

N° d'ordre : 496



50376
1990
347

50376
1990
347

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

DJEBABRA Djamal

1ère PARTIE :
GAZEIFICATION D'UN CHARBON PAR PLASMA
MICRO-ONDE DE VAPEUR D'EAU

2ème PARTIE :
TRANSFERT D'ENERGIE ENTRE UN PLASMA
FROID DIFFERE D'AZOTE ET LE BIACETYLE

THESE NON CORRIGEE

Date de soutenance : le 8 Mars 1990

Membres du Jury :

Président	O.	DESSAUX
Rapporteurs	P.	GOUDMAND
	J.	FRAISSARD
Examineurs	J.P.	MARTEEL
Examineur invité	J.	VANHOVE
	J.M.	SALOMEZ

Ce travail a été effectué au laboratoire de physicochimie de l'énergétique et des plasmas 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 toute ma reconnaissance à Madame le Professeur O. DESSAUX qui a suivi ce travail en me faisant bénéficier de son expérience, de ses précieux conseils, de ses encouragements constants et m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je prie Monsieur J. FRAISSARD Professeur à l'université Pierre et Marie CURIE PARIS VI et Monsieur le Professeur P. GOUDMAND, qui ont accepté d'être rapporteurs de thèse, d'agréer l'expression de ma respectueuse gratitude.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur J.P. MARTEEL Maître de conférence à l'université des sciences et techniques de LILLE FLANDRES ARTOIS, Monsieur le Professeur J.VANHOVE Délégué régional de l'A.F.M.E., Monsieur J. SALOMEZ Directeur des recherches au CERCHAR, de m'avoir fait l'honneur de participer au jury de thèse.

Mes remerciements vont également aux Gouvernements Français et Algérien pour leurs aides financières.

Enfin je ne saurais oublier toutes les personnes ayant collaboré à l'élaboration de ce travail.

A MES PARENTS

EN TEMOIGNAGE DE RECONNAISSANCE

A MA FEMME

EN TEMOIGNAGE D'AFFECTION

A MES ENFANTS: HAMZA ET ABDERRAHIM

ينقسم هذا البحث إلى جزئين :

- الجزء الأول يتناول دراسة كيفية إرجاع الفحم إلى الحالة الغازية باستعمال هيدروجين بخار الماء الناتجة عن شدة كهربائية ميكروموجية، ودراسة الطيفية والكمية لهذا التفاعل.

وتتمكننا من استخلاص العوامل المؤثرة على مردود H_2 و CO في النظام الساكن المستعمل.

نلاحظ ارتفاع في المردود الكلي لـ H_2 و CO كلما انخفض سمك الفحم في الجهاز دليل على أنه تحويل هذا الفحم إلى الحالة الغازية ينحصر في المساحة الخارجية المعرضة لهيدروجين بخار الماء.

وللحصول على مردود أكثر فتمنا بالتجارب التالية: أذنياب مستمر للفحم، عزل نواتج التفاعل وتجميد بخار الماء، إذنياب هيدروجين بخار الماء. هذا الأخير يسمح بالتحويل الكلي إلى الحالة الغازية للكامل الصغرى للفحم.

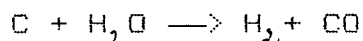
- أما الجزء الثاني فيخص تفاعل جزيء البياسيتيل مع هيدروجين للأزوت في بعض الشروط التجريبية نلاحظ ظهور الانتقال $^3A_u - ^4A_g$ للبياسيتيل مع بنية اهتزازية واضحة.

الحالة الابتدائية لهذا الانتقال هي الحالة الثلاثية 3B_u للبياسيتيل المتكو من خلال تحويل أيزو طاقي، ابتداءً من N_2 الثلاثي.

INTRODUCTION

Ce travail comporte deux parties: la première a trait à la gazéification d'un charbon par plasma micro-onde de vapeur d'eau, la seconde au transfert d'énergie entre un plasma froid diffusé d'azote et le biacétyle.

Si l'intérêt pour le combustible charbon a décliné ces dernières années, il est néanmoins peu contestable qu'il connaîtra un regain d'intérêt dans les décennies à venir. L'objectif de ce travail est la mise au point d'une méthode de stockage de l'énergie électrique énergétiquement plus performante que les méthodes électrochimiques en utilisant le combustible charbon. Cette électrochimie assistée par charbon permet l'obtention de deux combustibles aisément séparables H_2 et CO . Le rôle de la décharge dans la vapeur d'eau est de créer des radicaux ou des ions en non équilibre thermodynamique, qui réagissent avec le charbon de manière à ce que l'énergie d'activation de la réaction:



soit fortement abaissée.

Cette première partie comprend trois chapitres.

Le premier a trait à l'étude spectroscopique d'un plasma froid de vapeur d'eau et de vapeur d'eau + charbon.

Le second est consacré à l'étude quantitative des produits de gazéification d'un charbon dans un plasma de vapeur d'eau. Après un rappel bibliographique et la

définition des paramètres expérimentaux et grandeurs traduisant les résultats expérimentaux, l'influence des différents paramètres est exposée.

Dans le troisième chapitre le calcul d'erreur, les différents dispositifs expérimentaux et modes opératoires sont décrits.

La deuxième partie de ce mémoire traite de l'étude spectroscopique de l'interaction en phase gazeuse du biacétylène avec un plasma froid différencié d'azote.

Ce dernier constitue un milieu de réactivité très importante. Son interaction avec un réactif conduit d'une manière usuelle à une fragmentation de la cible par les vecteurs d'énergie de ce gaz : $N(4S)$, $N_2(A^3\Sigma^+u)$, $N_2(X^1\Sigma^+g_v)$ sous forme de molécules ou radicaux libres polyatomiques. En particulier le transfert d'énergie triplet, par excitation avec changement de spin, apparaît probable à partir de deux espèces énergétiques : $N(4S) + N(4S)$ et $N_2(A^3\Sigma^+u)$; toutefois, ce transfert implique l'excitation du premier niveau énergétique triplet de la cible très inférieur aux potentiels énergétiques des espèces réactives du plasma froid d'azote (900 et 600KJ/mole respectivement pour les deux entités réactives citées). Le mécanisme primaire du transfert reste obscur et donc mal contrôlé.

Le butane -2,3- dione ou biacétylène (BA) est un capteur d'état triplet pour lequel on possède des renseignements tant théoriques qu'expérimentaux sur les états

triplets excités. Cette molécule apparaît donc comme une sonde de transfert d'énergie triplet.

Cette deuxième partie comprend trois chapitres. La composition du plasma froid d'azote et les différents états électroniques et vibrationnels du biacétylène font l'objet du premier et du second chapitre respectivement. Dans le troisième chapitre sont exposés les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

- 1ère partie -

GAZEIFICATION D'UN CHARBON
PAR PLASMA MICRO-ONDE DE VAPEUR D'EAU

PREMIERE PARTIE

GAZEIFICATION D'UN CHARBON PAR PLASMA MICROONDE DE VAPEUR D'EAU

Introduction

Chapitre I

Etude spectroscopique d'un plasma froid de vapeur d'eau et de vapeur d'eau + charbon.

- I.1 Rappel bibliographique.
- I.2 Etude spectroscopique d'un plasma froid de vapeur d'eau.
- I.3 Etude spectroscopique d'un plasma froid de vapeur d'eau + charbon.

Chapitre II

Etude quantitative des produits de réaction de gazéification d'un charbon dans un plasma de vapeur d'eau.

- II.1 Rappel bibliographique.
- II.2 Conditions opératoires et définitions des paramètres expérimentaux.
- II.3 Conditions d'étude des différents paramètres et grandeurs traduisant les résultats expérimentaux.
- II.4 Influence de la masse initiale de charbon: m_0 .
 - II.4.1 Influence de m_0 sur la teneur en H_2 et CO des produits de réaction.
 - a. Evolution de n_i en fonction de m_0 .
 - b. Evolution de R_i et R en fonction de m_0 .
 - II.4.2 Influence de m_0 sur m .

Discussion et conclusion

- II.5 Influence de la puissance micro-onde délivrée:W.
 - II.5.1 Evolution de P' en fonction de W.
 - II.5.2 Evolution de m en fonction de W.
 - Discussion et conclusion
 - II.6 Influence de la durée de décharge:τ.
 - II.6.1 Evolution de P' en fonction de τ.
 - II.6.2 Influence de τ sur la teneur en H₂ et CO des produits de réaction.
 - II.6.2.a Evolution de n_{H₂} et n_{CO} en fonction de τ.
 - II.6.2.b Rendement en H₂ et CO par unité de temps S_t.
 - II.6.3 Influence de τ sur m.
 - Discussion et conclusion
 - II.7 Influence de la pression initiale de vapeur d'eau: P₀.
 - II.7.1 Evolution de n_{H₂} et de n_{CO} en fonction de P₀.
 - II.7.2 Influence de P₀ sur m.
 - Discussion et conclusion
 - II.8 Influence de la granulométrie: d.
 - II.9 Expériences complémentaires.
 - II.9.1 Influence de l'environnement gazeux.
 - II.9.1.a Décharge dans le Charbon seul.
 - II.9.1.b Charbon dans un plasma de gaz rare.
 - II.9.1.c Charbon dans un plasma d'oxygène.
 - II.9.1.d Charbon dans un plasma d'hydrogène.
 - II.9.2 Influence d'un traitement thermique.
 - II.9.3 Etude de la réactivité du charbon antérieure-ment soumis à la décharge.
 - II.9.4 Graphite dans un plasma de vapeur d'eau.
 - Discussion et conclusion
- II.10 Facteurs d'optimisation du rendement de gazéi-

fication du charbon.

- II.10.1 Simulation d'un écoulement continu du charbon.
- II.10.2 Elimination des produits de réaction et renouvellement de la pression de vapeur d'eau.
- II.10.3 Utilisation d'un plasma de vapeur d'eau en écoulement.

Discussion et conclusion

Conclusion

Chapitre III

Annexe I

Dispositifs expérimentaux et modes opératoires

- III.1 Etude spectroscopique d'un plasma de vapeur d'eau et de vapeur d'eau + charbon.
 - III.1.1 Dispositifs d'excitation.
 - III.1.2 Evacuation des gaz.
 - III.1.3 Dispositif d'étude spectroscopique.
- III.2 Description des modes opératoires.
 - III.2.1 Mode opératoire a.
 - III.2.2 Mode opératoire b.
 - III.2.3 Mode opératoire c.
- III.3 Analyse des produits de réaction par C.P.G.
 - III.3.1 Choix des conditions opératoires.
 - III.3.2 Etalonnage.
 - III.3.3 Détermination de n_{H_2} et n_{CO} .

Annexe II

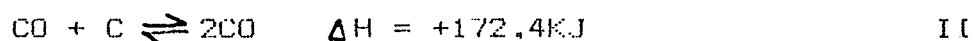
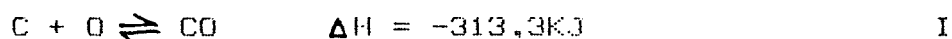
Calcul d'erreur

- III.4 Calcul statistique.
- III.5 Calcul de $\Delta(P'/n)$ et de $\Delta(RT/V')$.

INTRODUCTION

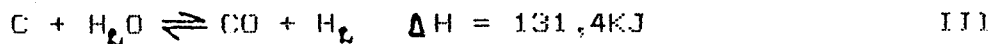
Nul ne conteste actuellement la nécessité pour les années à venir d'un recours massif au charbon. Les années 2000 verront la relève du pétrole par le charbon (1). Mais le retour au charbon solide est impossible pour la plupart des usages, rendant ainsi nécessaire le recours à la gazéification du charbon. L'idée d'extraire du gaz du charbon n'est pas neuve puisque la distillation de la houille en laboratoire remonte à 1670 et le premier usage du gaz d'éclairage à la fin du XVIII^e siècle. Dans la seconde moitié du XIX^e siècle apparaissent les premiers réacteurs dits de gazéification totale où on attaque le carbone par l'air et la vapeur d'eau en le transformant ainsi totalement en composés gazeux. C'est la génération des gazogènes. Entre les deux guerres mondiales se développent les procédés de gazéification destinés à produire du gaz de synthèse et une gamme de composés organiques: C'est la carbochimie.

Ces efforts se sont considérablement amplifiés ces dernières années et débouchent sur des procédés nouveaux. La gazéification du charbon (2) (3) qui consiste en une attaque par un mélange d'oxygène (ou d'eau) et de vapeur d'eau, met en jeu une chimie connue et même à priori assez simple. La réaction du gaz à l'air:

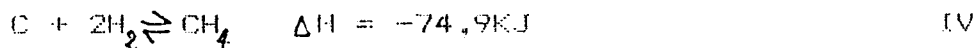


est une combustion ménagée conduisant à CO.

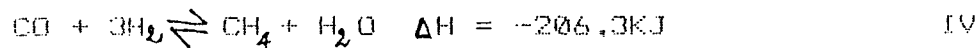
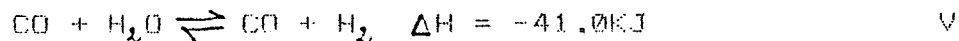
La réaction du gaz à l'eau:



conduit à un mélange CO + H₂ et est donc accompagnée d'une hydrogazéification:



CO rentre en réaction avec H₂ et H₂O suivant les réactions:



Il s'agit en réalité d'un système thermodynamique relativement complexe en vertu du caractère équilibré de toutes ces réactions. La complexité de ce système est accrue par la multiplicité des charbons existants. Suivant le type de charbon, la teneur en carbone varie de 70% à 94%, en matières volatiles de 53 à 4%, le rapport C/H du simple au double. Ajoutons que la présence de matières minérales, en proportions variables, conduit à la formation de cendre et apporte ainsi une complication supplémentaire.

Le procédé d'électrogazéification abordé dans ce travail constitue une méthode originale par rapport aux procédés classiques précédemment mentionnés.

La technique consiste en une décharge électrique dans le système: eau + charbon. La manière la plus rationnelle d'apport de l'énergie électrique pour créer la décharge nous est apparue être un champ électrique micro-onde. Un tel choix peut être critiqué et devrait être comparé aux autres méthodes de création de plas-

ma en particulier les décharges avec électrodes (le graphite pourrait constituer les électrodes).

Le rôle de la décharge dans l'eau est de créer des radicaux ou des ions en non équilibre thermodynamique qui réagissent avec le charbon de manière à ce que l'énergie d'activation de la réaction III soit fortement abaissée.

La finalité de cette recherche est la mise au point d'une méthode de stockage de l'énergie électrique énergétiquement plus performante que les méthodes électrochimiques en utilisant le combustible charbon qui, dans la même opération, est gazéifié sous forme de CO.

Il s'agit donc d'une première approche à l'étude de l'interaction du charbon avec un plasma froid de vapeur d'eau. Aussi ce système se distingue-t-il fondamentalement de ceux mis en jeu dans les réactions d'oxyvapo-gazéification ● ● .

Ce travail est divisé en deux parties:

- l'une relative à l'étude spectroscopique d'un plasma de vapeur d'eau + charbon.

- l'autre concerne l'étude quantitative des produits de réaction.

Dans chacune des deux parties, après une analyse des données de la littérature sur le sujet, les résultats expérimentaux sont présentés puis discutés. L'appareillage et les modes opératoires mis au point sont décrits dans l'annexe I.

Chapitre I

ETUDE SPECTROSCOPIQUE D'UN PLASMA FROID DE VAPEUR
D'EAU ET DE VAPEUR D'EAU + CHARBON.

1.1 Rappel bibliographique

Bien que les plasmas de vapeur d'eau aient des applications très variées et aient à ce titre été l'objet de nombreux travaux, à notre connaissance, il n'existe aucune étude de la spectroscopie des plasmas micro-onde de vapeur d'eau.

T.CARRINGTON (4) a étudié la photodissociation de la vapeur d'eau à 135nm et à des longueurs d'ondes inférieures. L'excès de l'énergie requise pour former OH + H est utilisé pour l'excitation rotationnelle de OH. Par excitation de H₂O par impact électronique (5), par décharge haute fréquence sans électrodes à travers la vapeur d'eau (6) et par transfert d'énergie entre H₂O et des atomes d'argon métastables (Ar⁵F_{2,0}) (7,8,9) les émissions: H_γ, H_β, H_δ et celles de OH(²Σ⁺ - ²Π) correspondant à la bande (0,0) sont caractérisées.

Toutes ces études portent essentiellement sur des mesures de la température rotationnelle de OH. Elles évoquent l'existence de deux distributions de BOLTZMANN dont l'importance relative dépendrait des conditions expérimentales.

Les interactions d'un plasma de vapeur d'eau avec le charbon n'ont fait, à notre connaissance, l'objet d'aucune étude spectroscopique.

I.2 Etude spectroscopique d'un plasma de vapeur d'eau

La décharge micro-onde dans la vapeur d'eau conduit à une émission lumineuse de couleur rose s'étendant le long du tube à décharge en régime dynamique elle est localisée au voisinage de la décharge en régime statique.

Les émissions observées sont de natures atomique, hydrogène, moléculaire, relatives au radical OH. Le spectre obtenu est représenté par la figure 1 (spectre 1). Les émissions de l'hydrogène atomique les plus intenses sont celles de la série BALMER ($H_\delta, H_\beta, H_\alpha$). Pour le radical OH, l'émission la plus intense correspond à la bande (0,0) à 306,4nm du système $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. On observe en outre les émissions des bandes (0,1) à 342,8nm et (1,0) à 281,1nm. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

On remarque que la raie de l'oxygène atomique située à 615,8nm et les bandes de l'oxygène moléculaire sont absentes.

Dans le but d'établir le diagnostic du plasma froid de vapeur d'eau, il est nécessaire de déterminer s'il est le siège d'un équilibre thermodynamique total ou "partiel" c'est à dire relatif à un degré de liberté donné. Si la répartition de la population électronique vibrationnelle ou rotationnelle obéit à la loi de BOLTZMANN, il y a équilibre électronique, vibrationnel ou rotationnel suivant le cas.

Emetteur atomique	Longueurs d'ondes (nm)	Emetteur moléculaire	Longueurs d'ondes (nm)	Bandes
H _α	656.3			
H		OH:		
H _β	486.1	${}^2\Sigma^+ - X^2\Pi$	342.8	(0,1)
H _γ	434.0		306.4	(0,0)
	410.0		281.1	(1,0)
	397.0			

Tableau 1. Longueurs d'ondes des émetteurs atomique et moléculaire d'un plasma froid de vapeur d'eau.

L'observation spectroscopique d'une telle distribution de population pour un degré donné permet alors de définir une température relative à ce degré de liberté. Si la température est la même pour les différents degrés de liberté, il y a équilibre thermodynamique total, s'il n'en est pas ainsi, la température relative à un degré de liberté donné caractérise la seule répartition de population pour ce degré de liberté.

Deux méthodes peuvent être utilisées pour la détermination de la température: - Méthode générale

- Méthode d'isointensité

A cette effet une étude (10) de la répartition de population relative au degré de liberté rotationnel de la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ de OH a été menée dans notre laboratoire.

Les résultats expérimentaux obtenus impliquent que les niveaux rotationnels de l'état $^2\Sigma^+$ de OH ne sont pas en équilibre thermique. La non observation d'une distribution de MAXWELL-BOLTZMANN des populations rotationnelles témoigne que les bandes de OH ne sont pas excitées par un processus thermique ou que les niveaux rotationnels de l'état initial ne demeurent pas en équilibre thermique.

Les traits caractéristiques de la distribution rotationnelle de la bande (0,0) de la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ de OH mettent en évidence la présence de deux maxima d'intensité et une chute brusque d'intensité faisant

suite au deuxième maximum. Ceci confirme les observations antérieures de H.P.BROIDA et W.R.KANE(6) faites dans une décharge haute fréquence sans électrodes à travers la vapeur d'eau.

Le premier maximum serait d'origine thermique. La valeur de la température le caractérisant, 1000K à 1200K est proche de celle déterminée par H.P.BROIDA (800K) et est une valeur raisonnable pour une décharge.

L'interprétation du deuxième maximum n'est pas clairement établie malgré des études complémentaires (6) portant sur l'influence de la pression, de la deutération et de l'excitation vibrationnelle. La chute brusque d'intensité est caractéristique d'une prédis-sociation (11).

I.3 Etude spectroscopique d'un plasma de vapeur d'eau + charbon

La décharge micro-onde dans la vapeur d'eau + charbon est accompagnée de l'émission d'une lumière moins intense que dans le cas de la vapeur d'eau seule. La figure 2 représente le spectre obtenu.

Les différents émetteurs caractérisés sont:

CO : transition $B^1\Sigma - A^1\Pi$ et $B^3\Sigma' - A^3\Pi$.

C₂ : système de SWAN $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$. Ce système est fréquemment rencontré dans les sources contenant le carbone, en particulier dans les décharges à travers les vapeurs d'hydrocarbures purs ou additionnés d'hélium.

OH : système $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$.

H₂ : sous une intensité importante.

CN : système violet $B^2\Sigma - X^2\Sigma$ observé sous une faible intensité à titre d'impureté.

CH : $A^2\Delta - X^2\Pi$: seule la bande (0,0) est identifiée.

D'une manière générale les émissions de CH sont facilement observées dans les décharges électriques en présence de carbone et d'hydrogène.

H : H_α, H_β, H_γ observés sous une faible intensité.

On remarque que:

- dans le spectre du plasma de vapeur d'eau les émissions atomiques de l'hydrogène apparaissent sous une forte intensité, alors que les émissions caractéristiques de H₂ sont présentes sous une faible intensité.

- dans le cas du spectre du plasma de vapeur d'eau + charbon, les intensités relatives de ces émissions sont inversées.

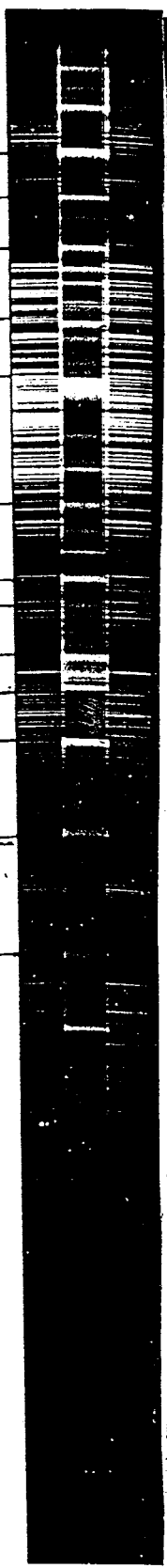
Le tableau II résume les résultats obtenus.

Emetteurs	Longueurs d'ondes (nm)	bandes	Emetteurs	longueurs d'ondes (nm)	Bandes
	451	(0,0)		558,5	(1,2)
	412,4	(1,0)		516,5	(0,0)
CO:	561	(0,3)		473,7	(1,0)
$B^1\Sigma^- - A^1\Pi$	519,8	(0,2)	$C_2:$	471,5	(2,1)
	483,5	(0,1)	$A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$	469,7	(3,2)
	607,9	(0,4)		438,2	(2,0)
	388,3	(0,0)		458,2	---
CN:	386,1	(2,2)		461,7	---
$B^2\Sigma^- - X^2\Sigma$	421,6	(0,1)	H_2	463,1	---
	419,7	(1,2)		582,2	---
	418,1	(2,3)		602,7	---
CH:	431,4	(0,0)	$H\beta$	486,1	---
$A^2\Delta - X^2\Pi$			$H\gamma$	434,0	---
	349,6	(0,4)		298,3	(0,1)
CO:	330,6	(0,3)	CO:	281,3	(0,0)
$b^3\Sigma^- - a^3\Pi$	324,9	(1,4)	$b^3\Sigma^- - a^3\Pi$	266,6	(1,0)
	313,4	(0,2)			
OH:	281,1	(1,0)	OH:	306,4	(0,0)
$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$			$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$		

Tableau II. Longueurs d'ondes des émetteurs atomiques et moléculaires d'un plasma froid de vapeur d'eau + charbon.

b)

C₂ 516,5
H_β 486,1
CO 451,0
CO 412,4
CH 388,8
CO 349,6
CO 330,6
CO 324,9
CO 313,4
OH 306,4
CO 298,3
CO 281,3
OH 281,1
CO 266,6



CO 607,9
H₂
C₂ 558,5
CO 516,5
CO 519,8
CO 483,5
C₂ 471,5
H₂
CO 451,0
C₂ 438,2
CH 431,4
CN 421,6
CN 418,1
CO 412,4
CN 388,3
386,1 CN

Fig. 2.
SPECTRES: 2 plasma de Vapeur d'eau + charbon.

a) Spectrographe HUET B II F/4,7.
b) Spectrographe HILGER F/4.

