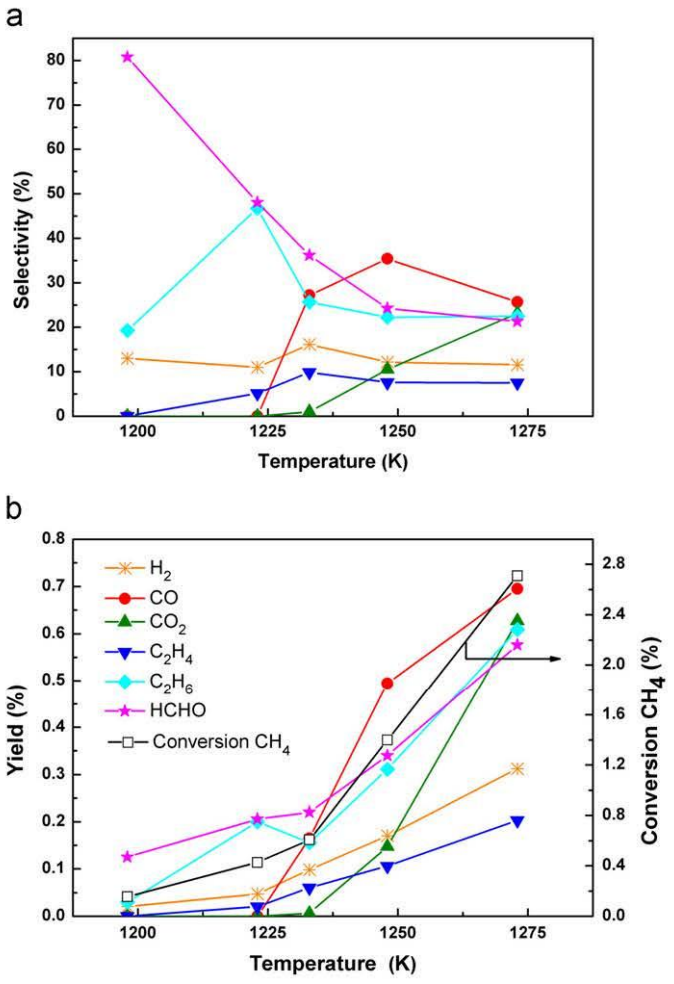


Fig. 3. Effect of temperature on the product selectivities and yields as well as the methane conversion. Reaction conditions: $P_t = 2$ bar, $\tau = 20$ ms, $X_{O_2}/X_{CH_4} = 2$, and with 90% Ar.

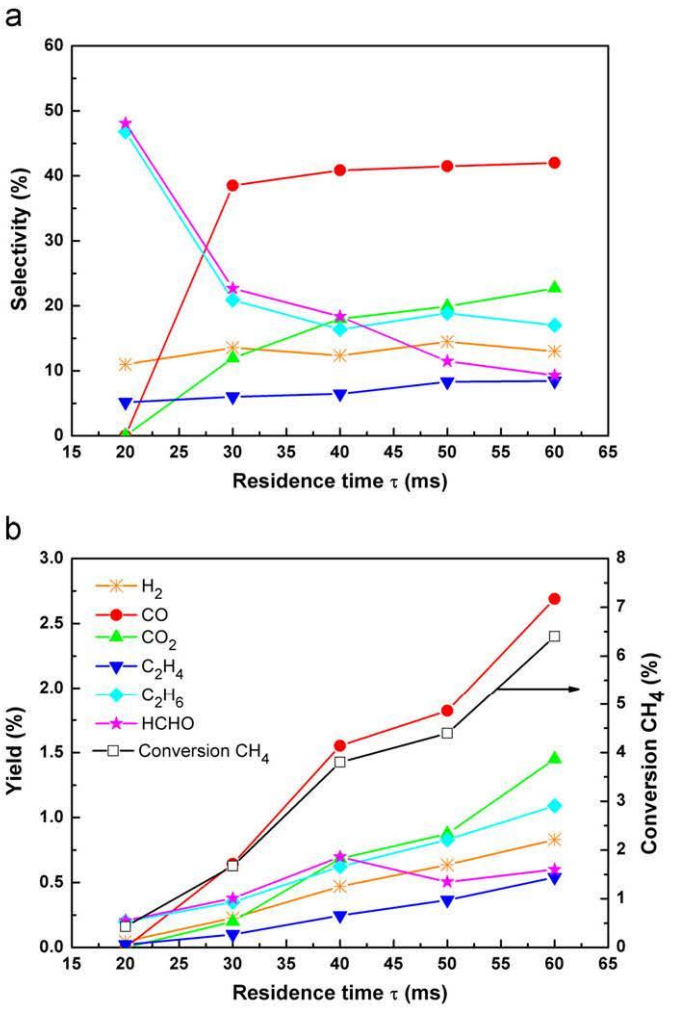


Fig. 4. Effect of residence time on the product selectivities and yields as well as the methane conversion. Reaction conditions: $P_t = 2$ bar, $T = 1223$ K, $X_{O_2}/X_{CH_4} = 2$, and with 90% Ar.

in Fig. 4b, it is obvious that the methane conversion increases with increasing residence time (by a factor of 15 from 20 to 60 ms). The yields in most of the products are favored by an increasing residence time, except for HCHO. As an intermediate in the consecutive partial oxidative reactions, the HCHO yield reaches a maximum close to 40 ms.

As it can be seen in Fig. 4a, the H_2 selectivity is almost not influenced by the residence time, and remains fairly around 13%. The HCHO selectivity decreases from 48% to 9.3% with the increasing residence time. Accordingly, the CO_x (CO and CO_2) selectivity follows the opposite trend, probably due to the further oxidation of HCHO to CO_x. This trend is in good agreement with the results of Chellappa et al. (1997). CO seems to be formed before CO_2, and its selectivity increases rapidly from 20 to 30 ms, and then keeps nearly constant. As for the C_2 products, with increasing residence time, the C_2H_6 selectivity decreases and the C_2H_4 selectivity increases slightly. This might be due to the dehydrogenation of C_2H_6. The competition between partial oxidation and pyrolysis seems equal at 20 ms; as the residence time increases, it appears that the partial oxidation becomes predominant.

3.3. Effects of input composition

The effects of the input composition were investigated by changing the X_{O_2}/X_{CH_4} ratios applied in the experiments. The extent of argon dilution was kept constant at 90% in mole fraction as mentioned previously. It should be noted that the values of the input X_{O_2}/X_{CH_4} ratios adopted in this study are much higher than those in most of the reported researches on partial oxidation of methane. In fact, with the short residence time and high temperature, our preliminary results showed that the fuel rich gas led to coupling products (C_2) with extra low methane conversion. In addition to the low methane conversion obtained and to the safety advantage of the microreactor that can act itself as a flame arrester (Jensen, 2001), the safety is ensured for the excess oxygen input applied in the present work by high inert gas dilution.

Fig. 5 shows a plot of product selectivities and yields as a function of X_{O_2}/X_{CH_4} ratios, at 2 bar, 1223 K, 20 ms. The X_{O_2}/X_{CH_4} ratio affects significantly the product distribution. For $X_{O_2}/X_{CH_4}=2$, HCHO and C_2H_6 are the major products, accompanied by C_2H_4 and H_2. Increasing the X_{O_2}/X_{CH_4} ratio from 2 to 5, the selectivities in HCHO and C_2H_6 decrease very rapidly. For C_2H_4 and H_2, the selectivities also decrease, but in a slight extent. As expected, increasing the X_{O_2}/X_{CH_4} ratio results in an enhancement of the selectivity of CO_x. It is worthwhile to mention that the products selectivities do not any longer depend strongly on the X_{O_2}/X_{CH_4} ratio as soon as it is above 5. In this wide range of ratio (5–15), the CO and CO_2 selectivity remains at about 30% and 50%, respectively, and the total coupling products C_2 selectivity keeps at around 10%. Furthermore, the X_{O_2}/X_{CH_4} ratio also plays a significant role in methane conversion. As shown on Fig. 5b, the methane conversion increases from 0.4% to 10%, and all the products yields increase more or less.

