

N° d'ordre : 704

50376
1986
195

50376
1986
195

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Brigitte MUTEL



PLASMA FROID D'AZOTE : REACTIVITE ET APPLICATION A DEUX REACTIONS D'INTERET INDUSTRIEL

Date de Soutenance : le 27 Novembre 1986

Membres du Jury :	Président	P. GOUDMAND
	Rapporteurs	P. GOUDMAND O. DESSAUX
	Examineurs	A. RICARD J. CHAPELLE J. MARTINET
	Examineur invité	F. WALLART R. SINN

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie de la réactivité chimique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, dirigé par Monsieur le Professeur P. GOUDMAND et Madame le Professeur O. DESSAUX.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame le Professeur O. DESSAUX qui a suivi ce travail jusqu'à son achèvement en me faisant bénéficier de son expérience, de ses précieux conseils et de ses encouragements constants.

Je prie Monsieur le Professeur P. GOUDMAND, qui m'a toujours manifesté un intérêt bienveillant et a accepté de présider le jury de cette thèse, d'agréer l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je suis très reconnaissante à Monsieur A. RICARD, Directeur de recherches au CNRS, à Monsieur le Professeur J. CHAPELLE, à Monsieur le Professeur J. MARTINET, à Monsieur R. SINN Ingénieur à CdF CHIMIE et à Monsieur le Professeur F. WALLART de m'avoir fait l'honneur de s'intéresser aux résultats de mes recherches et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

L'équipe du LASIR de l'Université de Lille I a bien voulu s'intéresser au sujet et m'a permis d'effectuer le travail de diagnostic par spectroscopie Raman. Je l'en remercie.

Mes remerciements vont également aux Charbonnages de France qui, grâce à un soutien financier, m'ont permis de mener à bien ce travail.

Enfin, je ne saurais oublier mes collègues de laboratoire et le personnel technique pour l'aide qu'ils n'ont cessé de m'accorder, ainsi que Madame C. CALONNE qui a assuré avec compétence la dactylographie de ce mémoire.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'évolution de la chimie des plasmas a reçu ces dernières années une double impulsion provenant de son application à la fabrication des composants électroniques et de la nécessité d'innover dans les procédés de haute consommation énergétique.

Les espèces excitées (atomiques et moléculaires) jouent un rôle fondamental en tant que réservoir d'énergie dans des plasmas hors d'équilibre thermodynamique. Dans ces plasmas, l'énergie se distribue de façon plus ou moins sélective dans les différents états d'énergie interne des constituants. Certains chemins réactionnels sont ainsi privilégiés, et la sélectivité des réactions chimiques est favorisée.

Des gaz usuellement utilisés en chimie des plasmas, l'azote est assurément un des plus attractifs. En effet, les nombreux processus réactionnels intervenant entre les différentes espèces excitées issues de la molécule d'azote restent mal connus et sont matière à recherche fondamentale. Par ailleurs, la fixation de l'azote est actuellement un des problèmes cruciaux de l'industrie chimique.

Ce travail porte sur l'étude de la réactivité des vecteurs d'énergie des plasmas froids d'azote et d'air produits par une décharge microonde. Il comprend deux parties principales constituées chacune de trois chapitres.

- La première est relative à la physicochimie du plasma froid d'azote. Il s'agit de recherches fondamentales sur la dynamique réactionnelle et le diagnostic dans ces plasmas.

- La seconde est orientée vers l'utilisation rationnelle de l'énergie électrique microonde dans le but de développer les applications industrielles des procédés plasmas. Deux exemples sont traités.

. Le premier chapitre introduit certaines notions fondamentales de la chimie des plasmas et en particulier du plasma froid d'azote.

. Le second est consacré à une étude spectrocinétique d'un effet de long contact entre la molécule de CO et les vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote. Le monoxyde de carbone, isoélectronique de N_2^* est peu réactif du point de vue chimique vis à vis des espèces excitées du plasma froid. L'utilisation de cette molécule comme traceur permet de tirer des conclusions quant aux mécanismes propres du plasma froid d'azote et constitue une méthode d'approche à l'étude du processus élémentaire de recombinaison des atomes d'azote.

. Dans un système réactif impliquant un plasma froid d'azote, l'étude de l'évolution des concentrations en $N(^4S)$ et en $N_2(B^3\Pi_g)$ pré-curseur de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est aisée. Par contre, le diagnostic de la molécule d'azote vibrationnellement excitée à l'état électronique fondamental, indispensable pour préciser l'intervention de cette espèce dans les différents processus réactionnels est un problème plus délicat. La mise en évidence de la présence et de la formation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ au sein du plasma froid d'azote ainsi que l'étude de la répartition vibrationnelle de cette molécule en fonction des paramètres expérimentaux, effectués par spectroscopie Raman multicanale, font l'objet du troisième chapitre. L'évolution de la population vibrationnelle de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans le milieu réactif plasma froid d'azote-NO est également étudiée. Les différents mécanismes de formation et de destruction de cette espèce très réactive sont discutés.

. L'utilisation rationnelle de l'énergie électrique sous forme microonde implique la conception et la construction de cavités performantes. Les cavités résonnantes que nous avons mises au point pour la production de plasmas à pression atmosphérique sont décrites dans le chapitre IV.

La construction de cavités microondes capables de générer des plasmas froids d'azote à pression atmosphérique

a permis d'entreprendre l'étude de la faisabilité d'un procédé de destruction des oxydes d'azote. Le procédé envisagé, basé sur la génération d'atomes d'azote à pression atmosphérique, met à profit la réaction de cinétique rapide entre les atomes d'azote et NO. Ce travail, qui fait l'objet du cinquième chapitre, a été réalisé dans l'optique d'une amélioration du coût énergétique de la destruction des oxydes d'azote résiduels dans les unités de fabrication d'acide nitrique.

. Le sixième chapitre est consacré à la mise au point d'une méthode de synthèse directe des oxydes d'azote en vue d'améliorer le coût énergétique de la production de l'acide nitrique et des engrais azotés. Ce chapitre ouvre la voie à de nombreux développements et permet d'envisager l'application de ce procédé plasma à l'échelle industrielle.

CHAPITRE I

CHAPITRE I

VECTEURS D'ENERGIE D'UN PLASMA D'AZOTE

I - Plasma froid d'azote. Intérêt d'une excitation par décharge micro-onde.

Un plasma est un milieu fortement ionisé obtenu après passage d'une excitation électrique dans un gaz en régime dynamique rapide.

L'étude des plasmas d'azote présente un double intérêt: d'une part, les nombreux processus intervenant entre les espèces excitées issues de la molécule d'azote sont encore mal connus et sont matière à recherche fondamentale ; d'autre part, la fixation de l'azote est un problème crucial de l'industrie chimique.

Dans un plasma d'azote les gradients de concentration et de température sont considérables. En première approximation, on peut distinguer deux régions caractéristiques :

- Un plasma, localisé à la zone de décharge, fortement ionisé, et caractérisé par de très hautes températures (10.000-20.000 K) et des concentrations très élevées d'espèces excitées. On peut alors supposer que ce plasma est en équilibre local complet. Un tel équilibre vérifie la loi de Maxwell qui détermine la fonction de distribution des vitesses des particules, la loi de Boltzmann, qui détermine la population des états excités, la loi de Saha, qui détermine le degré d'ionisation des différentes espèces, et la loi de Planck qui "contrôle" la distribution spectrale du rayonnement. Ce plasma peut ainsi être décrit à l'aide de variables macroscopiques comme la température, la pression et la concentration des espèces.

- Un "plasma froid" obtenu par extraction du précédent d'espèces atomiques ou moléculaires énergétiquement réactives, et qui est le siège d'un très important déséquilibre thermodynamique:

l'énergie de vibration est privilégiée ($T_v = 2.000$ à 3.000 K) vis à vis des autres formes d'énergie. La densité électronique est très faible. La température du gaz (température de translation) est voisine de la température ambiante. Le plasma froid d'azote est très réactif, ce qui justifie sa dénomination d'azote activé (noté N_2^*). Il se présente, à la sortie de la source excitatrice (région postdécharge), comme une luminescence jaune, très intense, due à l'émission visible du premier système positif de l'azote, et anciennement désignée dans la littérature sous le nom de luminescence de Lewis Rayleigh.

Parmi les différentes sources de plasma, nous avons porté notre choix sur une excitation par microondes qui présente plusieurs avantages :

- Le couplage générateur-décharge, qui s'effectue de manière très simple, permet un meilleur transfert d'énergie, impliquant des densités d'énergie élevées (amélioration du taux de dissociation moléculaire et haut degré d'excitation) et un rendement énergétique de bonne qualité.

- La possibilité d'obtenir des décharges microondes pulsées permet de s'affranchir d'effets thermiques qui interviennent de manière permanente dans les décharges électriques continues.

- Ces générateurs, de faibles dimensions, sont d'un coût d'installation modéré.

- Les microondes sont caractérisées par des longueurs d'ondes suffisamment faibles pour permettre d'entreprendre la construction de cavités résonnantes. Les plus performantes permettent d'obtenir des plasmas dans une très large gamme de pression (s'étendant de quelques Torr à la pression atmosphérique).

II - Principaux vecteurs d'énergie d'un plasma froid d'azote.

Les vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote sont essentiellement les atomes d'azote à l'état fondamental $N(^4S)$, les molécules d'azote vibrationnellement excitées dans l'état

électronique fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ et les molécules d'azote électroniquement excitées dans l'état triplet $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. En se limitant à ces seules espèces atomiques ou moléculaires qui ont un rôle essentiel dans la réactivité du plasma en tant que vecteurs d'énergie, il faut souligner leur large gamme d'énergie d'excitation comprise entre 0 et 900 kJ/mole (1-2).

1) Les atomes d'azote dans leur état fondamental: $N(^4S)$

a) Durée de vie

Les atomes d'azote dans leur état fondamental (4S) constituent l'espèce prépondérante et la plus réactive du plasma froid d'azote (1). Leur grande réactivité, illustrée par leur rôle dans la phase initiale de nombreuses réactions, est due à 3 électrons célibataires et à une cinétique de recombinaison très lente. Leur durée de vie apparente est d'environ 10 s. Leur recombinaison est à l'origine de l'émission du premier système positif de l'azote : $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$, caractéristique du plasma froid d'azote.

b) Méthodes de détection et de dosage

La concentration en atomes d'azote peut être mesurée par des techniques spectroscopiques telles que l'absorption dans l'U.V. du vide (3), la spectroscopie de masse (4) et la Résonance Paramagnétique Electronique (5). Un dosage chimique basé sur les réactions chimiluminescentes obtenues par addition de NO au plasma froid d'azote, de mise en oeuvre facile, permet également la mesure de la concentration en azote atomique (cf § IV.1). La méthode consiste à rechercher l'extinction de la luminescence en faisant varier les quantités de NO ajoutées. La validité de cette méthode a été confirmée par les techniques spectroscopiques précédemment citées. Dans le cas de réacteurs où les vitesses d'écoulement gazeux sont relativement élevées, il convient d'opérer avec une distance entre la décharge et le point d'observation suffisamment longue pour permettre la désactivation d'espèces excitées susceptibles d'avoir une influence

sur le dosage.

Pour des pressions comprises entre 1 et 10 Torr, l'intensité du premier système positif de l'azote (notée I_{LR}) est proportionnelle au carré de la concentration en azote atomique à pression constante (1). Dans cette gamme de pressions, la mesure de l'intensité de cette émission peut donc permettre d'évaluer la concentration en azote atomique. Au delà de 10 Torr, la relation de proportionnalité précédente n'a pas été établie.

c) Concentration

Le degré de dissociation de l'azote par décharge microonde est faible (inférieur à 5%), mais il est extrêmement sensible aux impuretés. La concentration en azote atomique croît quand différentes impuretés telles que O_2 , SF_6 , NH_3 , H_2O ou NO_x sont ajoutées à l'état de traces : cette augmentation peut atteindre un facteur 20 (6) et la relation de proportionnalité entre l'intensité du premier système positif de N_2 et le carré de la concentration en azote atomique demeure vérifiée.

Des résultats semblables ayant été obtenus en présence de traces d'impuretés de différentes natures ont conduit à suggérer que ces phénomènes ne sont pas dûs à un mécanisme en phase homogène, mais à un mécanisme en phase hétérogène : l'adsorption des "catalyseurs" sur les canalisations inhibe la recombinaison des atomes d'azote contre les parois, et permet en outre d'obtenir des valeurs reproductibles de la concentration en azote atomique.

La diminution de la concentration en atomes d'azote en fonction du temps d'écoulement du flux gazeux est due à des recombinaisons en phases homogène et hétérogène. Les mécanismes de ces deux processus sont développés dans la suite de ce chapitre.

2) Les molécules d'azote à l'état fondamental vibrationnellement excitées

a) Durée de vie

La durée de vie de cette espèce est très sensible aux conditions expérimentales et varie avec le niveau d'excitation

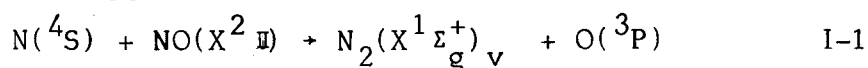
vibrationnelle. Pour des pressions comprises entre 1 et 3 torrs, Kaufman et coll. (7) évaluent la durée de vie de cette espèce à 0,05 s. Pour des pressions plus élevées, elle pourrait être inférieure (8). La valeur la plus faible compatible avec l'existence des bandes observées par spectroscopie d'absorption et d'émission est d'environ 0,01 s.

b) Méthodes de détection et de dosage

Les molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ présentes dans les différentes zones de la postdécharge, peuvent être détectées par spectroscopie d'absorption dans l'U.V. du vide (8-12). Les bandes d'absorption observées très près de la décharge, révèlent la présence de molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ excitées dans des niveaux vibrationnels très élevés (jusqu'à $v = 20$) (10). Une évaluation de l'énergie vibrationnelle est possible par des méthodes calorimétriques (13) dont la validité a été confirmée par spectroscopie Raman (14). Outre le diagnostic de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$, la spectroscopie Raman rend possible une étude aisée des transferts d'énergie vibrationnelle et des cinétiques en phase gazeuse (15-18). Le CARS (Coherent Antistokes Raman Scattering) permet la caractérisation directe des populations vibrationnelles de tous les niveaux (19) ; les transitions impliquant la présence de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans des niveaux vibrationnels aussi élevés que $v = 8$ sont détectées sans ambiguïté.

c) Concentration

A partir de mesures calorimétriques, Kaufman et Kelso (7) estiment que 30 % des molécules présentes dans un plasma froid d'azote en régime dynamique sont vibrationnellement excitées dans le niveau $v = 1$. Utilisant la même méthode, Morgan et coll (13 - 20) indiquent qu'environ 30 % de l'exothermicité de la réaction I-1 apparaît sous forme d'énergie vibrationnelle:



Par spectroscopie d'absorption dans l'U.V. du vide, Dressler (8) évalue à 10% la population moyenne de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$

le long d'un tube de 50 cm, mais suggère qu'elle est considérablement plus élevée à la sortie de la décharge. Ces résultats sont confirmés par d'autres travaux : l'étude du spectre d'absorption du plasma d'azote dans la décharge permet à Bass (1) et Tanaka et coll. (10) de conclure qu'il existe une concentration importante de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans cette zone. De plus, ils montrent que 10% des molécules sont excitées dans des niveaux $v > 8$.

3) Les molécules d'azote électroniquement excitées dans l'état ($A^3\Sigma_u^+$)

a) *Durée de vie*

L'état $A^3\Sigma_u^+$ est l'état triplet de plus faible énergie de la molécule d'azote : 579 kJ/mole pour $v = 0$.

La règle d'interdiction de spin de la transition de Vegar-Kaplan : $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$, confère à la molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, une durée de vie radiative élevée, de l'ordre de 2 s. Cependant, nous verrons (§ III) que les désactivations par collisions diminuent la durée de vie réelle de cet état.

b) *Méthodes de détection et de dosage*

Cette molécule est détectable par R.P.E. (21), par spectroscopie de masse (22), par fluorescence induite par laser (23) et par spectroscopie d'absorption (système $A^3\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$) (25).

c) *Concentration*

L'azote moléculaire $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ a été postulé comme pouvant être, après les atomes d'azote $N(4S)$, l'espèce chimique la plus abondante du plasma froid d'azote. Elle peut être formée soit par excitation dans la décharge, soit par recombinaison homogène ou hétérogène des atomes d'azote (cf § III). Cependant, à notre connaissance, aucune mesure directe de la fraction de molécules d'azote converties en $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par bombardement électronique dans la décharge n'a été signalée.

La concentration en $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans le plasma froid d'azote est contrôlée par la concentration locale en atomes. En admettant que la concentration en atomes soit de quelques pour cent, Dugan (26) évalue la limite supérieure de la concentration en molécules métastables à 9 ms de la décharge à $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Ces résultats sont en accord avec ceux de Cernogora et coll. (24) qui obtiennent une concentration maximale en $N_2(A^3\Sigma_u^+)_{v=0}$ d'environ $1,4 \cdot 10^{12} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$: ils utilisent une décharge électrique dans l'azote pur à faibles pressions (0,1 - 2 Torr) et en régime stationnaire.

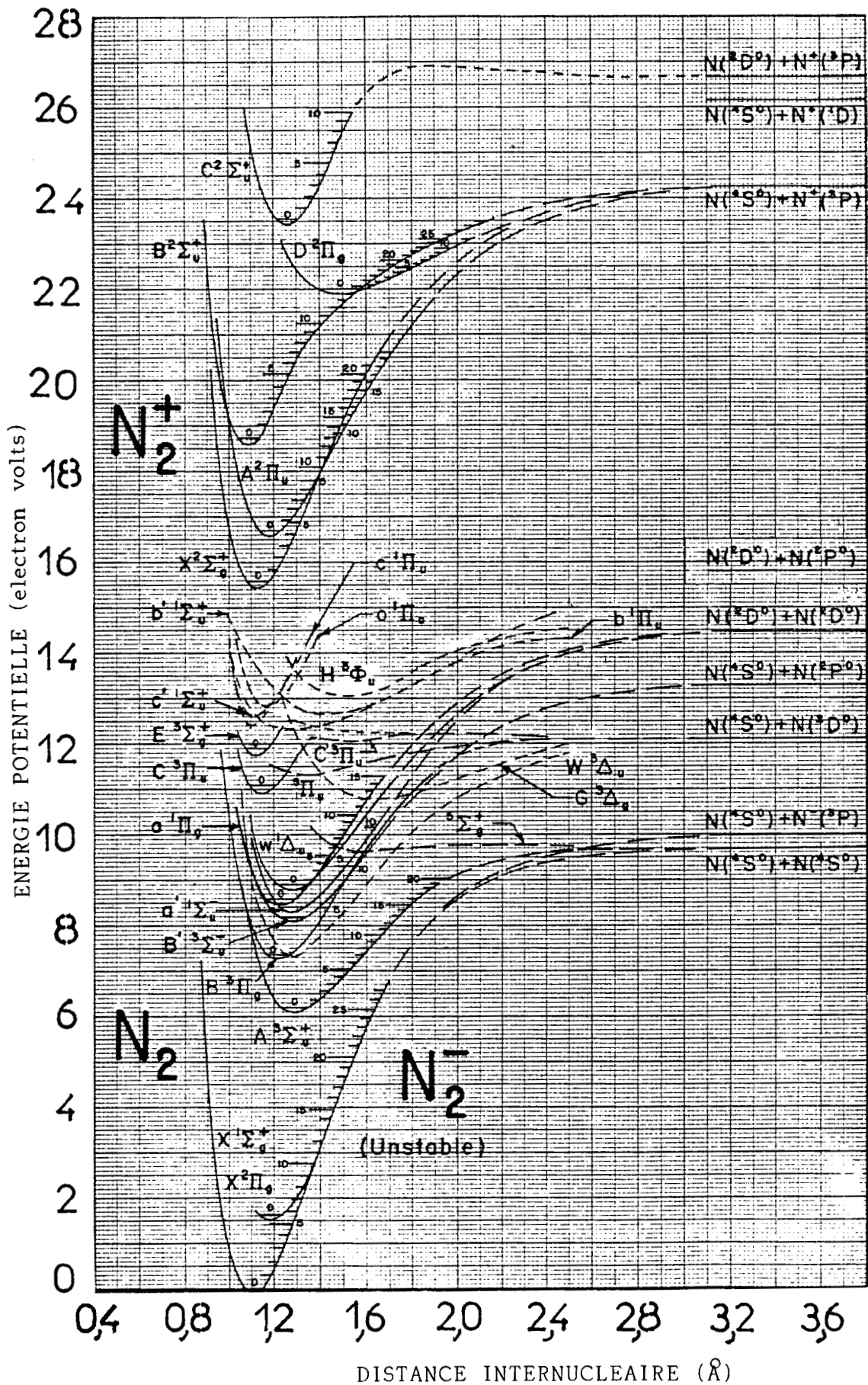
4) Autres espèces présentes dans un plasma froid d'azote

Parallèlement à la présence des principaux vecteurs d'énergie que nous venons de considérer, signalons l'existence d'autres espèces excitées dont la concentration est beaucoup plus faible.

a) *Molécules d'azote dans divers états électroniques excités*

Les courbes d'énergie potentielle de ces différents états, établies d'après Gilmore, sont représentées figure 1. La position de la courbe de potentiel de l'état $5\Sigma_g^+$ est déduite des faibles prédissociations des états $(B^3\Pi_g)_{v \geq 12}$ et $(a^1\Pi_g)_{v \geq 6}$ (27-28). Récemment (29-30) la prédissociation dans le niveau $(B^3\Pi_g)_{v=12}$ de N_2 a été réexaminée à partir d'une étude de la bande 12-8 de la transition $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$, en absorption aussi bien qu'en émission, et sous différentes conditions.

L'analyse de ces résultats confirme l'existence de l'état $5\Sigma_g^+$ avec un puit de potentiel peu profond. Les valeurs expérimentales des paramètres moléculaires de l'état $5\Sigma_g^+$ sont en accord avec les valeurs théoriques. L'existence de l'état $W^3\Delta$ a été établie par Benesch et Saum (31, 32) à partir de l'observation des transitions $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow W^3\Delta_u$ et $W^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$. L'interaction entre les niveaux $B^3\Pi_g$ et $W^3\Delta_u$ a fait l'objet de nombreux travaux (33-35). Ces deux états sont très proches, mais seule la transition $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ est efficace puisque l'état $W^3\Delta_u$ ne peut émettre



BU
MILE

Fig.1 : Courbes d'énergie potentielle de N_2 et N_2^+
d'après R.F. Gilmore J. Quant. Spectrosc. Radiat.
Transfer 5, 369, 1965

que vers l'état $B^3\Pi_g$.

b) Atomes d'azote dans des états métastables

Bien qu'il y ait une concentration appréciable en atomes d'azote métastable $N(^2D)$ ($\approx 10\%$) et $N(^2P)$ ($\approx 4\%$) dans la décharge (36), ces atomes sont désactivés très rapidement en aval de cette dernière, et leur concentration dans la postluminescence est très faible devant la concentration en atomes d'azote $N(^4S)$.

c) Espèces ioniques, électrons

La concentration des ions N_2^+ et des électrons est négligeable ($\approx 10^{-6} \%$). Initialement considéré comme l'espèce la plus réactive d'un plasma froid d'azote (37), il est maintenant reconnu que l'ion N_2^+ joue un rôle négligeable dans la réactivité chimique de la postluminescence.

III - Interactions entre les différents vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote.

1) Mécanismes de recombinaison des atomes d'azote

La connaissance des mécanismes de recombinaison des atomes d'azote est importante pour une meilleure maîtrise de la réactivité de l'azote activé. En effet, le processus de recombinaison est une source de molécules d'azote dans des états vibrationnellement ou électroniquement excités qui peuvent réagir chimiquement ou être responsables des émissions accompagnant les réactions du plasma froid d'azote.

D'autre part, la vitesse de recombinaison des atomes d'azote peut être comparable à leur vitesse de réaction avec les autres réactifs et influencer la cinétique du mécanisme réactionnel considéré.

a) Mécanismes en phase homogène

La recombinaison des atomes $N(^4S)$ a lieu au cours

d'une collision à 3 corps (avec une molécule d'azote) conduisant à la formation de $N_2(B^3\Pi_g)$. Différents mécanismes sont proposés pour rendre compte de l'excitation de chacun des 3 groupes de niveau de vibration de $B^3\Pi_g$ à l'origine de l'émission du 1er système positif de N_2 : $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ $v = 9-12$, $v = 5-8$, $v < 5$.

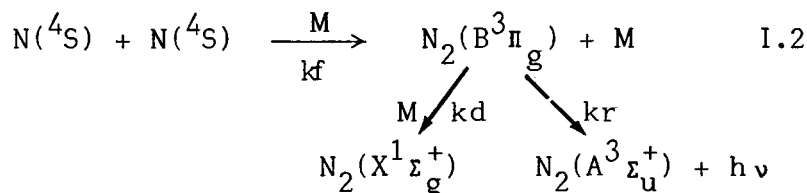
Notre travail ayant porté uniquement sur les bandes issues de $N_2(B^3\Pi_g)_{v=9-10-11-12}$, nous exposerons plus particulièrement les mécanismes responsables de la population de ces niveaux.

Les étapes intermédiaires du mécanisme de recombinaison des atomes d'azote ont été l'objet de nombreuses controverses. Selon certains auteurs (38-40) les atomes $N(^4S)$ se recombineraient pour former la molécule $N_2(^5\Sigma_g^+)$; selon d'autres (41) le précurseur de $N_2(B^3\Pi_g)$ est $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans des niveaux vibrationnels très élevés. Une transition sans rayonnement induite par collision près de l'intersection des courbes d'énergie potentielle de l'état $B^3\Pi_g$ avec $^5\Sigma_g^+$ ou $A^3\Sigma_u^+$ est ensuite responsable de la population de $N_2(B^3\Pi_g)_{v=12-11-10}$. (cf fig. 1).

Chacun de ces processus considérés séparément ne peut rendre compte d'une concentration élevée en $N_2(B^3\Pi_g)$ dont témoigne l'intensité du premier système positif de N_2 . En effet, si $N_2(^5\Sigma_g^+)$ est précurseur de $N_2(B^3\Pi_g)$, étant donné la désactivation rapide de $N_2(B^3\Pi_g)$ par collisions, il semble peu vraisemblable que la population de l'état non liant $^5\Sigma_g^+$ soit suffisante pour rendre compte du taux élevé de population de $N_2(B^3\Pi_g)$. Si $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ est le précurseur de $N_2(B^3\Pi_g)$, les processus dominants étant la formation par collisions de $N_2(B^3\Pi_g)$ à partir de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et la désactivation par collisions de $N_2(B^3\Pi_g)$ en $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, un équilibre devrait alors s'établir entre les populations de ces états. Des mesures effectuées sur les constantes de désactivation ont montré que celle de $N_2(B^3\Pi_g)$ était bien supérieure à celle de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

Il est maintenant bien établi que deux processus d'excita-

tion sont mis en jeu : l'un est indépendant de la pression, l'autre en dépend linéairement. Ceci est en bon accord avec la formation de $N_2(B^3\Pi_g)$ par un mécanisme de recombinaison à 3 corps des atomes d'azote et avec la disparition de cet émetteur par radiation et par désactivation par collisions :



Les lois cinétiques appliquées à cette réaction conduisent à écrire :

$$k_f [N]^2 [M] = k_d [M] [N_2(B^3\Pi_g)] + k_r [N_2(B^3\Pi_g)]$$

On obtient donc :

$$[N_2(B^3\Pi_g)] = \frac{k_f [N]^2 [M]}{k_d [M] + k_r}$$

L'intensité de la luminescence de Lewis Rayleigh (I_{LR}) est proportionnelle à la concentration de $N_2(B^3\Pi_g)$.

$$I_{LR} \propto \frac{k_f [N]^2 [M]}{k_d [M] + k_r} = \frac{K [N]^2 [M]}{[M] + K'} \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} K = k_f/k_d \\ K' = k_r/k_d \end{array}$$

Cette relation rend bien compte de l'influence de la pression sur l'intensité du 1er système positif de N_2 :

- à faible pression, le processus de désactivation par collisions est négligeable par rapport à la désactivation radiative :

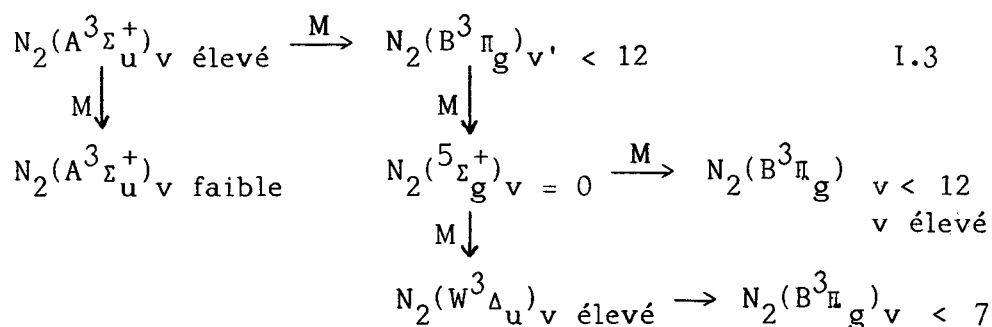
$I_{LR} \propto [N]^2 [M]$, et le mécanisme dépend de la pression ($p < 1$ torr).

- à pression plus élevée, la désactivation par collisions devient prépondérante :

$I_{LR} \propto K [N]^2$ et le mécanisme est indépendant de la pression ($1 < p$, Torr < 10).

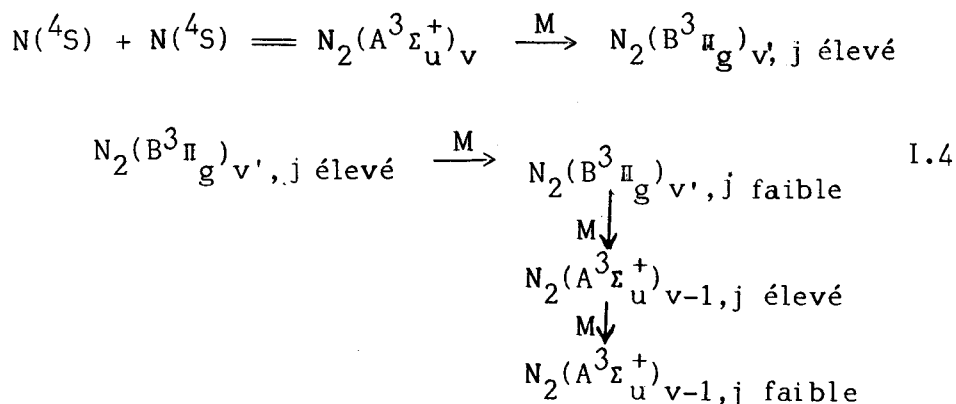
Retenant les caractéristiques des mécanismes précédents, Young (42) propose deux processus d'excitation des bandes du 1er système positif de N_2 . L'un dépend linéairement de la pression, l'autre en est indépendant.

Dans le premier cas, les niveaux vibrationnels élevés sont peuplés directement à partir de l'état $(^5\Sigma_g^+)_{v=0}$, alors que les niveaux vibrationnels faibles sont peuplés indirectement à partir de $N_2(W^3\Delta_u)$.



Pour des dispositifs d'écoulement gazeux habituels, de faibles dimensions, les désactivations à la surface de $N_2(^5\Sigma_g^+)$ rendent ce processus réactionnel impossible. Mais, à faible pression, ou dans des systèmes de grande dimension, l'état $(B^3\Pi_g)$ est peuplé par l'intermédiaire des états $^5\Sigma_g^+$ et $W^3\Delta_u$ et l'intensité des bandes du 1er système positif est dépendante de la pression.

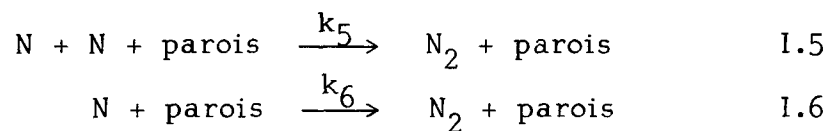
Dans le second cas, le transfert par collisions de $N_2(A^3\Sigma_u^+)_{v}$ à $N_2(B^3\Pi_g)_{v}$ produit cette dernière avec une énergie rotationnelle élevée. La relaxation vibrationnelle est alors contrôlée par une relaxation rotationnelle.



La distribution vibrationnelle de $N_2(B^3\Pi_g)$ dépend principalement de la nature des collisions avec M, donc de la nature de M (généralement N_2) et de la température.

b) Influence des parois : mécanismes en phase hétérogène

La recombinaison des atomes $N(4S)$ peut également s'effectuer suivant les réactions :

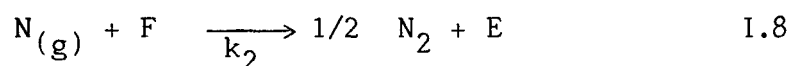


L'utilisation de canalisations dont les parois sont recouvertes permet d'inhiber la recombinaison des atomes d'azote contre celles-ci. Les acides, et en particulier les oxyacides tels que H_3PO_4 , H_2SO_4 et $HClO_4$ sont très efficaces pour réduire les recombinaisons contre les surfaces (6). Compte tenu des incertitudes expérimentales, on peut assimiler à zéro la valeur de k_5 pour des systèmes dont les parois sont recouvertes.

La mesure de k_6 est plus difficile : il a été montré que k_6 est due d'une part à la recombinaison contre les parois, et d'autre part à un processus du premier ordre mettant en jeu des impuretés présentes dans l'azote. Il est néanmoins probable que la valeur de k_6 soit nulle pour des parois propres : elle diminue considérablement lorsque l'on chauffe les surfaces sous vide à 450 K et pendant plusieurs jours (43). Cette méthode est beaucoup plus efficace que le seul rinçage avec H_3PO_4 . Signalons que, à cause de leur nature inerte, les revêtements de Teflon ont une efficacité supérieure à celle des oxyacides dans de nombreux cas (6).

Un contrôle rigoureux de l'évolution des parois étant impossible, l'utilisation d'un paramètre constant pour caractériser le processus hétérogène est hasardeuse. Le mécanisme de Langmuir-Rideal (44-45), qui met en jeu l'existence de centres actifs sur

la paroi du réacteur, interprète de façon plus satisfaisante la recombinaison hétérogène des atomes d'azote. Dans l'hypothèse d'un tel mécanisme, la recombinaison des atomes d'azote peut être décrite par les réactions :

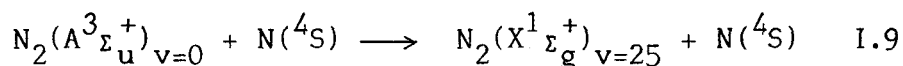


E désigne un centre actif vide et F un centre actif sur lequel un atome d'azote est adsorbé.

Une augmentation de l'activité de surface, qui se reflète par une décroissance plus rapide de la concentration en atomes d'azote est due à un nombre de centres actifs plus important (45).

2) Mécanismes de formation et de relaxation de $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_v$

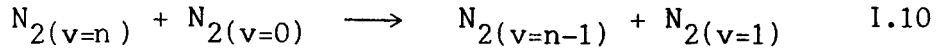
Les molécules d'azote vibrationnellement excitées à l'état électronique fondamental sont formées dans la décharge au cours de collisions d'électrons avec l'azote moléculaire (46-47) et dans la postluminescence au cours de réactions d'association de $\text{N}(^4S)$ (48-49). Selon Young (50), $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_{v=25}$ formé dans la postluminescence, résulterait d'un transfert à partir de l'énergie électronique de $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)_{v=0}$:



Les impuretés oxygénées présentes dans l'azote soumis à la décharge favorisent la formation de $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_{v=25}$: elles sont à l'origine d'une production de NO au sein de la décharge, et la réaction I.1 est maintenant bien connue (cf § 2-c).

La relaxation vibrationnelle à partir des niveaux vibrationnels élevés de $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_{v=25}$ est très rapide (l'écart énergétique entre deux niveaux est faible) (51). Pour les niveaux vibrationnels

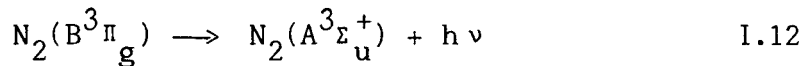
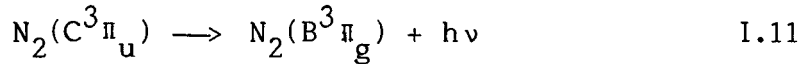
plus faibles, le transfert d'énergie vibrationnel intermoléculaire (V-V) est très efficace (52) :



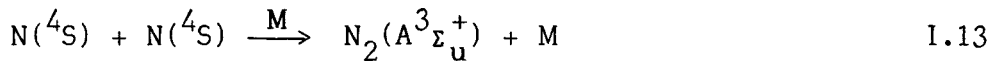
Un tel processus conduit à une distribution des premiers niveaux vibrationnels proche de celle de Boltzmann. Le transfert d'énergie vibration-translation (V-T) à partir des niveaux vibrationnels les plus faibles est très lent (53) et cette espèce est principalement désactivée par les parois (13).

3) Mécanismes de formation et de relaxation de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$

L'importance de la molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dans un plasma froid d'azote résulte de sa formation au sein de ce plasma, soit par désactivation radiative d'états électroniques excités :

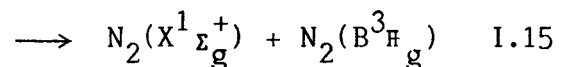
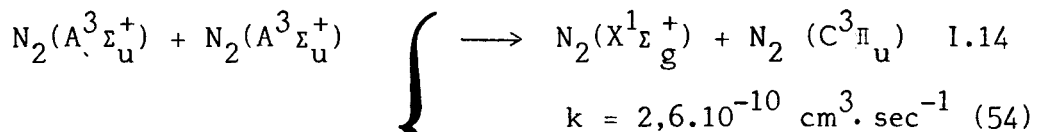


soit directement par recombinaison des atomes d'azote .

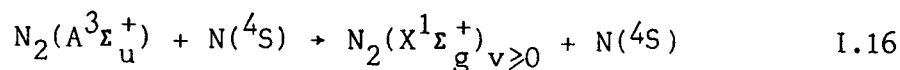


$$k = 2,4 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \cdot \text{sec}^{-1} \quad (40)$$

L'absence de la transition de Vegar-Kaplan sous une pression de quelques Torr est la conséquence de la grande efficacité des collisions désactivantes intermoléculaires ou avec les atomes d'azote



$$k = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$$



$$k_{16} = 5.10^{11} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1} \quad (55)$$

Cette réaction admet une cinétique rapide par rapport à celle de la formation de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, et il semble que la concentration en $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ soit contrôlée par la concentration locale en atomes.

$$[N_2(A^3\Sigma_u^+)] = 6.10^{-22} [N][M] \text{ mole} \cdot \text{cm}^{-3} \quad (56)$$

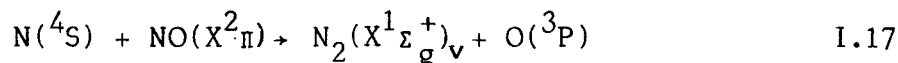
IV - Exemples illustrant la réactivité des vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote.

La réaction de NO avec un plasma froid d'azote met essentiellement en jeu l'espèce réactive $N(^4S)$. Elle constitue une méthode chimique de dosage de cette espèce et une intéressante source de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v \geq 0}$.

Au cours de la réaction avec CO, différentes espèces réactives présentes dans le plasma froid d'azote sont supposées intervenir : $N_2^* - CO$ constitue un système réactionnel qui illustre la complexité des processus impliqués dans les réactions de l'azote activé.

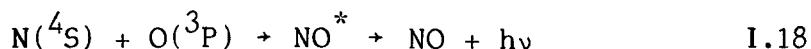
1) Réactions avec NO

La réaction de $N(^4S)$ sur NO donne lieu à une luminescence dont la coloration est fonction des concentrations relatives de $[N(^4S)]$ et de $[NO]$. Lorsque $[N(^4S)] > [NO]$, NO est consommé par la réaction I.17 de cinétique rapide :



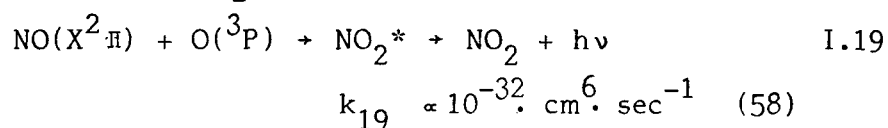
$$k_{17} = 2,7.10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (57-58)$$

Les atomes d'oxygène ainsi formés, réagissent avec l'azote atomique pour produire des molécules de NO électroniquement excitées, responsables d'une luminescence bleue caractéristique des émissions β et γ de NO :



Lorsque $[\text{N}(^4\text{S})] \gg [\text{NO}]$, les réactions I.17 et I.18 se produisent simultanément, et la luminescence est violette. Elle devient bleue lorsque la concentration en $\text{N}(^4\text{S})$ diminue par rapport à celle de l'oxygène atomique.

Lorsque $[\text{N}(^4\text{S})] < [\text{NO}]$, la réaction I.17 consomme rapidement les atomes d'azote, on observe une luminescence jaune-verdâtre due à NO_2^*



Lorsque $[\text{N}(^4\text{S})] = [\text{NO}]$, aucune des émissions précédemment décrites n'apparaît : c'est l'extinction. Le "point d'équivalence" peut être déterminé spectroscopiquement en suivant l'évolution des réactions chimiluminescentes en fonction du flux de NO ajouté au plasma froid d'azote. Cette méthode de mise en oeuvre facile, permet de doser la concentration en azote atomique.

La chaleur de la réaction I.17 apparaît sous forme d'énergie vibrationnelle (59). Cette réaction est suffisamment exothermique ($\Delta H = -319,9 \text{ kJ/mole}$) (60) pour exciter vibrationnellement la molécule d'azote à l'état électronique fondamental dans le niveau $v = 12$. Pour $[\text{NO}] / [\text{N}] = 1$, et par différentes techniques telles que la calorimétrie (13-20), la spectrométrie de masse (61) et la spectroscopie Raman anti-Stokes (14), il a été montré que 30% de l'exothermicité de la réaction I.17 apparaissait sous forme vibrationnelle. Les molécules $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ formées au cours de cette réaction présentent une distribution vibrationnelle non boltzmannienne (59-61). D'autre part, 75% des molécules vibrationnellement excitées formées ont une énergie suffisante pour décomposer l'ozone (61). Cette observation suppose une population non négligeable des molécules dans des niveaux $v \geq 4$ (61).

2) Réactions avec CO

Les réactions observées par addition de CO à un plasma froid d'azote ont fait l'objet de nombreuses études. La diversité des résultats signalés dans la littérature peut trouver son origine dans la disparité des conditions expérimentales. En effet, cette réaction, menée en régime dynamique, met en jeu de nombreux paramètres, variables selon les travaux. Seule une parfaite maîtrise du rôle de chacun d'eux peut conduire à une amélioration de la compréhension des phénomènes observés.

Parmi ces paramètres, les plus importants sont les pressions partielles de N_2 et de CO (p_{N_2} et p_{CO}), et la vitesse d'écoulement du flux gazeux. A partir de ce dernier, on peut en définir trois autres interdépendants :

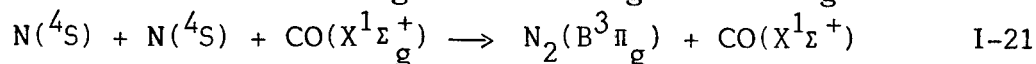
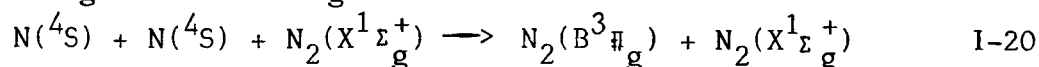
- le temps d'écoulement du flux gazeux entre la décharge et la zone d'observation (t_1)
- le temps d'écoulement du flux gazeux entre la décharge et la zone de mélange (t_2)
- le temps de contact des réactifs (τ) correspondant au temps d'écoulement du mélange gazeux entre le point d'addition de CO et la zone d'observation. L'influence de ce paramètre a été très peu étudiée ; dans la plupart des cas les valeurs des τ considérés sont très faibles ($< 0,1$ s).

Les études relatives à l'influence de l'addition de CO dans un plasma froid d'azote portent sur différentes émissions. Nous allons brièvement résumer les résultats obtenus pour chacune d'elles.

a) Influence sur la distribution d'intensité du 1er système positif de N_2

L'influence sur l'émission du 1er système positif de N_2 , d'une addition de CO, n'a fait l'objet d'études que pour de très faibles valeurs de τ , et une diminution de l'intensité de cette émission est toujours caractérisée.

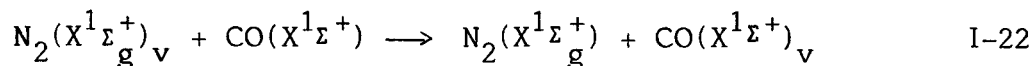
Brunetti et coll (62) attribuent la désactivation des plus hauts niveaux vibrationnels de $N_2(B^3\Pi_g)$ à une efficacité du mécanisme I-20 supérieure à celle du mécanisme I-21 et à un transfert d'énergie de $N_2(B^3\Pi_g)$ vers $CO(X^1\Sigma^+)$.



Selon cette interprétation, l'adjonction de CO au plasma froid d'azote devrait également se caractériser pour des temps de contact courts, par une exaltation de la concentration en azote atomique. Une telle observation n'a jamais été signalée dans la littérature.

b) Influence sur la distribution vibrationnelle de CO

Le mélange $N_2^* - CO$ produit une chimiluminescence IR attribuée aux molécules de CO vibrationnellement excitées par des échanges d'énergie lors de collisions avec des molécules d'azote vibrationnellement excitées :

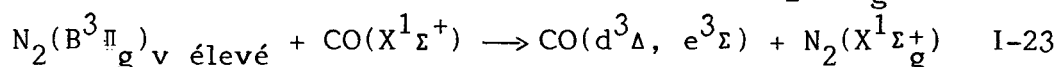


Pour une valeur de τ faible et constante, Legay-Sommaire et coll (63) observent qu'une augmentation de t_2 s'accompagne d'une diminution de l'intensité globale des émissions IR de CO. Mais, quelles que soient les valeurs de t_2 et p_{CO} , la population de CO est boltzmannienne et la température vibrationnelle demeure constante. Selon ces auteurs, les molécules de N_2 se répartissent également suivant un équilibre de Boltzmann atteint en un temps inférieur à 10^2 s. La désexcitation vibrationnelle ne joue donc aucun rôle. Ce résultat est en contradiction avec ceux de Kennealy et coll (64) qui signalent une diminution de la température vibrationnelle de CO lorsque t_2 ou p_{CO} augmentent. La relaxation de N_2 sur les parois, préalablement à son mélange avec CO est mise en jeu. Un tel processus de désactivation hétérogène a également été proposé par Abouaf et coll (65). Ces auteurs

invoquent en outre un processus de transfert vibrationnel intermoléculaire. Joeckle et Peyron (66-67) caractérisent une excitation vibrationnelle de CO jusqu'à $v = 28$, et étudient l'influence de τ . Pour de faibles valeurs de τ , la distribution de CO est boltzmannienne, et il est vraisemblable que celle de l'azote le soit aussi. Elles le restent tant que la relaxation du système n'est pas trop importante et que le processus prédominant est l'excitation vibrationnelle de CO. Par augmentation de τ (ou de p_{CO}), ils observent un dépeuplement des niveaux intermédiaires de CO : une température vibrationnelle caractérise les bas niveaux, et une autre les niveaux élevés. Lorsque τ ou (p_{CO}) augmente, la première décroît et la seconde croît : la population des niveaux vibrationnels élevés de CO requiert un certain temps de réaction entre CO et les espèces actives de l'azote. Signalons que dans ce système, t_1 est constant : une augmentation de τ entraîne une diminution de t_2 et les observations des auteurs correspondent à la superposition des deux effets.

c) Influence sur les émissions de CO triplet

Golde et Thrush (68) interprètent l'émission des systèmes triplets $d^3\Delta - a^3\Pi$ et $e^3\Sigma^- - a^3\Pi$ de CO par une excitation par transfert à partir des hauts niveaux vibrationnels de $N_2(B^3\Pi_g)$.



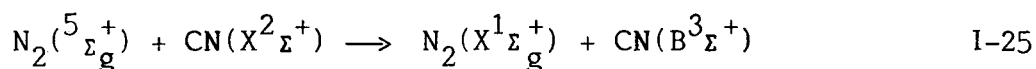
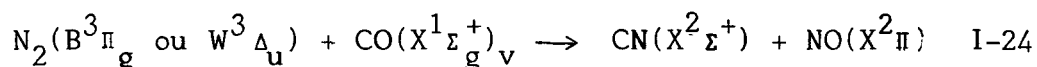
La variation linéaire de l'intensité des émissions des systèmes triplets de CO avec le carré de la concentration en atomes d'azote, observée par ces auteurs, est confirmée par Brunetti et coll (62). L'état ($d^3\Delta$) de CO serait peuplé par un mécanisme de transfert énergétique suivant immédiatement la recombinaison des atomes d'azote.

d) Influence sur les émissions de CN

Par adjonction de CO purifié, Kistiakowsky et Volpi (69) n'observent aucune émission due à CN et attribuent leur éventuelle apparition à des impuretés présentes dans CO. Par

contre, Brunetti et coll (62) détectent le système violet de CN, même lorsque CO est purifié. Il semble que l'influence du paramètre " t_2 " soit à l'origine de ces divergences : Legay-Sommaire et coll (63) observent que l'intensité des émissions de CN est rendue maximale pour une faible valeur de t_2 et par l'utilisation de CO d'un haut degré de pureté.

La formation et l'excitation de CN violet sont attribuées par Young et Morrow (70), aux réactions :



Une étude de l'évolution des émissions de CN en fonction de τ a été menée par Stair et coll (71). Pour $\tau = 40$ ms, seul le système violet de CN($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) est émis. Pour $\tau = 400$ ms, outre le système violet, ils observent également le système rouge de CN($A^2\Pi - X^2\Pi$). Des collisions avec les parois semblent responsables de la formation de CN($A^2\Pi$).

Les deux systèmes sont également détectés par Joeckle et Peyron (66-67) mais selon ces auteurs, CN n'est pas responsable de la désexcitation vibrationnelle de CO.

V - Caractéristiques d'un plasma froid d'azote à pression atmosphérique.

Les premiers travaux importants concernant les plasmas d'azote à pressions élevées ont été réalisés par Noxon (72) qui utilise une décharge électrique du type Wulf-Melvin.

L'intensité des bandes du 1er système positif de N_2 décroît rapidement le long du circuit de pompage (diminution d'un facteur 7 pour des observations faites respectivement à 1,1s et 2,2s en aval de la décharge) et avec la pression (à 760 torrs, elles sont 10 fois moins intenses qu'à 20 torrs, mais

leur intensité relative reste inchangée). La concentration en azote atomique diminue d'un facteur 20 lorsque la pression varie de 20 à 760 torrs. Une telle diminution suggère que cette espèce est détruite par un processus plus rapide que la recombinaison des atomes d'azote par collisions à 3 corps, qui pourrait mettre en jeu les impuretés contenues dans l'azote. Le rôle important que jouent les impuretés aux pressions élevées est illustré (72) par deux spectres obtenus à pression atmosphérique pour deux qualités de N_2 (purifications différentes). Avec de l'azote purifié par passage sur NaN_3 , il y a émission des bandes des systèmes NO_β et NO_γ et de la raie correspondant à la transition ($^1S \rightarrow ^1D$) de l'oxygène atomique. Avec de l'azote purifié par passage sur du cuivre chaud et dans l'azote liquide, l'intensité du système de Vegar-Kaplan est plus intense, et il y a émission des bandes de CN. Dans le spectre d'émission d'un plasma froid d'azote sous pression réduite (20 torrs) et après passage sur NaN_3 , les bandes des systèmes β et γ de NO sont absentes.

Hormis la recombinaison des atomes d'azote, il semble donc que le processus responsable de la disparition des atomes d'azote puisse être attribué aux réactions avec les oxydes d'azote :



VI - Intérêt analytique des plasmas froids d'azote.

Une décharge électrique dans un courant d'azote engendre une importante population de molécules d'azote métastables qui peuvent être responsables de l'excitation de certaines émissions atomiques par transfert d'énergie.

Le plasma froid d'azote est une source d'excitation particulièrement prometteuse : l'énergie mise en jeu est insuffisante pour dissocier ou ioniser la plupart des molécules ou atomes. Par ailleurs, la molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, principal vecteur d'énergie pour de tels processus, a une durée de vie radiative (≈ 2 s) telle

que l'on puisse isoler la chambre de réaction de la zone excitatrice. Ceci permet de minimiser la lumière parasite due à la décharge et les émissions dues aux autres espèces de plus basse énergie et de plus faible durée de vie radiative.

La première mise en évidence de l'intérêt analytique du plasma froid d'azote a été réalisée par D'Silva et coll.(73): l'excitation des vapeurs de mercure est obtenue à partir d'un mélange N_2/Ar excité par rayons X. Dès lors, de nombreuses techniques se sont développées, connues sous les noms de MTES (Metastable Transfer Emission Spectroscopy), METAL (Metastable Energy Transfer for Atomic Luminescence) et APAN (Atmospheric Pressure Active Nitrogen afterglow spectrometry) (74).

Les limites de détection de l'APAN sont de l'ordre de celle de la spectrométrie par absorption atomique. Par METAL, les limites de détections obtenues pour Hg et Zn sont respectivement de 10^8 et 10^7 atomes/cm³. Récemment, Na et Niemczyk (76) ont obtenu par MTES une limite de détection de l'ordre du picogramme pour des métaux tels que Ag, Bi, Cd, Cu, Mg, Pb et Ti.

De telles méthodes peuvent s'appliquer aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Les limites de détection sont supérieures au dixième de nanogramme.

CHAPITRE II

CHAPITRE II

MECANISMES D'UN EFFET DE LONG CONTACT ENTRE
LA MOLECULE DE CO ET LES VECTEURS D'ENERGIE
D'UN PLASMA FROID D'AZOTE

I - Introduction.

Un des facteurs principaux à l'origine de la haute réactivité du plasma froid d'azote est la longue durée de vie "apparente" des atomes d'azote qui peut trouver son origine dans un mécanisme de formation au sein du plasma froid. Les atomes d'azote sont susceptibles de générer à leur tour les autres vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote. Cependant, un bilan complet des espèces moléculaires ou atomiques présentes n'existe pas, et la réactivité sélective des espèces actives reste mal définie. La détermination du rôle de l'énergie (principalement sous forme vibrationnelle) sur la nature et la cinétique du chemin réactionnel est un des problèmes essentiels.

L'addition de gaz étrangers à un plasma froid d'azote constitue une méthode d'approche à l'étude du mécanisme élémentaire de recombinaison des atomes d'azote. Les molécules CO et N₂ étant isoélectroniques ont, malgré des différences dans leur organisation électronique, des comportements énergétiques très voisins. L'étude spectrocinétique des réactions consécutives à l'addition de CO au plasma d'azote, qui fait l'objet de ce chapitre, permet de tirer des conclusions quant aux mécanismes propres du plasma froid d'azote.

Le temps de contact (τ) entre le plasma froid d'azote et la molécule de CO est un paramètre important : pour de faibles valeurs de ce paramètre ($\tau < 0,05$ s), l'adjonction de CO au

plasma froid d'azote se caractérise par une diminution de l'intensité de l'émission $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ de N_2 (I_{LR}). Selon l'interprétation de Brunetti et coll. (62), cette diminution de I_{LR} devrait être accompagnée d'une augmentation de la concentration en atomes d'azote. Pour de longs temps de contact ($\tau > 0,05$ s), nous avons mis en évidence un accroissement de population des niveaux vibrationnels de $B^3\Pi_g$ voisins de la limite de prédissociation accompagnée d'une augmentation de la concentration en atomes d'azote (76). Cette observation est en contradiction avec l'interprétation de Brunetti et coll. (62).

Ce résultat surprenant, que nous avons appelé effet de long contact, nous a conduit à effectuer une étude simultanée de l'évolution des concentrations de $N(^4S)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$ en fonction de τ .

L'intervention de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ comme entité responsable de cet effet de long contact est mise en évidence. La chimie du plasma froid d'azote est complexe, car aux réactions en phase homogène se superposent des réactions en phase hétérogène. Une méthode qui élimine l'effet des parois est utilisée pour permettre de s'affranchir de l'intervention mutuelle de ces deux types de réaction et de mettre en évidence les effets résultant des seules réactions en phase homogène (77). Inversement, des parois rendues "actives" (par un traitement à l'acide fluorhydrique), c'est-à-dire capables de fixer des molécules pouvant être vibrationnellement excitées ou non, favorisent les réactions en phase hétérogène.

Ces deux techniques permettent d'étudier les effets sélectifs des réactions en phases homogène et hétérogène dans le système réactif $N_2^* - CO$.

II - Conditions expérimentales

1) Description du dispositif expérimental

Le plasma froid d'azote est obtenu par passage de

l'azote moléculaire dans une cavité résonnante de type Brořda (cf chap. IV § II), reliée à un générateur d'ondes centimétriques "Microtron 200" dont le magnétron fonctionne dans la bande légale autorisée par les conventions nationales (2450 ± 50 MHz). La puissance délivrée par le générateur est 100 watt. Toutes les canalisations véhiculant le flux gazeux sont en pyrex. Le dispositif (fig. 2) est conçu de façon à permettre une modification aisée de la longueur et de la géométrie du montage. Le tube traversant la cavité a un diamètre intérieur de 10 mm. Il est coudé 2 fois à angle droit, en aval de la décharge, de manière à éliminer toute lumière parasite due à cette dernière.

Un conduit ($\varnothing=8\text{mm}$) perpendiculaire à la canalisation principale et placé à 0,40m de la cavité résonnante, permet l'adjonction de gaz étrangers au plasma froid d'azote. Pour un montage donné, la section des tubes en aval du point d'admission de gaz étrangers est constante. Nous avons utilisé des tubes de géométrie linéaire ($\varnothing=50, 16$ et 10mm), et des tubes de géométrie coudée (8 coudes, $\varnothing = 10\text{mm}$).

L'évacuation des gaz se fait par l'intermédiaire d'une pompe SOGEV AL 30. C'est une pompe à palettes d'un étage qui réalise un vide primaire dans l'installation.

La pression est mesurée au moyen d'un capteur Pirani L.K.B. relié à un bořtier de jauge LKB "autovac jauge" du type 3294 B. Des débitmètres à flotteur de type ROTA assurent la mesure des débits gazeux.

Les gaz utilisés sont des gaz commerciaux "Air Liquide". Ils ont tous été employés sans purification préalable. Le tableau ci-après en présente les caractéristiques essentielles.

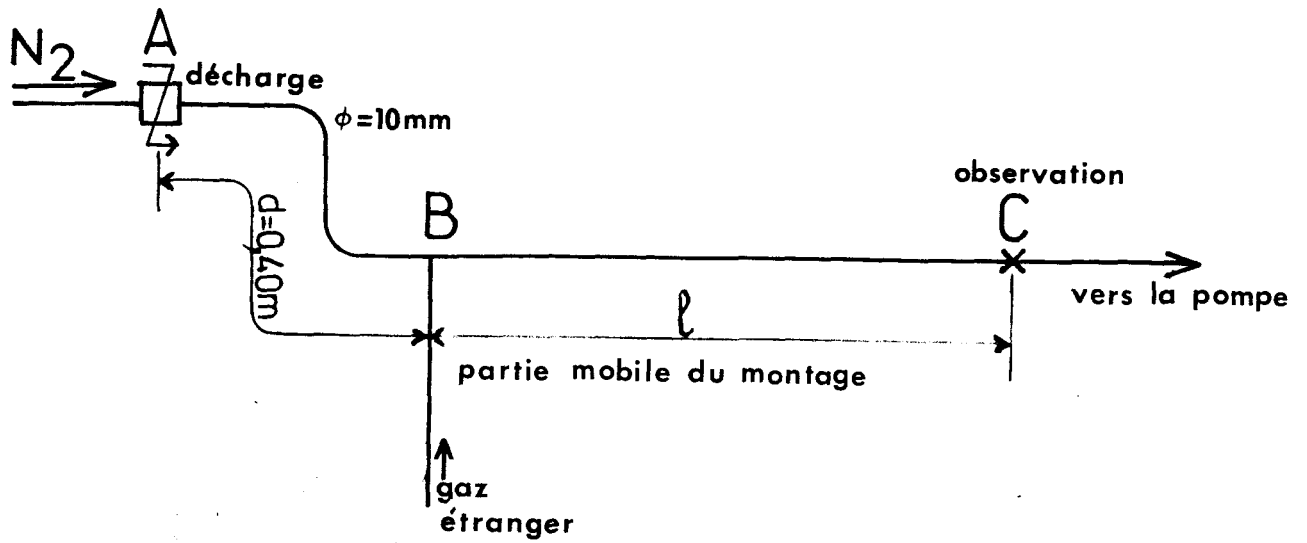


Fig.2 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude des interactions plasma froid d'azote - CO.

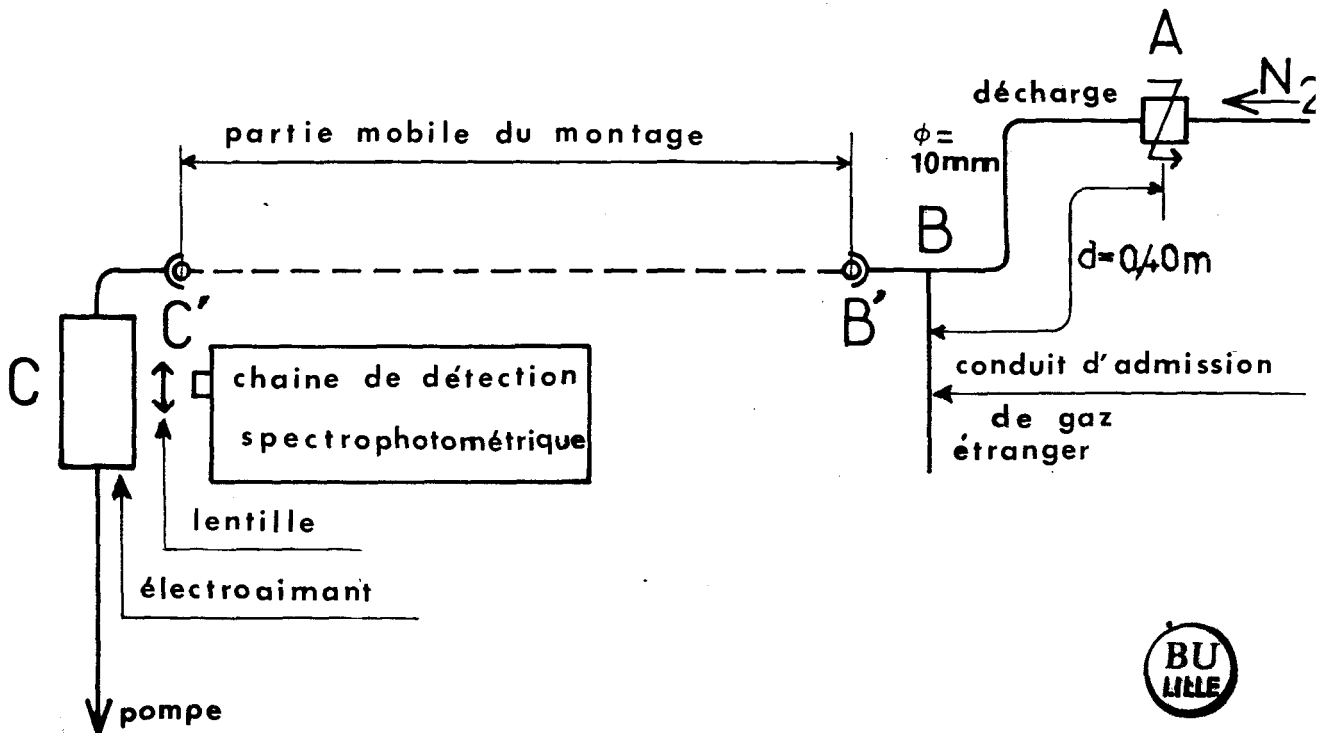


Fig.3 : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude simultanée des concentrations en $N_2(B^3\Pi_g)$ et en $N(4S)$.

gaz	qualité	% pureté
N ₂	U	teneur en O ₂ et H ₂ O 5 ppm
N ₂	N48	> 99,995
CO	N45	> 99,995
Ar	U	> 99,995
He	U	-
	N60	> 99,9999

2) Méthode de mesure de la concentration en azote atomique

Parmi les différentes techniques permettant d'évaluer la concentration en atomes d'azote, la méthode par dosage chimique avec NO (1), de mise en oeuvre très simple, est très largement utilisée. Cependant, notre objectif étant de mesurer la concentration en azote atomique en présence de CO, nous avons porté notre choix sur la Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.). Cette méthode spectroscopique présente l'avantage de ne pas perturber le milieu réactionnel. Le spectromètre utilisé est un spectromètre Varian E 272 B.

