

ETUDE DE LA CATALYSE DANS UN REACTEUR CHIMIQUE A PLASMA HORS D'EQUILIBRE

II. SYSTEME N₂-O₂

par S. CAVVADIAS, D. RAPANOULIAS, J. AMOUROUX.

E.N.S.C.P. - Laboratoire de Génie Chimique

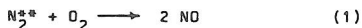
11, rue Pierre et Marie Curie - 75231 PARIS CEDEX 05 - FRANCE

I) ABSTRACT

L'étude précédente a démontré l'existence d'un processus de catalyse hétérogène de la fixation de l'azote dans un plasma hors d'équilibre. Le système réactionnel utilisé offrait, par la présence de deux réactions simultanées (fixation et transfert d'énergie), un diagnostic chimique particulièrement efficace de l'effet catalytique. Mais le mode d'introduction du catalyseur limitait l'efficacité de la catalyse, car il réduisait la surface de contact entre les deux réactifs.

Nous avons donc poursuivi l'étude de la catalyse hétérogène en phase plasma par la mise en oeuvre du système N₂-O₂. En effet, l'étude expérimentale de ce système sans catalyse (1) a démontré que par rapport au système CH₄-N₂, le mélange N₂-O₂ présente deux avantages:

a) Le taux de fixation de l'azote ($\leq 8\%$) est supérieur à celui du système CH₄-N₂, car, à la réaction de fixation en phase gazeuse à partir des états vibroélectroniques fortement excités de N₂ peu peuplés (commune aux deux systèmes) :



s'ajoute une réaction de paroi qui fait appel à des états peu excités de N₂, beaucoup plus peuplés :



b) L'existence de cette dernière réaction autorise l'emploi du catalyseur sous forme de dépôt sur les parois du réacteur, sans empêchement du contact entre gaz.

II) DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Le dispositif expérimental est identique à celui utilisé pour le système N₂-CH₄. L'oxygène peut être introduit dans le plasma d'azote de deux manières: soit au niveau de la paroi de trempe (réacteur à contre courant), soit à l'entrée du réacteur, créant ainsi un plasma mixte N₂-O₂ (réacteur à cocourant). Dans ce dernier cas, le taux de fixation de l'azote est plus important car la réaction de paroi est plus efficace.

Le catalyseur est déposé sous forme d'oxyde sur la paroi de verre du réacteur (fig.1). Une bonne adhérence du dépôt est nécessaire (3). Les métaux employés sont Mo, W et Ta. L'analyse des produits de la réaction se fait par chromatographie en phase gazeuse (2).

III) RESULTATS.

L'étude des taux de fixation de l'azote a été effectuée en fonction de la composition du mélange (N/O), la pression, l'énergie induite, le débit total des gaz (temps de séjour) et les pressions partielles de l'oxygène et de l'azote (figs. 2, 3, 4). Nous retrouvons la même forme de courbes que dans les manipulations sans catalyse mais les résultats sont considérablement améliorés. Ainsi le taux de fixation pour un réacteur avec dépôt de MoO_3 est de 13% alors que sans dépôt il est de 9,5% pour une énergie induite de 80kcal/l de N_2 . Avec WO_3 nous avons obtenu un résultats de 19% pour les mêmes conditions expérimentales (Energie induite 80 kcal/l de N_2).

A partir des paramètres étudiés nous avons dressé le tableau suivant ; où nous avons porté également le résultat des mesures spectroscopiques.

	T_{el}	T_{vib}	T_{rot}	% $\text{N}_{fixé}$	% du NO_2
Pression ↗	↘	↘	↗	↘	↘
Energie Ind. ↗	↗	↗	↗	↗	↗
Paroi SiO_2 MoO_3 WO_3				↗	↗
Pres. part N_2 ↗ O_2 ↘				→	→
Deb. tot: $\frac{1}{\text{Tem. de Se}}$ ↗	↗	→	↘	→	→

Tableau I

IV) MECANISME DE CATALYSE.

Pour les quatre premières variables d'action (pression, énergie induite, rapport N/O, temps de séjour) nous constatons le même comportement qu'avec les manipulations sans catalyse. Cela laisse supposer que le processus catalytique augmente l'efficacité de la fixation, sans modifier le mécanisme réactionnel exposé au début.

L'influence de la pression partielle des réactifs et de la nature de la paroi nous permet de conclure sur le mécanisme global de la réaction de synthèse. En effet, puisque la modification des pressions partielles n'influe pas sur le rendement en azote fixé, le processus de surface est déterminant par rapport aux processus en phase gazeuse. D'autre part, la forte influence de la nature de la paroi sur le taux de fixation, prouve qu'il s'agit d'un phénomène de chimisorption, mettant en jeu de fortes liaisons gaz-surface.

Nous aboutissons ainsi à un mécanisme de catalyse identique à celui proposé pour le système N_2-CH_4 : la chimisorption sur la paroi permet la dissociation de l'azote faiblement excité (vraisemblablement $A^3\Sigma_u^+$) qui réagit ainsi avec l'oxygène, comme il est indiqué sur la (Fig.5).

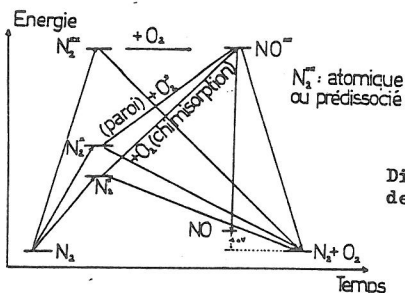


Fig.5

Différentes voies de formation de NO.

Il est bien connu que le rendement final en NO dépend fortement de l'efficacité de la desexcitation de cette molécule initialement formée à un état excité (4, 5). Le mécanisme de catalyse proposé satisfait pleinement cette exigence : En effet, la désorption de la molécule excitée NO^* de la surface catalytique nécessite la rupture des liaisons azote-surface (Fig.6). L'énergie nécessaire est fournie par NO^* qui prend ainsi son excès d'énergie.



