

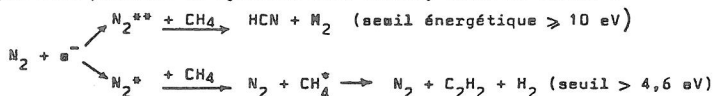
ETUDE DE LA CATALYSE DANS UN REACTEUR CHIMIQUE A PLASMA HORS  
D'EQUILIBRE I. SYSTEME  $N_2 - CH_4$

par D. RAPAOUKIAS, J. AMOUROUX  
Laboratoire de Génie Chimique  
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris  
75231 PARIS CEDEX 05

ABSTRACT

L'excitation des réactifs dans un plasma hors d'équilibre (basse pression) n'est pas sélective et le rendement énergétique du réacteur est généralement faible. Dans le cas d'un plasma d'azote, nous avons démontré dans une étude précédente (1) que ce mauvais rendement est dû à la consommation de la plupart de l'énergie induite par des états faiblement excités de la molécule ( $A^3\Sigma_u^+$  et  $X^1\Sigma_g$  vibrationnellement excité) qui ne participent pas à la réactivité chimique du plasma.

Il paraît donc nécessaire de rechercher des catalyseurs permettant une amélioration du rendement et de la sélectivité du réacteur. Nous avons ainsi étudié la catalyse en phase plasma, en faisant réagir un plasma H.F. de  $N_2$  avec un flux de  $CH_4$ , introduit à contre courant au niveau de la paroi de trempes. Deux produits de synthèse sont formés, selon le schéma :



Le rôle du catalyseur sera d'augmenter le taux de fixation de  $N_2$  et la sélectivité vis-à-vis de HCN.

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Le dispositif expérimental est illustré sur la figure 1. Une description détaillée est donnée en référence (1). Le catalyseur est constitué d'un ensemble de fils métalliques disposés sur un support en acier inoxydable, qui peut se fixer en différentes positions à l'intérieur du réacteur.

Les métaux testés comme catalyseurs sont le Fe, Cu, Mo, Ta, W. Pour détecter les phénomènes catalytiques, chaque expérience est effectuée deux fois : une fois sans grille métallique et une fois en présence de métal. Nous comparerons ensuite le taux de fixation de  $N_2$  et la sélectivité S, qui est définie par la relation :

$$S = \frac{\% \text{ de carbone sous forme de HCN}}{\% \text{ de carbone sous forme de } C_2H_2}$$

L'analyse des produits de la réaction se fait par chromatographie en phase gazeuse (4).

## II - RESULTATS.

### II.1. Mise en évidence du phénomène catalytique.

En faisant varier l'énergie induite dans le plasma les résultats montrent (fig. 2, 3) une augmentation du taux de HCN en présence du métal, tandis que le taux de  $C_2H_2$  décroît. Le  $CH_4$  non-réagi croît aussi en présence de la grille métallique.

Des résultats analogues ont été obtenus en faisant varier le débit de  $N_2$  (fig. 4) et le débit de  $N_2$  en présence d'autres métaux (Fe, Cu).

Nous pouvons ainsi conclure que la présence d'une grille métallique dans le réacteur produit :

- a) une diminution du taux de transformation de  $CH_4$ , par modification du contact entre les deux gaz.
- b) une diminution de l'efficacité du transfert d'excitation azote-méthane (c'est-à-dire de  $C_2H_2$ ).
- c) une augmentation de la fixation de l'azote, associé à une sélectivité du réacteur vis-à-vis du HCN (fig. 2, 3).

Ces conclusions établissent sans équivoque la présence d'un phénomène catalytique. En effet, si le rôle de la grille métallique se limitait à une simple modification du contact entre les gaz, le taux de  $C_2H_2$  et de HCN auraient dû baisser simultanément d'une proportion sensiblement identique.