The effect of the X_{O_2}/X_{CH_4} ratio for the reaction at 40 and 60 ms is summarized in Tables 1 and 2. The general tendencies are the same as that of 20 ms. For 40 ms and 60 ms, the experiments corresponding to $X_{O_2}/X_{CH_4}=0.5$ and 1 also were done. When X_{O_2}/X_{CH_4} is 0.5, the coupling products C_2 are predominant and the HCHO selectivity is about 30% for both 40 and 60 ms. It seems that the fuel rich X_{O_2}/X_{CH_4} ratio favors the coupling route of methane, which is consistent with our preliminary studies.

As cited above, high X_{O_2}/X_{CH_4} ratios favor methane conversion, but reduce HCHO selectivity. Accordingly, with increasing the

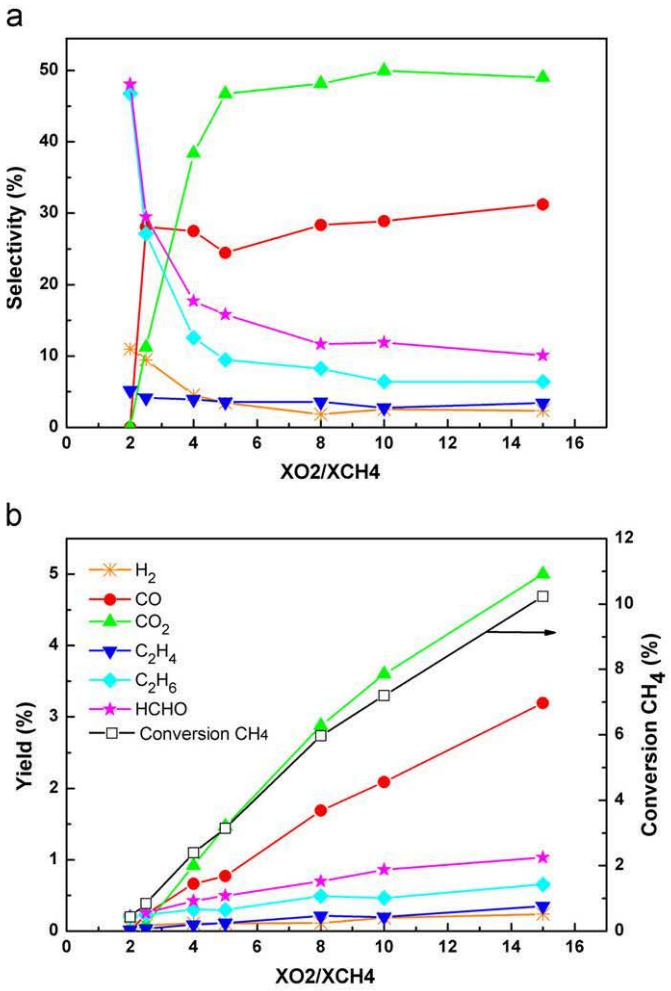


Fig. 5. Effect of X_{O_2}/X_{CH_4} ratio on the product selectivities and yields as well as the methane conversion. Reaction conditions: $P_t=2$ bar, $T=1223$ K, $\tau=20$ ms, and with 90% Ar.

X_{O_2}/X_{CH_4} ratio, HCHO yield is conducted by the interplay of increasing methane conversion and decreasing HCHO selectivity. In studied experimental conditions, as shown in Table 2, the highest HCHO yield that is 2.4%, is obtained at 60 ms and $X_{O_2}/X_{CH_4}=8$. However, the predominant products are CO_x, and HCHO selectivity is just 7.2%. Therefore, a low X_{O_2}/X_{CH_4} ratio (<4) would be suitable to obtain high HCHO selectivity, but the optimal ratio depends on the other reaction conditions.

4. Kinetic investigation

The kinetic simulation was carried out using the CHEMKIN II software (Kee et al., 1989). As seen previously, the annular microreactor was assumed to behave as a plug flow reactor. Throughout the simulation, the microreactor was thus modeled as a series of Continuous Stirred Tank Reactors (CSTR) with constant pressure. The axial temperature profile along the microreactor, observed experimentally (see Fig. 2), was taken into account by setting individual temperature for each CSTR.

As mentioned previously, current version 3.0 of GRI-Mech (Smith et al., 1999) was used without any modification. It is a methane combustion mechanism extended with NO_x chemistry, which is composed of 325 elementary chemical reactions involving 53 species. The claimed optimization ranges of Gri-Mech 3.0

Table 1
Effect of X_{O_2}/X_{CH_4} on the product selectivities and yields as well as the methane conversion. Reaction conditions: P_t=2 bar, T=1223 K, τ=40 ms, and with 90% Ar dilution.

X_{O_2}/X_{CH_4}	C_{CH_4}	Selectivity (%)						Yield (%)					
		H_2	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	HCHO	H_2	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	HCHO
0.5	0.27	8.9	0	0	6.3	62.2	31.9	0.024	0	0	0.018	0.167	0.086
1	0.57	9.1	0	0	8.9	53.1	37.8	0.052	0	0	0.05	0.30	0.22
2	3.80	12.4	40.9	18.0	6.5	16.4	18.3	0.47	1.55	0.68	0.25	0.62	0.70
3	4.96	9.5	42.4	20.1	5.6	15.8	16.1	0.47	2.10	1.00	0.28	0.78	0.80
4	9.05	5.2	28.9	43.7	4.4	12.4	10.6	0.47	2.62	3.95	0.40	1.12	0.96
5	12.2	4.3	26.9	46.9	3.9	10.8	11.5	0.52	3.29	5.74	0.48	1.32	1.40
6	14.95	3.8	26.3	50.9	3.7	9.7	9.4	0.56	3.92	7.60	0.56	1.45	1.41
8	19.85	3.3	30.7	50.4	3.4	8.2	7.3	0.65	6.08	10.0	0.68	1.63	1.45
10	27.29	2.6	30.4	54.2	3.1	7.0	5.3	0.72	8.30	14.8	0.83	1.90	1.46
15	36.74	2.4	29.2	57.6	3.0	6.3	4.0	0.88	10.7	21.2	1.08	2.30	1.48

Table 2
Effect of X_{O_2}/X_{CH_4} on the product selectivities and yields as well as the methane conversion. Reaction conditions: P_t=2 bar, T=1223 K, τ=60 ms, and with 90% Ar dilution.

X_{O_2}/X_{CH_4}	C_{CH_4}	Selectivity (%)						Yield (%)					
		H_2	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	HCHO	H_2	CO	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	HCHO
0.5	0.42	11.7	0	0	7.1	62.1	30.7	0.049	0	0	0.030	0.26	0.13
1	0.85	14.6	0	0	11.8	57.1	31.1	0.12	0	0	0.10	0.48	0.26
2	6.37	13	42.2	22.8	8.5	17.0	9.4	0.83	2.69	1.45	0.54	1.09	0.60
3	7.63	11.1	37.7	25.6	8.5	18.0	10.2	0.85	2.88	1.95	0.65	1.37	0.78
5	17.95	5.1	32.4	43.6	4.2	10.7	9.1	0.91	5.81	7.83	0.76	1.92	1.63
8	33.52	3.6	31.2	50.6	3.4	7.7	7.2	1.20	10.5	16.9	1.14	2.56	**2.40**