La mesure des concentrations relatives de N(⁴S) par R.P.E. nécessite deux précautions importantes (79-80). Il s'agit:

- d'une part de la vérification de la "non saturation" du signal R.P.E. : l'amplitude du signal doit être proportionnelle à la racine carrée de la puissance microonde incidente,
- d'autre part de la vérification de la relaxation de spin : l'addition de traces de NO (80) ou de O₂ (80-81) à un plasma d'azote purifié augmente l'intensité du signal R.P.E. de l'azote atomique. Brown et Brennen (80) interprètent cette exaltation par le fait que les atomes d'azote, possédant un long temps de

relaxation de spin, arrivent dans la cavité R.P.E. avant d'avoir atteint leur équilibre magnétique. Ultee (81) suggère que l'addition de O_2 (ou NO) diminue le temps de relaxation de spin des atomes d'azote et permet au signal R.P.E. d'approcher son amplitude maximum non saturée.

Dans un plasma froid d'azote, et pour des pressions inférieures ou égales à 10 Torr, les écarts entre les concentrations en azote atomique mesurées par R.P.E. et par la méthode chimique avec NO, sont inférieurs à 10% (76).

La mesure de I_{LR} proportionnelle au carré de la concentration en $N(^4S)$ pour $p < 10$ Torr, permet également d'évaluer la concentration de cette espèce dans le plasma froid d'azote seul.

3) Mesure de la concentration en $N_2(B^3\Pi_g)$

L'intensité de l'émission du 1er système positif de N_2 , proportionnelle à la concentration en $N_2(B^3\Pi_g)$, est mesurée d'après la somme des intensités des bandes 12-8, 11-7, 10-6 de la transition $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$. Cette intensité est notée I_{LRS} .

L'élément dispersif est un monochromateur Bausch and Lomb comprenant un réseau à 1350 traits par mm, blazé à 500 nm. La fente d'entrée a une largeur de 1,5mm. Le photomultiplicateur, de type RCA 1P28, est relié à un enregistreur potentiométrique. Ce dispositif de détection peut être déplacé le long de la canalisation BC (fig.2), permettant ainsi une étude de l'évolution de la concentration en $N_2(B^3\Pi_g)$ en fonction du temps de contact.

Dans le but d'étudier simultanément les concentrations en $N_2(B^3\Pi_g)$ et en $N(^4S)$ et de comparer leurs évolutions dans N_2^* seul et dans le mélange $N_2^* - CO$, le dispositif de détection spectrophotométrique est placé devant l'entrefer de l'électroaimant du spectromètre R.P.E. dont la cavité résonnante est munie d'une fenêtre d'observation. La luminescence est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur (cf fig. 3). Pour une pression d'azote donnée, on fait varier le temps de contact en modifiant la longueur

de la partie mobile du montage. Il est donc nécessaire de démonter le dispositif pour chaque valeur de τ . Cette contrainte ne nous a pas permis de comparer les résultats obtenus pour les différents temps de contact.

III - Mise en évidence d'un effet de long contact

1) Evaluation du temps de contact : τ

Le temps de contact entre le plasma froid d'azote et les réactifs est défini par la relation :

$$\tau = \frac{l \pi (\varnothing/2)^2}{Q}$$

l , \varnothing et Q désignant respectivement la longueur des canalisations entre B (point d'adjonction des gaz étrangers) et C (zone d'observation), le diamètre interne des canalisations entre B et C, et le débit du flux gazeux.

Les valeurs des rapports τ/l correspondant à nos conditions expérimentales ($\varnothing = 10, 16, 50$ mm et $3 \leq$ Pression, Torr ≤ 8) sont présentées dans le tableau 1. Compte tenu de la précision de lecture du débit (8 %), l'erreur sur le temps de contact est de l'ordre de 7 à 12%.

pression (Torr)		3	4	5	6	7	8
$\frac{Q}{m^3/h}$		1,37	1,74	1,96	2,09	2,21	2,28
$\frac{\tau(s)}{l(m)}$	$\varnothing=10$	0,207	0,162	0,144	0,135	0,128	0,124
	$\varnothing=16$	0,529	0,415	0,369	0,346	0,327	0,317
	$\varnothing=50$	5,16	4,06	3,61	3,38	3,20	3,10

Tableau 1 : Rapport entre le temps de contact (τ) et la longueur de canalisation (l) entre l'arrivée de CO et le point d'observation pour différentes valeurs du débit et différents diamètres de canalisation.

2) Evolution des concentrations de $N_2(B^3\Pi_g)$ et de $N(^4S)$ en fonction de la pression partielle de CO

Quelle que soit la valeur du temps de contact, on observe que les concentrations en $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N(^4S)$ sont maximales pour une fraction molaire de CO, x_{CO} , égale à 0,025 (tableau 2). Une telle valeur, négligeable devant la fraction molaire de N_2 , n'entraîne pas de modification du débit gazeux total.

Dans la suite du travail, quelles que soient les conditions expérimentales, la pression partielle de CO ajouté est telle que $x_{CO} = 0,025$.

τ (s)	0,32	0,35	0,39	0,43	0,83	0,90
x_{CO}	$0,023 \pm 0,008$	$0,030 \pm 0,01$	$0,023 \pm 0,008$	$0,028 \pm 0,01$	$0,020 \pm 0,007$	$0,025 \pm 0,009$

Tableau 2 : Mesure de la fraction molaire de CO ajouté (x_{CO}) conduisant à une concentration maximale de $N_2(B^3\Pi_g)$ et de $N(^4S)$ pour différents temps de contact.

3) Etude de l'évolution simultanée des concentrations de $N_2(B^3\Pi_g)$ et de $N(^4S)$ pour différents temps de contact

Une modification de la pression d'azote (p_{N_2}) et l'utilisation de dispositifs de longueurs différentes conduisent à des temps de contact variant entre 0,4 et 3 s. Pour chaque montage et trois valeurs de p_{N_2} (2,4 et 8 Torr), on effectue une étude comparative de la relation existant entre la concentration en $N_2(B^3\Pi_g)$, à laquelle I_{LRS} est proportionnelle, et la concentration en $N(^4S)$ proportionnelle à l'intensité du signal RPE (notée I_{RPE}) dans chacun des deux cas suivants :

- plasma d'azote seul
- plasma d'azote + CO.

Pour chaque montage et chaque valeur de p_{N_2} , les rapports $I_{LRS}/(I_{RPE})^2$ sont calculés pour le plasma d'azote seul et pour le mélange $N_2^* - CO$, et sont désignés respectivement par α et β .

Pour un montage donné, et pour une pression d'azote donnée, on calcule la moyenne de trois mesures effectuées dans des conditions de détection de I_{LRS} et de I_{RPE} identiques, et pour un même état de parois (les mesures sont effectuées les unes à la suite des autres). On désigne par α_m et β_m , la moyenne des rapports précédents obtenus pour les trois pressions de travail, dans les conditions identiques d'état de parois et de détection, et pour chacune d'entr'elles on calcule le pourcentage d'écart par rapport à la valeur moyenne. Les résultats de l'étude de α_m et β_m en fonction de τ sont présentés dans le tableau 3. On observe que pour des pressions comprises entre 2 et 8 Torr, et pour des temps de contact compris entre 0,4 et 3,1 s, $\alpha_m = \beta_m = \text{constante}$, et le pourcentage d'erreur est de l'ordre de 5%. On peut donc conclure que $I_{LRS} \propto k[N]^2$ dans N_2^* seul et dans le mélange $N_2^* - CO$, et la constante de proportionnalité est la même dans les deux cas. Par conséquent, l'étude de la modification de la concentration en azote atomique par adjonction de CO à N_2^* peut être remplacée par l'étude de l'évolution de la concentration en $N_2(B^3\Pi_g)$.

domaine d'étude de τ (s)	$\alpha_m \cdot 10^2$	$\beta_m \cdot 10^2$	$M = \left(\frac{\alpha_m + \beta_m}{2}\right) \cdot 10^2$	$\frac{\Delta M}{M} = \frac{\alpha_m - \beta_m}{\alpha_m + \beta_m}$
$0,4 \leq \tau \leq 1,2$	1,44	1,30	1,37	5,1%
	2,23	2,04	2,13	4,6%
	3,00	2,72	2,86	4,9%
$0,7 \leq \tau \leq 2,4$	4,41	4,40	4,40	1,0%
	6,91	6,45	6,68	3,4%
$0,95 \leq \tau \leq 3,1$	2,83	2,59	2,71	4,4%

Tableau 3 : Mesure de $I_{LR}/(I_{RPE})^2$ pour $p_{N_2^*} = 2,4$ et 8 Torr, et pour $0,4 \leq \tau(s) \leq 3,1$

a) pour N_2^* seul : $I_{LR}/(I_{RPE})^2 = \alpha_m$

b) pour $N_2^* - CO$: $I_{LR}/(I_{RPE})^2 = \beta_m$

4) Evolution de la concentration de $N_2(B^3\Pi_g)$ en fonction du temps de contact et de la pression d'azote : mise en évidence de l'effet de long contact

Pour plusieurs valeurs de p_{N_2} , l'évolution de I_{LRS} observée par addition de CO au plasma froid d'azote est étudiée en fonction de τ : pour τ donné, I_{LRS} est indépendant de p_{N_2} pour $4 \leq p_{N_2}$, Torr ≤ 8 . Toute notre étude sera effectuée dans ce domaine de pression.

Les modifications de I_{LRS} observées lors de l'addition de CO ($x_{CO} = 0,025$) à N_2^* sont illustrées par les évolutions du rapport :

$$a = \frac{I_{LRS}(N_2^*-CO) - I_{LRS}(N_2^*)}{I_{LRS}(N_2^*)}$$

$I_{LRS}(N_2^*)$ et $I_{LRS}(N_2^*-CO)$ désignent respectivement l'intensité globale des bandes 12-8, 11-7 et 10-6 du 1er système positif de l'azote, dans N_2^* seul, et dans le mélange N_2^*-CO .

L'évolution de a en fonction de τ pour $\tau \leq 1,51$ s est présentée fig.4. Pour $\tau > 0,05$ s (τ^*), on observe une exaltation de I_{LRS} lors de l'addition de CO à N_2^* , et $a > 0$; a est maximum pour $\tau = 0,5$ s (τ_{max}). Par addition de CO à N_2^* , I_{LRS} croît d'un facteur 1,68 : $[N(4S)]$ croît d'un facteur 1,3. Pour $\tau > \tau^*$, l'addition de CO à N_2^* conduit à une exaltation de la concentration en $N_2(B^3\Pi_g)$ (et en $N(4S)$) et l'observation d'une valeur maximale de cette augmentation, qui nécessite un temps de contact τ_{max} , implique l'existence d'une étape lente dans le milieu réactionnel.

Pour $\tau < \tau^*$, la diminution bien connue de I_{LRS} par addition de CO est observée. Celle-ci est accompagnée d'une diminution parallèle de la concentration en azote atomique. Cette observation est en désaccord avec l'interprétation de Brunetti et coll (62) (chapitre I § IV.2a).

5) Influence de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ sur l'effet de long contact

L'addition à N_2^* de gaz tels que CO_2 ou N_2O ,

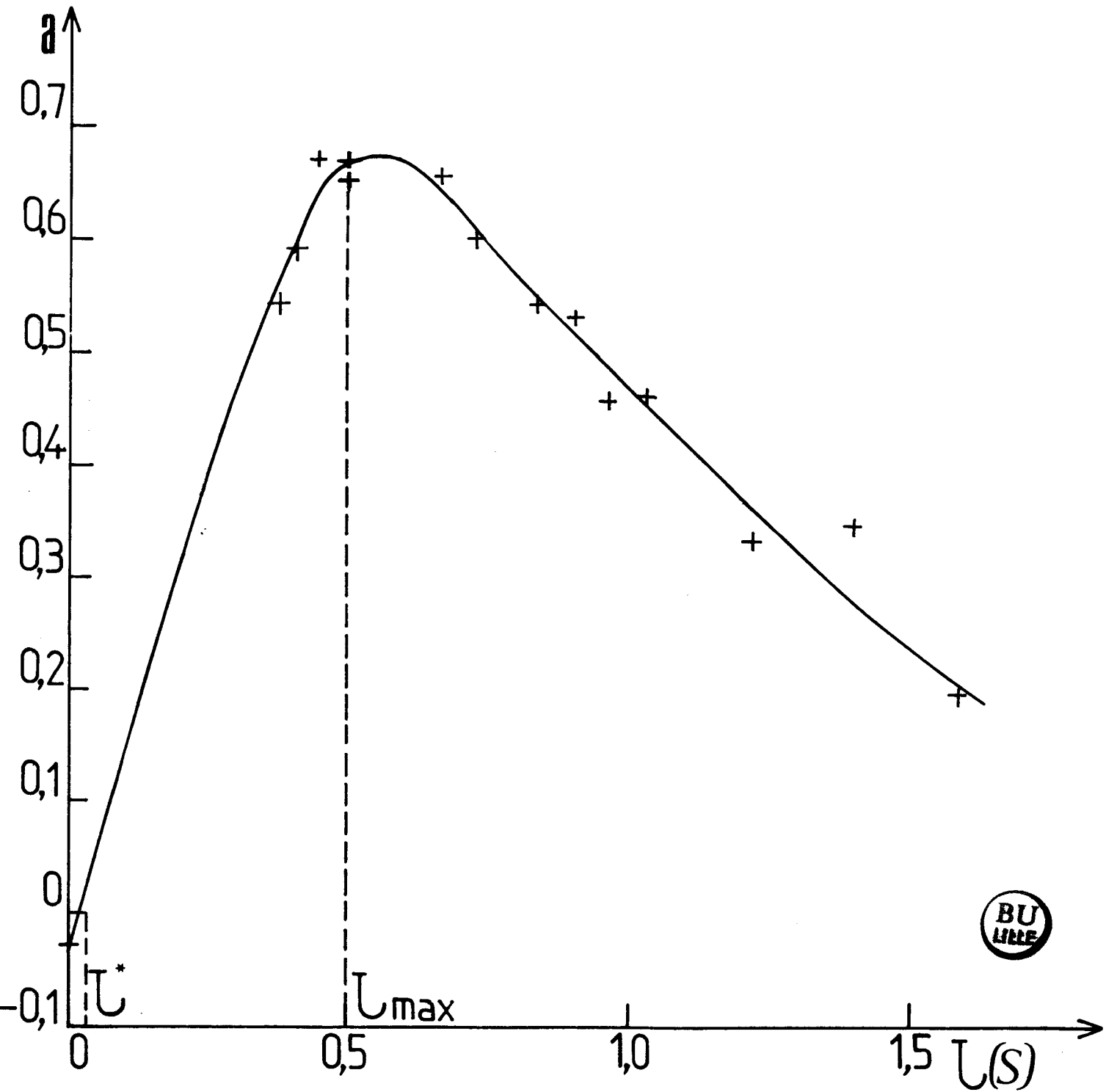


Fig.4 : Evolution de a en fonction de τ .
 $\varnothing = 10$ mm

qui désactivent la molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ conduit à une diminution de I_{LRS} , quel que soit $\tau > \tau^*$. L'addition conjointe de CO diminue encore cette intensité, témoignant ainsi que la présence de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ est nécessaire pour observer l'effet d'augmentation de la concentration en azote atomique. La laine de verre, qui désactive également $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$, est utilisée pour confirmer le rôle de cette espèce. Pour 3 valeurs de p_{N_2} (6,8 et 20 Torr) et une valeur donnée de τ , a est mesuré quand la laine de verre est placée en aval et très près de la décharge (fig.5 position 1) ou en amont et très près du conduit d'admission de CO (fig.5 position 2). Le tableau 4 permet une comparaison des valeurs de a obtenues soit sans laine de verre, soit avec de la laine de verre dans les positions 1 ou 2. On constate que :

- lorsque la laine de verre est placée près de la décharge (position 1), l'adjonction de CO provoque une exaltation de I_{LRS} qui est cependant plus faible que celle observée en absence de laine de verre. Cet effet est dû à la désactivation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ produit dans la décharge,
- lorsque la laine de verre est placée près du conduit d'arrivée de CO (position 2), on n'observe plus d'exaltation de I_{LRS} par addition de CO : $a \approx 0$ quel que soit p_{N_2} . Cet effet implique que $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ se forme également dans la postluminescence.

$p_{N_2^*}$, (Torr)	α	β	γ
6	0,20	0,15	0,04
8	0,70	0,13	0,05
20	0,90	0,50	0,00

Tableau 4 ; Influence de la laine de verre sur la valeur de a

- α) pas de laine de verre
- β) laine de verre en position 1
- γ) laine de verre en position 2

6) Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer que le rapport entre la concentration en $N_2(B^3\Pi_g)$ et le carré de la concentration en azote atomique est constant dans N_2^* seul et dans le mélange

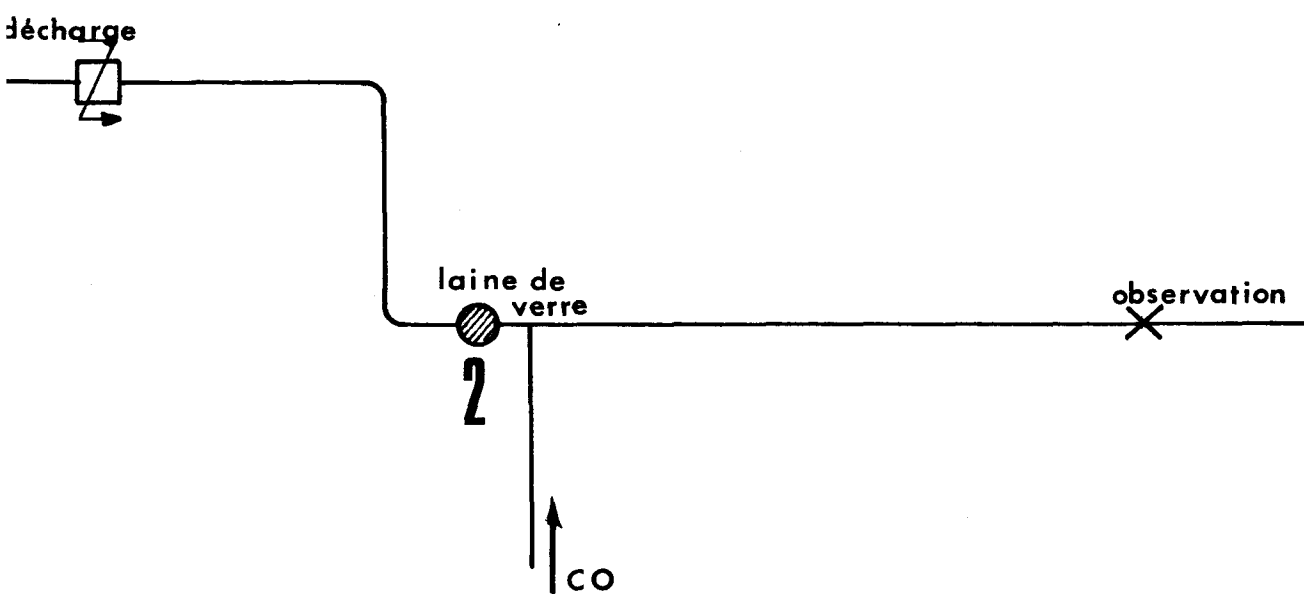
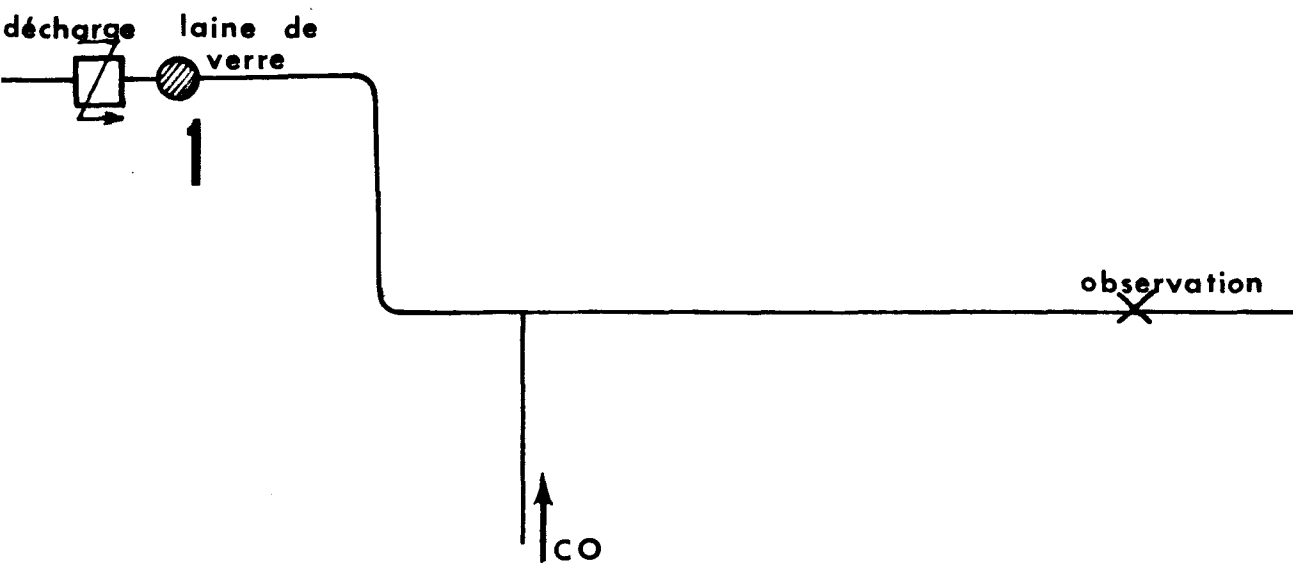


Fig.5 : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'influence de $N_2(X^1\Sigma^+_g v)$.
Position de la laine de verre dans le réacteur.

$N_2^* - CO$, et que la constante de proportionnalité est la même dans les deux cas. L'étape initiale de la réaction (faible temps de contact : $\tau < \tau^*$) se caractérise par une diminution de la concentration en atomes d'azote. Pour $\tau > \tau^*$, on observe un processus compétitif se traduisant par une augmentation de la concentration en azote atomique. L'observation d'une valeur maximale de cette exaltation, qui nécessite un temps de contact τ_{max} , implique l'existence d'une étape lente dans le processus réactionnel. Cette étape lente ne peut être celle de la formation de $N_2(B^3\Pi_g)$ v élevé lui-même. En effet, il est bien connu que $N_2(B^3\Pi_g)$ est rapidement désactivé par N_2 ou CO (une collision sur 20 ou 100, CO et N_2 ayant des efficacités très voisines). Aussi, l'étape lente est-elle antérieure à celle de la formation de $N_2(B^3\Pi_g)$.

Si l'on considère le schéma réactionnel classique de la recombinaison des atomes d'azote suivant une réaction à 3 corps (réaction 1.2), l'équilibre de Bodenstein appliqué aux lois cinétiques permet d'écrire :

$$k_f_M [N]^2[M] = k_d_M [M][N_2(B^3\Pi_g)] + k_r[N_2(B^3\Pi_g)] \quad \text{II.1}$$

k_f_M désigne la constante de vitesse de la formation de $N_2(B^3\Pi_g)$ par un mécanisme de recombinaison à 3 corps.

k_d_M et k_r désignent respectivement les constantes de vitesse de la disparition de cet émetteur, par désactivation par collisions et par désactivation radiative.

Pour les pressions supérieures à 1 Torr (correspondant à nos conditions de travail), la désactivation de $N_2(B^3\Pi_g)$ par collisions est prépondérante, et la relation II-2 est satisfaite :

$$\frac{[N_2(B^3\Pi_g)]}{[N]^2} = \frac{k_f_M}{k_d_M} = \text{cste} \quad \text{II.2}$$

L'application des lois cinétiques, lorsque le 3ème corps M mis en jeu dans la réaction est CO ou N_2 , conduit à la relation:

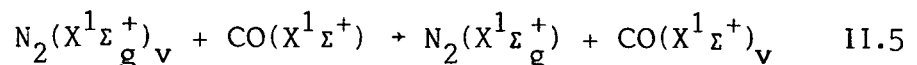
$$\frac{[N_2(B^3\Pi_g)]}{[N]^2} = \frac{kf_{N_2} [N_2] + kf_{CO} [CO]}{kd_{N_2} [N_2] + kd_{CO} [CO]} \quad \text{II.3}$$

Dans le mélange $N_2^* - CO$, $x_{CO} \approx 0,025$, aussi, dans l'hypothèse où $kf_{N_2}/kf_{CO} \gg 0,025$ et $kd_{N_2}/kd_{CO} \gg 0,025$ (selon Brunetti et coll (62) $kf_{N_2}/kf_{CO} > 1$ et $kd_{N_2}/kd_{CO} \approx 1$), la relation II.3 devient :

$$\frac{[N_2(B^3\Pi_g)]}{[N]^2} = kf_{N_2}/kd_{N_2} \quad \text{II.4}$$

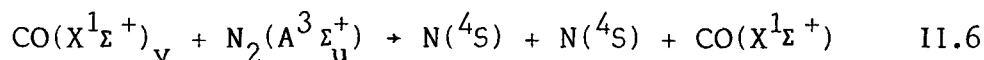
Aussi, la valeur constante du rapport $\frac{[N_2(B^3\Pi_g)]}{[N]^2}$ observée expérimentalement pour N_2^* seul et pour le mélange $N_2^* - CO$ peut-elle être expliquée par un mécanisme de recombinaison des atomes d'azote par un 3ème corps tel que N_2 ou CO . L'étape lente mise en jeu dans l'effet de long contact, et caractérisée par une exaltation des concentrations en $N(^4S)$ et $N_2(B^3\Pi_g)$, peut trouver son origine dans un mécanisme de redissociation de l'azote moléculaire, conduisant à une exaltation de la concentration en azote atomique.

Par ailleurs, la mise en évidence du rôle essentiel de la molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans l'effet de long contact, nous permet de conclure que l'étape lente, mise en jeu au cours du processus est le transfert d'énergie vibrationnelle entre $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ et $CO(X^1\Sigma^+)$, conduisant à la formation de $CO(X^1\Sigma^+)_v$ selon la réaction II.5



Cette réaction donne lieu à la chimiluminescence IR bien connue due à $CO(X^1\Sigma^+)_v$ (chapître 1, § IV.2b). Le processus additionnel, responsable de la redissociation de l'azote, met en jeu la réaction de $CO(X^1\Sigma^+)_v$ avec une entité X susceptible de satisfaire à des critères cinétique et thermodynamique : cette espèce doit avoir une durée de vie telle qu'elle puisse exister en concentration appréciable au niveau de la zone d'observation et libérer une énergie suffisante

pour que la réaction soit thermodynamiquement possible. La molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v \geq 30$ satisfait au critère thermodynamique, mais il semble peu probable que cette molécule, excitée dans des niveaux vibrationnels aussi élevés, existe en quantité appréciable au niveau de la zone d'observation. La molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ satisfait aux deux critères et réagit avec $CO(X^1\Sigma^+)_v$ selon la réaction II.6 :



IV - Mise en évidence de l'intervention de réactions en phases homogène et hétérogène dans l'effet de long contact

Les processus impliqués dans le plasma froid d'azote sont complexes, car aux réactions en phase homogène se superposent des réactions en phase hétérogène. L'objet de cette étude est de préciser si les seules réactions en phase homogène II.5 et II.6, précédemment invoquées, sont à l'origine de l'effet de long contact. En particulier, il convient d'étudier l'intervention éventuelle de réactions en phase hétérogène dans un mécanisme de formation d'atomes d'azote dans le plasma froid.

1) Mise en évidence de l'intervention de réactions en phase hétérogène dans l'effet de long contact

a) *Etude préliminaire*

Nous nous sommes tout d'abord proposé d'étudier l'influence éventuelle de la géométrie de la canalisation BC véhiculant le mélange N_2^*-CO . Cette étude est effectuée pour un temps de contact $\tau = 0,5$ s ($l = 3,80$ m, $\varnothing = 10$ mm, $p_{N_2} = 6$ Torr). Les valeurs de a sont calculées pour des canalisations BC de géométrie soit linéaire, soit comportant un certain nombre de coudes (3, 4, 8, 12). Avant leur utilisation ces canalisations sont traitées à l'acide fluorhydrique dilué à 50%, rincées à l'eau distillée, au méthanol, puis à l'éther. Dans ces conditions, un dispositif linéaire ne permet pas la mise en évidence de l'effet de long contact. La valeur maximum du taux d'exaltation de la concentration en atomes d'azote par addition de CO à N_2^* est obtenue avec des canalisations de géométrie coudée

(maximum pour 8 coudes).

La nécessité d'une telle géométrie des canalisations peut être liée soit à des considérations d'écoulement du flux gazeux (efficacité du mélange des gaz), soit à l'intervention du rôle des parois. L'expérience suivante (82) a permis de lever cette indétermination : les valeurs du rapport a sont établies pour deux des dispositifs précédents (8 et 12 coudes) ainsi que pour une canalisation BC ayant une géométrie en spirale. Les parois de ces trois montages sont traitées plusieurs fois à l'acide fluorhydrique. Le dispositif à spirales conduit à une valeur moindre du taux d'exaltation de la concentration en azote atomique. On remarque en outre une augmentation de ce taux, par rapport à celui obtenu précédemment, pour les deux dispositifs coudés. Seule une modification de l'état des parois occasionnée par un nombre différent de traitements à l'acide fluorhydrique peut justifier de cet écart. Dans ces conditions, l'influence apparente de la géométrie de la canalisation BC doit s'interpréter essentiellement dans le cadre du rôle des parois dont l'état est fonction du nombre de traitements à l'acide fluorhydrique.

Il apparaît ainsi que des réactions en phase hétérogène sont impliquées dans le schéma réactionnel responsable de l'effet de long contact. Nous nous proposons d'en préciser les caractéristiques.

b) Paramètres mettant en évidence l'intervention de réactions en phase hétérogène dans le mécanisme réactionnel

Dans le but de préciser le rôle des réactions en phase hétérogène dans le mécanisme réactionnel de l'effet de long contact, l'influence de quatre paramètres importants a été étudiée :

- le diamètre interne (\emptyset) et la géométrie des canalisations. On envisage les valeurs de \emptyset suivantes : 10mm, 16mm et 50mm.

Pour $\emptyset = 10\text{mm}$, on utilise successivement une géométrie linéaire et une géométrie coudée. Pour $\emptyset = 16\text{mm}$ et 50mm , les canalisations employées sont de géométrie linéaire

- le nombre de traitements (n_i) à l'acide fluorhydrique dilué à 50%. Le caractère aléatoire de ce paramètre n'autorise qu'une comparaison relative de son effet pour un diamètre \emptyset donné. En particulier, il est exclu d'effectuer une étude comparative de l'effet de long contact pour des systèmes ayant des canalisations de diamètres différents, mais dont les états de parois sont identiques
- le temps de contact τ . A τ donné, et pour une valeur donnée de \emptyset , le rapport a est indépendant de p_{N_2} pour $4 \leq p_{N_2}, \text{Torrs} \leq 8$ (§ III.4). Pour un diamètre de canalisations donné, les différentes valeurs de τ sont obtenues en agissant sur le débit d'azote (ou P_{N_2}) et sur la valeur de "I".
- la teneur en CO. Afin de s'affranchir d'éventuelles perturbations consécutives à la faible augmentation de pression provoquée par l'adjonction de CO à N_2^* (sous une pression partielle telle que $x_{CO} = 0,025$), on s'assure que l'addition à N_2^* d'He (qualité N60 "Air Liquide"), sous une pression partielle $p_{He} = p_{CO}$, avec un montage n'ayant pas servi au préalable à l'addition de CO ou d'un gaz étranger quelconque, ne provoque pas d'effet.

Par contre, après adjonction de CO, toute nouvelle addition d'He (N60) entraîne l'observation d'une augmentation de I_{LRS} . L'addition de N_2 (N48), d'Ar(U) ou d'He(U) provoque un effet identique et de même intensité. Les modifications de I_{LRS} mises en évidence par addition de ces différents gaz non réactifs (g.n.r) doivent donc être attribuées à la présence de traces de CO adsorbées sur les parois des canalisations d'admission du gaz étranger, justifiant ainsi que les effets observés soient les mêmes pour chacun de ces gaz non réactifs.

Aussi envisage-t-on successivement l'étude, en fonction de τ , de l'influence d'une adjonction de CO :

- sous une pression partielle p_{CO} telle que $x_{CO} = 0,025$; l'effet d'exaltation de I_{LRS} est alors caractérisé par le rapport a dont la valeur est maximum quel que soit τ
- à l'état de traces dans les conditions décrites ci-dessus ($x_{g.n.r} = 0,025$). La modification de I_{LRS} est alors définie par le rapport b :

$$b = \frac{I_{LRS}(N_2^* + g.n.r) - I_{LRS}(N_2^*)}{I_{LRS}(N_2^*)}$$

c) *Etude comparative des variations de a et b en fonction de τ : influence de la présence de CO à l'état de traces*

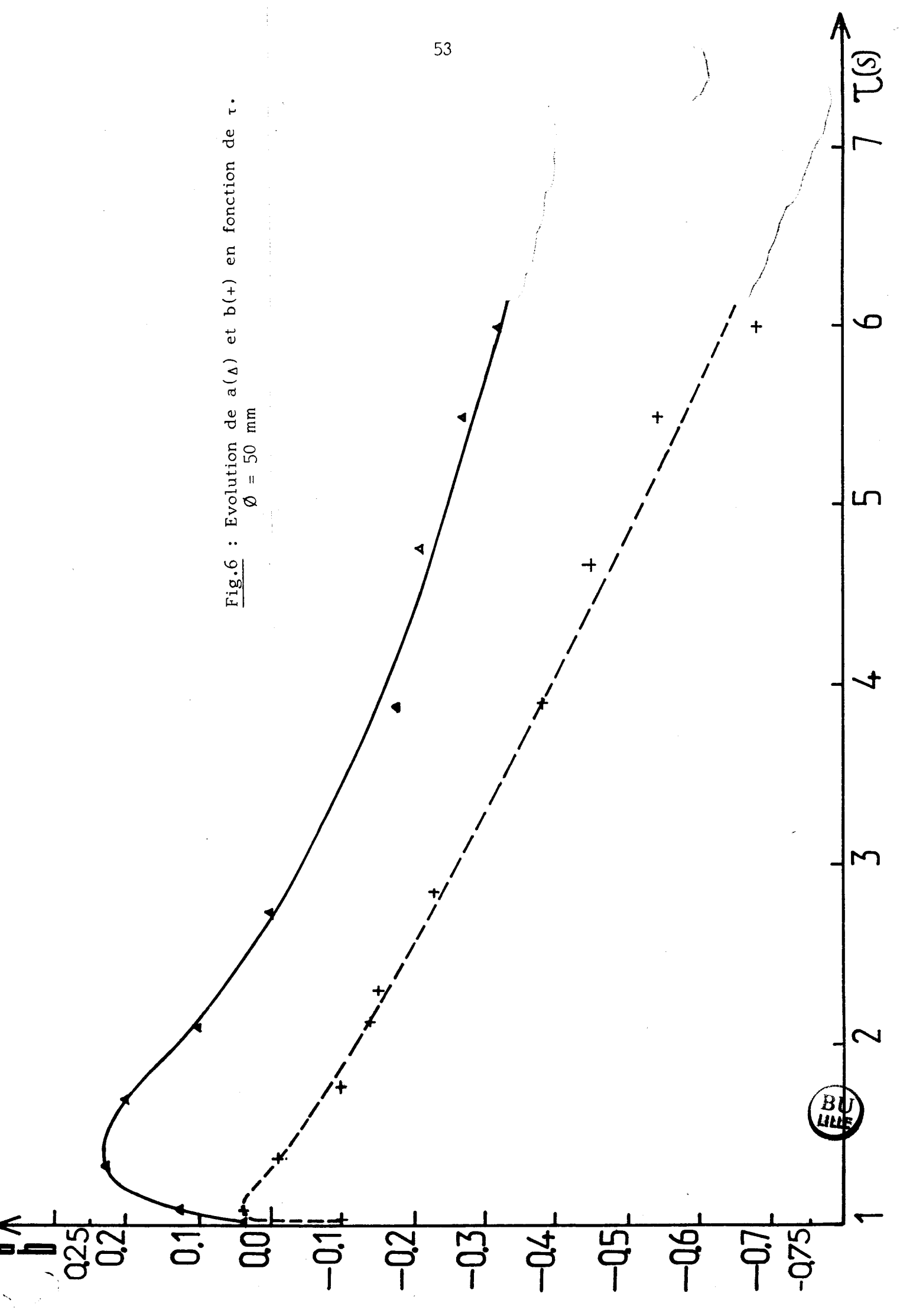
Pour trois diamètres de canalisation : 50 mm, 16 mm, 10 mm et dans le cas de ce dernier diamètre pour 2 géométries différentes : linéaire et coudée, on étudie les évolutions des rapports a et b en fonction de τ (fig.6, 7, 8, 9). Pour un diamètre et une géométrie donnés, a et b sont tracés pour un même état de parois. Le tableau 5 résume les évolutions de a , b et $(a - b)$ en fonction de τ et pour les différents diamètres. On constate que a et b ont des comportements similaires : quand τ croît, a et b augmentent, passent par un maximum, puis diminuent. Quel que soit τ et quel que soit \varnothing , a est supérieur à b . Pour $\varnothing = 10$ mm et 16 mm, $(a - b)$ augmente avec τ (fig.10, 11). Pour $\varnothing = 50$ mm $(a - b)$ ne dépend pas de τ : $(a - b) \approx 0,23$ pour $1,4 \leq \tau(s) \leq 5,2$ (fig.12).

L'observation de l'exaltation maximale de I_{LRS} nécessite un certain temps de contact (τ_{max}) qui, pour un type de canalisation donné, a une valeur voisine pour a et b ($\tau_{max} \approx 1,30$ s, 0,7 s et 0,45 s pour $\varnothing = 50$ mm, 16 mm et 10 mm géométrie coudée respectivement) (fig.6, 7, 9).

d) *Etude de l'influence de l'état des parois*

Pour $\varnothing = 16$ mm et 10 mm (géométrie linéaire), les évolutions de a et b en fonction de τ sont tracées pour 2 valeurs

Fig.6 : Evolution de $a(\Delta)$ et $b(+)$ en fonction de τ .
 $\varnothing = 50 \text{ mm}$



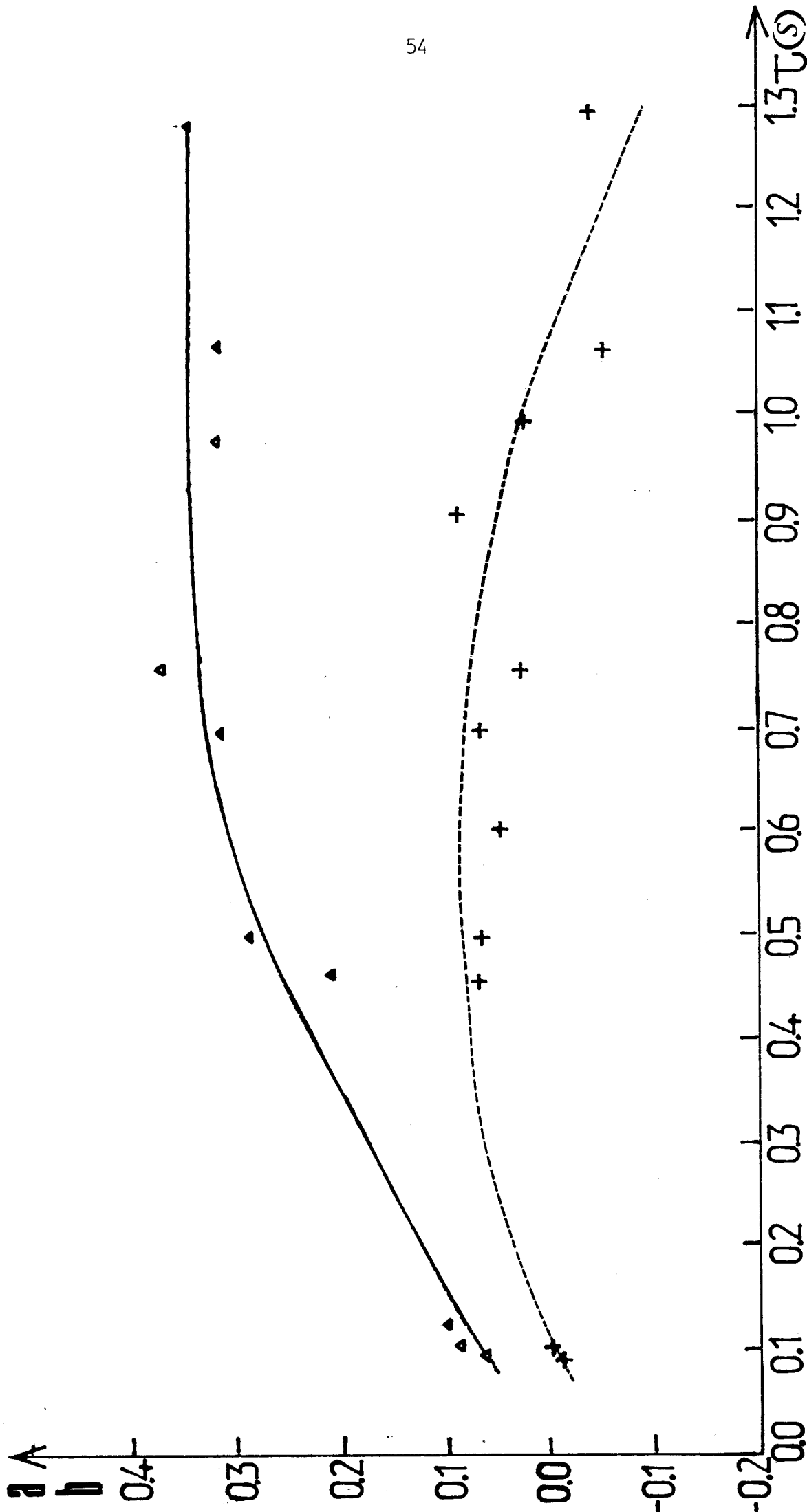


Fig.7 : Evolution de $a(\Delta)$ et $b(+)$ en fonction de r .
 $\varnothing = 16 \text{ mm}$



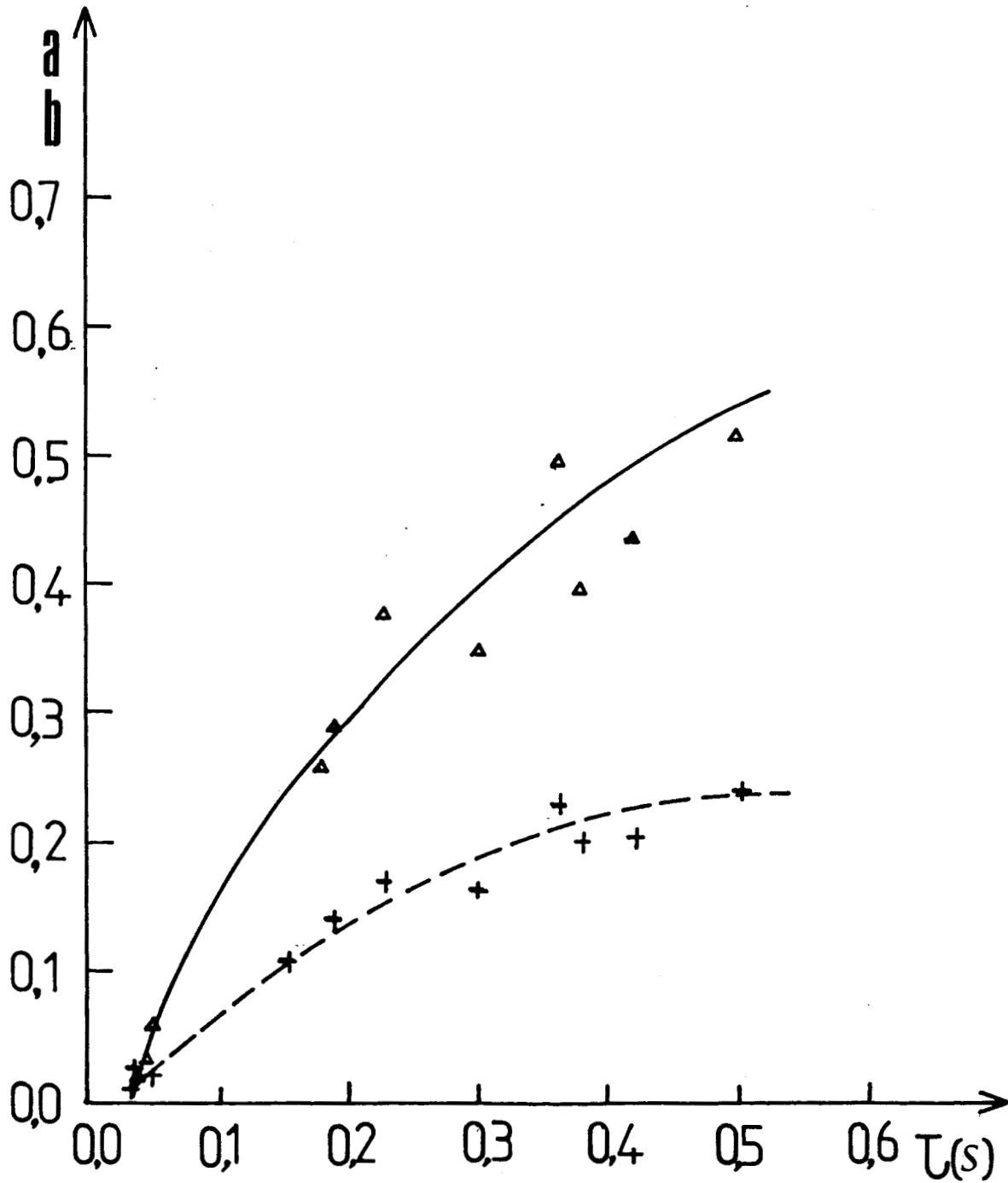


Fig.8 : Evolution de $a(\Delta)$ et $b(+)$ en fonction de τ .
 $\varnothing = 10$ mm, canalisations de géométrie linéaire.

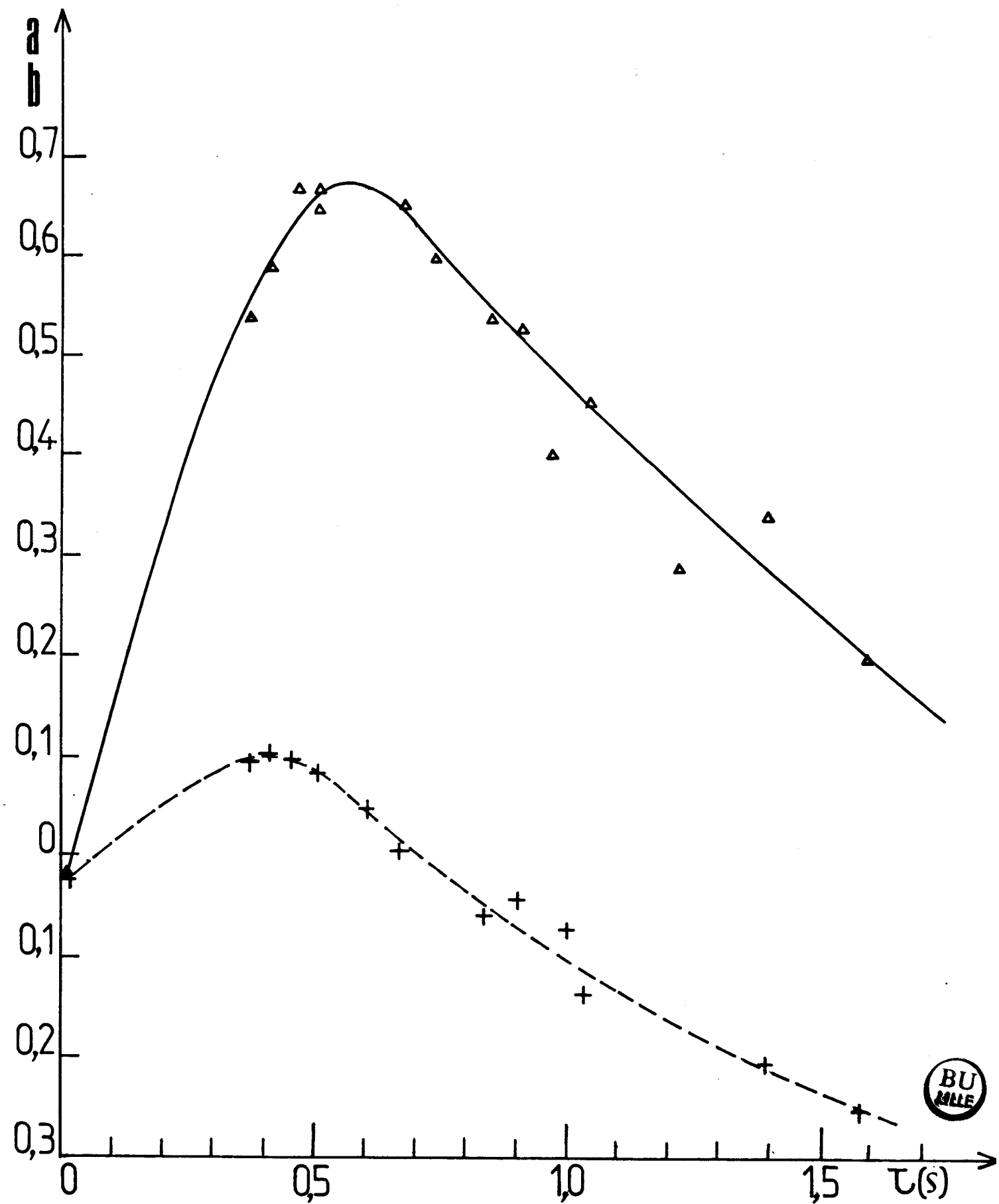
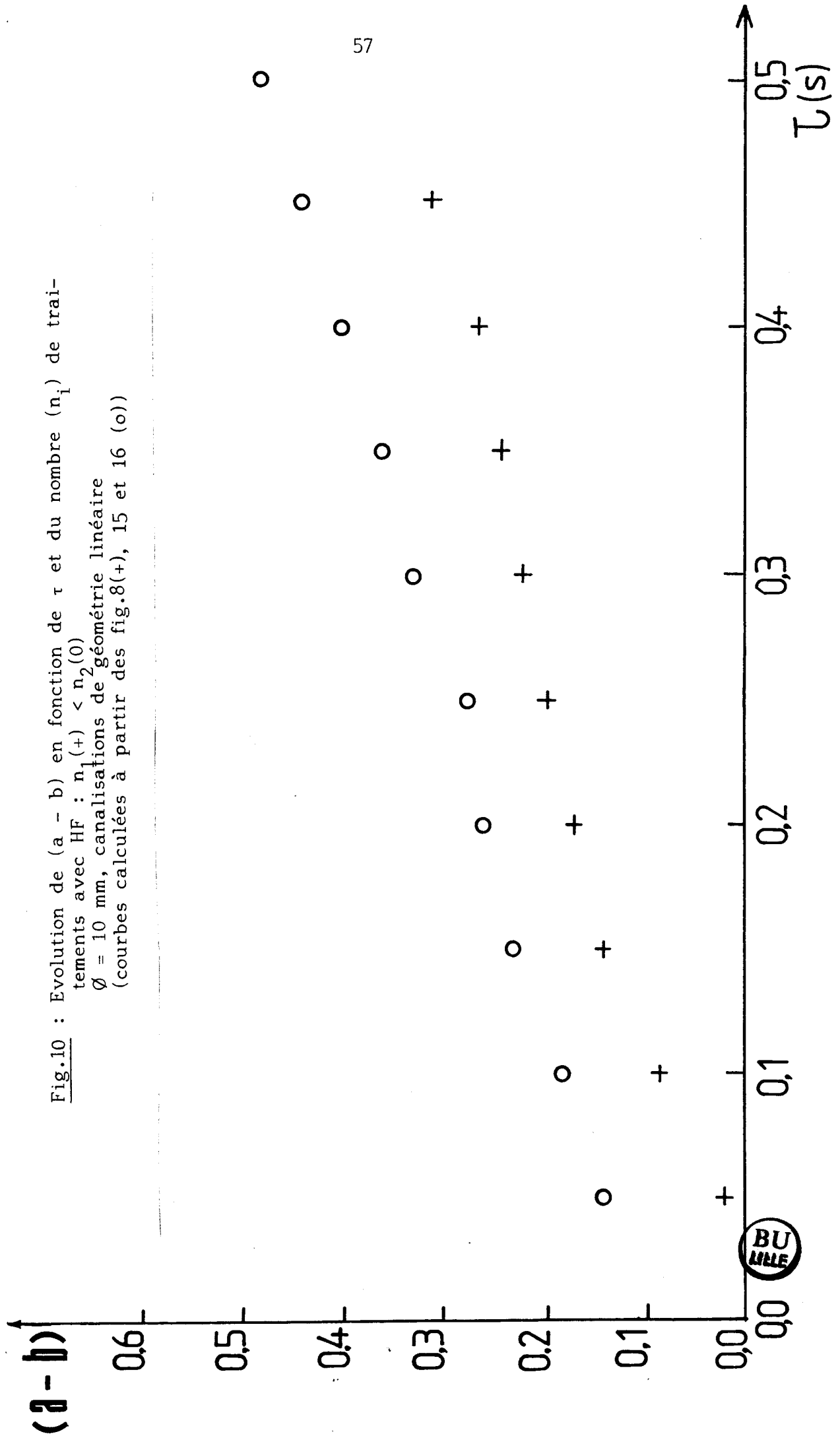
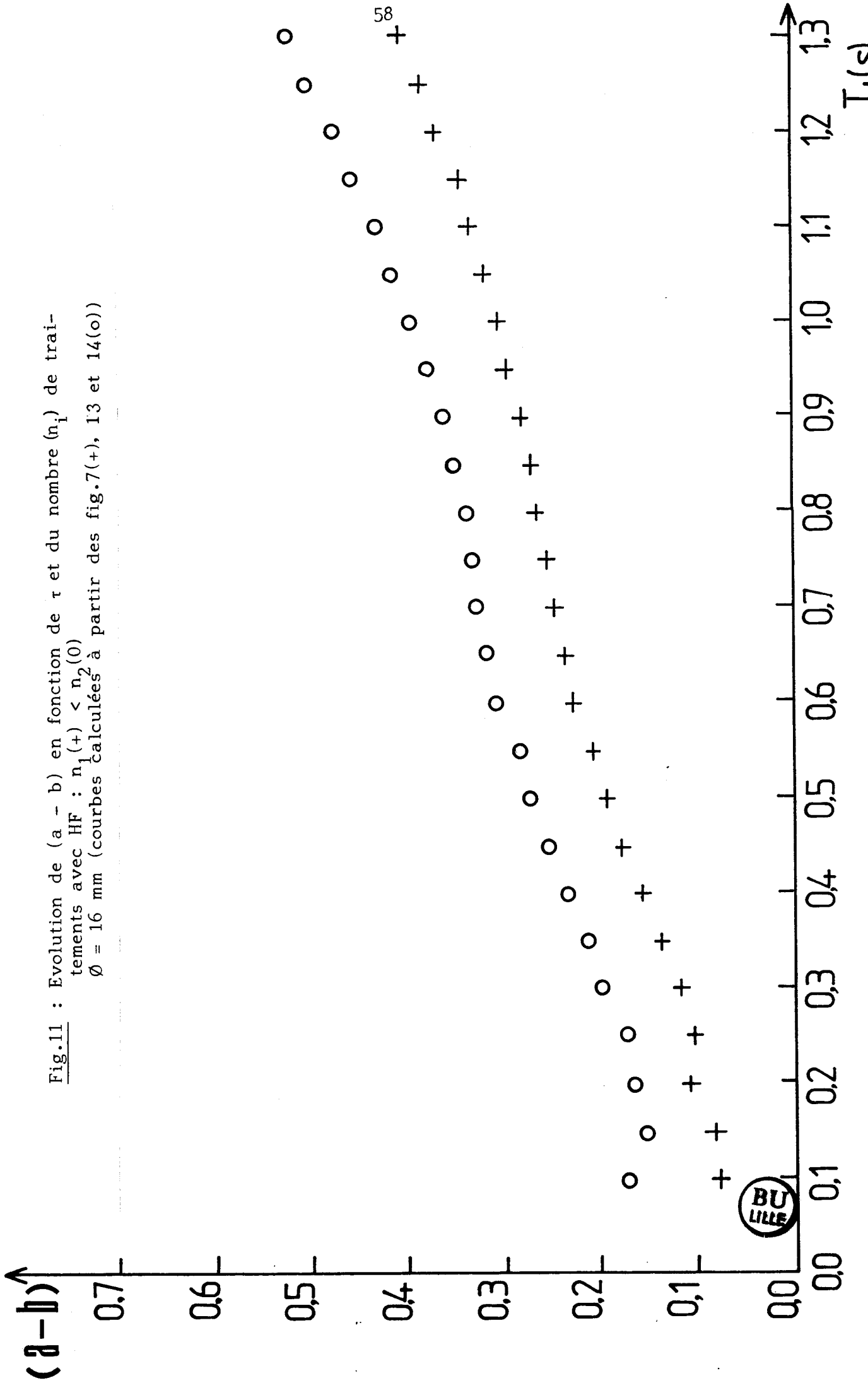


Fig.9 : Evolution de $a(\Delta)$ et $b(+)$ en fonction de τ .
 $\emptyset = 10$ mm, canalisations de géométrie coudée.

Fig.10 : Evolution de (a - b) en fonction de τ et du nombre (n_i) de traitements avec HF : $n_1(+)$ < $n_2(0)$
 $\varnothing = 10$ mm, canalisations de géométrie linéaire
(courbes calculées à partir des fig.8(+), 15 et 16 (o))





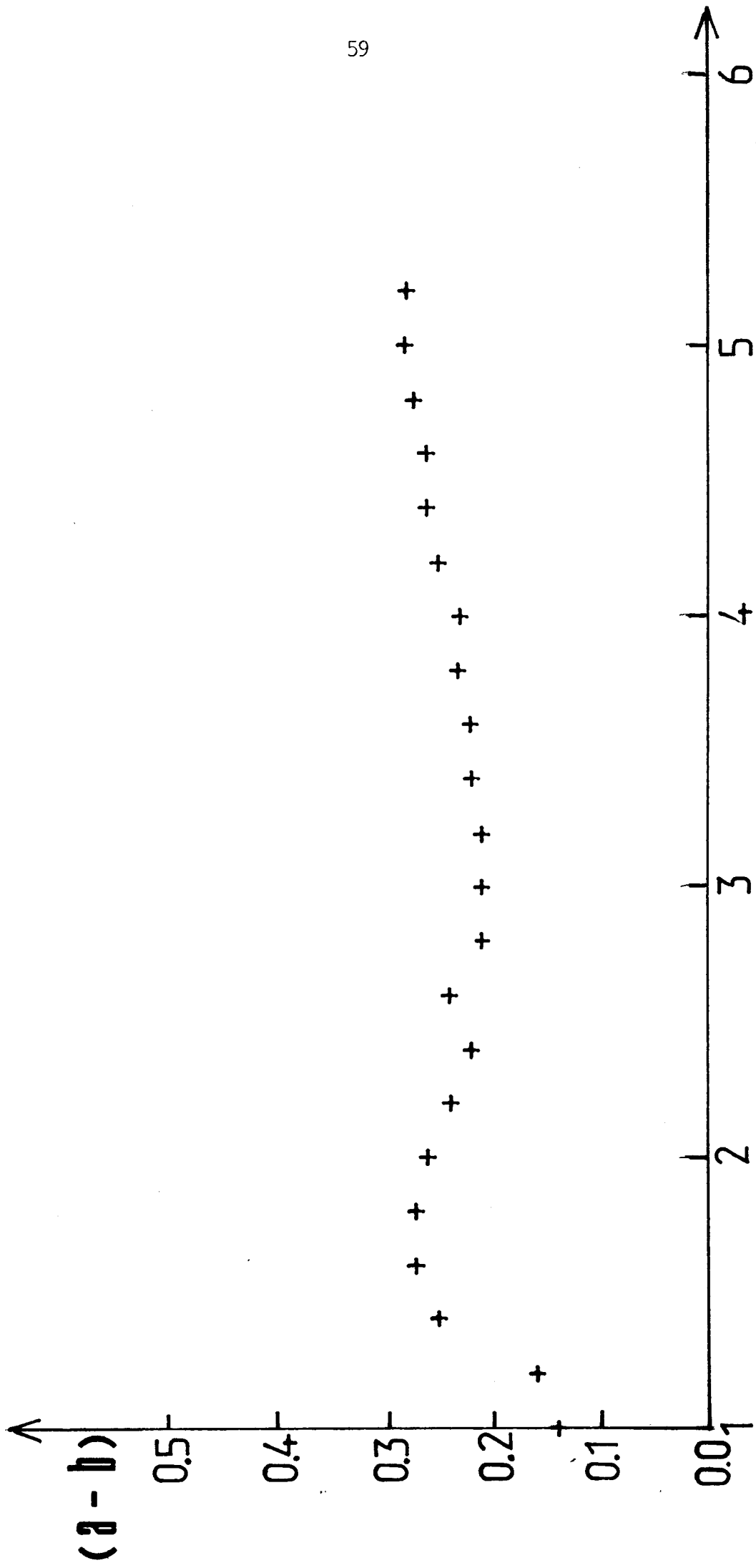


Fig.12 : Evolution de (a - b) en fonction de τ .
 $\phi = 50$ mm (courbe calculée à partir de la fig. 6).



\emptyset	10mm géométrie coudée	10mm géométrie linéaire	16mm	50mm
τ (s)	0 - 1,6	0,03 - 0,5	0,1 - 1,3	1 - 6
a	a croft, est maximum pour $\tau = 0,5$ s puis décroft $a > 0$ pour $\tau > 0,02$ s	a croft $a > 0$	a croft jusqu'à $\tau = 0,75$ s puis a \approx constant $a > 0$	a croft est maximum pour $\tau = 1,5$ s puis décroft $a > 0$ pour $\tau < 2,6$ s
b	b croft, est maximum pour $\tau = 0,4$ s puis décroft $b > 0$ pour $0,06 < \tau$ (s) $< 0,70$	b croft $b > 0$	b croft est max. pour $\tau = 0,65$ s puis décroft $b > 0$ pour $0,1 < \tau$ (s) $< 1,1$	b croft est maximum pour $\tau = 1,1$ s puis décroft $b > 0$ pour $1,03 < \tau$ (s) $< 1,3$
a - b	(a-b) croft est maximum pour $\tau = 0,7$ s puis décroft $(a - b) > 0$	(a - b) croft $(a - b) > 0$	(a - b) augmente $(a - b) > 0$	(a - b) > 0 (a - b) \approx constant pour $1,4 < \tau$ (s) $< 5,2 = 0,23$

Tableau 5 : Etude des variations de a, b et (a - b) en fonction de τ pour différents types de canalisations



de n_1 très différentes ($n_2 \gg n_1$) (fig.13,14,15,16) .

Par augmentation du nombre de traitement à HF des parois, on observe un comportement parallèle de a et b : a et b augmentent quand n_1 croît. L'évolution de (a - b) en fonction de τ est peu influencée par la valeur de n_1 (fig.10-11).

La valeur de τ_{\max} n'est pas affectée par la modification de n_1 . Si l'on pose $\Delta a = a_{n_2} - a_{n_1}$ et $\Delta b = b_{n_2} - b_{n_1}$, (a_{n_1} et b_{n_1} étant les valeurs de a et b respectivement, mesurées avec des parois traitées n_1 fois à HF), on constate que Δa et Δb augmentent avec τ pour $\tau < \tau_{\max}$.