### II.2. Nature du phénomène catalytique.

Pour étudier la nature (homogène ou hétérogène) du processus catalytique, nous avons conduit trois expériences. Dans la première nous avons fait varier la position de la grille de catalyseur par rapport à la zone réactionnelle (fig. 5) : Nous observons que l'effet catalytique est sensible seulement lorsque la grille se trouve dans la zone réactionnelle. Dans la deuxième expérience nous avons mesuré l'effet catalytique en fonction du nombre de fils (c'est-à-dire la surface) du catalyseur (fig. 6) : l'effet catalytique observé augmente avec la surface du catalyseur.

Ces deux expériences démontrent le caractère hétérogène du processus de catalyse. Pour confirmer cette conclusion, nous avons fait quelques essais en plongeant au centre du plasma un seul fil de Fe, dont la vaporisation est

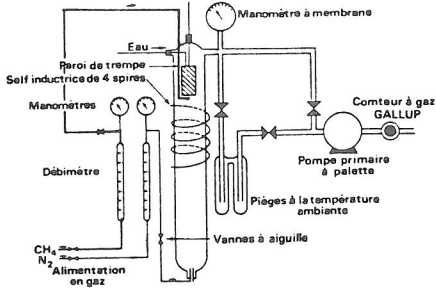


Fig.1 : Installation expérimentale

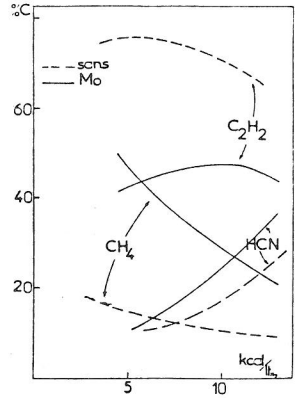


Fig.2 : Produits de la réaction avec et sans catalyseur

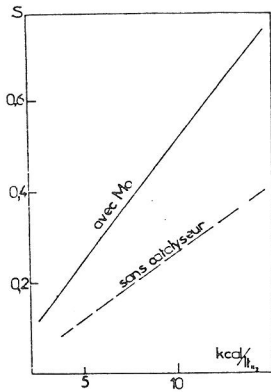
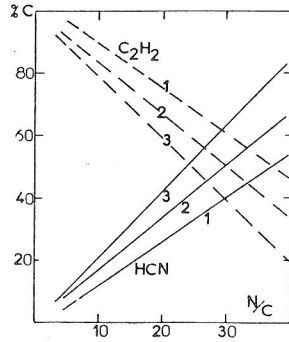


Fig.3 Sélectivité du réacteur vis à vis du HCN

Fig.4 : Produits de la réaction en fonction du rapport N/C  
1) sans catalyseur  
2) grille de cuivre  
3) grille de fer

importante. Aucun effet catalytique ne fût observé dans ce cas.

### III - INTERPRETATION DU MECANISME DE CATALYSE.

D'une manière générale, quatre voies de catalyse sont possibles dans un plasma : (a) Augmentation de la population de l'espèce excitée réactive par transfert sélectif au moyen d'un "donneur".

(b) Augmentation de la durée de vie de l'espèce excitée réactive par formation d'un complexe ou par absorption sur une surface.

(c) Stabilisation du produit de la réaction par formation de complexe ou trempe sur une surface.

(d) Activation des états peu excités par chimisorption sur une surface.

Dans notre réacteur, le cas (a) est exclu, car il n'y a pas de "donneur" pour un transfert sélectif. La voie (b) semble également inopérante, car elle devrait aboutir à une augmentation du taux de HCN sans diminution du taux de  $C_2H_2$  (voir fig. 4). La catalyse par la voie (c) n'est pas présente non plus dans notre réacteur. En effet elle ne nécessite qu'une absorption physique (qui ne dépend pas de la nature du métal). Or, les expériences ont fait apparaître une forte dépendance de l'effet catalytique de la nature du métal. Pour les métaux employés l'effet augmente dans l'ordre



Nous sommes donc en présence d'un phénomène de catalyse par chimisorption (voie (d)). Appliqué à notre système réactionnel, ce mécanisme donne le schéma porté sur la figure 7.