λ en (nm)
H_α 656,3
H₂ → [
H_β 486,1
H_γ 434,0
H → { 410,0
 397,0
OH 342,8
OH 306,4
OH 281,1



Fig. 1.
SPECTRES: 1.
plasma de vapeur d'eau.
-Spectrographe HILGER : F/4.

CHAPITRE II

ETUDE QUANTITATIVE DES PRODUITS DE REACTION DE
GAZEIFICATION D'UN CHARBON DANS UN PLASMA MICRO-ONDE
DE VAPEUR D'EAU.

II.1 Rappel bibliographique

A notre connaissance, seules deux équipes de chercheurs, toutes deux de PENNSYLVANIE, ont abordé l'étude des produits résultants d'une décharge micro-onde dans la vapeur d'eau et le charbon.

Y.C.FU et collaborateurs(12) étudient les caractéristiques de la gazéification de différents charbons dans une décharge micro-onde, d'une part dans un réacteur statique, d'autre part dans un système où circule un flux gazeux donc en régime dynamique.

Le charbon est soumis à la décharge micro-onde soit en l'absence de gaz plasmagène soit en présence d'argon ou d'eau + argon (ils étudient également les systèmes plasmagènes $H_2 + Ar$ et $CO + Ar$).

En présence de charbon seul, la libération de substances volatiles permet l'entretien de la décharge micro-onde. Cette réaction de pyrolyse est relativement rapide, elle est accompagnée d'une gazéification en H_2 , CO et hydrocarbures dont le principal est l'acétylène. Elle est précédée d'une carbonisation partielle conduisant à des goudrons et est suivie d'un lent dégazage du résidu carboné. L'introduction d'argon ne modifie pas la nature des produits gazeux majeurs.

L'addition supplémentaire de H_2O conduit à une gazéification plus importante et un rendement en hydrocarbures plus élevé. L'étendue de la gazéification dépend de la teneur en carbone du produit de départ. Elle

bon dans la zone de décharge pour diminuer le taux de recombinaison des espèces atomiques ^{en} H_2O et O_2 , et augmenter le taux de production en H_2 et CO . Selon ces mêmes auteurs, l'espèce oxygénée responsable de la formation de CO est essentiellement l'oxygène atomique formé par dissociation du radical OH .

Une autre technique utilisant l'énergie électrique et permettant la transformation du charbon en combustible gazeux est la pyrolyse.

Les plasmas d'arc (14) (15), les plasmas produits par laser (16) (17) (18) ou par arc à courant continu de haute intensité (19) sont des plasmas à température élevée (3000 à 4000K) conduisant essentiellement à la production d'acétylène. L.L.GASNER et collaborateurs (20) effectuent une pyrolyse du charbon par plasma froid en utilisant l'énergie électrique micro-onde (650 watts) et comparent leurs résultats à ceux obtenus par chauffage par convection. Le taux de conversion est comparable dans les deux types de chauffage mais ce taux est atteint en des temps beaucoup plus courts en utilisant l'énergie électrique micro-onde. Les gaz résultant de la pyrolyse par plasma micro-onde sont H_2 , CO , CO_2 , et des hydrocarbures légers essentiellement méthane, éthane, éthylène, acétylène.

E.A.KOLOBOVA (21) effectue une gazéification du charbon dans un plasma d'arc de vapeur d'eau vers 3000K.

Le taux de conversion de C en $CO + H_2$ est de 90,26 à 97,25%.

En conclusion, l'influence des différents paramètres impliqués dans la réaction d'électrogazéification du charbon par un plasma froid de vapeur d'eau n'a fait l'objet d'aucune étude systématique. C'est l'objectif de notre travail.

II.2 Conditions opératoires et définitions des paramètres expérimentaux

Dans le but d'obtenir une pression suffisante des produits de réaction conduisant à une précision acceptable sur la mesure des nombres de moles de H_2 et CO , la décharge est effectuée dans des conditions statiques.

Une masse de charbon donnée m_0 et une pression P_0 de vapeur d'eau sont introduites dans le réacteur.

Le charbon et la vapeur d'eau sont soumis à la décharge micro-onde durant un temps τ . A l'extinction de la décharge, il règne une pression P dans le réacteur, elle correspond à la pression des produits de réaction et de la vapeur d'eau non décomposée.

On désigne par P' la pression mesurée après condensation des produits de réaction dans le piège 1 porté à la température de l'azote liquide (fig.25). Les produits principaux de la réaction sont H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 (12,13). Dans le tableau III sont résumées les températures de condensation des différents produits (22) CO_2 , CH_4 et C_2H_2 se condensent à la température de 77K. Nous avons vérifié qu'aucune condensation de CO n'avait lieu dans le piège 1 dans nos conditions opératoires. La pression P' représente donc la somme des pressions partielles de H_2 et CO .

Les différents paramètres susceptibles d'influer sur la teneur en H_2 et CO des produits de réaction sont :

1. la masse de charbon soumise à la décharge: m_0
2. la puissance micro-onde délivrée: W
3. la durée de la décharge: τ
4. la pression initiale de vapeur d'eau: P_0
5. la granulométrie du charbon: d
6. -l'environnement gazeux du charbon dans la décharge
-traitement thermique préalable du charbon.
7. la nature du charbon soumis à la décharge

Dans cette étude, nous avons utilisé du charbon d'une seule provenance dénommé BLANZY. Les résultats d'analyses élémentaire et immédiate du charbon sont résumés dans le tableau IV.

Les différents travaux réalisés antérieurement portent essentiellement sur l'étude comparative des produits de gazéification en fonction de la nature du charbon. Dans tous les cas l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont les produits majoritaires.

Aussi, dans ce travail préliminaire ne nous sommes-nous intéressés qu'à l'influence des différents paramètres (1 à 6) sur la teneur en H_2 et CO des produits de réaction. Afin de tester la reproductibilité des résultats, les expériences sont répétées au moins 3 fois pour les valeurs élevées de m_0 et 5 fois pour les faibles valeurs de m_0 et un traitement statistique des valeurs expérimentales obtenues est effectué. (an-

PRODUITS	CH ₄	C ₂ H ₂	CO ₂	CO	H ₂	N ₂
TEMPERATURE DE CONDENSATION K	111,5	189	194,5	81	20,2	77

Tableau III.

Températures de condensation des différents produits présumés de la gazéification du charbon.

Analyse élémentaire		Analyse immédiate	
(a)		(b)	
Carbone	79,20%	Humidité d'analyse	1,97%
Hydrogène	3,30%	Matières volatiles exprimées sur sec	9,12%
Azote	1,40%		
Oxygène	4,00%	Cendre exprimée sur sec	11,25%
Soufre	1,40%		
Cendre	9,00%	Carbone fixe	79,63%

Tableau IV. Résultats d'analyse du charbon Blanzu.

(a) Analyse effectuée par le service central d'analyse (C.N.R.S) VERNAISON.

(b) Analyse effectuée par le CERCHAR MAZINGARBE.

nexe II). Les résultats expérimentaux relatifs à une grandeur X sont donnés sous la forme: $X \pm \sigma.t$ où σ désigne l'écart type et t le coefficient de FISCHER.

On désigne par n le nombre d'expériences.

II.3 Conditions d'étude des différents paramètres et grandeurs traduisant les résultats expérimentaux

II.3.1 Conditions d'étude des différents paramètres

L'étude de l'influence d'un paramètre est menée en maintenant constantes les valeurs des autres paramètres.

A l'exception de l'étude de l'influence de W , la valeur de W est maintenue égale à 100 watts.

A l'exception de l'étude de l'influence de τ , la valeur de τ est égale à 6 mn. A l'exception de l'étude de l'influence de F_0 et du mode opératoire impliquant l'introduction en continu de la vapeur d'eau, la valeur de F_0 est égale à 21,33 hPa.

A l'exception de l'étude de l'influence de d et du traitement thermique du charbon, la valeur de d est telle que $0,063 < d(\text{mm}) < 0,100$.

II.3.2. Grandeurs traduisant les résultats expérimentaux

Une seule grandeur est susceptible d'être mesurée en continue: la pression totale P , mais elle présente l'inconvénient d'inclure, outre les pressions partielles des différents produits gazeux de gazéification, la pression partielle de vapeur d'eau non décomposée.

Néanmoins on s'intéresse à cette grandeur dans un cas: l'évolution de P en fonction de la durée de la décharge permet de déterminer le temps au bout duquel la

gazéification peut être considérée comme totalement terminée.

En dehors de P, trois grandeurs sont susceptibles de rendre compte de l'avancement de la réaction de gazéification.

(i) les nombres de moles de H_2 et CO : n_{H_2} et n_{CO} déduits des mesures chromatographiques.

(ii) la pression P' : pression des produits non condensables à 77K ($P' = P_{H_2} + P_{CO}$). Elle est mesurée par simple lecture de pression. Bien évidemment P' est proportionnelle à $n = n_{H_2} + n_{CO}$ et le rapport P'/n doit satisfaire la relation des gaz parfaits (cf. annexe II).

(iii) la perte de masse au cours du processus réactionnel : m déterminée par pesée. m est l'écart entre la masse du tube à décharge contenant le charbon avant et après réaction et représente donc la masse de charbon ayant réagi diminuée de la masse des produits de réaction non gazeux.

Pour traduire les résultats expérimentaux de façon plus significative, nous avons introduit des paramètres de modélisation proportionnels aux précédents.

En effet ces derniers peuvent être rapportées à 100mg de charbon hors cendre soumis à la décharge en les multipliant par le facteur $\alpha = 10^4/91m_0$, le facteur 100/91 provenant de l'existence de 9% de cendre dans le charbon étudié (tableau IV). On définit alors :

-le taux de conversion en H_2 ou CO $R_i = \alpha n_i$.

-le taux de conversion en $(H_2 + CO)$ $R = \sum R_i = \alpha n$.

et $\mathcal{R} = \alpha P'$ qui est proportionnel à R .

-le taux de gazéification par défaut (cf définition de m) $R' = \alpha m$.

II.4 Influence de la masse initiale de charbon

Nous avons étudié l'influence de la masse initiale de charbon m_0 sur :

1. la teneur en H_2 et CO des produits de réaction
2. la perte de masse m .

II.4.1 Influence de m_0 sur la teneur en H_2 et CO des produits de réaction.

a. Evolution de n_{H_2} et n_{CO} en fonction de m_0

L'évolution de n_{H_2} et n_{CO} en fonction de m_0 est représentée sur la figure 3, le tableau V résume les résultats expérimentaux correspondants.

L'examen de cette figure nous montre que n_{H_2} et n_{CO} augmentent quand m_0 augmente et deviennent sensiblement constants pour $m_0 > 80mg$. n_{H_2} est supérieur à n_{CO} dans toute la gamme de m_0 étudié. On observe la même évolution pour la pression P' (fig4).

b. Evolution de R_i et \mathcal{R} en fonction de m_0

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau VI. Sur la figure 5 on remarque que R_{H_2} et R_{CO} augmentent quand m_0 diminue et sont approximativement constants pour $m_0 > 80mg$.

Il en est de même pour R et \mathcal{R} (cf. fig. 6, 7).

m_0 (mg)	$\bar{n}_{H_2} \cdot 10^5$ (mole)	$\bar{n}_{CO} \cdot 10^5$ (mole)	$\bar{n} \cdot 10^5$ (mole)	\bar{P} (hPa)	$\langle \frac{P'}{n} \rangle \cdot 10^{-5}$ (hPa/mole)	\bar{m} (mg)	r
1	4,267±0,476	2,592±0,301	6,859±0,752	13,000±0,945	1,899±0,085	0,385±0,085	4
5	6,083±0,184	4,657±0,733	10,740±0,859	17,734±1,782	1,652±0,140	0,568±0,033	5
10	6,534±0,710	5,512±0,764	12,046±1,543	21,867±2,696	1,818±0,138	0,980±0,115	5
30	13,097±0,762	11,124±0,273	24,221±0,161	37,333±1,026	1,543±0,025	1,833±0,270	3
60	14,829±0,745	13,214±0,313	28,043±0,843	42,222±1,186	1,506±0,017	2,500±0,407	3
80	16,644±0,918	14,600±0,889	31,243±0,055	46,667±2,053	1,494±0,066	3,400±0,407	3
100	16,912±0,755	15,019±1,908	31,931±2,634	49,334±3,556	1,546±0,088	3,340±0,111	3
120	16,553±0,430	15,167±0,905	32,194±2,145	48,889±1,568	1,518±0,055	4,017±0,118	3

Tableau V : Etude de l'influence de la masse initiale de charbon m_0 .

m_0 (mg)	α	$\bar{R}_{H_2} \cdot 10^4$ mole/mg	$\bar{R}_{CO} \cdot 10^4$ mole/mg	$\bar{R} \cdot 10^4$ mole/mg	\bar{R} (hPa/mg)	$\bar{R}' \cdot 10^2$	r
1	109,890	46,890±5,231	28,480±3,308	75,370±8,264	1428,57±103,846	42,308±9,341	4
5	21,978	13,369±0,624	10,235±1,611	23,604±1,887	389,758±39,165	12,484±0,725	5
10	10,989	7,180±0,780	6,057±0,840	13,237±1,696	240,296±29,626	10,769±1,264	5
30	3,663	4,797±0,279	4,075±0,010	8,872±0,279	136,751±3,758	6,714±0,990	3
60	1,832	2,717±0,136	2,421±0,057	5,137±0,154	77,351±2,172	4,580±0,746	3
80	1,374	2,287±0,126	2,006±0,122	4,293±0,008	64,120±2,821	4,672±0,559	3
100	1,099	1,859±0,083	1,651±0,210	3,509±0,289	54,218±3,908	3,671±0,122	3
120	0,916	1,516±0,039	1,389±0,083	2,949±0,196	44,782±1,436	3,680±0,108	3

Tableau VI : Etude de l'influence de la masse initiale de charbon m_0 .

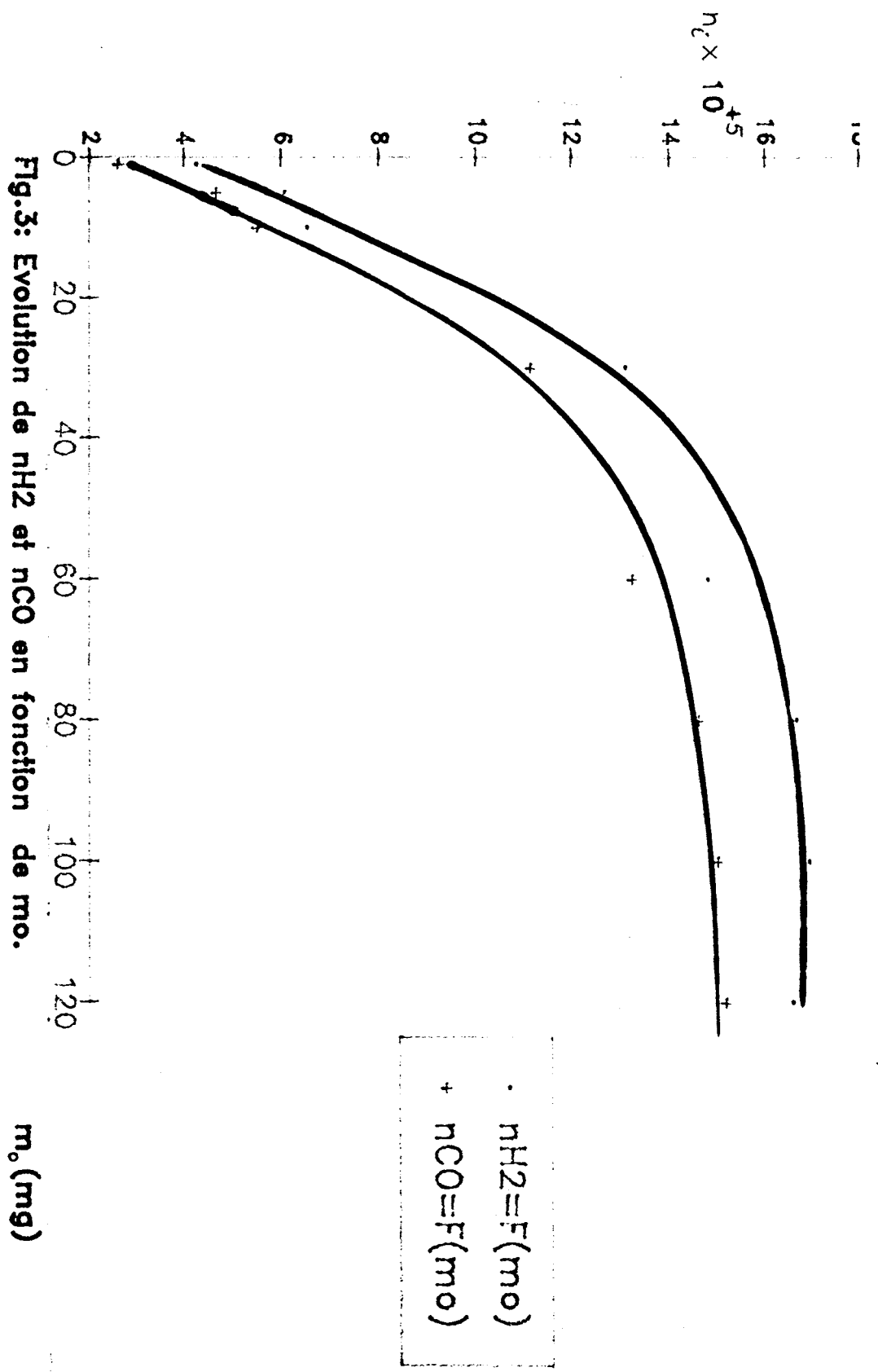


Fig. 3: Evolution de n_{H2} et n_{CO} en fonction de m_0 .

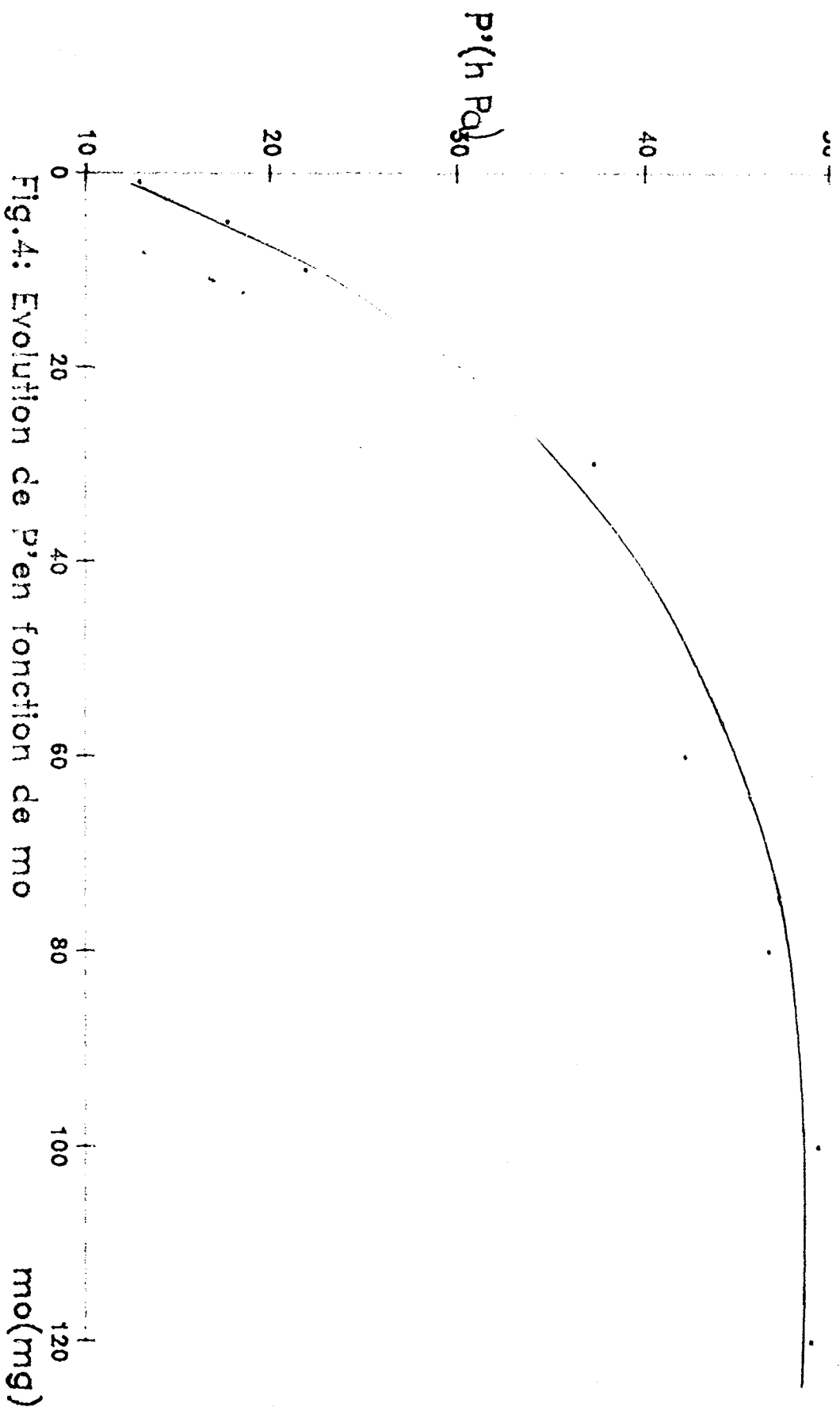


Fig.4: Evolution de p' en fonction de m_o

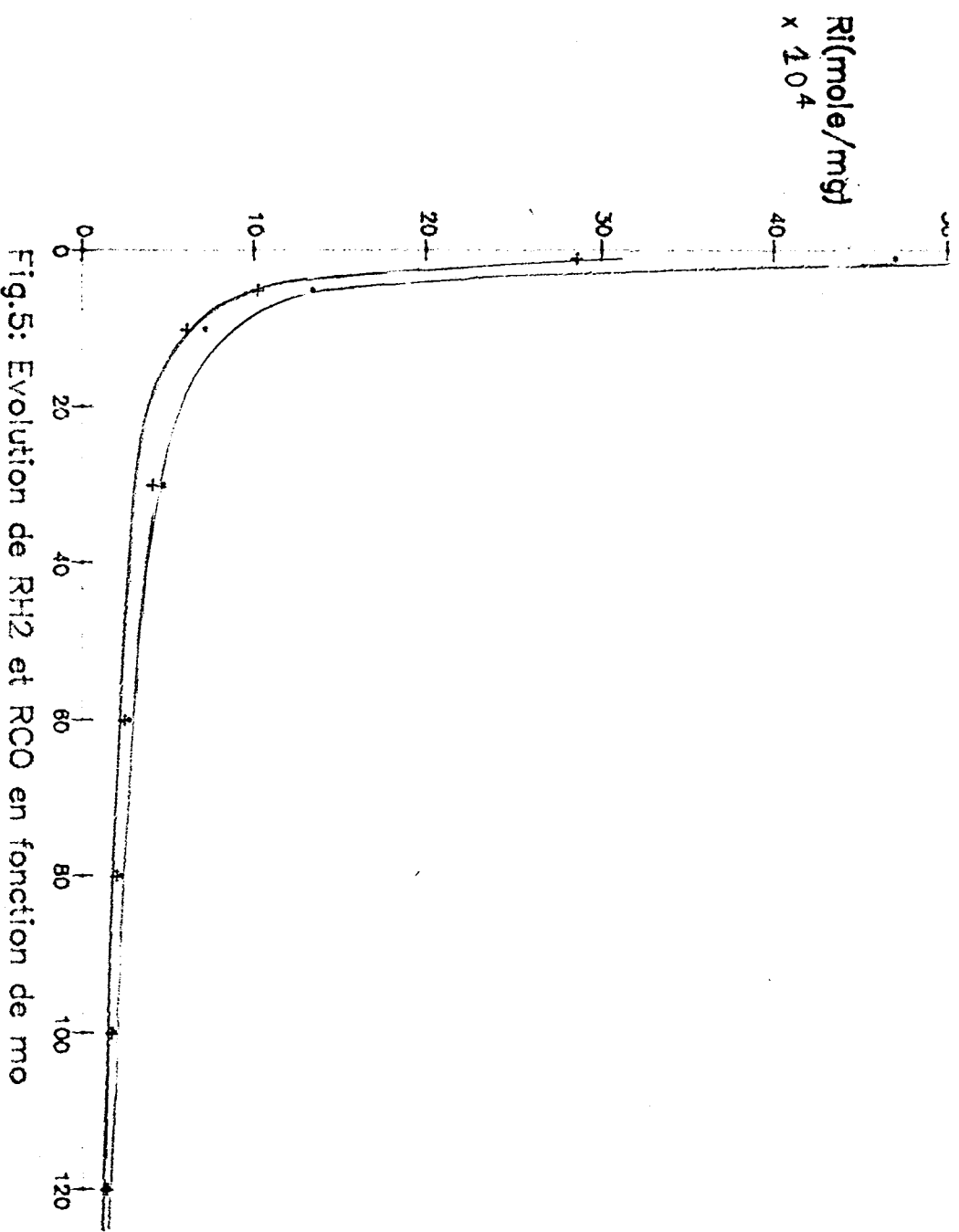


Fig.5: Evolution de RH2 et RCO en fonction de mo

• $R(H_2) = F(m_o)$
 + $R(CO) = F(m_o)$

m_o (mg)