Pour $\varnothing = 10$ mm géométrie coudée, on a tracé $a = f(\tau)$ pour 2 valeurs différentes de n_1 . (fig. 17). On observe le même comportement général que précédemment. On remarque que pour un nombre élevé de traitements des parois à HF(n_2), a est toujours positif pour $\tau > 0,05$ s, alors que pour un nombre de traitements plus faible (n_1) a est négatif pour $\tau < 0,13$ s.

2) Conclusion

La mise en évidence de l'influence de l'état de parois sur la valeur du taux de variation de la concentration en $N(^4S)$ et en $N_2(B^3\Pi_g)$ caractérisé par addition de CO à N_2^* montre sans ambiguïté que des réactions en phase hétérogène sont impliquées dans le mécanisme réactionnel. Le phénomène caractérisé par a, résulte de la superposition d'un mécanisme en phase homogène et d'un mécanisme en phase hétérogène. Dans l'hypothèse simplificatrice d'une indépendance de ces deux mécanismes, on peut s'attendre à ce que le mécanisme en phase homogène soit influencé par la teneur du mélange réactif en CO, qu'il soit indépendant du temps de contact avec les parois et de l'état des parois. Le rapport b, caractériserait essentiellement le mécanisme en phase hétérogène qui serait dû à des traces de CO ; il serait fortement influencé par l'état de parois et

Fig.13 : Evolution de a en fonction de τ et du nombre (n_i) de traitements
 des parois avec HF ; $n_1(+)$; $n_2(\oplus)$
 $\varnothing = 16$ mm.

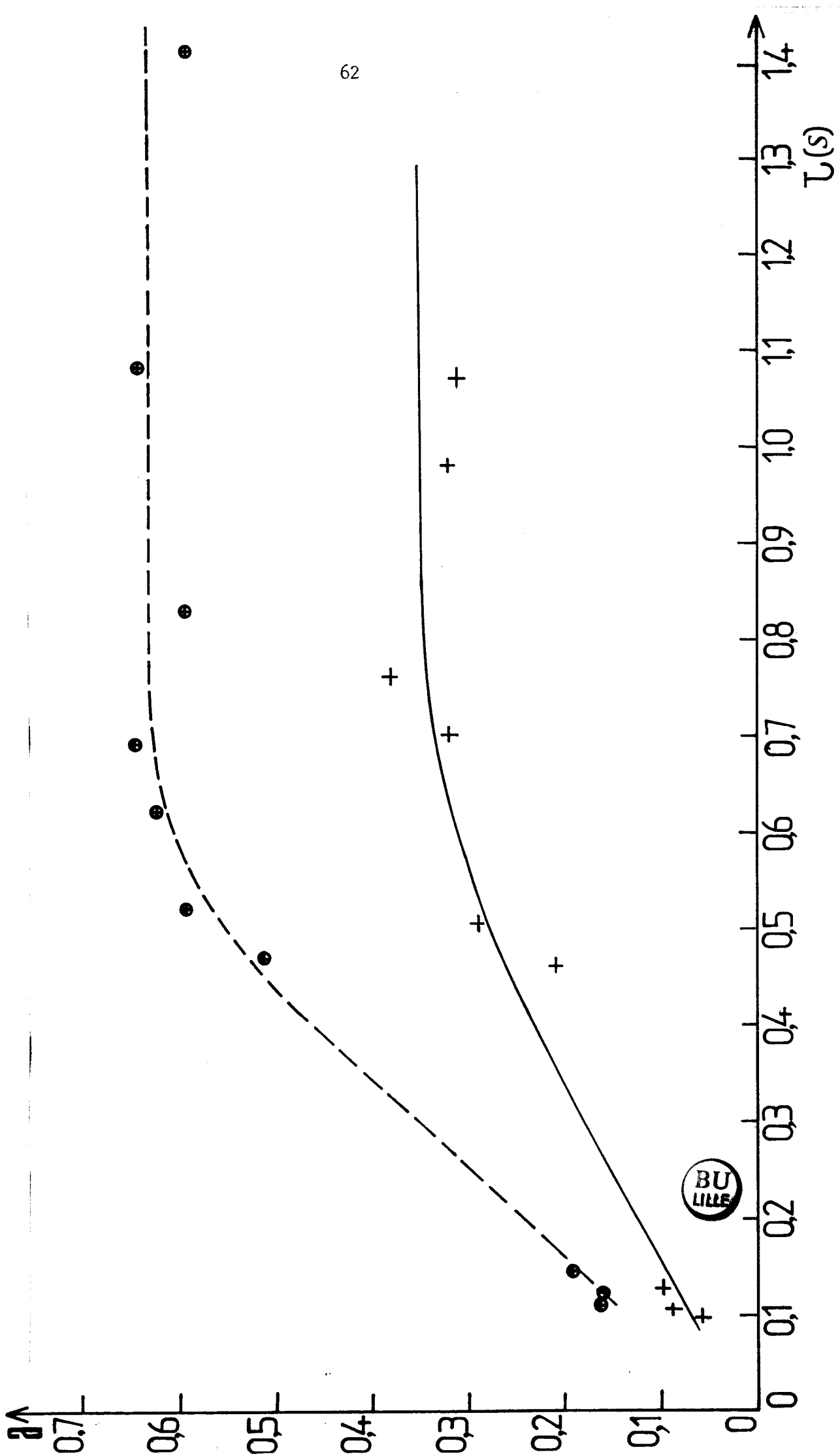
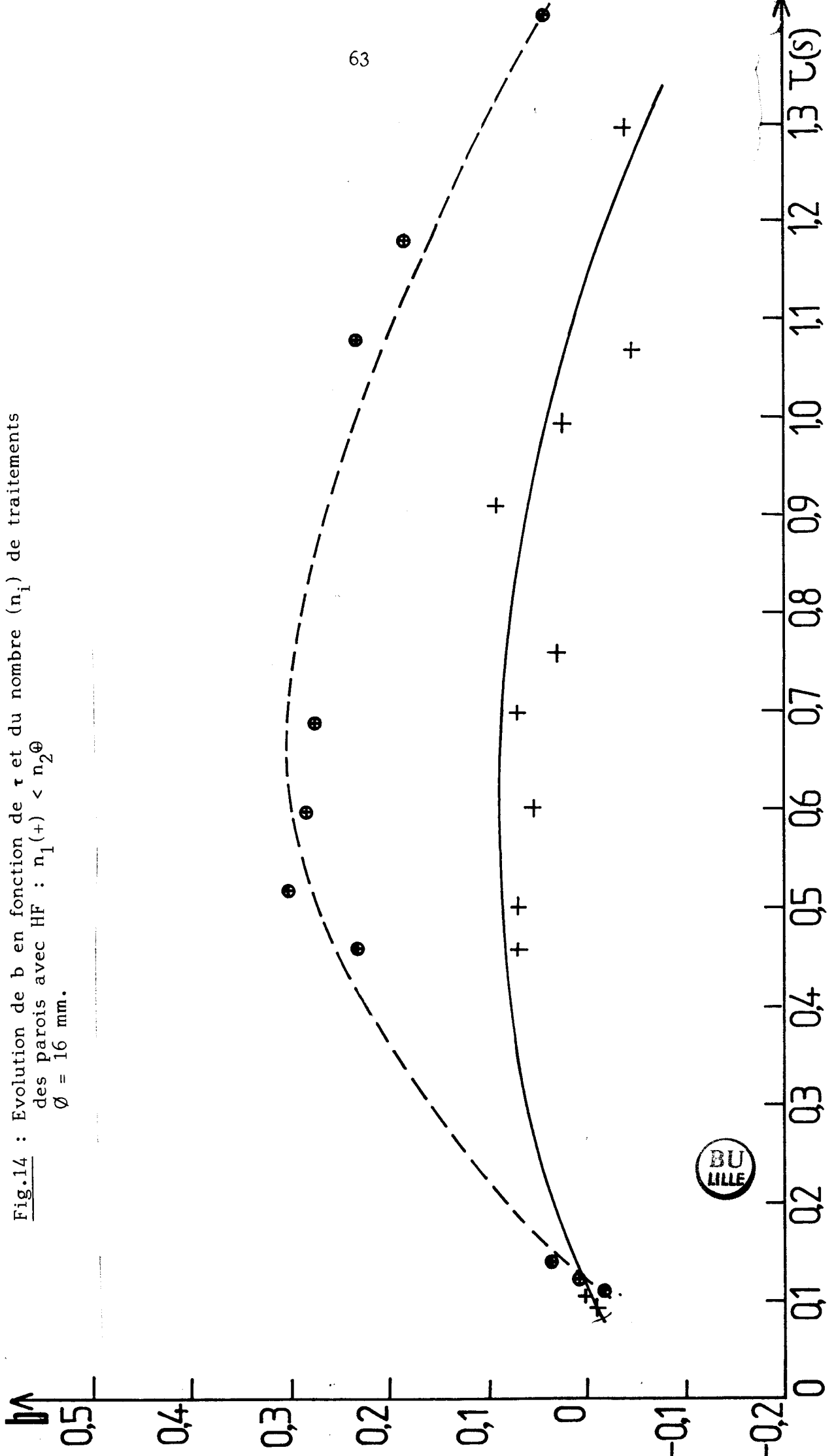


Fig.14 : Evolution de b en fonction de τ et du nombre (n_i) de traitements
 des parois avec HF : $n_1(+)$ < $n_2(\oplus)$
 $\varnothing = 16$ mm.



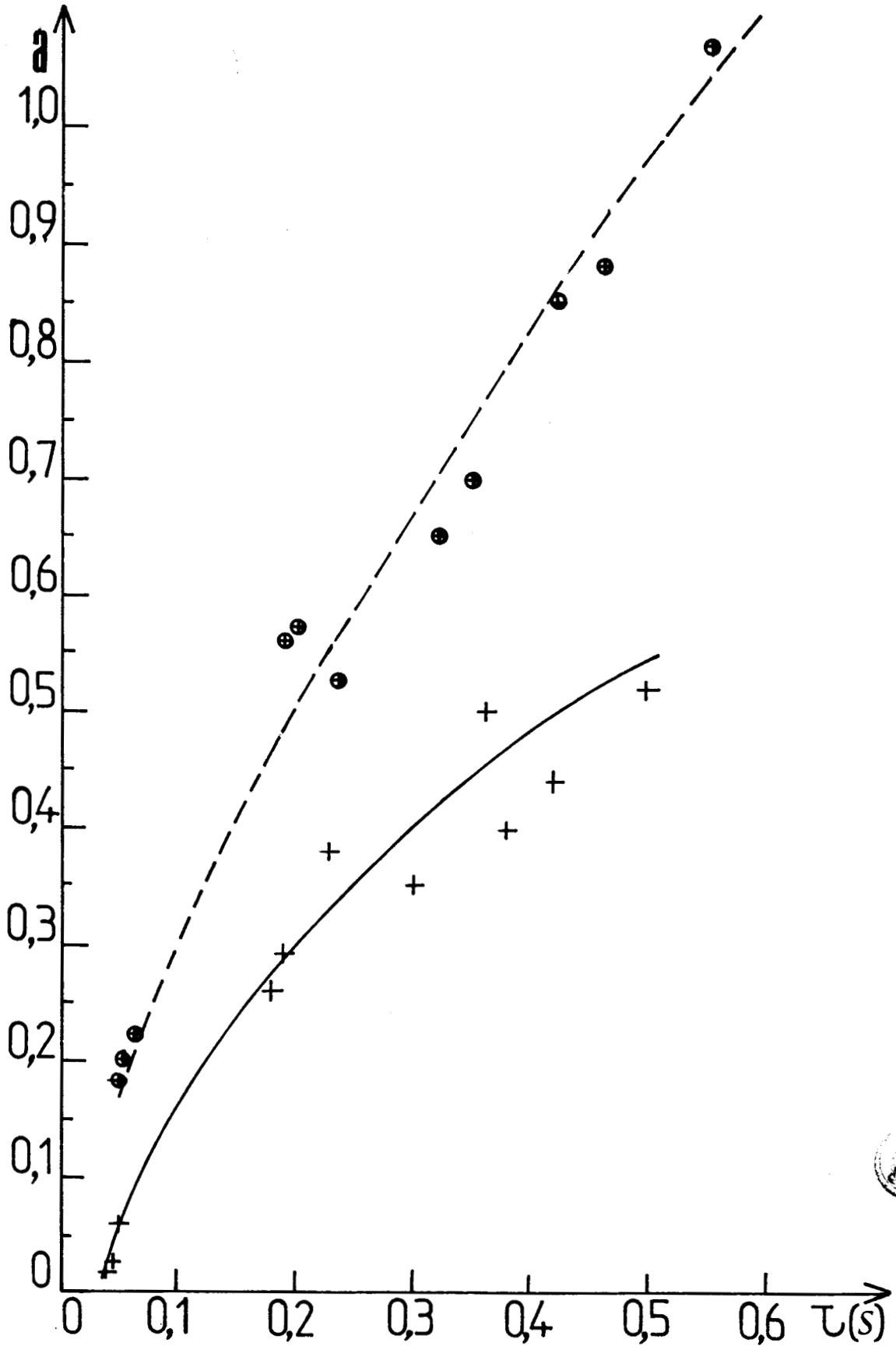
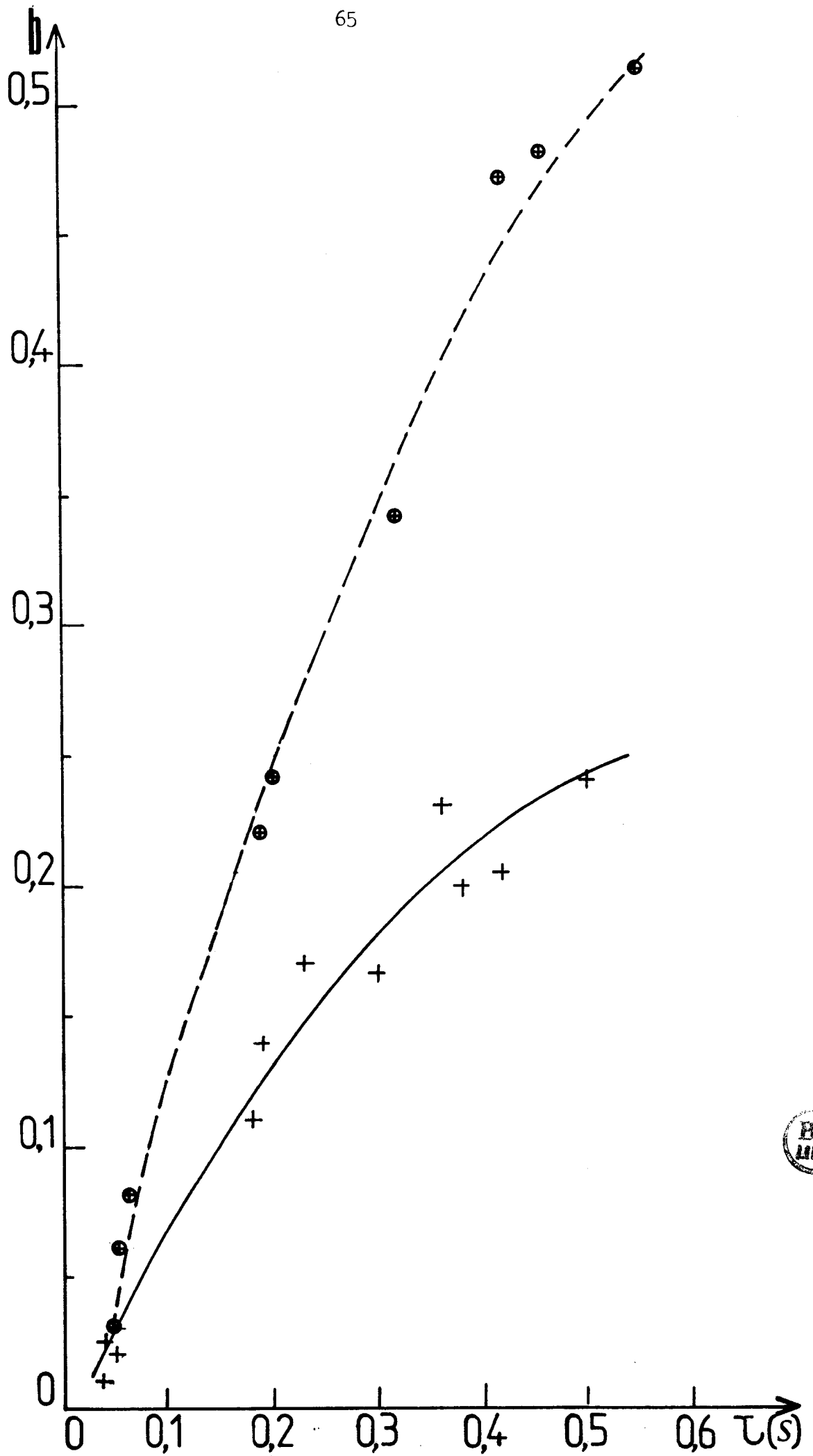


Fig.15 : Evolution de a en fonction de τ et du nombre (n_i) de traitements des parois avec HF : $n_1(+)$ < $n_2\oplus$
 $\varnothing = 10$ mm, canalisations de géométrie linéaire.

Fig.16 : Evolution de b en fonction de τ et du nombre (n_i) de traitements des parois avec HF : $n_1(+)$ < $n_2(\oplus)$
 $\varnothing = 10$ mm, canalisations de géométrie linéaire.



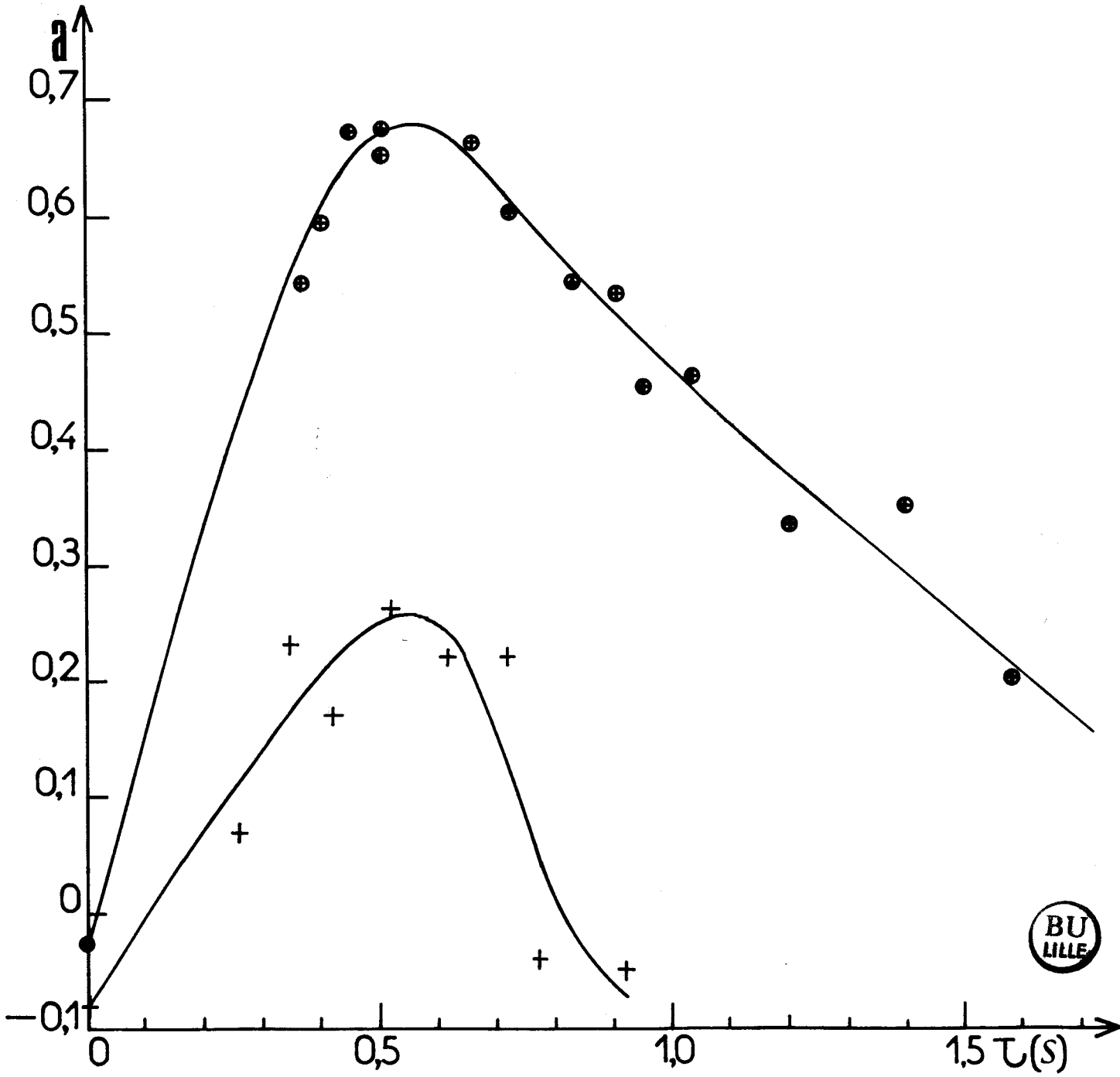


Fig.17 : Evolution de a en fonction de τ et du nombre (n_i) de traitements des parois avec HF : $n_1(+)$ < $n_2(o)$
 $\varnothing = 10$ mm, canalisations de géométrie coudée.

le temps de contact. On constate que les réactions en phase hétérogène peuvent conduire soit à une exaltation, soit à une diminution de I_{LRS} ($b > 0$ ou $b < 0$). Dans le cadre de l'hypothèse précédente, $(a - b)$ caractériserait essentiellement le mécanisme en phase homogène, or $(a - b)$ est positif quel que soit τ , donc, les réactions en phase homogène sont responsables de l'augmentation de $[N(4S)]$. En réalité, $(a - b)$ ne semble pouvoir être considéré comme caractérisant la seule phase homogène que dans le cas où $\emptyset = 50$ mm pour lequel on constate que $(a - b)$ est peu influencé par τ . Dans les autres cas, la dépendance de $(a - b)$ avec τ et n_i témoigne, ce qui n'est d'ailleurs pas surprenant, d'une influence mutuelle des mécanismes en phases homogène et hétérogène. Une étude de l'effet de long contact avec un système dont les parois sont rendues inactives permet d'apporter d'utiles précisions aux conclusions précédentes.

V - Etude des effets sélectifs des réactions en phases homogène et hétérogène dans l'effet de long contact entre N_2^* et CO

L'objectif de cette étude est de s'affranchir de l'influence mutuelle des réactions en phases homogène et hétérogène afin de préciser le rôle respectif de chacune d'elles. A cette fin, une méthode qui élimine les effets de parois est envisagée. Elle permet d'inhiber l'adsorption par celles-ci, de molécules ou atomes réactifs (azote à l'état atomique, azote moléculaire dans un état électronique ou vibrationnel excité, CO, dans un état électronique ou vibrationnel, excité ou non).

1) Inhibition du rôle des parois

Il existe un grand nombre de substances qui inhibent l'adsorption et les réactions sur les parois (6). Nous avons utilisé le phtalate de dibutyle (qui donne un revêtement uniforme) pour effectuer un revêtement soit total, soit partiel, des parois.

Lorsque la totalité des parois du réacteur est recouverte, le rapport a (b) est désigné par a' (b'). Il est noté a'' (b'') lorsque les parois ne sont recouvertes que partiellement.

Afin de s'assurer que l'utilisation de parois recouvertes inhibe efficacement les réactions hétérogènes, deux diamètres internes différents des canalisations sont utilisés ($\emptyset = 50\text{mm}$, 16mm) : dans l'hypothèse où l'évolution de la concentration en azote atomique résulte des seules réactions en phase homogène, elle doit être indépendante de \emptyset .

Le dispositif utilisé pour recouvrir la totalité des parois est décrit fig. 18. Le phtalate de dibutyle est introduit dans le ballon I. Ce dernier, en amont du conduit d'admission de gaz étranger, est muni d'un robinet R qui permet son isolement du reste des canalisations : si on laisse le ballon en communication avec le dispositif pendant environ 24 heures, la pompe étant en fonctionnement, on obtient un revêtement uniforme.

Pour effectuer un revêtement partiel des parois, correspondant à un domaine de temps de contact donné, on échange les canalisations I et II du dispositif de la fig.19.

2) Etude de l'effet de long contact dans le cas d'un revêtement total des parois

Afin de comparer les évolutions de la concentration en $N(^4S)$ et en $N_2(B^3\Pi_g)$ dans des réacteurs dont les parois sont non recouvertes ou totalement recouvertes, on effectue les études successives suivantes :

α) Etude de a et b en fonction de τ pour des parois non recouvertes ($\emptyset = 16\text{mm}$ et 50mm)

β) Etude de a' et b' en fonction de τ pour des parois recouvertes ($\emptyset = 16$ et 50mm).

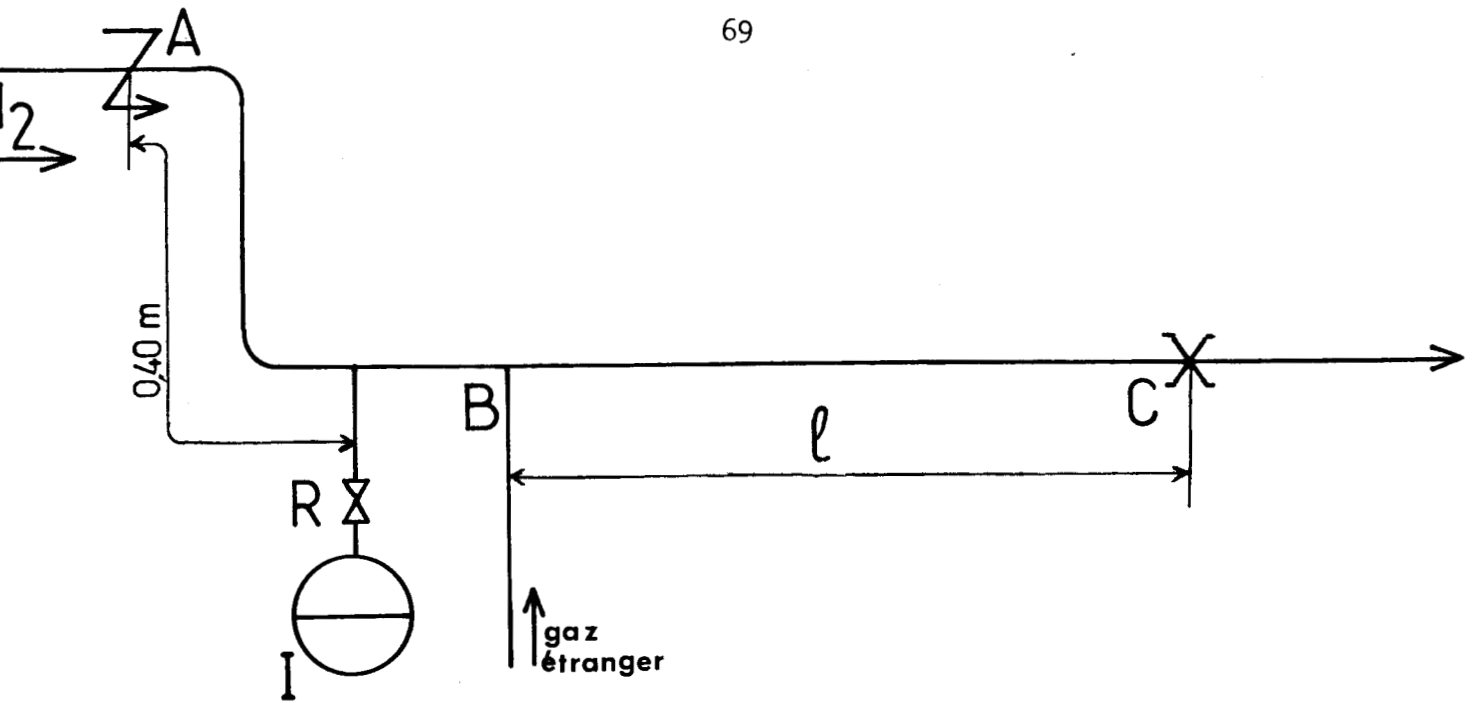


Fig.18 : Dispositif expérimental permettant d'obtenir un revêtement total des parois de la canalisation BC.

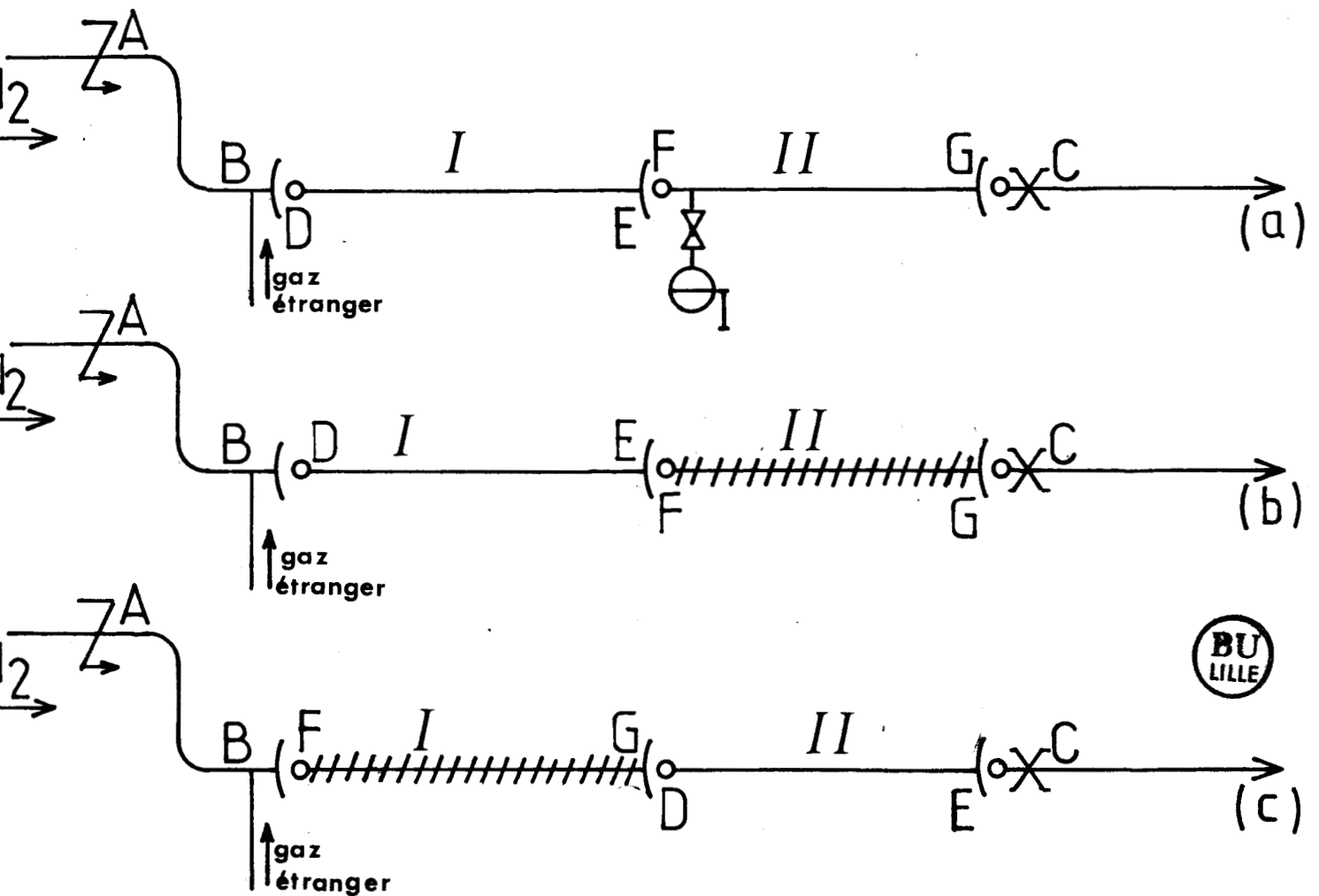


Fig.19 : a) Dispositif expérimental permettant d'obtenir un revêtement partiel de la canalisation BC
 b) Parois recouvertes pour $0,30 < \tau \text{ (s)} \leq 0,60$ (/////)
 c) Parois recouvertes pour $0,04 \leq \tau \text{ (s)} < 0,30$ (/////)
 Remarque : le montage c) est obtenu en permutant les canalisations DE et FG.

Quel que soit le diamètre des canalisations et quel que soit τ , l'adjonction de traces de CO à N_2^* ne produit aucune modification de $[N(^4S)]$: $b' = 0$. Les fig. 20 et 21 représentent les évolutions de a , b et a' en fonction de τ pour $\emptyset = 16$ et 50mm. La valeur de a' est indépendante de \emptyset et est constante ($\approx 0,23$) pour $0,2 \leq \tau(s) \leq 5$.

Pour $\emptyset = 50\text{mm}$ et $1,2 \leq \tau(s) \leq 5,0$, $a' = 0,23$ (fig.21 courbe c)

Pour $\emptyset = 16\text{mm}$ et $0,2 \leq \tau(s) \leq 1,3$, $a' = 0,23$ (fig.20 courbe c)

On remarque que pour $\tau < 0,15$ s (fig. 20 C), $a < 0,23$.

3) Etude de l'effet de long contact dans le cas d'un revêtement partiel des parois

Trois études sont effectuées successivement ($\emptyset = 10\text{mm}$) :

α) Etude de a en fonction de τ pour des parois non recouvertes.

β) Etude de a'' en fonction de τ pour des parois recouvertes sur la partie II, correspondant à un domaine de temps de contact : $0,30 < \tau(s) \leq 0,60$. Les valeurs de a'' obtenues au cours de cette étude sont notées a''_{II} .

γ) Etude de a'' en fonction de τ pour des parois recouvertes sur la partie I, correspondant à un domaine de temps de contact : $0,04 \leq \tau(s) \leq 0,30$. les valeurs de a'' obtenues au cours de cette étude sont notées a''_I .

La fig.22 représente l'évolution comparée en fonction de τ , de a (courbe A), de a''_{II} (courbe B) et de a''_I (courbe C). Lorsque les parois ne sont recouvertes que pour les temps de contact les plus élevés ($0,30 < \tau(s) \leq 0,60$) (fig.22 B) a''_{II} augmente avec τ dans tout le domaine de temps de contact correspondant aux parois non recouvertes ($\tau \leq 0,30$ s). Dans le domaine des temps de contact pour lesquels les parois sont recouvertes, a''_{II} est approximativement constant et égal à 0,37.

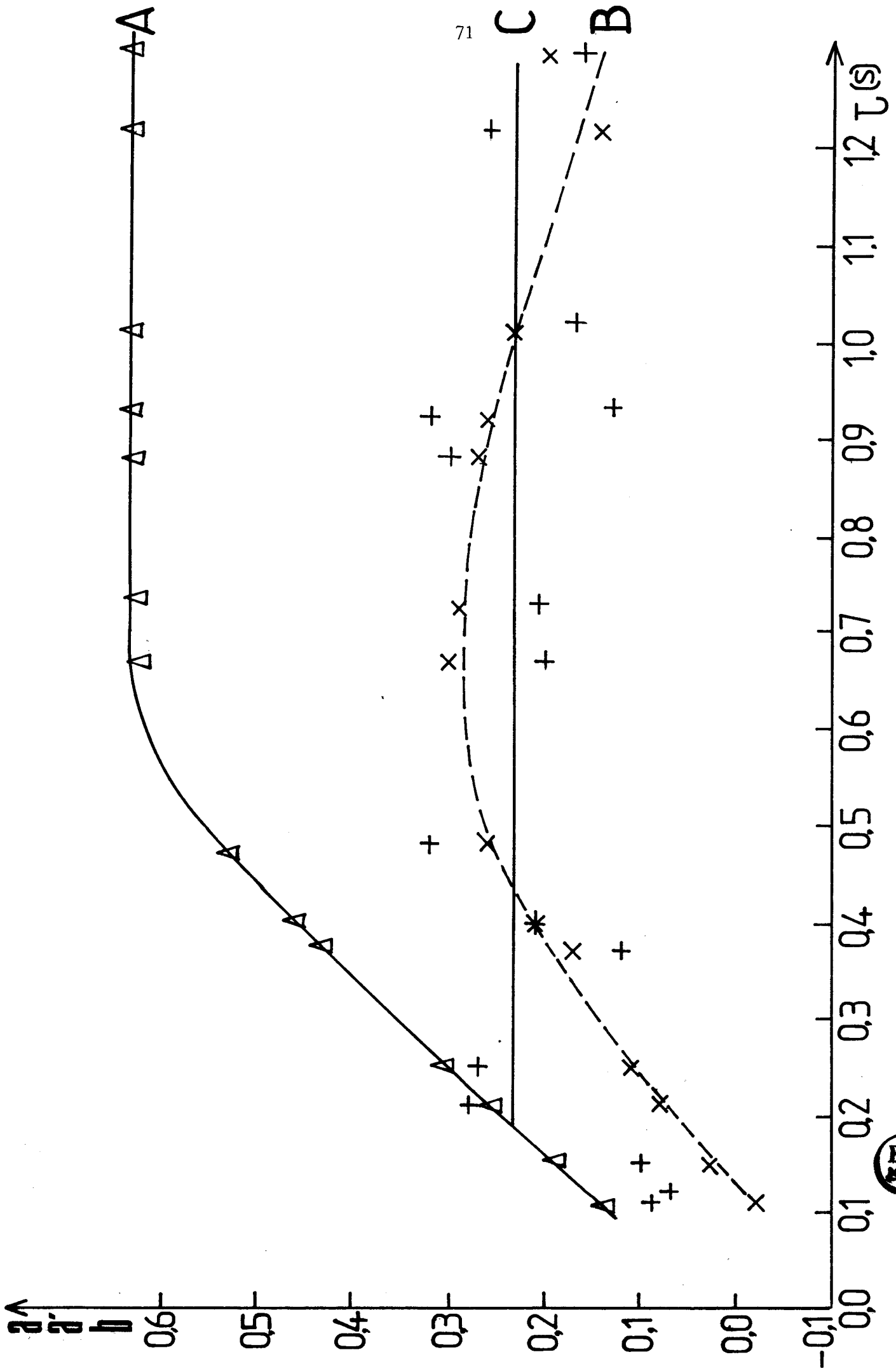
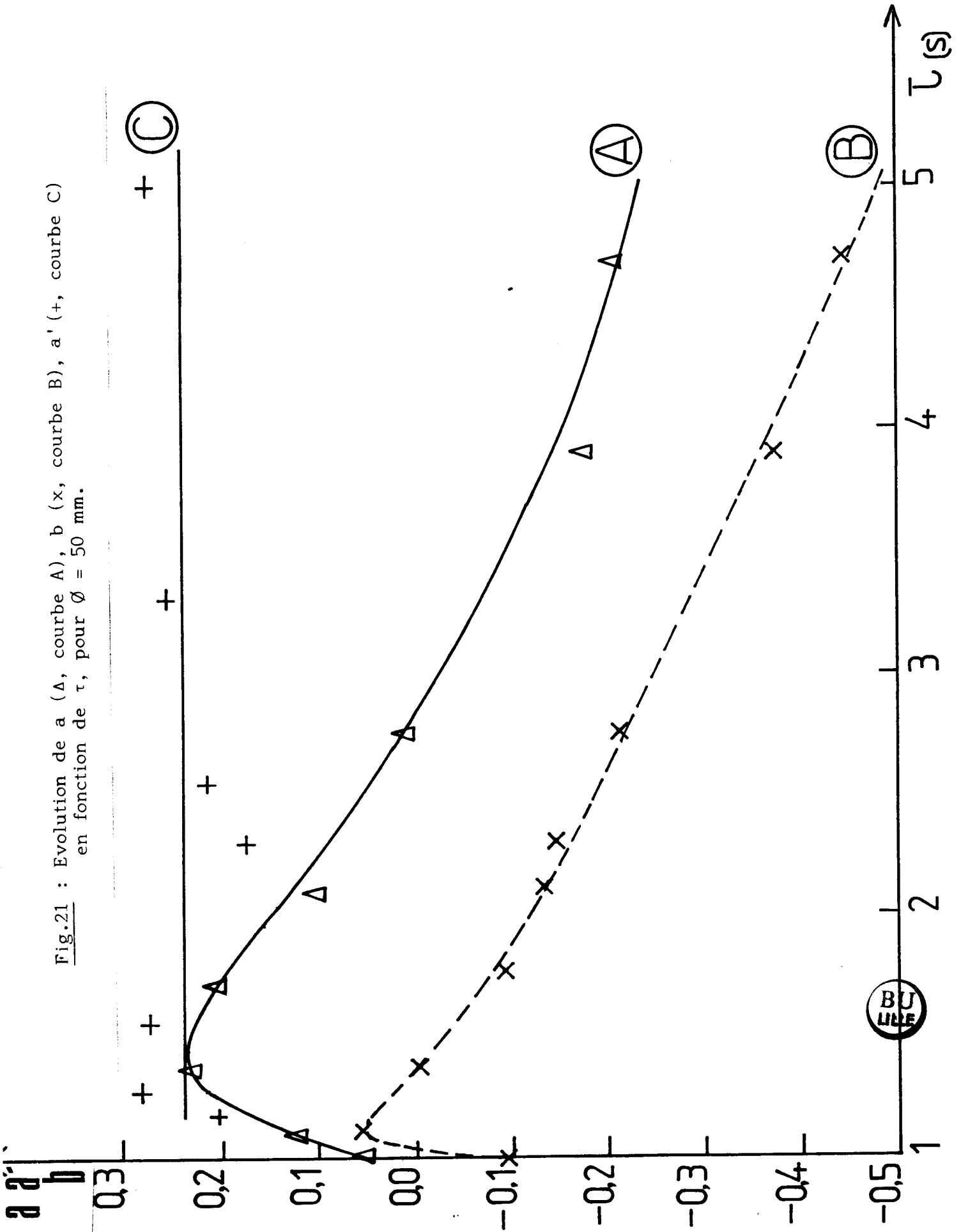


Fig.20 : Evolution de a (Δ , courbe A), b (x, courbe B), a'(+, courbe C) en fonction de τ , pour $\varnothing = 16$ mm.



Fig.21 : Evolution de a (Δ , courbe A), b (x, courbe B), a' (+, courbe C)
 en fonction de τ , pour $\varnothing = 50$ mm.



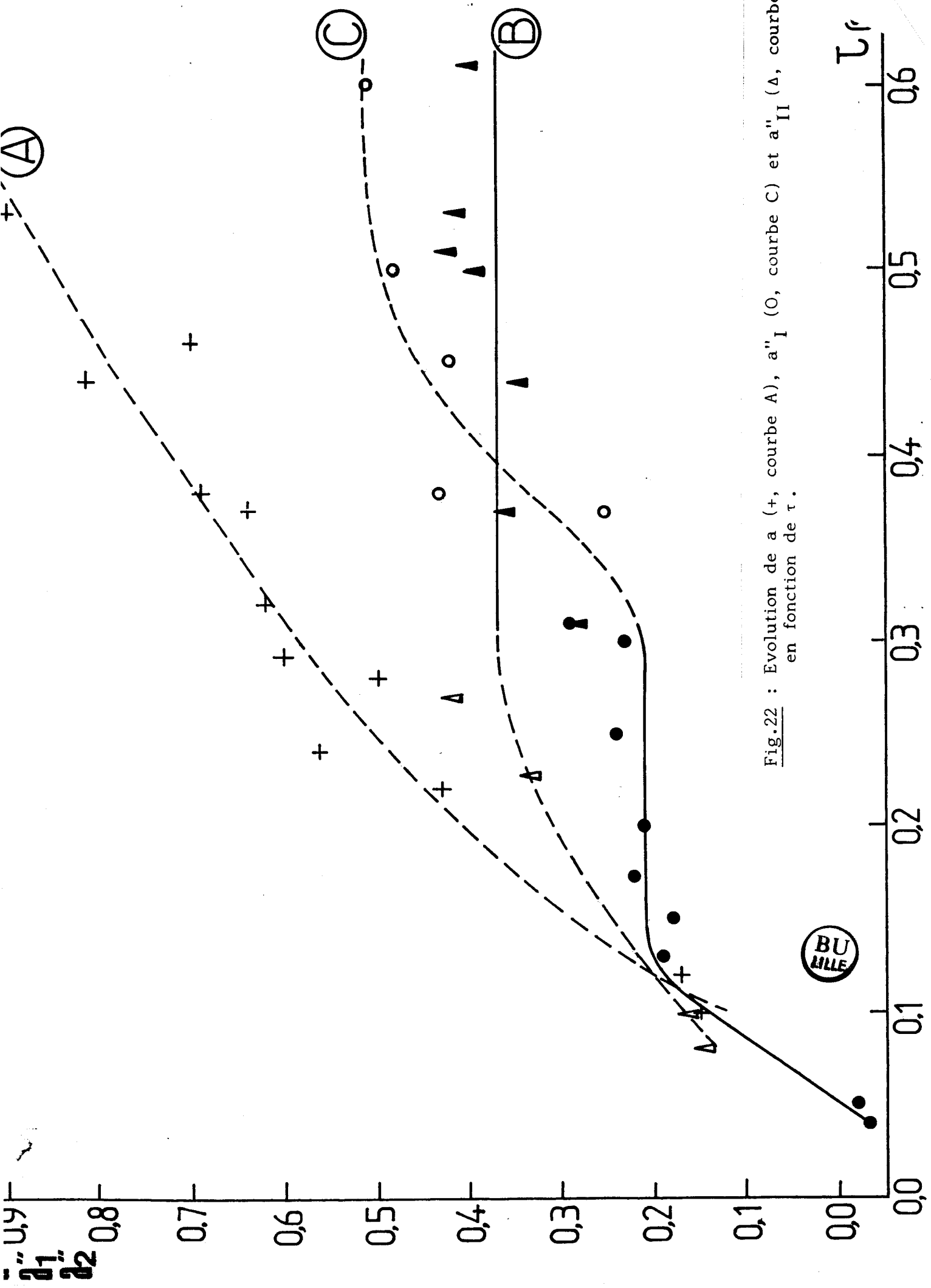


Fig.22 : Evolution de a (+, courbe A), a''_I (O, courbe C) et a''_{II} (Δ , courbe B) en fonction de τ .

Lorsque les parois ne sont recouvertes que pour les plus faibles valeurs du temps de contact ($0,04 \leq \tau(s) \leq 0,30$) (fig.22C) trois domaines de temps de contact sont à considérer :

- Pour $0,04 \leq \tau(s) \leq 0,13$, a''_I croît avec τ
 Pour $0,13 < \tau(s) \leq 0,30$, $a''_I \approx \text{constant} \approx 0,21$
 Pour $0,30 < \tau(s) \leq 0,60$, a''_I augmente avec τ .

4) Conclusion

Dans un système dont les parois sont recouvertes durant tout le temps de contact concernant l'étude, l'observation d'une valeur de a' , indépendante de \emptyset et de τ (pour $0,2 \leq \tau(s) \leq 5$), suggère que l'empoisonnement des parois est efficace et que a' caractérise les seules réactions en phase homogène. L'absence de modification de la concentration en azote atomique par addition de traces de CO à N_2^* ($b' = 0$) quels que soient \emptyset et τ confirme cette hypothèse, et permet de conclure que cet effet de traces est à l'origine de réactions dans la seule phase hétérogène. La mise en évidence de la nature purement hétérogène du mécanisme caractérisé par b est en accord avec les observations témoignant de la dépendance de b avec le nombre de centres actifs sur les parois : b dépend de τ , de \emptyset et de n_1 (cf § III.1.c,d). Suivant les valeurs du temps de contact, ce mécanisme est à l'origine d'une augmentation ou d'une diminution de la concentration en atomes d'azote par rapport à celle existant dans N_2^* pur (pour de faibles valeurs de τ , b augmente, passe par un maximum, puis décroît quand τ croît).

L'utilisation d'un système dont les parois sont efficacement empoisonnées permet l'étude sélective du mécanisme en phase homogène du mélange $N_2^* - CO$. Sensible à la teneur en CO (en présence de traces de CO, $b' = 0$), il se caractérise par une augmentation de la concentration en $N(^4S)$ et en $N_2(B^3\Pi_g)$ qui,

après une période d'induction correspondant au temps nécessaire pour que les concentrations stationnaires soient atteintes, est indépendante de τ pour $0,2 \leq \tau(s) \leq 5$.

L'observation des résultats expérimentaux obtenus avec un système dont les parois ne sont recouvertes que durant une partie du temps de contact permet de confirmer et de préciser les conclusions précédentes.

Lorsque les parois sont recouvertes pour $0,30 \leq \tau(s) \leq 0,60$, l'évolution en fonction de τ de a''_{II} est voisine de celle de a pour $\tau < 0,30$ s (courbes A et B fig.22). Leur non coïncidence peut trouver son origine dans une légère diffusion du phtalate de dibutyle vers la partie I (cf fig.19 montage B). Pour les valeurs de $\tau > 0,30$ s (les parois sont alors recouvertes), l'étude de a''_{II} en fonction de τ présente l'évolution caractéristique des réactions dans la seule phase homogène : $a''_{II} = \text{cste}$, mais on remarque que la valeur de a''_{II} (0,37) est supérieure à a' (0,23) : l'existence de réactions hétérogènes en amont de la zone d'observation (parois non recouvertes pour de faibles valeurs de τ), a pour effet d'accroître la valeur stationnaire du taux d'exaltation de la concentration en $N(^4S)$ et en $N_2(B^3\Pi_g)$ caractérisant les réactions en phase homogène dans le mélange N_2^*-CO .

Lorsque les parois sont recouvertes pour $0,04 \leq \tau(s) \leq 0,30$ on remarque qu'avant d'atteindre la valeur stationnaire : ($a''_{II} = 0,21$, valeur voisine de celle de $a' = 0,24$) caractéristique des réactions dans la seule phase homogène, a''_{II} croît avec τ ($0,04 \leq \tau(s) \leq 0,13$). L'observation de cette période d'induction ($\approx 0,13$ s) préalable à l'obtention de la valeur stationnaire du taux d'exaltation de la concentration en $N(^4S)$ et en $N_2(B^3\Pi_g)$ corroborent les résultats obtenus lors de l'étude de a' en fonction de τ pour $\tau \leq 0,15$ s ($a' < 0,24$, étude réalisée avec $\varnothing = 16\text{mm}$). Pour les valeurs de $\tau > 0,30$ s, les parois ne sont plus recouvertes, a'_I croît avec τ , présentant l'évolution caractéristique des réactions en phases homogène et hétérogène du mélange N_2^*-CO (fig.22 courbe A).

VI - Influence mutuelle des réactions en phases homogène et hétérogène

Lors de l'étude des réactions dans le mélange N_2^*-CO en phases homogène et hétérogène (parois non recouvertes) (§ III), nous avons établi que dans un réacteur dont les canalisations ont un diamètre élevé ($\emptyset = 50\text{mm}$) $(a - b)$ a une valeur constante en fonction de τ . Cette observation nous a conduit à suggérer que, dans ces conditions, $(a - b)$ caractérise la seule phase homogène. Il y a alors superposition de deux mécanismes indépendants : l'un en phase hétérogène caractérisé par b , l'autre en phase homogène caractérisé par $(a - b)$. Pour les systèmes dont les canalisations ont un diamètre inférieur ($\emptyset = 16\text{mm}$ et 10mm), la dépendance de $(a - b)$ avec le temps de contact et l'état des parois témoigne d'une influence mutuelle des mécanismes en phases homogène et hétérogène. Cette dernière est confirmée par l'observation d'une valeur de a''_{II} supérieure à a' .

En conséquence, l'utilisation d'un réacteur à parois "inactives" (dans lequel les réactions de surface sont inhibées) permet de s'affranchir de l'interaction mutuelle des mécanismes en phases homogène et hétérogène susceptibles d'intervenir dans le mélange N_2^*-CO et de mettre en évidence les effets résultant des seules réactions en phase homogène : après une période d'induction $\approx 0,13$ s, elles conduisent à un taux d'exaltation stationnaire des concentrations en $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N(^4S)$. La mise en évidence de la période d'induction justifie la dénomination d'effet de long contact qui a été donnée au phénomène décrit dans ce travail et confirme l'intervention d'une étape lente dans le processus réactionnel selon la réaction II.5, cette étape lente étant suivie par la réaction II.6.

Dans un réacteur à parois "actives", le taux d'exaltation n'est plus stationnaire. Se superposent au mécanisme en phase homogène, des réactions en phase hétérogène dues à l'oxyde de carbone adsorbé sur les parois. Nous avons mis en évidence l'intervention de deux mécanismes en phase hétérogène conduisant :

Quel que soit \emptyset , quel que soit τ :

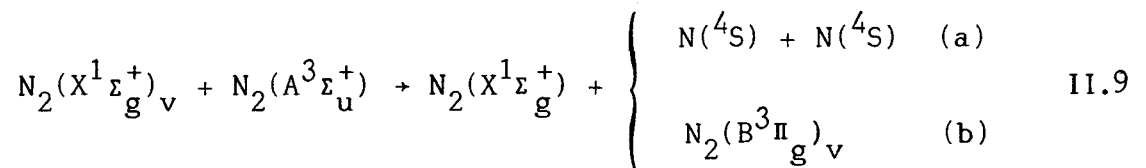
phase homogène	phase hétérogène
$N_2(X)_v + CO(X) \rightarrow CO(X)_v + N_2(X)$ $CO(X)_v + N_2(A) \rightarrow CO(X) + \left\{ \begin{array}{l} N + N \\ N_2(B)_v \text{ élevé} \end{array} \right.$	$N + N + \text{parois} \rightarrow N_2(X) + CO(X)$ <p>précurseur CO_{ads} de $N_2(B)_v$ élevé</p> $N_2(X)_v + CO_{ads}$ $N_2(X)_v + CO(X) \rightarrow N_2(X) + CO(X)_v$ $N_2(X)_v + CO_{ads}$

tableau 6 : Mécanismes invoqués au cours de la réaction $N_2^* - CO$



- un mécanisme hétérogène dû à des traces de CO, et dont le facteur déterminant est l'état des parois du réacteur caractérisé par des centres actifs capables de fixer les molécules CO ou N_2 , vibrationnellement excitées ou non. Deux réactions de cinétique très différentes sont alors en concurrence : la réaction II.6 responsable d'une diminution des concentrations en $N_2(B^3\Pi_g)$ et en $N(^4S)$, et la réaction II.8 à l'origine d'une réaction identique à celle observée en phase homogène II.5.

Le caractère isoélectronique de N_2 et CO, ainsi que la valeur constante du rapport $[N_2(B^3\Pi_g)]/[N(^4S)]^2$ qui témoigne que CO agit comme catalyseur dans le mécanisme de l'azote activé, conduisent à proposer le même type de réaction dans l'azote activé seul. La réaction entre $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ libre ou adsorbé et $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ interprète de façon satisfaisante la longue durée de vie apparente de l'azote activé.



L'observation de l'effet de long contact suggère que la réaction II.6 est plus efficace que la réaction II.9. La molécule de CO sert de "traceur" pour mettre en évidence le mécanisme de redissociation de l'azote dans l'azote activé. L'existence d'un tel mécanisme a déjà été supposé par Evenson et Burch (83) mais aucune justification expérimentale n'en a été donnée. La réaction II.9b a également déjà été suggérée (84-85) pour expliquer la population des niveaux vibrationnels élevés de $N_2(B^3\Pi_g)$ dans la postluminescence.

CHAPITRE III

CHAPITRE III

MECANISMES DE FORMATION ET DE RELAXATION DE $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ DANS LE PLASMA FROID D'AZOTE

I - Introduction.

Dans un système réactif impliquant un plasma froid d'azote, on a facilement accès à l'évolution des concentrations en $N(^4S)$ et en $N_2(B^3\Pi_g)$. Par contre, le diagnostic de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$, indispensable pour préciser l'intervention de cette espèce dans les différents processus réactionnels est un problème plus délicat. Nous avons porté notre choix sur la spectroscopie Raman multicanale. Cette technique a été développée en vue de surmonter les difficultés associées à l'obtention d'un spectre en un temps très court, avec un spectromètre Raman monocanal.

Le principe de la spectroscopie monocanale est basé sur le défilement des raies spectrales devant la fente de sortie du spectromètre derrière laquelle est placé le photomultiplicateur du spectromètre monocanal. Le spectre à analyser est découpé en n éléments spectraux de largeur $\delta\lambda$, et la durée nécessaire à l'enregistrement complet du spectre est alors égale à nt si t est le temps nécessaire à l'analyse d'un élément spectral et n le nombre total d'éléments spectraux à analyser. Les principaux inconvénients de cette méthode résident dans une très importante perte d'informations (pendant le temps t d'analyse d'un élément spectral, $(n - 1)$ éléments spectraux ne sont pas analysés) et une très faible résolution temporelle.

De par son principe de fonctionnement, la spectroscopie multicanale permet l'enregistrement simultané des n éléments spectraux à l'aide d'un récepteur unique comportant n canaux d'informations. Il en résulte un gain appréciable en informations enregistrées et une meilleure résolution temporelle (multipliée

par n). Ces propriétés sont très importantes puisque l'on s'intéresse à un système en évolution, dont la durée de vie est très courte: il est souhaitable de minimiser la perte d'informations.

Grâce à la Spectroscopie Raman multicanale, nous avons mis en évidence des mécanismes de formation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ au sein du plasma froid, de même que le caractère fortement hétérogène de la réactivité de cette espèce. La mise à profit de ce caractère dans des réactions d'intérêt industriel est illustrée dans la partie de notre travail relative à la synthèse des oxydes d'azote par fixation catalytique de l'azote sur les oxydes de métaux de transition. Dans le cadre de la synthèse et de la destruction des oxydes d'azote, nous avons été conduite à établir le diagnostic de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans le système plasma froid d'azote-monoxyde d'azote. L'étude de la population vibrationnelle de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans ce milieu dynamique réactif permet de tirer des conclusions quant aux mécanismes de formation et de destruction de cette molécule.

II - Conditions expérimentales

1) Description du dispositif expérimental

L'azote (qualité R "Air Liquide") circulant dans un tube de quartz de 15 mm de diamètre intérieur, est excité au moyen d'une cavité résonnante rectangulaire (type II) reliée à un générateur d'ondes centimétriques Thomson CSE 1211C (cf chapitre IV). Le flux gazeux est créé par un pompage permanent. La distance " l_1 " entre la décharge et la zone d'observation peut être aisément modifiée par déplacement du générateur sur un rail, parallèlement à l'axe du tube. Cette distance, directement proportionnelle au temps d'écoulement du flux gazeux (t_1) entre ces deux points est un paramètre important. Des gaz étrangers peuvent être ajoutés au plasma froid d'azote en amont ou en aval de la décharge et au niveau de la zone d'observation. Les débits gazeux (azote et gaz étrangers), sont mesurés par des débitmètres à flotteurs (respectivement de type BROOKS R6-15-B et ROTA L 0,4/23).

La cellule d'observation (fig.23) est constituée de 3 tubes en pyrex, de diamètre 30 mm, soudés de telle manière que leurs axes de symétrie définissent un trièdre rectangle. La longueur L (7 cm) est minimale, de sorte que l'angle solide de collection Ω soit maximal. Le faisceau laser est dirigé suivant l'axe x , perpendiculairement à la direction d'écoulement du plasma. Une lentille ($f = 1m$) permet de focaliser le rayonnement au point O . La longueur N (1m) est suffisante pour que la fenêtre en quartz soit située à proximité de la lentille de focalisation afin de minimiser l'énergie par unité de surface et d'éviter tout risque de détérioration de la cellule. Les fenêtres de quartz, verticales, sont inclinées à l'angle de Brewster par rapport au plan vertical contenant ox pour éviter les pertes par réflexion.

Le laser utilisé, de marque QUANTEL est du type YAG déclenché, doublé en fréquence, et délivre une impulsion de 15 ns et une énergie de 900 mJ environ à 532 nm. Les tirs laser sont espacés de 45 à 60 s.

Les photons Raman diffusés dans l'angle solide Ω autour de la direction z sont déviés de $\pi/2$ dans la direction y par un miroir incliné à 45° . Un objectif de transfert permet de projeter la trace du faisceau laser dans l'échantillon sur la fente d'entrée du spectrophotomètre dont le réseau holographique concave de 1200 traits/mm permet d'obtenir un taux de lumière parasite très faible. L'image du spectre est ensuite focalisée sur la photocathode d'un tube intensificateur d'images à 4 étages d'intensification, dont l'ouverture est synchronisée avec les tirs laser par l'intermédiaire d'un générateur d'impulsions. La tension d'alimentation du tube peut varier jusqu'à 40 kV. Le gain photonique est de 4×10^6 à 35 kV. Le maximum de sensibilité de la photocathode se situe aux environs de 500 nm. L'image photonique qui apparaît sur l'écran fluorescent du tube intensificateur d'images est ensuite focalisée sur la photocathode d'un tube analyseur d'images de type SEC Vidicon. Les photons incidents donnent lieu à une émission d'électrons qui forment l'empreinte

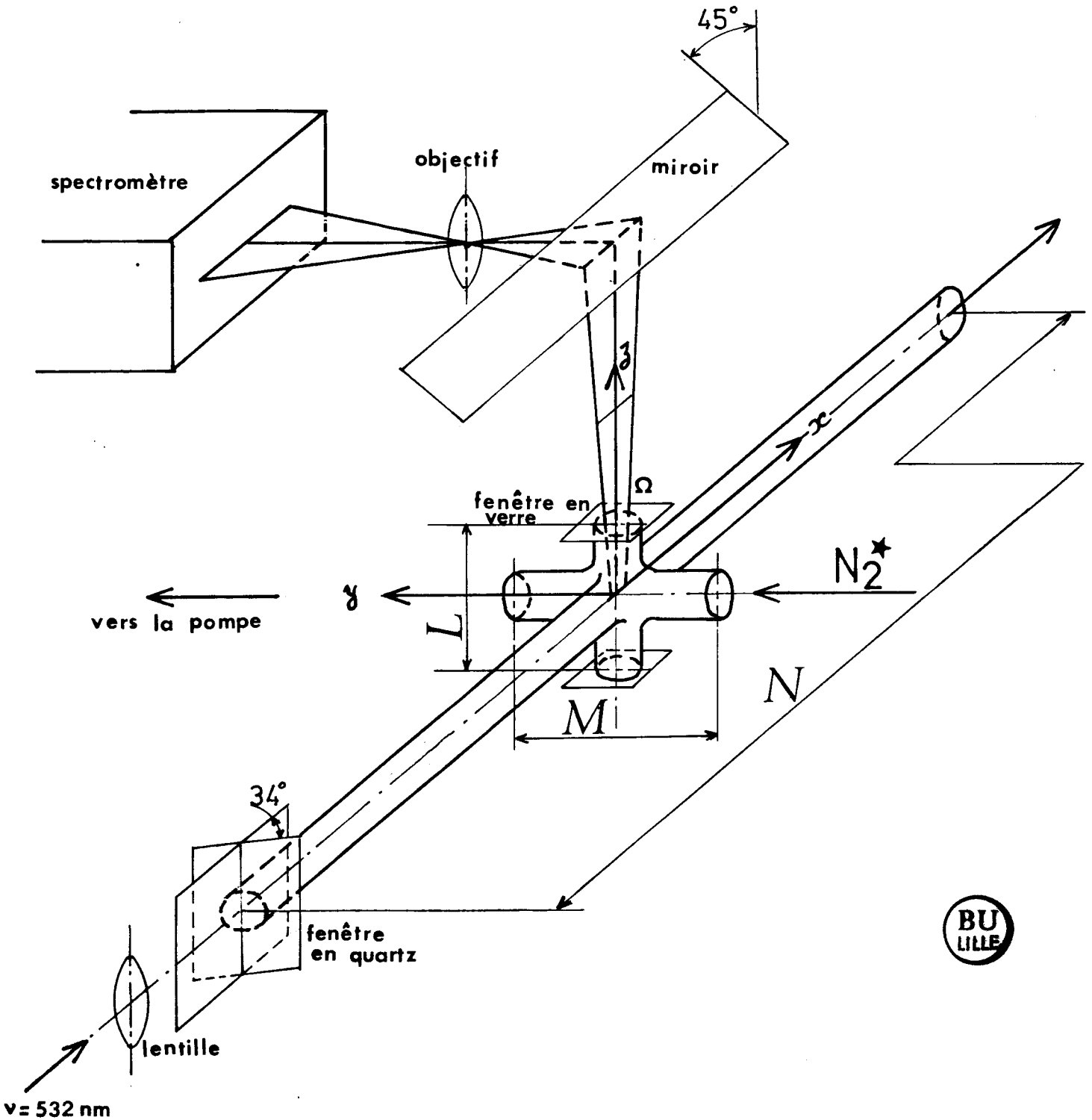


Figure 23 : Schéma de la cellule d'observation utilisée pour le diagnostic de $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$ par spectroscopie Raman multicanale

électronique du spectre qui est alors stocké sur la cible du tube. La lecture de la cible, effectuée par l'intermédiaire d'un faisceau d'électrons lents, transforme l'image électronique en signaux électriques directement exploitables, soit par visualisation sur un moniteur de télévision ou sur un oscilloscope, soit à l'aide d'un enregistreur X-Y. Les tirs laser sont déclenchés par un top image issu du tube analyseur d'images.