En ce qui concerne la nature exacte de l'état désigné par  $N_2^*$  responsable de la catalyse, les conclusions de l'analyse du réacteur sans catalyse (1, 3) a démontré que la fixation de l'azote se fait à partir des états vibroélectroniques excités de  $N_2$  (notamment  $C^3u$ ), tandis que le transfert d'énergie a lieu à partir du niveau  $N_2(A^3\Sigma^+)$ .

Ainsi, selon le schéma proposé, la catalyse hétérogène de la fixation de l'azote se fait par chimisorption sur le métal d'une molécule  $A^3\Sigma^+$ , excitée à un niveau vibrationnel élevé.

L'énergie dégagée lors de la chimisorption rompt la liaison  $N\equiv N$ , déjà fortement affaiblie par l'excitation de la molécule  $N_2$  dans la décharge. Les atomes d'azote dissociés sont disponibles pour réagir avec le  $CH_4$  ou ses fragments et former une molécule instable ( $N\cdots C\cdots H_X$ )\*. Par désorption de la surface, une molécule HCN stabilisée est formée : en effet, l'énergie nécessaire pour rompre la liaison azote-métal est donnée par la molécule excitée ( $N\cdots C\cdots H_X$ ), qui ainsi se stabilise.

#### IV - Rôle de la température de vibration.

La catalyse de la fixation de l'azote se fait donc par une voie endothermique : la chimisorption de  $N_2$  excité sur la surface du catalyseur. Selon la théorie de la dynamique des réactions hors d'équilibre (2), l'étape endothermique est favorisée par une forte excitation vibrationnelle de la liaison à rompre. L'effet de catalyse devra donc être plus prononcé dans des conditions de travail qui assurent une température de vibration élevée.

Nous avons recherché une confirmation expérimentale de la validité de cette prévision, en comparant la variation de l'effet catalytique avec la température de vibration de  $N_2$  dans le réacteur (1).

Les résultats expérimentaux sont portés sur la figure 8. L'efficacité de la catalyse (partie hachurée de la figure 8) diminue avec la diminution de la température de vibration. Nous confirmons ainsi le mécanisme de catalyse proposé.

#### V - CONCLUSION.

Au cours de ce travail nous avons tout d'abord mis en évidence expérimentalement l'augmentation du taux de fixation de l'azote et de sélectivité du réacteur provoquée par la présence d'une grille métallique dans le plasma.

Par l'expérience nous avons ensuite démontré qu'il s'agit d'un phénomène hétérogène gaz-surface du solide, les vapeurs métalliques ne jouent aucun rôle.

La catalyse en phase plasma peut ainsi être définie comme l'augmentation du rendement chimique et énergétique du réacteur provoquée par l'adjonction d'un tiers corps. Elle peut procéder par transfert sélectif vers l'état excité réactif recherché, par augmentation de la durée de vie de cet état, par des excitation accélérée des produits de la réaction ou par activation supplémentaire des états excités de faible énergie.

Dans notre réacteur la catalyse de la fixation de l'azote se fait par ce dernier mécanisme : le métastable  $N_2(A^3\Sigma u^+)$  ou même le fondamental, déjà fortement excités vibrationnellement par la décharge, acquièrent par chimisorption sur la surface du métal le complément d'énergie qui permet la dissociation de la molécule. C'est une étape endothermique, contrôlée par la température de vibration.

Ainsi, ce processus de catalyse permet d'exploiter les états excités de faible énergie (notamment  $A^3\Sigma u^+$ ) de  $N_2$  dans le plasma qui, sans catalyse, ne participent pas à la réactivité chimique et constitue la cause principale du faible rendement de la fixation de l'azote dans les plasmas froids.