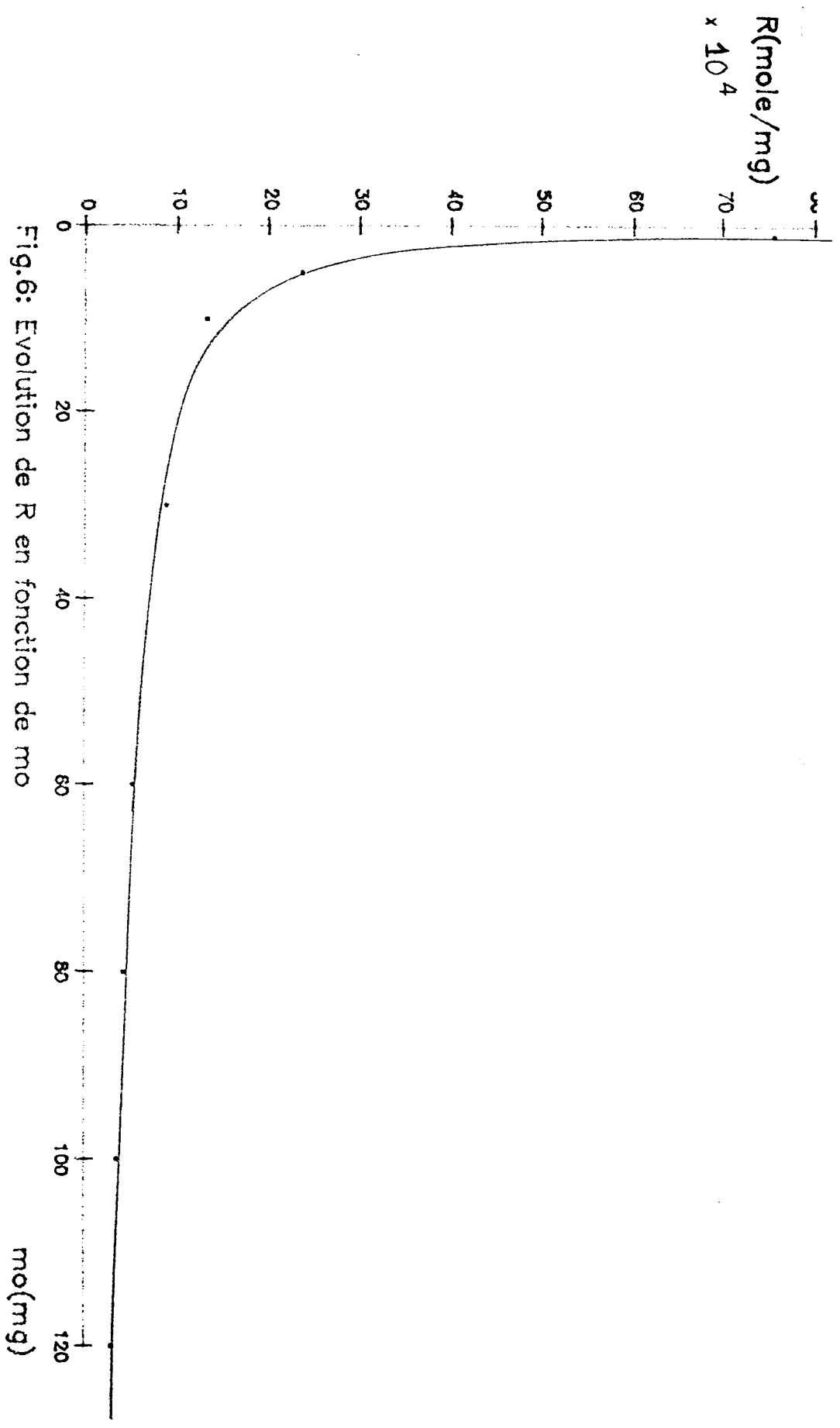


Fig.6: Evolution de R en fonction de mo

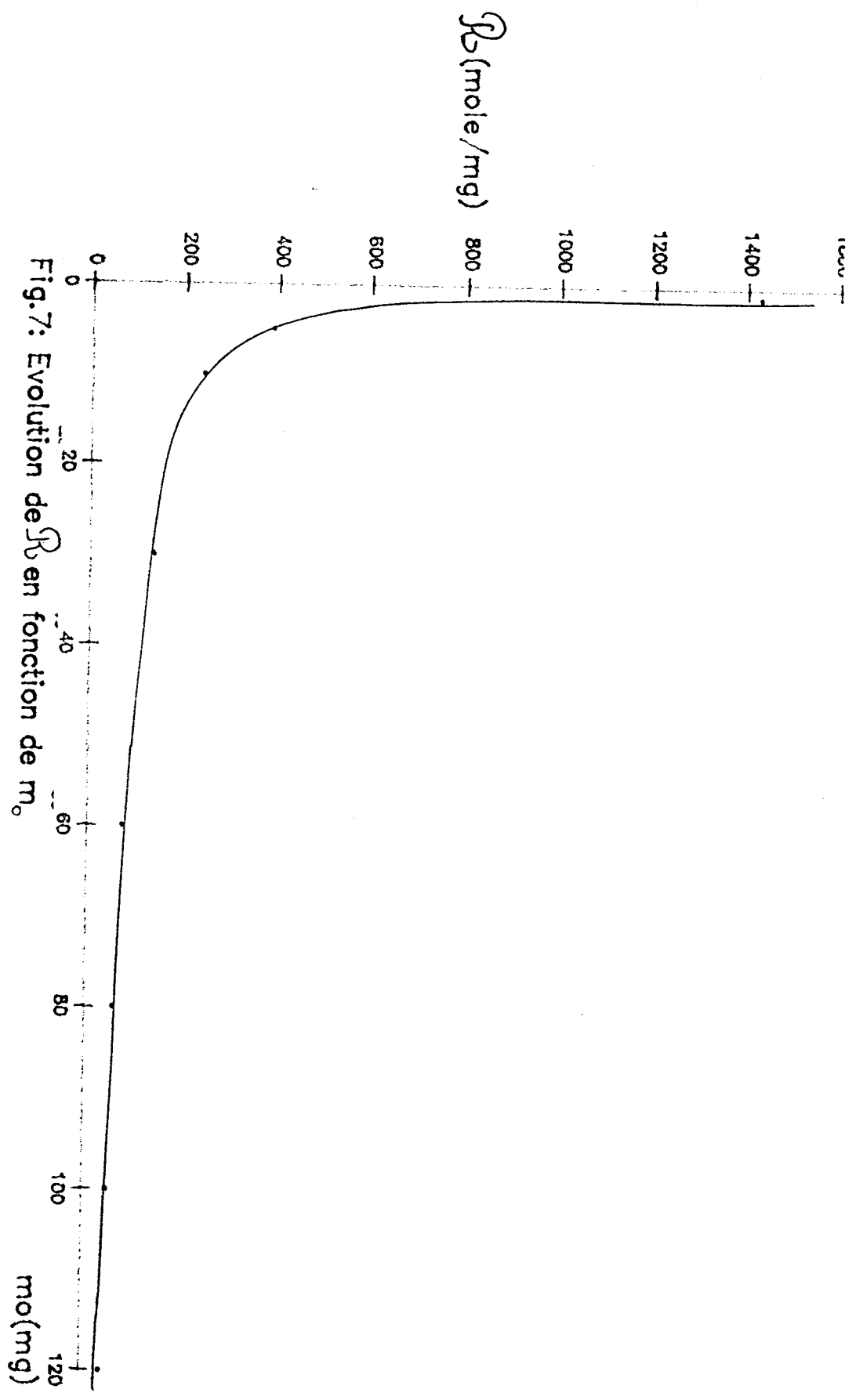


Fig.7: Evolution de R en fonction de m_0

II.4.2 Influence de m_0 sur la perte de masse m

La figure 8 représente l'évolution de m en fonction de m_0 : m augmente quand m_0 augmente. Le taux de gazéification R' diminue quand m augmente (fig.9) et devient sensiblement constant pour $m_0 > 60\text{mg}$.

Discussion et conclusion

L'obtention d'une quantité sensiblement constante de H_2 et CO quelque soit la valeur de m_0 introduite pour des valeurs de m_0 élevées (supérieures ou égales à 80mg), ne peut s'expliquer par la seule présence du charbon en dehors de la zone de décharge lorsque m_0 augmente. Pour des valeurs de m_0 élevées, une augmentation de m_0 se traduit par une augmentation conjointe de la masse de charbon située en dehors de la zone de décharge et de l'épaisseur moyenne du dépôt de charbon soumis à la décharge, l'évaluation respective de ces deux paramètres n'étant pas possible dans les conditions opératoires actuelles. Il semble donc qu'il existe une masse critique du dépôt de charbon susceptible de se transformer en H_2 et CO , toute augmentation de la masse de charbon introduite au delà de cette valeur étant sans effet sur le nombre de moles de H_2 et CO produites.

La gazéification n'est effective que sur une certaine épaisseur du dépôt de charbon. Cette observation peut à priori, trouver son origine dans :

- la non élimination des produits de réaction (principe de LE CHATELIER).

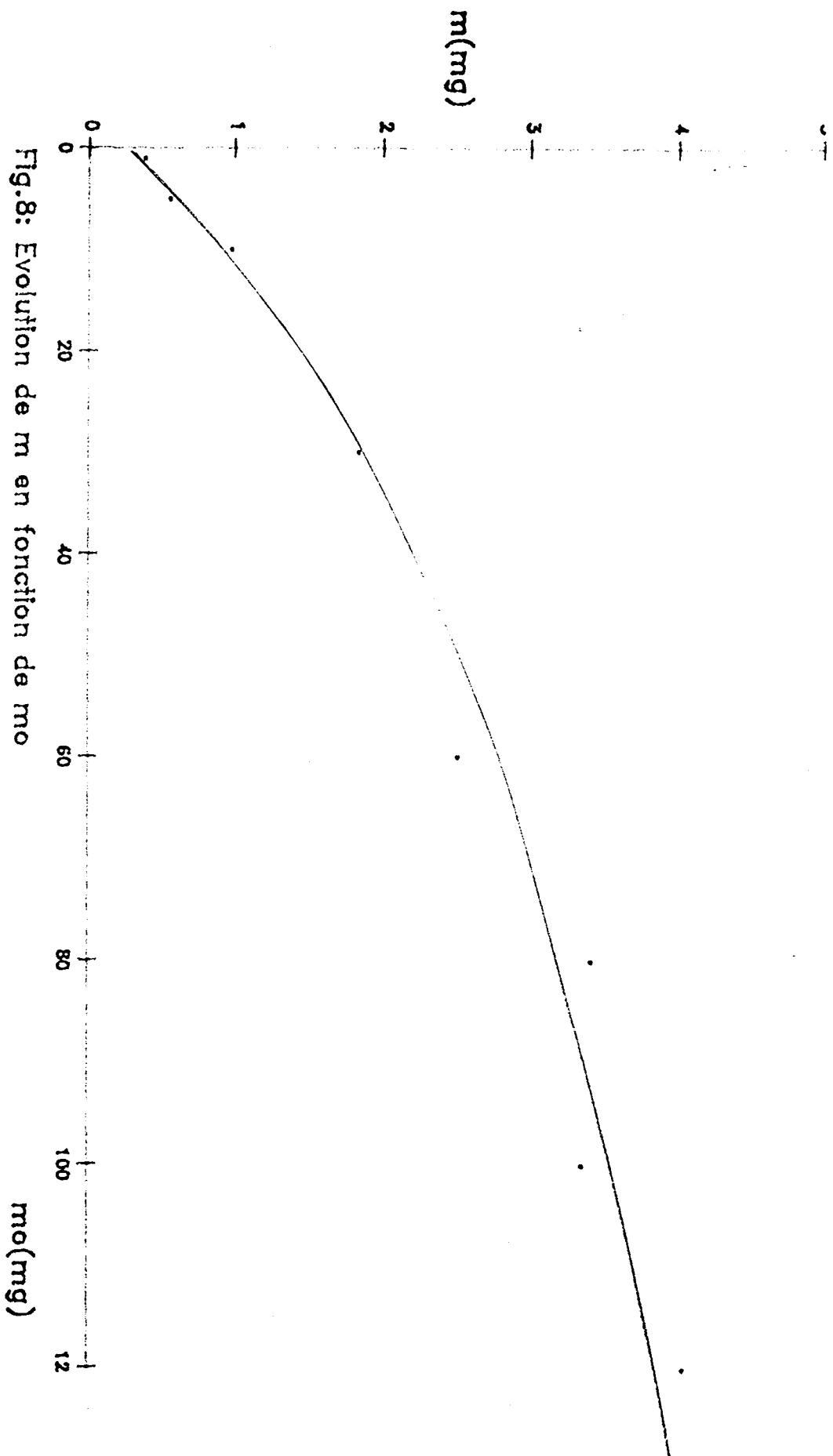


Fig.8: Evolution de m en fonction de m_o

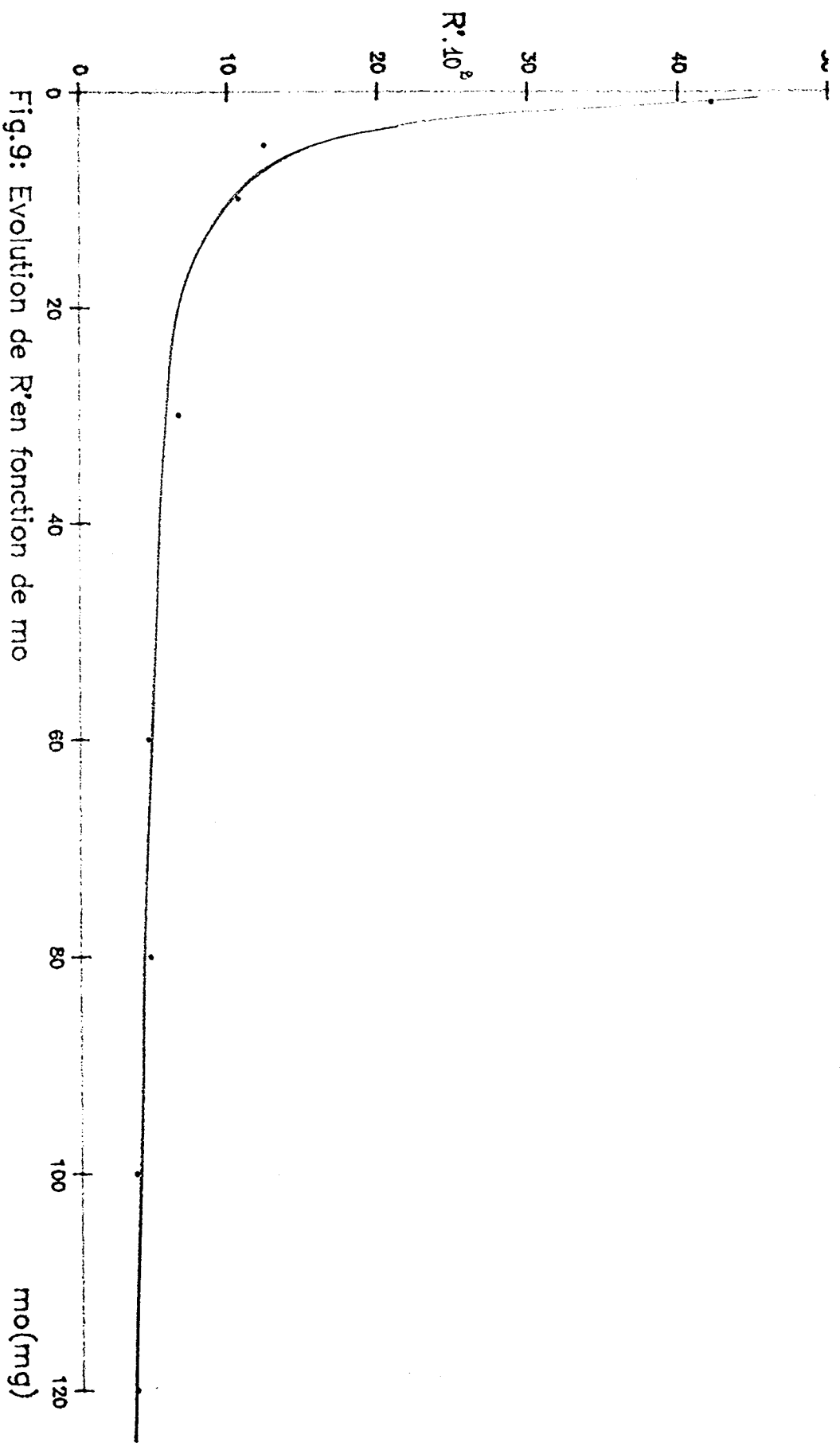


Fig.9: Evolution de R'en fonction de mo

-le fait que la concentration en espèces réactives provenant de la décharge est le facteur limitant pour les valeurs élevées de m_0 .

Le taux de conversion en H_2 et CO (R_c) et le taux de gazéification du charbon (R') augmente très rapidement pour les faibles valeurs de m_0 , confirmant ainsi l'hypothèse précédente d'une gazéification s'effectuant en surface.

II.5 Influence de la puissance micro-onde délivrée: W

L'étude du rendement de l'électrogazéification devrait être effectuée en fonction de la puissance micro-onde transmise au plasma de façon à pouvoir en déduire le coût énergétique du processus. Le dispositif utilisé (générateur + câble coaxial) ne permet pas la mesure de cette puissance, aussi nous sommes-nous bornés à effectuer le suivi de la réaction en fonction de la puissance micro-onde délivrée par le générateur: W .

Nous avons étudié l'influence de W sur les valeurs de P' et de m pour deux valeurs de m_0 : $m_0 = 1$ et 60mg . Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau VII.

II.5.1 Evolution de P' en fonction de W

L'évolution de la pression P' en fonction de W pour les deux valeurs choisies de m_0 est représentée par la figure 10. Pour les deux valeurs de m_0 choisies, la valeur de la pression P' augmente quand W augmente jusqu'à 120Watt, à partir de cette valeur la pression P' demeure sensiblement constante.

II.5.2 Evolution de m en fonction de W

Pour les deux valeurs de m_0 choisies, m augmente quand W augmente (fig.11).

m_s (mg)	w (watt)	40	60	80	100	120	140	180
1	$\overline{P'}$ (hPa)	9,77±0,62	11,10±0,53	13,77±0,62	13,00±0,95	16,90±2,40	16,43±1,16	18,23±1,24
	\overline{m} (mg)	0,12±0,04	0,31±0,06	0,41±0,10	0,385±0,085	0,44±0,05	0,47±0,18	0,69±0,11
60	$\overline{P'}$ (hPa)	25,78±1,19	34,89±1,57	40,89±2,37	42,22±1,19	43,11±1,19	43,56±2,37	43,11±1,19
	\overline{m} (mg)	1,50±0,56	1,94±0,25	2,17±0,24	2,50±0,41	2,48±0,19	2,67±0,50	2,95±0,46

Tableau VII : Etude de l'influence de la puissance micro-onde ω .