Le schéma synoptique de la chaîne de détection est représenté figure 24.

2) Conditions d'obtention des spectres Raman de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$

Les spectres Raman de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ sont obtenus par l'accumulation de 20 signaux consécutifs correspondant chacun à un tir laser. Un spectre caractéristique est représenté figure 25. Ce spectre a été enregistré pour une pression d'azote $p_{N_2} = 20$ Torr et un temps d'écoulement gazeux entre la décharge et la zone d'observation $t_1 = 18$ ms. La puissance incidente (P_i) délivrée par le générateur microonde est de 900 watts. La bande froide est située à 233 nm de l'excitatrice. Cinq bandes chaudes sont détectées sans ambiguïté. Leurs profils témoignent d'un fort déséquilibre thermodynamique et d'une température rotationnelle faible. Les transitions Stokes $v + 1 \leftarrow v$, libres du recouvrement de la structure rotationnelle des raies $v \leftarrow v - 1$, ont un profil approximativement symétrique. Par conséquent, nous avons évalué les intensités des bandes $v + 1 \leftarrow v$, dénotées I_v , en considérant la hauteur des pics. Les rapports $I_{v+1 \leftarrow v} / I_{v+2 \leftarrow v+1}$ étudiés dans ce chapitre sont notés I_v / I_{v+1} .

3) Reproductibilité des mesures

Les valeurs des rapports I_1/I_0 , I_2/I_0 et I_3/I_0 calculées sur plusieurs spectres enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales permettent de déterminer les valeurs moyennes de ces rapports et les écarts types correspondants. On appelle séquence une série de spectres obtenus dans les mêmes conditions expérimentales,

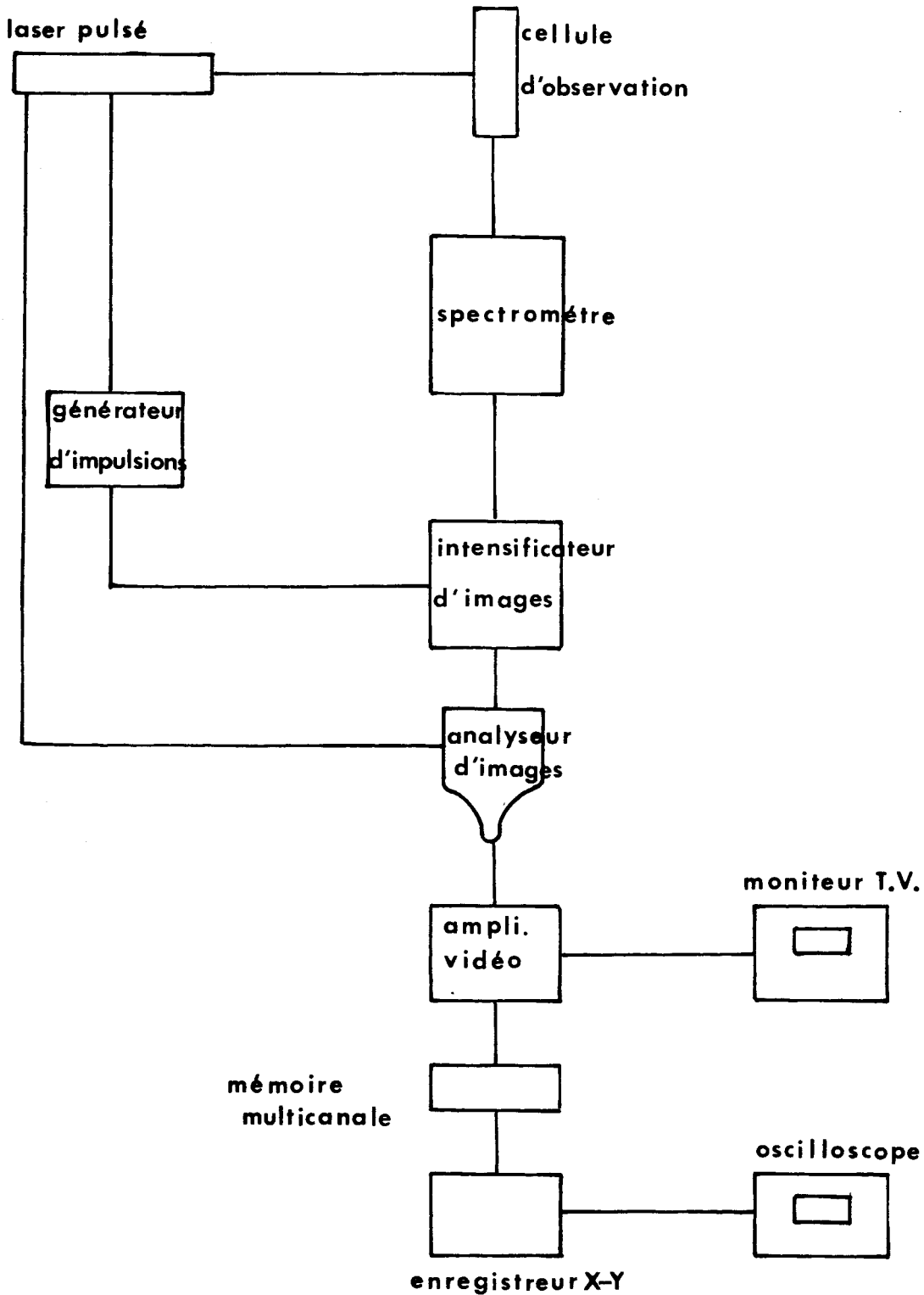


Figure 24 : Schéma synoptique de la chaîne de détection en spectroscopie Raman multicanale pulsée

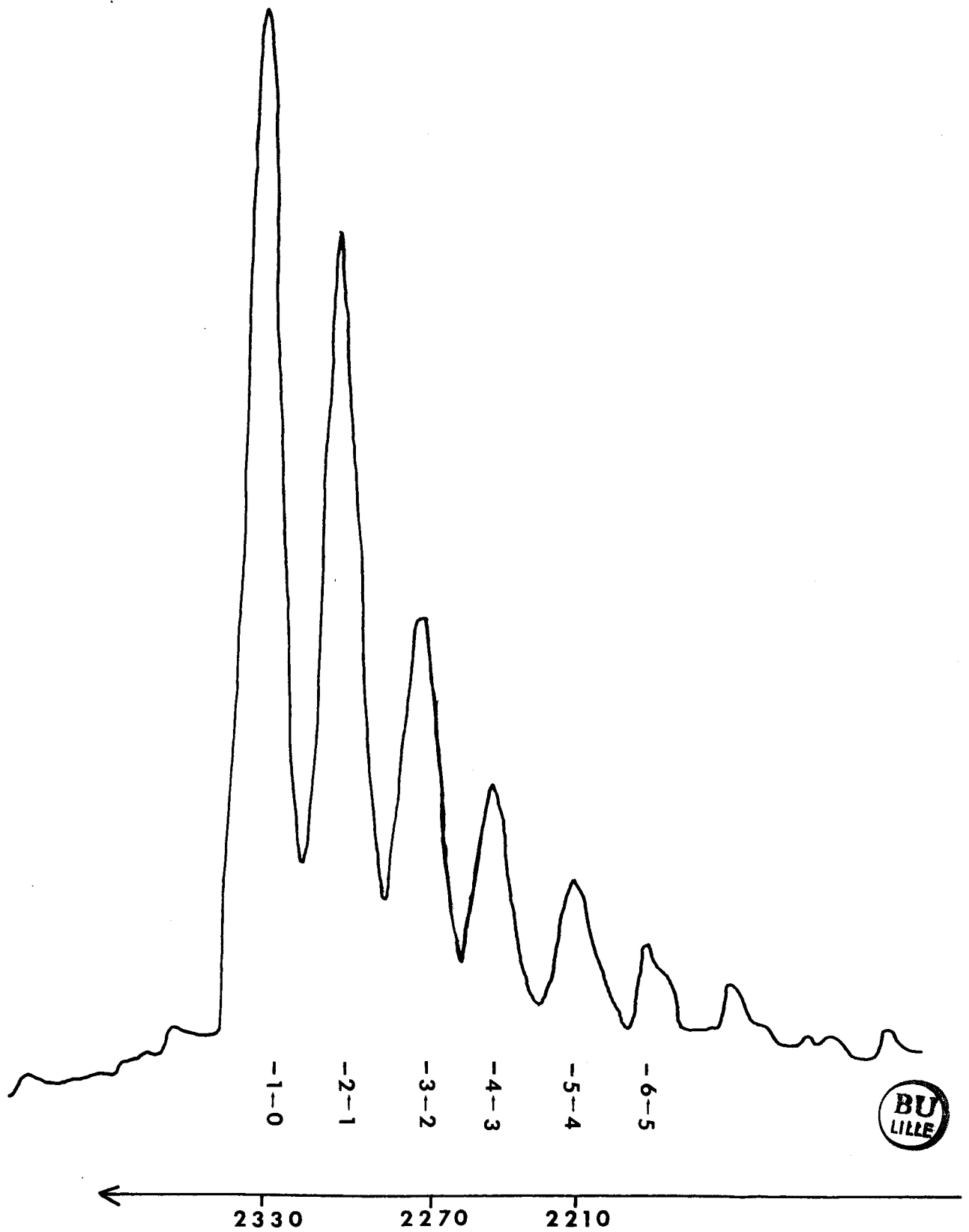


Figure 25 : Spectre Raman de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$
 $P_{N_2} = 20$ Torr $t_1 = 18$ ms

$P_i = 900$ W

et à la suite les uns des autres (mêmes conditions de détection). Chaque séquence comporte environ 4 ou 5 spectres à partir desquels on calcule une valeur moyenne et un écart type pour chacun des rapports I_v/I_{v+1} . L'écart type maximum, calculé pour six séquences de mesures permet d'estimer une erreur relative de 10% sur I_0/I_1 et de 15% sur I_0/I_2 . Lorsque l'on compare des mesures effectuées dans les mêmes conditions expérimentales, mais appartenant à des séquences différentes, l'erreur relative sur I_0/I_1 est de 13%. Dans ces conditions, la plus grande imprécision des mesures peut trouver son origine dans la dégradation progressive du tube à décharge et dans l'introduction des erreurs relatives $\Delta p/p$, $\Delta p_i/p_i$ et $\Delta t_1/t_1$ d'une séquence à l'autre.

Le nombre de photons Raman émis par l'échantillon étant très faible, même après l'accumulation de 20 signaux, il existe un bruit théorique photonique, que nous avons évalué afin de le comparer avec la précision des mesures. Les résultats obtenus à 20 Torrs et pour 20 tirs laser montrent que ce phénomène n'apporte qu'une faible contribution aux imprécisions expérimentales: A 20 Torrs et pour $t_1 \geq 18$ ms, le rapport signal sur bruit théorique est inférieur ou égal à 1 %.

III - Résultats expérimentaux

1) Etude de l'évolution de la température vibrationnelle en fonction des conditions expérimentales

a) *Calcul de la température vibrationnelle*

Les températures vibrationnelles (T_v), sont calculées à partir des rapports d'intensité I_1/I_0 et I_1/I_2 .

Dans l'hypothèse où les populations sont régies par la loi de Boltzmann, la population n_v du niveau d'énergie E_v peut être exprimée par la formule :

$$n_v = \frac{N}{Z_v} g_v \exp\left(-\frac{E_v}{kT_v}\right)$$

N = nombre total de molécules à l'état ($X^1\Sigma_g^+$) contenues dans l'échantillon

Z_v = fonction de partition de l'énergie de vibration

g_v = dégénérescence du niveau d'énergie E_v (les vibrations n'étant pas dégénérées, $g_v = 1$)

k = constante de Boltzmann.

Le rapport des populations des niveaux d'énergie E_v et E_{v+1} s'écrit donc :

$$\frac{n_v}{n_{v+1}} = \exp\left(\frac{E_{v+1} - E_v}{k T_v}\right) \quad \text{d'où} \quad T_v = \frac{E_{v+1} - E_v}{k \text{Log} \frac{n_v}{n_{v+1}}}$$

Dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, l'intensité de la bande $v + 1 \leftarrow v$ est proportionnelle à n_v :

$$I_v \propto (\omega_{\text{ex}} - \Delta E_v)^4 n_v \alpha'_v{}^2$$

ω_{ex} = pulsation du rayon laser (excitatrice) = 18797 cm^{-1} .

$\alpha'_v = \alpha'_0 \sqrt{v+1}$ où α'_0 est la dérivée du tenseur polarisabilité pour la transition $0 \leftarrow 1$.

On en déduit :

$$\frac{I_v}{I_{v+1}} = \frac{(\omega_{\text{ex}} - \Delta E_v)^4}{(\omega_{\text{ex}} - \Delta E_{v+1})^4} \cdot \frac{n_v}{n_{v+1}} \cdot \frac{v+1}{v+2}$$

En tenant compte du 1er terme d'anharmonicité, on a :

$$E_v = (\omega_e - \omega_e x_e)v - (\omega_e x_e)v^2$$

donc $\Delta E_v = E_{v+1} - E_v = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1)$

Pour la molécule d'azote dans l'état $X^1\Sigma_g^+$:

$$\omega_e = 2358 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad \omega_e x_e = 14,135 \text{ cm}^{-1}$$

Si on pose $Y = \omega_{\text{ex}} - \Delta E_v$, on a $\omega_{\text{ex}} - \Delta E_{v+1} = Y - 2\omega_e x_e$.

On en déduit :

$$\frac{I_v}{I_{v+1}} = \left(\frac{Y}{Y - 2\omega_e x_e}\right)^4 \cdot \frac{n_v}{n_{v+1}} \cdot \frac{v+1}{v+2}$$

La valeur minimale de Y est obtenue pour ΔE_v maximal ($v = 0$).

$$Y_{\min} = \omega_{ex} - (\omega_e - 2\omega_e x_e) = 18797 - 2330 = 16467 \text{ cm}^{-1}$$

On peut donc écrire que $Y \geq Y_{\min} \geq 2\omega_e x_e$

$$\text{d'où } \frac{I_v}{I_{v+1}} = \frac{1}{\left(1 - \frac{2\omega_e x_e}{Y}\right)^4} \cdot \frac{n_v}{n_{v+1}} \cdot \frac{v+1}{v+2} \approx 1 + \frac{8\omega_e x_e}{Y} \cdot \frac{n_v}{n_{v+1}} \cdot \frac{v+1}{v+2}$$

En faisant l'approximation $1 + \frac{8\omega_e x_e}{Y} \approx 1$, on obtient :

$$\frac{I_v}{I_{v+1}} = \frac{n_v}{n_{v+1}} \cdot \frac{v+1}{v+2}$$

On obtient donc :

$$T_v = \frac{E_{v+1} - E_v}{k \text{ Log} \left(\frac{I_v}{I_{v+1}} \cdot \frac{v+2}{v+1} \right)}$$

Si l'on exprime E_v et E_{v+1} en cm^{-1} , on obtient :

$$T_v = \frac{E_{v+1} - E_v}{0,695 \text{ Log} \left(\frac{I_v}{I_{v+1}} \cdot \frac{v+2}{v+1} \right)}$$

$$\frac{\Delta T_v}{T_v} = \frac{\Delta \frac{I_v}{I_{v+1}}}{\frac{I_v}{I_{v+1}}} \cdot \frac{1}{0,695 \text{ Log} \left(\frac{I_v}{I_{v+1}} \cdot \frac{v+2}{v+1} \right)}$$

b) Influence du temps d'écoulement gazeux entre la décharge et la zone d'observation sur la température vibrationnelle

L'évolution de T_v pour $v = 0$ est étudiée, en fonction de t_1 pour $18 < t_1(\text{ms}) < 38$ et pour $p_{N_2} = 10, 20$ et 40 Torr. Les con-

traintes expérimentales sont telles que les rapports I_1/I_0 ne peuvent être obtenus au cours d'une même séquence : $\frac{\Delta I_1/I_0}{I_1/I_0} \approx 13\%$. Quel que soit p_{N_2} , T_v est maximum pour $t_1 = 23$ ms (fig.26). La valeur moyenne de $T_{v \text{ max}}$ est de l'ordre de 3400 K pour $p_{N_2} = 10$ et 20 Torr et de l'ordre de 3000 K pour $p_{N_2} = 40$ Torr.

c) *Influence de la pression sur la température vibrationnelle*

Cette étude est menée pour $p_{N_2} = 10, 20, 40$ et 70 Torr. La valeur de t_1 est la valeur minimale imposée par les conditions expérimentales : $t_1 = 18$ ms. La puissance incidente (P_i) délivrée par le générateur est telle que la puissance réfléchiée soit nulle. Les valeurs de I_1/I_0 et I_2/I_0 étant obtenues au cours d'une même séquence, les erreurs relatives sur ces deux rapports sont respectivement égales à 10 et 15%. La figure 27 présente les valeurs de $T_v \pm \Delta T_v$ pour $v = 0$ et $v = 1$ et pour les différentes pressions d'azote.

Pour $p_{N_2} = 70$ Torr, il n'y a pas d'équilibre vibrationnel : l'écart entre les températures vibrationnelles calculées pour les niveaux $v = 1$ et $v = 2$ est de 500 K. Pour $p_{N_2} = 10, 20$ et 40 Torr, cet écart est de 200 K. Compte tenu des incertitudes expérimentales, il semble que pour de telles pressions le système soit dans les conditions de l'équilibre vibrationnel. Cette hypothèse a pu être confirmée : pour chacun des spectres obtenus à $p_{N_2} = 10, 20$ et 40 Torr, on reporte le domaine d'incertitude ($I_1 \pm \Delta I_1$) et on calcule $T_v \pm \Delta T_v$ pour $v = 0$. A partir de cette valeur de T_v , et en supposant l'équilibre vibrationnel, on déduit les intensités et les incertitudes correspondantes des autres bandes chaudes : les valeurs expérimentales $I_{v \text{ exp}}$ sont telles que :

$$I_{v \text{ cal}} - \Delta I_{v \text{ cal}} > I_{v \text{ exp}} > I_{v \text{ cal}} + \Delta I_{v \text{ cal}}$$

La figure 28 présente les résultats du calcul précédent pour le spectre de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ obtenu à $p_{N_2} = 20$ Torr et $t_1 = 18$ ms.

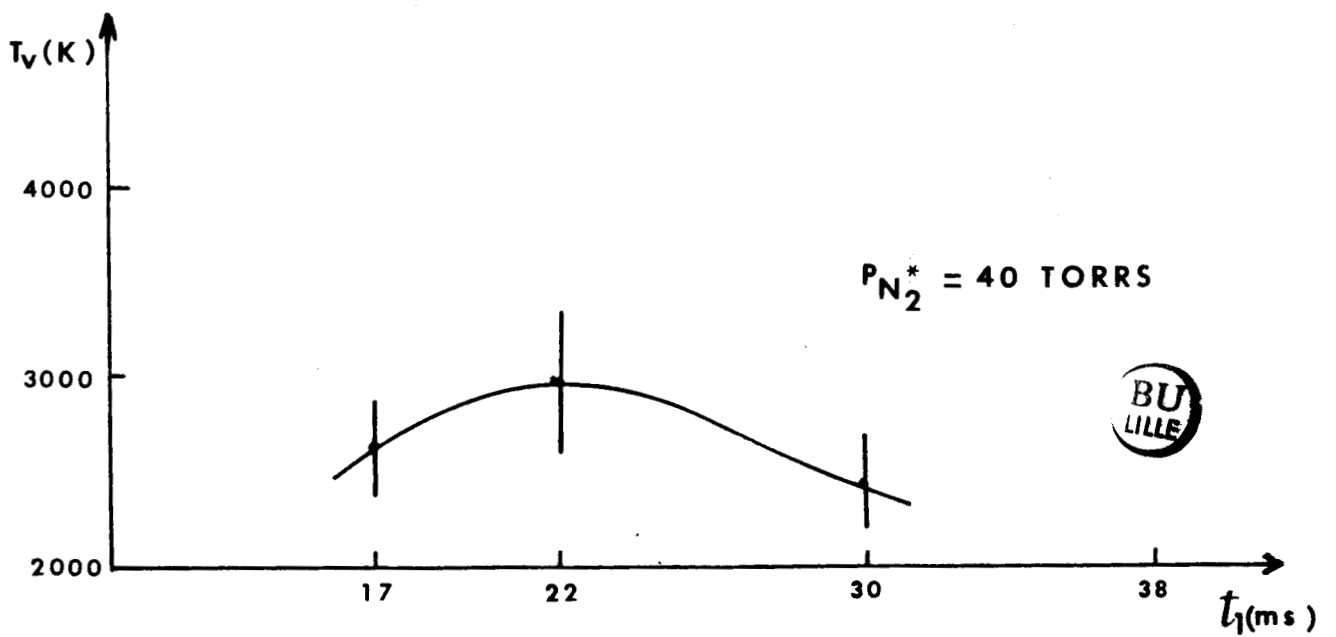
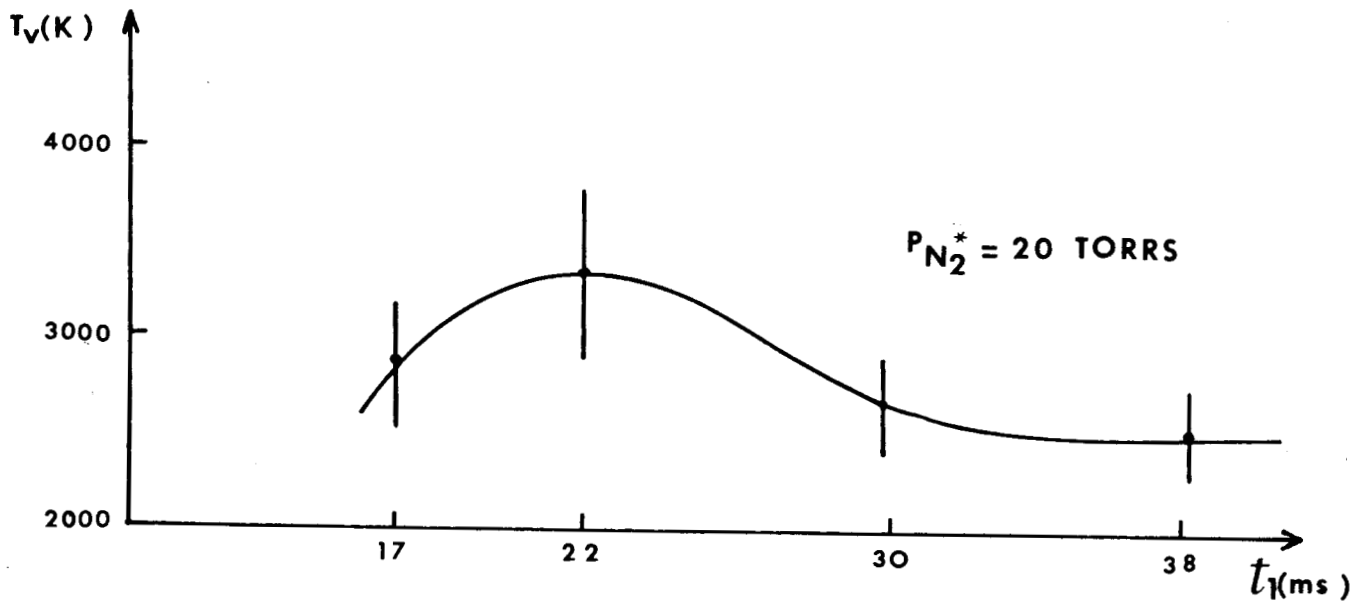
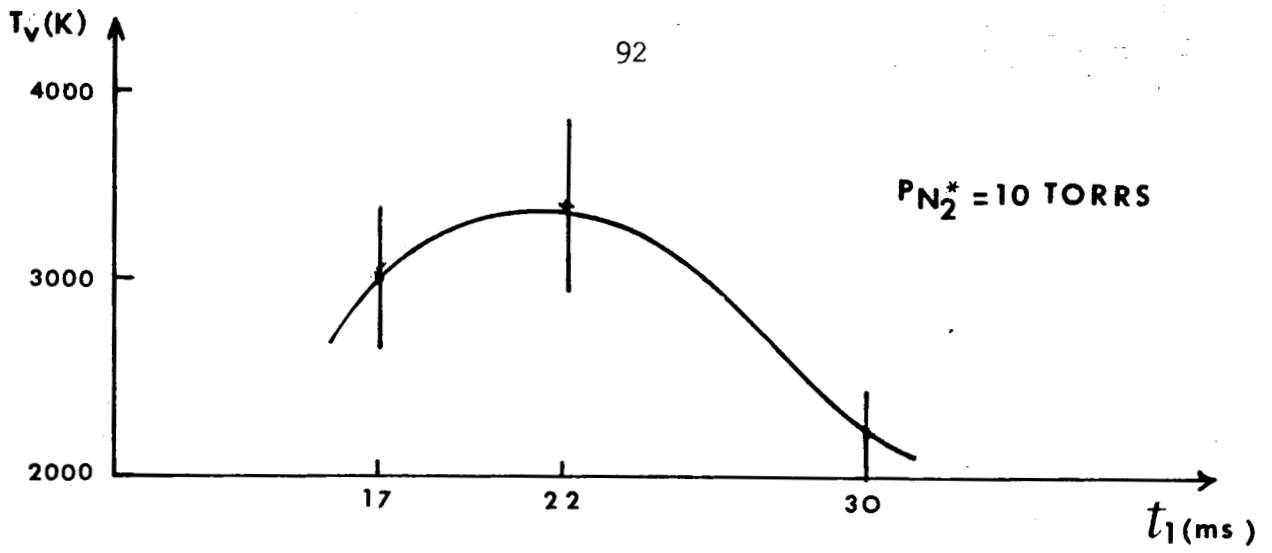


Figure 26 : Evolution de la température vibrationnelle (T_v) pour $v = 0$ en fonction de t_1 (ms)

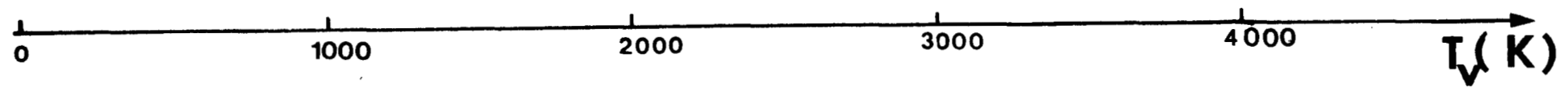
★ ● $P_{N_2}^* = 70 \text{ TORRS}$

★ ● $P_{N_2}^* = 40 \text{ TORRS}$

★ ● $P_{N_2}^* = 20 \text{ TORRS}$

★ ● $P_{N_2}^* = 10 \text{ TORRS}$

Figure 27 : Variations de la température vibrationnelle ($T_v \pm \Delta T_v$) pour $v = 0$ (●) et $v = 1$ (★) en fonction de $p_{N_2}^*$. $t_1 = 18 \text{ ms}$



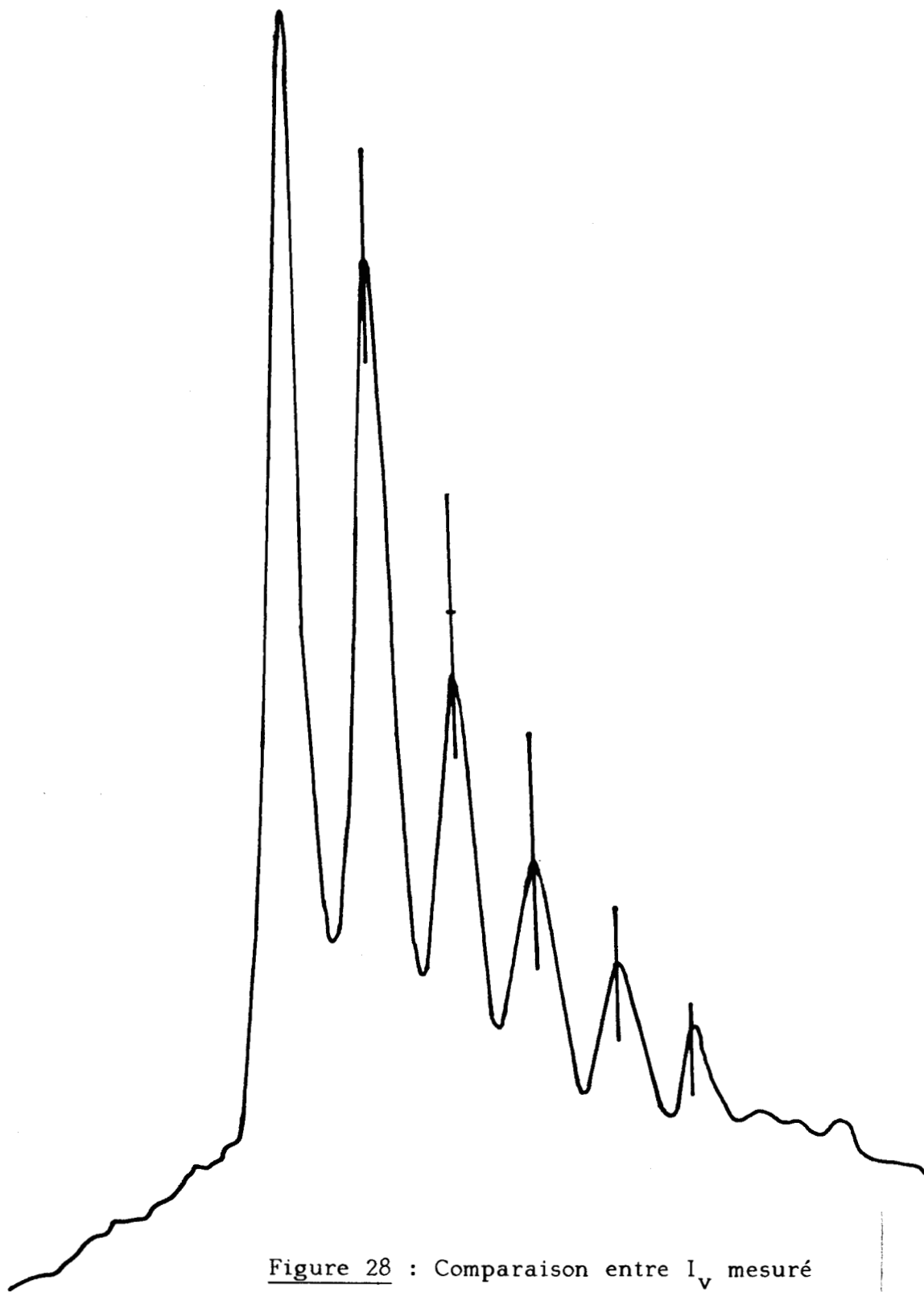
BU
LILLE

Figure 28 : Comparaison entre I_v mesuré
et I_v calculé dans l'hypothèse
d'un équilibre vibrationnel
 $p_{N_2}^* = 20$ Torr. $t_1 = 18$ ms

d) Conclusion

Selon les conditions expérimentales (P_{N_2} et t_1), les températures vibrationnelles que nous avons calculées sont de l'ordre de 2200 à 3400 K. Ces valeurs dépendant également d'autres facteurs tels que le type de décharge utilisé ou la géométrie et l'état des parois, il est difficile de les comparer avec celles de la littérature. Pour $P_{N_2} = 150$ Torr et $0,5 < t_1 (\mu s) < 1,5$, Podobedov et coll. obtiennent une température vibrationnelle de 5800 K (17). Pour $P_{N_2} = 100$ Torr et $t_1 = 10$ ms, ils obtiennent $T_v = 1000$ K (16). Ces résultats ne sont pas en contradiction avec les nôtres ; en effet, il est très probable que la population vibrationnelle soit très élevée à proximité de la décharge, et nous avons en outre pu établir que pour $t_1 = 18$ ms, T_v est une fonction décroissante de P_{N_2} .

2) Estimation du pourcentage de molécules vibrationnellement excitées

La proportion de molécules d'azote à l'état électronique fondamental vibrationnellement excitées par rapport au nombre total de molécules d'azote est définie par le quotient $A = \frac{\sum_{v=1}^{\infty} n_v}{\sum_{v=0}^{\infty} n_v}$, n_v est évalué à partir des rapports d'intensité I_v/I_0 . Etant donné la faible intensité des bandes correspondant aux niveaux vibrationnels $v > 3$, A est approximativement égal à $\frac{\sum_{v=1}^3 n_v}{\sum_{v=0}^3 n_v}$. Les valeurs de A , exprimées en pourcentage, en fonction de P_{N_2} et de t_1 sont résumées dans le tableau 7. Le domaine d'incertitude a été calculé en tenant compte que les spectres considérés font partie de séquences différentes. La valeur maximale de A est obtenue pour $P_{N_2} = 20$ Torr et $t_1 = 23$ ms. Dans ces conditions 36% des molécules de N_2 dans l'état électronique fondamental sont excitées vibrationnellement. La concentration correspondante est de l'ordre de $2,5 \times 10^{17}$ molécules.cm⁻³.

Le calcul de $n_1 / \sum_{v=0}^{\infty} n_v$ pour $P_{N_2} = 10$ Torr et $t_1 = 23$ ms donne une

valeur de ce rapport de l'ordre de 24%. Ce résultat est en bon accord avec ceux de Dressler (8) qui, à partir de ses propres travaux et de ceux de Kaufman et Kelso (7), estime ce rapport égal à 30% pour $1 < P_{N_2}$, Torr < 3 et $20 < t_1$ (ms) < 30 .

t_1 (ms) \ $P_{N_2}^*$ (Torr)	18	23	31	38
10	32 ± 4	35 ± 4	24 ± 3	
20	34 ± 4	36 ± 5	29 ± 4	28 ± 4
40	30 ± 4	31 ± 4	27 ± 4	
70	19 ± 2			

Tableau 7 : Pourcentage de molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ par rapport au nombre total de molécules d'azote, en fonction de P_{N_2} et en fonction de t_1 .

3) Influence de l'adjonction de traces d'oxygène sur la concentration de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans le plasma froid d'azote

Dans le but de mieux appréhender les réactions de formation et de relaxation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence d'une adjonction de O_2 en amont de la décharge, sur la population vibrationnelle de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$. L'évolution de la concentration de $N(^4S)$ qui, dans de telles conditions, doit augmenter (cf chapitre II § II-3), est suivie simultanément, à partir de l'intensité I_{LRS} (cf chapitre I § II.3).

La figure 29 présente l'évolution de I_1/I_0 et de I_{LRS} en fonction de la concentration en O_2 pour $P_{N_2} = 20$ Torr et $t_1 = 38$ ms. Pour des valeurs croissantes de la teneur en oxygène (comprises entre

ILRS
unités
arbitraires

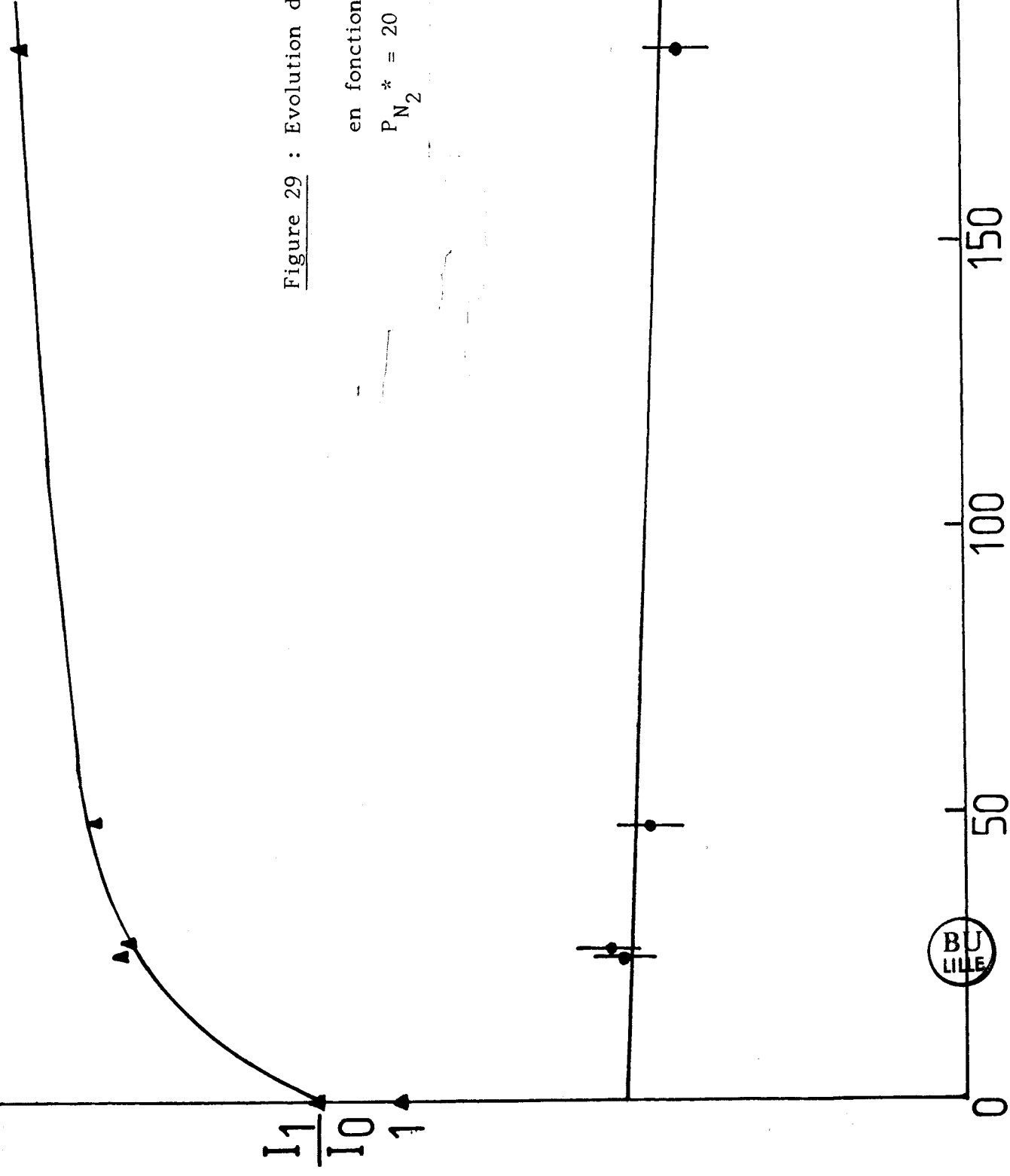


Figure 29 : Evolution de $\frac{I_1}{I_0}$ (●) et de I_{LRS} (▲)

en fonction de la teneur en O_2 ajouté

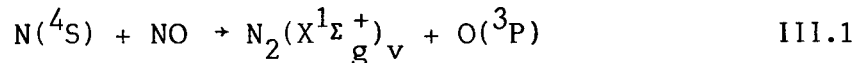
$P_{N_2}^* = 20$ Torr $P_i = 850$ W $t_1 = 38$ ms



0 et 200 ppm), on observe une augmentation de I_{LRS} et une légère diminution du rapport I_1/I_0 .

4) Influence de l'adjonction de NO sur la concentration de $N_2(X^1\Sigma^+)_g v$ dans le plasma froid d'azote

La réaction III.1 mettant en jeu les atomes d'azote et la molécule de NO conduit à la formation de $N_2(X^1\Sigma^+)_g v$.



Cependant, la concentration de cette espèce dans un tel système, dépend fortement du rapport des concentrations en NO et en azote atomique (cf chapitre I § II.1). Pour des rapports $[NO]/[N] > 1$, la réaction de transfert d'énergie vibrationnelle entre $N_2(X^1\Sigma^+)_g v$ et NO n'a été étudiée que pour des temps de contact supérieurs à 10 ms (87-88). Dans le but de mieux appréhender les mécanismes de formation et de relaxation, caractéristiques de la réactivité de $N_2(X^1\Sigma^+)_g v$, nous avons suivi l'évolution de la concentration de cette espèce dans le mélange $N_2^* - NO$, en fonction de deux paramètres : le rapport des concentrations en azote atomique et en NO et le temps de contact (τ) entre N_2^* et NO.

Afin d'obtenir une précision de mesure satisfaisante, l'étude est menée pour la pression d'azote pour laquelle la concentration de $N_2(X^1\Sigma^+)_g v$ est maximale : $P_{N_2} = 20$ Torr.

Les molécules de $N_2(X^1\Sigma^+)_g v$ formées au cours de la réaction envisagée ne présentent pas une distribution vibrationnelle Boltzmannienne (chapitre I § IV). Cependant, compte tenu de notre pression de travail, la relaxation par transfert d'énergie vibrationnelle intermoléculaire est très rapide, et la population du niveau $v = 1$ est suffisante pour déterminer l'énergie vibrationnelle de la réaction. Ceci justifie que, lors de l'exploitation de nos spectres, nous ayons pris en compte la seule intensité de la 1ère bande chaude. Les limites de sensibilité de la technique de diagnostic utilisée imposent une valeur élevée de la pression

d'azote (20 Torr) et excluent la possibilité d'étudier le système préalablement à toute relaxation et de mettre ainsi en évidence l'augmentation de population des niveaux vibrationnels de N_2 formés sélectivement dans la réaction $N + NO$. Le monoxyde d'azote est ajouté à N_2^* en aval de la décharge et en amont (ou au niveau : $\tau = \epsilon$) de la zone d'observation. La distance entre la décharge et la cellule d'observation est telle que $t_1 = 30$ ms.

L'évolution de la concentration en $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ par addition de NO à N_2^* est définie par le rapport x :

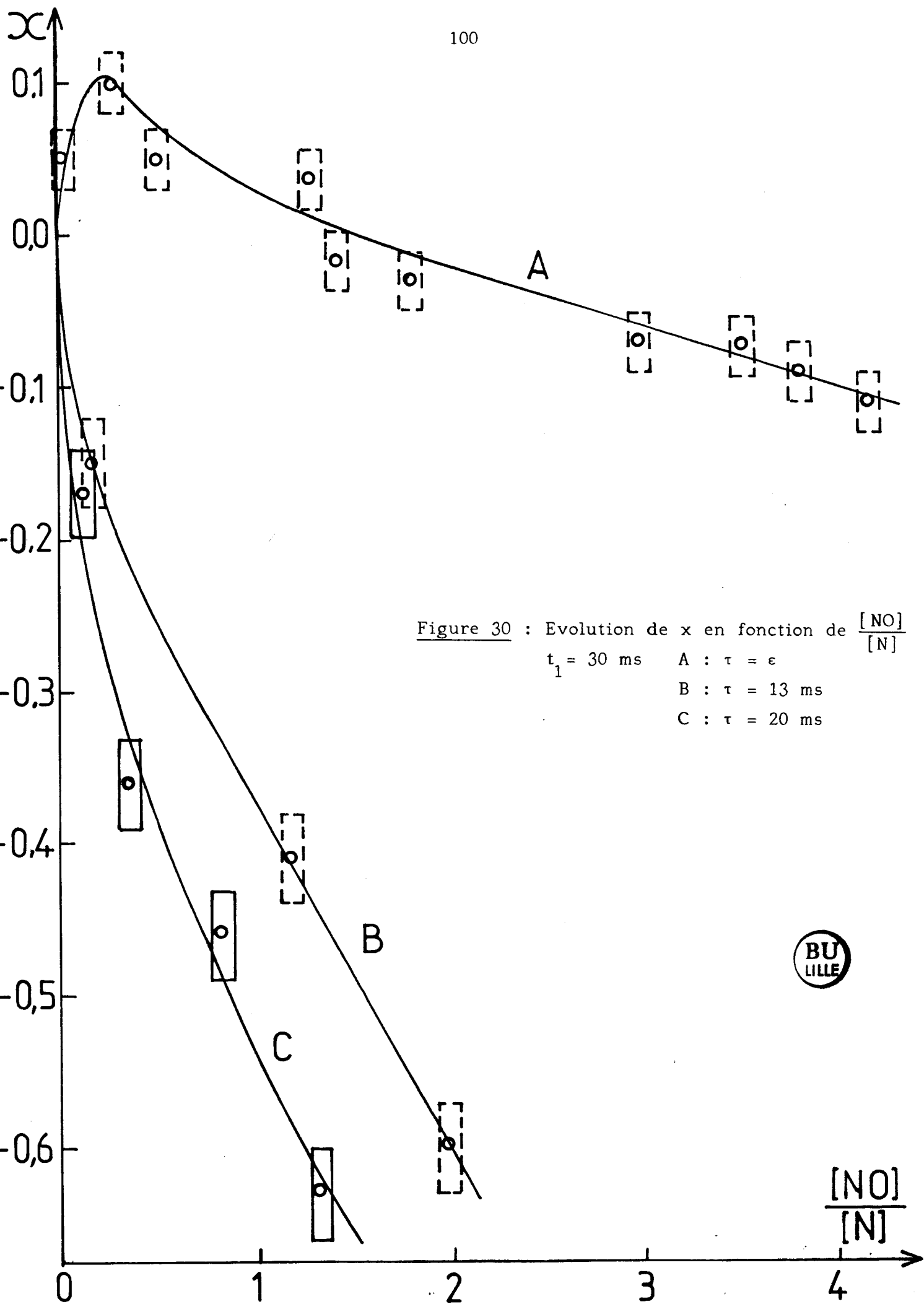
$$x = \frac{(I_1/I_0)_{N_2^*-NO} - (I_1/I_0)_{N_2^*}}{(I_1/I_0)_{N_2^*}}$$



$(I_1/I_0)_{N_2^*}$ et $(I_1/I_0)_{N_2^*-NO}$ désignent les valeurs des rapports (I_1/I_0) dans N_2^* seul et dans le mélange N_2^*-NO .

La cinétique de la réaction III.1 est étudiée à partir des variations de x en fonction du rapport $[NO]/[N]$ pour différentes valeurs de τ . La stoechiométrie de la réaction, correspondant à un rapport $[NO]/[N] = 1$ justifie le choix de ce paramètre. La concentration en atomes d'azote est mesurée simultanément par un dosage par NO et à partir de I_{LRS} .

Les variations de x en fonction de $[NO]/[N]$ pour $\tau = \epsilon$, 13 et 20 ms et pour $t_1 = 30$ ms sont représentées sur la figure 30. Pour $\tau = \epsilon$ (fig.30A), selon la valeur du rapport $[NO]/[N]$, x peut être positif ou négatif. Pour des valeurs du rapport $[NO]/[N]$ croissantes et inférieures à 1,5, x est toujours positif, passe par un maximum pour $[NO]/[N] = 0,3$ puis décroît. Pour des valeurs $[NO]/[N]$ croissantes et supérieures à 1,5, x est toujours négatif et décroît. Pour $\tau = 13$ ms (fig.30B), et 20 ms (fig.30C), x est toujours négatif et décroît quand le rapport $[NO]/[N]$ croît. Pour des valeurs de $[NO]/[N]$ constantes x décroît lorsque τ croît.



IV - Mécanismes de formation et de relaxation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$

1) Mécanismes de formation et de relaxation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans N_2^* seul

Dans cette étude, $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ est formé dans l'azote activé, en régime stationnaire, et dans un domaine de pressions relativement faibles : 10 - 70 Torr. Ces conditions expérimentales impliquent que la distribution de population de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ soit la résultante d'une pluralité de réactions de formation et de relaxation (89). Au sein d'une décharge à haute pression, la distribution vibrationnelle de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ est essentiellement régie par les phénomènes de relaxation en phase homogène de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ formé dans la décharge. Par contre, dans un flux stationnaire à faible pression, elle est révélatrice de la relaxation en phases homogène et hétérogène de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ formé conjointement dans la décharge et dans la postdécharge.

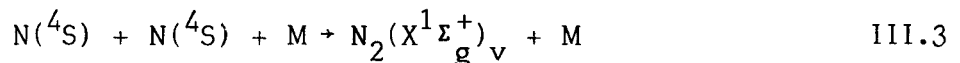
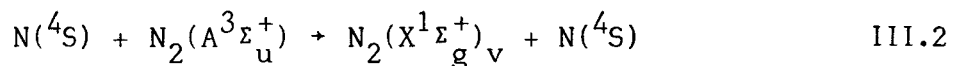
La relaxation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ est susceptible de s'effectuer par l'intermédiaire de transfert énergétique en phases homogène et hétérogène. En phase homogène, plusieurs processus d'échange peuvent intervenir. Il peut s'agir de collisions avec les électrons dans la décharge (90) (mais en dehors de la décharge ce processus joue un rôle mineur), de transfert énergie vibrationnelle - énergie de translation (V - T), ou de transfert d'énergie vibrationnelle intermoléculaire (V - V). Dans ce dernier cas, une certaine quantité d'énergie est transformée en énergie cinétique par suite de l'anharmonicité de la vibration. Les vitesses relatives des processus V - V et V - T sont fonction de la température de translation (91-92). En phase hétérogène, la vitesse de disparition de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ par collisions sur les parois est proportionnelle au coefficient de diffusion, c'est-à-dire inversement proportionnelle à la pression.

Aux très basses pressions, les parois jouent un rôle majeur. Par contre, aux pressions élevées, les désexcitations par collisions intermoléculaires, dont la vitesse est proportionnelle

à la pression, deviennent prépondérantes. La variation de l'importance relative des mécanismes de relaxation en phases homogène et hétérogène en fonction de la pression permet d'interpréter nos résultats concernant les valeurs de T_v pour les niveaux $v = 0$ et $v = 1$, en fonction de p : l'équilibre vibrationnel observé pour $p_{N_2} = 10, 20$ et 40 Torr, n'est plus vérifié pour $p_{N_2} = 70$ Torr. A faibles pressions, $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ se désactiverait essentiellement par collisions sur les parois, et ces dernières ne modifient pas la distribution initiale peu différente de celle de Boltzmann (17). A pressions plus élevées, la population vibrationnelle est essentiellement régie par les processus $V - V$ selon une distribution de Treanor (92) différente de celle de Boltzmann à cause de l'anharmonicité des niveaux de vibration et caractérisée par une "sous-population" des faibles niveaux vibrationnels (17).

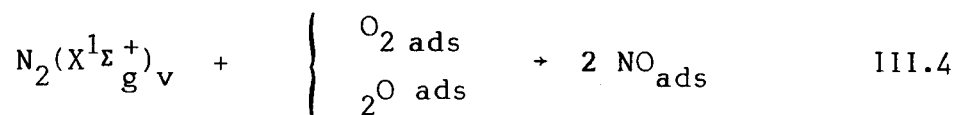
L'observation d'une valeur maximum du pourcentage de molécules vibrationnellement excitées, obtenue pour $t_1 = 23$ ms, ne peut s'interpréter que dans l'hypothèse où $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ est formé non seulement dans la décharge, mais également au sein du plasma froid d'azote comme nous l'avons déjà suggéré (76).

Les réactions de formation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans la postluminescence citées dans la littérature font toutes intervenir $N(^4S)$ (76-77, 93-95).



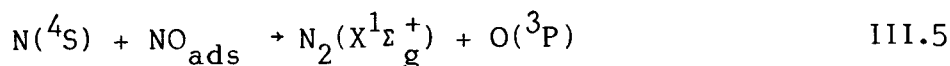
L'adjonction de faibles quantités d'oxygène en amont de la décharge a pour effet de diminuer la probabilité de recombinaison hétérogène des atomes d'azote, justifiant ainsi l'augmentation apparente du taux de dissociation de l'azote observée expérimentalement (I_{LRS} augmente). L'augmentation de la concentration en $N(^4S)$ devrait conduire à une augmentation parallèle de la concentration en $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ (réactions III.2 et III.3), ce qui est contraire à nos

observations expérimentales (cf fig.29). Il faut donc admettre que la présence d'impuretés oxygénées adsorbées sur les parois a également pour effet d'augmenter le coefficient de désactivation hétérogène de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ suivant la réaction :



La réaction III.4 est plus efficace que les réactions III.2 et III.3. L'étude des évolutions des populations de $N(^4S)$ et de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ par addition de O_2 à N_2 en amont de la décharge étant effectuée à faible pression ($P_{N_2} = 20$ Torr), la prédominance de la réaction de désactivation hétérogène de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ n'est pas surprenante. L'augmentation du coefficient de désactivation hétérogène de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ selon la réaction III.4 conduit à la formation de NO_{ads} .

Dans nos conditions expérimentales, $\frac{[NO]}{[N]} \ll 1$, les oxydes d'azote formés sont donc rapidement détruits par la réaction III.5 :



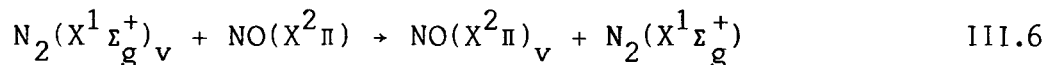
Le caractère fortement hétérogène de la réactivité de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ à faible pression peut être mis à profit dans des processus catalytiques. La synthèse des oxydes d'azote observée expérimentalement (96-98) à partir de réactions hétérogènes impliquant $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ s'effectue dans des conditions telles que $\frac{[NO]}{[N]} \gg 1$. Dans ces conditions, les réactions de destruction de NO par $N(^4S)$ en phase homogène (réaction III.1) ou hétérogène (réaction III.5) sont négligeables.

Les différents processus de désactivation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ en fonction des valeurs relatives des concentrations de NO et $N(^4S)$ sont discutés dans le paragraphe suivant. Une meilleure connaissance de ces mécanismes permet en effet d'optimiser le rendement des réactions catalytiques de la synthèse des oxydes d'azote.

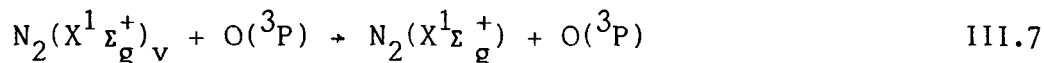
2) Mécanismes de formation et de relaxation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans le système N_2^*-NO

Pour des temps de contact très courts : $\tau = \epsilon$ (fig.30A), l'observation d'une valeur maximale de x pour $\frac{[NO]}{[N]} = 0,3$ implique l'existence, dans le mélange N_2^*-NO , d'une compétition entre les réactions de formation et les réactions de destruction de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$. Pour des valeurs croissantes du rapport $\frac{[NO]}{[N]} < 0,3$, x augmente : la vitesse de formation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans le mélange est supérieure à sa vitesse de destruction. Inversement, pour des valeurs croissantes du rapport $\frac{[NO]}{[N]} > 0,3$, x décroît : la vitesse de destruction de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans le mélange N_2^*-NO est donc supérieure à sa vitesse de formation. Néanmoins, pour $0,3 < \frac{[NO]}{[N]} < 1,55$, la concentration en $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans le mélange est supérieure à celle en $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans N_2^* seul ($x > 0$). Dans l'hypothèse où la concentration de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ est gouvernée par la seule réaction III.1, de cinétique rapide, x devrait être positif et augmenter avec $\frac{[NO]}{[N]}$ pour $\tau = \epsilon$ et $\frac{[NO]}{[N]} < 1$. Nos résultats sont en désaccord avec cette hypothèse : pour $\tau = \epsilon$ et $0,3 < \frac{[NO]}{[N]} < 1$, x est positif mais décroît pour des valeurs croissantes de $\frac{[NO]}{[N]}$. Pour $\tau = 13$ et 20 ms, $x < 0$ et décroît pour toutes valeurs de $\frac{[NO]}{[N]}$ croissantes.

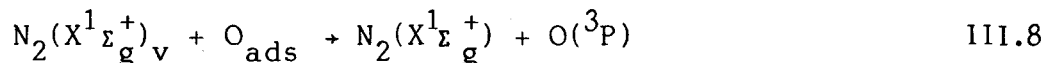
Les réactions de désactivation susceptibles d'intervenir sont :



$$k_6(v=1) = (2,2 \pm 0,9) \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \text{ à } 300 \text{ K (87)}$$



$$k_7(v=1) = 3,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (14)$$

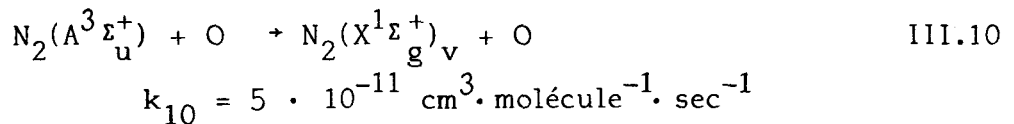
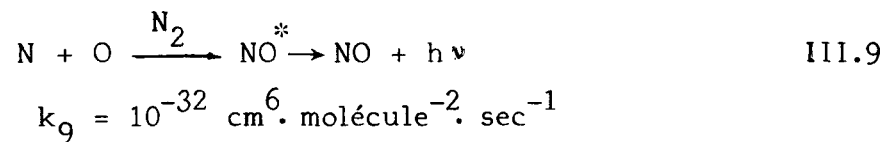


A notre connaissance, la valeur de la constante de vitesse de la réaction III.8 n'a pas été déterminée.

Pour $\frac{[\text{NO}]}{[\text{N}]} \ll 1$, NO est totalement consommé par la réaction III.1 ce qui exclut l'intervention de la réaction III.6 dans ce domaine de concentrations. Les réactions avec l'oxygène atomique en phase homogène (réaction III.7) et hétérogène (réaction III.8) seraient donc responsables de la désactivation de $\text{N}_2(\text{X}^1_{\text{g}}^+)_v$. Notons que nous avons précédemment mis en évidence la désactivation hétérogène de $\text{N}_2(\text{X}^1_{\text{g}}^+)_v$ résultant de l'addition de O_2 en amont de la décharge dans l'azote : la diminution de concentration en $\text{N}_2(\text{X}^1_{\text{g}}^+)_v$ observée par rapport à celle existant dans N_2^* seul a été attribuée à la réaction III.4 suivie de la réaction III.5. Le bilan réactionnel global peut alors être décrit par la réaction III.8.

L'observation de réactions de désactivation de $\text{N}_2(\text{X}^1_{\text{g}}^+)_v$ pour $\tau = \epsilon$ suppose, dans l'hypothèse de l'intervention de la réaction III.8, qu'elle soit de cinétique relativement rapide pour que sa contribution ne soit pas négligeable aux temps de contact très courts.

Une autre interprétation possible pourrait être la réaction de l'oxygène atomique sur un des précurseurs de $\text{N}_2(\text{X}^1_{\text{g}}^+)_v$ contribuant ainsi à la diminution de la concentration de cette espèce. Il pourrait s'agir des réactions :



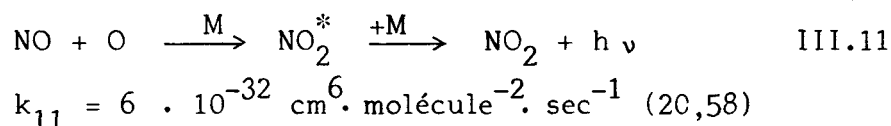
L'intervention de la réaction III.9 est bien connue, mais sa constante de vitesse est 10^{20} fois plus faible que celle de la réaction III.1. La valeur de k_{10} est élevée, mais la faible concentration en $\text{N}_2(\text{A}^3_{\text{u}}^+)$ dans le système rend peu probable cette interprétation.

Pour des valeurs constantes du rapport $\frac{[\text{NO}]}{[\text{N}]} \leq 1$, une augmentation de τ favorise les réactions de désactivation de $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)_v$ (x décroît). Selon notre interprétation, la valeur de la constante de vitesse de la réaction de disparition de $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)_v$ suivant la réaction III.7 est en accord avec une augmentation de l'efficacité de cette réaction avec le temps de contact.

La diminution d'intensité du signal Raman de $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)_v=1$ en fonction de τ déjà observée par Black et coll. (14) trouverait également son origine dans les réactions III.7 et III.8.

Pour des valeurs de $\frac{[\text{NO}]}{[\text{N}]} > 1$, la probabilité des réactions de désactivation de $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)_v$ augmente avec τ pour une valeur donnée de $\frac{[\text{NO}]}{[\text{N}]}$, et augmente avec $\frac{[\text{NO}]}{[\text{N}]}$ quel que soit τ .

Dans ce domaine de rapport de concentrations, l'azote atomique est complètement détruit par la réaction III.1. NO en excès peut réagir suivant la réaction III.6, ou suivant la réaction III.11.



$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)_v$ est désactivé suivant les réactions III.6, III.7 et III.8. La formation de $\text{NO}(\text{X}^2\Pi)_v$ à partir de la réaction III.6 a déjà été étudiée par Joeckle et coll. (88) pour des valeurs de $\tau > 10\text{ms}$ et pour $P_{\text{N}_2} = 5 \text{ Torr}$. L'émission IR due à $\text{NO}(\text{X}^2\Pi)_v$ ne se manifeste qu'après adjonction d'une quantité minimale de NO à l'azote actif. Selon ces auteurs, cette concentration doit être telle que les réactions III.1 et III.11 soient terminées ; elle correspond à une valeur $\frac{[\text{NO}]}{[\text{N}]} = 2$. Cette hypothèse suppose que la réaction III.6 soit beaucoup plus lente que les réactions III.1 et III.11. Compte tenu de la valeur de k_6 , il ne nous semble pas possible d'exclure l'intervention de la réaction III.6 pour $\frac{[\text{NO}]}{[\text{N}]} > 1$. D'autre part, dans notre système, pour un rapport de concentration $\frac{[\text{NO}]}{[\text{N}]} > 2$, on constate que la concentration en $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)_v$ désactivé dans le mélange N_2^*-NO

est supérieure à la concentration en NO restant, les réactions III.1 et III.11 étant supposées terminées. Ce résultat corrobore notre hypothèse suivant laquelle $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ est désactivé non seulement par la réaction III.6, mais aussi par les réactions III.7 et III.8. Pour effectuer cette dernière étude, il a été nécessaire de diminuer la concentration en atomes d'azote au point d'adjonction de NO pour obtenir une valeur de $\frac{[NO]}{[N]} > 2$ tout en maintenant une faible augmentation de pression (< 1%). A cet effet, nous avons opéré à $t_1 = 60$ ms et $\tau = 20$ ms.

V - Conclusion

La spectroscopie Raman multicanale nous a permis d'établir le diagnostic de la molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans un plasma froid d'azote et de suivre la répartition de la population vibrationnelle de cette espèce en fonction des paramètres expérimentaux. Cette étude n'a été possible que grâce aux avantages que présente la spectroscopie multicanale par rapport aux techniques classiques:

- De par son principe de fonctionnement, la spectroscopie multicanale permet la simultanéité d'analyse de tous les éléments spectraux. On obtient ainsi un gain appréciable d'informations : aucun événement spectral détectable n'est perdu,
- Couplée à un laser en impulsion, la spectroscopie Raman multicanale permet en outre l'analyse de tous les éléments du spectre de diffusion Raman en un temps très court. Cette propriété est très importante si l'on s'intéresse à des phénomènes en évolution, ou dont la durée de vie est très faible. Dans notre système, il ne nous a cependant pas été possible de travailler sur un signal non relaxé, compte tenu de la valeur relativement élevée (20 Torr) de la pression d'azote imposée par les limites de sensibilité de la technique.

Nous avons remarqué des fluctuations de la sensibilité générale de la chaîne de détection au cours du temps, sans que

ces dernières aient pu être reliées à un élément particulier de cette chaîne. Il pourrait s'agir d'une fluctuation du gain du tube intensificateur d'images.