Fig. 6 : Stabilisation de NO^* lors de la catalyse
 a) Une molécule de N_2 peu excitée s'approche d'un site actif
 b) Chimisorption. L'énergie dégagée rompt la liaison N-N
 c) Formation d'une molécule NO^* excitée (instable)
 d) Stabilisation de NO par désorption.

V) CONCLUSION.

L'étude de la fixation de l'azote dans un réacteur chimique à plasma hors d'équilibre nous a permis de mettre en évidence un phénomène de catalyse hétérogène qui augmente substantiellement le taux de fixation de l'azote et la sélectivité du réacteur.

La mise en oeuvre de deux systèmes expérimentaux (N_2-CH_4 et N_2-O_2) permet de dégager un mécanisme de catalyse commun, basé sur l'activation par chimisorption sur le catalyseur des états vibroélectroniques peu excités de N_2 . La désorption des produits de synthèse de la surface du catalyseur facilite aussi leur stabilisation.

Ainsi, dans le réacteur catalytique, la fixation de l'azote se fait par deux voies parallèles :

- une voie homogène en phase gazeuse, à partir des états très excités peu peuplés (1 à 4%) de N_2 , contrôlée par l'étape exothermique de stabilisation des produits de synthèse et favorisée par une température de rotation-translacion élevée (pression élevée).
- une voie hétérogène par chimisorption sur la surface du catalyseur des molécules peu excitées beaucoup plus peuplées de N_2 ($A^3 \Sigma^+ u^+$ notamment) contrôlée par l'étape endothermique de la dissociation de ces états et favorisée par une température de vibration forte (pression faible).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CAVVADIAS S., Thèse 3e Cycle, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 1979.
- (2) AMOUREUX J., RAPAOUKULIAS D., SAINT YRIEIX A., Analysis 1977, 5(B), 372
- (3) AMOUREUX J., CAVVADIAS S., RAPAOUKULIAS D., Brevet n° 7907 142, 1979.
- (4) AMMAN P.R., TIMMINS R.S., Aiche Journal, 1966, 12, 956.
- (5) WRITE A., WINKLER C., "Active Nitrogen" 1969, Academic Press.

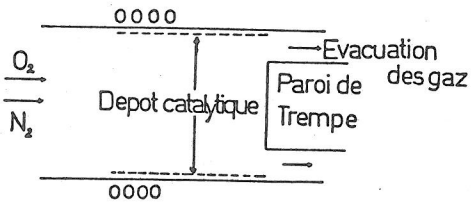


Fig. 1 Schéma de principe du dépôt catalytique

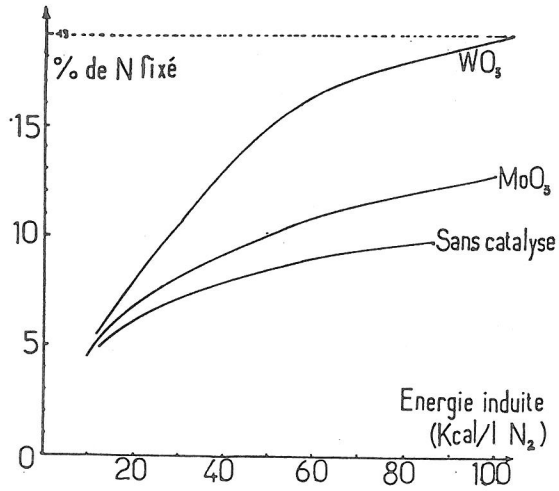


Fig. 2 Taux de fixation de l'azote en fonction de l'énergie induite.

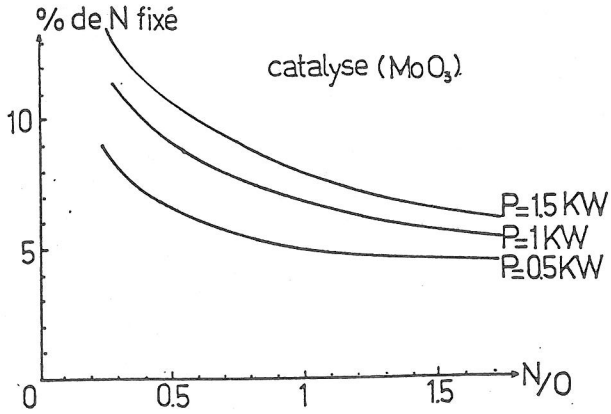


Fig. 3 Taux de fixation de l'azote en fonction du rapport N/O (catalyseur MoO_3).

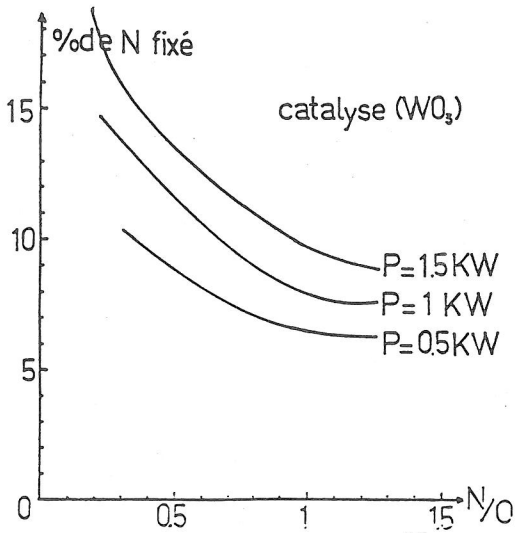


Fig. 4 Taux de fixation de l'azote en fonction du rapport N/O (catalyseur WO_3).