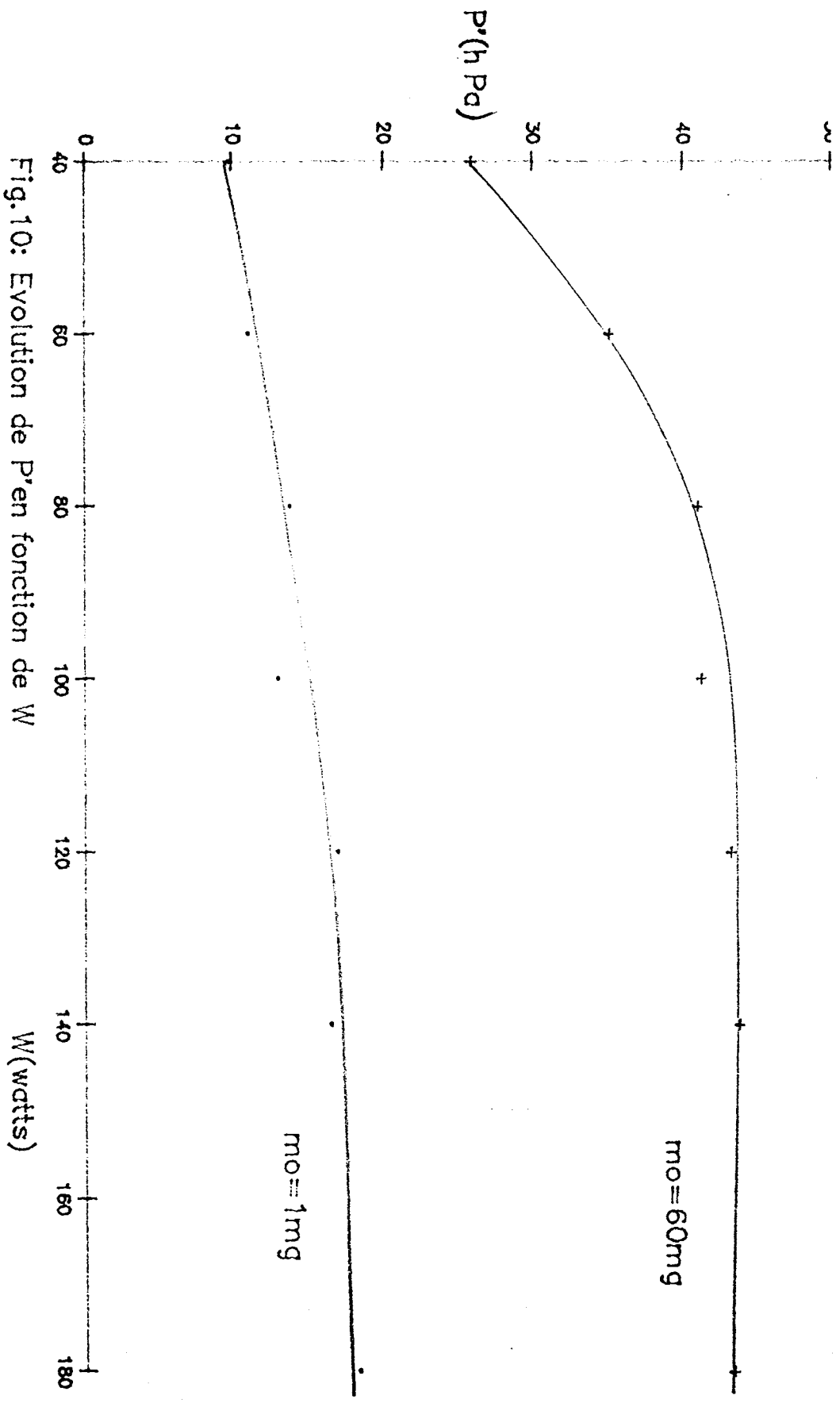


Fig. 10: Evolution de P' en fonction de W

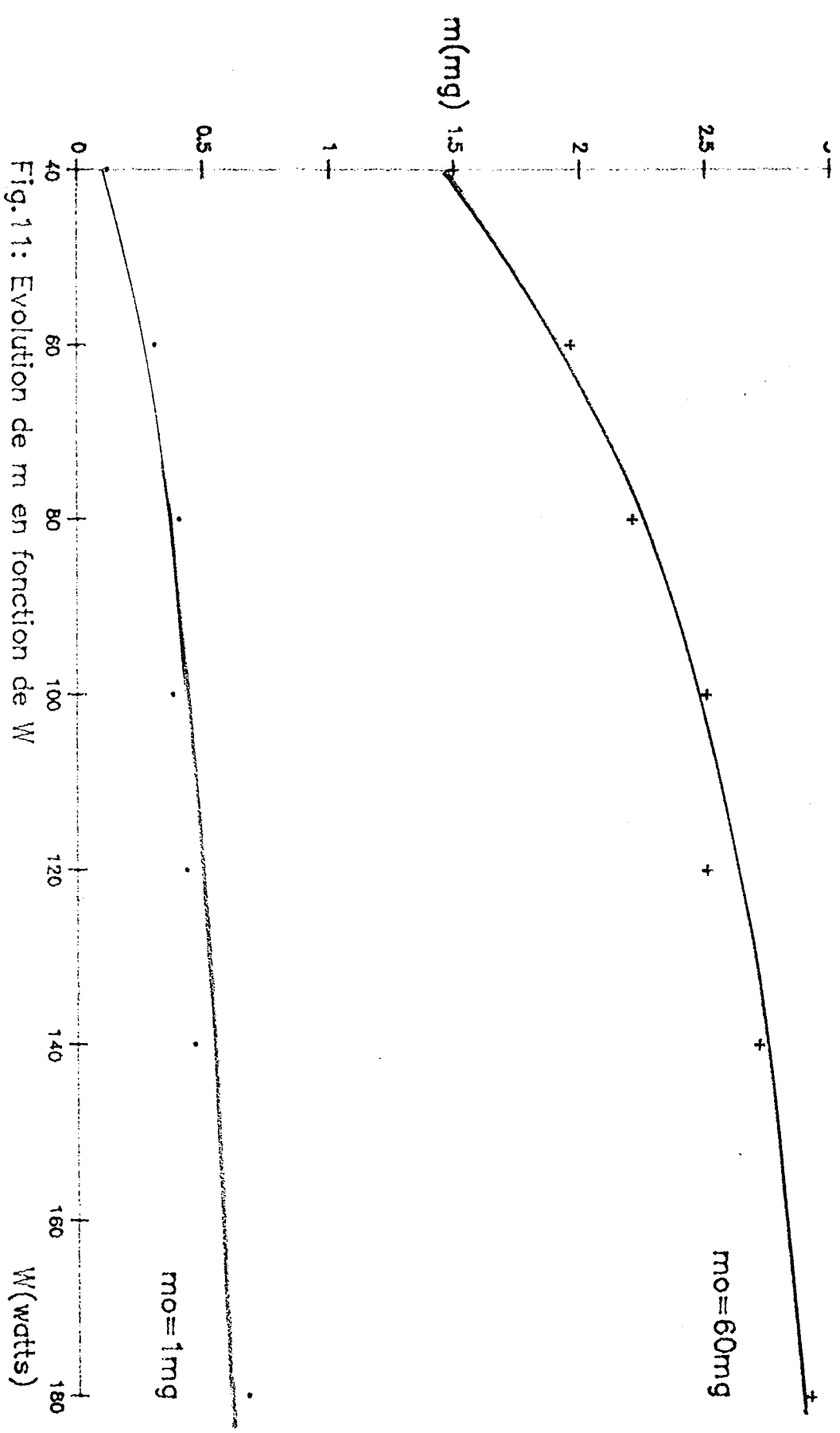


Fig.11: Evolution de m en fonction de W

Discussion et conclusion

Pour $W < 120$ Watts, m et P' augmente avec W pour $m_0 = 1$ et 60 mg. L'augmentation de W entraîne une augmentation du taux de dissociation de H_2O et donc de la concentration en espèces radicalaires H et OH . Cette dernière est à l'origine de l'accroissement de la pression en H_2 et CO observé.

Pour $120 < W$ (Watts) < 180 et pour $m_0 = 1$ et 60 mg, P' est sensiblement constant mais m augmente. L'augmentation de W dans ce domaine aurait une influence négligeable sur le taux de dissociation de la vapeur d'eau et aurait essentiellement un effet thermique. Cette élévation de la température du charbon n'affecterait pas le rendement en H_2 et CO (P' est sensiblement constant) (cf. 11.9.b) mais se traduit par une augmentation de la masse de charbon ayant réagi et conduirait à des produits autres que H_2 et CO .

II.6 Influence de la durée de la décharge τ .

L'étude de l'influence de τ est effectuée pour quatre valeurs de m_0 : 1, 5, 10 et 60mg.

L'évolution de P est suivie de façon quasi-continue.

Les mesures de n_c et m sont effectuées pour les valeurs suivantes de τ :

pour $m_0 = 1\text{mg}$ [$\tau(\text{mn}) = 6, 10$ et

15], $m_0 = 5\text{mg}$ [$\tau(\text{mn}) = 3, 6, 10, 20$ et 30], $m_0 = 10\text{mg}$ [$\tau(\text{mn}) = 2$

6, 20, et 40] et $m_0 = 60\text{mg}$ [$\tau(\text{mn}) = 6, 17, 30$ et 50].

II.6.1 Evolution de P en fonction de τ .

L'évolution de la pression totale P en fonction de τ est représentée sur la figure(12). On remarque une vitesse initiale élevée de production de gaz puis cette vitesse diminue avec le temps. Cette vitesse initiale de gazéification est d'autant plus élevée que m_0 est élevée. Pour une valeur donnée de m_0 , on cherche le temps à partir duquel l'augmentation de pression est négligeable. Plus précisément on désigne par τ^* le temps au bout duquel l'augmentation de pression durant 10mn est égale à une valeur donnée choisie arbitrairement de 1,33hPa.

Les valeurs de τ^* correspondant aux différentes valeurs

de m_0 utilisées sont : pour $m_0 = 60\text{mg}$, $\tau^* = 50\text{mn}$

$m_0 = 10\text{mg}$, $\tau^* = 40\text{mn}$

$m_0 = 5\text{mg}$, $\tau^* = 30\text{mn}$

$m_0 = 1\text{mg}$, $\tau^* = 15\text{mn}$

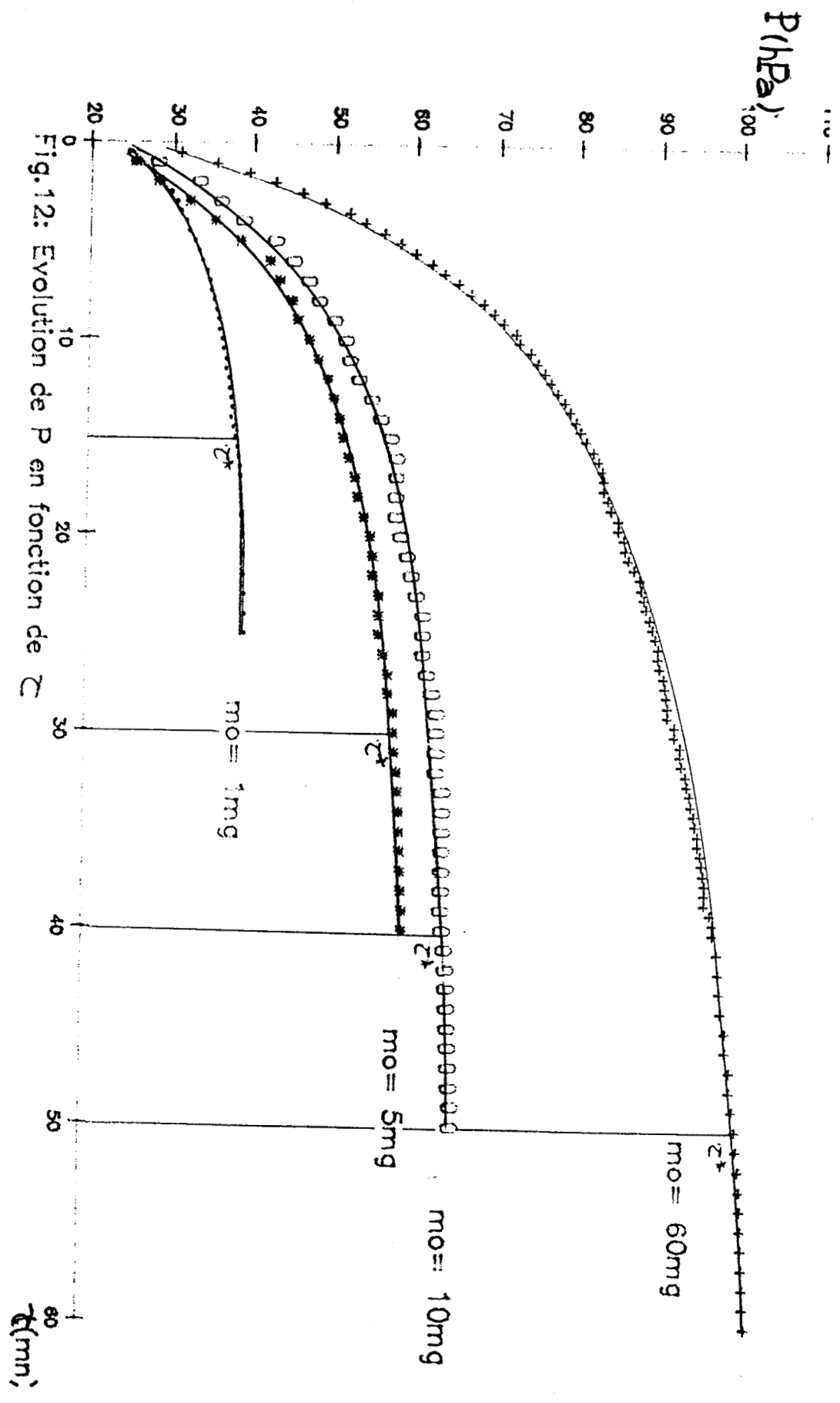


Fig. 12: Evolution de P en fonction de z

Les valeurs de n_c , P' et m pour cette valeur de τ^* sont déterminées lors d'une nouvelle expérience.

La valeur de τ' est d'autant plus élevée que m_0 est élevée.

II.6.2 Influence de τ sur la teneur en H_2 et CO des produits de réaction.

II.6.2.a Evolution de n_{H_2} et n_{CO} en fonction de

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus figurent dans les tableaux VIII et IX.

L'étude est menée pour des valeurs de τ inférieures ou égales aux valeurs de τ^* correspondant à ces valeurs de m_0 .

Le nombre de moles de H_2 est toujours supérieur au nombre de moles de CO pour toutes les valeurs de m_0 considérées et pour toutes les valeurs de τ . Cette observation est vérifiée sur toutes les valeurs individuelles de n_{H_2} et n_{CO} .

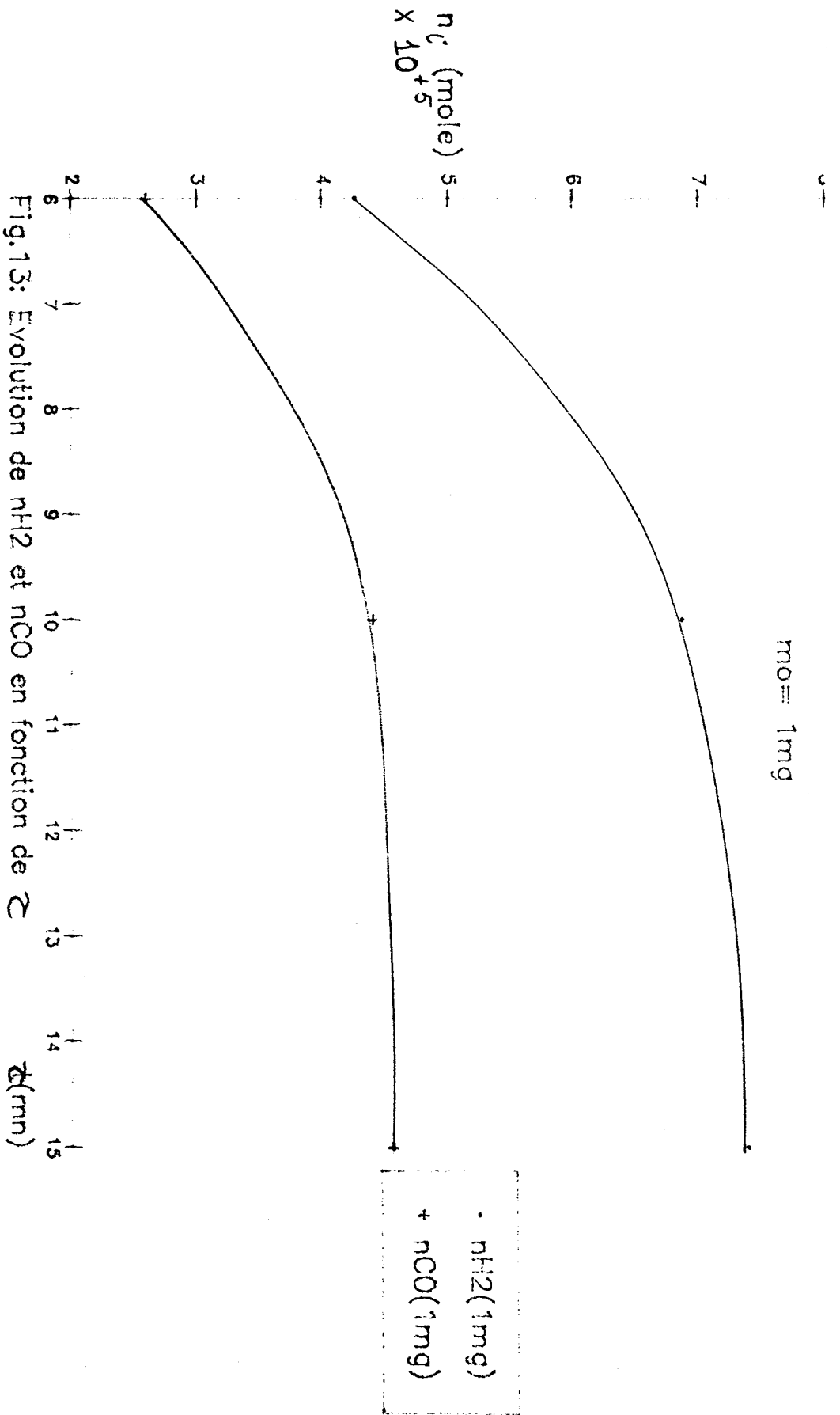
Bien évidemment on remarque que, pour les valeurs de m_0 considérées, les nombres de moles de H_2 et CO augmentent quand la durée de décharge τ augmente (fig.13) et il en est de même pour P' (fig.14). Les mêmes remarques sont valables pour R_c (fig.15), R (fig.16) et \mathcal{R} (fig.17) (cf. tableaux X et XI). On remarque que le parallélisme des évolutions de R et \mathcal{R} est bien vérifié expérimentalement conformément au comportement des gaz parfaits.

m_0 (mg)	τ (mn)	$\bar{n}_{H_2} \cdot 10^5$ (mole)	$\bar{n}_{CO} \cdot 10^5$ (mole)	$\bar{n}_{H_2} / \bar{n}_{CO}$	$\bar{n} \cdot 10^5$ (mole)	\bar{P} (hPa)	$\langle \frac{P'}{n} \rangle \cdot 10^{-5}$ (hPa/mole)	\bar{m} (mg)	r
1	6	4,27±0,48	2,59±0,30	1,65±0,10	6,86±0,75	13,00±0,95	1,90±0,09	0,39±0,09	4
	10	6,87±0,40	4,40±0,44	1,56±0,10	11,28±0,82	18,40±0,82	1,63±0,08	0,56±0,09	5
	15	7,36±0,60	4,56±0,35	1,62±0,05	11,92±0,94	19,47±1,00	1,63±0,07	0,65±0,09	5
5	3	3,50±0,34	3,34±0,55	1,06±0,20	6,85±0,60	12,33±0,95	1,81±0,16	0,54±0,07	4
	6	6,08±0,28	4,66±0,73	1,32±0,20	10,74±0,86	17,73±1,78	1,65±0,14	0,57±0,03	5
	10	7,96±0,95	5,36±0,76	1,49±0,07	13,32±1,69	21,07±2,00	1,58±0,06	0,83±0,10	5
	20	12,37±0,51	9,44±0,34	1,31±0,08	21,81±0,57	35,20±1,00	1,61±0,06	1,16±0,09	5
	30	13,14±1,06	10,45±0,85	1,26±0,13	23,59±1,51	37,33±0,00	1,59±0,10	1,37±0,20	4

Tableau VIII : Etude de l'influence de la durée de la décharge τ pour $m_0 = 1$ et 5 mg.

m_0 (mg)	τ (mn)	$\bar{n}_{H_2} \cdot 10^5$ (mole)	$\bar{n}_{CO} \cdot 10^5$ (mole)	$\bar{n}_{H_2} / \bar{n}_{CO}$	$\bar{n} \cdot 10^5$ (mole)	\bar{P} (hPa)	$\langle \frac{P'}{n} \rangle \cdot 10^{-5}$ (hPa/mole)	\bar{m} (mg)	r
10	2	5,09±0,52	3,76±0,23	1,36±0,12	8,85±0,66	14,83±1,19	1,68±0,22	0,71±0,06	4
	6	6,53±0,71	5,51±0,764	1,21±0,25	12,05±1,54	21,87±2,70	1,82±0,14	0,98±0,12	5
	20	14,17±0,81	12,23±0,18	1,16±0,06	26,40±0,94	42,00±1,89	1,59±0,04	1,95±0,27	4
	40	16,87±0,52	14,41±0,66	1,17±0,03	31,28±1,14	51,48±0,98	1,65±0,05	2,51±0,24	5
60	6	14,83±0,75	13,21±0,31	1,12±0,06	28,04±0,84	42,22±1,19	1,51±0,02	2,50±0,41	3
	17	19,87±1,24	18,32±0,44	1,09±0,04	38,19±1,66	60,00±1,54	1,57±0,04	3,34±0,24	4
	30	25,76±1,98	23,50±0,74	1,10±0,06	49,26±2,64	73,56±3,30	1,49±0,05	3,78±0,32	3
	50	28,86±1,62	26,17±2,75	1,11±0,09	55,04±3,97	84,50±8,92	1,54±0,15	4,67±0,64	4

Tableau IX : Etude de l'influence de la durée de la décharge τ pour $m_0 = 10$ et 60 mg.