Les fluctuations doivent également, en partie, être dues à une mauvaise exploitation du signal vidéo : le système de mémorisation fait appel à un vidéodisque permettant l'analyse d'une seule image. Il serait souhaitable d'améliorer la chaîne de détection par l'emploi, soit d'un vidéodisque capable de mémoriser plusieurs images spectrales successives, soit d'une mémoire digitale couplée à un système de traitement d'images.

Nous avons également observé une amplification différente des signaux selon la position de la raie sur la photocathode du tube intensificateur d'images : le gain est plus important sur les bords du tube qu'au centre de la photocathode.

Ces différents facteurs ont entraîné une imprécision des mesures qui rend difficile une exploitation quantitative précise des résultats obtenus avec la chaîne de détection utilisée. Nous avons cependant pu, en partie, nous affranchir de ce problème; nos calculs ne faisant intervenir que les rapports d'intensités des différentes bandes d'un même spectre.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence des mécanismes de formation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ au sein du plasma froid d'azote, ainsi que le caractère fortement hétérogène de la réactivité de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$.

Le suivi de l'évolution de la concentration en $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans le mélange $N_2^* - NO$ en fonction de la concentration en NO et en fonction du temps de contact a permis de diagnostiquer l'existence, a priori surprenante, de mécanismes de désactivation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ par O ou NO en phases homogène et hétérogène dès les premiers stades de la réaction. Dans le but de mieux appréhender le rôle de chacun des différents mécanismes mis en jeu, il serait intéressant d'utiliser la possibilité offerte par la spectrométrie multicanale d'effectuer une analyse spatiale du système réactif.

L'étude concernant la détection et les conditions de production et de destruction de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ présente un grand intérêt tant sur le plan fondamental en cinétique chimique que pour ses applications dans des domaines très variés (physicochimie de la stratosphère, fixation catalytique de l'azote). Dans la deuxième partie de notre travail, orientée vers l'utilisation rationnelle des espèces réactives du plasma froid d'azote, nous illustrons la mise à profit du caractère hétérogène de la réactivité de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans la synthèse des oxydes d'azote (98) par fixation catalytique de l'azote sur des oxydes de métaux de transition.

CHAPITRE IV

CHAPITRE IVDESCRIPTION ET ETUDE EXPERIMENTALE DES CAVITES HYPERFREQUENCES
POUR LA PRODUCTION DE PLASMASI - Introduction.

L'utilisation de l'énergie électrique pour obtenir des plasmas date du début du siècle, mais c'est au cours de ces dernières années que les travaux dans ce domaine se sont particulièrement intensifiés. En effet, la connaissance des propriétés des plasmas présente un intérêt considérable pour de nombreuses applications industrielles.

Les différentes sources de plasmas sont les générateurs électriques à courant continu ou alternatif, les générateurs radiofréquences et les générateurs microondes.

Dans le cas d'un générateur à courant continu, la décharge est produite par deux électrodes situées à l'intérieur du tube à décharge (100). Les métaux étant de bons conducteurs pour la recombinaison des espèces radicalaires, la présence des électrodes va à l'encontre du processus et occasionne la pollution du plasma. D'autre part, le plasma ainsi formé est inhomogène. L'emploi d'un générateur à courant alternatif conduit à un plasma plus homogène (101).

Ce type de décharge a d'abord été perfectionné (102) grâce à un système permettant d'éviter le contact du gaz avec les électrodes. Ultérieurement, la substitution des électrodes métalliques par des électrodes constituées d'une solution saline a permis d'éviter les arcs électriques qui se produisaient aux faibles distances interélectrodes (72). Avec de telles décharges, il est possible d'obtenir des plasmas d'azote à pression atmosphérique et pour des débits d'azote allant jusqu'à 1800NL/h (73).

Les progrès dans la construction de sources efficaces de courant H.F. dans le domaine des ondes radio ont conduit à

utiliser des décharges sans électrodes. La construction des tubes à décharge est ainsi simplifiée. Le couplage entre la décharge et le générateur s'effectue de manière simple (inductif ou capacitif). Les trop grandes longueurs d'onde ne permettent pas de faire résonner le champ dans des cavités. La pression maximale des plasmas obtenus dans de telles conditions n'est que de quelques Torr.

Outre les avantages de la radiofréquence, l'emploi des microondes offre un très grand intérêt, tant du point de vue de l'efficacité (rendement de dissociation élevé, haut degré d'excitation) que du point de vue de la facilité de mise en oeuvre de l'appareillage expérimental. Le plasma est produit soit par propagation d'une onde de surface (103), soit directement avec une cavité résonnante. Alors que le surfatron n'est utilisable que dans une gamme de pressions limitée (quelques dizaines de Torr), les cavités résonnantes permettent l'obtention de plasmas pour une gamme de pressions s'étendant jusqu'à la pression atmosphérique (104-105).

Notre objectif étant d'étudier le plasma froid d'azote pour un grand domaine de pressions et de débits, nous avons porté notre choix sur cette deuxième technique d'excitation. Les différentes cavités que nous avons utilisées, et que nous allons décrire et comparer dans la suite de ce chapitre, fonctionnent toutes dans la bande légale des 2450 MHz.

II - Description d'une cavité résonnante cylindrique.

Plusieurs types de cavités cylindriques ont été mis au point jusqu'alors. Les plus anciennes sont celles de Zelikoff et coll. (106) et de Bovey (107) ; parmi les plus connues on peut citer celle de Peyron (108), de Brořda et coll. (109), de Dupret et coll. (110), de Amussen et coll. (111) et de Beenakker et coll. (112). Toutes ces cavités sont reliées au générateur d'onde par un câble coaxial. Il faut remarquer que, de par leurs dimensions ces cavités interdisent l'utilisation de tubes à décharge dont le

diamètre extérieur excède une quinzaine de mm.

La cavité que nous avons utilisée est une cavité de Brořda, répertoriée n°V par l'auteur (109) (figure 31)

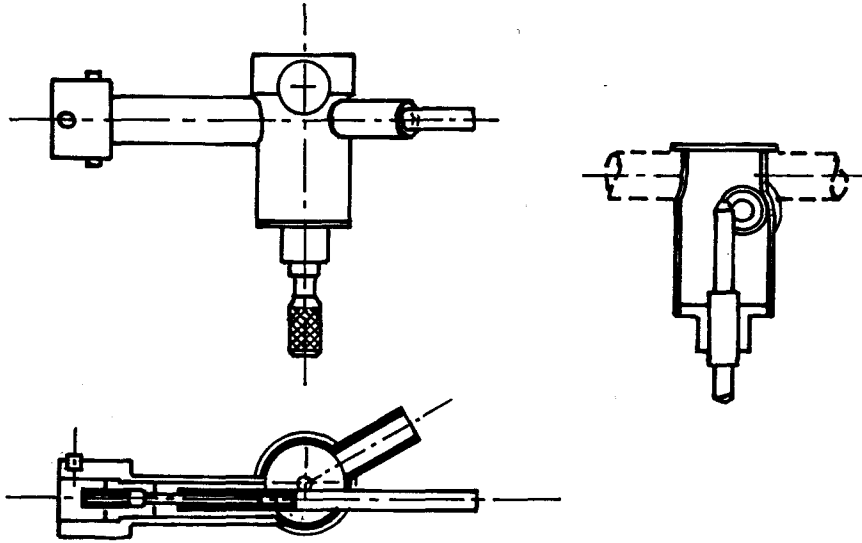


Figure 31 : Cavité résonnante de H.P. Brořda (13)
(cavité n°V selon la nomenclature de l'auteur)

Cette cavité est constituée d'un corps cylindrique fixé perpendiculairement au coaxial de transmission. Le piston, rendu mobile par l'intermédiaire d'un pas de vis, permet de faire varier la longueur du "circuit" et de l'accorder sur la fréquence du générateur en fonction des conditions expérimentales (nature du gaz, débit, puissance délivrée par le magnétron, nature du tube à décharge). Le couplage entre le câble et la cavité s'effectue à l'aide d'une antenne réglable reliée à l'âme centrale du câble coaxial. Le générateur d'ondes centimétriques utilisé est un "Microtron 200" dont la puissance est réglable entre 0 et 200 W. Pour de telles puissances, la cavité ne permet pas, en régime dynamique, d'obtenir des plasmas d'azote au-delà d'une vingtaine de Torr. L'obtention de plasmas d'azote dans une large gamme de pressions et de débits nécessite des puissances de fonctionnement élevées (104 - 105). De telles puissances ne peuvent être véhiculées par des câbles coaxiaux sans pertes importantes, et le guide

d'onde apparaît comme une meilleure solution pour transmettre l'énergie à la cavité. Outre l'emploi d'un générateur microonde pouvant délivrer des puissances plus élevées, nous avons été conduits à utiliser des cavités directement montées sur guide d'onde, et de grandes dimensions, par rapport à celles des cavités cylindriques. Ce nouveau type de cavité, rectangulaire, a été entièrement conçu et réalisé au laboratoire (113). Les modifications que nous y avons apportées ont deux objectifs :

- améliorer la précision de l'accord
- permettre l'observation des plasmas au sein de la décharge.

III - Description d'un dispositif de production de plasmas à pressions élevées

1) Source d'énergie

La source d'énergie est un générateur microonde Thomson CSF 1211 C pouvant délivrer une puissance de 1500 W à la fréquence de $\nu = 2450$ MHz. Il est constitué principalement d'un magnétron MCF 1166 Thomson CSF et de son alimentation. La puissance de sortie est réglable de façon continue. Un circulateur protège le magnétron contre les désadaptations inévitables de la cavité qui entraînent un retour d'énergie vers la source. Un wattmètre permet de mesurer les puissances incidentes (P_i) et réfléchies (P_r) et renseigne sur l'état du couplage avec la cavité. Cependant, la puissance transmise mesurée ($P_t = P_i - P_r$) ne représente pas la puissance réelle reçue par le plasma : une certaine quantité d'énergie est transformée sous forme de chaleur le long des parois du tube à décharge. Le refroidissement du magnétron s'effectue par un circuit d'eau. Le couplage générateur-cavité est effectué au moyen d'un guide d'onde rectangulaire standard RG 112/U en laiton (dimensions intérieures : 86,30mm x 43,15 mm) (figure 32). Les raccords de guide se font par des brides standards UG 553/U en laiton.

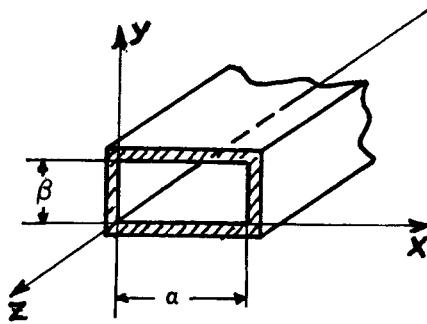


Figure 32 : Guide d'ondes de type RG 112/U
 $a = 86,30 \text{ mm}$ - $b = 43,15 \text{ mm}$

2) Rappels théoriques sur les guides d'onde et les cavités rectangulaires

Les guides d'onde sont formés de conduits conducteurs permettant la propagation de l'énergie de transmission. Il existe une fréquence minimale critique, déterminée par les dimensions du guide d'onde, au-dessous de laquelle la propagation n'est plus possible. Le mode (configuration des champs à l'intérieur du guide) auquel correspond la fréquence critique la plus basse représente le mode dominant.

Pour les guides à parois parfaitement conductrices, il existe deux types de modes fondamentaux : des modes transverses magnétiques (TM) et des modes transverses électriques (TE) pour lesquels le vecteur intensité respectivement du champ magnétique H ou du champ électrique E , n'a de composantes que dans des plans transversaux par rapport à la direction de propagation. Dans le cas des guides rectangulaires, les modes TM et TE donnent des résultats analogues en permutant le rôle des champs H et E . Un certain mode est défini par deux nombres entiers m et n désignant le nombre de demi-longueur d'onde respectivement dans les directions x et y (figure 32).

Les cavités rectangulaires, montées sur guide, peuvent résonner selon deux types de modes différents notés $TE_{m n p}$ et $TM_{m n p}$. L'indice p est le nombre de demi-longueur d'onde guidée dans la direction z (fig.32). Ces modes résonnants dérivent d'une part des modes de propagation dans le guide ($TE_{m n}$ et $TM_{m n}$) et d'autre part de la longueur Λ de la cavité : $\Lambda = p \lambda_g / 2$.

On a :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_o}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_o}{\lambda_c}\right)^2}} \quad \text{avec} \quad \left(\frac{1}{\lambda_c}\right)^2 = \left(\frac{m}{2a}\right)^2 + \left(\frac{n}{2\beta}\right)^2$$

λ_o = longueur d'onde dans le vide

λ_c = longueur d'onde maximale (dans le vide) pouvant se propager dans le guide suivant le mode TE_{mn} .

Dans le cas particulier d'un mode TE_{10} (ce mode est presque le seul utilisé pour la transmission des microondes):

$$\lambda_c = 2a \quad \text{ce qui entraîne} \quad \lambda_g = \frac{\lambda_o}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_o}{2a}\right)^2}}$$

La résolution des équations de Maxwell permet de tracer l'allure générale des lignes de champ dans une cavité fonctionnant en mode TE_{10p} . Pour chaque mode TE_{10p} , la cavité est divisée en p volumes $(a, \beta, \frac{\lambda_g}{2})$ déphasés de π deux à deux. La figure 33 (114) montre les lignes de champ électromagnétiques dans une cavité rectangulaire, de dimension a , β et Λ , fonctionnant en mode TE_{102} . ($\Lambda = \lambda_g$)

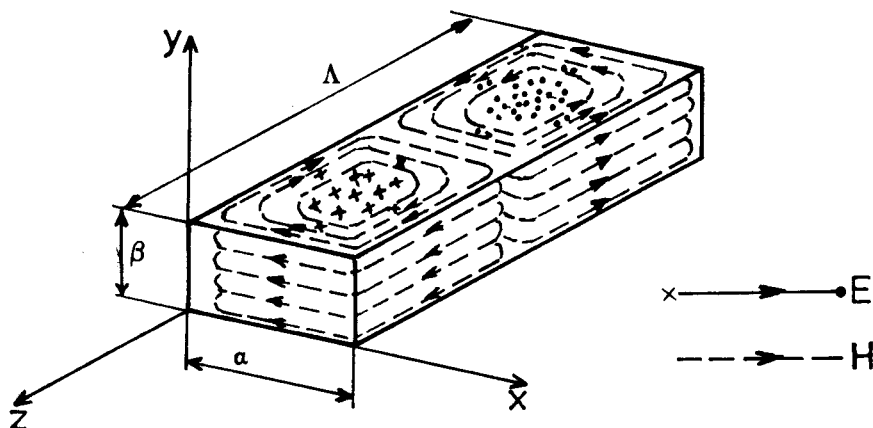


Figure 33 : Lignes de champ électromagnétique dans une cavité rectangulaire (de dimensions a , β , Λ) fonctionnant en mode TE_{102} .

3) Description et amélioration des cavités rectangulaires

a) Cavité $n^{\circ}1$

a) Description

Cette première cavité a été entièrement conçue et réalisée au laboratoire (113). Montée sur guide d'onde, elle est constituée par les parois du guide (selon $y z$ et $x z$), une cloison mobile, appelée piston, et une cloison percée d'un petit trou appelé iris (fig. 34). La position de ces parois (selon $x y$) en aluminium, définit la longueur Λ de la cavité. La résonance du champ a lieu lorsque $\Lambda = p \frac{\lambda g}{2}$. Le mode de propagation étant TE_{10} , on a des modes résonnants du type TE_{10p} , suivant la valeur de Λ . Pour ce type de mode, la concentration des lignes du champ électrique (parallèle à y) est maximale à des distances de $\frac{(2k+1)\lambda g}{4}$ d'une des deux parois $x y$ (fig.33).

L'énergie pénètre dans la cavité grâce à l'iris, pratiqué au centre d'une plaque d'aluminium, de 5 mm d'épaisseur, fixée entre deux brides (fig. 34a). Le diamètre de l'iris doit être suffisant pour que la résonance soit maintenue dans la cavité, mais assez petit pour garder la géométrie du système.

Le piston, (fig. 34b), permet de faire varier la longueur Λ de la cavité de façon continue. On peut ainsi compenser les variations de longueur optique introduite par les différents paramètres expérimentaux (diamètres des tubes à décharge, pressions débits et nature des gaz). Il peut être facilement déplacé grâce à une tige solidaire (fig. 34c) dont le support (fig. 34d), situé à l'extrémité opposée de la cavité, permet d'une part de maintenir l'axe de cette tige suivant z et, d'autre part de bloquer le piston dans une position z_0 donnée. Les valeurs minimale et maximale de Λ sont respectivement 166 et 406 mm. Compte tenu des conditions de résonance définies précédemment, la cavité peut théoriquement résonner dans les modes TE_{102} , TE_{103} , TE_{104} . Deux ouvertures latérales circulaires ($\varnothing = 50$ mm), dont les centres sont situés à une distance de $\frac{3\lambda g}{4}$ de l'iris, sont pratiquées dans les deux parois $x z$, de manière à ce que l'axe du tube à décharge soit orienté suivant les lignes de champ électrique maximal. Les ouvertures latérales sont prolongées à l'extérieur par des manchons (fig. 34e). Ces derniers sont fixés par des vis sur

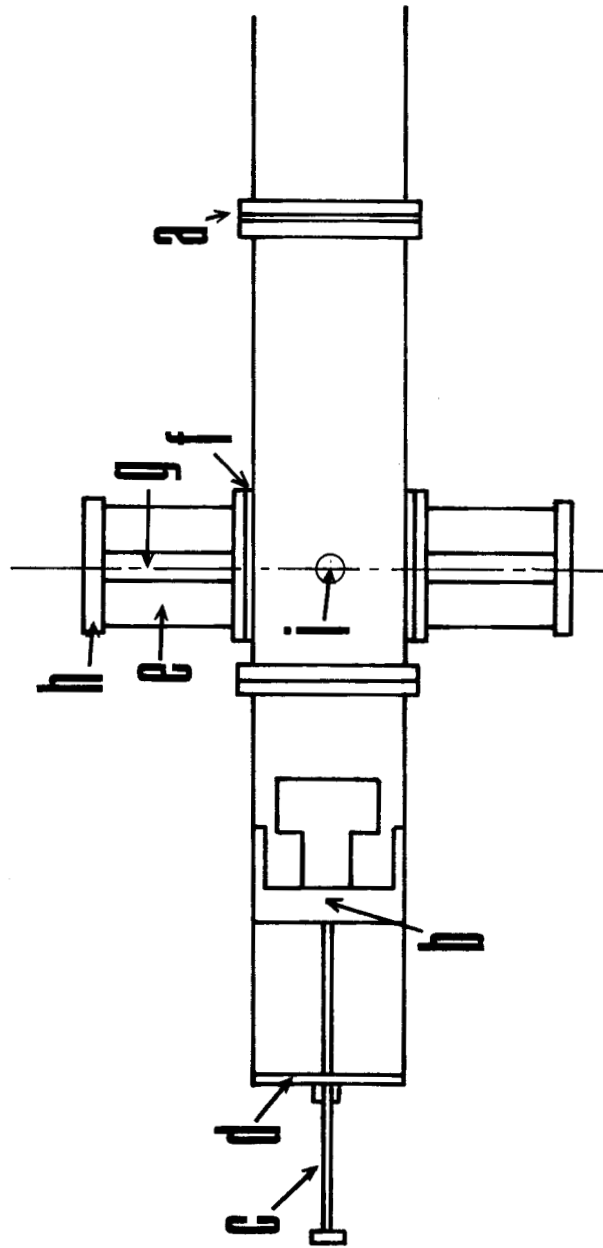


Figure 34 : Cavité résonnante n°1

- a) iris b) piston c) tige d) support de tige e) manchons f) bague en laiton
 g) clavettes h) bague en aluminium
 i) arrivée air comprimé

des bagues en laiton (fig. 34f) soudées sur le guide d'onde, et concentriques des ouvertures latérales. Ils sont fendus sur toute leur longueur afin de rendre possible l'adjonction de gaz étrangers dans le plasma, au niveau de la décharge. Ces fentes peuvent être fermées à l'aide de clavettes (fig.34g). Des bagues en aluminium (fig.34h), fixées à l'extrémité des manchons, permettent de centrer facilement le tube et d'éviter la propagation des microondes dans l'espace libre. Le tube à décharge (qui doit être en quartz), est refroidi par une arrivée d'air comprimé située sur la partie supérieure de la cavité (fig.34i).

β) Etude critique des performances de la cavité n°1

Avec cette cavité, on obtient des résultats comparables à ceux de Beenakker (112a) en ce qui concerne la pression optimale des plasmas d'argon, et à ceux de Peyron (108) pour des plasmas d'azote.

Il est possible d'obtenir aisément des décharges dans l'azote pour des pressions allant jusqu'à la pression atmosphérique et des débits pouvant dépasser 2500 NI/h à 760 Torrs. Cette cavité possède néanmoins un inconvénient majeur qui est le faible domaine d'utilisation de la puissance. En effet, suivant la pression (pour $10 < p$, Torrs < 760), l'effet d'une variation de la puissance devient nul au-delà d'une certaine valeur de la puissance incidente que l'on note $P_{i \max}(p)$. Cette valeur est une fonction croissante de la pression. Lorsque $P_i \leq P_{i \max}(p)$, $P_r \approx 0$, et l'on peut considérer que l'on a $P_t = P_i$. Si $P_i > P_{i \max}(p)$ P_r augmente linéairement en fonction de P_i . Il est donc inutile d'utiliser des puissances supérieures à $P_{i \max}(p)$. Il existe également une puissance incidente limite $P_{i \min}(p)$ en-dessous de laquelle la décharge s'éteint. Cette valeur croît également avec la pression mais avec une pente inférieure à celle de la fonction $P_{i \max}(p)$. A pression atmosphérique, la gamme de puissance utilisable est de l'ordre de 200 Watts, alors qu'elle n'est que de 80 Watts pour 10 Torrs.

Ces constatations ont conduit à la construction d'une seconde cavité qui s'est révélée plus performante.

b) Cavité n°II

a) Description

Elle est construite (fig.35) sur le même modèle théorique que la cavité n°I. Le diamètre des ouvertures latérales est réduit à 44 mm, ce qui confère à la cavité une plus grande surface totale des parois, et est en faveur d'une moindre perturbation des lignes de champs. La longueur minimale de la cavité est de 245 mm et le premier mode résonnant est le TE_{103} . La course du piston n'ayant pas été modifiée, 3 modes résonnants sont possibles (TE_{103} , TE_{104} , TE_{105}). Le piston constituait le seul moyen de réglage de la cavité n°I. La possibilité de modifier le diamètre de l'iris est un des principaux éléments nouveaux apportés à la cavité n°II. En fait, le rôle de l'iris est de faire varier l'impédance équivalente du guide. Il peut avoir un caractère inductif ou capacitif. Il y a transmission totale de l'onde lorsque la résonance se réalise.

Nous disposons de 7 iris différents dont le diamètre D varie entre 24 et 48 mm avec un pas de 3 mm. Afin d'obtenir, de manière fictive, une variation continue du diamètre de l'iris autour de sa valeur D , deux vis en laiton (fig.35i), de diamètre 10 mm, sont disposées, parallèlement à y , à $\frac{\lambda_g}{4}$ et $\frac{2\lambda_g}{4}$ en amont de l'iris. Elles sont fixées au guide par l'intermédiaire de deux écrous qui y sont soudés. La vis agit dans le guide comme une capacité si la profondeur de pénétration, e , est inférieure à $\lambda_g/4$, comme une inductance si e est supérieure à $\lambda_g/4$, et, comme circuit de résonance série (reflexion totale dans le guide) si $e = \lambda_g/4$.

β) Etude critique des performances de la cavité n°II

L'amélioration des performances de la cavité n°II par rapport à celles de la cavité n°I est due principalement à la possibilité de faire varier le diamètre de l'iris : en choi-

sisant judicieusement D et en jouant sur la position des vis de réglage, il est possible d'obtenir une valeur nulle de la puissance réfléchie, quelle que soit la pression d'azote comprise entre 10 et 70 Torr, et quel que soit $P_i \leq 1000$ W.

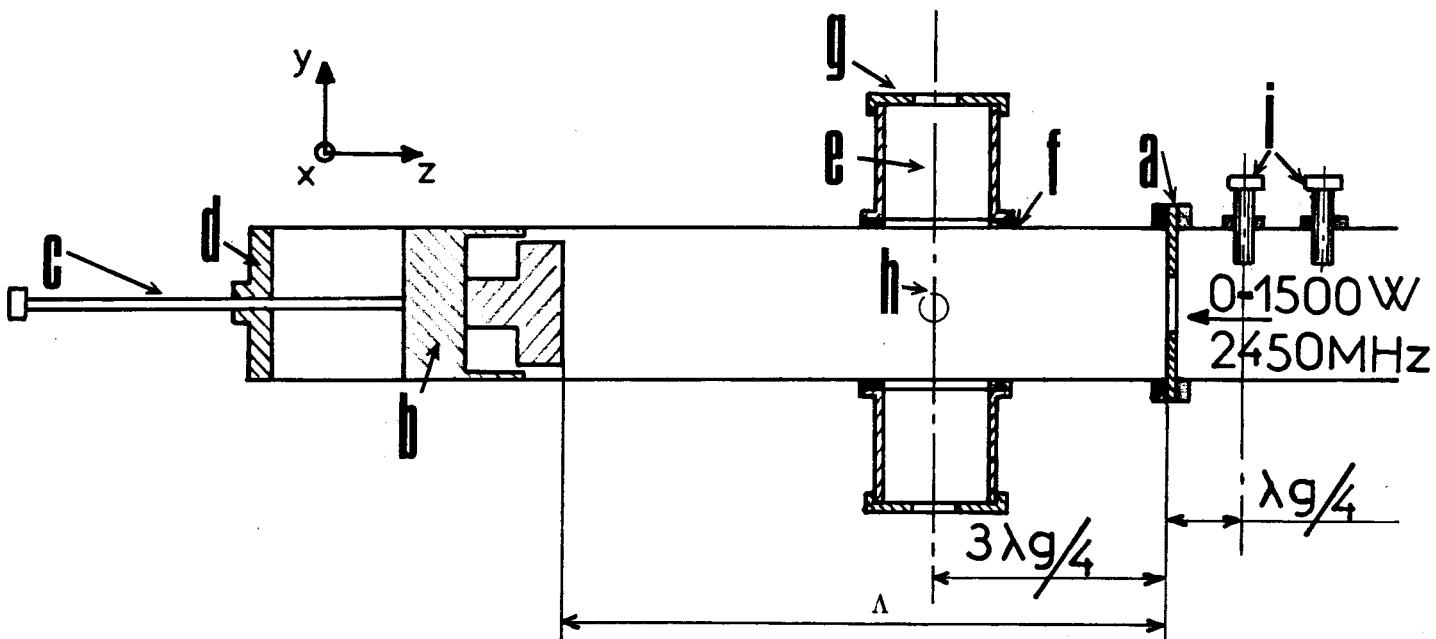


Figure 35 : Cavité résonnante n°11

- a) iris de \varnothing variable
- b) piston
- c) tige
- d) support de tige
- e) manchons
- f) bague en laiton
- g) bague en aluminium
- h) arrivée air comprimé
- i) vis de réglage



Cependant, il faut noter que le changement de D impose le démontage de la cavité, et il n'est pas possible de suivre l'influence de ce paramètre au cours d'une même étude. D'autre part, le piston ne peut être actionné que manuellement par l'intermédiaire de la tige qui lui est solidaire. La précision

de ces déplacements s'est révélée insuffisante lors des études réalisées à pressions ou à débits élevés. Lorsque la valeur de ces paramètres augmente, la gamme de réglage du piston devient de plus en plus étroite. Par exemple, à 20 Torr, le déplacement du piston de plus ou moins 10 mm ne provoque pas l'extinction de la décharge, alors qu'à pression atmosphérique, il suffit d'un déplacement de 0,5 mm pour entraîner l'extinction.

Nous nous sommes fixés deux objectifs principaux pour améliorer le fonctionnement de la cavité n°II :

- une meilleure précision des réglages et la reproductibilité de ces dernières
- une facilité d'utilisation et de mise en oeuvre de l'appareillage.

c) Cavité n°III

Le piston est réalisé en laiton, afin de se rapprocher au maximum du modèle théorique qui suppose une conduction parfaite.

Le changement d'iris peut s'effectuer rapidement, grâce à un système de glissières. Il est alors possible d'étudier l'influence de ce paramètre au cours d'une étude, tout autre paramètre restant constant.

Les vis de réglage sont remplacées par deux plongeurs en laiton, cylindriques, de 10 mm de diamètre, et leur position est vérifiée au moyen de vis micrométriques (fig.36A et B). Le déplacement du piston est également contrôlé au moyen d'une vis micrométrique (fig.36C et D). La précision des réglages est alors de 0,1 mm. Un étalonnage relatif à la longueur de la cavité en fonction des conditions opératoires est possible.

Les plans de cette cavité (figures 36 A-B-C et D) sont cotés en mm.

d) Cavité n°IV

Cette cavité (figures 37 A-B et C) a pour but de

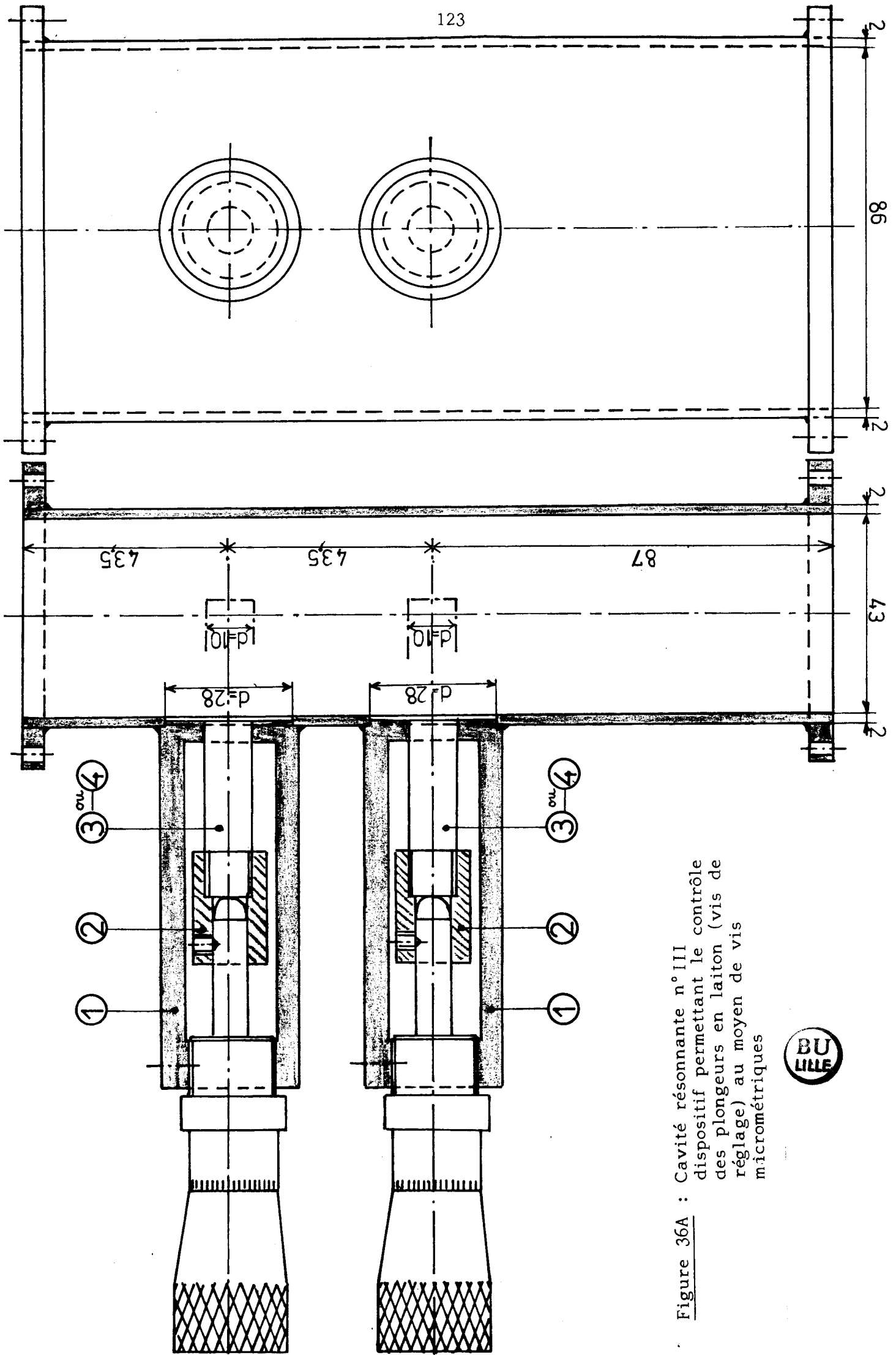
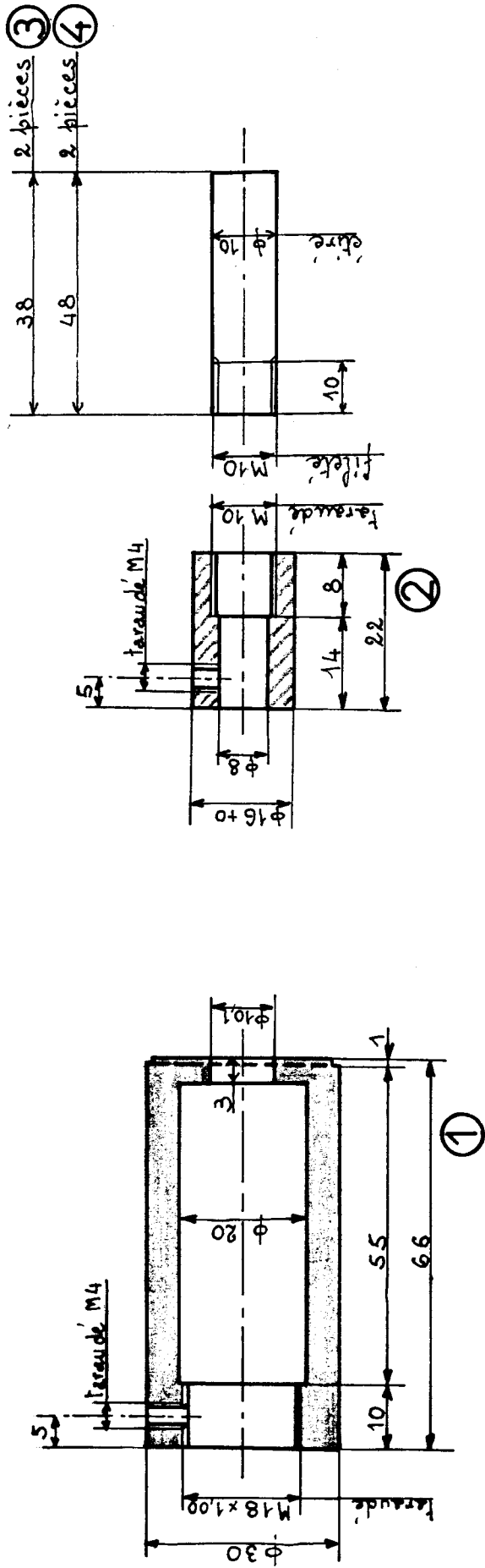
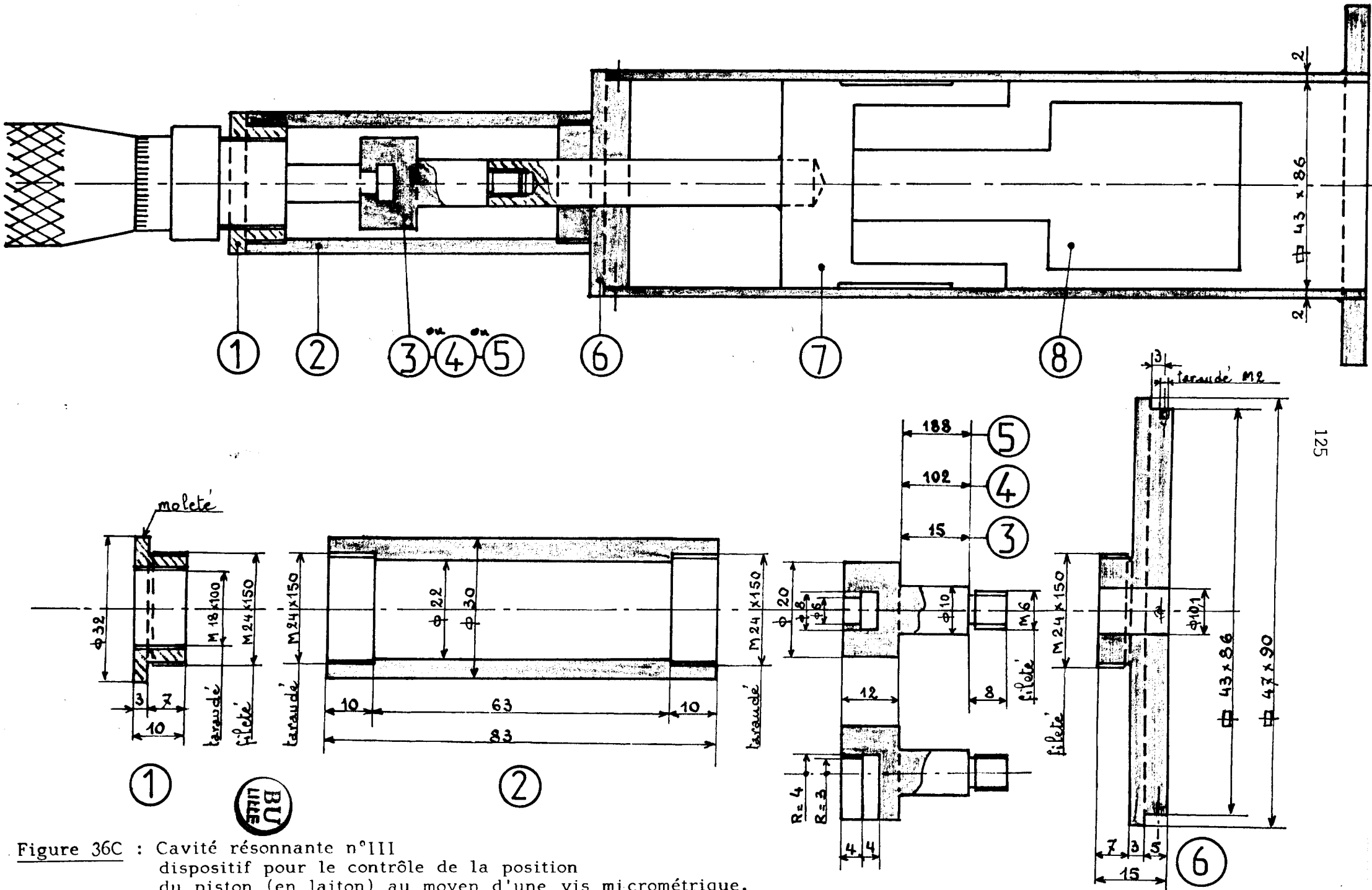


Figure 36A : Cavité résonnante n° III
dispositif permettant le contrôle
des plongeurs en laiton (vis de
réglage) au moyen de vis
micrométriques



Figure 36B : Cavité résonnante n° III
 détail des pièces ① ② ③ ④ de la figure 36A





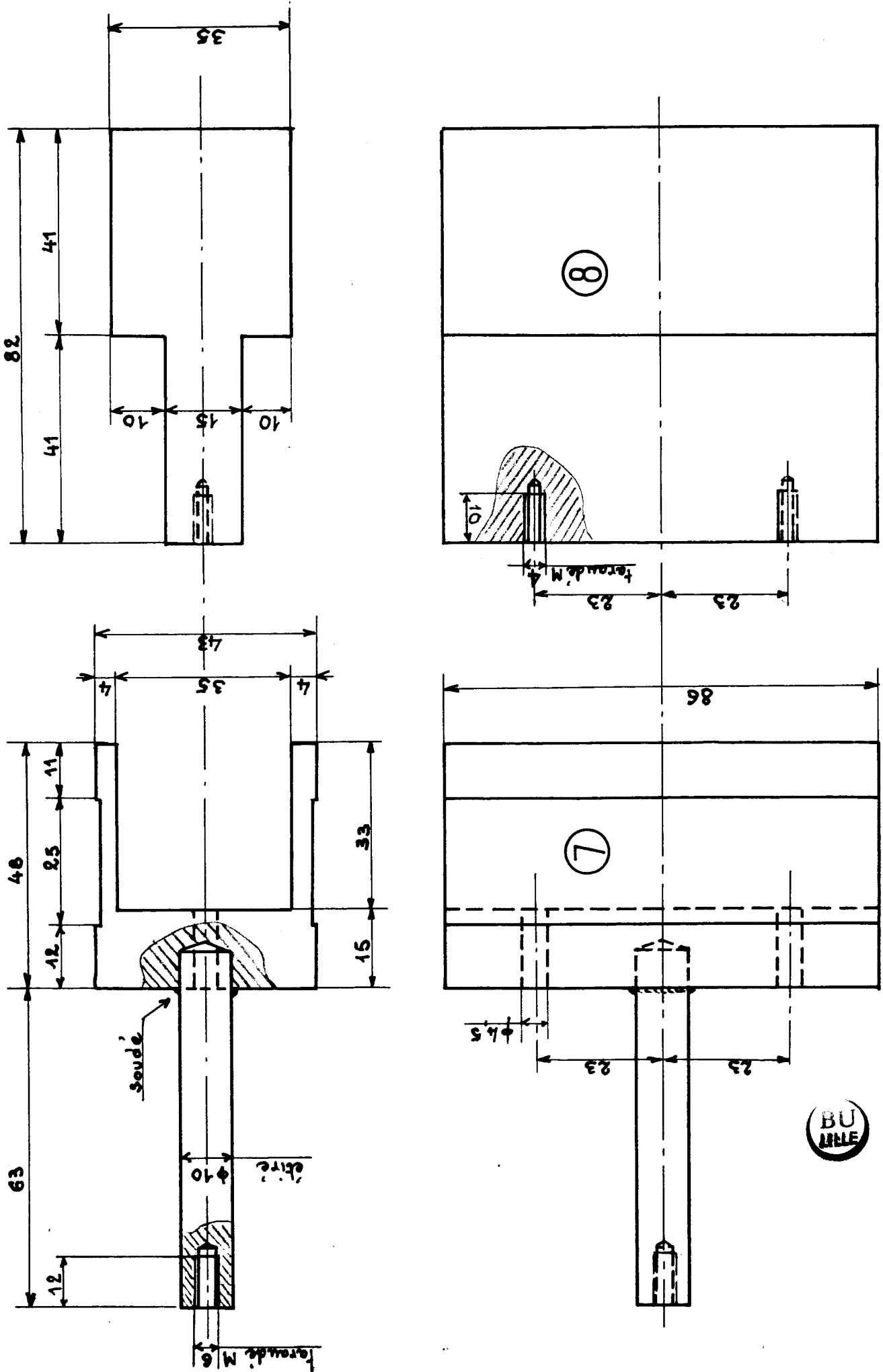


Figure 36D : Cavité résonnante n°III
détail des pièces 7 et 8 de la figure 36C

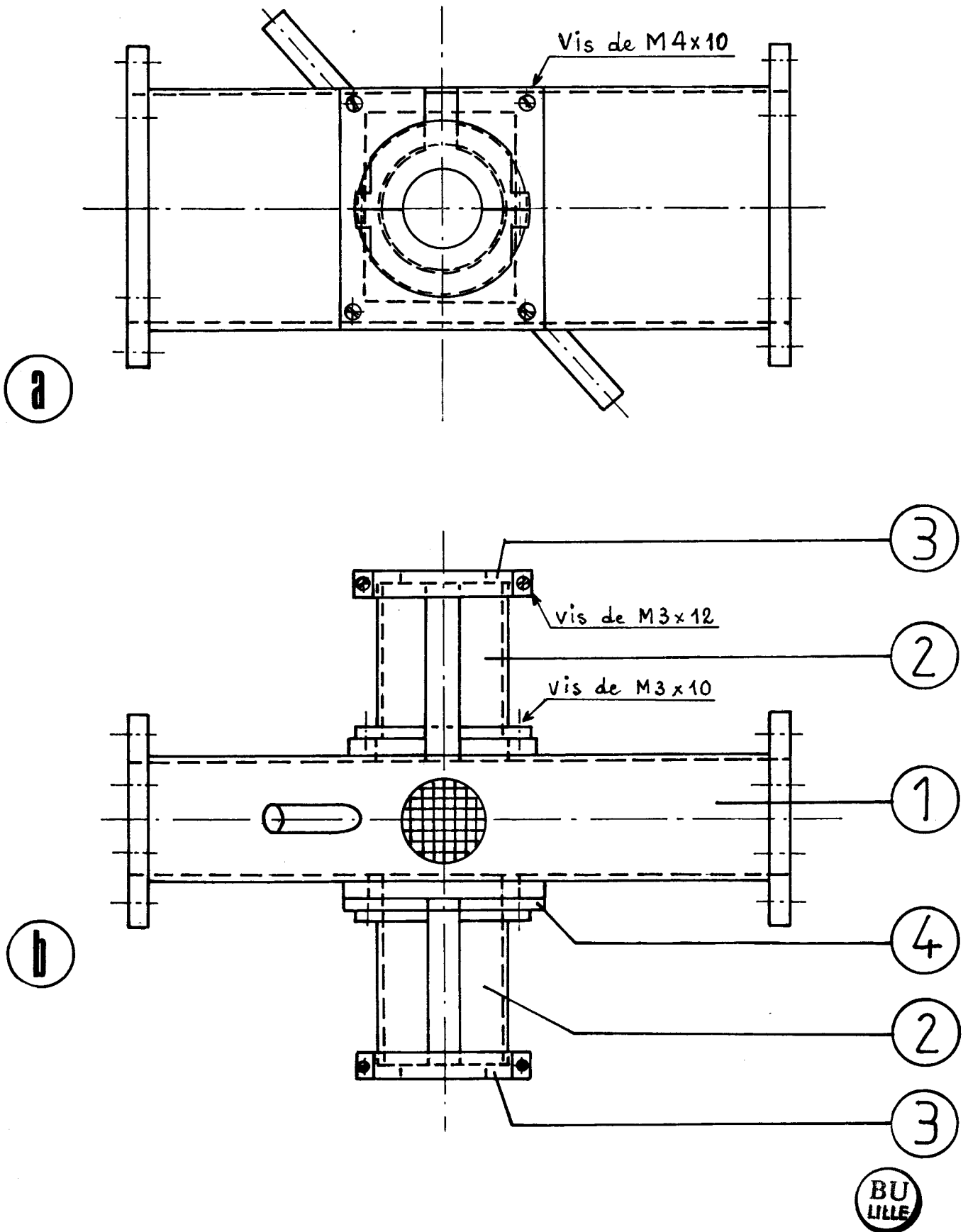
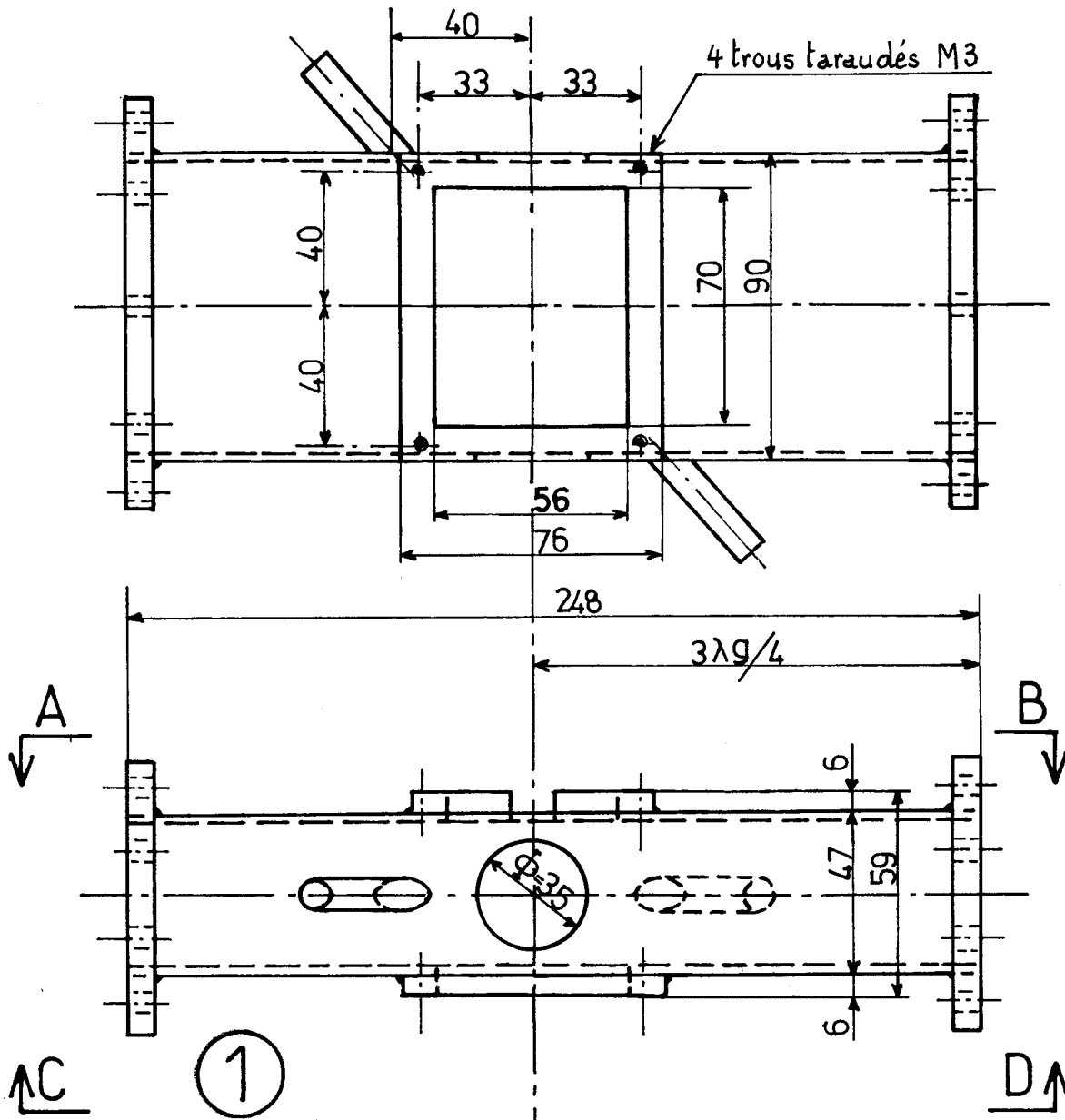


Figure 37A : Cavité résonnante n°IV
 a) vue dans le plan x z
 b) vue dans le plan y z

Vue : CD



Vue : AB

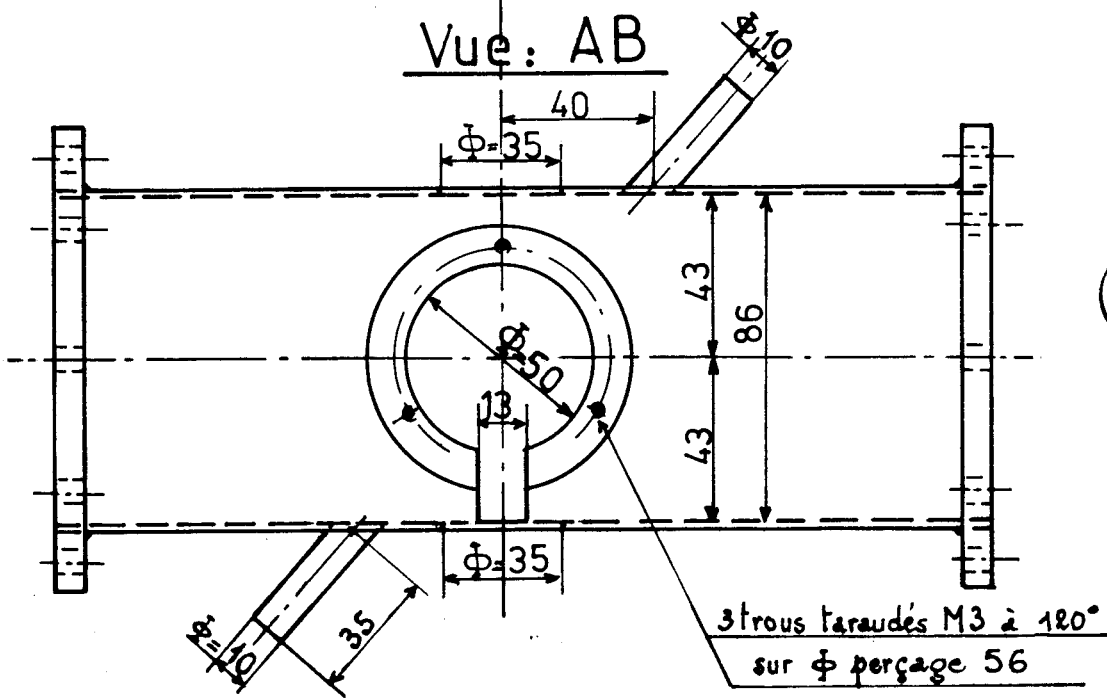


Figure 37B : Cavité résonnante IV (1) de la figure 37A, b
 vues dans le plan y z et dans les plans x z (vues AB et CD)



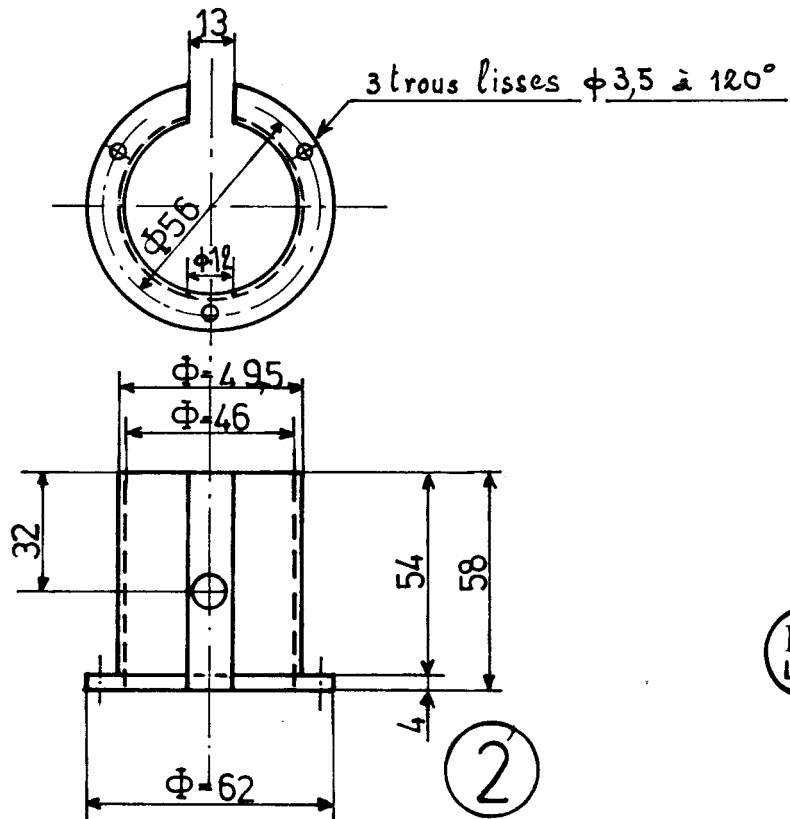
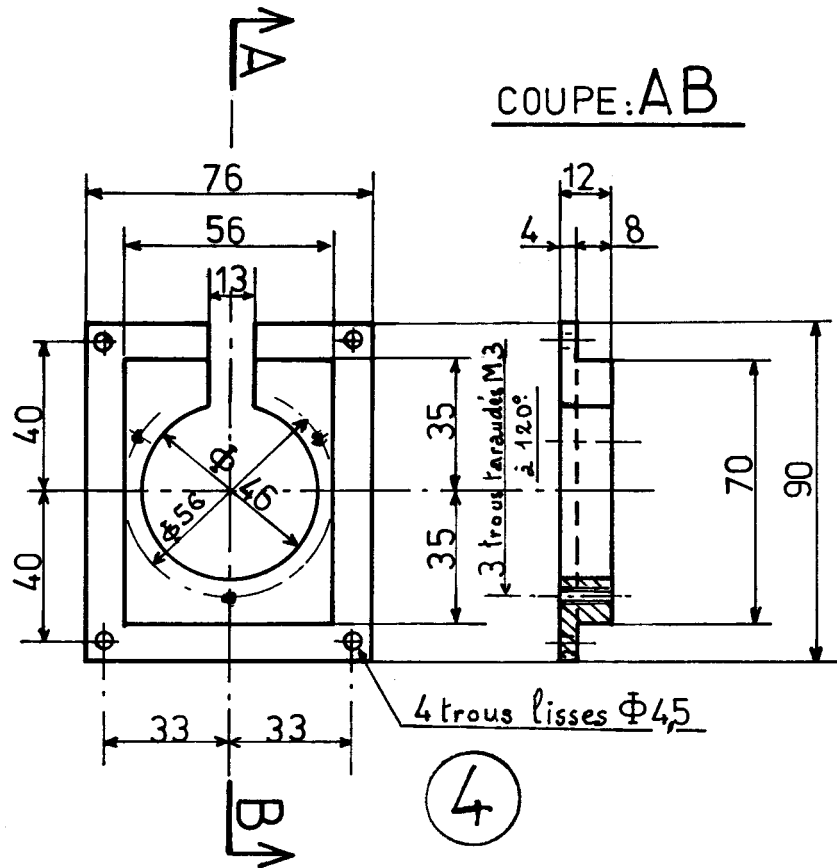


Figure 37C : Cavité résonnante n°IV

- a) détail de la pièce n°2 (manchon) de la figure 37A,b
b) détail de la pièce n°4 de la figure 37A,b

BU
LILLE

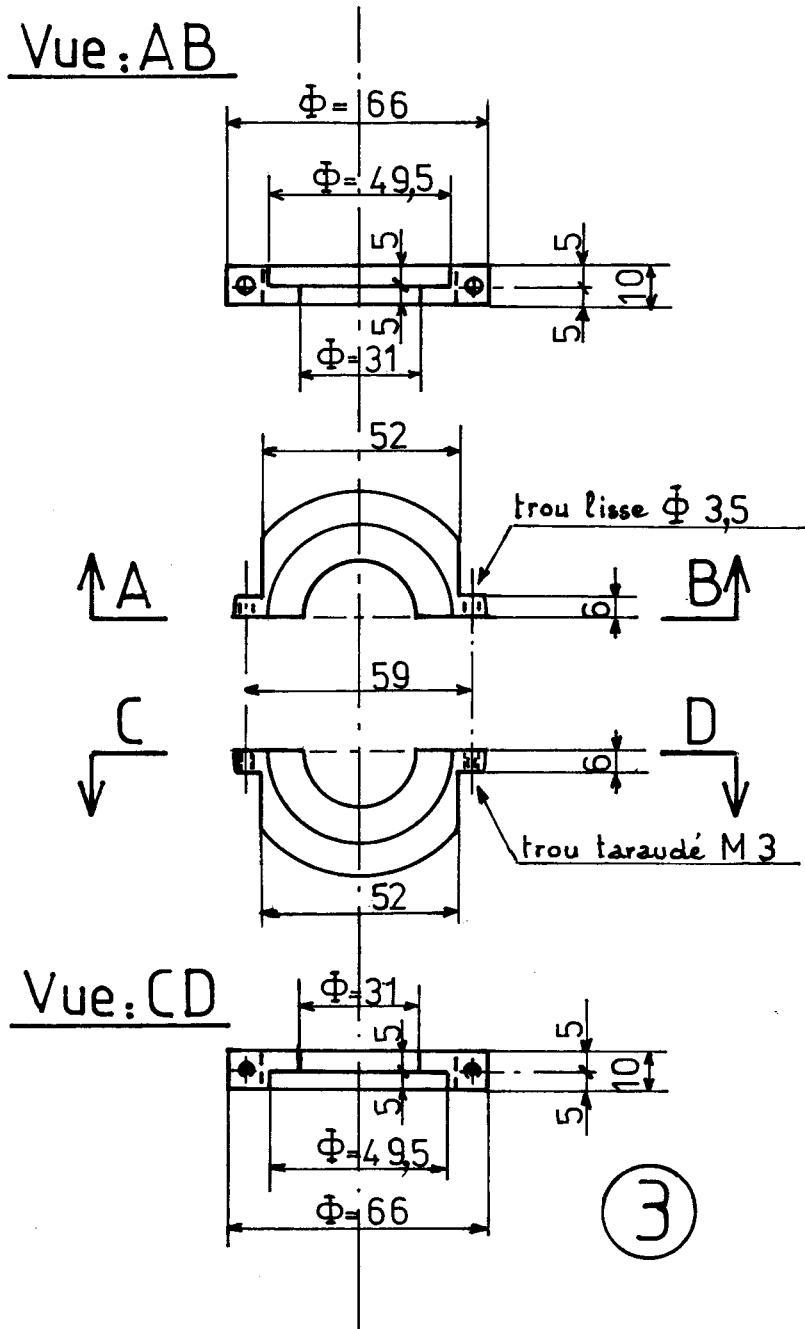


Figure 39 : Bagues en aluminium s'adaptant sur les manchons de la cavité n°IV
(détail de la pièce n°③ de la figure 37A,b)

rendre possible l'observation du plasma au niveau de la décharge, et, en particulier, de permettre des mesures en spectroscopie par fluorescence laser au sein du plasma. Elle est conçue pour recevoir une cellule d'observation constituée de deux tubes de quartz de 27 mm de diamètre soudés perpendiculairement (figure 38). Les fenêtres d'observation doivent être situées dans un plan y z. Les tubulures latérales, situées de part

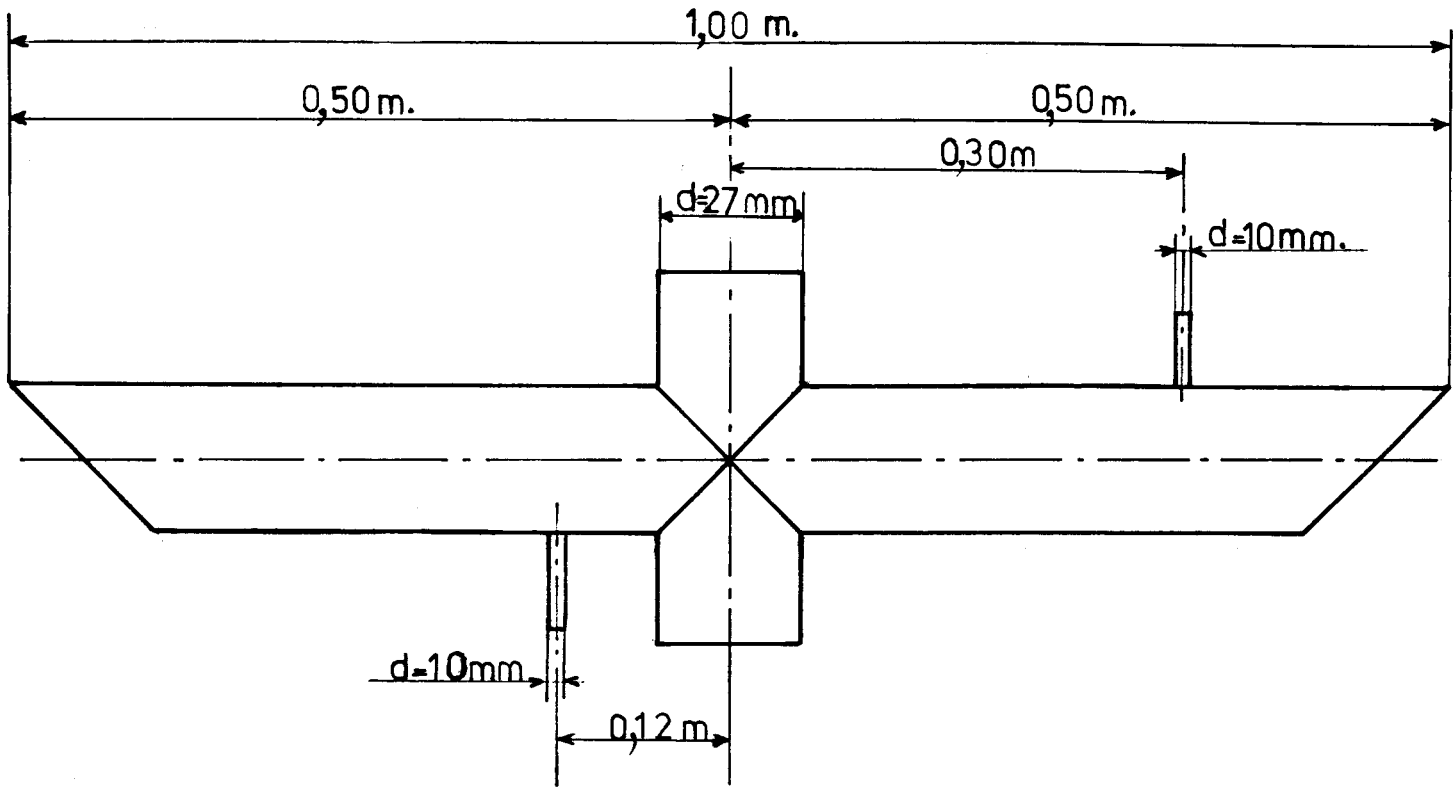


Figure 38 : Cellule d'observation en quartz, permettant d'effectuer des mesures en spectroscopie par fluorescence laser au sein du plasma

et d'autre de la canalisation principale dont les extrémités sont munies de faces inclinées suivant l'angle de Brewster par rapport au plan vertical, sont destinées à assurer une circulation homogène du flux de gaz plasmagène.