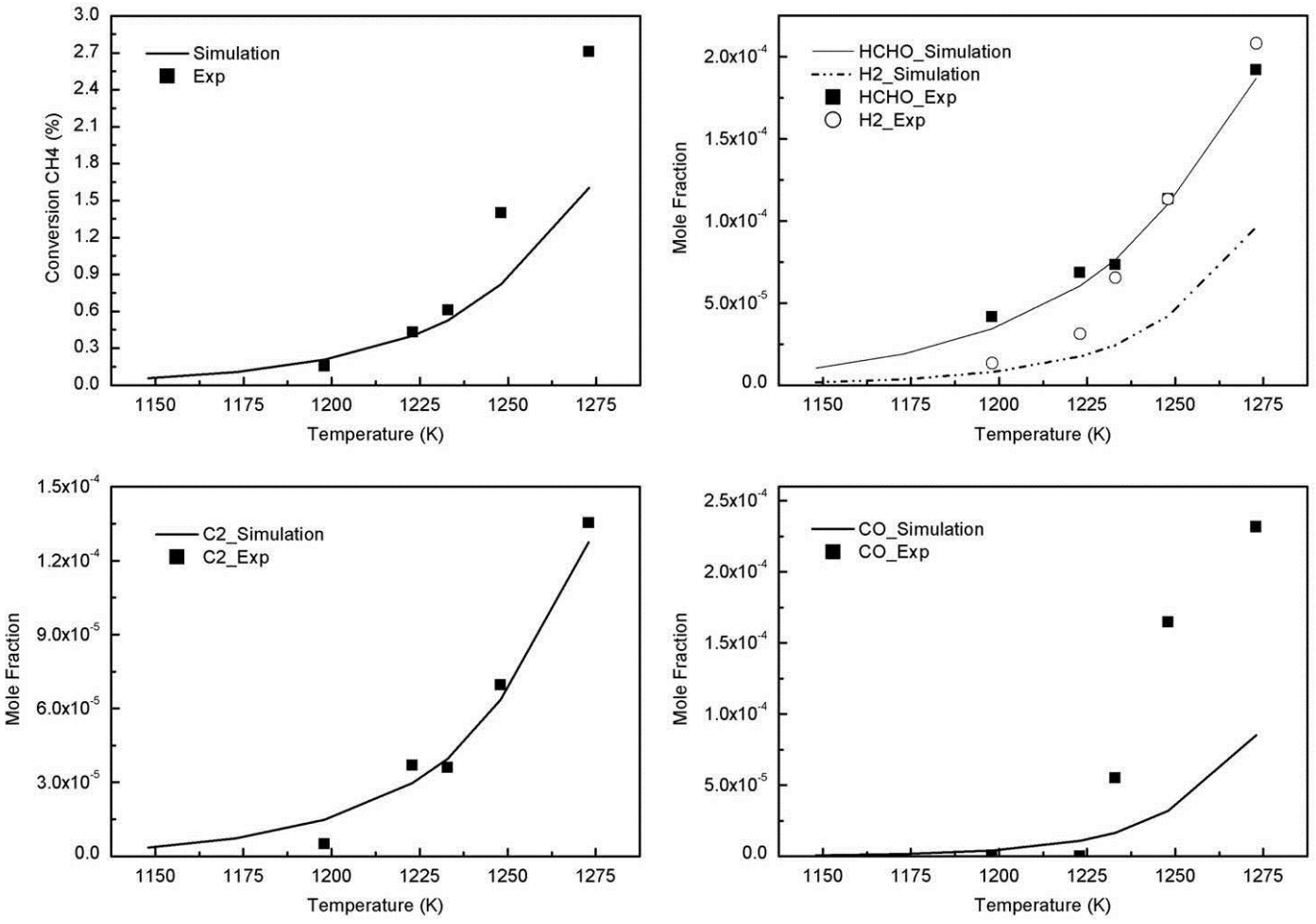


Fig. 6. Mole fraction evolution of the experimental values and the simulated results versus temperatures. Reaction conditions: P_t=2 bar, τ=20 ms, X_{O_2}/X_{CH_4} = 2 and with 90% Ar.

(100–2500 K, 0.01–10 bar and X_{O_2}/X_{CH_4} ratio 0.4–20) cover our experimental conditions. The performances of this mechanism are presented by comparison of the simulation results with various types of experimental data consisting of ignition delay times obtained from shock-tube experiments, laminar flame speeds and laminar flame species profiles. But not much data were obtained from isothermal flow reactor experiments and the authors failed to find performance verifications of this mechanism under the very short residence time (in order of milliseconds) as in our case.

Figs. 6–8 illustrate some examples of the comparison between experimental and modeling results at different conditions. In all the studied conditions, the main products of the simulation fit well to that of the experiments. As seen in Fig. 6, the prediction of methane conversion is correct when the temperature is under 1233 K, with $\tau=20$ ms and $X_{O_2}/X_{CH_4}=2$. However, as the temperature increases furthermore, the model predicts slightly less methane conversion than the values obtained in experiments. The simulation of HCHO and C_2 hydrocarbons production is very satisfactory. Nevertheless, the productions of H_2 and CO are underestimated, especially for the temperature over 1233 K. As demonstrated in Fig. 7, the agreement for C_2 is always good for different residence times ranging from 20 to 60 ms, whereas there is a slight gap for HCHO over 40 ms. The model predicts the same trend of CO production with the increasing residence time, though the production is underestimated. As Fig. 8 displays, the agreement between experiments and simulations is better when the X_{O_2}/X_{CH_4} ratio is relatively low (<4). When the X_{O_2}/X_{CH_4} ratio increases furthermore, a systematic deviation is observed. It is likely that the model predicts much less CO production, and overestimates HCHO and C_2 productions. In conclusion, the qualitative agreement in term of products predictions by the model is good under all experimental conditions. Under some conditions, the level of agreement between the model prediction and experimental results is not quite satisfactory. The obtained discrepancies might be resulted from both reasons below. Firstly, the heterogeneous reactions on the surface of the microreactor might be involved. It has been reported by many researchers that quartz is not totally inert (Chou and Albright, 1978; Konnov et al., 2004; McConkey and Wilkinson, 1967; Thomas et al., 1992). Bobrova et al. (2007) found that with the presence of a surface containing SiO_2 including quartz wall, the process of direct oxidation of methane to formaldehyde could occur more or less by a complex heterogeneous–homogeneous mechanism. Secondly, there are still some uncertainties in the homogeneous model. Some kinetic parameters of the mechanism are not precisely known and so they could be fitted so as to optimize the prediction of the model in our conditions, although it is not the purpose of the present work. To conclude the heterogeneous reactions on the reactor wall are believed to be minor because of the global agreement between the experiments and the simulations.

The rate of production analysis provides a good way to identify the important reaction pathways (Harper et al., 2011; Tomlin et al., 1995; Turanyi et al., 1989; Van Geem et al., 2006). Here, based on