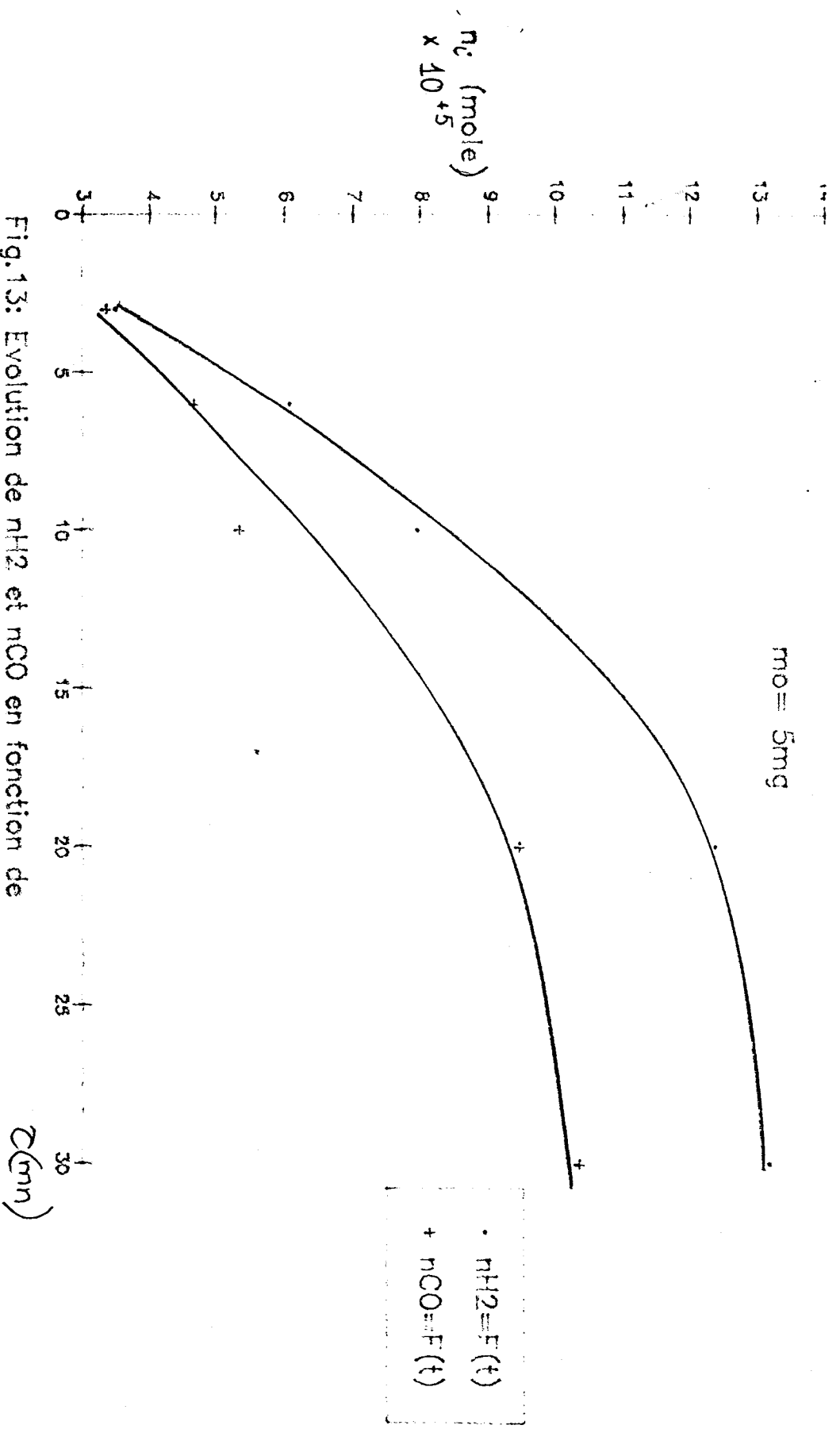


Fig. 13: Evolution de n_{H_2} et n_{CO} en fonction de

z (cm)

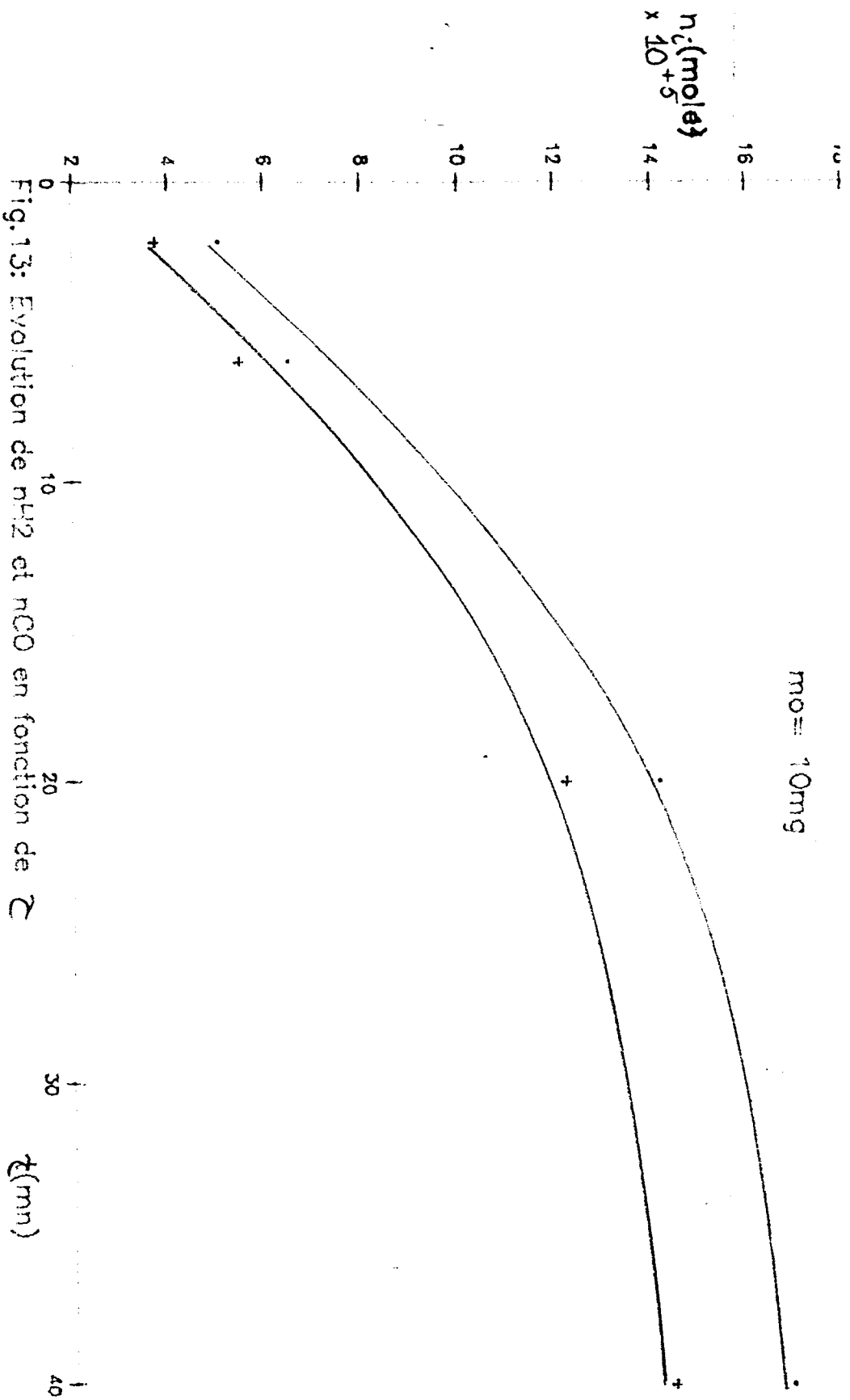


Fig.13: Evolution de n_{H_2} et n_{CO} en fonction de z

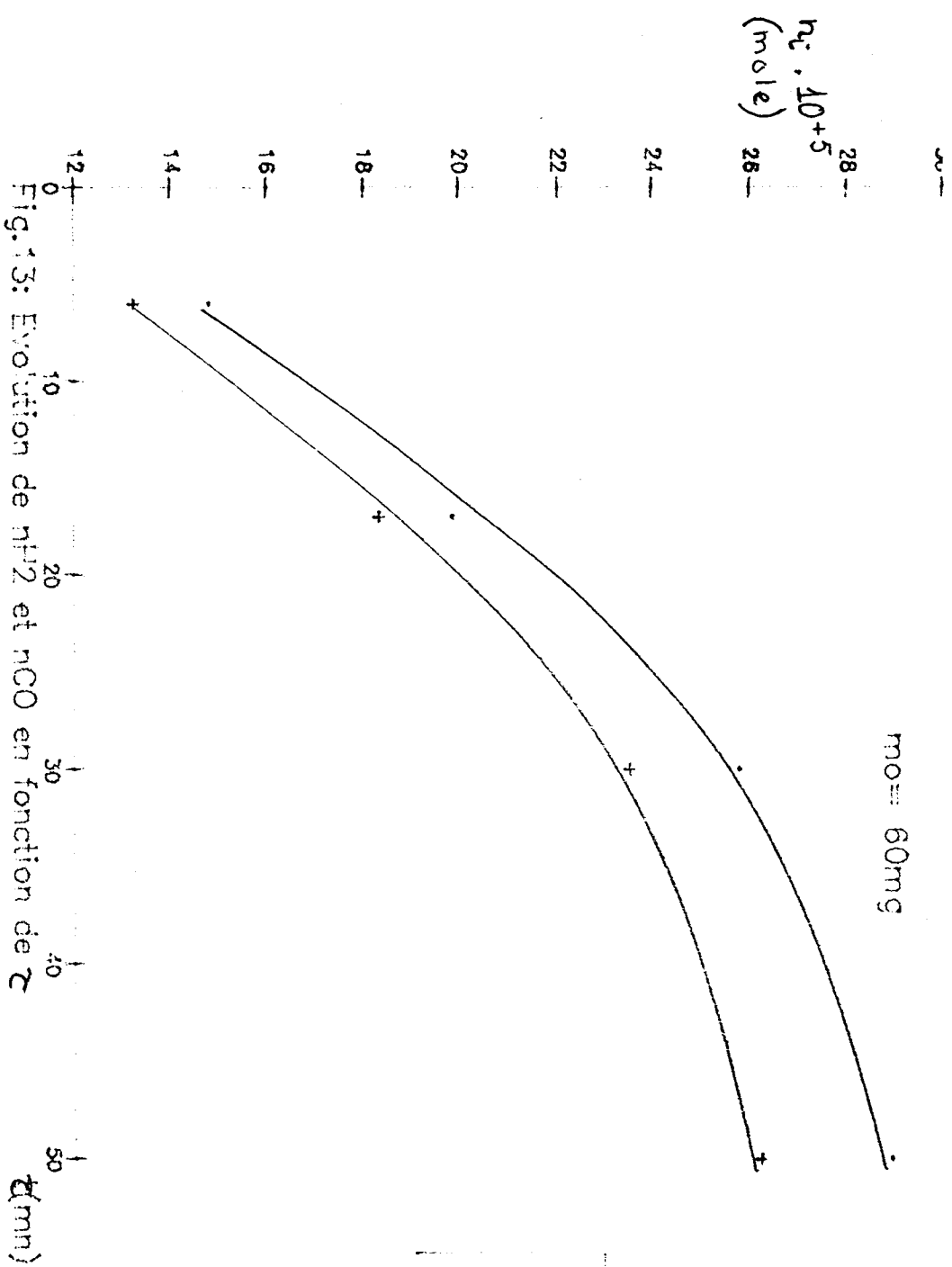


Fig. 13: Evolution de n_{H_2} et n_{CO} en fonction de τ

$\cdot n_{H_2}(60mg) = F(t)$
 $+ n_{CO} = F(t)$

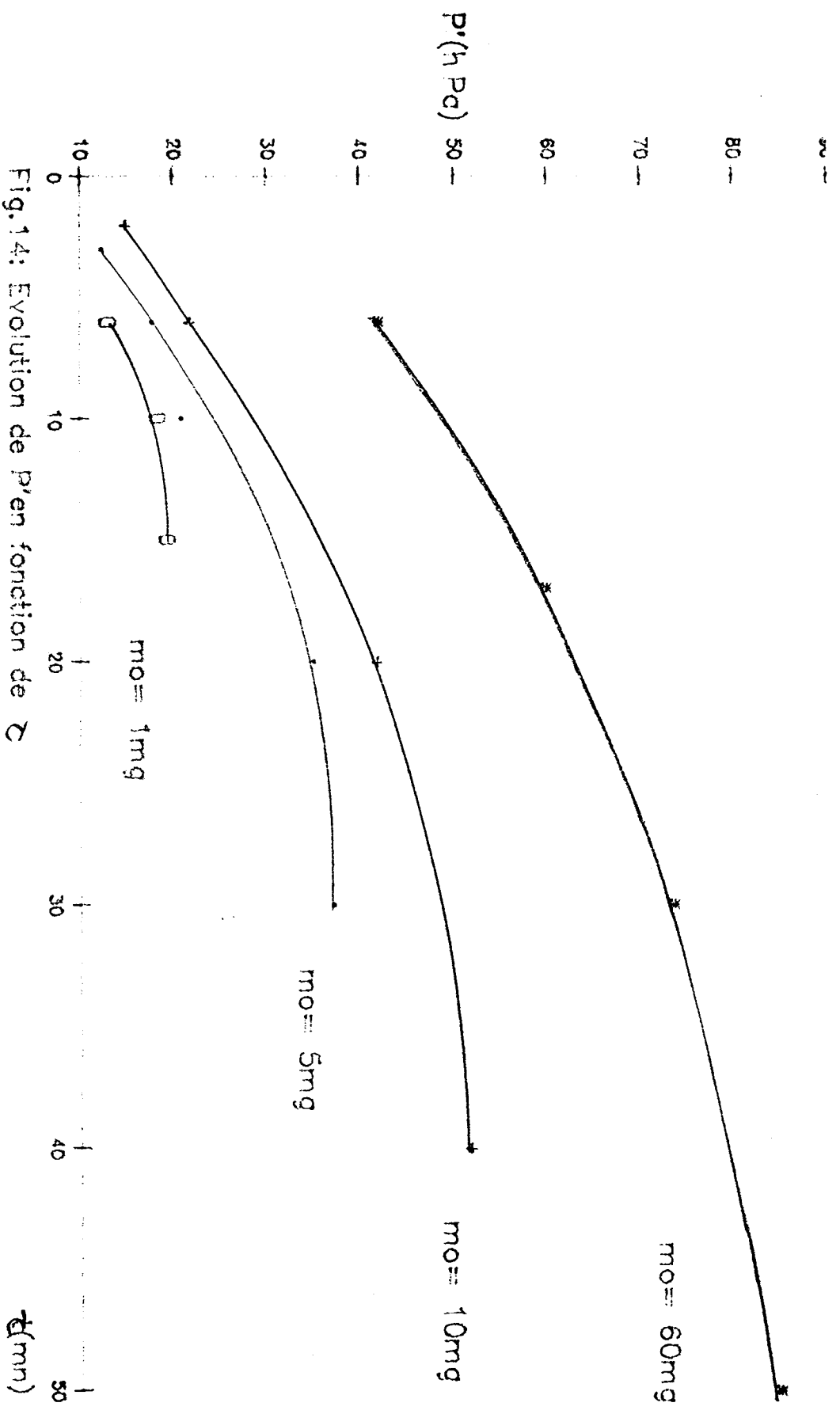


Fig. 14: Evolution de P en fonction de C

m_o (mg)	α	τ	$\overline{R}_{H_2} \cdot 10^4$ mole/mg	$\overline{R}_{CO} \cdot 10^4$ mole/mg	$\overline{R} \cdot 10^4$ mole/mg	\overline{R} (hPa/mg)	$\overline{R}^2 \cdot 10^2$	r
1	109,89	6	46,89±5,23	28,48±3,31	75,37±8,64	1428,57±103,85	42,31±9,34	4
		10	75,51±4,43	48,40±4,88	123,90±9,01	2021,98±89,89	61,10±9,34	5
		15	80,92±6,64	50,10±3,81	131,02±10,28	2139,23±109,89	71,43±10,11	5
5	21,98	3	7,69±0,75	7,35±1,21	15,04±1,32	271,06±20,7	11,82±1,54	4
		6	13,37±0,062	10,24±1,61	23,66±1,89	389,76±39,17	12,48±0,73	5
		10	17,49±2,09	11,79±1,67	29,28±3,72	463,01±44,02	18,24±2,20	5
		20	27,19±1,11	20,75±0,74	47,94±1,25	773,63±21,98	25,58±1,08	5
		30	28,88±2,34	22,97±1,86	51,84±3,31	820,51±0,00	30,18±4,48	4

Tableau X : Influence de la durée de décharge τ pour $m_o = 1$ et 5 mg.

m_o (mg)	α	τ	$\overline{R}_{H_2} \cdot 10^4$ mole/mg	$\overline{R}_{CO} \cdot 10^4$ mole/mg	$\overline{R} \cdot 10^4$ mole/mg	\overline{R} (hPa/mg)	$\overline{R}^2 \cdot 10^2$	r
10	10,9	2	5,59±0,57	4,13±0,25	9,72±0,72	163,01±13,08	7,80±0,62	4
		6	7,18±0,78	6,06±0,84	13,24±1,70	240,30±29,63	10,77±1,26	5
		20	15,57±0,89	13,54±0,20	29,02±1,04	461,53±20,79	21,46±2,91	4
		40	18,54±0,58	15,83±0,72	34,38±1,26	565,71±10,73	27,58±2,63	5
60	1,83	6	2,72±0,14	2,42±0,06	5,10±0,15	77,35±2,17	4,58±0,76	3
		17	3,64±0,23	3,36±0,08	7,00±0,30	109,92±2,83	6,12±0,44	4
		30	4,72±0,36	4,31±0,14	9,02±0,48	134,76±6,05	6,93±0,59	3
		50	5,29±0,30	4,80±0,50	10,08±0,73	154,80±16,34	8,58±1,17	4

Tableau XI : Etude de l'influence de la durée de décharge pour $m_o = 10$ et 60 mg.

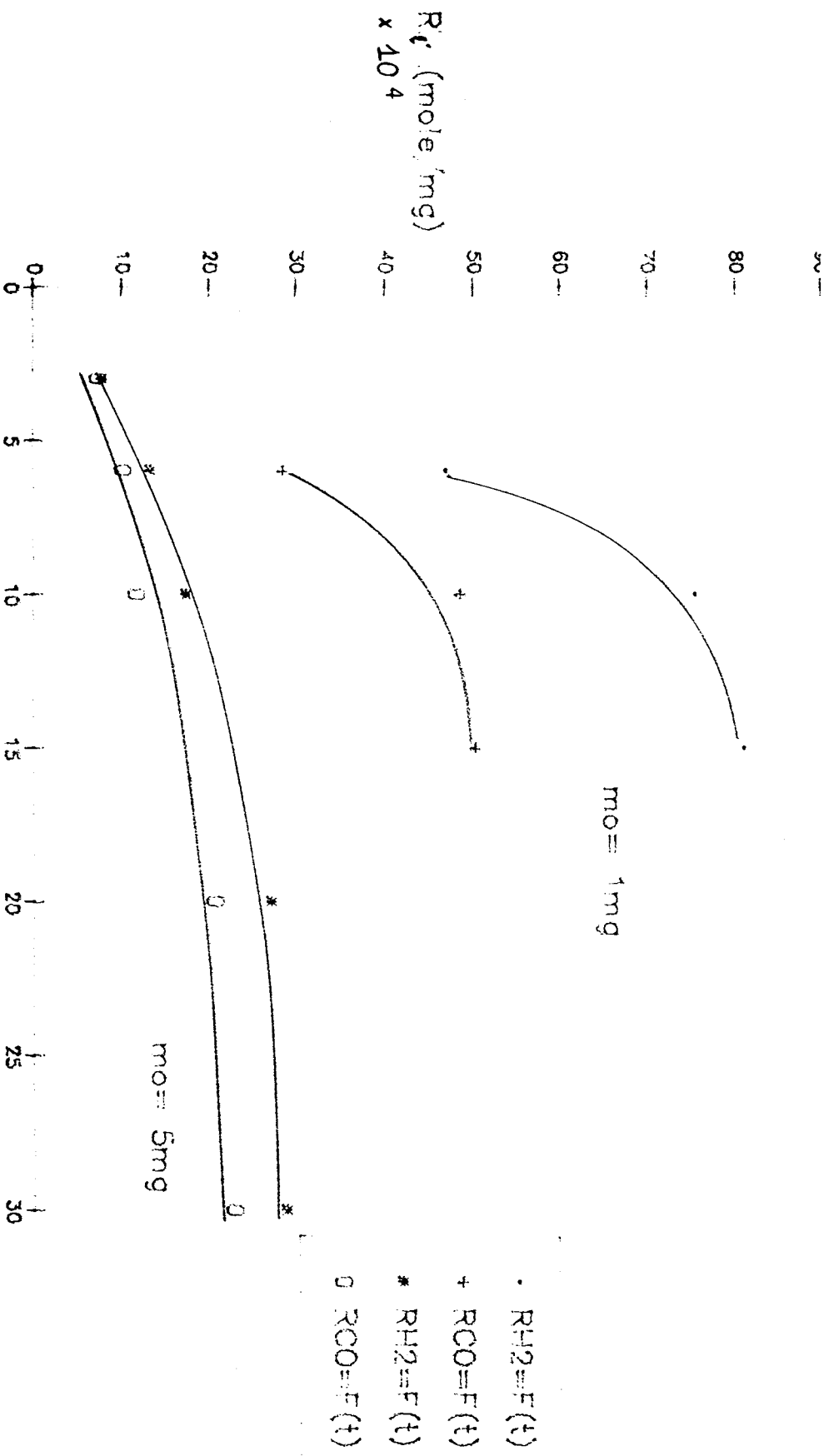


Fig.15: Evolution de RH2 et RCO en fonction de t (mn)

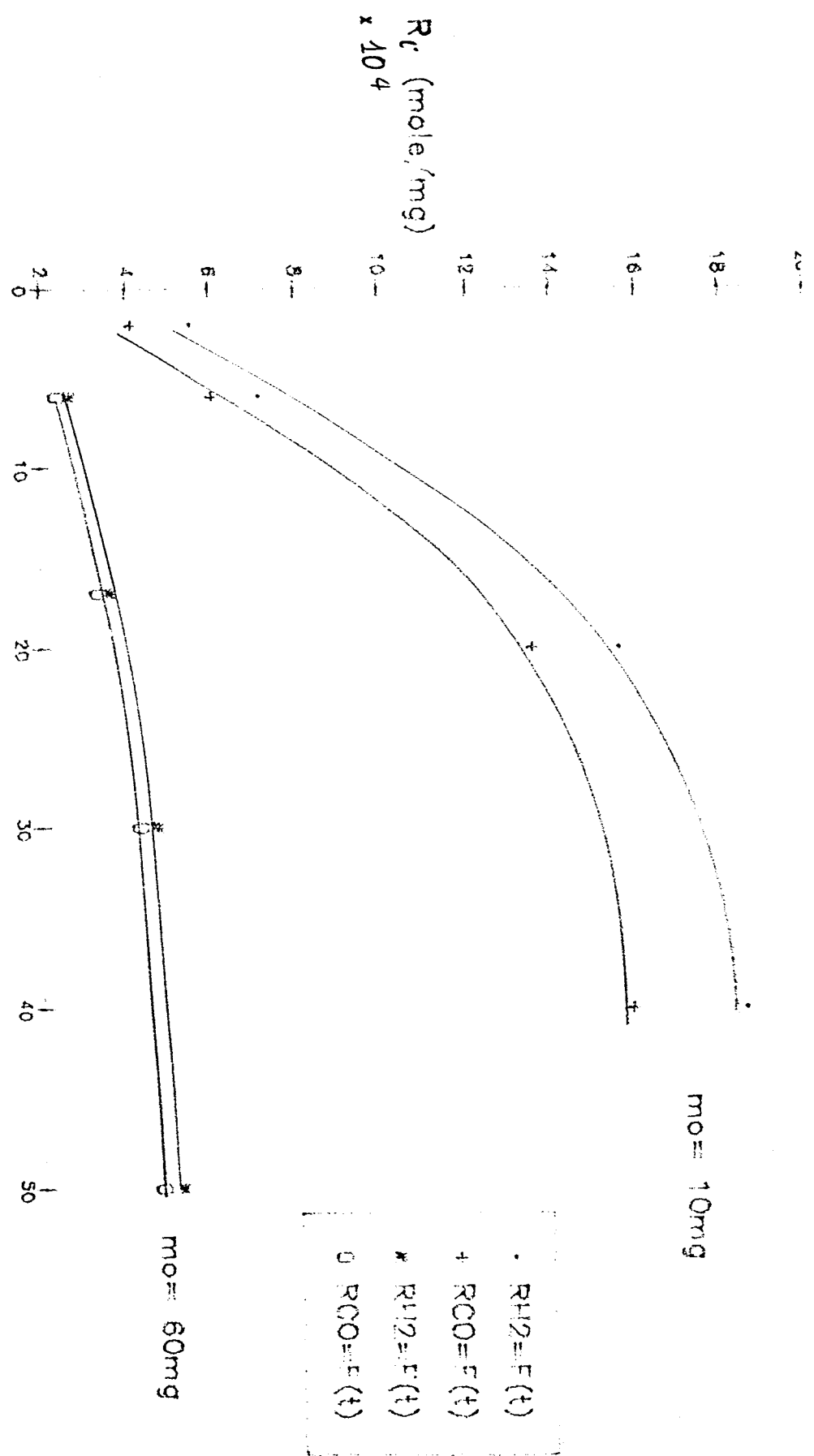


Fig.15: Evolution de RH2 et RCO en fonction de t (α mm)