Les parois latérales x z de la cavité sont modifiées pour assurer la mise en place de la cellule d'observation (fig.37B vues AB et CD). Les manchons, de 40 mm de diamètre, sont fendus et refermés au moyen de clavettes. Les bagues en aluminium sont constituées

de deux parties que l'on peut ajuster au moyen de vis (fig. 39). Des fenêtres circulaires de 35 mm de diamètre (fig. 37 A) sont pratiquées dans les parois y z. Leurs centres sont situés respectivement aux points $(0, \frac{\beta}{2}, \frac{\lambda g}{4})$, $(a, \frac{\beta}{2}, \frac{\lambda g}{4})$. Afin d'éviter les pertes de microondes dans l'espace libre, ces fenêtres sont recouvertes d'un fin grillage en fil de laiton de 0,5 mm de diamètre. Ce quadrillage est réalisé de façon à ce que les pertes de lumière soient minimales ($\approx 5\%$) tout en assurant un maximum de protection contre les fuites de microondes.

4) Etude expérimentale des conditions de fonctionnement des cavités rectangulaires

Les cavités n°II, III et IV peuvent être utilisées pour l'excitation de gaz tels que l'air, l'oxygène, l'hydrogène, la vapeur d'eau, les gaz rares et l'azote. L'azote étant un des gaz les plus difficilement excitables, tous les essais sont effectués avec ce gaz afin d'étudier directement les performances de la cavité dans les conditions expérimentales les plus critiques.

a) *Processus d'amorçage : obtention du plasma*

Ce processus est valable quelle que soit la nature du gaz plasmagène.

L'amorçage s'effectue très facilement sous vide. Pour une puissance P_i de l'ordre de 50 W, il suffit de déplacer le piston jusqu'à ce que la cavité résonne suivant un mode : la décharge s'allume. En augmentant progressivement la pression dans le tube à décharge, P_r décroît jusqu'à une valeur minimale. Une augmentation de la valeur de P_i entraîne un accroissement de P_r que l'on peut diminuer en déplaçant le piston ou en augmentant la pression. Le processus est ainsi poursuivi jusqu'à l'obtention des paramètres expérimentaux désirés, tantôt en minimisant P_r par accroissement de la pression, tantôt par variation de la longueur de la cavité. Lorsque le piston est à la position optimale, le réglage peut encore être amélioré à l'aide des deux vis de réglage.

Ayant déterminé la valeur de Λ pour une pression p_0 donnée, la démarche opératoire ci-dessus décrite n'a plus besoin d'être renouvelée ; il suffit d'augmenter très progressivement la pression jusqu'à p_0 .

La présence des vis micrométriques a considérablement facilité ces réglages.

b) Etude qualitative du plasma froid d'azote

Le plasma d'azote formé dans l'enceinte de la cavité émet une luminescence rose. L'extension de ce plasma en dehors de la limite aval de la cavité est appelée dard. La forme du dard peut être schématiquement assimilée à un cône. La longueur est indépendante du débit d'azote et n'excède guère quelques cm .

La région postdécharge présente la luminescence jaune, caractéristique du 1er système positif de l'azote. Aux faibles pressions ($p < 70$ Torr), elle est très intense et s'étend dans toutes les canalisations de l'appareillage. Pour ces pressions et à puissances transmises égales (de l'ordre de 100 à 200 watts), les taux de dissociation sont nettement supérieurs à ceux obtenus avec les cavités de Broïda (109) et de Dupret et coll. (110) et présentent une amélioration de l'ordre de 60 %.

A pression atmosphérique, l'émission du 1er système positif est encore visible et s'étend sur une quarantaine de cm ($P_i = 1000$ watts, $P_r = 0$, $Q_{N_2} = 1500$ l/h, $\varnothing = 10$ mm). Bien que la loi de proportionnalité entre les concentrations en $N_2(B^3\Pi_g)$ et $N(^4S)$ ne soit pas établie à pression atmosphérique, cette observation semble témoigner d'un important taux de dissociation de l'azote.

c) Etude du fonctionnement de la cavité en fonction de la pression

Pour des pressions supérieures à 50 Torr, le choix du mode est un facteur dont l'influence est appréciable. Le mode TE_{103} , pour lequel l'axe du tube est en même temps un axe de symétrie

de la cavité, donne les meilleurs résultats (P_r minimum) : le changement de mode n'influe pas sur la configuration des lignes de champ (fig.33), cependant, l'introduction du tube à l'intérieur de la cavité perturbe ces dernières et il semble qu'il soit favorable qu'elles conservent une configuration symétrique de part et d'autre du tube.

A pression atmosphérique, et pour un débit de l'ordre de $1 \text{ m}^3/\text{h}$, une décharge dans l'azote est possible avec une valeur de P_i aussi faible que 300 Watts. A la même pression, mais pour un débit plus élevé ($Q_{N_2} = 2,5 \text{ m}^3/\text{h}$), la puissance incidente nécessaire est de l'ordre de 500 Watts. Du point de vue de la consommation énergétique, ces résultats présentent une amélioration par rapport à ceux obtenus avec une cavité cylindrique : la puissance minimale nécessaire pour exciter un flux d'azote à pression atmosphérique et à faible débit (30 l/h) est de 600 Watts (104-105).

d) Dispositif pour augmenter la durée de vie des tubes

Un grand nombre de molécules ou d'atomes excités dans la décharge peuvent, à la suite de chocs contre les parois, céder leur énergie. De même, les électrons et ions accélérés dans le champ électromagnétique viennent bombarder les parois et peuvent céder une partie de leur énergie cinétique. Cette énergie est récupérée par les parois sous forme de chaleur. Le nombre de chocs particules-parois étant une fonction croissante de la pression, la partie du tube située dans la cavité subit, aux pressions voisines de la pression atmosphérique, un échauffement considérable qui aboutit rapidement à une fusion ou à une cassure du tube avec dévitrification préalable. La durée de vie des tubes est d'autant plus brève que la pression est élevée. Afin de mener les études à pression élevée dans des conditions favorables, nous avons mis au point un dispositif permettant de diminuer le nombre de chocs particules-parois (fig.40). Le gaz est véhiculé dans un tube de quartz de faible diamètre intérieur (3 mm), et dont l'extrémité est située au centre de l'ouverture latérale en amont de la décharge. Ce dispositif permet de maintenir une décharge

à pression atmosphérique ($Q_{N_2} = 1,5 \text{ m}^3/\text{h}$) pendant plus de deux heures.

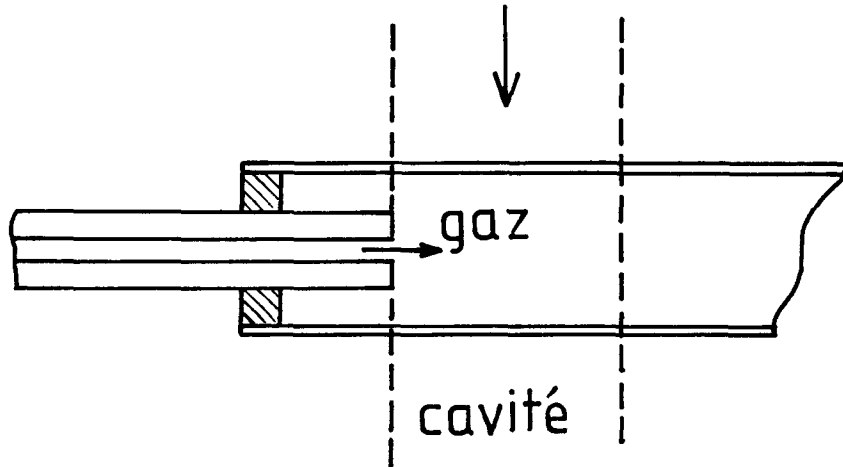


Figure 40 : Dispositif permettant d'augmenter la durée de vie du tube à décharge

IV - Conclusion

Les différentes possibilités de réglage et le contrôle de la puissance réfléchie font de la cavité rectangulaire n°III une cavité très performante dans une large gamme de débits et de pressions. Elle concurrence avantageusement les cavités cylindriques : aux basses pressions ($p < 50$ Torr), les puissances maximales transmissibles aux plasmas sont supérieures (voisines de 1000 Watts) et la puissance réfléchie peut être annulée quelle que soit la puissance incidente ($P_i < 1000 \text{ W}$). A pression atmosphérique, les plasmas peuvent être maintenus avec une énergie moindre.

Les plasmas peuvent être produits dans des tubes à décharge dont le diamètre intérieur atteint 30 mm, c'est-à-dire une valeur double de celle du diamètre maximal des tubes utilisés avec les cavités cylindriques. Le choix de tubes à décharge de grands diamètres est intéressant à plus d'un titre : spectroscopie d'absorption suivant l'axe du tube, diminution du rôle des parois dans l'étude des phénomènes en phase hétérogène.

CHAPITRE V

CHAPITRE VETUDE EXPERIMENTALE D'UN PROCEDE DE DESTRUCTION
DES OXYDES D'AZOTE A PRESSION ATMOSPHERIQUEI - Introduction.

Les industries de l'acide nitrique ne sont responsables que d'une faible partie des oxydes d'azote présents dans l'atmosphère, mais ces rejets sont très concentrés (teneurs comprises entre 500 et 2000 p.p.m) et très localisés. Etant donné la très grande toxicité de NO_2 et NO , le risque de pollution est très élevé à proximité des unités de fabrication d'acide nitrique. Outre leur toxicité, ces composés peuvent engendrer, dans l'atmosphère, un nombre important de réactions photochimiques ou radicalaires qui sont à l'origine d'espèces chimiques nouvelles dont l'action peut parfois être très néfaste sur l'environnement. Par ailleurs, il est incontestable que les oxydes d'azote participent à la destruction de l'équilibre naturel de l'ozone dans la haute atmosphère.

Les producteurs d'acide nitrique ont essayé depuis longtemps de réduire la teneur en oxydes d'azote contenus dans les effluents gazeux. L'absorption de ces oxydes par une solution alcaline (115) est le premier procédé industriel qui ait été utilisé, mais cette technique présente des inconvénients majeurs : l'absorption des gaz n'est pas totale et les sous-produits de la réaction (NaNO_2 et NaNO_3) n'ont pratiquement aucune valeur marchande, ce qui pose le problème de la rentabilité du procédé.

La réduction catalytique (116-117) des gaz de queue a apporté une amélioration, mais les effluents gazeux contiennent encore 200 p.p.m de NO_x et les oxydes d'azote sont perdus.

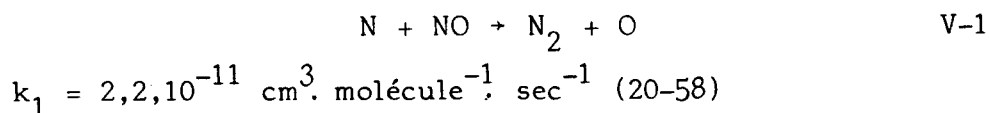
L'utilisation de tamis moléculaire (118) est beaucoup plus efficace et présente divers avantages : les gaz de queue

contiennent moins de 10 p.p.m en volume de NO_x , et les oxydes d'azote récupérés sont recyclés, ce qui entraîne une augmentation du rendement de 2,5 %. C'est, à notre connaissance, le seul procédé permettant la récupération des oxydes d'azote résiduels. L'opération, menée à basse température, évite l'emploi d'alliages spéciaux. Par ailleurs, l'installation d'un tamis moléculaire peut être effectuée sur une unité de fabrication d' HNO_3 déjà existante sans modification importante, donc sans interrompre de façon notable la production.

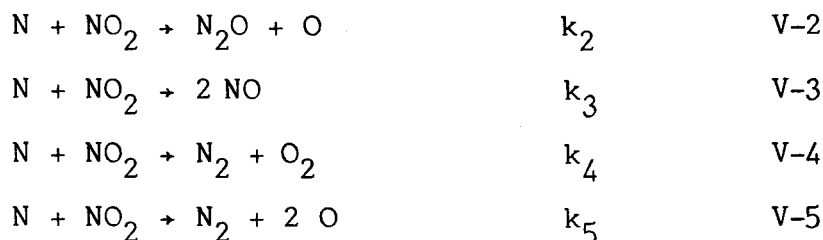
Une étude économique montre que la mise en oeuvre d'un système à tamis moléculaire comporte des charges fixes et des dépenses diverses plus importantes que celles relatives aux systèmes catalytiques, mais le bilan économique final est nettement en faveur des systèmes à tamis moléculaires. Cependant, l'importance des investissements initiaux constitue un obstacle à la mise en oeuvre de cette technique. D'autre part, ce procédé présente les inconvénients propres à tous les catalyseurs solides dont l'inefficacité est liée à la diminution de la surface spécifique: les gaz réducteurs ne doivent pas contenir de composés soufrés, arseniés ou séléniés, et la température du catalyseur ne doit pas devenir trop importante en cours de réaction.

Mattot (119-120) a mis au point, au laboratoire, un procédé de destruction des oxydes d'azote à pression atmosphérique essentiellement basé sur la génération d'atomes d'azote $\text{N}(^4\text{S})$. Cette espèce atomique est en effet un agent destructeur de NO_x très efficace.

L'action des atomes d'azote sur NO conduit à la réaction :



L'action des atomes d'azote sur NO_2 conduit aux réactions suivantes (9)

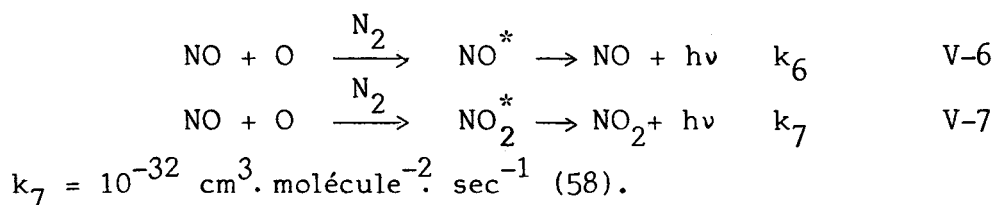


La consommation globale de NO_2 peut être exprimée par la relation:

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = K [\text{N}][\text{NO}_2]$$

$K = k_2 + k_3 + k_4 + k_5$ est estimé à $1,85 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ (121).

Les réactions de destruction de NO et de NO_2 sont donc de cinétique rapide, et les réactions concurrentes sont beaucoup plus lentes (la réaction V-7 est 10^{20} fois plus lente) :



Mattot (119) opère en régime dynamique sur un mélange simulant la composition d'un gaz de queue ($\text{N}_2 = 97 \%$, $\text{O}_2 = 3 \%$, $300 \text{ p.p.m} \leq \text{teneur en } \text{NO}_x \leq 1600 \text{ p.p.m}$).

L'azote atomique est obtenu par passage du flux gazeux dans une décharge sous tension continue de 1000 à 1500 volts. Tous les essais effectués pour des teneurs de NO_x comprises entre 300 et 1600 p.p.m ont conduit à des résultats reproductibles: la destruction est totale dans les mélanges dont la teneur est inférieure ou égale à 1000 p.p.m. Pour des mélanges à teneur en NO_x plus élevée, elle n'est que partielle (83 % à 1600 p.p.m). L'énergie électrique dépensée est de 1,5 kW.h/mole. Ce rendement n'est guère satisfaisant : l'énergie théorique nécessaire est de 0,13 kW.h/mole.

Compte tenu de ces résultats, nous avons envisagé d'étudier l'incidence de l'utilisation d'un générateur de microondes sur le coût énergétique de destruction des oxydes d'azote à pression atmosphérique et de préciser les paramètres déterminants permettant d'optimiser ce coût. Les influences du débit, de la puissance microonde incidente, de la distance décharge-zone d'admission de NO_x et de l'état des parois sont envisagées.

Le premier problème posé par ce travail est lié au dosage des oxydes d'azote résiduels, dont la teneur est très faible. On peut certes objecter que le problème pourrait être résolu par la simple mesure de la concentration en azote atomique responsable de la destruction de NO_x . Cependant, il convient de remarquer que cette méthode permet de calculer la concentration en NO détruit, mais pas celle de NO_2 puisque la réaction globale de destruction de NO_2 par $\text{N}(^4\text{S})$ n'est pas stoechiométrique. Par ailleurs, parmi les méthodes de dosage de $\text{N}(^4\text{S})$ citées précédemment (chapitre I § II.1b), seules les mesures par R.P.E. ou spectrométrie de masse sont possibles (la relation $I_{\text{LRS}} \propto [\text{N}(^4\text{S})]^2$ n'est pas établie à pression atmosphérique, et le dosage par NO n'est pas applicable). Or, les mesures absolues par ces méthodes sont délicates (problèmes de relaxation de spin (chapitre II § II.2)). Aussi avons-nous préféré envisager le dosage direct des oxydes d'azote restant après leur réaction avec $\text{N}(^4\text{S})$.

Avant d'exposer les deux méthodes que nous avons utilisées et les résultats obtenus, nous résumerons brièvement les principales méthodes de dosage de NO_x actuellement utilisées et nous préciserons les raisons de notre choix.

II. Procédures expérimentales

1) Choix des méthodes

Le monoxyde et le dioxyde d'azote sont les seuls oxydes présents en quantité importante dans les effluents gazeux des unités de production d'acide nitrique. Les principales méthodes de dosage de ces oxydes sont résumées dans le tableau 8.

	METHODE	PRINCIPE	REMARQUES	REF.
METHODES CHIMIQUES	absorption en milieu alcalin Jacobs - Hochlseister	absorption de NO ₂ dans une solution de soude $2 \text{NO}_2 + 2 \text{NaOH} + \text{NaNO}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	réaction lente qui ne convient pas pour les traces dosage effectué par acidimétrie de la soude disparue ou par détermination du nitrite formé	122-123
	Christie	variante de la réaction précédente. On ajoute à la solution de soude de l'arsenic sous forme d'arsenite de sodium		124
	absorption par H ₂ SO ₄	$2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_4\text{HNO} + \text{HNO}_3$ l'ion nitrosyle est dosé par KMnO ₄	Mise en oeuvre difficile à cause de la forte viscosité de H ₂ SO ₄ concentré	125
	absorption par l'eau oxygénée	$2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{HNO}_3$ acide nitrique formé dosé par la soude 0,1N en présence de rouge de méthyle	Méthode actuellement utilisée industriellement	126
METHODES PHYSICO-CHIMIQUES	coulométrie	$\text{NO}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ + \text{NO} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{I}^-$	la concentration en NO ₂ est proportionnelle à la quantité d'électricité ayant traversé la cellule électrolytique	126
	Griess-Saltzman	On fait barboter NO ₂ dans une solution d'amine aromatique, il se forme HNO ₂ qui réagit avec l'amine: $\text{HNO}_2 + \text{ArNH}_2 + \text{ArN} \equiv \text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ le sel de diazonium réagit avec une amine pour former un colorant dont on mesure la densité optique	Nitration des amines, ce qui induit une perte en NO ₂ puisque celui-ci est détourné de sa fonction primitive (14)	127 128 129
	colorimétrie	la solution acide de sel ferreux absorbe NO avec formation d'un complexe de coloration foncée : Fe(NO) ²⁺ que l'on peut doser par colorimétrie		126
	chromatographie en phase gazeuse	séparation complète de NO, N ₂ O, NO ₂ , O ₂ et N ₂ sur une colonne garnie de poudre de téflon traité à NaCl à 320°C, en série avec une colonne de tamis moléculaire 13X		130
METHODES SPECTROSCOPIQUES	chimiluminescence de l'ozone	$\text{NO} + \text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{NO}_2^*$ 90% 10% $\text{NO}_2^* + \text{NO}_2 + h\nu$ NO se désactive avec une émission d'énergie lumineuse qui peut être détectée et mesurée	permet le dosage direct de NO (sans passer par le stade NO ₂) permet de mesurer de faibles teneurs : 15 - 10000ppm	131
	spectrophotométrie de NO	NO possède un spectre d'absorption dans l'IR lointain (1850-1900 cm ⁻¹) et dans l'UV lointain $\lambda < 200 \text{ nm}$	appareillage délicat : il faut utiliser une cellule de mesure dont les fenêtres sont constituées de monocristaux alcalins	132
	spectrophotométrie de NO ₂	le spectre du dioxyde d'azote possède un grand nombre de pics d'absorption dans le proche UV et dans le visible		131



Tableau 8 : Méthodes de dosage des oxydes d'azote

Les méthodes chimiques et physicochimiques présentent en général l'inconvénient d'être discontinues et, de ce fait, il n'est pas possible de suivre l'évolution de la destruction des oxydes d'azote en cours de dosage. En outre, ces méthodes manquent de reproductibilité lorsqu'il s'agit de doser NO_x présent à l'état de traces.

Les méthodes spectroscopiques sont de mise en oeuvre plus rapides et permettent en général de suivre l'évolution des réactions en fonction du temps. La possibilité de travailler en dynamique est un avantage, et nous avons porté notre choix sur deux de ces méthodes.

2) Conditions expérimentales

Le flux d'azote, circulant dans un tube de quartz de 15 mm de diamètre intérieur, est excité par une cavité résonnante de type rectangulaire, reliée à un générateur d'ondes centimétriques Thomson CSF 1211 C pouvant délivrer une puissance de 1500 watts à la fréquence de 2450 MHz. La cavité résonnante utilisée, est la cavité n°1, décrite dans le chapitre IV § 3-a.

Les oxydes d'azote sont introduits dans le plasma d'azote. Les contraintes de l'appareillage expérimental sont telles que la distance minimale (d) séparant le point d'adjonction de NO_x du centre de la cavité est de 30 mm. Le générateur est posé sur un plateau pouvant glisser sur un rail, parallèlement au tube à décharge. Les gaz ne sont pas pompés, mais directement évacués dans l'atmosphère. Les débits sont créés par les gradients de pression existant entre l'extérieur et les différents points du système. Les débits d'azote (Q_{N_2}) et de NO_x (Q_{NO_x}) sont mesurés à l'aide de débitmètres à flotteurs respectivement de type BROOKS et ROTA.

Les caractéristiques de la qualité des gaz utilisés sont résumées dans le tableau 9.

Gaz	Qualité	Pureté
N ₂	R	Teneur en O ₂ et H ₂ O < 10 ppm
N ₂	U	Teneur en O ₂ et H ₂ O < 5 ppm
N ₂	N 48	> 99,998 %
NO	N 20	> 99,0 %
NO ₂	N 20	> 99,0 %

Tableau 9 : Pureté des gaz utilisés

3) Méthode de dosage du NO₂ déduit

Après la réaction de NO₂ avec l'azote activé, l'étude du spectre d'absorption de NO₂ permet la détection des quantités de NO₂ non détruites. Le dispositif de mesure spectroscopique est décrit Fig.41. Une lampe à Xe alimentée sous 15 volts par un générateur de courant continu éclaire la fente d'un monochromateur à réseau couvrant la gamme proche UV-Visible-IR. La cellule de mesure, longue de 80 cm, à un diamètre interne de 40 mm. Elle est peinte en noir afin d'éviter les lumières parasites et est munie de fenêtres en verre. Le photomultiplicateur de type RCA 1P121, dont la réponse spectrale est maximale dans la gamme 400-500 nm, est relié à un enregistreur potentiométrique.

La courbe de réponse de la lampe à Xe et du photomultiplicateur est obtenue entre 400 et 500 nm en balayant la cellule par un courant d'azote. Puis NO₂ étant injecté à travers la cellule, on enregistre son absorbance (exprimée en mV). L'absorbance ou densité optique est exprimée, à une longueur d'onde donnée, par la relation : $A = \text{Log} \frac{i_0}{i}$, i_0 et i désignant respectivement les intensités lumineuses incidentes et transmises. Il est donc possible,

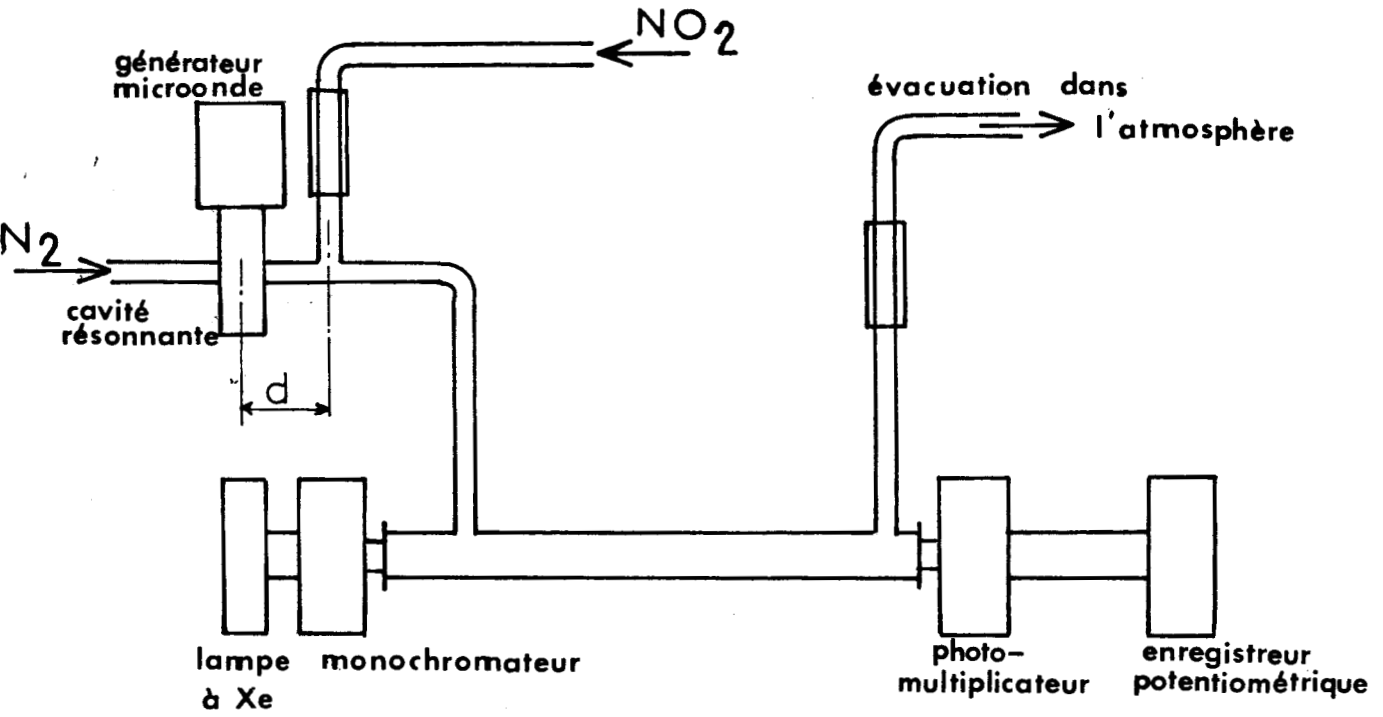
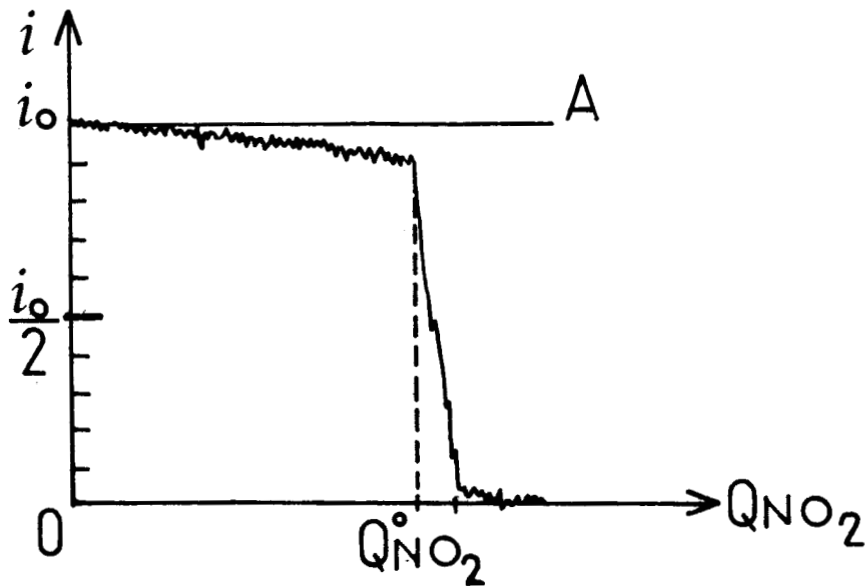


Figure 41 : Dispositif expérimental d'étude de la destruction de NO₂



BU
LILLE

Figure 42 : Evolution de l'intensité d'une bande d'absorption de NO₂ ($\lambda = 448$ nm) en fonction du débit de NO₂ ajouté au plasma froid d'azote

entre 400 et 500 nm, de déterminer une série de rapport $\frac{i_0}{i}$ et reconstituer, point par point, le spectre d'absorption de NO_2 . Ce spectre présente un grand nombre de bandes d'absorption ; le monochromateur est réglé sur la plus intense située à 448 nm, et la variation de l'intensité i de cette bande est enregistrée en fonction du débit de NO_2 ajouté à l'azote activé. Le profil de cette évolution est représenté figure 42. Soit i_0 l'intensité du signal détecté en absence de NO_2 . La valeur de i reste pratiquement constante et égale à i_0 pour des valeurs de Q_{NO_2} inférieures à un certain débit $Q_{\text{NO}_2}^0$. On peut admettre que pour $Q_{\text{NO}_2} \leq Q_{\text{NO}_2}^0$, le NO_2 introduit a été détruit en totalité, et que $Q_{\text{NO}_2}^0$ représente le débit maximal de NO_2 pouvant être entièrement consommé par la réaction avec $\text{N}(^4\text{S})$. Pour $Q_{\text{NO}_2} > Q_{\text{NO}_2}^0$, D augmente et i tend très rapidement vers zéro, révélant ainsi la présence de NO_2 dans la cellule. Utilisée en tant que détecteur de NO_2 , cette méthode est simple et rapide. Au cours de ce travail, elle a permis, grâce à une évaluation du débit maximum de NO_2 détruit, de préciser les conditions d'optimisation du rendement en $\text{N}(^4\text{S})$. Cependant, cette méthode est d'emploi plus délicat en ce qui concerne le dosage du NO_2 non détruit. La bande à 448 nm étant très intense, le signal est vite saturé: (pour un débit d'azote de 1000 Nl/h, la décharge étant éteinte, il suffit que $Q_{\text{NO}_2} = 1 \text{ Nl/h}$ pour que $i = 0$). La précision des dosages ainsi réalisés est peu satisfaisante. Nous avons donc porté notre choix sur une autre méthode - spectroscopique également - pour effectuer des mesures absolues des quantités de NO_x non détruites et déterminer le taux de destruction de ces oxydes en fonction de divers paramètres.

4) Méthode de dosage du NO détruit

Cette méthode, basée sur la chimiluminescence de l'ozone (cf tableau 8), consiste en un dosage "en retour" de la concentration du NO ($[\text{NO}]$) restant après sa réaction avec l'azote activé. Le dispositif expérimental est décrit figure 43. L'échantillon gazeux, prélevé en dynamique, à une distance d'environ 80 cm de la décharge, est envoyé dans un analyseur NO/NO_x , avec un débit

de l'ordre de 2 l/mn assuré par une petite pompe annexe.

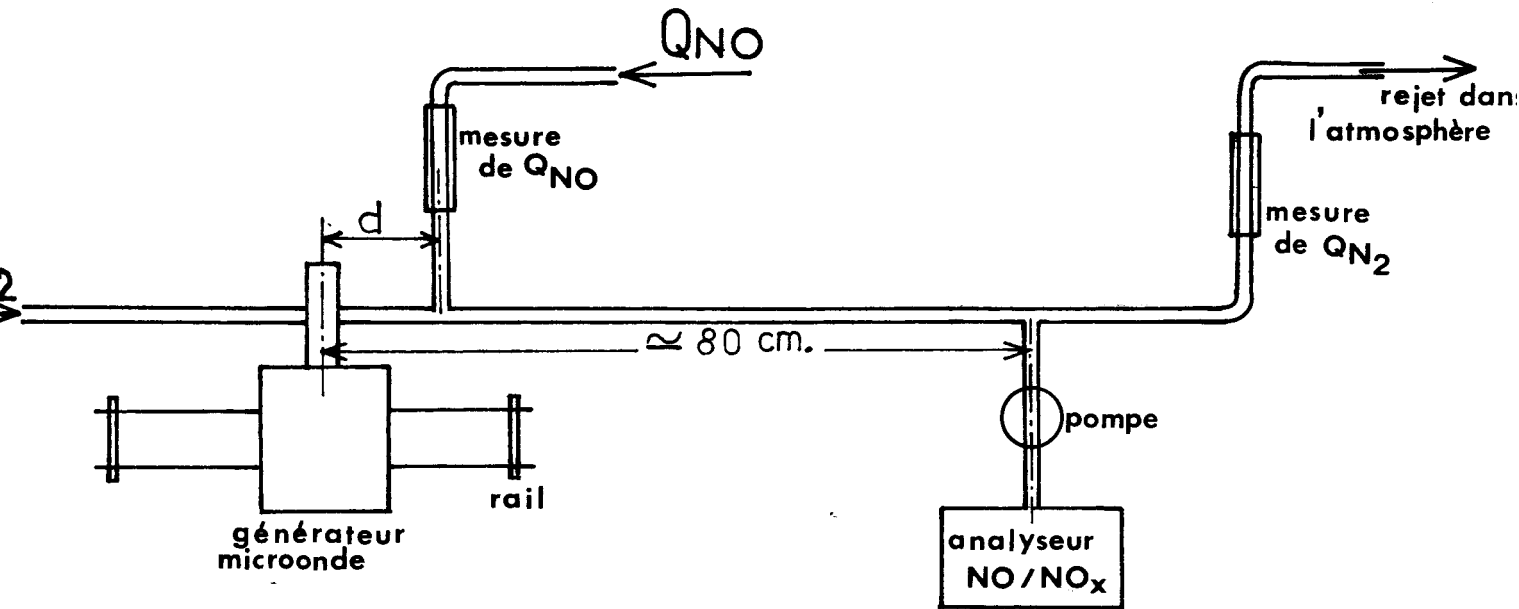


Figure 43 : Dispositif expérimental d'étude de la destruction de NO

Cet analyseur, de marque Beckman, modèle 951 A, possède une gamme de réponses comprise entre 0 et 10000 ppm. Il est muni d'un écran à affichage digital permettant une mesure instantanée de la concentration du NO non consommé par les atomes d'azote. Un tarage est effectué à l'aide d'un flux d'azote très pur, exempt de toute trace de NO, et avec un mélange gazeux N_2 -NO à 2000 ppm fourni par l'Air Liquide.

La proportion de NO introduit dans l'azote activé est calculée à partir des débits d'azote et de NO mesurés par les débitmètres à flotteur. La teneur initiale en NO (C_i) du mélange, exprimée en p.p.m, est donnée par la relation :

$$C_i = \frac{Q_{NO}}{Q_{N_2} + Q_{NO}} \cdot 10^6$$



La teneur du mélange en NO après la réaction avec l'azote activé (C_r) est donnée par l'analyseur.

Le taux de destruction τ_d , exprimé en %, est défini par $\tau_d = \frac{C_i - C_r}{C_i}$

Les erreurs relatives $\frac{\Delta Q_{NO}}{Q_{NO}}$ et $\frac{\Delta C_r}{C_r}$ sont faibles ($\approx 1\%$).

Les mesures de Q_{N_2} sont moins précises ($\frac{\Delta Q_{N_2}}{Q_{N_2}} \approx 10\%$ dans la gamme de nos conditions de travail). L'erreur relative sur τ_d est de 12 %.

III. Résultats expérimentaux

Le calcul du coût énergétique minimal de destruction des oxydes d'azote implique la détermination préalable des paramètres expérimentaux permettant d'optimiser d'une part le taux de dissociation de l'azote, et, d'autre part, le rendement de la réaction des atomes d'azote sur NO_x , c'est-à-dire la probabilité de collisions entre ces espèces (133).

Les conditions d'optimisation du rendement en $N(4S)$ sont déterminées à partir de l'étude du débit maximal de NO_2 détruit. La recherche du meilleur taux de destruction de NO permet de définir les conditions favorables aux collisions $N-NO$.

1) Etude de l'optimisation du rendement en azote atomique

a) *Influence de la puissance incidente*

L'incidence sur le coût énergétique de destruction de NO_x de l'adaptation de la cavité est mise en relief en étudiant l'évolution de Q_{NO_2} en fonction de Q_{N_2} . L'azote utilisé est de qualité U. La figure 44 représente l'évolution de Q_{NO_2} en fonction de P_i , pour différentes valeurs de Q_{N_2} . La faible gamme de variation de P_i a été imposée par les conditions expérimentales. En effet, pour $P_i < 500$ W, le plasma est très instable, et les mesures spectroscopiques sont impossibles. Pour $P_i > 700$ W, l'échauffement du tube est tel que leur durée de vie est considérablement diminuée et interdit toute étude. Signalons que la mise en place d'un dispositif (décrit chapitre IV § 4d) qui élimine le problème de la destruction du réacteur, est postérieure à ce travail. A priori, les résultats

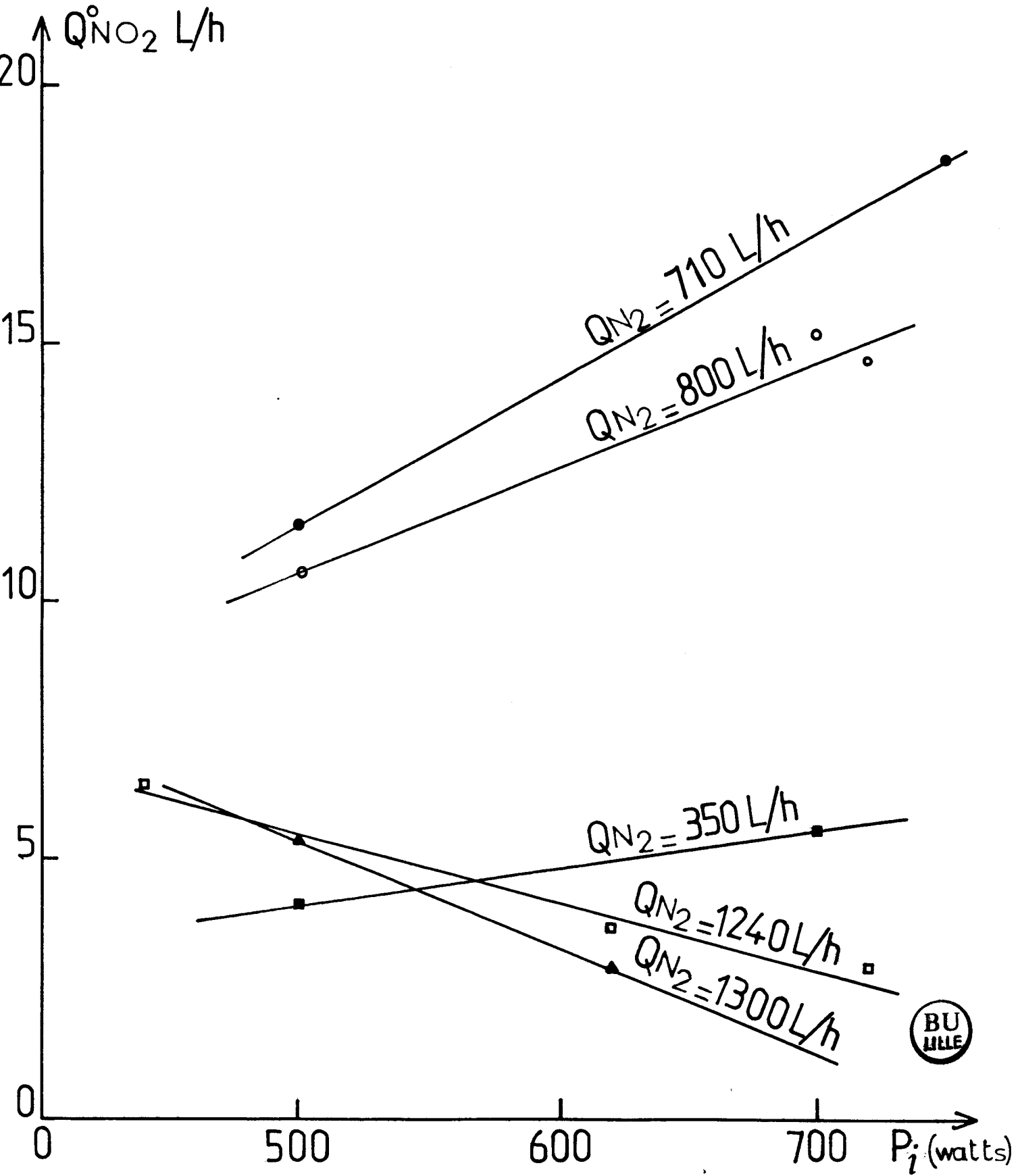


Figure 44 : Evolution du débit maximal de NO₂ détruit ($Q^{\circ}NO_2$) en fonction de la puissance incidente (P_i) et du débit d'azote (Q_{N_2})

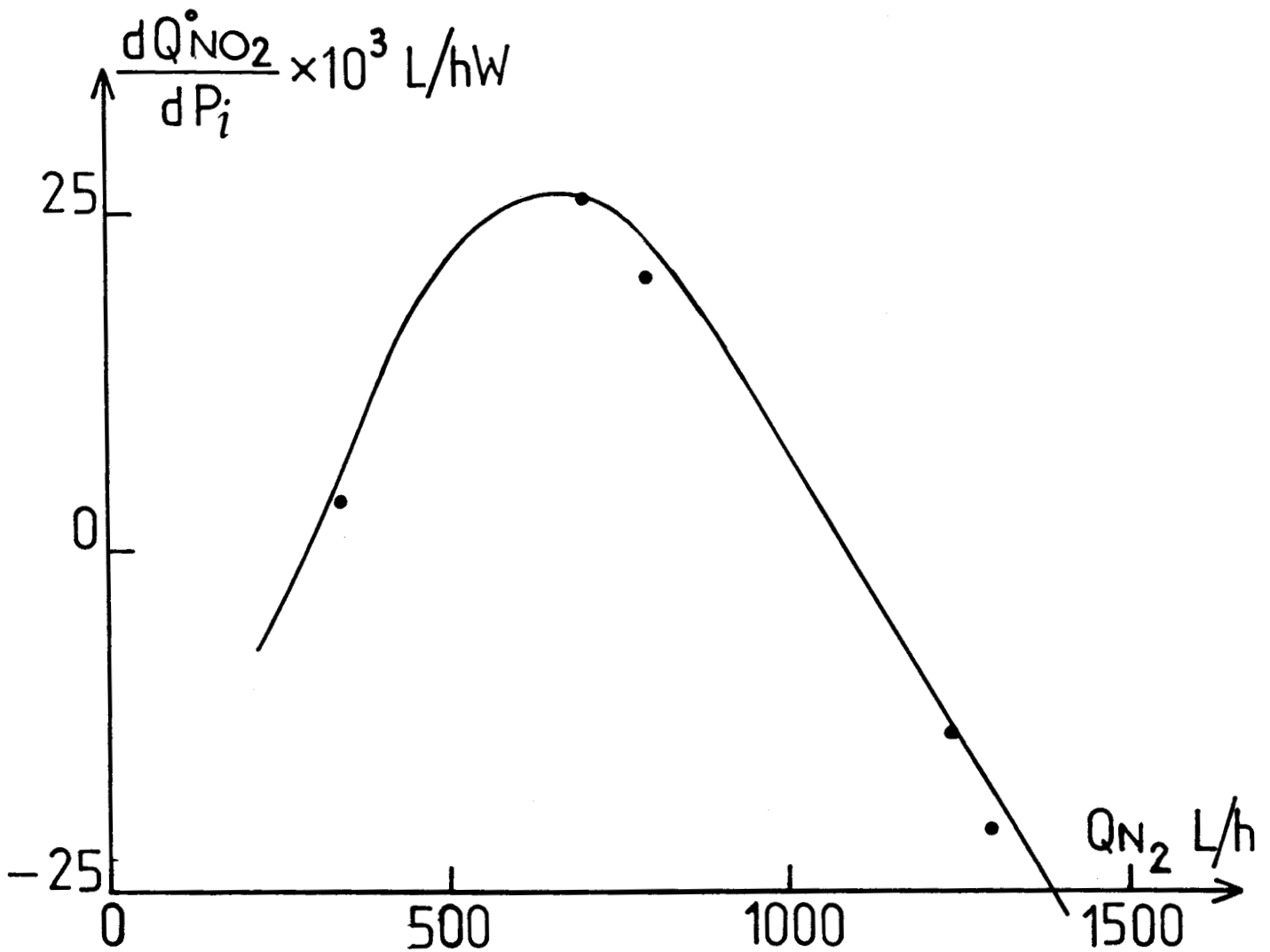
obtenus fig.44 paraissent inattendus. En effet, pour des débits d'azote élevés ($Q_{N_2} = 1240$ et 1300 NI/h), l'augmentation de P_i entraîne une diminution de $Q_{NO_2}^{\circ}$. D'autre part, on observe qu'il existe un débit d'azote ($Q_{N_2} = 710$ NI/h) pour lequel l'influence de P_i est maximale. Pour $Q_{N_2} = 300$ NI/h, l'influence de Q_{N_2} est moins marquée. Ces observations sont visualisées par la courbe² de la figure 45 qui représente la pente des droites de la figure 44 en fonction de Q_{N_2} :

$$Q_{N_2} : \frac{d Q_{NO_2}^{\circ}}{d P_i} = f(Q_{N_2}).$$

La cavité utilisée ne permet pas d'annuler la puissance réfléchie (P_r) pour toutes les valeurs de Q_{N_2} . On observe qu'à pression atmosphérique, et pour la cavité utilisée, la valeur de la puissance incidente pour laquelle la valeur de P_r est minimale, quel que soit Q_{N_2} est $P_i = 500$ Watt. La puissance réfléchie est nulle pour un débit d'azote $Q_{N_2} = 710$ NI/h, valeur pour laquelle $Q_{NO_2}^{\circ}$ est maximum (cf fig.44). Cette optimisation de la destruction de NO_2 peut donc être essentiellement attribuable à une parfaite adaptation de la cavité. Dans la suite du travail, la valeur de la puissance incidente P_i est gardée constante et égale à 500 Watt.

b) Influences de la pureté du gaz soumis à la décharge et de l'état des parois

Une augmentation de la teneur en O_2 ou en H_2O de l'azote soumis à la décharge améliore le rendement de destruction de NO_2 . D'après le tableau 10 on observe que pour $Q_{N_2} = 700$ NI/h, on obtient une augmentation de $Q_{NO_2}^{\circ}$ de 30 % lorsque la pureté de l'azote décroît. Par contre, l'adjonction de teneurs élevées en O_2 ou en H_2O à l'azote de qualité R fait décroître $Q_{NO_2}^{\circ}$ très rapidement. Ces résultats s'interprètent aisément dans le cadre d'une augmentation du taux de dissociation de la molécule d'azote en présence de traces de O_2 ou de H_2O (cf chapitre I § II.1c). On remarque que la valeur de $Q_{NO_2}^{\circ}$ obtenue avec l'azote U : 22,8 NI/h diffère de celle correspondant aux mêmes conditions expérimentales sur la figure 44. Cette divergence témoigne de l'influence d'un facteur



BU
LILLE

Figure 45 : Influence de la puissance incidente (P_i) et du débit d'azote (Q_{N_2}) sur le débit maximal de NO_2 détruit ($Q_{NO_2}^o$)

qualité d'azote Air Liquide	% de pureté	$Q_{NO_2}^{\circ}$ NI/h t = 0	$Q_{NO_2}^{\circ}$ NI/h t = 48 h
N 48	> 99,998	19,5	
U	> 99,995	22,8	13,5
R	> 99,5	26	17,4

Tableau 10 : Influence de la pureté de l'azote sur $Q_{NO_2}^{\circ}$ et évolution des résultats obtenus après 48 h

$$Q_{N_2} = 700 \text{ NI/h} \quad P_i = 500 \text{ watt} \quad d = 30 \text{ mm}$$

important : l'état des parois. Deux séries de mesures ont été réalisées avec le même tube à décharge, l'une aussitôt après un traitement à l'acide fluorhydrique dilué à 50% puis un rinçage à l'eau, au méthanol et à l'éther, l'autre 48 heures plus tard. Les résultats sont présentés dans le tableau 10. On observe que la quantité de NO_2 déduite diminue au cours du temps, cette diminution est attribuée à une dégradation de l'état des parois au niveau de la décharge entraînant une diminution du rendement de production en $N(4S)$. Dans la suite de notre travail, les tubes sont "traités" avant chaque mesure et l'azote utilisé est de qualité R.

c) Influences de la distance (d) entre la décharge et la zone d'admission de NO_2

Rappelons que les contraintes physiques de l'appareillage imposent $d > 30$ mm. Pour une puissance incidente donnée, quel que soit Q_{NO_2} , les conditions optimales de destruction de NO_2 correspondent à $30 < d(\text{mm}) < 40$. Pour des valeurs supérieures, on observe une décroissance rapide de la quantité de NO_2 détruit. La figure 46 présente les évolutions de $Q_{NO_2}^{\circ}$ en fonction de d pour $Q_{N_2} = 890$ NI/h et $P_i = 500$ W. La concentration en azote atomique est donc maximale (et constante) pour

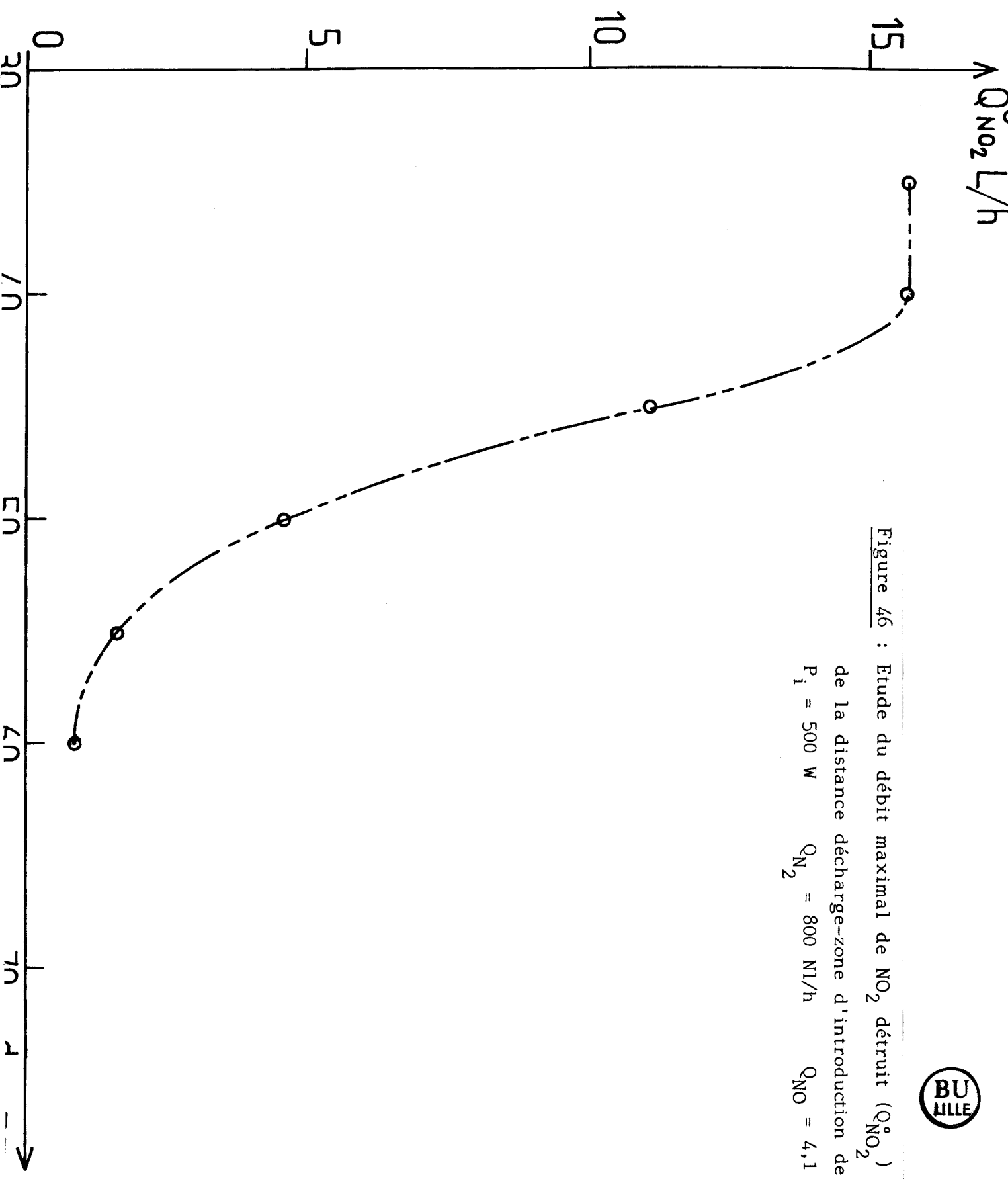


Figure 46 : Etude du débit maximal de NO_2 détruit ($Q_{NO_2}^0$) en fonction de la distance de charge-zone d'introduction de NO_x (D)
 $P_1 = 500$ W $Q_{N_2} = 800$ NI/h $Q_{NO} = 4,1$ NI/h

$30 < d(\text{mm}) < 40$. Cette zone est d'ailleurs visualisée : elle correspond à une extension du plasma, de forme conique, située en aval de la cavité et dénommée dard.

Les molécules de NO_2 présentes dans le dard ont donc une probabilité plus élevée de rencontrer les atomes d'azote et d'être ainsi détruites.

d) Conclusion

Cette première série d'études, relative à la recherche des conditions optimales de destruction de NO_2 , nous a permis de mettre en évidence l'influence de plusieurs facteurs. L'obtention des meilleurs résultats nécessitent une puissance réfléchie minimale, la présence de traces d'impuretés dans l'azote soumis à la décharge et un bon état des parois internes du tube à décharge. D'autre part, l'adjonction de NO_2 doit se faire dans le dard pour que la probabilité de collisions entre NO_x et $\text{N}(^4\text{S})$ soit maximale. Les conditions expérimentales d'optimisation de cette probabilité sont déterminées en envisageant l'influence de Q_{NO} et Q_{N_2} sur τ_d .

2) Etude de l'optimisation du taux de destruction des oxydes d'azote

L'azote utilisé est de qualité R et la puissance incidente est égale à 500 Watt.

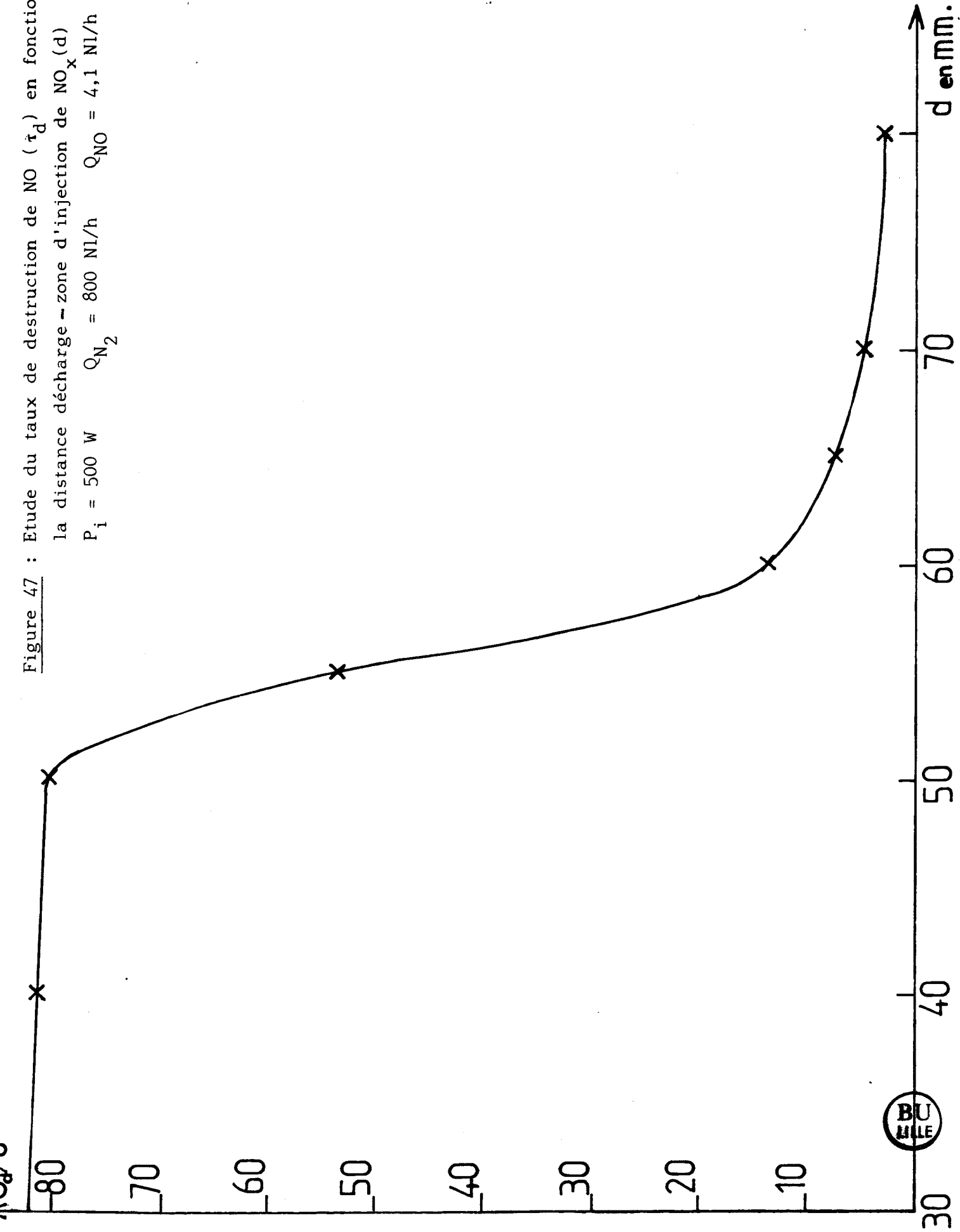
a) Influence de la distance d

Pour un mélange donné, quels que soient Q_{N_2} et Q_{NO} , τ_d est maximum pour $30 < d(\text{mm}) < 50$ et diminue très rapidement pour $50 < d(\text{mm}) < 60$. Pour $d > 60$ mm, τ_d tend vers zéro. La figure 47 représente les variations de τ_d en fonction de d pour $Q_{\text{N}_2} = 800$ Nl/h et $Q_{\text{NO}} = 4,1$ Nl/h. Pour $30 < d(\text{mm}) < 40$, τ_d est maximal et est égal à 80 %.

b) Influence des débits gazeux

Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'évolution de τ_d en fonction de Q_{N_2} et de Q_{NO} sont présentés dans le tableau

Figure 47 : Etude du taux de destruction de NO (\bar{r}_d) en fonction de la distance de charge - zone d'injection de NO_x (d)
 $P_i = 500 \text{ W}$ $Q_{N_2} = 800 \text{ NI/h}$ $Q_{NO} = 4,1 \text{ NI/h}$



Q_{N_2} en Q_{NO} en en NL/h	300	440	590	645	1210	1360	1630	2150	2570
10	83,6	81,2	84,7	82,50					
15	87,3	83,5	86,2	84,2					
20	89,5	86	87,1	85,3	50	37	34	26	
25	91,1	87,5	87,8	86	55,5	47,5	38	35	24
30	92,2	90	88	87,2	65	58	52,5	40	32
100	96,4	96,4							

Tableau 11 : Evolution de τ_d (%) en fonction de Q_{N_2} et de Q_{NO}
Azote de qualité R, $P_i = 500$ Watt, $d = 30$ mm



11. Pour des débits d'azote inférieurs ou égaux à 645 Nl/h, le taux de destruction de NO est très élevé et reste approximativement constant (à 10% près) pour des valeurs du débit de NO comprises entre 10 et 30 Nl/h. Le taux de destruction maximum, $\tau_d = 96,4$, est obtenu pour $Q_{N_2} = 300$ Nl/h et $Q_{NO} = 100$ Nl/h.

Pour des débits d'azote plus élevés ($1200 < Q_{N_2}$ (Nl/h) < 2600), les valeurs de τ_d sont beaucoup plus faibles et varient avec Q_{N_2} et Q_{NO} : τ_d est une fonction croissante de Q_{NO} et décroissante de Q_{N_2} . L'étude n'a pu être menée pour des valeurs intermédiaires du débit d'azote : ($650 < Q_{N_2}$ (Nl/h) < 1200) : la teneur en NO non détruit (C_r) est alors supérieure à 1000 ppm, et donc non mesurable dans nos conditions expérimentales. En effet, pour $Q_{N_2} < 645$ Nl/h, la teneur initiale en NO (C_i) est élevée, mais la valeur élevée du taux de destruction permet d'obtenir $C_r < 10^4$ ppm quel que soit $10 < Q_{NO}$ (Nl/h) < 30 . Inversement, pour $Q_{N_2} < 1210$ Nl/h, la faible valeur de τ_d est compensée par une valeur peu élevée de C_i . Pour $650 < Q_{N_2}$ (Nl/h) < 1200 , ce phénomène de compensation ne joue plus et $C_r > 10^4$ ppm. Notons par ailleurs qu'une augmentation de Q_{NO} doit nécessairement conduire à une diminution de τ_d après consommation totale de tous les atomes d'azote. Pour $Q_{NO} > 100$ Nl/h et $Q_{N_2} < 300$ Nl/h, les conditions de détection imposant $C_r < 10^4$ ppm ne permettent pas l'évaluation de τ_d et l'observation de cette décroissance est impossible.

IV - Discussion.

1) Synthèse des résultats

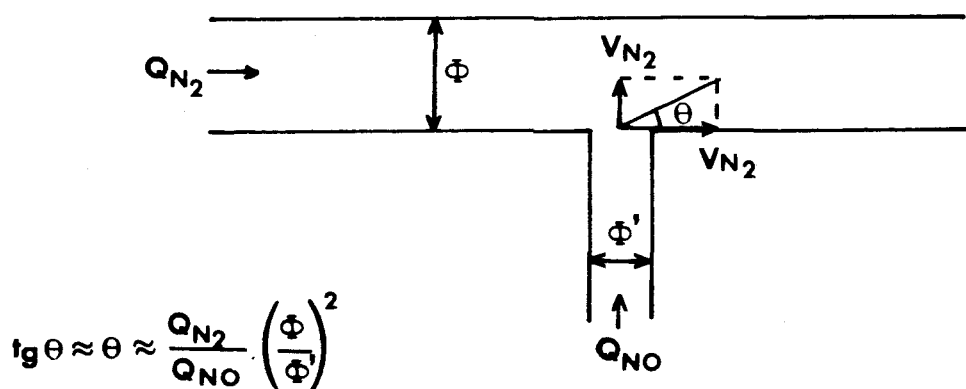
Rappelons que τ_d est très faible et tend vers une valeur nulle lorsque NO est introduit à l'extérieur du dard. La longueur de celui-ci est invariante par rapport à Q_{N_2} (cf chapitre IV § III.4b) et sa forme peut être schématiquement assimilée à un cône.