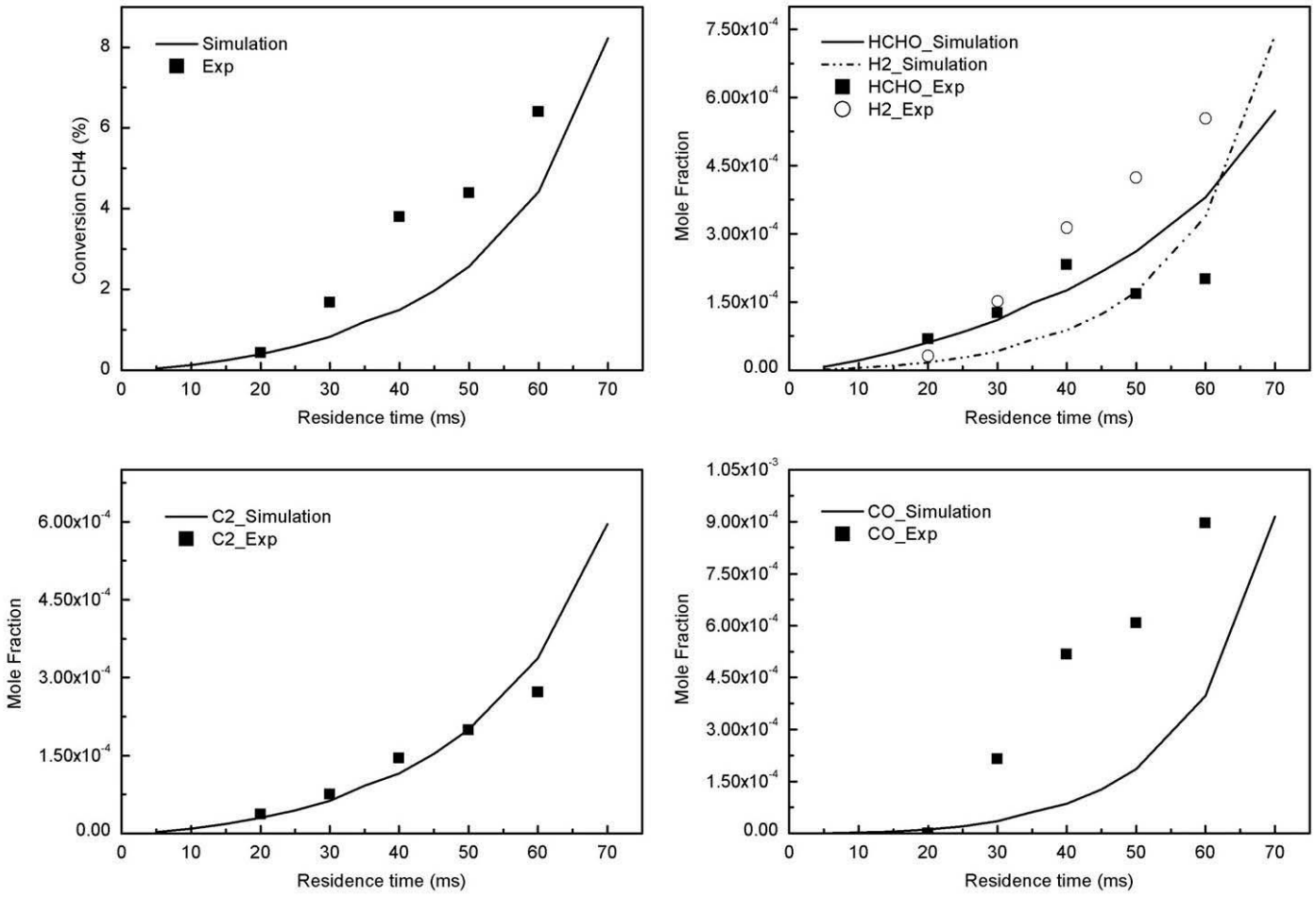


Fig. 7. Mole fraction evolution of the experimental values and the simulated results versus residence times. Reaction conditions: $P_t=2$ bar, $T=1223$ K, $X_{O_2}/X_{CH_4}=2$ and with 90% Ar.

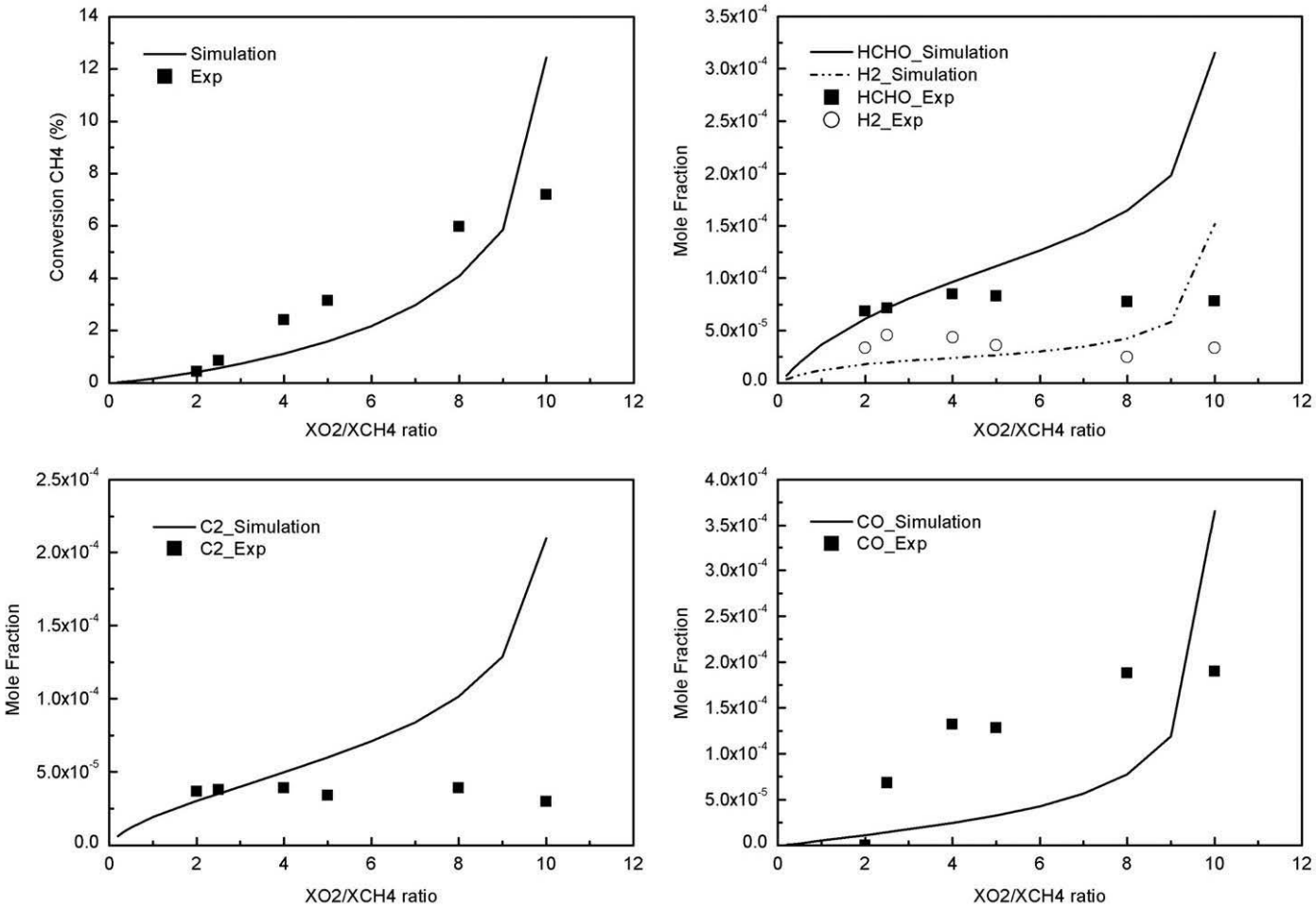


Fig. 8. Mole fraction evolution of the experimental values and the simulated results versus X_{O_2}/X_{CH_4} ratios. Reaction conditions: $P_t = 2$ bar, $T = 1223$ K, $\tau = 20$ ms and with 90% Ar.