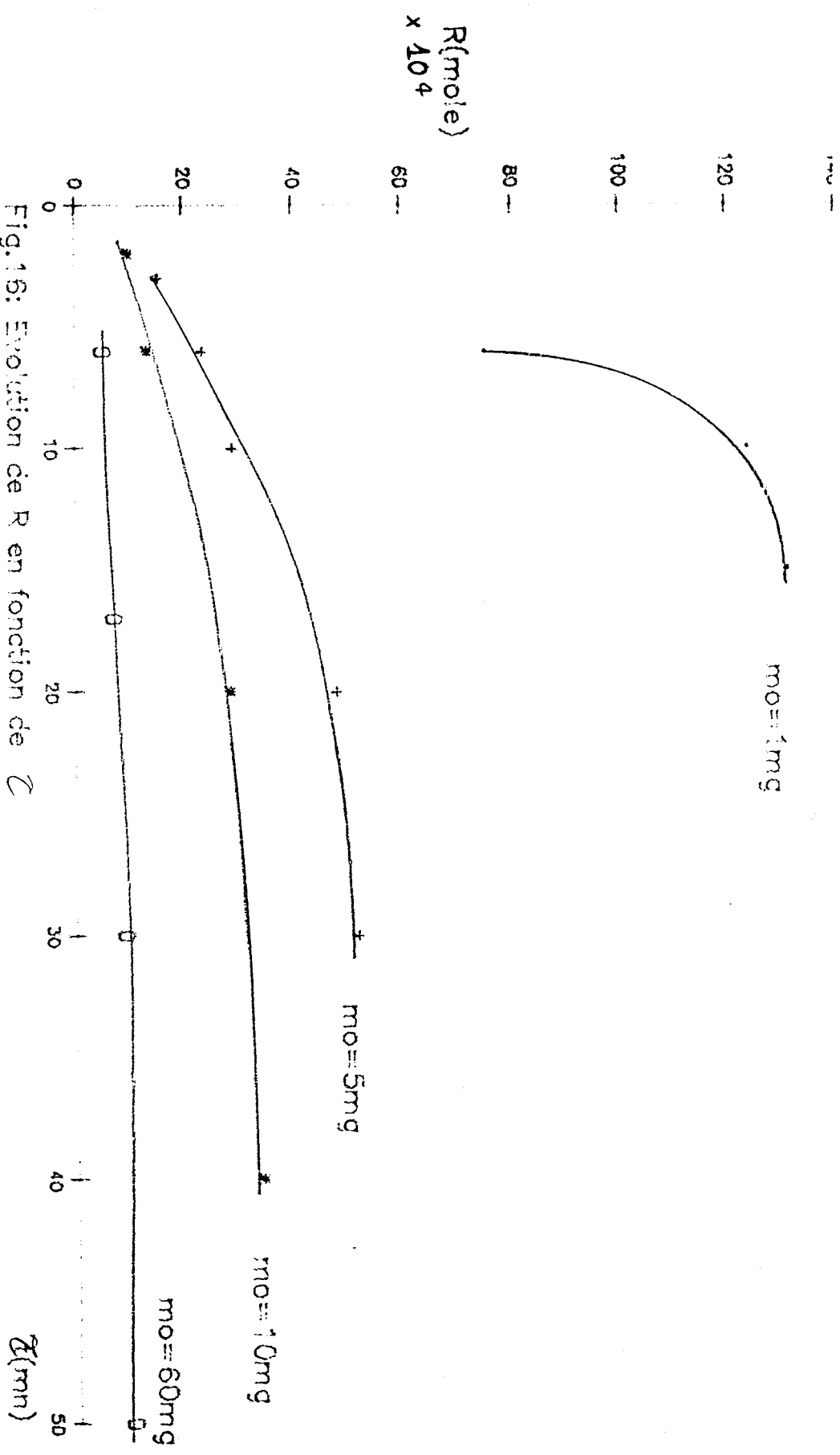


Fig.16: Evolution de R en fonction de Z

R
(moie/mg)

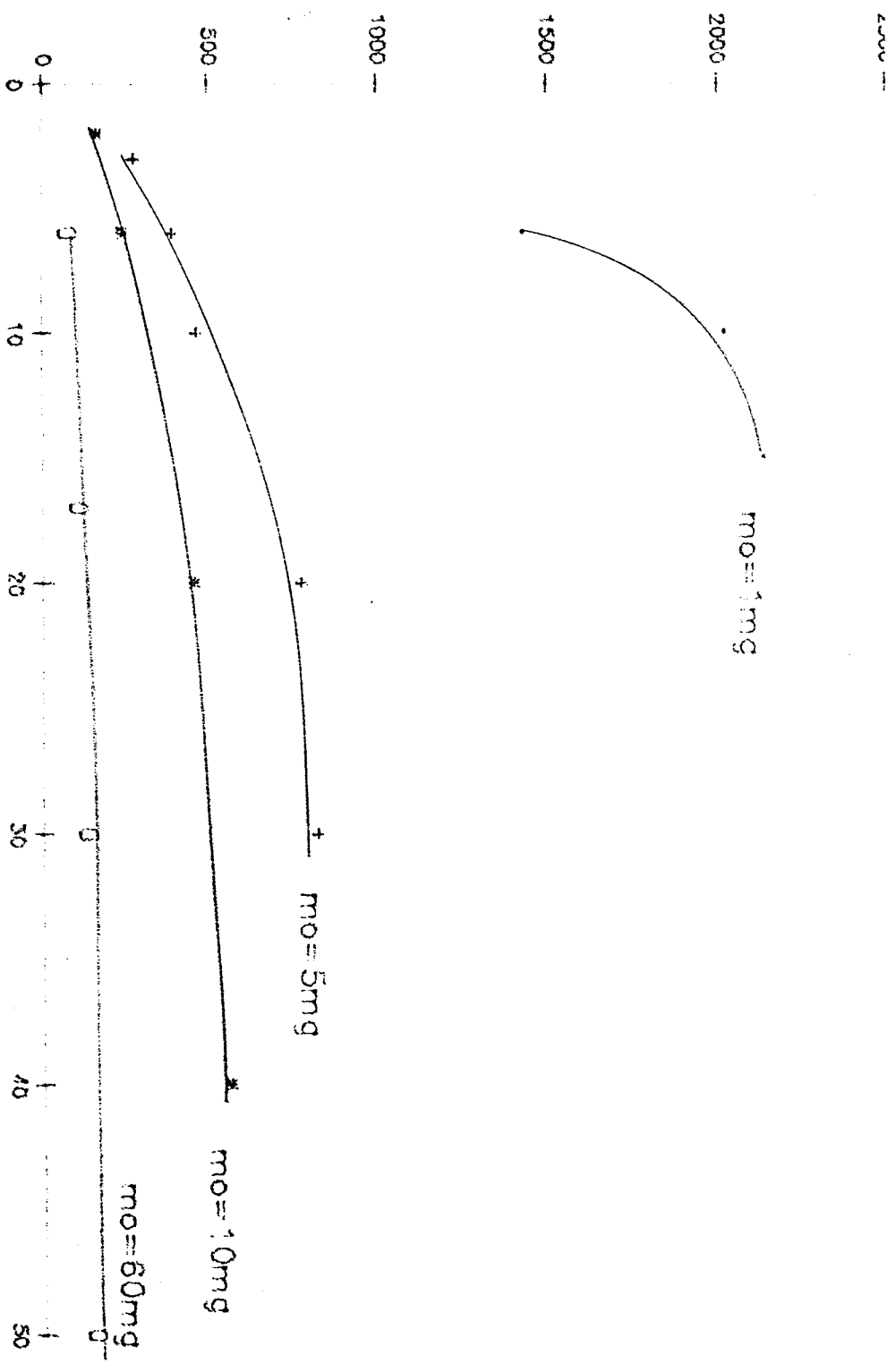


Fig. 17: Evolution de R en fonction de C

C (mm)

Pour des raisons de précision des mesures sur les valeurs de n_{H_2} et n_{CO} , la valeur expérimentale minimale de τ pour $m_0 = 1mg$ est de 6mn.

Pour $m_0 = 60mg$ et $\tau = 50mn$, nous avons observé un dépôt jaunâtre dans la zone de décharge à l'intérieur du tube de quartz.

II.6.2.h Rendement en H_2 et CO par unité de temps: S_i

On désigne par S_i le nombre de moles de H_2 ou CO par minutes de décharge: $S_i = n_i / \tau$.

Les valeurs de S_i sont consignées dans le tableau XII. On constate que le rendement de la réaction de gazéification du charbon en H_2 et CO par minutes de décharge est plus important pour les valeurs élevées de m_0 et de faibles valeurs de τ .

Cette constatation est en accord avec des observations précédentes concernant l'évolution de la pression P en fonction de τ .

II.6.3 Influence de τ sur la valeur de m

La variation de m en fonction de τ pour les différentes valeurs de m_0 est représentée sur la figure 18. Bien entendu, m augmente quand τ augmente, et il en est de même pour R' (tableaux X et XI et fig.19) Pour $m_0 = 1mg$, la valeur la plus élevée de R' correspondant à $\tau = \tau^* = 15mn$ est de $(71,43 \pm 10,1)\%$ alors que pour $m_0 = 60mg$ et $\tau = \tau^* = 50mn$ la valeur de R' est $(8,58 \pm 1,17)\%$. Les valeurs de R' correspondants à τ' pour les deux autres valeurs de m_0 sont comprises entre les deux valeurs précédentes.

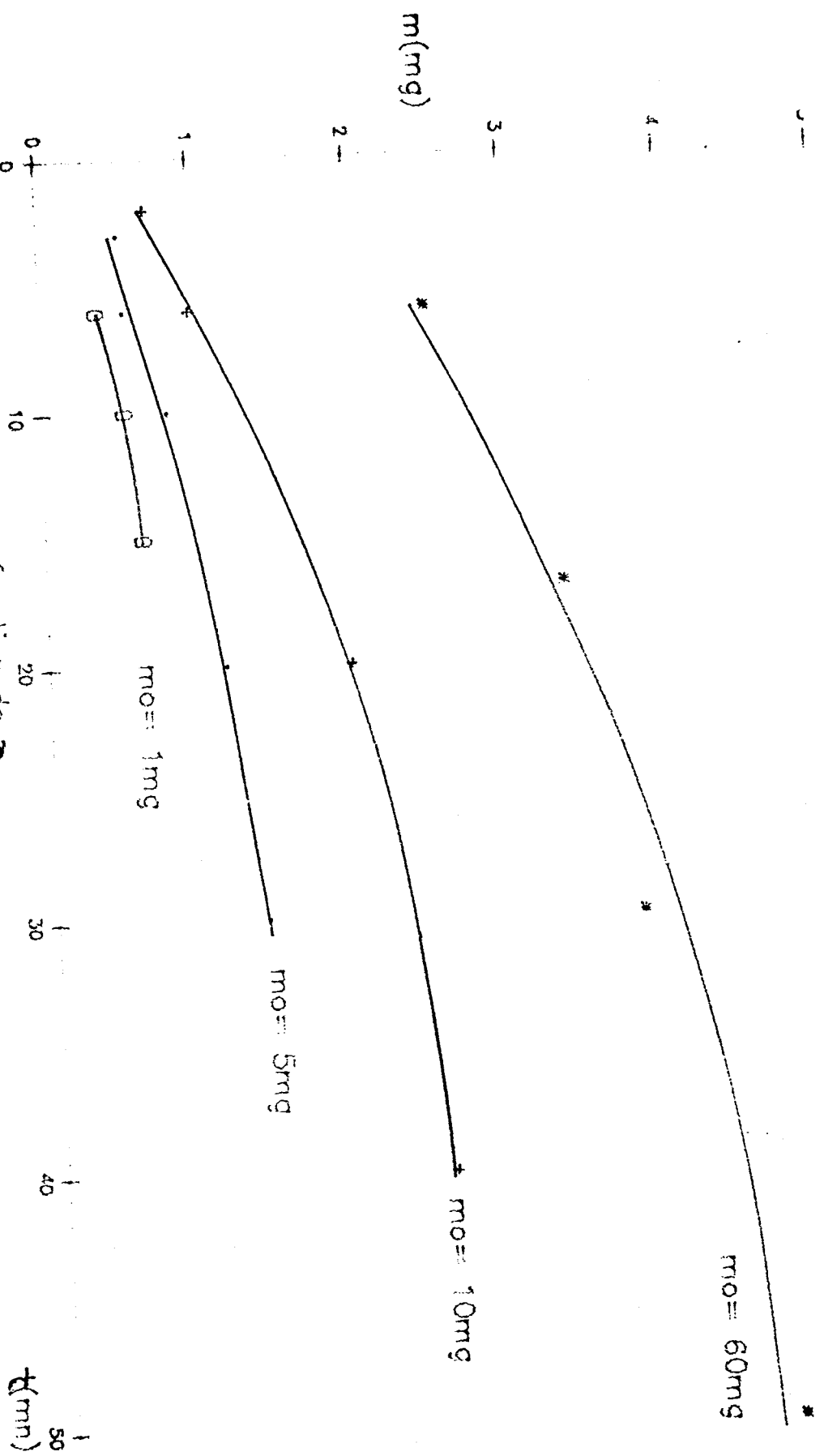


Fig. 18: Evolution de m en fonction de t

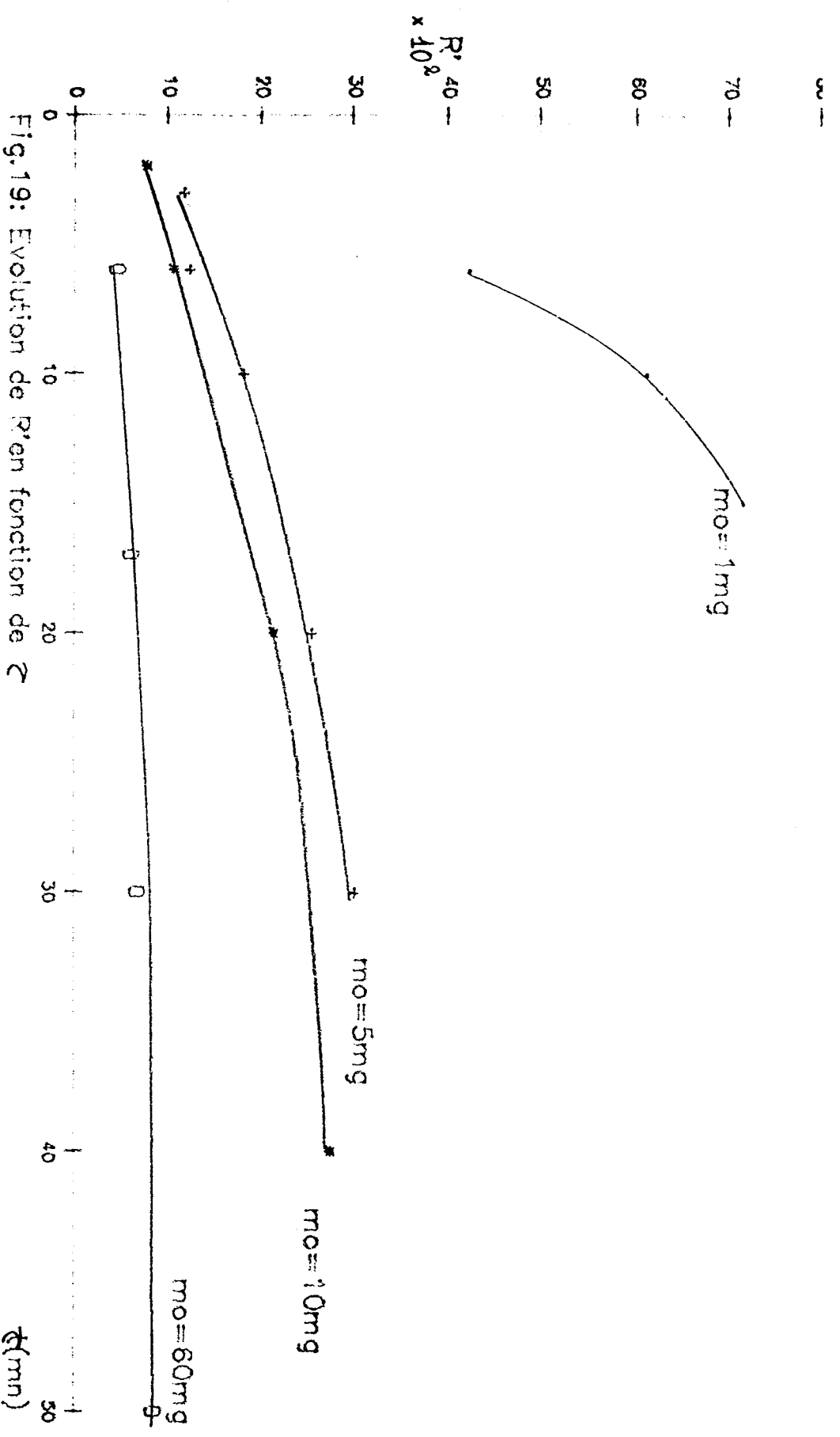


Fig.19: Evolution de R' en fonction de t

Discussion et conclusion

L'étude de l'influence de la durée de décharge τ sur la teneur en H_2 et CO des produits de réaction permet de mettre en relief les observations suivantes: pour une valeur donnée de m_0 , la vitesse de gazéification décroît dans le temps et la vitesse initiale de gazéification est d'autant plus élevée que la valeur de m_0 est élevée.

Dans nos conditions opératoires, pour $m_0 = 1mg$, la gazéification peut être considérée comme totalement terminée au bout de 15mn et la valeur par défaut du taux de gazéification est alors de $(71,43 \pm 10,10)\%$.

Pour $m_0 = 60mg$ ces deux grandeurs ont respectivement pour valeurs 50mn et $(8,58 \pm 1,17)\%$.

Quelques soient les valeurs de m_0 et de τ , l'hydrogène est produit majoritairement par rapport à CO.

Pour une valeur donnée de m_0 , n_{H_2}/n_{CO} est sensiblement constant quand τ varie, c'est à dire quand le taux de gazéification varie par modification de la durée de la décharge. Le rapport n_{H_2}/n_{CO} augmente quand m_0 diminue. Cette augmentation est particulièrement sensible pour $m_0 = 1mg$.

II.7 Influence de la valeur de la pression initiale de vapeur d'eau P_0

Nous avons étudié l'influence de la valeur de la pression initiale de vapeur d'eau P_0 , m_0 étant égal à 5mg, pour trois valeurs de P_0 : 6,67-13,33-21,33hPa, cette dernière étant la valeur maximale dans nos conditions expérimentales, sur:

1. la teneur en H_2 et CO des produits de réaction.
2. la perte de masse m .

II.7.1 Evolution de n_{H_2} et n_{CO} en fonction de P_0

L'examen du tableau XIII montre que l'augmentation de la valeur de la pression initiale de vapeur d'eau s'accompagne d'une augmentation de n_{H_2} et de n_{CO} et donc de R_C et de R . L'augmentation de n_{H_2} est plus sensible que celle de n_{CO} .

II.7.2 Influence de P_0 sur m

L'augmentation de la pression initiale de vapeur d'eau entraîne une légère augmentation de m et donc de R' .

Discussion et conclusion

Cette étude permet de constater que l'augmentation de la pression initiale de la vapeur d'eau entraîne une augmentation de n_{H_2} et une augmentation moins sensible de n_{CO} . L'augmentation de la pression de vapeur d'eau conduit à une augmentation de la concentration

des espèces radicalaires H et OH au sein du plasma à l'origine de l'augmentation du rendement en H₂ et CO observée. Il est à remarquer que pour la valeur la plus faible de P₀, n_{H₂} est inférieur à n_{CO}.

II.8 Influence de la granulométrie d

Quatre granulométries différentes ont été utilisées: d(mm) < 0,063 ; 0,063 < d(mm) < 0,100; 0,250 < d(mm) < 0,500 et 0,500 < d(mm) < 0,800.

La valeur de m₀ choisie est: m₀ = 10mg. Le tableau XIV résume les résultats obtenus.

A notre connaissance il n'existe aucune étude dans la littérature de l'influence de la granulométrie sur la gazéification du charbon par décharges électriques. Nos résultats expérimentaux qui mettent en évidence une indépendance du taux de gazéification avec la granulométrie témoignent que le processus est peu influencé par des phénomènes de diffusion.

II.9 Expériences complémentaires

Pour compléter l'étude précédente un certain nombre d'expériences complémentaires semblent indispensables. Elles ont pour objectifs de préciser:

1. le rôle joué par l'environnement gazeux: présence d'un gaz rare, H₂, O₂ ou l'absence de vapeur d'eau.

2. l'influence d'un traitement thermique préalable du charbon.

P_0 (hPa)	$\bar{n}_{H_2} \cdot 10^{+5}$ (mole)	$\bar{n}_{CO} \cdot 10^{+5}$ (mole)	$\bar{n} \cdot 10^{+5}$ (mole)	\bar{P}' (hPa)	$\frac{\bar{P}'}{\bar{n}} \cdot 10^{-5}$ (hPa/mole)	\bar{m} (mg)	r
6,67	$3,59 \pm 0,26$	$3,82 \pm 0,14$	$7,41 \pm 0,37$	$11,67 \pm 0,95$	$1,59 \pm 0,12$	$0,44 \pm 0,08$	4
13,33	$4,88 \pm 0,74$	$4,53 \pm 0,75$	$9,41 \pm 1,38$	$15,33 \pm 1,09$	$1,58 \pm 0,12$	$0,51 \pm 0,11$	4
21,33	$6,08 \pm 0,28$	$4,66 \pm 0,73$	$10,74 \pm 0,86$	$17,73 \pm 1,78$	$1,65 \pm 0,14$	$0,57 \pm 0,03$	5

Tableau XIII. Etude de l'influence de P_0 :

$$m_0 = 5mg; \tau = 6mn; 0,063 < d(mm) < 0,100$$

d(mm)	$d < 0,063$	$0,063 < d < 0,100$	$0,250 < d < 0,500$	$0,500 < d < 0,800$
$\bar{n}_{H_2} \cdot 10^{+5}$ (mole)	$6,95 \pm 0,78$	$6,53 \pm 0,71$	$6,46 \pm 0,86$	$6,27 \pm 0,78$
$\bar{n}_{CO} \cdot 10^{+5}$ (mole)	$4,75 \pm 0,45$	$5,51 \pm 0,76$	$4,79 \pm 0,45$	$4,85 \pm 0,61$
$\bar{n} \cdot 10^{+5}$ (mole)	$11,70 \pm 1,18$	$12,05 \pm 1,54$	$10,72 \pm 1,61$	$11,12 \pm 1,37$
\bar{P}' (hPa)	$20,78 \pm 1,00$	$21,87 \pm 2,70$	$21,33 \pm 1,55$	$21,81 \pm 1,81$
$\frac{\bar{P}'}{\bar{n}} \cdot 10^{-5}$ (hPa/ mole)	$1,79 \pm 0,22$	$1,82 \pm 0,14$	$1,90 \pm 0,10$	$1,89 \pm 0,11$
r	5	5	4	4

Tableau XIV. Etude de l'influence de la granulométrie.

$$m_0 = 10mg; \tau = 6mn; P_0 = 21,33hPa.$$

3. si la réactivité du charbon récupéré à la suite d'une décharge est modifiée par rapport à celle du charbon vierge.

4. le comportement du graphite dans un plasma de vapeur d'eau.

II.9.1 Influence de l'environnement gazeux

II.9.1.a Décharge dans le charbon seul

Pour une durée de décharge de 6mn, et en absence de vapeur d'eau, aucune augmentation de pression n'est observée.

II.9.1.b Charbon dans un plasma de gaz rare

Le charbon est soumis à une décharge microonde en présence d'argon (Air liquide, qualité U), la vapeur d'eau est absente du système. Pour une pression d'argon de 21,33hPa et $m_0 = 60\text{mg}$ et une durée de décharge de 6mn aucune augmentation de la pression totale n'est observée. Mais pour une pression d'argon plus élevée (49,33hPa) et une durée de décharge de 20mn, une augmentation de la pression totale de 2,66hPa est mise en évidence. L'analyse des produits de réaction par C.P.G. révèle l'existence de traces de CO ($\bar{n}_{\text{CO}} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ moles).

La présence de H_2 n'est pas décelable.

II.9.1.c Charbon dans un plasma d'oxygène

Les conditions opératoires utilisées sont:

$P_0 = 21,33\text{hPa}$, $m_0 = 30\text{mg}$ et $\tau = 6\text{mn}$. L'oxygène et de qualité A-Air liquide, les valeurs moyennes de n_{H_2} et n_{CO} ainsi obtenues sont:

$\bar{n}_{H_2} = (2,30 \pm 0,00) \cdot 10^{-5}$ moles et $n_{CO} = (14,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$ moles. La valeur moyenne de m est: $\bar{m} = 2,30 \pm 0,30\text{mg}$.