La densité d'énergie, ρ , est définie par le rapport entre

la puissance transmise et le débit d'azote : $\rho = \frac{P_t}{Q_{N_2}}$. Pour des valeurs de Q_{NO} et de ρ telles que $[N(^4S)] > [NO]$ dans le dard, on doit obtenir une valeur de τ_d constante et inférieure à 100 %, puisque toutes les molécules de NO ne pénètrent pas dans le dard. Pour $d = 30$ mm, le volume occupé par celui-ci est important par rapport au volume total, et par conséquent τ_d doit être élevé. Les résultats obtenus pour $Q_{N_2} < 650$ Nl/h (cf tableau 11) peuvent être interprétés dans le cadre de cette hypothèse qui suppose une répartition homogène des molécules de NO dans le milieu réactionnel.

Pour les valeurs de Q_{N_2} supérieures à 1200 Nl/h, on peut considérer que ρ devient assez faible pour que $[N(^4S)]$ soit inférieure à $[NO]$. La valeur de τ_d devrait donc décroître en fonction de Q_{N_2} et de Q_{NO} . Cette hypothèse est en contradiction avec les résultats du tableau 11.

Il faut donc admettre que les répartitions de NO et de $N(^4S)$ dans le milieu réactionnel ne sont pas homogènes pour ces valeurs de Q_{N_2} . La composition des vecteurs vitesse appliquée au flux de NO et de NO_2 nous suggère qu'au niveau du conduit d'admission de NO, la concentration en NO est supérieure à celle de N_2 au voisinage d'une droite fictive définissant un angle θ par rapport à la paroi interne du tube.



L'augmentation de τ_d en fonction de Q_{NO} impose que l'on ait, dans le dard, $[N(^4S)] > [NO]$ quel que soit Q_{NO} . Les résultats s'interprètent aisément en considérant que τ_d correspond au pourcentage de molécules pénétrant dans le dard. Compte tenu des erreurs expérimentales, on peut considérer que les rapports $\frac{\tau_d}{\theta}$ ont une valeur constante ($\frac{\Delta \tau_d}{\tau_d} = 11\%$) pour $Q_{N_2} > 1200$ NI/h (tableau 12). Cette observation est en bon accord avec notre interprétation. Notons que ce travail a été limité à l'étude de la destruction de NO pur et n'a pas été étendu à la destruction de mélanges à des teneurs en NO de 500 à 2000 ppm, voisines des teneurs des rejets industriels. Néanmoins cette étude permet de dégager l'impératif suivant : le rapport (débit du gaz pollué (500 à 2000 ppm NO))/(débit du gaz plasmagène) et la géométrie du réacteur doivent être tels que la totalité du gaz pollué pénètre dans le dard :

Si il existe un effet d'adaptation de la cavité, similaire à celui décrit dans le cas de l'étude de la destruction de NO_2 , il ne peut être observé que lorsque NO est introduit dans une zone où $[N(^4S)] < [NO]$. En effet, même si la concentration en azote atomique varie en fonction du réglage de la cavité, τ_d doit garder une valeur constante et très élevée tant que la concentration en azote atomique reste supérieure à celle de NO.

2) Evaluation du coût énergétique de destruction de NO

a) *Evaluation du coût énergétique théorique : CE_{th}*

L'énergie de dissociation de la molécule d'azote est de 9,76 eV. La production d'un atome d'azote nécessite donc une énergie deux fois plus faible, soit 4,88 eV.

La destruction d'une mole de NO, suivant la réaction V-1 nécessite une mole de $N(^4S)$ et donc une énergie :

$$E = 4,88 \cdot N = 2,94 \cdot 10^{24} \text{ eV} = 0,13 \text{ kwh}$$

Le coût énergétique théorique de la destruction d'une mole de NO est donc :

$$CE_{th} = 0,13 \text{ kwh/mole de NO.}$$

Q_{N_2} en NI/h	1210			1350			1630			2150			2570		
	τd	$\theta \cdot 10^2$	$\frac{\tau d}{\theta}$	τd	$\theta \cdot 10^2$	$\frac{\tau d}{\theta}$	τd	$\theta \cdot 10^2$	$\frac{\tau d}{\theta}$	τd	$\theta \cdot 10^2$	$\frac{\tau d}{\theta}$	τd	$\theta \cdot 10^2$	$\frac{\tau d}{\theta}$
Q_{NO} en NI/h															
20	50	7,6	6,6	37	6,7	5,5	34	5,6	6,1	26	4,3	6			
25	55	9,4	5,8	47	8,4	5,6	38	7	5,4	35	5,3	6,6	24	4,5	5,3
30	65	11,3	5,7	58	10;0	5,8	52	8,4	6,2	40	6,4	6,2	32	5,3	6,0

Tableau 12 : Evolution de τd , θ et $\frac{\tau d}{\theta}$ en fonction de Q_{N_2} et de Q_{NO} .
Azote de qualité R. $P_i = 500$ watt, $d = 30$ mm

b) Evaluation expérimentale du coût énergétique : CE_{exp}

La quantité, exprimée en l, de NO détruit pendant 1 heure, est égale à : $Q_{NO} \cdot \tau_d$.

Le taux de destruction maximum de NO a été obtenu pour $Q_{N_2} = 300$ Nl/h et $Q_{NO} = 100$ Nl/h. On a alors $\tau_d = 96,4 \pm 12$ %. τ_d est donc supérieur ou égal à 84,4 %.

Ce taux a été obtenu en fournissant au système une énergie de 0,5 kwh ($P_i = 500$ watt).

On obtient donc $CE_{exp} \leq 0,14$ kwh/mole de NO. Cette valeur est très proche du coût théorique.

3) Conclusion

L'énergie microonde permet une destruction efficace de NO à pression atmosphérique, puisque le rendement énergétique est, dans certaines conditions, proche du rendement théorique.

Ce travail met en relief des facteurs déterminants pour l'optimisation de cette destruction. Le "dard" constitue la zone la plus efficace. Il convient donc, en agissant sur les valeurs respectives des débits gazeux et sur la géométrie de la chambre, d'effectuer une introduction des oxydes d'azote dans cette zone fortement réactive.

La présence d'impuretés dans l'azote, qui favorise la destruction des oxydes d'azote, est un atout en faveur de l'application industrielle de notre procédé.

Tous les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec la cavité n°1. Des améliorations successives apportées à cette cavité ont conduit à la conception de la cavité n°III (chapitre IV), dont les performances sont telles qu'il est possible de fonctionner avec des puissances incidentes très élevées tout en conservant une puissance réfléchie nulle. L'utilisation de cette cavité, de conception postérieure à la présente étude, laisse espérer une amélioration sensible du coût de destruction des oxydes d'azote dans une large gamme de débits gazeux.

CHAPITRE VI

CHAPITRE VIAMELIORATION DU COUT ENERGETIQUE DES REACTIONS
DE SYNTHESE DES OXYDES D'AZOTEI - Introduction.

Les engrais azotés ont permis à l'Europe de devenir exportateur de céréales à partir des années 60 et sont donc parmi les produits clefs de son agriculture. Leur production dépend essentiellement de celle de l'ammoniac dont plusieurs voies de synthèse sont envisageables (fig.48).

Le procédé industriel actuellement utilisé est le procédé Haber-Bosch basé sur la conversion catalytique du mélange $N_2 - H_2$ en NH_3 . NH_3 est ensuite oxydé vers 1100K, sur des toiles de platine rhodié, en NO et NO_2 qui sont dissous dans l'eau pour former de l'acide nitrique. Celui-ci est ensuite neutralisé par la chaux ou l'ammoniac pour former un produit fertilisant.

L'oxydation de NH_3 , comparable à une combustion, génère de l'énergie dont la récupération a fait l'objet de nombreux travaux. Cependant, malgré une optimisation de grande qualité, le bilan énergétique global d'une unité de production d'acide nitrique reste déficitaire, et on peut estimer le coût énergétique de la production de NO à 60 MJ/kg, ce qui correspond à un faible rendement absolu : en effet, d'une part on utilise de l'hydrogène - source d'énergie - en quantité importante pour associer (réaction VI-1) deux corps purs contenus dans l'air. D'autre part, cette



opération correspond à des pertes globales importantes, puisque thermodynamiquement, cette synthèse (réaction VI-1) ne nécessite que 3 MJ/kg de NO formé.

En réalité, cette réaction est équilibrée. Selon Russanov

et Fridman (134), dans l'hypothèse d'un important déséquilibre thermodynamique favorisant la formation de NO, la valeur optimale du taux de transformation de N en NO_x peut être évaluée à 30%. Dans le cadre de ce taux de conversion théorique maximal, la consommation énergétique serait de 10 MJ/kg de NO.

Ce bilan énergétique, ainsi que les problèmes technologiques posés par les catalyseurs et les épurateurs qui interviennent dans la production de ces oxydes d'azote ont tout naturellement conduit à la recherche de nouvelles méthodes de synthèse des oxydes d'azote, la plus favorable étant celle qui correspond aux critères économiques du moment. La raréfaction des combustibles fossiles et la diminution du coût de l'énergie électrique par rapport aux autres sources d'énergie est telle que, parmi les différentes voies industrielles de fixation de N₂ (fig.48), celle qui met en jeu l'énergie électronucléaire est actuellement privilégiée. Elle permet d'envisager soit la formation d'hydrogène par électrolyse de l'eau (mais cette voie conduit à nouveau aux procédés classiques de fabrication de NH₃ et à l'utilisation de H₂ comme combustible), soit la synthèse directe des oxydes d'azote par décharge électrique dans des mélanges air-oxygène.

Dans ce chapitre, nous étudions la faisabilité d'un procédé de synthèse directe des oxydes d'azote à partir d'un plasma froid. Ce dernier est obtenu par une décharge microonde dans un flux d'air enrichi en oxygène. Il est évident que le développement industriel de ce procédé ne sera possible qu'à condition de permettre un rendement supérieur à celui des unités industrielles actuellement en fonctionnement, soit 60 MJ/kg de NO formé (135).

II - Etat actuel des connaissances sur la synthèse directe des oxydes d'azote

1) Considérations théoriques

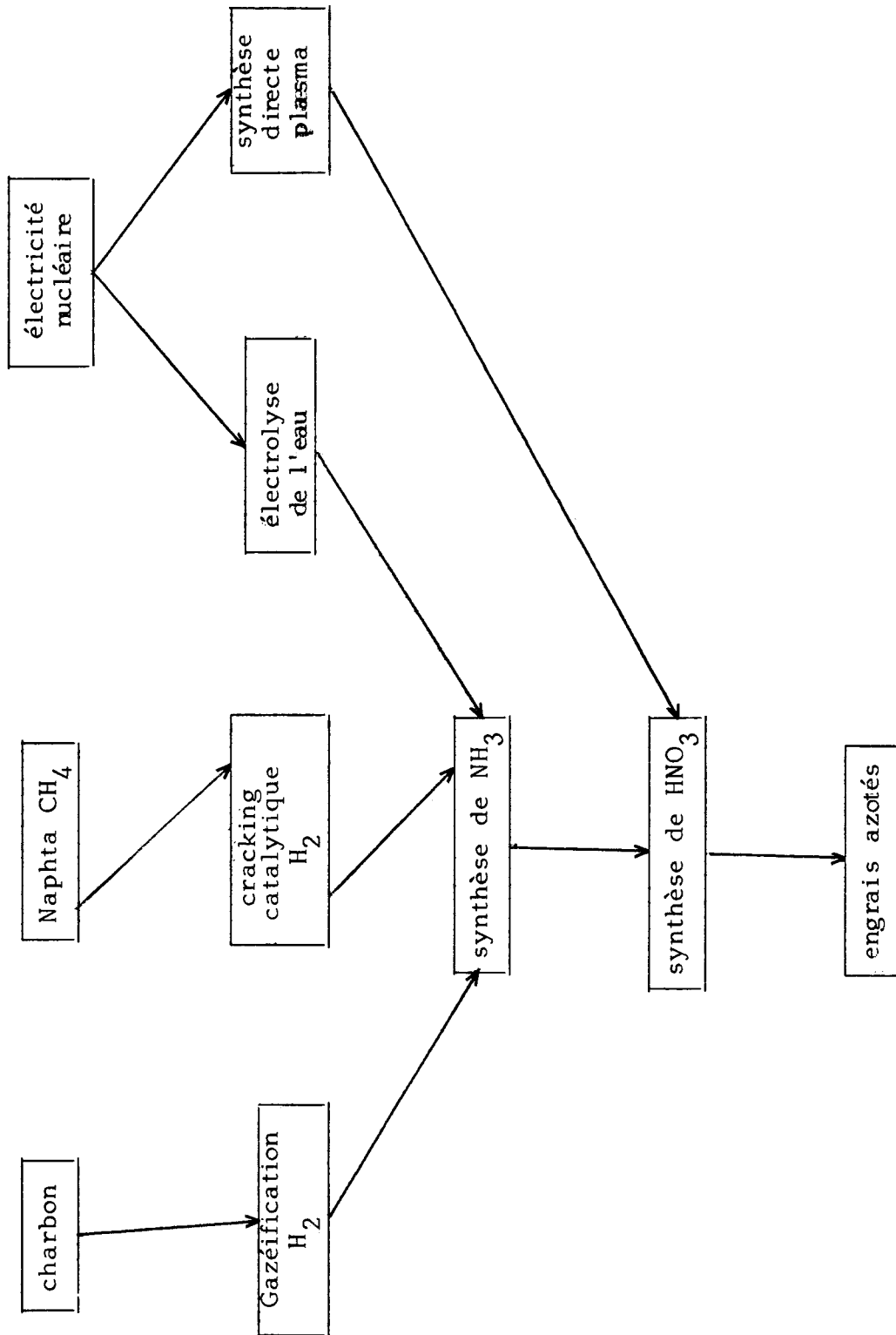


Figure 48 : Voies industrielles pour la production des engrais azotés

A température ambiante, l'azote et l'oxygène ne réagissent pas : la réaction VI-1 est endothermique (216 kcal / mole). Le diagramme d'équilibre thermodynamique de N_2 et O_2 à pression atmosphérique est présenté figure 49 : si on élève la température de l'air, de petites quantités de NO et de N_2O commencent à se former à partir de 1500 K. La concentration en NO produit est toujours largement supérieure à celle de N_2O et tend vers un maximum, obtenu à 3500 K, et correspondant à une fraction molaire d'environ 5% (en poids). Cependant, cette limite est difficile à atteindre puisque NO se redécompose rapidement en O_2 et N_2 lorsque la température diminue. A température plus élevée, la concentration en NO décroît rapidement, tandis que celles en azote atomique et en oxygène augmentent rapidement. Il est donc évident qu'il est impossible d'obtenir de grandes quantités de NO à partir d'un mélange à l'équilibre. Le processus le plus favorable, mis à profit dans la technologie des plasmas, consiste en une élévation de la température du mélange N_2-O_2 de façon à obtenir des densités élevées d'atomes ou de molécules d'azote ou d'oxygène ionisés. Ces espèces réactives produisent des oxydes d'azote, en quantité supérieure à celle obtenue dans les conditions de l'équilibre. Ces oxydes d'azote sont stabilisés par une trempe très rapide du mélange réactif.

2) Historique du procédé de synthèse directe des oxydes d'azote

L'utilisation des décharges électriques pour la synthèse directe des oxydes d'azote date du début du siècle : la production de NO à l'échelle industrielle dans un réacteur à arc a été réalisée en 1901 par le procédé Birkeland-Eyde en Norvège (136). Ce procédé, (inspiré des expériences de Lavoisier, 1782), consiste à faire jaillir un arc électrique (courant alternatif) dans l'air, à pression atmosphérique. Le rendement maximum obtenu, 1,25%, est extrêmement médiocre, mais le procédé se justifiait par l'abondance de l'énergie électrique d'origine hydraulique dans ce pays.

A la même époque, aux Etats Unis, Bradley et Lavejoy (136)

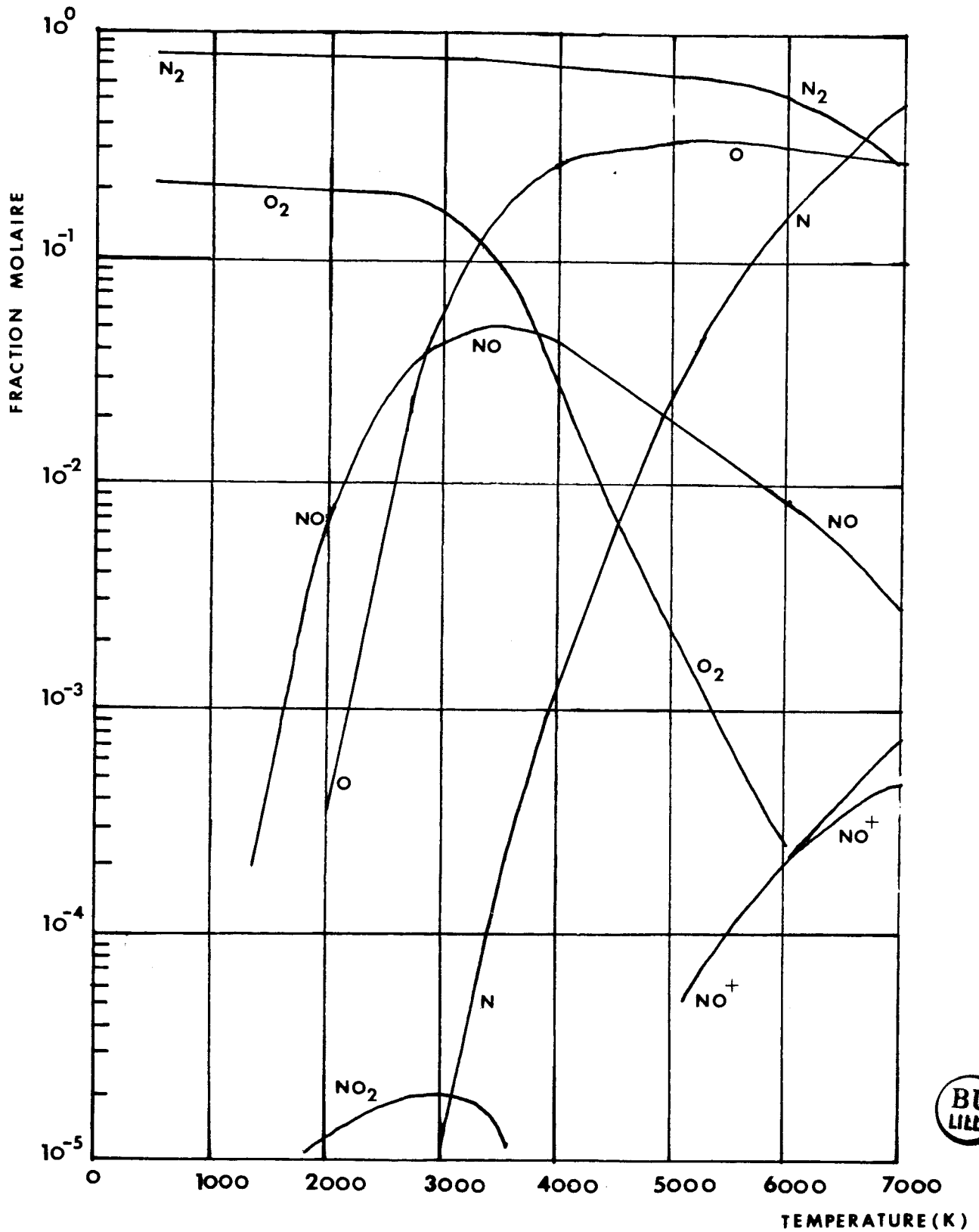


Figure 49 : Diagramme d'équilibre thermodynamique de N_2 et O_2 à pression atmosphérique

mettent au point un procédé utilisant une décharge à courant continu haute tension. Le rendement, dans les mêmes conditions que précédemment, est de 1,13 %. En 1910, Haber (137) obtient un rendement de 6,2 % en réalisant une décharge à courant continu dans l'air, à une pression de 100 Torr. En dépit de ces premiers résultats prometteurs, les recherches entreprises sur ce procédé de synthèse sont abandonnées pendant de longues années face aux améliorations technologique et économique du procédé Haber-Bosch.

L'essor spectaculaire que connaît la chimie des plasmas depuis ces quinze dernières années trouve son origine dans l'amélioration des méthodes de production et de diagnostic des gaz plasmagènes ainsi que dans la mise en évidence des phénomènes collisionnels et des mécanismes de transfert qui interviennent entre les différentes espèces excitées au cours des réactions.

Dès lors, beaucoup de progrès ont été accomplis depuis les premiers essais que nous venons de mentionner, et concernant la synthèse directe des oxydes d'azote. Dans les paragraphes suivants, nous présentons les travaux les plus récents relatifs à cette méthode. Il convient de préciser que les auteurs définissent l'efficacité de leur procédé de diverses façons, et il est parfois difficile de les comparer. Du point de vue des applications industrielles, il semble que le coût énergétique, évalué en unité d'énergie consommée rapportée à une unité de masse soit le paramètre déterminant pour l'estimation de la rentabilité du processus. Aussi, dans la mesure du possible, nous avons converti tous les résultats auxquels nous faisons référence en coût énergétique (noté CE) exprimé en MJ/kg NO.

Le tableau 13 résume l'ensemble des résultats que nous allons discuter.

3) Synthèse des oxydes d'azote dans des plasmas à pression atmosphérique

Dans la plupart des cas, les décharges à pression

Références	gaz utilisés	coût énergétique MJ/kg NO		R : % de NO dans le flux gazeux Rt : teneur en N ₂ fixe		caractéristiques des réacteurs	conditions expérimentales	
Polak (139)	Ar + Air N ₂ + Air	472 180				plasma d'arc	puissance 10-20 kW	
Boudert et coll. (142)	N ₂ + O ₂	125		R = 6,5 %		générateur à arc soufflé continu. Cathode W - anode tuyère Cu. Trempe par injection d'O ₂ et par injection d'eau	puissance 8-17 kW débit N ₂ : 20-52 Nl/mn O ₂ : 8-20 Nl/mn	
Bernickowski et coll. (143)	Air	100		R = 7 %		plasmatron guide d'onde microonde 2450 MHz décharge continue	puissance 2 kW débit 1,8 m ³ /h	
Benkov (140)	Air	410				plasmatron guide d'onde microonde décharge à impulsion	puissance 5 kW débit 0,5 m ³ /h	
Pollo (144)	Argon + Air	min	max	pour E min R	pour E max R	cathode W + quelques % Th refroidissement sur échangeur tubulaire à contre-courant d'eau trempe : 10 ⁶ deg/s	puissance 30 kW	
		250	380	1,07	2,46			
	Azote + Air	248	324	2,25	2,96	Cathode : Zr, anode : disque tournant refroidi à l'eau. Arc extérieur Trempe : 10 ⁷ deg/s		
	Air	342	700	2,40	2,87			
	Air	177	243	2,42	3,50			Cathode : Zr anode cylindrique Arc intérieur Trempe sur disque tournant trempe : 10 ⁷ deg/s
Air	106	178	2,80	4,75	cathode : Zr, trempe par injection d'eau puis les produits sont refroidis par injecteur à spirale trempe : 10 ⁸ deg/s			
Locqueneux (161)	N ₂ + O ₂			R = 6 %		décharge microonde 2450 MHz	débit 0,05 + 1,1 Nl/mn vitesse 5-100 cm/s 300 Torr N ₂ -O ₂ (50%) vitesse 21 cm/s	
Amouroux et coll. (147-149)	N ₂ + O ₂			Rt = 5 %		décharge inductive 40 MHz réacteur à contre courant (trempe par l'oxygène froid)	puissance 0,5 - 2 kW débit 2 Nl/mn pression 10 Torr pression 3,5-30 Torr	
	N ₂ + O ₂			Rt = 9,5 %		réacteur à cocourant (trempe par la paroi refroidie) sans catalyseur		
	N ₂ + O ₂			Rt = 19 %		avec dépôt de MoO ₃ et WO ₃ sur les parois (surface/volume = 0,5) WO ₃ est le plus efficace		
Alamayo (160)	Air	218		R = 6 %		décharge électrique I = 0,2 A	pression 100 Torr en recyclant 5% du produit formé dans la décharge, le rendement en NO est amélioré de 10 à 20%	
				R = 7 %				
Venugopalan (158)	N ₂ + O ₂			7,6 %	T°C	décharge microonde 13,6 MHz	P < 1 Torr débit < 1 mmol/h efficacité catalyseurs : Pt < CuO < Fe ₂ O ₃	
				34,2 %	90-130			} sans cata. } résultats dans le plasma
				8,1 %	600			
				36,2 %	90-130			} avec catalyseur : Pt }
					600			
				5,9 %	50			} sans cata. } résultats dans la postluminescence
		19,9 %	650					
		20,5 %	50					
		45,3 %	650	} avec cata. }				



Tableau 13 : Synthèse des oxydes d'azote

atmosphérique sont obtenues par passage d'un courant électrique très intense entre deux électrodes. Ces réactions sont effectuées à températures élevées (de l'ordre de 5000 K), dans des conditions d'équilibre thermodynamique. Elles nécessitent une trempe efficace et rapide des gaz afin d'éviter la redissociation des oxydes d'azote. D'une part, la trempe fige les réactions d'équilibre à haute température, et, d'autre part, participe directement à la synthèse : le système de trempe joue le rôle d'un 3ème corps permettant la recombinaison de N et de O en NO (138). La fraction de NO recueillie varie en fonction de la vitesse de trempe. Vursel et coll. (139) calculent que les pourcentages de NO piégés par rapport à la concentration initiale en NO sont de 95%, 80% et 5% pour des vitesses de trempe respectivement égales à 10^8 , 10^7 et 10^5 K/s. En adaptant un dispositif de trempe à un générateur à arc, ils obtiennent des résultats prometteurs : CE = 180 MJ/kg de NO pour un mélange $N_2 - O_2$ (139-140). C'est la première équipe à annoncer un coût énergétique aussi faible.

Avec un générateur à arc soufflé (141) alimenté en courant continu fonctionnant à l'azote, l'oxygène étant injecté en aval de la zone d'accrochage de l'arc, Coudert et coll. (142) calculent un coût énergétique de 125 MJ/kg NO et un taux d'azote fixé de 6,5%. La trempe (dont la vitesse n'est pas déterminée) est effectuée par l'injection d'oxygène. Une trempe supplémentaire par l'eau n'apporte pas d'amélioration. Ces résultats optimaux sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Czernikowski et coll. (143) avec une décharge microonde dans l'air : CE = 100 MJ/kg NO et une concentration en NO_x de 7% dans un flux gazeux de $1,8 \text{ m}^3/\text{h}$. Avec le même type de décharge Askenov (140) déclare un coût énergétique de 410 MJ/kg pour un débit de $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$.

Le problème technologique posé par la trempe est considérablement amélioré par Pollo (144). Le meilleur résultat signalé par cet auteur (CE = 106 MJ/kg NO) est trouvé avec un plasma d'arc dans l'air, la trempe étant effectuée par injection d'eau et refroidissement par un échangeur à spirale (10^8 K/S). En outre,

les résultats de Pollo (tableau 13) montrent qu'il est impossible d'obtenir, dans les mêmes conditions, la consommation énergétique minimale et la concentration maximale de NO formé. L'optimisation du système consiste en un compromis entre les conditions d'obtention de ces deux critères de rentabilité.

Ce problème est étudié de façon théorique par Cavadias et coll. (145-146) à l'aide de la méthode dite de "minimalisation de l'enthalpie libre" mise au point par White et coll. (147). La solution correspond à la production maximale de l'azote atomique dans un réacteur haute température, la trempe assurant la synthèse de NO par la réaction :



Les diagrammes d'équilibre du système N-O permettent d'établir que la pression a un rôle défavorable : son augmentation diminue la dissociation de N_2 . Aussi les travaux les plus récents sur la synthèse de NO s'orientent-ils vers la réalisation d'installations basses pressions.

4) Synthèse des oxydes d'azote dans des plasmas à basses pressions

Un nombre important de travaux ont été menés dans le domaine des faibles pressions. Les plus récents utilisent des décharges sans électrodes obtenues par l'intermédiaire de générateurs microondes ou de générateurs haute fréquence.

Amouroux et coll. (147) étudient la formation d'oxyde d'azote dans un plasma par induction à basse pression : 10 Torr. Un diagnostic spectroscopique établit le caractère hors d'équilibre du plasma ($T_e = 2-3$ eV, $T_v = 5000$ K, $T_r = 1500$ K). Deux types de réacteurs sont employés. Dans le cas d'un réacteur à contrecourant, l'oxygène "froid" est introduit dans le plasma d'azote, au niveau de la paroi de trempe. Le débit total est de 2 l/mn et la pression de 10 Torr. Le meilleur taux de fixation est de 5%. Dans le cas d'un réacteur à cocourant, les deux gaz sont envoyés à la

base du réacteur, et la trempe s'effectue uniquement par la paroi refroidie. Le taux de fixation obtenu est alors de 9,5%. En déposant des oxydes métalliques (WO_3 et MoO_3) sur la paroi du réacteur, un important effet catalytique est obtenu : le taux de fixation passe de 8 à 19% pour un domaine de pressions comprises entre 3,75 et 30 Torr (148-149). Aucune valeur du coût énergétique n'est annoncée.

Les premiers essais de catalyse hétérogène pour la synthèse des oxydes d'azote sont réalisés par Eremin et coll. (151-154). Ils utilisent une décharge basse pression et étudient l'influence de Pt, CuO, Ag et Fe sur la formation des oxydes d'azote à partir de leurs éléments. L'augmentation du rendement chimique constatée peut atteindre jusqu'à 20 fois (avec Pt) le rendement sans catalyseur. Le mécanisme proposé est basé sur des processus physicochimiques à la surface de la cathode. Ce mécanisme ne peut donc pas être appliqué au cas du système décrit par Amouroux. Etant donné le caractère fortement hétérogène de la réactivité de l'azote vibrationnellement excité (cf chapitre III § IV), il semble que l'étape déterminante de la réaction de formation de NO en phase hétérogène soit la chimisorption de la molécule $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_v$, suivie par la réaction avec l'oxygène mobile du catalyseur. La nature hors d'équilibre du plasma permet d'accélérer ce processus catalytique par rapport aux systèmes thermiques. Signalons qu'au moyen d'une injection de plasma dans un lit fluidisé de catalyseur, Amouroux et coll. (155) transposent cette réaction catalytique à pression atmosphérique, mais le pourcentage d'oxyde d'azote formé dans le flux gazeux n'est que de 2,8%.

L'oxydation de l'azote est également étudiée, à très basses pressions ($p < 1$ Torr) et pour des débits gazeux très faibles ($< 0,1$ mmol./h), par Venugopalan et coll. (156-159). Le plasma d'azote est obtenu par décharge microonde dans un mélange air-oxygène. L'étude est réalisée en fonction de la température et pour différents catalyseurs : pour $T > 500$ K le pourcentage de NO formé augmente exponentiellement dans la décharge, et linéairement dans la postluminescence. La présence de catalyseurs

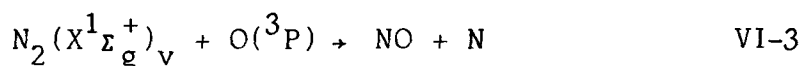
(Pt, CuO, Fe₂O₃) est plus efficace dans la postluminescence que dans le plasma. A 650°C, et en présence de Pt ou de CuO, le pourcentage de NO dans la postluminescence atteint 45% du flux gazeux. Ces résultats sont expliqués dans le cadre d'un mécanisme hétérogène à la surface des parois.

5) Position du problème

Le problème consiste à étudier la faisabilité d'un procédé de synthèse directe des oxydes d'azote qui, du point de vue coût énergétique, soit compétitif avec l'actuel procédé industriel utilisé. Notre objectif est donc de minimiser la quantité d'énergie consommée par unité de masse de NO formé.

Les résultats bibliographiques ainsi que nos études antérieures sur la réactivité du plasma froid d'azote nous permettent de mettre en relief plusieurs critères essentiels pour mener à bien le problème qui nous est posé.

Par des calculs thermodynamiques, Russanov et Fridman (134) montrent que parmi les espèces excitées d'un plasma d'azote, la molécule d'azote vibrationnellement excitée à l'état électronique fondamental joue un rôle déterminant dans la synthèse de NO, suivant la réaction :



Par ailleurs, nous avons (chapitre III §IV) mis en évidence l'importance de la réactivité hétérogène de la molécule $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans un plasma en non équilibre thermodynamique obtenu à partir d'une décharge microonde dans l'azote. Ces résultats confirment l'hypothèse que $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ est l'espèce prépondérante responsable de la synthèse des oxydes d'azote suivant la réaction VI-3, cette réaction ayant lieu principalement en phase hétérogène.

L'évolution de la concentration de $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ en fonction de la pression, étudiée par spectroscopie Raman multicanale, nous a permis de mettre en évidence que la concentration optimale

de cette espèce est obtenue pour les basses pressions (10 et 20 Torr). Il est cependant possible d'opérer jusqu'à 40 Torr tout en conservant une concentration appréciable en $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ pour $t_1 < 23$ ms (cf chapitre III, tableau 7).

Amouroux et coll. (147) constatent qu'outre son effet défavorable sur le taux de fixation de l'azote, une augmentation de la pression diminue la température vibrationnelle : la réactivité chimique de l'azote (estimée par la mesure du taux de fixation de N_2) est proportionnelle à son excitation vibrationnelle.

L'ensemble de ces observations mettent en évidence l'importance du rôle de l'énergie vibrationnelle dans le procédé de synthèse envisagé, et imposent de travailler à basses pressions. Dans le cadre d'une éventuelle application industrielle, la pression de travail que nous nous sommes fixée est la pression la plus élevée compatible avec un bon rendement de cette synthèse (favorisée par $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$) : $P_{N_2} \approx 32$ Torr.

III - Conditions expérimentales

Un schéma du dispositif expérimental utilisé est représenté figure 50. Le flux du mélange gazeux azote-oxygène, créé par un pompage continu est excité par l'intermédiaire d'une décharge microonde. Le dispositif d'excitation (générateur et cavité) est décrit chapitre IV §III. Les conditions opératoires sont telles que l'adaptation de la cavité est optimale : la puissance réfléchie est nulle.

Le réacteur est un tube de quartz de 15 mm de diamètre intérieur. Le taux de dissociation de l'azote étant très largement influencé par les parois du réacteur, celui-ci est, avant chaque série de mesures, traité à l'acide fluorhydrique à 50%, rincé à l'eau, au méthanol et à l'éther.

Un manomètre à mercure permet de contrôler la pression au niveau de la décharge. La pression d'azote est gardée constante

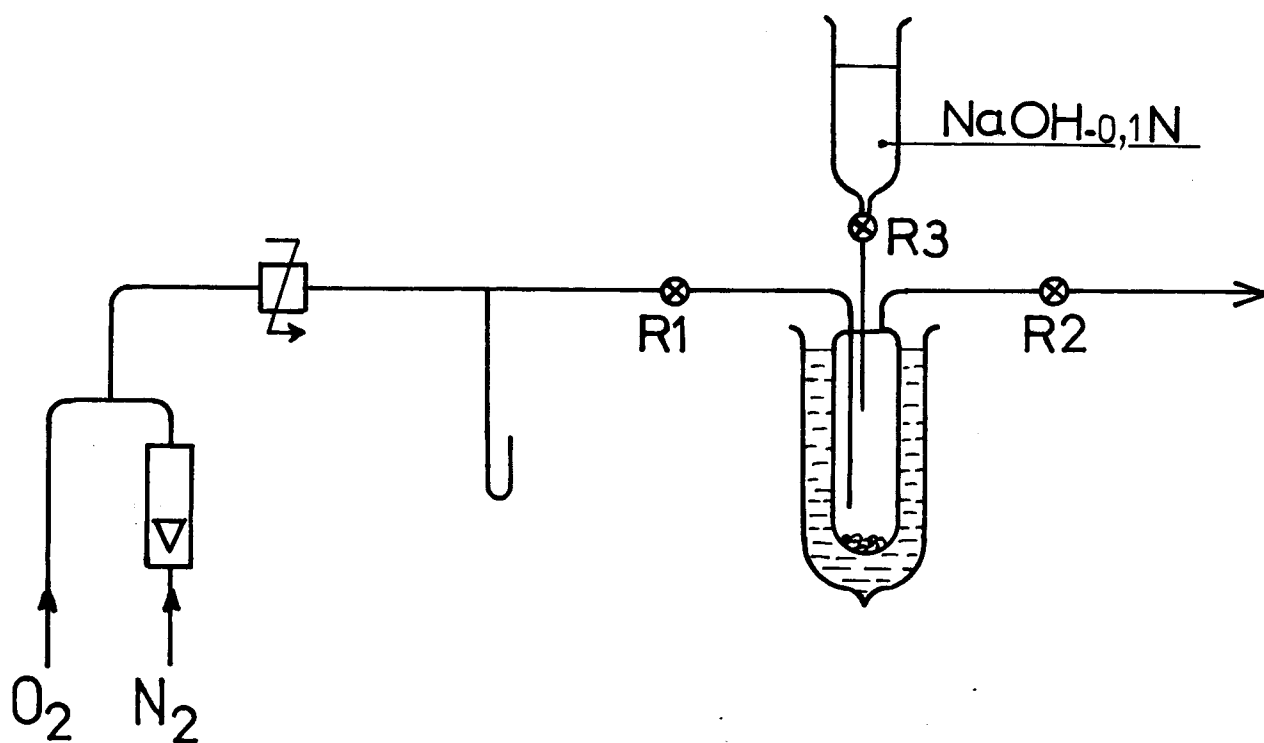
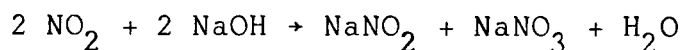


Figure 50 : Dispositif expérimental adapté à l'étude de la synthèse des oxydes d'azote

et égale à 32 Torrs, le débit est mesuré par un débitmètre à flotteur BROOKS.

Les oxydes d'azote formés sont condensés dans un piège à azote liquide puis dosés chimiquement par la soude selon la réaction :



Le monoxyde d'azote produit dans la décharge est oxydé en dioxyde d'azote par l'oxygène en excès dans le milieu. La faible vitesse du flux gazeux (0,1 m/s) permet d'une part l'oxydation complète du NO en NO₂ et, d'autre part, le piégeage de la totalité du NO₂ formé.

La réaction ayant lieu en dynamique, toutes les mesures que nous avons effectuées sont relatives au piégeage des oxydes d'azote formés pendant une durée de 15 minutes. L'arrêt de la réaction est provoqué par l'arrêt de la décharge. Puis, le système est remis à pression atmosphérique et une quantité connue d'une solution de soude 0,1 N est introduite dans le piège, les produits formés étant condensés. Lorsque la soude est gelée, on ferme les robinets R₁ et R₃ (cf figure 50) et on évacue l'air atmosphérique présent dans le piège. Puis, les robinets R₁, R₂ et R₃ étant fermés, on réchauffe progressivement le piège jusqu'à la température ambiante tout en agitant vigoureusement. Le dosage en retour de la soude qui n'a pas réagi est effectué au minimum 4 heures plus tard avec une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N. On s'assure ainsi que la réaction est bien terminée. En respectant cette précaution, la reproductibilité des mesures est obtenue à 2% près.

Les catalyseurs utilisés sont les trioxydes métalliques du molybdène et du tungstène. Le dépôt est réalisé soit par sublimation des oxydes commerciaux par chauffage dans la décharge, soit par combustion d'un fil métallique de 0,25 mm de diamètre dans un flux d'oxygène actif. Cette seconde technique, qui permet la préparation in situ des oxydes métalliques se révèle la meilleure.

Elle permet d'obtenir un dépôt uniforme dont la qualité est reproductible. L'épaisseur du dépôt obtenu par la première méthode est difficilement contrôlable, et les résultats sont moins bons. Le catalyseur est situé dans le dard, c'est-à-dire très près de la décharge, mais en aval de cette dernière, sur une longueur d'environ 10 cm. L'extension du dépôt catalytique sur une vingtaine de cm dans la postdécharge n'a pas d'effet. Lorsque le catalyseur est situé dans la décharge, l'excitation du mélange gazeux nécessite une énergie (≥ 200 watt) telle que la consommation énergétique devient trop élevée pour que notre procédé soit applicable. D'autre part, il est nécessaire d'opérer avec une température du catalyseur suffisamment basse pour éviter la formation de vapeurs métalliques. Par ailleurs, il apparaît souhaitable que le catalyseur soit régénéré par l'oxygène atomique ou par des molécules d'oxygène excitées dont la durée de vie est très courte.

IV - Résultats expérimentaux

1) Influence de la teneur en oxygène et de la puissance incidente

Le gaz soumis à la décharge est un mélange azote-oxygène. En vue de l'application industrielle du procédé on utilise plus particulièrement l'air. Cependant, il faut noter que l'enrichissement de l'air en oxygène améliore le rendement de synthèse. Nous avons testé des mélanges gazeux dont la teneur en oxygène varie de 29 à 43%. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 51. Quelle que soit la puissance fournie par le générateur, les conditions optimales correspondent à un mélange contenant 65% de N_2 et 35% de O_2 . La pression totale est alors égale à 50 Torr, et le flux gazeux est de 22 Nl/h. Par contre, l'adjonction d'oxygène en aval d'une décharge dans l'air n'a pas d'effet.

D'après les courbes de la figure 51, on observe également que la consommation énergétique est d'autant plus faible que la puissance fournie par le générateur diminue. Pour

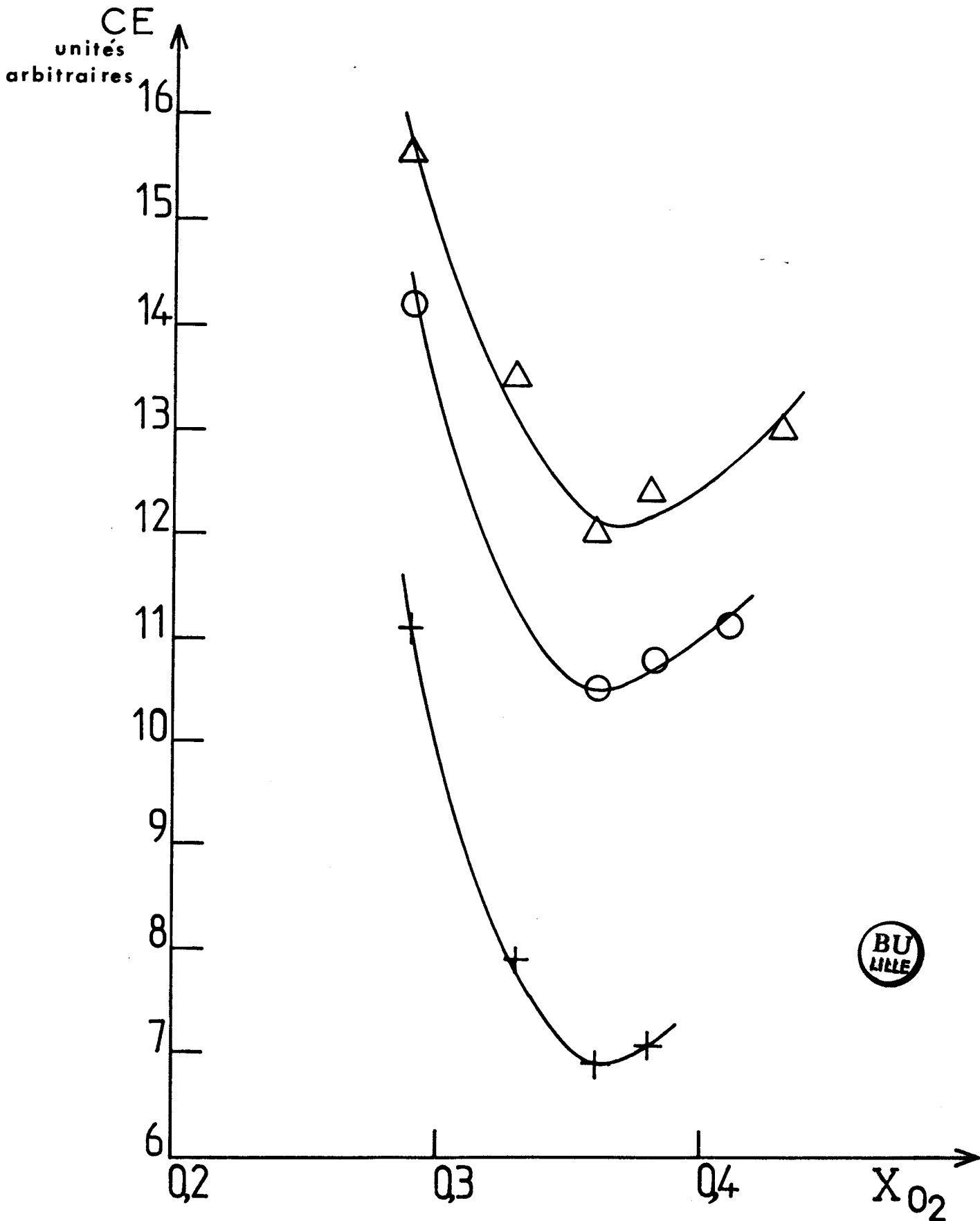


Figure 51 : Etude de la consommation énergétique (CE) en fonction de la fraction molaire d'oxygène (x_{O_2}) (sans catalyseur)
 $P_{N_2} = 32$ Torr Δ : $P_i = 60$ W
 O : $P_i = 40$ W
 + : $P_i = 20$ W

un mélange N_2 -35% O_2 , la puissance minimale nécessaire pour effectuer la synthèse de NO (sans catalyseur) est de 10 watt. Dans de telles conditions, la consommation énergétique est de 43 MJ/kg de NO et la reproductibilité des mesures est obtenue à 2% près. La concentration molaire des oxydes d'azote dans le flux gazeux est de 4%.

2) Influence des catalyseurs sur la consommation énergétique

a) *Influence de MoO_3 et de WO_3*

Dans le but d'évaluer l'amélioration apportée par la présence de catalyseur lors de la synthèse des oxydes d'azote, la consommation énergétique est mesurée pour un mélange à 35%, une puissance incidente de 10 watt et deux catalyseurs, MoO_3 et WO_3 . Dans ces conditions, la consommation énergétique en présence de MoO_3 est de 28 MJ/kg de NO, ce qui correspond à une amélioration de 35% par rapport aux résultats obtenus sans catalyseur. La concentration molaire des oxydes d'azote dans le flux gazeux est de 6%. En présence de WO_3 , la consommation énergétique est améliorée de 26% : la consommation énergétique est égale à 32 MJ/kg de NO.

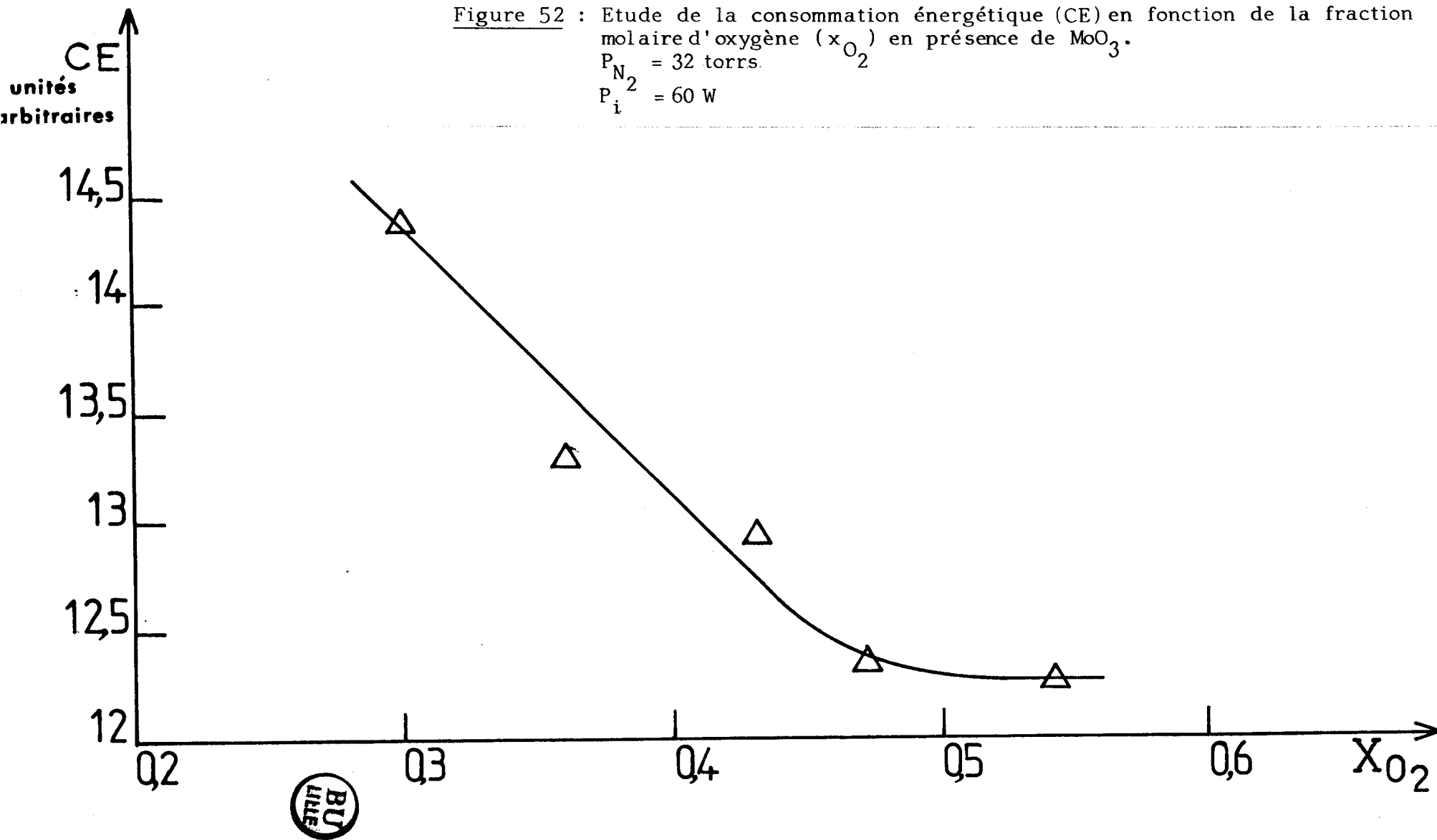
Lorsque la puissance incidente augmente de 10 à 15 watt, la concentration en oxydes d'azote formés augmente de 11%, mais, parallèlement, la consommation énergétique croît de 30%. Ce résultat est en accord avec une observation déjà formulée par Pollo (144) : il n'est pas possible d'améliorer simultanément la consommation énergétique et le taux de fixation de l'azote.

En présence de catalyseur (MoO_3), et à puissance incidente donnée, la consommation énergétique diminue lorsque x_{O_2} augmente pour $x_{O_2} \leq 0,47$ (figure 52). Cependant pour $x_{O_2} = 0,47$, la pression totale est telle que le fonctionnement de la décharge nécessite une puissance incidente minimale de 60 watt, ce qui correspond à une consommation énergétique bien supérieure à celle obtenue dans les conditions précédentes.

Figure 52 : Etude de la consommation énergétique (CE) en fonction de la fraction molaire d'oxygène (x_{O_2}) en présence de MoO_3 .

$P_{N_2} = 32$ torrs.

$P_i = 60$ W



Les oxydes d'azote adsorbés sur les catalyseurs peuvent être désorbés par chauffage des parois du réacteur. Dans le cas de MoO_3 , on obtient ainsi une amélioration du rendement énergétique de l'ordre de 20%. Mais, ce calcul ne tient pas compte de l'énergie consommée pour réaliser la désorption.

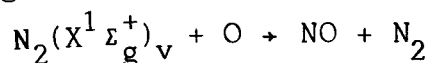
b) Essais complémentaires

Ces essais ont pour but de tester l'efficacité catalytique de CuO . Ils sont réalisés à 20 Torr avec une cavité résonnante du type Broïda (chapître IV § II). Les résultats obtenus laissent espérer des résultats prometteurs car CuO est plus efficace que MoO_3 . Dans les mêmes conditions opératoires, on observe, par rapport aux résultats obtenus sans catalyseur, une amélioration de 5% en présence de MoO_3 et de 30% en présence de CuO . Ces catalyseurs (commerciaux PROLABO) recouvrent les parois du tube à la sortie de la décharge, sur une longueur d'environ 10 cm. Les résultats sont améliorés de 95% si l'on chauffe CuO à 860°C (cette valeur ne tient pas compte de l'énergie dépensée au cours du chauffage). Pour une telle température, MoO_3 est détruit.

3) Etude du rôle de différents facteurs gouvernant la concentration en $\text{N}_2(X^1_g^+)_v$

a) Influence de la surface du réacteur

Une des principales espèces responsables de la synthèse des oxydes d'azote est la molécule $\text{N}_2(X^1_g^+)_v$ qui réagit avec l'oxygène en phase hétérogène :



Cette réaction est donc favorisée par tout facteur favorable à la désactivation de $\text{N}_2(X^1_g^+)_v$ en phase hétérogène (et en particulier par augmentation de la surface du réacteur). On observe en effet une amélioration du coût énergétique de 10% en présence de laine de verre. La présence ou l'absence de catalyseur ne modifie pas ce pourcentage.

b) *Influence de divers additifs gazeux (catalyseurs de dissociation de N_2)*

La molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ est créée non seulement dans la décharge, mais également dans la postluminescence au cours de réactions faisant toutes intervenir les atomes d'azote (chapitre I § III.2). L'adjonction de divers catalyseurs de dissociation de l'azote (O_2 , NO , NH_3 , SF_6) (162) (chapitre I, § II.2c) sur le rendement énergétique de la synthèse de NO est un paramètre important dont nous nous proposons d'étudier l'influence. Par ailleurs, signalons qu'Alamavo (160) revendique une amélioration du rendement énergétique de la formation de NO de 10 à 20% par recyclage de 5% du produit formé. L'auteur opère à 100 Torr et effectue une décharge dans l'air.

- *Adjonction de NO , NH_3 , O_2 , H_2O*

L'adjonction de ces substances en amont d'une décharge dans l'air et à de très faibles teneurs entraîne une augmentation de la consommation énergétique, d'autant plus importante que la quantité de gaz ajouté est élevée. Ce comportement est observé en présence ou non des catalyseurs MoO_3 et WO_3 .

Ces résultats sont en contradiction avec ceux d'Alamavo (160) dont l'interprétation apparaît d'ailleurs peu clairement. En effet, l'accroissement de $[N_2(X^1\Sigma_g^+)]_v$ dû à l'augmentation du taux de dissociation de N_2 ne peut être observé, comme nos résultats expérimentaux ci-dessus en témoignent, que par addition à l'état de traces de ces catalyseurs de dissociation à N_2 "purifié". L'effet catalytique est d'autant moins marqué que le degré de pureté de N_2 est moindre (163). Or Alamavo opère dans une décharge dans l'air.

- *Adjonction de SF_6*

L'adjonction de 0,45% de SF_6 dans le flux gazeux, en amont de la décharge, améliore la consommation énergétique de la synthèse de NO_x de 25%. Cette valeur est obtenue en absence ou en présence de catalyseur "frais". La teneur en SF_6 pour

laquelle le rendement énergétique est optimum ne dépend pas de la puissance incidente. Le pourcentage d'amélioration du rendement énergétique est également indépendant de la puissance incidente.

L'adjonction de SF_6 en amont de la décharge provoque un dépôt de soufre sur les parois du tube à décharge. Ce dépôt de soufre empoisonne les catalyseurs MoO_3 et WO_3 dont l'efficacité décroît au cours du temps. Nous n'avons donc pas retenu cette méthode. Par adjonction de NF_3 , on obtient une amélioration du coût énergétique similaire à celle obtenue avec SF_6 , tout en s'affranchissant des problèmes posés par le dépôt de soufre. Il semble que les atomes de fluor interviennent et aient un rôle efficace au cours de la synthèse, agissant soit au niveau de la dissociation de N_2 (mais c'est peu probable car on opère sur l'air) soit au niveau de la fixation de l'azote. Des études complémentaires s'imposent pour préciser le mécanisme impliqué. Il serait également intéressant d'étudier l'influence de WF_6 et de MoF_6 . Ces gaz présentent le double avantage de contenir des atomes de fluor et de permettre d'obtenir très facilement un dépôt de W ou de Mo qui s'oxyderait rapidement en WO_3 et en MoO_3 en présence des atomes d'oxygène en excès dans le milieu. Ces substances, de très haute toxicité, nécessitent des précautions d'utilisations particulières, et il ne nous a pas été possible de les tester. Elles sont en outre très onéreuses. Ces deux derniers points sont en défaveur de leur utilisation dans un procédé d'application industrielle.

V - Premiers essais relatifs à la synthèse des oxydes d'azote à débits gazeux élevés

La synthèse directe des oxydes d'azote obtenus à partir d'un plasma sous pression réduite se révèle être un procédé très efficace du point de vue de la consommation énergétique. On peut certes objecter qu'une part de l'économie d'énergie ainsi réalisée sera, par la suite, obérée par la nécessité de comprimer le gaz. En réalité, cette compression peut être réalisée

en récupérant d'une part l'énergie de refroidissement de la cavité de décharge, et, d'autre part, l'énergie due à la détente des gaz lors de leur utilisation (fig. 53). Ce dernier procédé est d'autant plus efficace que le jet de gaz est rapide (régime supersonique), facteur également favorable à un meilleur non-équilibre thermodynamique après la décharge.

Ces considérations nous ont conduits à envisager la synthèse des oxydes d'azote pour des vitesses du flux gazeux aussi élevées que possible et des pressions plus élevées, et donc plus compatibles avec les conditions opératoires industrielles. Ces nouvelles contraintes nous ont amenés à installer un dispositif expérimental permettant d'obtenir des débits gazeux élevés et à mettre au point une méthode de dosage des oxydes d'azote formés dans un plasma d'air à débit élevé.

1) Dispositif expérimental permettant d'obtenir des débits gazeux élevés

Afin de permettre de diminuer le coût d'investissement et de fonctionnement du procédé de synthèse, nous avons mis au point un dispositif fonctionnant avec l'air atmosphérique au lieu du mélange azote-oxygène. (fig. 54).

Le laboratoire est équipé d'une alimentation en air comprimé, dont la pression de sortie est 6 bars, et que nous utilisons comme gaz plasmagène. Afin de protéger efficacement l'installation contre les détériorations provoquées par des corps étrangers en suspension dans le fluide canalisé, un filtre de type FLI 400 est installé sur la canalisation d'air comprimé, en aval d'un détendeur de type 041C. La pièce maîtresse de ce détendeur est un ressort interchangeable permettant d'obtenir des pressions aval de 0,21 à 14 bars. Les débits gazeux sont mesurés grâce à un rotamètre de type UAIO-DM50. Différents flotteurs permettent de couvrir une gamme de débits variant de 50 à 200 m³/h. Toutes les canalisations, en amont de la décharge, ont un diamètre de 26mm. L'installation d'un système divergent-convergent permet d'augmenter la vitesse du flux gazeux au niveau de la décharge, ou en aval de cette dernière.

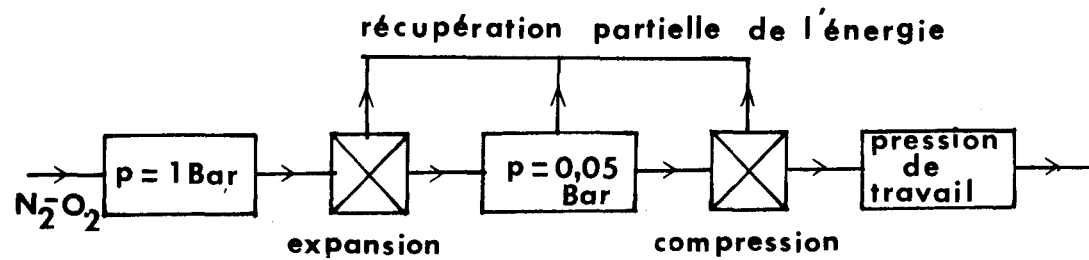
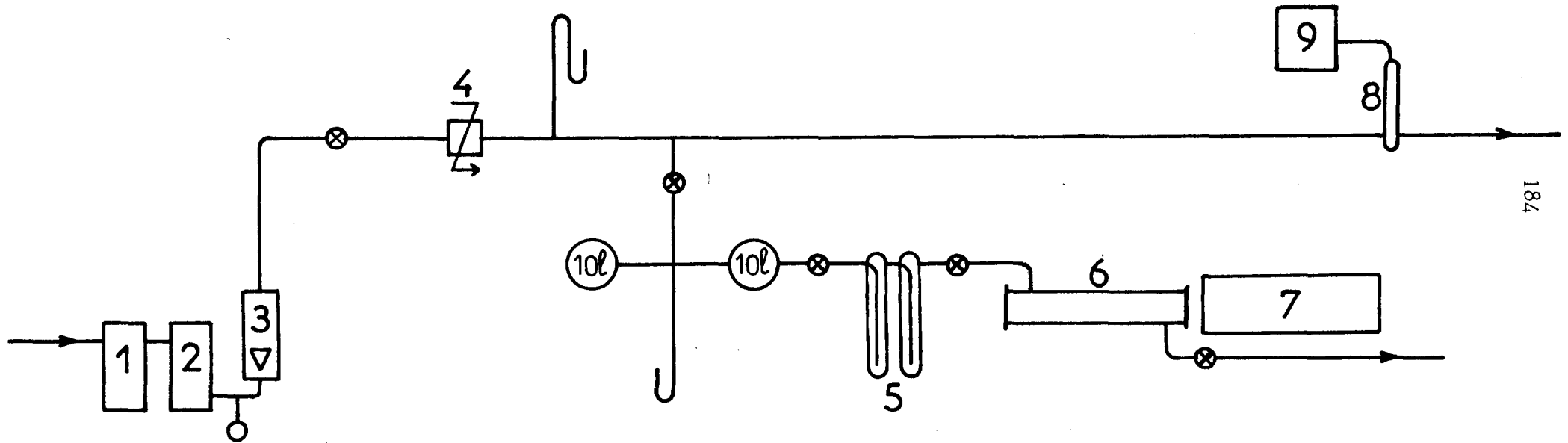


Figure 53 : Diagramme d'une installation destinée à la récupération de l'énergie perdue au cours de la synthèse des oxydes d'azote



184

- 1 Filtre FLI 400
- 2 Détendeur 041C
- 3 Rotamètre VA10 - DM 50
- 4 Générateur microonde
- 5 Pièges à azote liquide
- 6 Cellule de mesure
- 7 Dispositif d'adsorption optique
- 8 Capteur anémomètre
- 9 Boîtier anémomètre

Figure 54 : Dispositif expérimental adapté à la synthèse et au dosage des oxydes d'azote dans des systèmes dynamiques à débits élevés



L'évacuation des gaz se fait par l'intermédiaire d'une pompe ALCATEL de type 1200A. C'est une pompe à un étage de débit nominal $200 \text{ m}^3/\text{h}$. Elle est équipée d'un dispositif extérieur de refroidissement à l'eau sur la circulation d'huile. Un anémomètre Hontzsch de type ASD G/F branché sur le tuyau d'évacuation de la pompe permet une mesure précise de la vitesse des gaz.

La pression est mesurée en différents points du montage au moyen de capteurs PIRANI LKB reliés à un boîtier de jauge "autovac jauge" du type 32943.