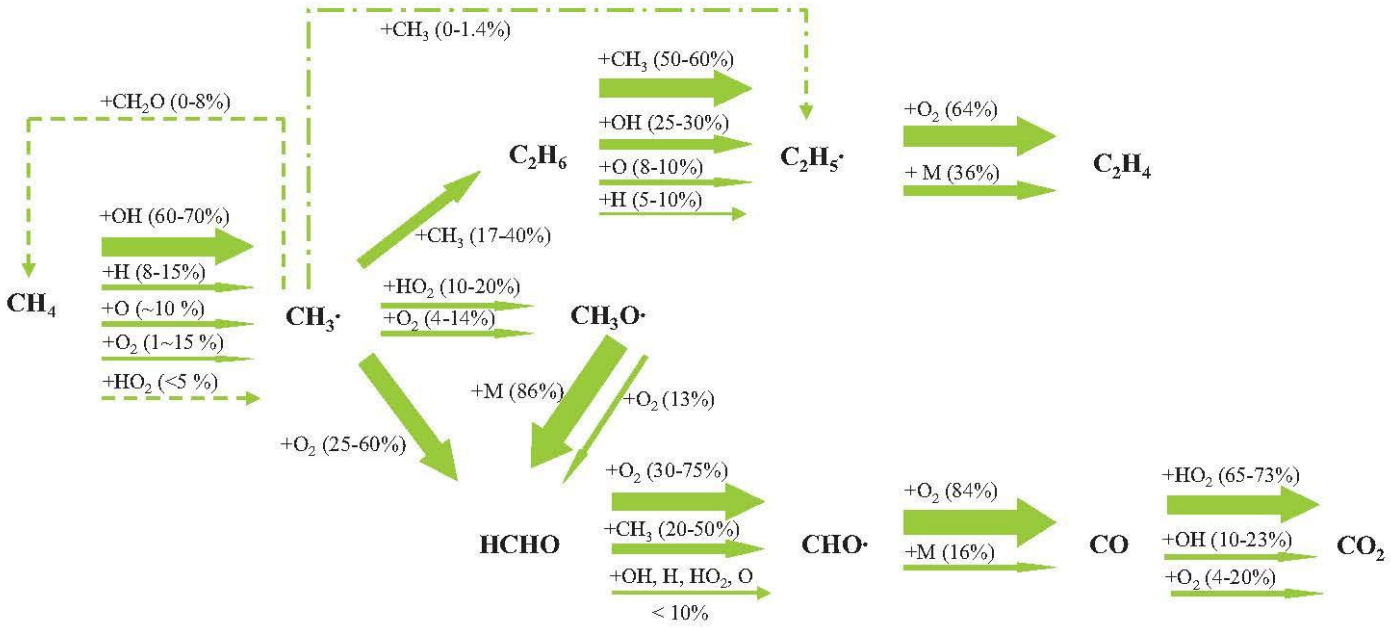


Fig. 9. Major pathways of the reaction according to GRI-Mech 3.0. The arrow thickness percentages represent the importance of the corresponding species consumption through the whole microreactor. Reaction conditions: $P_t = 2$ bar, $T = 1223$ K, $\tau = 20$ ms $X_{O_2}/X_{CH_4} = 2$, and with 90% Ar.

the present chemical kinetic model, a general main pathway of the reaction (conditions: 2 bar, 1223 K, 20 ms, $X_{O_2}/X_{CH_4} = 2$, and 90% Ar dilution) is illustrated in Fig. 9. Note that though the local importance of a certain reaction might vary in some extent along the reactor, the dominant reactions do not change, as discussed below. CH_4 is firstly initiated by O_2 and then mainly consumed by

OH, O and H radicals (Reactions 1–4). H_2 is mainly produced by the reaction of H radicals on CH_4 (Reaction 4).

$CH_4+O_2 \Leftrightarrow CH_3+HO_2$ (Reaction 1)

$CH_4+OH \Leftrightarrow CH_3+H_2O$ (Reaction 2)

$CH_4+O \Leftrightarrow CH_3+OH$ (Reaction 3)

$CH_4+H \Leftrightarrow CH_3+H_2$ (Reaction 4)

For HCHO, it seems to be formed mainly from direct oxidation of methyl radical CH_3 (Reaction 5) and partly from dehydrogenation or oxidation of methoxy radical CH_3O (Reactions 6 and 7).

$CH_3+O_2 \Leftrightarrow OH+CH_2O$ (Reaction 5)

$CH_3O\ (+M) \Leftrightarrow H+CH_2O\ (+M)$ (Reaction 6)

$CH_3O+O_2 \Leftrightarrow HO_2+CH_2O$ (Reaction 7)

In the previous studies of homogeneous oxidation of methane to CH_3OH, CH_3OH is usually reported to be formed via methylperoxy radical CH_3OO and CH_3O (Chun and Anthony, 1993a; Lødeng et al., 1995; Omata et al., 1994; Thomas et al., 1992). In our case, the CH_3OO is not included in GRI-Mech 3.0, so is not included in Fig. 9. But this does not affect the prediction of CH_3OH production by the mechanism, because Zanthoff and Baerns (1990) summarized that CH_3 is more likely oxidized first into CH_3O than CH_3OO at temperature above 900 K. In addition, our oxygen-rich and high temperature conditions are more favorable to convert CH_3O to HCHO than to CH_3OH. Thus, it is reasonable that CH_3OH is not formed to any significant amounts in the present work, which could not be detected experimentally. As for CO_x, CO is the oxidation product of HCHO through HCO (Reactions 8–10) and can be further oxidized into CO_2. According to the model, C_2H_6 is formed by CH_3 recombination (Reaction 11), and C_2H_4 is formed by dehydrogenation of C_2H_6 through C_2H_5. It is reported that C_2 hydrocarbons might also be further oxidized to CO_2 (Bobrova et al., 2007; Simon et al., 2007), but the evidence is not very clear in our case.

$CH_2O+O_2 \Leftrightarrow HO_2+HCO$ (Reaction 8)

$CH_2O+CH_3 \Leftrightarrow CHO+CH_4$ (Reaction 9)

$HCO+O_2 \Leftrightarrow HO_2+CO$ (Reaction 10)

$CH_3\ (+M) \Leftrightarrow C_2H_6\ (+M)$ (Reaction 11)

Therefore, the competition between the partial oxidation and pyrolysis processes of methane depends mainly on the reactions 5 and 11. From the kinetic point of view, the concentrations of O_2 and CH_3 influence this competition, as the effects of the X_{O_2}/X_{CH_4} ratio investigated in the experiments. In addition, HCHO is oxidized to CO mainly by O_2 (Reactions 8 and 10). Thus, a suitable X_{O_2}/X_{CH_4} ratio is very important in regard to get high HCHO selectivity. To obtain valuable HCHO yield, the CH_4 conversion should be improved too. One possible approach is the addition of NO_2: NO_2 is found to be able to react with CH_4 during an initial induction period, and also to convert H and HO_2 to OH radicals (Zalc et al., 2006), which lead to the major H-transfers on CH_4 in our case (Reaction 2). Therefore, NO_2 might be an attractive option for our future experimental and kinetic investigation.

5. Conclusions

Under the studied experimental conditions, high HCHO selectivity (up to 80%) has been achieved upon a single pass for gas phase partial oxidation of methane in some conditions (e.g. 2 bar, 1198 K, 20 ms, and with $X_{O_2}/X_{CH_4}=2$), but HCHO yield remains low. Until now, the maximum HCHO yield 2.4% is obtained at 2 bar, 1223 K, 60 ms, and with $X_{O_2}/X_{CH_4}=8$.

High temperature, high X_{O_2}/X_{CH_4} ratio, and long residence time favor the methane conversion, nevertheless lead to the further oxidation of HCHO to CO_x. Furthermore, a low X_{O_2}/X_{CH_4} ratio (<1) results in more coupling products (C_2). The formation of HCHO and C_2H_6 at low conversion of methane indicates that these should be primary products of the reaction.

The kinetic simulation using GRI-Mech 3.0 gets an overall good agreement in term of the main products of the reaction. In most of the conditions, the methane conversion, and the production of HCHO and C_2 are well represented by the model. The main disagreement lies on the prediction of CO production, which is underestimated for certain conditions ($T>1223$ K, $\tau>30$ ms, and $X_{O_2}/X_{CH_4}>3$).

The main pathway of the reaction explains the absence of production of CH_3OH in our conditions. As for HCHO, it is formed mainly via CH_3 oxidation by O_2, and partly via CH_3O. The competition between partial oxidation and pyrolysis processes is nearly controlled by two reactions ($CH_3+O_2 \Leftrightarrow OH+CH_2O$ and $2CH_3\ (+M) \Leftrightarrow C_2H_6\ (+M)$). CH_4 is mainly consumed via H-abstraction by OH, O and H radicals. NO_x, which can act as initiator, will be added into the reactants for our future investigation in order to increase CH_4 conversion so as to improve HCHO yield.

Acknowledgements

Financial support from Fédération de Recherche Jacques Villermaux and Région Lorraine is gratefully acknowledged.

References

Amir-Ebrahimi, V., Rooney, J.J., 1989. Selective air oxidation of methane to formaldehyde using silica-supported $MoCl_5/R_4Sn$ olefin metathesis catalysts. Journal of Molecular Catalysis 50, L17–L22.