Des résultats de l'analyse élémentaire, on peut déduire le nombre de moles de H_2 correspondant à cette perte de masse m :

$$\bar{n}_{H_2} = \frac{2,3 \cdot 10^{-3} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2}}{2} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$$

On constate, comme il était prévisible, que le nombre de moles de H_2 obtenues lorsque le charbon est soumis durant 6 minutes à un plasma d'oxygène est inférieur à cette valeur.

II.9.1.d Charbon dans un plasma d'hydrogène

La pression de H_2 (qualité U, Air liquide) utilisée est $13,33\text{hPa}$. Toute augmentation de la pression de H_2 au delà de cette valeur ne permet pas l'amorçage de la décharge. Les valeurs de m_0 et τ sont respectivement 30mg et 20mn .

On observe une diminution progressive de la pression totale. Après 20mn de décharge la pression totale est de $2,67\text{hPa}$. On remarque un dépôt jaunâtre dans la zone de décharge, à l'intérieur du tube.

La pression n'est pas suffisante pour effectuer une analyse par C.P.G.

II.9.2 Influence d'un traitement thermique préalable du charbon

La granulométrie utilisée est $0,250 <d(mm)< 0.500$. Les autres paramètres sont maintenus constants: $P_0 = 21,33hPa$, $\tau = 6mn$, $W = 100watts$, $m_0 = 5$ et $10mg$. Le charbon est porté à une température de $373K$ pendant une heure avant d'être soumis à la décharge micro-onde. On observe une augmentation de la pression totale de $2,67hPa$. Cette dernière est trop faible pour permettre une analyse par C.P.G. Les gaz dégagés lors du traitement thermique sont condensables à la température de l'azote liquide, donc il ne s'agit pas d'un dégagement de H_2 ou de CO .

Après ce traitement thermique, on a procédé à la réaction de gazéification. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XV. Il ne semble pas que le traitement thermique préalable du charbon ait une influence sur le rendement en H_2 et CO de la réaction.

II.9.3 Etude de la réactivité du charbon antérieurement soumis à la décharge

L'intérêt de ce travail se situe dans le cadre d'un recyclage éventuel du charbon. A cette effet on compare les valeurs de la pression P' et de la masse m de charbon gazéifié obtenues à partir d'une même masse initiale de charbon soit vierge soit antérieurement soumis à la décharge.

	Sans traitement thermique		Avec traitement thermique	
m_0 (mg)	5	10	5	10
$\bar{n}_{H_2} \pm \sigma$ $\frac{+5}{10}$ mole	5.91 ± 0.85	6.46 ± 0.86	5.20 ± 0.30	6.40 ± 0.75
$\bar{n}_{CO} \pm \sigma$ $\frac{+5}{10}$ mole	4.06 ± 0.58	4.79 ± 0.45	3.18 ± 0.44	4.97 ± 0.50
$\bar{n} \pm \sigma$ $\frac{+5}{10}$ mole	9.97 ± 1.34	10.72 ± 1.61	8.38 ± 0.68	11.37 ± 1.71
$\bar{P}' \pm \sigma$ (hPa)	17.66 ± 2.70	21.33 ± 1.55	14.20 ± 1.23	19.67 ± 0.95
$\frac{\bar{P}'}{\bar{n} \cdot 10^{-5}}$ hPa/mole	1.78 ± 0.16	1.90 ± 0.10	1.70 ± 0.13	1.74 ± 0.12
$\bar{m} \pm \sigma$ (mg)	0.49 ± 0.08	0.59 ± 0.07	0.33 ± 0.06	0.49 ± 0.10
r	5	4	5	4

Tableau XV. Etude de l'influence du traitement thermique.

$$P_0 = 21.33 \text{ hPa}; \tau = 6 \text{ mm}; 0.250 < d(\text{mm}) < 0.500$$

Une masse initiale de charbon de 52mg, dont le diamètre des particules est compris entre 0,100 et 0,063mm est soumise à la décharge pendant six minutes en présence d'une pression de vapeur d'eau de 21,33hPa à une puissance micro-onde de 100 Watts. Après réaction on réalise une séparation manuelle des cendres.

La masse de charbon récupéré (37,5mg) est à son tour soumise à la décharge pendant six minutes.

On mesure une pression P'_{rc} et une masse m_{rc} . On compare ces valeurs à celles de P'_v et m_v obtenues à partir de 37,5mg de charbon vierge.

Le tableau XVI montre qu'il n'y a pas de diminution sensible du rendement en H_2 et CO du charbon récupéré par rapport à celui du charbon vierge (valeurs de P' et de R peu modifiées).

L'analyse élémentaire du charbon récupéré met en évidence l'absence de l'oxygène (tableau XVII) et la non modification du pourcentage d'hydrogène par rapport à celui du charbon vierge.

11.9.4 Graphite dans un plasma de vapeur d'eau

Afin d'élucider le rôle des cendres dans la réaction de gazéification du charbon dans un plasma de vapeur d'eau, on a effectué une décharge micro-onde dans le graphite pur en présence de vapeur d'eau.

On constate qu'il n'est pas possible d'amorcer la décharge, toute l'énergie micro-onde est dissipée par effet joule, conduisant ainsi à un réchauffement signi-

$m_0 = 37,50$				
(mg)				
	\bar{P}'	\bar{m}	\bar{R}	\bar{R}'
	(hPa)	(mg)	(hPa/mole)	
Charbon vierge	$39,37 \pm 2,16$	$3,63 \pm 0,24$	$115,35 \pm 6,32$	$10,65 \pm 0,69$
Charbon récupéré	$37,70 \pm 0,86$	$2,93 \pm 0,18$	$110,46 \pm 2,51$	$8,59 \pm 0,52$

Tableau XVI. Comparaison des différents rendements de la gazéification d'un charbon vierge et d'un charbon récupéré.

Analyse élémentaire	
Carbone	78,58%
Hydrogène	3,48%
Azote	1,58%
Oxygène	
Soufre	1,63%
Cendre	11,20%

Tableau XVII. Résultats d'analyse du charbon récupéré.

ficatif du tube à décharge. En effet, le graphite pur est un conducteur d'électricité.

Discussion et conclusion

La décharge micro-onde dans le charbon seul ou en présence d'argon et dans le graphite en présence de vapeur d'eau ne conduit à aucune gazéification. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Fu et Coll (12). En effet, ces derniers obtiennent toujours H_2 , CO , CO_2 et des hydrocarbures lorsque le charbon ou le graphite sont soumis à une décharge micro-onde soit en présence de vapeur d'eau ou d'argon soit seuls. Sans doute la différence entre le pourcentage de la matière volatile contenue dans les différents charbons et la pression d'argon utilisée (Fu et coll. utilisent une pression d'argon variable, P étant de 21,33hPa dans notre travail) rendent compte de cette disparité.

En effet le pourcentage de la matière volatile de notre charbon est plus faible que celui des charbons utilisés par Fu et Coll.

Les traces d'hydrogène obtenues lorsque le charbon est soumis à un plasma d'oxygène proviennent bien évidemment de l'hydrogène contenu dans le charbon.

L'hydrogène formé dans la réaction charbon + vapeur d'eau provient essentiellement de la décomposition de la vapeur d'eau comme en témoignent d'une part la non modification du pourcentage en hydrogène du charbon

récupéré par rapport à celui du charbon vierge et d'autre part la valeur du rendement en hydrogène de gazéification du charbon par plasma de vapeur d'eau comparée à la teneur initiale du charbon en hydrogène. Lorsque le charbon est soumis à un plasma d'hydrogène on observe la formation d'un solide au dépens d'une diminution de pression. Cette même observation a été faite par FU et BLAUSTEIN (12) mais la nature du solide n'a pas été identifiée. Le traitement thermique du charbon ne conduit à aucun dégagement de H_2 et CO . La température de 373K est trop faible pour qu'il y ait une pyrolyse puisque cette dernière a lieu vers 773K. Ce résultats est à rapprocher de celui obtenu dans l'étude de l'influence de W pour $120 < W(\text{watts}) < 180$.

Aucune modification du rendement en H_2 et CO n'est observée lorsque le charbon récupéré d'une précédente expérience est soumis à un plasma micro-onde de vapeur d'eau.

II.10 Facteurs d'optimisation du rendement de gazéification

Dans le but d'améliorer le rendement de la gazéification on s'est attaché à rechercher l'importance respective de différents facteurs d'optimisation du procédé. Ils sont basés sur les principes suivants:

1. simulation d'un écoulement continu de charbon.
2. élimination des produits de réaction et renouvellement de la pression P_0 de vapeur d'eau (mode opératoire b).
3. utilisation d'un plasma de vapeur d'eau en écoulement (mode opératoire c).

II.10.1 Simulation d'un écoulement continu du charbon

Le mode opératoire utilisé dans l'étude précédente est dénommé mode "a".

On peut déduire des valeurs des tableaux VII et IX une comparaison des rendements en $(H_2 + CO)$ relatifs aux traitements d'une masse $m_0 = 10\text{mg}$ durant un temps τ ;

- soit au cours d'une seule expérience portant sur une masse $m_0 = 10\text{mg}$ traitée pendant un temps τ .

- soit au cours de β expériences portant chacune sur une masse $10/\beta$ mg traitée chacune durant un temps τ/β mn. Ce dernier mode opératoire est pour $\beta \rightarrow \infty$ une simulation grossière d'un écoulement en continu du charbon. A la lecture du tableau XVIII, dans lequel $\beta = 1,2$ il n'apparaît pas de différences significatives dans le rendement en $H_2 + CO$ résultant de ces deux

modes opératoires pour $\tau = 6$ et 20 mn, alors que pour τ égal à 40 mn cette différence est plus marquée.

Afin de préciser l'influence de la valeur de la masse initiale du charbon traitée au cours d'une expérience sur le rendement en $(H_2 + CO)$ pour une masse initiale donnée de charbon, nous avons complété le travail précédent par une étude basée sur le même principe mais en l'étendant à la valeur $\beta = 10$ et en la menant en suivant l'évolution de la pression P' . Le tableau XIX résume les résultats obtenus.

On remarque que (fig. 20) conformément aux observations faites sur n, les résultats obtenus à $\tau = 6$ et 20 mn, pour $\beta = 1$ et 2 sont comparables, alors qu'à $\tau = 40$ mn la valeur de P' pour $\beta = 2$ est supérieure à celle de P' pour $\beta = 1$.

Le rendement en $H_2 + CO$ augmente de façon significative pour $\beta = 10$. Ce résultat confirme les observations faites lors de l'étude de l'influence de la valeur de la masse initiale du charbon m_0 .

II.10.2 Elimination des produits de réaction et renouvellement de la pression de vapeur d'eau

Dans le but d'améliorer le rendement de la réaction, on élimine les produits de réaction et on introduit une pression P_0 de vapeur d'eau " γ " fois durant la durée τ de la décharge. Ce mode opératoire dénommé " β " est décrit en annexe I.

1 traitement de 10mg		2 traitements de 5mg	
$\tau(\text{mn})$	$(\bar{n} \pm \sigma t) \cdot 10^{-5}$ (mole)	$\tau(\text{mn})$	$(\bar{n} \pm \sigma t) \cdot 10^{-5}$ (mole)
6	$12,05 \pm 1,54$	2x3	$13,69 \pm 1,20$
20	$26,40 \pm 0,94$	2x10	$26,65 \pm 3,38$
40	$31,28 \pm 1,14$	2x20	$43,63 \pm 1,14$

Tableau XVIII

1 traitement de 10mg $\beta = 1$		2 traitements de 5mg $\beta = 2$		10 traitements de 1mg $\beta = 10$	
$\tau(\text{mn})$	\bar{P}' (hPa)	$\tau(\text{mn})$	\bar{P}' (hPa)	$\tau(\text{mn})$	\bar{P}' (hPa)
6	$121,87 \pm 2,70$	2x3	$124,66 \pm 1,89$		
20	$142,00 \pm 1,90$	2x10	$142,13 \pm 4,00$	10x2	$53,33 \pm 13,33$
40	$151,48 \pm 0,98$	2x20	$170,40 \pm 2,00$	10x4	$93,33 \pm 13,33$
60		2x30	$174,66 \pm 0,00$	10x6	$130,00 \pm 9,45$

Tableau XIX.

Tableaux XVIII et XIX. Comparaison des rendements en H_2 et CO relatifs aux différents traitements d'une masse $m_0 = 10\text{mg}$.

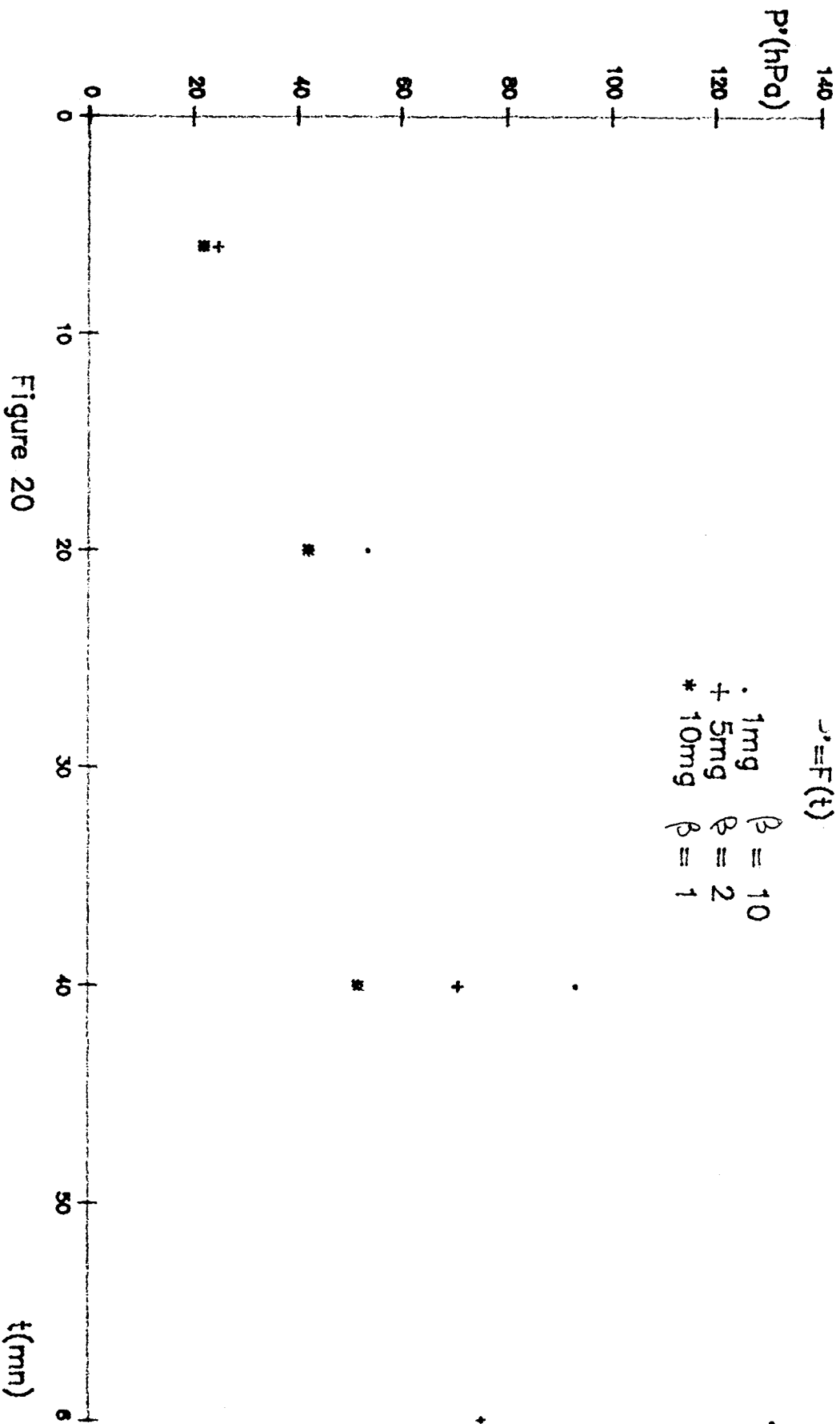


Figure 20

La figure 21 représente l'évolution de P' en fonction de z pour $\gamma = 20$, $z = 20\text{mm}$ et $m_0 = 10\text{mg}$. Le choix de $z = 20\text{mm}$ au lieu de $z = 40\text{mm}$ est basé sur le fait que, pour $m_0 = 10\text{mg}$, l'augmentation de la pression P (fig. 12) au delà de $z = 20\text{mm}$ est insignifiante. On remarque que P' est approximativement constante à partir de $z = 14\text{mm}$ et tend vers une valeur moyenne de $3,33\text{hPa}$.

II.10.3 Utilisation d'un plasma de vapeur d'eau en écoulement

Un troisième mode opératoire dénommé "c" et décrit en annexe I consiste en une introduction en continu de la vapeur d'eau sous une pression constante égale à 4hPa .

Les résultats expérimentaux obtenus pour les trois modes opératoires pour $m_0 = 10\text{mg}$ sont consignés dans le tableau XX.

On remarque que :

-le rendement de la réaction R' dans le mode opératoire "c" est plus élevé que dans les modes opératoires "a" et "b".

-les valeurs de la pression P' dans le mode opératoire "b" pour $\gamma = 20$ sont légèrement supérieures à celles de P' pour $\gamma = 6$.

-la valeur de la pression dans le mode opératoire "b" est approximativement le double de celle de la pression P' dans le mode opératoire "a" pour les différentes valeurs de z .

Z(mn)	Mode opérateur	a	b		c
			$\gamma = 6$	$\gamma = 20$	
6	\bar{P}' (hPa)	21,86 ± 2,70	37,70 ± 1,33	40,60 ± 1,33	---
12	\bar{P}' (hPa)	36,00 ± 1,33	65,30 ± 1,33	68,00 ± 1,33	---
20	\bar{R}' (%)	21,46 ± 2,91	---	39,00 ± 0,38	58,50 ± 0,20
	\bar{P}' (hPa)	42,30 ± 1,89	---	90,30 ± 1,33	---

Tableau XX. Comparaison des trois modes opératoires.

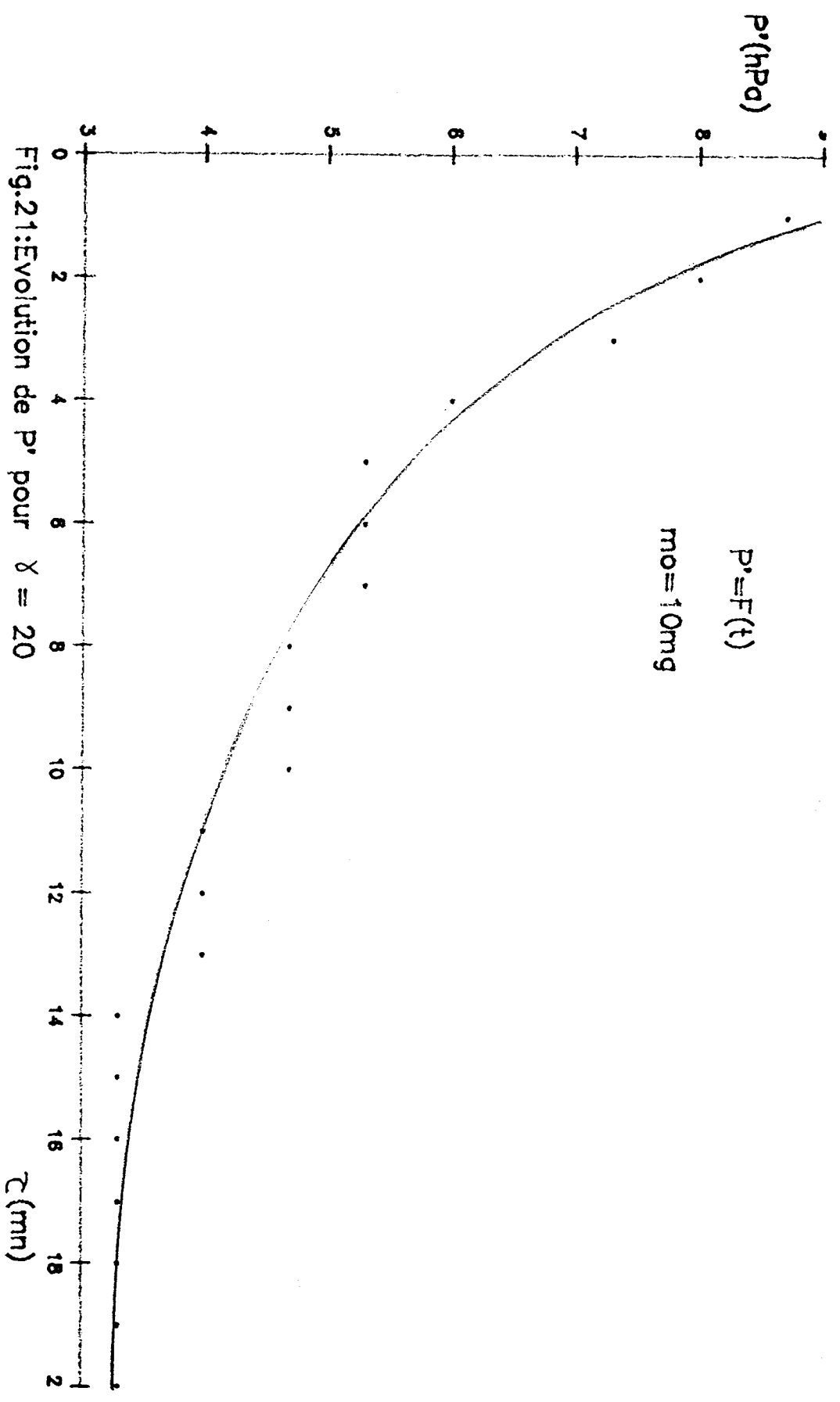


Fig. 21: Evolution de P' pour $\chi = 20$

Le mode opératoire "c" est étendu à d'autres valeurs de m_0 , $m_0 = 1\text{mg}$ et 60mg respectivement. Pour $m_0 = 1\text{mg}$ et $\tau = \tau^* = 15\text{mn}$, la valeur de R' est comprise entre $91,40$ et 100% , pour $m_0 = 60\text{mg}$ et $\tau = \tau^* = 50\text{mn}$ la valeur de R' est $(35,70 \pm 0,30)\%$.

Discussion et conclusion

L'introduction en continu du charbon, l'élimination des produits de réaction gazeux et l'utilisation d'un plasma de vapeur d'eau en écoulement constituent bien évidemment des facteurs d'amélioration du rendement de gazéification. Les simulations grossières précédentes permettent d'évaluer leurs importances. Le plasma en écoulement conduit à l'existence d'une concentration stationnaire en H et OH favorable à une valeur élevée du rendement mais dans ce système dynamique la pression des produits de réaction est trop faible pour permettre une analyse de produits de réaction par C.P.G. Il est indispensable dans ces conditions de faire appel à une autre technique d'analyse telle la spectrométrie de masse.

Chapitre III

Annexe I

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET MODES OPERATOIRES.

Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux et des différents modes opératoires utilisés lors de cette étude. Il est constitué de deux parties: l'une relative à l'étude spectroscopique du plasma de vapeur d'eau et du plasma de vapeur d'eau + charbon, l'autre partie traite de la définition des modes opératoires utilisés lors de l'étude quantitative des produits par C.P.G.

Les dispositifs d'excitation et d'évacuation des gaz sont communs pour les deux parties mentionnées ci-dessus.