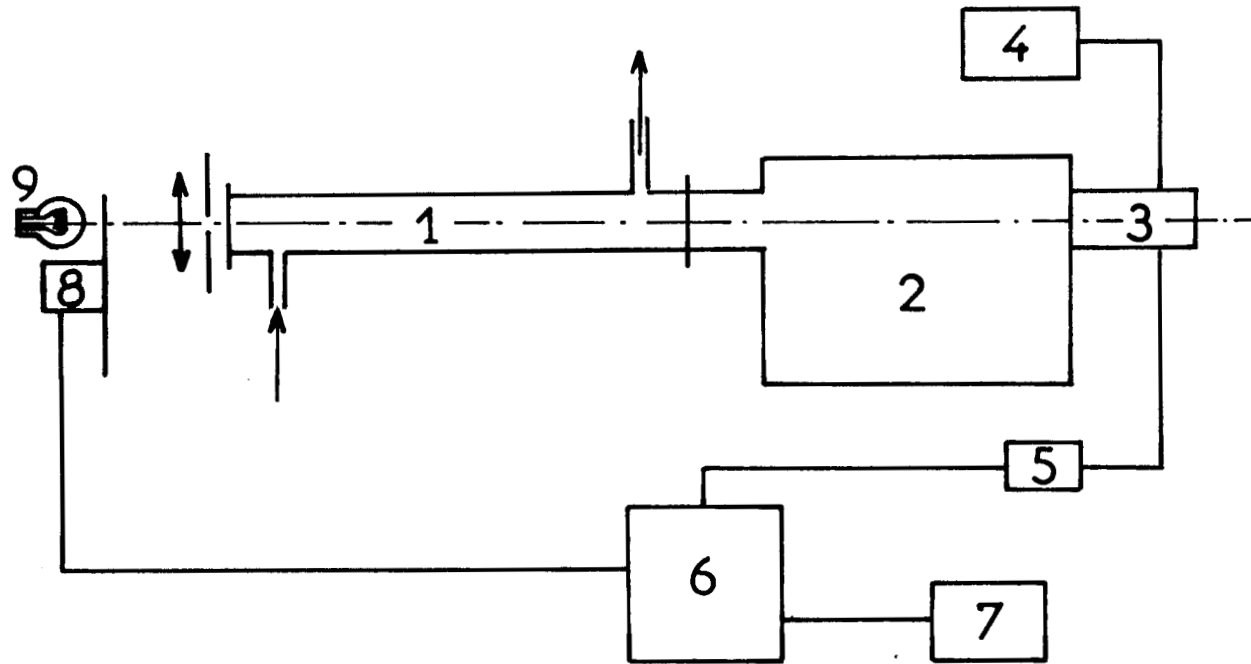
2) Mise en oeuvre d'une méthode de dosage des oxydes d'azote formés dans un plasma d'air à débit élevé

Lors des premiers essais de synthèse de NO_x pour des vitesses importantes du flux gazeux ($\approx 400 \text{ m/s}$ à 100 Torr) obtenue avec un divergent $\varnothing = 8\text{mm}$, $\varnothing = 26\text{mm}$) le dosage des oxydes formés s'est révélé être un problème crucial. Le dosage chimique de NO_x formé dans la décharge n'est plus possible en dynamique (le piégeage de NO_x par l'azote liquide est très incomplet comme en témoigne la valeur constante de la teneur en NO_x dosée dans 4 pièges installés en série).

La méthode chimique précédemment décrite (§ III) étant inutilisable, nous nous sommes orientés vers la spectroscopie. Le spectre IR de NO présente une bande caractéristique très intense à 1850 nm ; cependant, le spectromètre IR (Perkin Elmer 1330) dont nous disposons est peu sensible et ne permet pas le dosage de NO dans nos conditions expérimentales.

Nous avons donc envisagé une méthode de dosage optique basée sur la spectroscopie d'absorption par NO_2 (fig.55). La cellule de mesure, longue de 80cm ($\varnothing = 40\text{mm}$) est traversée par un faisceau de lumière parallèle, issu d'une lampe à Xe alimentée sous 15V par un générateur de courant continu. La lumière transmise est envoyée par l'intermédiaire d'un monochromateur

Figure 55 : Dispositif d'absorption optique permettant le dosage des oxydes d'azote



- 1 Cellule de mesure ($l = 0,80$ m)
- 2 Monochromateur
- 3 P.M.
- 4 Alimentation du P.M.
- 5 Adaptateur d'impédance
- 6 Détecteur synchrone
- 7 Enregistreur potentiométrique
- 8 Modulateur
- 9 Lampe à Xe alimentée sous 15 volts



sur un photomultiplicateur (type RCA 1P21) dont la réponse spectrale est maximum dans la gamme 400-500nm. Le signal est analysé par un amplificateur à détection synchrone relié à un enregistreur potentiométrique. Le spectre d'absorption de NO_2 ayant été préalablement enregistré, le monochromateur est réglé sur la bande d'absorption la plus intense située à 448 nm, et la variation d'intensité de cette bande est enregistrée en fonction de la teneur en NO_2 . Cependant le dosage en dynamique du NO formé dans la décharge n'est pas possible, car la durée du transit de NO dans la cellule de mesure ($\approx 10\text{ms}$) est trop faible pour que le NO soit oxydé en NO_2 par l'oxygène en excès.

Nous avons donc mis au point une méthode permettant l'oxydation du NO en NO_2 avant son dosage par absorption : on prélève un échantillon dont la concentration est égale à la concentration stationnaire en NO dans le système (R_1 ouvert - R_2 fermé). Après oxydation, NO_2 est piégé dans l'azote liquide (R_1 fermé - R_2 R_3 R_4 ouverts) puis, après réchauffement (R_2 - R_3 fermés), est acheminé vers la cellule de mesure (R_3 ouvert - R_3 fermé). Un étalonnage est réalisé dans les conditions de débit et de pression de chaque manipulation. Ce dispositif de spectroscopie d'absorption que nous avons mis au point est parfaitement adapté au dosage de NO_2 dans nos conditions expérimentales.

3) Perspectives d'amélioration du procédé de synthèse des oxydes d'azote dans des systèmes à débits élevés

Dans l'état actuel des recherches, le résultat optimum est de 150 MJ/kg de NO formé (sans catalyseur). Cette valeur est de l'ordre de grandeur des résultats obtenus avec une torche à plasma.

Dans un premier stade, il serait judicieux d'orienter le travail vers la recherche de la géométrie d'un réacteur donnant le meilleur taux de fixation de l'azote. L'obtention d'un flux gazeux non turbulent est un paramètre important qui a fait l'objet d'un récent travail aux Etats Unis (164). La synthèse

de NO_x est réalisée au moyen d'une décharge entre électrodes. Le profil de l'électrode est tel qu'il donne lieu à un effet de Venturi et déplace l'arc dans la zone où la vitesse du flux gazeux est plus faible, ce qui améliore le taux de fixation de l'azote.

L'utilisation d'un réacteur à géométrie variable permettant de modifier aisément la vitesse du flux gazeux traversant la décharge, devrait se révéler intéressante pour la poursuite de cette étude : il s'agit, quelles que soient les conditions de travail initiales, de ralentir le flux gazeux au moment de son excitation dans la décharge. Ce problème devrait pouvoir être solutionné grâce à l'emploi de canalisations concentriques, de type divergent-convergent, et capables de coulisser à l'intérieur d'une enveloppe principale.

VI - Conclusion

La synthèse directe des oxydes d'azote par un procédé plasma est caractérisée par le fait que la réaction azote-oxygène se produit dans un état de non-équilibre thermodynamique. En effet, la température de vibration de la molécule d'azote est élevée (de l'ordre de 3500 K) alors que les températures de rotation et de translation sont faibles (voisines de la température ambiante). Dans ces conditions, l'énergie nécessaire pour obtenir la réaction étant très faible, il n'est pas nécessaire d'effectuer une trempe pour recueillir les oxydes d'azote. Ceci est un avantage par rapport aux méthodes de production de NO_x dans un plasma à haute température pour lesquelles le problème de trempe est essentiel : la température élevée du système provoque la redissociation de NO.

Les résultats concernant la consommation énergétique par unité de masse de NO formé par le procédé à pression réduite décrit dans ce chapitre révèlent une amélioration de 53% par rapport au procédé industriel actuellement utilisé, et de 78% par rapport à ceux obtenus avec une torche à plasma.

Cependant, compte tenu des résultats présentés précédemment, il semble que les rendements énergétiques puissent encore être améliorés grâce à différents facteurs :

- la mise à profit du caractère hétérogène de la réactivité de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ implique une amélioration substantielle du rendement énergétique de la réaction de synthèse de NO par augmentation de la surface spécifique du catalyseur,
- l'adjonction de MoF_6 et de WF_6 au plasma d'air apparaît favorable pour deux raisons complémentaires, d'une part ceci constitue une manière simple d'obtenir un revêtement catalytique de MoO_3 et WO_3 , d'autre part, vient s'ajouter l'effet bénéfique des atomes de fluor sur le rendement énergétique du procédé de synthèse. Notons que le mécanisme de ce dernier processus reste à élucider,
- les oxydes d'azote adsorbés sur le catalyseur sont facilement désorbés par chauffage. Cette technique ne peut se révéler efficace que si l'énergie nécessaire à la désorption est suffisamment faible pour ne pas obérer l'amélioration du rendement énergétique. La température minimale utile pour la désorption est relativement peu élevée ($450^\circ C$) et il doit être possible de l'obtenir à partir d'un système de refroidissement de la décharge, permettant de récupérer l'énergie dissipée,
- les résultats préliminaires d'une étude en cours avec CuO laissent supposer que ce catalyseur remplacera efficacement MoO_3 et WO_3 dans les travaux futurs. D'une part son efficacité leur est supérieure dans des conditions normales de températures. D'autre part, ce catalyseur laisse espérer des résultats d'autant plus prometteurs qu'en élevant la température, CuO devient actif non seulement au voisinage de la décharge, mais également dans toute la psotdécharge, ce qui n'était pas observé avec MoO_3 . La température nécessaire pour observer de tels résultats est de l'ordre de $900^\circ C$. A cette température, MoO_3 est totalement détruit par sublimation.

Il est bien évident que ce procédé ne pourra être retenu qu'après une étude thermique prenant en compte l'énergie dépensée pour chauffer le dépôt catalytique.

L'effet de l'adjonction des différents dérivés fluorés gazeux devra également être étudié en présence de CuO .

L'ensemble de cette étude ouvre la voie à la synthèse directe des oxydes d'azote. Cette technologie apparaît crédible, à condition de pouvoir combiner les techniques plasma et catalytique, et dépend bien évidemment de l'évolution du prix des ressources énergétiques. Il pourrait également être intéressant d'envisager la synthèse de l'ammoniac par un procédé plasma mettant en jeu l'azote et le charbon, ce dernier étant utilisé en tant que source d'hydrogène. Signalons que si l'utilisation des plasmas pour la synthèse de NO_x n'a pas encore détrôné le procédé Haber-Bosch dans les pays industrialisés, cette technique est très largement utilisée à plus petite échelle, dans les pays en voie de développement pour lesquels l'importation de fertilisants est économiquement impossible (165). Les sources d'énergie utilisées sont alors celles qui sont localement disponibles : énergie solaire, hydraulique ou éolienne (165). Le développement de telles techniques pourra, dans le futur, avoir des répercussions relativement importantes sur l'importation des engrais azotés (et des céréales) pour les principaux pays producteurs, et modifier les données économiques du problème.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail, dont le thème central porte sur les plasmas froids d'azote, est orienté vers deux domaines complémentaires:

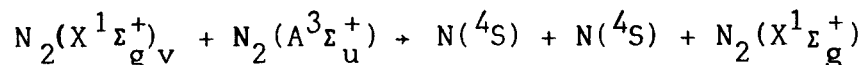
- Une meilleure connaissance de la réactivité des vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote. L'interprétation de la longue durée de vie apparente des atomes d'azote $N(^4S)$, la formation, le diagnostic et la réactivité de la molécule d'azote vibrationnellement excitée à l'état électronique fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ sont abordés.

- Le contrôle de l'utilisation rationnelle de l'énergie de ces deux espèces du plasma froid d'azote, illustré respectivement par deux applications industrielles :

. La destruction des oxydes d'azote résiduels dans les unités de fabrication d'acide nitrique

. La synthèse directe des oxydes d'azote par des procédés plasma.

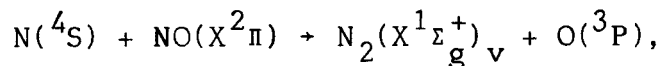
Un phénomène original, dénommé "effet de long contact" est observé dans l'interaction entre un plasma froid d'azote et CO et met en évidence la production d'azote atomique au sein du plasma froid. Par des mesures cinétiques et spectroscopiques, on démontre que cet effet résulte de la superposition de réactions en phases homogène et hétérogène pouvant en première approximation, être envisagées séparément. Le facteur déterminant du processus en phase hétérogène est l'état des parois du réacteur caractérisé par des centres actifs capables de fixer des molécules vibrationnellement excitées ou non. Le rôle de la molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ est élucidé. Les molécules N_2 et CO étant isoélectroniques, on transpose le schéma réactionnel proposé aux mécanismes propres du plasma froid d'azote. Une dissociation in-situ de l'azote selon :



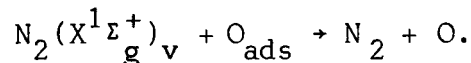
interprète la longue durée de vie des atomes d'azote.

La détection et la recherche des conditions optimales de production de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ présentent un grand intérêt tant sur le plan fondamental qu'appliqué. La répartition vibrationnelle de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ dans un plasma froid d'azote et dans un mélange réactif plasma froid d'azote - monoxyde d'azote est déterminée. Le diagnostic de la molécule $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ est réalisé par spectroscopie Raman multicanale. La présence et la formation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ au sein du plasma froid d'azote sont ainsi mises en évidence. Pour des pressions comprises entre 10 et 40 Torr, les cinq premières bandes chaudes sont détectées sans ambiguïté. La répartition vibrationnelle, étudiée en fonction des paramètres expérimentaux, est proche de celle à l'équilibre et permet de définir une température vibrationnelle de l'ordre de 3400 K. La proportion de molécules vibrationnellement excitées par rapport au nombre total de molécules d'azote est calculée.

L'adjonction de traces d'oxygène à l'azote favorise le processus de la désactivation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$. En dehors de la réaction bien connue



ce milieu réactionnel est le siège de différentes réactions qui concourent à la désactivation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$, dont la réaction en phase hétérogène :



Ces recherches fondamentales sur la réactivité de $N(^4S)$ et de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ ont été mises à profit dans l'étude de deux réactions d'intérêt industriel.

L'énergie microonde est une source d'énergie tout à fait adaptée à l'obtention de plasmas d'azote à pression atmosphérique. Les atomes d'azote, espèce prépondérante de ce plasma, sont susceptibles de détruire, très efficacement, les oxydes d'azote: l'apport d'énergie nécessaire à la destruction d'une quantité de NO_x donnée est trois fois moindre que dans le cas d'une décharge électrique classique, et dans certaines conditions, le coût énergétique de cette opération est très proche du coût théorique. Les facteurs déterminants pour l'optimisation du processus

sont mis en relief. Le dard constitue la zone préférentielle de destruction. Il convient donc, d'une part de rendre son volume maximum et, d'autre part, d'introduire NO_x dans cette zone fortement réactive en agissant sur la géométrie du réacteur et sur les valeurs des débits gazeux. La qualité du couplage générateur-décharge jouant un rôle primordial, nous avons mis au point et amélioré plusieurs cavités résonnantes construites sur guide d'onde selon le modèle théorique des cavités rectangulaires. La performance de ces cavités est supérieure à celle des cavités cylindriques utilisées jusqu'à présent. On produit aisément des décharges dans des gaz de différentes natures et dans de très larges gammes de débits et de pressions. La puissance réfléchie est minimisée grâce aux nombreuses possibilités de réglage. Les puissances maximales transmises au plasma sont de l'ordre du kilowatt. L'une des cavités conçues autorise des observations spectroscopiques au sein de la décharge.

Les perspectives d'application d'un procédé plasma à la synthèse directe des oxydes d'azote sont examinées. Une augmentation importante du taux de fixation de l'azote en présence de catalyseur est mise en évidence et confirme la nature essentiellement hétérogène de la réactivité de $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_v$. MoO_3 formé in-situ dans la décharge donne les meilleurs résultats et l'énergie consommée par unité de masse de NO produit est alors minimale (28 MJ/kg NO). Ce bilan énergétique révèle une amélioration de 53% par rapport à celui du procédé industriel actuel. Différents facteurs permettant d'optimiser cette synthèse sont mis en relief:

- utilisation d'un nouveau catalyseur, CuO, dont l'efficacité s'étend dans toute la région postdécharge
- adjonction de dérivés fluorés ; l'interprétation du rôle des atomes de fluor reste à élucider,
- perfectionnement du processus de désorption des oxydes d'azote, notamment par élévation de la température.

Ces études, actuellement en cours, appellent donc de nombreux développements, et ouvrent la voie à la synthèse des oxydes d'azote par des techniques plasmas.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.N. Wright, C.A. Winkler
"Active Nitrogen"
Ed. par E.M. Loebel, Academic Press New York, 1968
- (2) "A treatise on dinitrogen fixation"
Section I and II : inorganic and physical chemistry and biochemistry.
Edited by R.W.F. Hardy, Frank Bottomley, R.C. Burns
John Wiley & Sons, New York, 1979
- (3) F.A. Morse, F. Kaufman
J. Chem. Phys. 42, 1785, 1965
- (4) D.S. Jackson, H.I. Schiff
J. Chem. Phys. 21, 2233, 1953
- (5) M.A. Heald, R. Beringer
Phys. Rev. 96, 645, 1954
- (6) "Reactive intermediates in the gas phase" D.W. Setser
Academic Press, 1979
- (7) F. Kaufman, J.R. Kelso
J. Chem. Phys. 28, 510, 1958
- (8) K. Dressler
J. Chem. Phys. 30, 1621, 1959
- (9) J.P. Appleton, M. Steinberg
a) Bull. Am. Phys. Soc. 11, 746, 1966
b) J. Chem. Phys. 46, 1521, 1967
- (10) Y. Tanaka, F.R. Innes, A.S. Jursa, N. Nakamura
J. Chem. Phys. 42, 1183, 1965
- (11) A.M. Bass
J. Chem. Phys. 40, 695, 1964
- (12) R.E. Huffman, J.C. Larrabee, Y. Tanaka
J. Chem. Phys. 45, 3205, 1966
- (13) J.E. Morgan, H.I. Schiff
Can. J. Chem. 41, 903, 1963
- (14) G. Black, R.L. Sharpless, T.G. Slanger
J. Chem. Phys. 58, 4792, 1973
- (15) G. Black, H. Wise, S. Schechter, R.L. Sharpless
J. Chem. Phys. 60, 3526, 1974

- (16) V.B. Podobedov, A.M. Pyndyk, Kh. E. Sterin
Op. Spectrosk. 43, 853, 1977
- (17) V.D. Denisov, V.B. Podobedov, A.M. Pyndyk, Kh.E. Sterin
Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 27, 681, 1978
- (18) L.Y. Nelson, A.W. Sanders Jr., A.B. Harvey, G.O. Neely
J. Chem. Phys. 55, 5127, 1971
- (19) W.M. Shaub, J.W. Nibler, A.B. Harvey
J. Chem. Phys. 67, 1883, 1977
- (20) J.E. Morgan, L.K. Phillips, H.I. Schiff
Disc. Faraday Soc. 93, 118, 1962
- (21) J.M. Anderson, J.N. Baray
Proc. Phys. Soc. London 78, 1227, 1961
- (22) S.N. Foner, R.L. Hudson
J. Chem. Phys. 37, 1662, 1962
- (23) M.P. Jannuzzi, F. Kaufman
J. Chem. Phys. 85, 2163, 1981
- (24) G. Cernogora, L. Hochard, M. Touzeau, C. Matos.Ferreira
J. Phys. B : At. Mol. Phys. 14, 2977, 1981
- (25) A.M. Pravilov, L.G. Smirnova., A.F. Vilesov
Chem. Phys. Lett. 109, 343, 1984
- (26) C.H. Dugan
J. Chem. Phys. 1512, 47, 1967
- (27) A. Van der Ziel
Physica, 1, 353, 1984
- (28) A.E. Douglas, G. Herzberg
Can. J. Phys. 29, 294, 1951
- (29) R.D. Verma
Can. J. Phys. 62, 414, 1984
- (30) R.D. Verma
Can. J Phys. 62, 569, 1984
- (31) K.A. Saum, W.M. Benesch
Phys. Rev. 2, 1655, 1970
- (32) W.M. Benesch, K.A. Saum
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 4, 732, 1971
- (33) R.F. Heidner, D.G. Sutton, S.N. Suchard
Chem. Phys. Lett. 37, 243, 1976

- (34) N. Sadeghi, D.W. Setser
Chem. Phys. Lett. 77, 304, 1981
- (35) B.A. Garetz, J.I. Steinfeld, L.L. Poulsen
Chem. Phys. Lett. 38, 365, 1976
- (36) C.L. Lin, F. Kaufman
J. Chem. Phys. 55, 3760, 1971
- (37) S.K. Mitra
Active Nitrogen - a new theory
Calcutta : Indian Association for the cultivation of Science, 1945
- (38) J. Berkowitz, W.A. Chupka, G.B. Kistiakowsky
J. Chem. Phys. 25, 457, 1956
- (39) K.D. Bayes, G.B. Kistiakowsky
J. Chem. Phys. 32, 992, 1960
- (40) K.H. Becker, E.H. Fink, W. Groth, W. Jud, D. Kley
Faraday Disc. Chem. Soc. 53, 35, 1972
- (41) I.M. Campbell et B.A. Trush
Proc. R. Soc. London, Ser. A 295, 201, 1967
- (42) R.A. Young
J. Chem. Phys. 60, 5050, 1974
- (43) I.G. Anderson, J.J. Margitan, F. Kaufman
J. Chem. Phys. 60, 3310, 1974
- (44) W. Brennen, M.E. Shuman
J. Phys. Chem. 82, 2715, 1978
- (45) M.E. Shuman, W. Brennen
J. Phys. Chem. 83, 492, 1979
- (46) J.C.Y. Chen
J. Chem. Phys. 45, 2710, 1966
- (47) G.J. Schulz
Phys. Rev. 116, 1141, 1959
125, 229, 1962
A988, 135, 1965
- (48) J.C. Polanyi
J. Chem. Phys. 31, 1338, 1959
- (49) S.W. Benson, T. Fueno
J. Chem. Phys. 36, 1597, 1962

- (50) R.A. Young
Can. J. Chem. 44, 1171, 1966
- (51) M.F. Golde, B.A. Thrush
Rep. Prog. Phys. 36, 1285, 1973
- (52) J.P. Kennealy, A.T. Stair, M.H. Bruce
J. Chim. Phys. 64, 43, 1966
- (53) R.N. Schwartz, K.F. Herzfeld
J. Chem. Phys. 22, 767, 1954
- (54) G.N. Hays, H.J. Oskam
J. Chem. Phys. 59, 1507, 1973
59, 6088, 1973
- (55) R.A. Young, G.A. St John
J. Chem. Phys. 48, 895, 1968
- (56) B.A. Thrush
J. Chem. Phys. 47, 3691, 1967
- (57) J.H. Lee, J.V. Michael, W.A. Payne, L.J. Stief
J. Chem. Phys. 69, 3069, 1978
- (58) Ko-ichi Sugawara, Yo-ichi Ishikawa, Shin Sato
Bull. Chem. Soc. Jpn, 53, 3159, 1980
- (59) H. Van Lonkhuyzen, C.A. De Lange
Chem. Phys. Letters, 107, 420, 1984
- (60) M.A.A. Clyne, I.S. Mc Dermid
J. Chem. Soc. Faraday, 171, 2189, 1975
- (61) L.F. Phillips, H.I. Schiff
J. Chem. Phys. 36, 3283, 1962
- (62) B.G. Brunetti, G. Liutti, B. Schippa
Gazz. Chim. Ital. 105, 521, 1975
- (63) N. Legay-Sommaire, F. Legay
J. Phys. 25, 917, 1964
- (64) J.P. Kennealy, A.T. Stair Jr., M.H. Bruce
J. Chem. Phys. 64, 43, 1967
- (65) R. Abouaf, F. Legay
J. Chem. Phys. 1393, 1966
- (66) R. Joeckle, M. Peyron
a) C.R. Acad. Sci. 261, 1819, 1965
b) J. Chim. Phys. 1175, 1970



- (67) R. Joeckle
thèse Lyon 1969 n°CNRS AO 3598
- (68) M.F. Golde, B.A. Thrush
Proc. R. Soc. London A 330, 97, 1972
- (69) G.B. Kistiakowsky, G.G. Volpi
J. Chem. Phys. 28, 665, 1958
- (70) R.A. Young, W. Morrow
J. Chem. Phys. 60, 1005, 1974
- (71) A.T. Stair, J.P. Kennealy, R.E. Murphy
J. Chem. Phys. 64, 52, 1967
- (72) J.F. Noxon
J. Chem. Phys. 36, 926, 1962
- (73) A.P. D'Silva, G.W. Rice, V.A. Fassel
Applied Spectroscopy 34, 578, 1980
- (74) H.A. Jurgensen, T. Yu, J.D. Winefordner
Can. J. Spectr. 29, 113, 1981
- (75) H.C. Na, T.M. Niemczyk
Anal. Chem. 54, 1839, 1982
55, 1240, 1983
- (76) O. Dessaux, P. Goudmand, B. Mutel
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 29, 49, 1983
- (77) O. Dessaux, P. Goudmand, B. Mutel
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 30, 311, 1983
- (78) O. Dessaux, P. Goudmand, B. Mutel
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 30, 137, 1983
- (79) R.A. Young, R.L. Sharpless, R. Stringham
J. Chem. Phys. 40, 117, 1964
- (80) R.L. Brown, W. Brennen
J. Chem. Phys. 47, 4697, 1967
- (81) C.J. Ultee
J. Chem. Phys. 64, 1873, 1960
- (82) B. Mutel
Thèse 3ème cycle Lille 1981 n°919
- (83) K.M. Evenson, D.S. Burch
J. Chem. Phys. 45, 2450, 1966

- (84) L.S. Polak, D.I. Slovetskii, A.S. Sokolov
3rd Commun. Symp. Int. Chim. Plasmas G 5-4, Limoges 1977
Ed. Fauchais
- (85) G.W. Hays, H.J. Oskam
J. Chem. Phys. 59, 1507, 1973
- (86) C. Kenty
The physics of electronic and atomic collisions
North Holland, Amsterdam 1964
- (87) M.E. Whitson Jr, R.J. Mc Neal
J. Chem. Phys. 66, 2596, 1977
- (88) R. Joeckle, M. Peyron
C.R. Acad. Sc. Paris, 268, 2133, 1969
- (89) B. Mutel, M. Bridoux, M. Crunelle-Cras, O. Dessaux, F. Grase,
P. Goudmand, G. Moreau
Chem. Phys. Letters 104, 290, 1984
- (90) M. Capitelli, C. Gorse, A. Ricard
J. Phys. Letters 44, 251, 1983
- (91) D.H. Campbell, E.P. Munz
J. Chem. Phys. 72, 1487, 1980
- (92) C.E. Treanor, J.W. Rich, R.G. Rehm
J. Chem. Phys. 48, 1798, 1968
- (93) J.C. Polanyi
J. Chem. Phys. 31, 1338, 1959
- (94) S.W. Benson, T. Fueno
J. Chem. Phys. 36, 1597, 1962
- (95) R.A. Young
Can. J. Chem. 44, 1171, 1966
- (96) J. Amouroux, S. Cavadias, D. Rapakoulias
Rev. Phys. Appl. 14, 969, 1979
- (97) D. Rapakoulias, S. Cavadias, J. Amouroux
Rev. Phys. Appl. 15, 1261, 1980
- (98) B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand
Rev. Phys. Appl. 19, 461, 1984
- (99) B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, M. Bridoux, C. Dupret
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 35, 23, 1986

- (100) P. Harteck, R.R. Reeves, G. Manella
J. Chem. Phys. 29, 608, 1958
- (101) R.W. Wood
Phil. Mag. 44, 538, 1922
- (102) O.R. Wulf, E.H. Melvin
Phys. Rev. 55, 687, 1939
- (103) M. Moisan, R. Pantel, A. Ricard, W.M.M. Glaude, P. Leprince,
W.P. Allis
Rev. Phys. Appl. 15, 1383, 1980
- (104) M. Locqueneux-Lefebvre, R. Ben Aïm
C.R. Acad. Sci. Paris 282 C, 97, 1976
- (105) M. Locqueneux-Lefebvre, A. Ricard
Rev. Phys. Appl. 12, 1213, 1977
- (106) M. Zelikoff, P.M. Wyckoff, L.M. Aschenbrand, R.S. Loomis
J. Opt. Soc. Am. 42, 818, 1952
- (107) L. Bovey
Spectrochim. Acta 10, 432, 1958
- (108) M. Peyron
J. Chim.Phys. 59, 99, 1962
- (109) a) H.P. Brořda, M.W. Chapman
An. Chem. 30, 2049, 1950
b) F.C. Fehsenfeld, K.M. Evenson, H.P. Brořda
Rev. Scien. Instr. 36, 294, 1965
- (110) a) C. Dupret, B. Vidal, P. Goudmand
Rev. Phys. Appl. 5, 337, 1970
b) C. Dupret, B. Vidal
J. Phys. E 9, 998, 1976
- (111) a) J. Amussen, R. Mallavarpu, J.R. Hamann, H.C. Park
Proc. of the IEEE, 62, 109, 1974
b) S.F. Mertz, J. Amussen, M.C. Hawley
IEEE Trans. on Plasma Science, PS 2, 297, 1974
c) R. Mallavarpu, J. Amussen, M.C. Hawley
IEEE Trans. on Plasma Science, PS 6, 341, 1978
- (112) a) C.I.M. Beenakker
Spectr. Acta, 31 B, 483, 1976
b) C.I.M. Beenakker
Spectr. Acta, 32 B, 173, 1977
c) C.I.M. Beenakker, P.W.J.H. Boumans, P.J. Rommers
Philips Techn. Rev. 39, 65, 1980

- (113) G. Moreau, O. Dessaux, P. Goudmand
J. Phys. E : Sci. Instrum. 16, 1160, 1983
- (114) C.P. Poole Jr
Electron Spin Resonance. Interscience Publishers 1967
New York. London. Sydney
- (115) M. Barnea, P. Ursu
Pollution et protection de l'atmosphère ed. par Eyrolles, 1974
- (116) O.J. Adhart, S.G. Hindin, R.E. Kenson
Chem. Eng. Prog. 67, 73, 1971
- (117) R. Rebenstorf, L. Larson, R. Larson
Act. Chem. Scand. A 31, 877, 1977
- (118) Information Chimie
n°108, 83, 1972
- (119) M. Mattot
Mémoire diplôme ingénieur CNAM. Lille 1978
- (120) O. Dessaux, P. Goudmand, M. Mattot
Brevet français ANVAR n°228 389/D/9247
- (121) L.F. Phillips, H.I. Schiff
J. Chem.Phys. 42, 3171, 1965
- (122) M.B. Jacobs, S. Hochheister
Anal. Chem. 30, 426, 1958
- (123) M. Nomine
Poll. Atm. 55, 231, 1972
- (124) A.A. Christie, R.G. Lidzey, D.W. Radford
Analyst 95, 519, 1970
- (125) G.C. Whitnack, C.J. Holford, E. St Clair Gantz, G.B. Smith
Anal. Chem. 23, 464, 1951
- (126) G. Charlot
Les méthodes de chimie organique
éd. par Masson et Cie, 1966
- (127) B.E. Saltzman
Anal. Chem. 26, 1949, 1954
- (128) C. Huygen, P.H. Steerman
Atm. Environn. 5, 887, 1971
- (129) P. Bourdon, J. Alay, J. Esclassan, J.C. Lepert
Poll. Atm. 55, 11, 1976

- (130) J. Amouroux, D. Rapakoulias, A. St Yriex
Analisis 5, 8, 372, 1977
- (131) Methods for the determination of nitrogen oxides in the atmosphere.
Stichting concawe. Rapport 5/75 La Haye 1975
- (132) E.L. Saiev, A. Pozefsky
Anal. Chem. 26, 1079, 1954
- (133) O. Dessaux, P. Goudmand, G. Moreau, B. Mutel
Can. J. Chem. 62, 667, 1984
- (134) V.D. Russanov, A.A. Fridman
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 231, 1109, 1976
- (135) A treatise on dinitrogen fixation section I and II. Inorganic and physical chemistry and biochemistry
Edited by R.W.F. Hardy, Frank Bottomley, R.C. Burns, 1979
- (136) R.F. Baddour R.S. Timmins
The application of plasma to chemical processing. Chapitre 7.
Pergamon Press, 1967
- (137) F. Haber, A. Koning
Z. Electrochem. 16, 7, 803, 1910
- (138) P. Fauchais, E. Bourdin
Journal de Physique 38, C3, 111, 1977
- (139) F. Vursel, L. Polak
Plasma chemical processing
Reaction under plasma conditions
Edited by Venugopalan, M. Wiley Interscience, 1971
- (140) "Kinetics and thermodynamics of chemical reactions in low temperature plasmas"
Edited by L.S. Polak
Nauka, Moskov, 1965
- (141) P. Fauchais
Rev. Int. Hautes Temp. et Refract. 5, 71, 1968
- (142) J.F. Coudert, J.M. Baronnet, J. Rakowitz, P. Fauchais
Proc. 3th Int. Symp. on Plasma Chemistry G 1-7, Limoges 1977
- (143) A. Czernichowski, R. Bajorek, R. Parosa, E. Reszke
Proc. 3th Int. Symp. on Plasma Chemistry G 1-6, Limoges 1977
- (144) I. Pollo
Proc. 3th Int. Symp. on Plasma Chemistry G 1-9, Limoges 1977
- (145) S. Cavadias
thèse 3ème cycle, Paris VI, 1979

- (146) J. Amouroux, D. Rapakoulias, S. Cavadias
Proc. 3th Int. Symp. on Plasma Chemistry G 1-5, Limoges 1977
- (147) J. Amouroux, S. Cavadias, D. Rapakoulias
Rev. Phys. Appl. 14, 969, 1979
- (148) J. Amouroux, S. Cavadias, D. Rapakoulias
Rev. Phys. Appl. 15, 1251, 1980
- (149) J. Amouroux, S. Cavadias, D. Rapakoulias
Brevet d'invention Fr. 7907142, Mars 1979
- (150) W.B. White, S.N. Johnson, G.B. Dantzig
J. Chem. Phys. 28, 251, 1958
- (151) A.N. Mal'tsev, E.N. Eremin, V.M. Belova
Russ. J. Phys. Chem. 45, 1042, 1971
- (152) E.N. Eremin, A.N. Mal'tsev, L.A. Rusakova
Russ. J. Phys. Chem. 48, 1229, 1974
- (153) E.N. Eremin, A.N. Mal'tsev, L.A. Rusakova
Russ. J. Phys. Chem. 48, 1256, 1974
- (154) E.N. Eremin, V.M. Belova, A.N. Mal'tsev
Russ. J. Phys. Chem. 52, 970, 1978
- (155) J. Amouroux, S. Cavadias
Proc. 6th Int. Symp. on Plasma Chemistry, p.169, Montreal 1983
Edited by M.U. Boulos and R.J. Munz
- (156) M. Venugopalan, A. Rajari-Rizi
Z. Phys. Chem. 126, 15, 1981
- (157) M. Venugopalan, H. Nadizadeh
Z. Phys. Chem. 134, 177, 1983
- (158) M. Venugopalan, H. Nadizadeh
Oxidation Communications 3, 283, 1983
- (159) M. Venugopalan, J. Hillis, A.J. Jacob, B. Zainal,
J.L. Munoz Licea
Proc. 7th Int. Symp. on Plasma Chemistry, p.628, Eindhoven 1985
Edited by C.J. Timmermans
- (160) M. Alamavo, Hod-Hasharon
U.S. Patent n°4287040/01-09, 1981
- (161) M. Locqueneux, F. Etilé, R.I. Ben Aïm
communiqué par les auteurs
- (162) R.A. Young, R.L. Sharpless, R. Stringham
J. Chem. Phys. 40, 117, 1964
- (163) J.T. Herron
J. Res. 69 A, 287, 1965

- (164) R.W. Treharne, C.K. Mc Kiblen, D.R. Moles, R.M. Mitchell
U.S. Patent 4, 256, 967 (17 Mars 1981)
- (165) Radio Frequency (Radiation and Plasma Processing)
Industrial Application & Advances
Edited by P.N. Cheremisinov, O.G. Farah, R.P. Ouellette

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES

$$a : \frac{I_{\text{LRS}}(\text{N}_2^*-\text{CO}) - I_{\text{LRS}}(\text{N}_2^*)}{I_{\text{LRS}}(\text{N}_2^*)}$$

a' : valeur de a obtenue avec un réacteur dont les parois sont totalement recouvertes

a'' : valeur de a obtenue avec un réacteur dont les parois sont partiellement recouvertes

$$b : \frac{I_{\text{LRS}}(\text{N}_2^*-\text{g.n.r}) - I_{\text{LRS}}(\text{N}_2^*)}{I_{\text{LRS}}(\text{N}_2^*)} \quad \text{g.n.r} = \text{gaz non réactif}$$

b' : valeur de b obtenue avec un réacteur dont les parois sont totalement recouvertes

b'' : valeur de b obtenue avec un réacteur dont les parois sont partiellement recouvertes

CE : consommation énergétique

C_i : teneur initiale

C_r : teneur restante après réaction

d : distance décharge-conduit d'admission de gaz étranger à N_2^*

E : champ électrique

E_v : énergie vibrationnelle du niveau v

f : distance focale

g_v : dégénérescence du niveau d'énergie E_v

- i : intensité lumineuse
- I_{LR} : intensité du 1er système positif de l'azote
- I_{LRS} : somme des intensités des bandes 12-8, 11-7 et 10-6 du 1er système positif de l'azote
- I_{RPE} : intensité du signal R.P.E.. de $N(^4S)$
- I_v : intensité des bandes dues aux transitions $v + 1 \rightarrow v$
- j : nombre quantique de rotation
- k : constante de Boltzmann
- l : distance conduit d'admission de gaz étranger-zone d'observation
- l_1 : distance décharge-zone d'observation
- Λ : longueur de la cavité résonnante
- n_i : nombre de traitement des canalisations à l'acide fluorhydrique
- n_v : population du niveau d'énergie E_v
- N : nombre total de molécules d'azote à l'état fondamental
- N^0 : nombre d'Avogadro
- p : pression totale
- p_i : pression partielle du constituant i
- P : puissance
- P_i : puissance incidente

- P_r : puissance réfléchiée
 P_t : puissance transmise
 Q : débit gazeux total
 Q_i : débit gazeux du constituant i
 Q_i^0 : débit maximum du composant i détruit
 t_1 : temps d'écoulement du flux gazeux entre la décharge et la zone d'observation
 t_2 : temps d'écoulement du flux gazeux entre la décharge et la zone de mélange
 T : température
 T_v : température vibrationnelle
 T_r : température rotationnelle
 T_t : température de translation
 T_e : température électronique
 TE : configuration des lignes de champ à l'intérieur du guide d'onde selon un mode transverse électrique
 TM : configuration des lignes de champ à l'intérieur du guide d'onde selon un mode transverse magnétique
 v : nombre quantique de vibration
 x_i : fraction molaire du constituant i
 x :
$$\frac{(I_1/I_0)N_2^* - NO - (I_1/I_0)N_2^*}{(I_1/I_0)N_2^*}$$

 Z_v : fonction de partition de l'énergie de vibration

- α'_0 : dérivée du tenseur de polarisabilité pour la transition $0 + 1$
 α'_v : dérivée du tenseur de polarisabilité pour la transition $v + v+1$
 λ : longueur d'onde
 ν : fréquence
 \emptyset : diamètre interne des canalisations
 τ : temps de contact entre le plasma froid d'azote et un réactif

$$\tau = \frac{l \pi (\emptyset/2)^2}{Q}$$
 τ_d : taux de destruction des oxydes d'azote
 Ω : angle solide
 ω_{ex} : pulsation du rayon laser
 ω_e : fréquence fondamentale de vibration
 $\omega_e x_e$: constante d'anharmonicité
 ρ : densité d'énergie = P_t/Q_{N_2}

LISTE DES FIGURES

LISTE DES FIGURES

	pages
<u>Figure 1</u> : Courbes d'énergie potentielle de N_2 et N_2^+	17
<u>Figure 2</u> : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude des interactions plasma froid d'azote - CO	37
<u>Figure 3</u> : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'étude simultanée des concentrations en $N_2(B^3\Pi_g)$ et en $N(4S)$	37
<u>Figure 4</u> : Evolution de a en fonction de τ $\varnothing = 10$ mm	44
<u>Figure 5</u> : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'influence de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ Position de la laine de verre dans le réacteur	46
<u>Figure 6</u> : Evolution de a(Δ) et b(+) en fonction de τ $\varnothing = 50$ mm	53
<u>Figure 7</u> : Evolution de a(Δ) et b(+) en fonction de τ $\varnothing = 16$ mm	54
<u>Figure 8</u> : Evolution de a(Δ) et b(+) en fonction de τ $\varnothing = 10$ mm canalisations de géométrie linéaire	55
<u>Figure 9</u> : Evolution de a(Δ) et b(+) en fonction de τ $\varnothing = 10$ mm canalisations de géométrie coudée	56
<u>Figure 10</u> : Evolution de (a-b) en fonction de τ et du nombre (n_i) de traitements avec HF $\varnothing = 10$ mm canalisations de géométrie linéaire (courbes calculées à partir des fig.8(+), 15 et 16(o))	57

- Figure 11 : Evolution de (a-b) en fonction de τ et du nombre (n_i) de traitements avec HF 58
 $\varnothing = 16$ mm (courbes calculées à partir des fig.7(+), 13 et 14(o))
- Figure 12 : Evolution de (a-b) en fonction de τ 59
 $\varnothing = 50$ mm (courbe calculée à partir de la fig.6)
- Figure 13 : Evolution de a en fonction de τ et du nombre (n_i) 62
de traitements des parois avec HF
 $\varnothing = 16$ mm
- Figure 14 : Evolution de b en fonction de τ et du nombre (n_i) 63
de traitements des parois avec HF
 $\varnothing = 16$ mm
- Figure 15 : Evolution de a en fonction de τ et du nombre (n_i) 64
de traitements des parois avec HF
 $\varnothing = 10$ mm canalisations de géométrie linéaire
- Figure 16 : Evolution de b en fonction de τ et du nombre (n_i) 65
de traitements des parois avec HF
 $\varnothing = 10$ mm canalisations de géométrie linéaire
- Figure 17 : Evolution de a en fonction de τ et du nombre (n_i) 66
de traitements des parois avec HF
 $\varnothing = 10$ mm canalisations de géométrie coudée
- Figure 18 : Dispositif expérimental permettant d'obtenir un 69
revêtement total des parois de la canalisation BC
- Figure 19 : a) dispositif expérimental permettant d'obtenir un 69
revêtement partiel de la canalisation BC
b) parois recouvertes pour $0,31 < \tau$ (s) < $0,61$ (####)
c) parois recouvertes pour $0,04 < \tau$ (s) < $0,30$ (####)
- Figure 20 : Evolution de a (Δ , courbe A), b(x, courbe B), 71
a'(+, courbe C) en fonction de τ , pour $\varnothing = 16$ mm

- Figure 21 : Evolution de a (Δ , courbe A), $b(x$, courbe B), a' (+, courbe C) en fonction de τ , pour $\varnothing = 50$ mm 72
- Figure 22 : Evolution de a (+, courbe A), a''_I (0, courbe C) et a''_{II} (Δ , courbe B) en fonction de τ 73
- Figure 23 : Schéma de la cellule d'observation utilisée pour le diagnostic de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ par spectroscopie Raman multicanale 84
- Figure 24 : Schéma synoptique de la chaîne de détection en spectroscopie Raman multicanale pulsée 86
- Figure 25 : Spectre Raman de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$
 $P_{N_2} = 20$ Torrs, $t_1 = 18$ ms $P_i = 900$ W 87
- Figure 26 : Evolution de la température vibrationnelle (T_v) pour $v = 0$ en fonction de t_1 (ms) 92
- Figure 27 : Variations de la température vibrationnelle ($T_v \pm \Delta T_v$) pour $v = 0$ (\bullet) et $v = 1$ (\star) en fonction de $P_{N_2^*}$. $t_1 = 18$ ms 93
- Figure 28 : Comparaison entre I_v mesuré et I_v calculé dans l'hypothèse d'un équilibre vibrationnel 94
 $P_{N_2^*} = 20$ Torrs $t_1 = 18$ ms
- Figure 29 : Evolution de $\frac{I_1}{I_0}$ (\bullet) et de I_{LRS} (\blacktriangle) en fonction de la teneur en O_2 ajouté 97
 $P_{N_2^*} = 20$ Torrs $P_i = 850$ W $t_1 = 38$ ms
- Figure 30 : Evolution de x en fonction de $\frac{[NO]}{[N]}$ 100
 $t_1 = 30$ ms A ; $\tau = \epsilon$
B : $\tau = 13$ ms
C : $\tau = 20$ ms

<u>Figure 31</u> :	Cavité résonnante de H.P. Brořda (13) (cavité n°V selon la nomenclature de l'auteur)	113
<u>Figure 32</u> :	Guide d'ondes de type RG 112/U $a = 86,30 \text{ m}$ $\beta = 43,15 \text{ mm}$	115
<u>Figure 33</u> :	Lignes de champ électromagnétique dans une cavité rectangulaire (de dimensions a, β, Λ) fonctionnant en mode TE_{102}	116
<u>Figure 34</u> :	Cavité résonnante n°I	118
<u>Figure 35</u> :	Cavité résonnante n°II	121
<u>Figure 36A</u> :	Cavité résonnante n°III Dispositif permettant le contrôle des plongeurs en laiton (vis de réglage) au moyen de vis micrométriques	123
<u>Figure 36B</u> :	Cavité résonnante n°III détail des pièces 1 2 3 4 de la fig.36A	124
<u>Figure 36C</u> :	Cavité résonnante n°III dispositif pour le contrôle de la position du piston (en laiton) au moyen d'une vis micrométrique	125
<u>Figure 36D</u> :	Cavité résonnante n°III détail des pièces 7 et 8 de la fig.36C	126
<u>Figure 37A</u> :	Cavité résonnante n°IV a) vue dans le plan x z b) vue dans le plan y z	127

<u>Figure 37B</u> :	Cavité résonnante n°IV détail de la pièce n°1 de la fig.37Ab vues dans le plan y z et dans les plans x z (vues AB et CD)	128
<u>Figure 37C</u> :	Cavité résonnante n°IV a) détail de la pièce n°2 (manchon) de la fig.37Ab b) détail de la pièce n°4 de la fig.37Ab	129
<u>Figure 38</u> :	Cellule d'observation en quartz, permettant d'effectuer des mesures en spectroscopie par fluorescence laser au sein du plasma	131
<u>Figure 39</u> :	Bagues en aluminium s'adaptant sur les manchons de la cavité n°IV (détail de la pièce n°3 de la figure 37Ab)	130
<u>Figure 40</u> :	Dispositif permettant d'augmenter la durée de vie du tube à décharge	135
<u>Figure 41</u> :	Dispositif expérimental d'étude de la destruction de NO ₂	144
<u>Figure 42</u> :	Evolution de l'intensité d'une bande d'absorption de NO ₂ ($\lambda = 448$ nm) en fonction du débit de NO ₂ ajouté au plasma froid d'azote	144
<u>Figure 43</u> :	Dispositif expérimental d'étude de la destruction de NO	146
<u>Figure 44</u> :	Evolution du débit maximal de NO ₂ détruit ($Q_{NO_2}^{\circ}$) en fonction de la puissance incidente (P_i) et du débit d'azote (Q_{N_2})	148
<u>Figure 45</u> :	Influence de la puissance incidente (P_i) et du débit d'azote (Q_{N_2}) sur le débit maximal de NO ₂ détruit ($Q_{NO_2}^{\circ}$)	150

- Figure 46 : Etude du débit maximal de NO_2 détruit ($Q_{\text{NO}_2}^\circ$) en fonction de la distance décharge-zone d'introduction de NO_x (d) 152
 $P_i = 500 \text{ W}$ $Q_{\text{N}_2} = 800 \text{ NI/h}$ $Q_{\text{NO}} = 4,1 \text{ NI/h}$
- Figure 47 : Etude du taux de destruction de NO (τ_d) en fonction de la distance décharge-zone d'injection de NO_x (d) 154
 $P_i = 500 \text{ W}$ $Q_{\text{N}_2} = 800 \text{ NI/h}$ $Q_{\text{NO}} = 4,1 \text{ NI/h}$
- Figure 48 : Voies industrielles pour la production des engrais azotés 164
- Figure 49 : Diagramme d'équilibre thermodynamique de N_2 et O_2 à pression atmosphérique 166
- Figure 50 : Dispositif expérimental adapté à l'étude de la synthèse des oxydes d'azote 174
- Figure 51 : Etude de la consommation énergétique (CE) en fonction de la fraction molaire d'oxygène (x_{O_2}) sans catalyseur. $P_{\text{N}_2} = 32 \text{ Torr}$ 177
 $\Delta P_i = 60 \text{ W}$
 $\circ P_i = 40 \text{ W}$
 $+ P_i = 20 \text{ W}$
- Figure 52 : Etude de la consommation énergétique (CE) en fonction de la fraction molaire d'oxygène (x_{O_2}) et en présence de MoO_3 179
 $P_{\text{N}_2} = 32 \text{ Torr}$ $P_i = 60 \text{ W}$
- Figure 53 : Diagramme d'une installation destinée à la récupération de l'énergie perdue au cours de la synthèse des oxydes d'azote 184

- Figure 54 : Dispositif expérimental adapté à la synthèse et au dosage des oxydes d'azote dans des systèmes dynamiques à débits élevés 184
- Figure 55 : Dispositif d'absorption permettant le dosage des oxydes d'azote 186

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

	pages
<u>Tableau 1</u> : Rapport entre le temps de contact (τ) et la longueur de canalisation (l) entre l'arrivée de CO et le point d'observation pour différentes valeurs du débit et différents diamètres de canalisation.	40
<u>Tableau 2</u> : Mesure de la fraction molaire de CO ajouté (x_{CO}) conduisant à une concentration maximale de $N_2(B^3\Pi_g)$ et de $N(^4S)$ pour différents temps de contact.	41
<u>Tableau 3</u> : Mesure de $I_{LR}/(I_{RPE})^2$ pour $P_{N_2^*} = 2, 4$ et 8 Torrs et pour $0,4 < \tau (s) < 3,1$.	42
<u>Tableau 4</u> : Influence de la laine de verre sur la valeur de a .	45
<u>Tableau 5</u> : Etude des variations de a , b et $(a - b)$ en fonction de τ pour différents types de canalisations.	60
<u>Tableau 6</u> : Mécanismes invoqués au cours de la réaction N_2^*-CO .	78
<u>Tableau 7</u> : Pourcentage de molécules $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ par rapport au nombre total de molécules d'azote, en fonction de P_{N_2} et en fonction de t_1 .	96
<u>Tableau 8</u> : Méthodes de dosage des oxydes d'azote NO_x .	141
<u>Tableau 9</u> : Pureté des gaz utilisés.	143
<u>Tableau 10</u> : Influence de la pureté de l'azote sur $Q_{NO_2}^o$ et évolution des résultats obtenus après 48 h	151
<u>Tableau 11</u> : Evolution de τ_d (%) en fonction de Q_{N_2} et Q_{NO} .	155

Tableau 12 : Evolution de τ_d , θ et τ_d/θ en fonction de Q_{N_2} et de Q_{NO} . 159

Tableau 13 : Synthèse des oxydes d'azote. 168

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIÈRES

<u>INTRODUCTION</u>	5
<u>CHAPITRE I : VECTEURS D'ENERGIE D'UN PLASMA FROID D'AZOTE</u>	9
I - <u>Plasma froid d'azote. Intérêt d'une excitation par décharge microonde.</u>	
II - <u>Principaux vecteurs d'énergie d'un plasma froid d'azote.</u>	11
1) Les atomes d'azote dans leur état fondamental: N($4S$)	12
a) <i>Durée de vie</i>	12
b) <i>Méthodes de détection et de dosage</i>	12
c) <i>Concentration.</i>	13
2) Les molécules d'azote à l'état fondamental vibrationnellement excitées	13
a) <i>Durée de vie</i>	13
b) <i>Méthodes de détection et de dosage</i>	14
c) <i>Concentration.</i>	14
3) Les molécules d'azote électroniquement excitées dans l'état $A^3\Sigma_u^+$	15
a) <i>Durée de vie</i>	15
b) <i>Méthodes de détection et de dosage</i>	15
c) <i>Concentration.</i>	15
4) Autres espèces présentes dans un plasma froid d'azote	16
a) <i>Molécules dans divers états électroniques excités</i>	16
b) <i>Atomes d'azote dans des états métastables</i>	18
c) <i>Espèces ioniques, électrons.</i>	18

III -	<u>Interactions entre les différents vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote</u>	18
1)	Mécanismes de recombinaison des atomes d'azote	18
	<i>a) Mécanismes en phase homogène</i>	18
	<i>b) Influence des parois : mécanismes en phase hétérogène.</i>	22
2)	Mécanismes de formation et de relaxation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$	23
3)	Mécanismes de formation et de relaxation de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.	24
IV -	<u>Exemples illustrant la réactivité des vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote</u>	25
1)	Réactions avec NO	25
2)	Réactions avec CO	27
	<i>a) Influence sur la distribution d'intensité du premier système positif de N_2</i>	27
	<i>b) Influence sur la distribution vibrationnelle de CO</i>	28
	<i>c) Influence sur les émissions de CO triplet</i>	29
	<i>d) Influence sur les émissions de CN.</i>	29
V -	<u>Caractéristiques d'un plasma froid d'azote à pression atmosphérique</u>	30
VI -	<u>Intérêt analytique des plasmas froids d'azote.</u>	31
	<u>CHAPITRE II : MECANISMES D'UN EFFET DE LONG CONTACT ENTRE LA MOLECULE DE CO ET LES VECTEURS D'ENERGIE D'UN PLASMA FROID D'AZOTE</u>	33
I -	<u>Introduction.</u>	34
II -	<u>Conditions expérimentales.</u>	35
1)	Description du dispositif expérimental	36
2)	Méthode de mesure de la concentration en azote atomique	38
3)	Mesure de la concentration en $N_2(B^3\Pi_g)$.	39

III - <u>Mise en évidence d'un effet de long contact.</u>	40
1) Evaluation du temps de contact : τ	40
2) Evaluation des concentrations de $N_2(B^3\Pi_g)$ et de $N(^4S)$ en fonction de la pression partielle de CO	41
3) Etude de l'évolution simultanée des concentrations de $N_2(B^3\Pi_g)$ et de $N(^4S)$ pour différents temps de contact	41
4) Evolution de la concentration de $N_2(B^3\Pi_g)$ en fonction du temps de contact et de la pression d'azote : mise en évidence de l'effet de long contact	43
5) Influence de $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v$ sur l'effet de long contact	43
6) Conclusion.	45
IV - <u>Mise en évidence de l'intervention de réactions en phases hétérogène et homogène dans l'effet de long contact.</u>	49
1) Mise en évidence de l'intervention de réactions en phase hétérogène dans l'effet de long contact	49
a) <i>Etude préliminaire</i>	49
b) <i>Paramètres mettant en évidence l'intervention de réactions en phase hétérogène dans le mécanisme réactionnel</i>	50
c) <i>Etude comparative de la variation de a et b en fonction de τ : influence de la présence de CO à l'état de trace</i>	52
d) <i>Etude de l'influence de l'état des parois</i>	52
2) Conclusion.	61
V - <u>Etude des effets sélectifs des réactions en phases homogène et hétérogène dans l'effet de long contact entre N_2^* et CO.</u>	67
1) Inhibition du rôle des parois	67
2) Etude de l'effet de long contact dans le cas d'un revêtement total des parois	68
3) Etude de l'effet de long contact dans le cas d'un revêtement partiel des parois	70
4) Conclusion.	74
VI - <u>Influence mutuelle des réactions en phases homogène et hétérogène.</u>	76
VII - <u>Conclusion générale : Extension aux mécanismes réactionnels dans un plasma froid d'azote.</u>	77

<u>CHAPITRE III : MECANISMES DE FORMATION ET DE RELAXATION DE</u>		80
<u>$N_2(X^1\Sigma^+)_v$ DANS LE PLASMA FROID D'AZOTE</u>		
I	- <u>Introduction.</u>	81
II	- <u>Conditions expérimentales.</u>	82
	1) Description du dispositif expérimental	82
	2) Conditions d'obtention des spectres Raman de $N_2(X^1\Sigma^+)_v$	85
	3) Reproductibilité des mesures.	85
III	- <u>Résultats expérimentaux.</u>	88
	1) Etude de l'évolution de la température vibrationnelle en fonction des conditions expérimentales	88
	a) <i>Calcul de la température vibrationnelle</i>	88
	b) <i>Influence du temps d'écoulement gazeux entre la décharge et la zone d'observation sur la température vibrationnelle</i>	90
	c) <i>Influence de la pression sur la température vibrationnelle</i>	91
	d) <i>Conclusion</i>	95
	2) Estimation du pourcentage de molécules vibrationnellement excitées	95
	3) Influence de l'adjonction de traces d'oxygène sur la concentration de $N_2(X^1\Sigma^+)_v$ dans le plasma froid d'azote	96
	4) Influence de l'adjonction de NO sur la concentration de $N_2(X^1\Sigma^+)_v$ dans le plasma froid d'azote.	98
IV	- <u>Mécanismes de formation et de relaxation de $N_2(X^1\Sigma^+)_v$</u>	101
	1) Mécanismes de formation et de relaxation de $N_2(X^1\Sigma^+)_v$ dans N_2^* seul	101
	2) Mécanismes de formation et de relaxation de $N_2(X^1\Sigma^+)_v$ dans le système N_2^* -NO.	104
V	- <u>Conclusion.</u>	107

<u>CHAPITRE IV : DESCRIPTION ET ETUDE EXPERIMENTALE DES CAVITES</u>	110
<u>HYPERFREQUENCES POUR LA PRODUCTION DE PLASMAS</u>	
I - <u>Introduction.</u>	111
II - <u>Description d'une cavité résonnante cylindrique.</u>	112
III - <u>Description d'un dispositif permettant la production de plasmas à</u>	114
<u>pressions élevées</u>	
1) Source d'énergie	114
2) Rappels théoriques sur les guides d'onde et les cavités rectan-	115
gulaires	
3) Description et amélioration des cavités rectangulaires	116
a) Cavité n°I	116
α) Description	
β) Etude critique des performances de la cavité n°I	
b) Cavité n°II	120
α) Description	
β) Etude critique des performances de la cavité n°II	
c) Cavité n°III	122
d) Cavité n°IV	122
4) Etude expérimentale des conditions de fonctionnement des cavités	132
rectangulaires	
a) Processus d'amorçage : obtention du plasma	132
b) Etude qualitative du plasma froid d'azote	133
c) Etude du fonctionnement de la cavité en fonction de la	133
pression	
d) Dispositif pour augmenter la durée de vie des tubes.	134
IV - <u>Conclusion.</u>	135

<u>CHAPITRE V : ETUDE EXPERIMENTALE D'UN PROCEDE DE DESTRUCTION</u>		136
<u>DES OXYDES D'AZOTE A PRESSION ATMOSPHERIQUE</u>		
I	- <u>Introduction.</u>	137
II	- <u>Procédures expérimentales</u>	140
	1) Choix des méthodes	140
	2) Conditions expérimentales	142
	3) Méthode de dosage du NO ₂ détruit	143
	4) Méthode de dosage du NO détruit.	145
III	- <u>Résultats expérimentaux</u>	147
	1) Etude de l'optimisation du rendement en azote atomique	147
	a) <i>Influence de la puissance incidente</i>	147
	b) <i>Influences de la pureté du gaz soumis à la décharge et de l'état des parois</i>	149
	c) <i>Influence de la distance (d) entre la décharge et la zone d'admission de NO₂</i>	151
	d) <i>Conclusion</i>	153
	2) Etude de l'optimisation du taux de destruction des oxydes d'azote	153
	a) <i>Influence de la distance d</i>	153
	b) <i>Influence des débits gazeux</i>	153
IV	- <u>Discussion</u>	156
	1) Synthèse des résultats	156
	2) Evaluation du coût énergétique de destruction de NO	158
	a) <i>Evaluation du coût énergétique théorique : CE_{th}</i>	158
	b) <i>Evaluation expérimentale du coût énergétique : CE_{exp}</i>	160
	3) Conclusion.	160

<u>CHAPITRE VI : AMELIORATION DU COUT ENERGETIQUE DES REACTIONS</u>		161
<u>DE SYNTHESE DES OXYDES D'AZOTE</u>		
I	- <u>Introduction.</u>	162
II	- <u>Etat actuel des connaissances sur la synthèse directe des oxydes d'azote</u>	163
	1) Considérations théoriques	163
	2) Historique du procédé de synthèse directe des oxydes d'azote	165
	3) Synthèse des oxydes d'azote dans des plasmas à pression atmosphérique	167
	4) Synthèse des oxydes d'azote dans des plasmas à basses pressions	170
	5) Position du problème	172
III	- <u>Conditions expérimentales</u>	173
IV	- <u>Résultats expérimentaux</u>	176
	1) Influence de la teneur en oxygène et de la puissance incidente	176
	2) Influence des catalyseurs sur la consommation énergétique	178
	a) <i>Utilisation de MoO₃ et de WO₃</i>	178
	b) <i>Essais complémentaires</i>	180
	3) Etude du rôle des différents facteurs gouvernant la concentration en N ₂ (X ¹ _g ⁺) _v	180
	a) <i>Influence de la surface du réacteur</i>	180
	b) <i>Influence de divers additifs gazeux (catalyseur de dissociation de N₂)</i>	181
	- <i>Adjonction de NO, NH₃, O₂, H₂O</i>	
	- <i>Adjonction de SF₆</i>	
V	- <u>Premiers essais relatifs à la synthèse des oxydes d'azote à débits gazeux élevés</u>	182
	1) Dispositif expérimental permettant d'obtenir des débits gazeux élevés	183

2) Mise en oeuvre d'une méthode de dosage des oxydes d'azote formés dans un plasma d'air à débits élevés	185
3) Perspectives d'amélioration du procédé de synthèse des oxydes d'azote dans des systèmes à débits élevés	187
VI - <u>Conclusion</u>	188
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	191
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	195
<u>LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES</u>	207
<u>LISTE DES FIGURES</u>	212
<u>LISTE DES TABLEAUX</u>	220



RESUME

La réactivité des vecteurs d'énergie des plasmas froids d'azote (P.F.A.) produits par décharge microonde est étudiée. Les recherches fondamentales sur la dynamique réactionnelle et le diagnostic dans ces plasmas sont ensuite mises à profit dans deux procédés d'intérêt industriel.

Un phénomène original, dénommé "effet de long contact" est caractérisé dans l'interaction entre un P.F.A. et CO. Par des mesures spectrocinétiques on démontre que cet effet résulte de réactions en phases homogène et hétérogène impliquant la molécule d'azote à l'état électronique fondamental vibrationnellement excité ($N_2(X)_v$). Les molécules N_2 et CO étant isoélectroniques, on transpose le schéma réactionnel proposé aux mécanismes propres du P.F.A.. La longue durée de vie apparente des atomes d'azote à l'origine de l'importante réactivité du P.F.A. est ainsi interprétée.

Les processus de formation et de relaxation de $N_2(X)_v$ sont précisés grâce au diagnostic et à l'étude de la répartition vibrationnelle de cette espèce par spectroscopie Raman multicanale.

Une première application industrielle concerne la destruction des oxydes d'azote résiduels dans les unités de fabrication d'acide nitrique. Elle est basée sur la génération d'atomes d'azote à pression atmosphérique et met en jeu la réaction de cinétique rapide entre ces atomes et NO. Les facteurs essentiels pour l'optimisation du procédé sont dégagés et le coût énergétique obtenu est très proche du coût théorique. La qualité du couplage générateur-décharge étant primordiale, plusieurs cavités résonnantes performantes sont conçues. Les perspectives d'application d'un procédé plasma à la synthèse directe des oxydes d'azote, mettant à profit le caractère hétérogène de $N_2(X)_v$ sont examinées. En présence de catalyseur, tel MoO_3 , le bilan énergétique est de 28 MJ/kg de NO formé. Il présente une amélioration de 53% par rapport à celui du procédé industriel actuel.

MOTS CLES

- Plasma froid d'azote
- Décharge microonde dans l'azote
- Azote vibrationnellement excité
- Destruction des oxydes d'azote
- Synthèse des oxydes d'azote
- Cavité résonnante
- Utilisation rationnelle des microondes
- Azote atomique