Arutyunov, V.S., Rudakov, V.M., Savchenko, V.I., Sheverdenkin, E.V., Sheverdenkina, O.G., Zheltyakov, A.Y., 2002. Partial alkane oxidation kinetics at high pressures: methane oxidation in stainless steel and quartz reactors. Theoretical Foundations of Chemical Engineering 36, 472–476.

Bafas, I.C., Constantinou, I.E., Vayenas, C.G., 2001. Partial oxidation of methane to formaldehyde with 50% yield in a continuous recycle reactor separator (CRRS). Chemical Engineering Journal 82, 109–115.

Bañares, M.A., Cardoso, J.H., Hutchings, G.J., Bueno, J.M.C., Fierro, J.L.G., 1998. Selective oxidation of methane to methanol and formaldehyde over V_2O_5/SiO_2 catalysts. Role of NO in the gas phase. Catalysis Letters 56, 149–153.

Barbe, P., Battin-Leclerc, F., Côme, G.M., 1995. Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K. Journal de Chimie Physique 92, 1666–1692.

Beretta, A., Baiardi, P., Prina, D., Forzatti, P., 1999. Analysis of a catalytic annular reactor for very short contact times. Chemical Engineering Science 54, 765–773.

Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., 2002. Transport Phenomena. John Wiley & Sons, New York, p. 895.

Bobrova, I.I., Bobrov, N.N., Simonova, L.G., Parmon, V.N., 2007. Direct catalytic oxidation of methane to formaldehyde: new investigation opportunities provided by an improved flow circulation method. Kinetics and Catalysis 48, 676–692.

Bobrova, L., Vernikovskaya, N., Sadykov, V., 2009. Conversion of hydrocarbon fuels to syngas in a short contact time catalytic reactor. Catalysis Today 144, 185–200.

Burklé-Vitzthum, V., Moulis, F., Commenge, J.M., Schaer, E., Marquaire, P.M., 2010. Residence time distribution and computational fluid dynamics in an annular flow microreactor. 19th CHISA 2010 and ECCE-7, Prague, Czech Republic.

Casey, P.S., McAllister, T., Foger, K., 1994. Selective oxidation of methane to methanol at high pressures. Industrial and Engineering Chemistry Research 33, 1120–1125.

Chellappa, A.S., Fuangfoo, S., Viswanath, D.S., 1997. Homogeneous oxidation of methane to methanol: effect of CO_2, N_2, and H_2 at high oxygen conversions. Industrial and Engineering Chemistry Research 36, 1401–1409.

Chou, T.C., Albright, L.F., 1978. Partial oxidation of methane in glass and metal tubular reactors. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 17, 454–459.

Chun, J.W., Anthony, R.G., 1993a. Free-radical kinetic model for homogeneous oxidation of methane to methanol. Industrial and Engineering Chemistry Research 32, 796–799.
Chun, J.W., Anthony, R.G., 1993b. Partial oxidation of methane, methanol, and mixtures of methane and methanol, methane and ethane, and methane, carbon dioxide, and carbon monoxide. Industrial and Engineering Chemistry Research 32, 788–795.
Dagaut, P., Boettner, J.C., Cathonnet, M., 1991. Methane oxidation: experimental and kinetic modeling study. Combustion Science and Technology 77, 127–148.
Fajardo, C.A.G., Niznansky, D., N'Guyen, Y., Courson, C., Roger, A.C., 2008. Methane selective oxidation to formaldehyde with Fe-catalysts supported on silica or incorporated into the support. Catalysis Communications 9, 864–869.
Feng, W., Carl Knopf, F., Dooley, K.M., 1994. Effects of pressure, third bodies, and temperature profiling on the noncatalytic partial oxidation of methane. Energy & Fuels 8, 815–822.
Fleys, M., Simon, Y., Marquaire, P.M., 2007. Detailed kinetic study of the partial oxidation of methane over La_2O_3 catalyst. Part 2: Mechanism. Industrial and Engineering Chemistry Research 46, 1069–1078.
Foulds, G.A., Gray, B.F., 1995. Homogeneous gas-phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde. Fuel Processing Technology 42, 129–150.
Foulds, G.A., Gray, B.F., Miller, S.A., Stewart Walker, G., 1993. Homogeneous gas-phase oxidation of methane using oxygen as oxidant in an annular reactor. Industrial and Engineering Chemistry Research 32, 780–787.
Harper, M.R., Van Geem, K.M., Pyl, S.P., Marin, G.B., Green, W.H., 2011. Comprehensive reaction mechanism for n-butanol pyrolysis and combustion. Combustion and Flame 158, 16–41.
Hickman, D.A., Schmidt, L.D., 1993. Production of syngas by direct catalytic oxidation of methane. Science 259, 343–346.
Houzelot, J.L., Villermaux, J., 1977. Mass transfer in annular cylindrical reactors in laminar flow. Chemical Engineering Science 32, 1465–1470.
Howard, J.B., 2010. ⟨http://web.mit.edu/anish/www/transhrjbh1101.dat⟩.
Hughes, K.J., Turanyi, T., Clague, A.R., Pilling, M.J., 2001. Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane. International Journal of Chemical Kinetics 33, 513–538.
Jensen, K.F., 2001. Microreaction engineering is small better? Chemical Engineering Science 56, 293–303.
Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A., 1989. Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-phase Chemical Kinetics. Sandia National Laboratories, Livermore, CA.
Konnov, A.A., 2000. Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons. 28th Symposium (International) on Combustion, Edinburgh, Abstract of the Symposium Paper, p. 317.
Konnov, A.A., Zhu, J.N., Bromly, J.H., Zhang, D.K., 2004. Noncatalytic partial oxidation of methane into syngas over a wide temperature range. Combustion Science and Technology 176, 1093–1116.
Lødeng, R., Lindvag, O.A., Soraker, P., Roterud, P.T., Onsager, O.T., 1995. Experimental and modeling study of the selective homogeneous gas phase oxidation of methane to methanol. Industrial and Engineering Chemistry Research 34, 1044–1059.
Lou, Y., Tang, Q., Wang, H., Chia, B., Wang, Y., Yang, Y., 2008. Selective oxidation of methane to formaldehyde by oxygen over SBA-15-supported molybdenum oxides. Applied Catalysis A: General 350, 118–125.
Löwe, H., Hessel, V., Mueller, A., 2002. Microreactors. Prospects already achieved and possible misuse. Pure and Applied Chemistry 74, 2271–2276.
Maestri, M., Vlachos, D.G., Beretta, A., Groppi, G., Tronconi, E., 2009. A C_1 microkinetic model for methane conversion to syngas on Rh/Al_2O_3. AIChE Journal 55, 993–1008.
McConkey, B.H., Wilkinson, P.R., 1967. Oxidation of methane to formaldehyde in a fluidized bed reactor. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 6, 436–440.
Mhadeshwar, A.B., Vlachos, D.G., 2007. A catalytic reaction mechanism for methane partial oxidation at short contact times, reforming, and combustion, and for oxygenate decomposition and oxidation on platinum. Industrial and Engineering Chemistry Research 46, 5310–5324.
Mills, P.L., Quiram, D.J., Ryley, J.F., 2007. Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions a perspective on recent developments and emerging technologies. Chemical Engineering Science 62, 6992–7010.
Mitri, A., Neumann, D., Liu, T., Veser, G., 2004. Reverse-flow reactor operation and catalyst deactivation during high-temperature catalytic partial oxidation. Chemical Engineering Science 59, 5527–5534.
Nguyen, L.D., Loridant, S., Launay, H., Pigamo, A., Dubois, J.L., Millet, J.M.M., 2006. Study of new catalysts based on vanadium oxide supported on mesoporous silica for the partial oxidation of methane to formaldehyde: catalytic properties and reaction mechanism. Journal of Catalysis 237, 38–48.
NIOSH, 2003. Manual of Annalytical Methods (NMAM), Formaldehyde: Method 2016. National Institute for Occupational Safety and Health.
Omata, K., Fukuoka, N., Fujimoto, K., 1994. Methane partial oxidation to methanol. 1. Effects of reaction conditions and additives. Industrial and Engineering Chemistry Research 33, 784–789.
Parmaliana, A., Frusteri, F., Mezzapica, A., Scurrell, M.S., Giordano, N., 1993. Novel high activity catalyst for partial oxidation of methane to formaldehyde. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 751–753.
Popova, N., Salakhova, R., Dosumov, K., Tungatarova, S., Sass, A., Zheksenbaeva, Z., Komashko, L., Grigor'eva, V., Shapovalov, A., 2009. Nickel–copper–chromium catalyst for selective methane oxidation to synthesis gas at short residence times. Kinetics and Catalysis 50, 567–576.
Rasmussen, C.L., Glarborg, P., 2008. Direct partial oxidation of natural gas to liquid chemicals: chemical kinetic modeling and global optimization. Industrial and Engineering Chemistry Research 47, 6579–6588.
Rasmussen, C.L., Jakobsen, J.G., Glarborg, P., 2008a. Experimental measurements and kinetic modeling of CH_4/O_2 and $CH_4/C_2H_6/O_2$ conversion at high pressure. International Journal of Chemical Kinetics 40, 778–807.
Rasmussen, C.L., Rasmussen, A.E., Glarborg, P., 2008b. Sensitizing effects of NO_x on CH_4 oxidation at high pressure. Combustion and Flame 154, 529–545.
Schmidt, L., 2000. Millisecond chemical reactions and reactors. Studies in surface science and catalysis 130A, 61–76.
Simon, Y., Baronnet, F., Marquaire, P.M., 2007. Kinetic modeling of the oxidative coupling of methane. Industrial and Engineering Chemistry Research 46, 1914–1922.
Slepterev, A.A., Salnikov, V.S., Tsyrulnikov, P.G., Noskov, A.S., Tomilov, V.N., Chumakova, N.A., Zagoruiko, A.N., 2007. Homogeneous high-temperature oxidation of methane. Reaction Kinetics and Catalysis Letters 91, 273–282.
Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriaty, N.W., Eitenneer, B., Goldenberg, M., Thomas Bowman, C., Hanson, R.K., Song, S., Gardiner, W.C., Jr., Lissianski, V.V., Qin, Z., 1999. ⟨http://www.me.berkeley.edu/gri mech/⟩.
Spencer, N.D., 1988. Partial oxidation of methane to formaldehyde by means of molecular oxygen. Journal of Catalysis 109, 187–197.
Tabata, K., Teng, Y., Takemoto, T., Suzuki, E., Banares, M.A., Pena, M.A., Fierro, J.L.G., 2002. Activation of methane by oxygen and nitrogen oxides. Catalysis Reviews Science and Engineering 44, 1–58.
Takemoto, T., Tabata, K., Teng, Y., Nakayama, A., Suzuki, E., 2001. Effects of reaction pressures on the production of methanol through the selective oxidation of methane in CH_4–O_2–NO_x (x=1 or 2). Applied Catalysis A: General 205, 51–59.
Teng, Y., Sakurai, H., Tabata, K., Suzuki, E., 2000. Methanol formation from methane partial oxidation in CH_4/O_2–NO gaseous phase at atmospheric pressure. Applied Catalysis A: General 190, 283–289.
Thomas, D.J., Will, R., Baike, A., 1992. Partial oxidation of methane: the role of surface reactions. Industrial and Engineering Chemistry Research 31, 2272–2278.
Tomlin, A.S., Pilling, M.J., Merkin, J.H., Brindley, J., Burgess, N., Gough, A., 1995. Reduced mechanisms for propane pyrolysis. Industrial and Engineering Chemistry Research 34, 3749–3760.
Turanyi, T., Berces, T., Vajda, S., 1989. Reaction rate analysis of complex kinetic systems. International Journal of Chemical Kinetics 21, 83–99.
US-EPA, 1999. Compendium Method TO 11A, Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Absorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) (Active Sampling Methodology). United States Environmental Agency, US-EPA Cincinnati.
Van Geem, K.M., Reyniers, M.F., Marin, G.B., Song, J., Green, W.H., Matheu, D.M., 2006. Automatic reaction network generation using RMG for steam cracking of n-hexane. AIChE Journal 52, 718–730.
Walsh, D.E., Martenak, D.J., Han, S., Palermo, R.E., 1992. Direct oxidative methane conversion at elevated pressure and moderate temperatures. Industrial and Engineering Chemistry Research 31, 1259–1262.
Wanat, E.C., Suman, B., Schmidt, L.D., 2005. Partial oxidation of alcohols to produce hydrogen and chemicals in millisecond-contact time reactors. Journal of Catalysis 235, 18–27.
Wehner, J.F., Wilhelm, R.H., 1956. Boundary conditions of flow reactor. Chemical Engineering Science 6, 89–93.
Yarlagadda, P.S., Morton, L.A., Hunter, N.R., Gesser, H.D., 1988. Direct conversion of methane to methanol in a flow reactor. Industrial and Engineering Chemistry Research 27, 252–256.
Yu, L., Yuan, S., Wu, Z., Wan, J., Gong, M., Pan, G., Chen, Y., 1998. Partial oxidation of methane into formaldehyde on a catalysis-separation reactor. Applied Catalysis A: General 171, L171–L175.
Zalc, J.M., Green, W.H., Iglesia, E., 2006. NO_x mediated homogeneous pathways for the synthesis of formaldehyde from CH_4/O_2 mixtures. Industrial and Engineering Chemistry Research 45, 2677–2688.
Zanthoff, H., Baerns, M., 1990. Oxidative coupling of methane in the gas phase. Kinetic simulation and experimental verification. Industrial and Engineering Chemistry Research 29, 2–10.
Zhang, Q., He, D., Li, J., Li, J., Xu, B., Liang, Y., Zhu, Q., 2002. Comparatively high yield methanol production from gas phase partial oxidation of methane. Applied Catalysis A: General 224, 201–207.
Zhang, Q., He, D., Zhu, Q., 2008. Direct partial oxidation of methane to methanol: reaction zones and role of catalyst location. Journal of Natural Gas Chemistry 17, 24–28.
Zhang, Q., Li, Y., An, D., Wang, Y., 2009. Catalytic behavior and kinetic features of FeO_x/SBA-15 catalyst for selective oxidation of methane by oxygen. Applied Catalysis A: General 356, 103–111.

Références bibliographiques des Annexes

[1] Lefrançois, B., *Chimie industrielle T. 3: Combustions et explosions des mélanges gazeux - Cours et problèmes résolus*. **1999**: Technique & Documentation. 149-151.

[2] Medard, L., *Les Explosifs occasionnels*. 2e ed. **1999**: Technique & Documentation. 186-208.

[3] Van Tiggelen, A., Balaceanu, J.C., and Burger, J., *Oxydations et Combustions*. Tome 1 ed. Vol. 1. **1968**, Paris: Editions Technip. 305-340.

[4] Vasbien, F., *Dimensionnement et Caractérisation d'un Microréacteur*, in *Rapport de stage de fin d'études DUT Génie des Procédés*. **Juin 2007**, INPL-DCPR: Nancy.

[5] Commenge, J.M., Obein, T., Genin, G., Framboisier, X., Rode, S., Schanen, V., Pitiot, P., and Matlosz, M., *Gas-phase residence time distribution in a falling-film microreactor.* Chemical Engineering Science, **2006**. 61(2): p. 597-604.

[6] Poling, B.E., Prausnitz, J.M., and O'Connell, J.P., *The properties of gases and liquids*. **2001**: McGraw-Hill.

[7] Karch, A., *Synthèse de formaldéhyde par oxydation directe du méthane*, in *Stage de recherche*. **2010**, INPL-LRGP-EEIGM: Nancy.

[8] Troe, J., *Fall-off curves of unimolecular reactions.* Berichte der Bunsen-Gesellschaft - Physycal Chemistry, **1974**. 78: p. 478-88.

[9] Konnov, A.A., *Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons*, in *28-th Symposium (Int.) on Combustion*. **2000**: Edinburgh, Abstr. Symp. Pap. p. 317, http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/.

[10] Pilling, M.J., Turányi, T., Hughes, K.J., and Tomlin, A.S., *http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/methane.htm*.

[11] Barbe, P., Battin-Leclerc, F., and Côme, G.M., *Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K.* Journal de Chimie Physique, **1995**. 92: p. 1666-1692.

[12] Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriaty, N.W., Eitenneer, B., Goldenberg, M., Thomas Bowman, C., Hanson, R.K., Song, S., Gardiner, W.C., Jr., Lissianski, V.V., and Qin, Z., *http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/*. **1999**.

[13] Konnov, A.A., Zhu, J.N., Bromly, J.H., and Zhang, D.K., *The effect of NO and NO_2 on the partial oxidation of methane: Experiments and modeling.* Proceedings of the Combustion Institute, **2005**. 30(1): p. 1093-1100.

Listes des Publications et Communications

Communications

J. Zhang, V. Burklé-Vitzthum, P.M. Marquaire
Influence de NO_2 sur la synthèse de formaldéhyde par oxydation directe du méthane en microréacteur annulaire.
Communication orale, XIIIème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 2011, Lille (France)

J. Zhang, V. Burklé-Vitzthum, P.M. Marquaire, J.M. Commenge
Oxydation partielle du méthane en formaldéhyde en phase gazeuse dans un microréacteur annulaire.
Communication orale, Réunion annuelle du Groupe de Cinétique et Photochimie en Phase Gazeuse, 2010, Wimereux (France)

J. Zhang, V. Burklé-Vitzthum, P.M. Marquaire J.M. Commenge, G. Wild
Direct conversion of methane in formaldehyde at very short residence time.
Communication internationale par affiche, 9th Novel Gas Conversion Symposium (NGCS9), 2010, Lyon (France)

J. Zhang, V. Burklé-Vitzthum, P.M. Marquaire J.M. Commenge, G. Wild
Partial oxidation of methane in an annular flow microreactor. Experimental results.
Communication internationale par affiche, International Conference on Microreaction Technology 11 (IMRET 11), 2010, Kyoto (Japon)

J. Zhang, V. Burklé-Vitzthum, P.M. Marquaire J.M. Commenge, G. Wild
Partial oxidation of methane in an annular flow microreactor. Experimental results.
Communication par affiche, Séminaire de l'école doctorale RP2E 2010, Nancy (France)

Publications

J. ZHANG, V. Burklé-Vitzthum, P.M. Marquaire, G. Wild, J.M. Commenge
Direct conversion of methane in formaldehyde at very short residence time.
Chemical Engineering Science, 2011, 66(24) : p.6331-6340

J. ZHANG, V. Burklé-Vitzthum, P.M. Marquaire
Influence de NO_2 sur la synthèse de formaldéhyde par oxydation directe du méthane en microréacteur annulaire.
Récents Progrès en Génie des Procédés, 2011, Numéro 101, Ed. SFGP, Paris, Franc

Nancy-Université
INPL

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Jean-François PAUWELS, Professeur, Université des Sciences et Technologies de Lille

Monsieur Kevin VAN GEEN, Professeur, UGent University, Belgique

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame ZHANG Jie

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Synthèse de Formaldéhyde par Oxydation Directe du Méthane en Microréacteur."

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 28 septembre 2011
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY

Institut National Polytechnique de Lorraine
Inpl@inpl-nancy.fr | www.inpl-nancy.fr

2 av. de la Forêt de Haye | BP 3
54501 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex
FRANCE
Tél. : +33(0)3 83 59 59 59
Fax : +33(0)3 83 59 59 55

Synthèse de formaldéhyde par oxydation directe du méthane en microréacteur

Le formaldéhyde, un des produits de base de la chimie, est synthétisé industriellement par un procédé multi-étapes, dans lequel l'efficacité énergétique est limitée. Ainsi, une synthèse par oxydation directe du méthane en phase gazeuse, qui pourrait être plus avantageuse, a été étudiée expérimentalement et par une modélisation cinétique, dans le cadre de ce travail.

Pour favoriser la production du formaldéhyde, produit intermédiaire de l'oxydation du méthane, des temps de passage faibles (< 100 ms) ont été envisagés. Un microréacteur annulaire (espace annulaire de 0,5 mm) en quartz a été utilisé, dans lequel la réaction a été étudiée en faisant varier les paramètres opératoires suivants : température (600-1000°C), temps de passage (20-80 ms), rapport X_{O2}/X_{CH4} (0,5-15) et teneur en NO_2 ajoutée (0-0,6%). Sans NO_2, les sélectivités en HCHO diminuent avec la conversion et le rendement maximal sans recyclage est de 2.4% (950°C, 60 ms et X_{O2}/X_{CH4} = 8). L'ajout de NO_2 permet de diminuer la température requise de 300°C, et d'augmenter le meilleur rendement en HCHO à 9% (700°C, 30 ms et X_{O2}/X_{CH4} = 7 et 0,5% de NO_2).

À faible avancement, la réaction sans NO_2 peut être modélisée avec le mécanisme Gri-Mech 3.0 sans aucun ajustement. Pour la réaction avec NO_2, après quelques corrections et modifications fondées sur une étude bibliographique, le mécanisme de Zalc et al. (2006) permet de rendre correctement compte des résultats expérimentaux. L'analyse de flux a montré que l'inter-conversion entre NO_2 et NO joue un rôle important dans le milieu réactionnel. Elle permet de former continuellement les radicaux réactifs OH·, et de convertir les radicaux CH_3· et CH_3O_2· en radicaux CH_3O·.

Mots clés : Microréacteur annulaire, temps de passage faible (20-80 ms), formaldéhyde, méthane, oxydation, dioxyde d'azote (NO_2), modélisation cinétique

~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~

Direct oxidation of methane to formaldehyde in an annular flow microreactor

Formaldehyde is one of the world's top organic intermediate chemicals. It is currently produced by a complex three-step process but a one-step process might require less energy. In this work, the direct gas phase partial oxidation of methane to formaldehyde has been studied through experiments and kinetic modeling.

As formaldehyde is an intermediate in the sequential oxidation of methane, short residence times (<100 ms) have been considered in order to optimize its production. Thus, a quartz annular flow microreactor (annular space 0.5 mm wide), was chosen. The undertaken experiments consist of a systematic investigation of the effects of temperature (600-1000°C), residence time (20-80 ms), input composition X_{O2}/X_{CH4} (0.5-15) and initial NO_2 concentration (0-0.6%). Without NO_2, the HCHO selectivity decreases with the increasing methane conversion. For a single pass operation, the best HCHO yield is 2.4% (950°C, 60 ms, X_{O2}/X_{CH4} = 8). The addition of NO_2 decreases the reaction initiation temperature by 300°C and it remarkably enhances the HCHO yield. The highest HCHO yield attains 9% (700°C, 30 ms, X_{O2}/X_{CH4} =7) in the presence of NO_2 (0.5%).

For the reaction without NO_2, the mechanism Gri-Mech 3.0 fits well the experimental results. For the reaction with NO_2, by using the mechanism of Zalc et al. (2006) with some modifications, we obtained a good agreement between the experimental data and the model. The production and consumption flux analysis shows that the inter-conversion between NO_2 and NO plays an important role in the reaction, because it continuously produces the reactive radicals OH· and it converts the radicals CH_3· and CH_3O_2· to radicals CH_3O·.

Keywords: annular microreactor, short residence time (20-80 ms), formaldehyde, methane, oxidation, nitrogen dioxide (NO_2), kinetic modeling

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés – UPR 3349 CNRS – INPL
1, rue Grandville – BP 20451 – 54001 Nancy Cedex – France
~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~