III.1 Etude spectroscopique d'un plasma de vapeur d'eau et de vapeur d'eau + charbon

Le schéma de principe du dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure 22. Toutes les canalisations sont en purex, à l'exception du tube à décharge qui est en quartz.

III.1.1 Dispositifs d'excitation

Deux cavités résonnantes ont été utilisées. L'une est du type Broida (fig.23) utilisée dans l'étude spectroscopique d'un plasma de vapeur d'eau. L'autre cavité est du type Dupret-Vidal (23) (fig.24) utilisée lors de l'étude du plasma de vapeur d'eau + charbon. La cavité résonnante est reliée à un générateur d'onde centimétrique (RADARMED SPGA.01) dont la puissance est réglable de 0 à 200watts et le magnétron fonctionne dans la bande légale $2450 \pm 50\text{MHz}$.

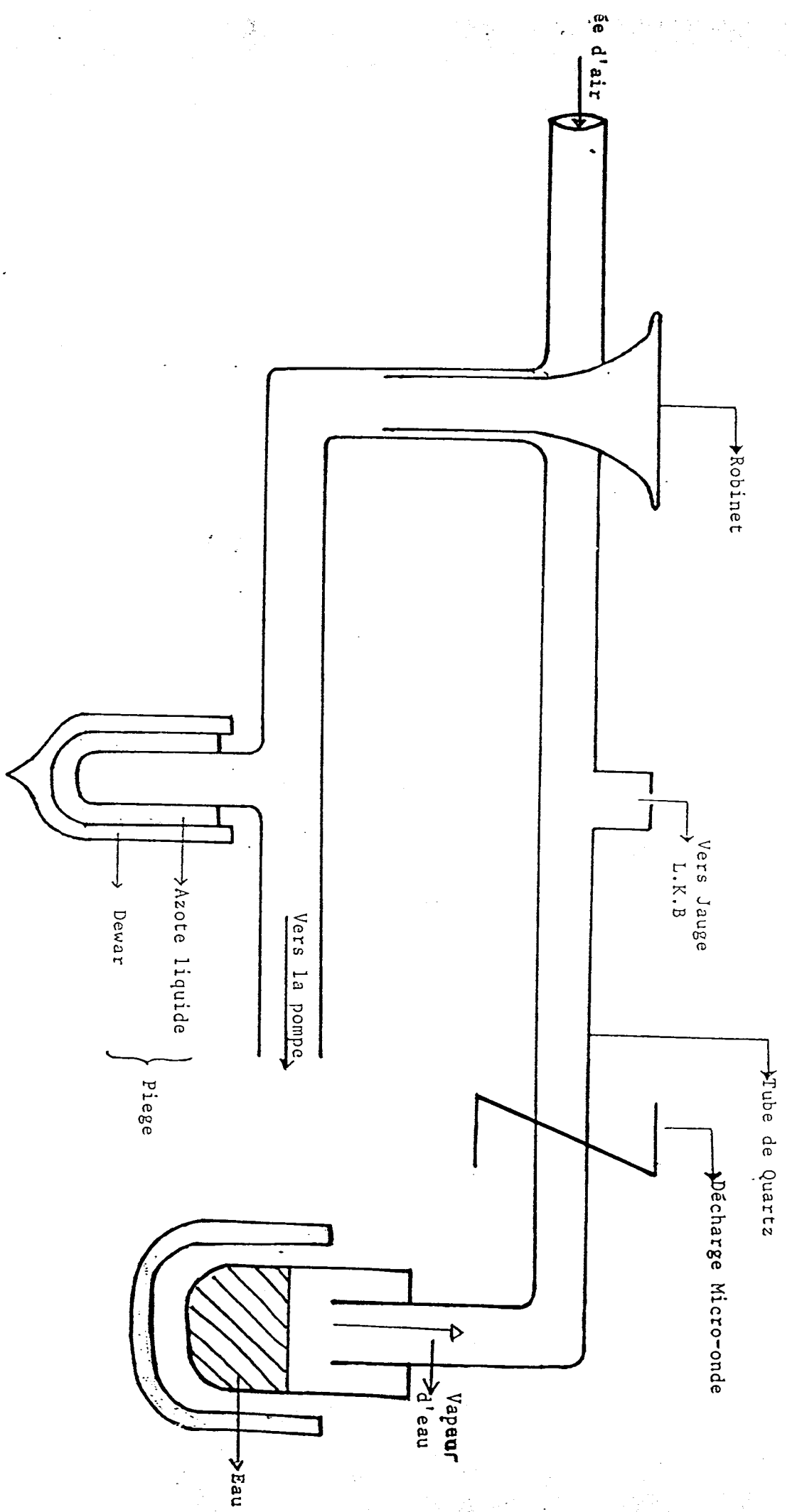


FIG: 1 Dispositif Experimental
Vapeur d'eau et Vapeur d'eau + Charbon.

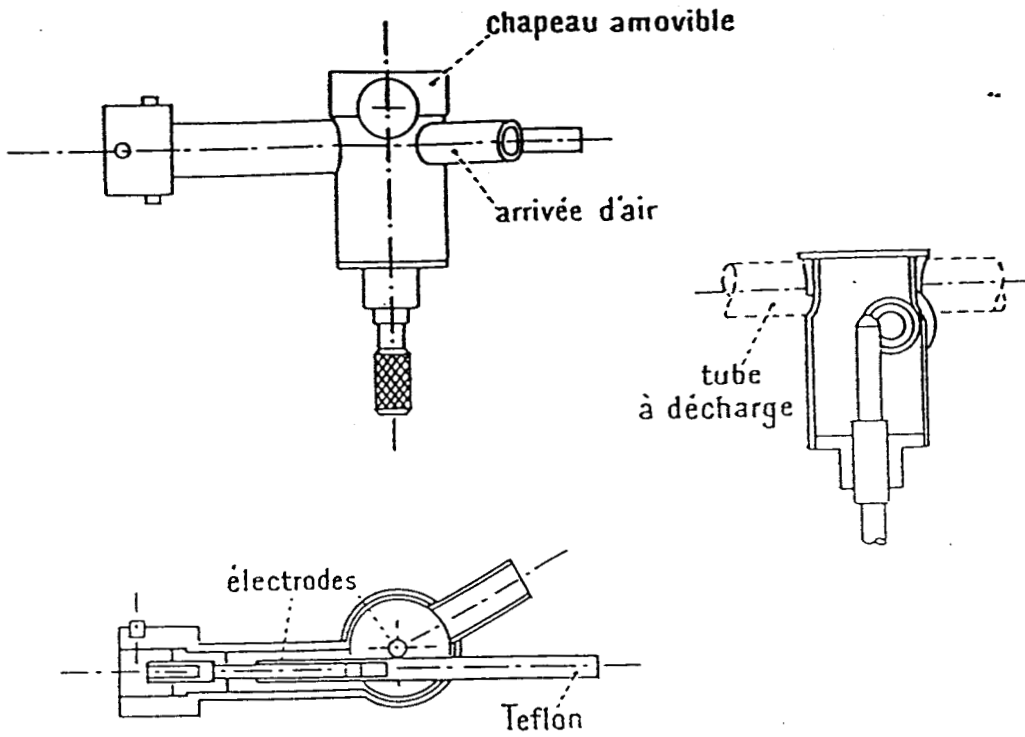
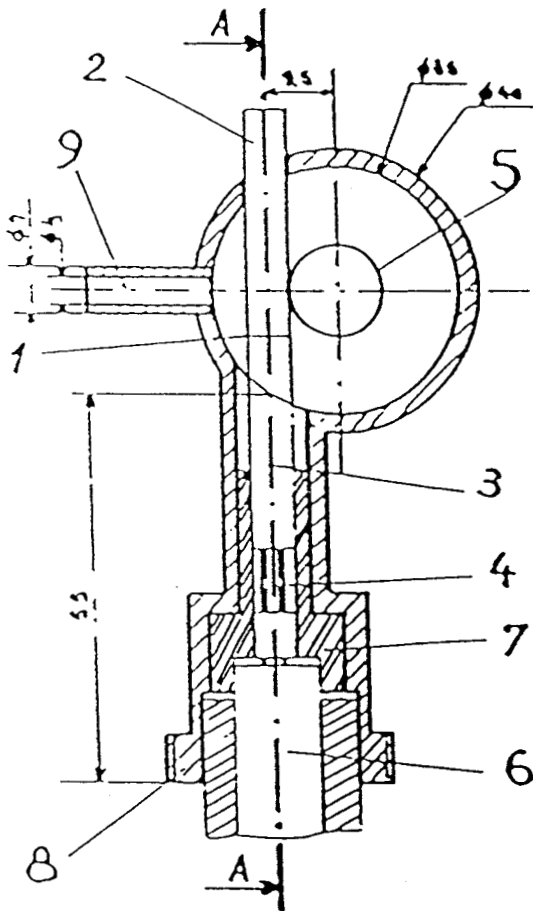


FIG: 23 CAVITÉ BROIDA.

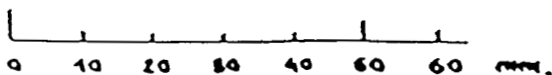
Section BB.



- (1) Antenne.
- (2) Partie de l'antenne en téflon.
- (3) Partie mobile en laiton.
- (4) Partie fixe soudée à l'âme du câble coaxial
- (5) Piston.
- (6) Câble coaxial.
- (7) Bague de téflon.
- (8) Filetage de fixation.
- (9) Arrivée d'air.

FIG: 24

CAVITÉ DUPRET VIDAL.



III.1.2 Evacuation des gaz

L'évacuation des produits résultants de la décharge se fait par l'intermédiaire d'une pompe qui réalise un vide primaire dans l'installation avec un débit de $25\text{m}^3/\text{h}$.

Un piège à azote liquide est placé avant la pompe afin de la protéger de la vapeur d'eau.

III.1.3 Système de détection

Une lentille permet de focaliser la lumière de la décharge sur la fente du spectrographe.

Les spectres du plasma de vapeur d'eau seule sont obtenus en utilisant un spectrographe HILGER d'ouverture F/4 à prisme et optique de quartz dont la dispersion est de $15\text{Å}/\text{mm}$ vers 3000Å et $50\text{Å}/\text{mm}$ vers 4500Å . Les films sont de type ABFAPAN 400.

Les spectres du plasma de vapeur d'eau + charbon sont obtenus à l'aide d'un :

- spectrographe HILGER F/4 sous faible dispersion.

- spectrographe HUET 82 à prisme et optique de verre d'ouverture F/4,7 et de dispersion $18\text{Å}/\text{mm}$ vers 4350Å (24).

III.2 Description des modes opératoires

III.2.1 Mode opératoire(a)

La figure 25 représente le schéma de principe du dispositif mis au point.

Une masse m_c donnée de charbon est disposée dans un tube de quartz de telle sorte qu'elle soit en totalité

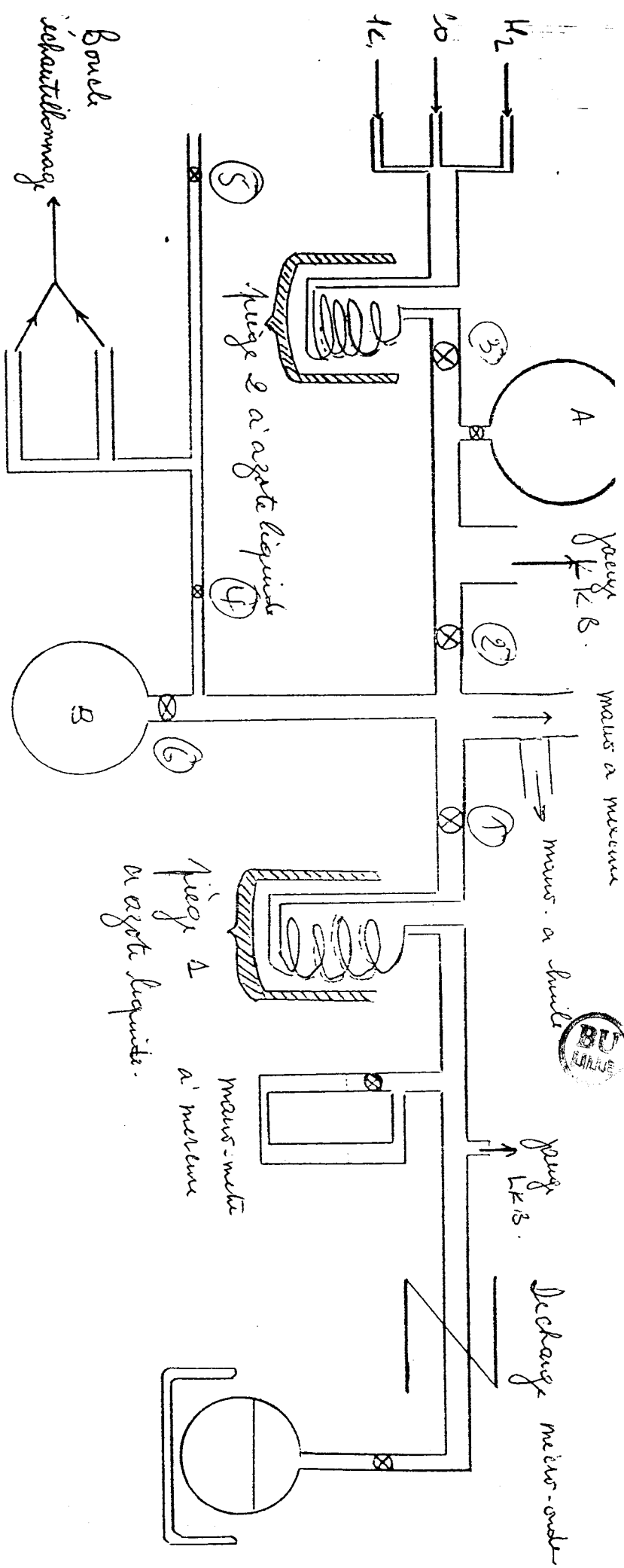


Figure 25
Dispositif expérimental

soumise à la décharge. Une fois le vide réalisé (pression résiduelle de l'ordre de $0,1\text{hPa}$) une pression P de vapeur d'eau est introduite dans le réacteur--vanne 1 fermée. Le piège 1 est à la température ambiante. Les pressions P et P' sont mesurées à l'aide d'un manomètre à mercure. Elles correspondent aux pressions dans l'installation en amont de la vanne 1, soit dans un volume de 153cc . Les vannes 2 et 4 étant fermées, les produits de la réaction sont recueillis, par ouverture des vannes 1 et 6, dans le ballon B. on mesure une pression P'' .

Les vannes 1 et 6 étant fermées, on ouvre les vannes 2 3.4 et 5 et on réalise le vide. On ferme ensuite la vanne 4 et on admet dans l'installation une pression d'hélium légèrement supérieure à P' , on ouvre la vanne 6 et on ajuste la pression d'hélium pour que la pression totale soit de 1200hPa , la nécessité d'une telle valeur de pression est expliquée au paragraphe suivant. Pour éliminer les traces de vapeur d'eau résiduelles, l'hélium passe dans un piège 2 à azote liquide. Les vannes 6 et 2 étant fermées, on fait de nouveau le vide par ouverture de la vanne 4. Après la remise de l'installation en amont de la vanne 1 à la pression atmosphérique, on réalise une pesée du tube contenant le charbon. La différence entre la masse du tube avant et après réaction dénommée perte de masse correspond à la masse de charbon gazéifié.

L'échantillon à analyser passe dans la boucle d'échantillonnage (B.E) par ouverture des vannes 4 et 6, la vanne 5 étant fermée. Il est entraîné par le gaz vecteur dans le chromatographe par ouverture de la vanne d'injection. Deux impératifs sont à l'origine de contrainte pour les valeurs possibles du volume du ballon B.

-La pression des produits de réaction doit être suffisante pour conduire à une précision acceptable des mesures d'aires de pics. Cette condition conduit à l'estimation d'une valeur maximale du volume du ballon B.

-La pression totale du mélange: produits de réaction hélium doit être suffisante pour éviter des chutes de pression trop importantes lors des injections successives. Cette condition conduit à l'estimation d'une valeur minimale du volume du ballon B, la pression totale étant fixée à 1200h Pa. La valeur de 600cc pour le volume du ballon B satisfait aux deux critères énoncés.

III.2.2 Mode opératoire(b)

Ce mode opératoire est semblable au mode opératoire "a" mais diffère de celui-ci par le fait qu'une mesure de P' est effectuée après une durée de décharge égale à τ/γ - γ est un entier choisi arbitrairement égale à 6 et 20.

Les produits de réaction sont éliminés et on introduit de nouveau une pression P_0 de vapeur d'eau. Ce mode opératoire est répété $(\gamma - 1)$ fois. On mesure alors m dont on déduit R' . La valeur choisie de m_0 est $m_0 = 10\text{mg}$ et $\tau = 20\text{mn}$.

III.2.3 Mode opératoire (c)

Il consiste en une introduction en continu de la vapeur d'eau durant toute la durée de la décharge qui est égale à τ^* , excepté pour $m_0 = 10\text{mg}$ où $\tau = 20\text{mn}$. La valeur maximale de la pression de vapeur d'eau correspondant à un flux constant de la vapeur d'eau pendant la durée de l'expérience est de 4 h Pa . La présence de la décharge n'entraîne pas d'augmentation sensible de la pression totale. Les valeurs choisies de m_0 sont: $m_0 = 1, 10$ et 60mg . La grandeur expérimentale mesurée est m à partir de laquelle on déduit R' .

III.3 Analyse des produits de réaction par chromatographie en phase gazeuse

Le chromatographe utilisé est de type G.I.R.A 1600 à détection par catharomètre, il comporte une colonne de tamis moléculaire 5A, de diamètre extérieur $1/8''$, de longueur 2m maintenue à une température de 333K . Cette colonne sépare les constituants: $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{CH}_4$ et CO .

Le gaz vecteur approprié pour l'analyse de notre mélange est l'hélium (25).

L'identification des pics correspondant aux produits de la réaction a été faite en vérifiant, par injection de produits purs, la concordance des temps de rétention. Les meilleures conditions d'introduction des échantillons dans le chromatographe sont réalisées lorsque le volume gazeux est faible et la pression élevée. Aussi le dispositif comporte-t-il une boucle d'échantillonnage (B.E) de volume 3cc reliée à une vanne d'injection rotative à 6 voies (fig.26).

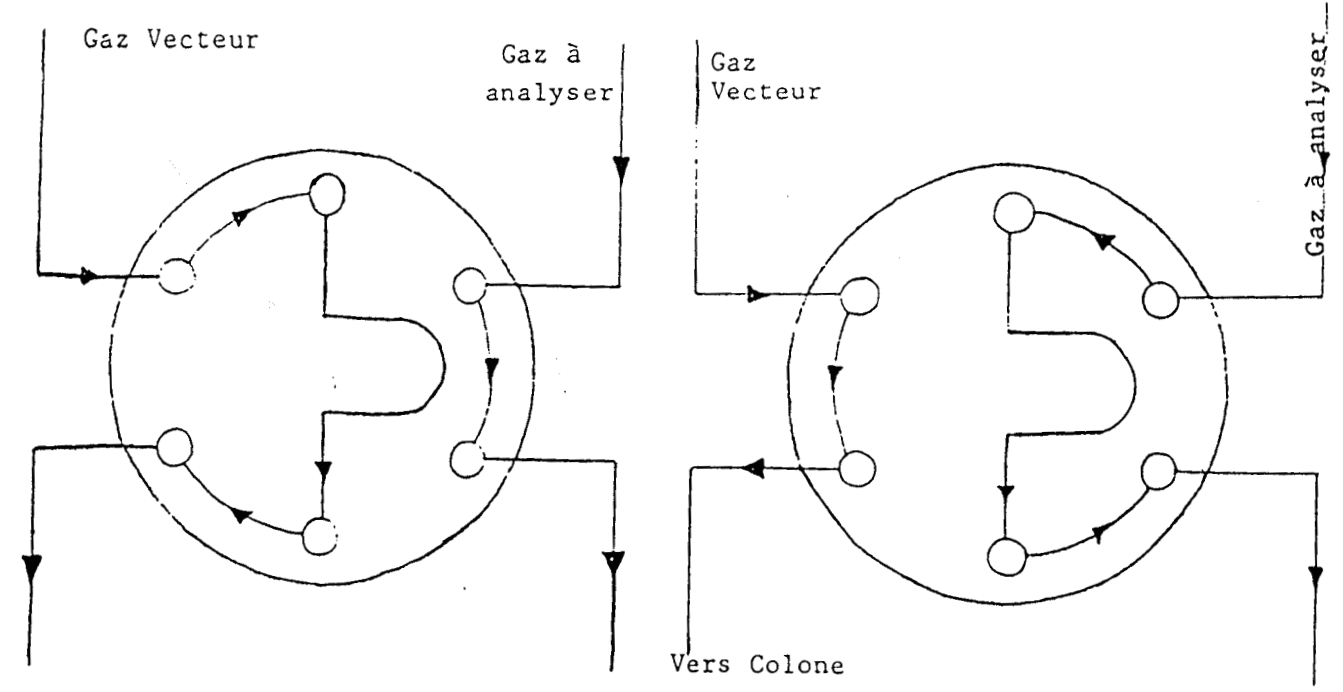
La précision sur la valeur du volume gazeux injecté à l'aide de cette vanne est supérieur à 1% .

Les précautions suivantes doivent être respectées: la température et la pression doivent demeurer constantes dans la boucle d'échantillonnage avant l'injection. Aussi, les pressions d'injection doivent-elles être les plus voisines possible lors des injections successives.

III.3.1 Choix des conditions d'analyse

Des essais préliminaires ont permis de déterminer les conditions d'analyse convenables afin de pouvoir séparer et intégrer les différents pics avec une précision suffisante.

Le tableau XXI suivant résume les conditions d'analyse retenues.



Vers Colone
 -Le contenu de la boucle d'échantillonnage passe dans le circuit chromatographique •

Boucle d'échantillonnage
 -Passage direct du gaz vecteur
 -Balyage de la boucle d'échantillonnage par le gaz

FIG: 86 Vanne d'injection à 6 voies,

gaz vecteur	Hélium (qualité C 99,9%) Débit: 30cc/mn
Température du détecteur	T = 283K
Intensité du pont	I = 250mA
colonne T.M 5A	L = 2m $\Phi = 1/8"$ T = 333K

Tableau XXI. Conditions optimales d'analyse retenues.

La durée d'une analyse est de 8 mn. Le tamis moléculaire perdant de l'activité avec l'usage, nous avons effectué sa régénération en portant sa température à 493K, sous balayage d'hélium, pendant plusieurs heures.

III.3.2 Etalonnage

Les gaz utilisés sont débarassés de vapeur d'eau par passage dans un piège à azote liquide situé en amont de la vanne 2.

Nous avons préparé des mélanges étalons en H_2 (qualité U Air liquide) et CO (qualité N45 Air liquide) dans un ballon de 10l (fig.25) de fractions molaires voisines de celles attendues pour les produits de réaction.

Les mélanges sont ensuite injectés en utilisant le même dispositif d'injection que pour les produits de

réaction. Les surfaces de pics sont calculées au moyen d'un intégrateur du type SHIMADZU CR3A.

Les coefficients de réponse sont obtenus par régressions linéaires en utilisant la méthode des moindres carrés. Une vérification périodique de la réponse du détecteur est effectuée afin de s'assurer de la fiabilité des valeurs des coefficients de réponse.

On remarque que le pic d'hydrogène n'est pas inversé (fig.27) bien que l'hélium soit utilisé comme gaz vecteur. Ceci est dû aux faibles concentrations en hydrogène, la conductibilité thermique du mélange H-He est inférieure à celle de l'hélium pur (25).

La présence de l'oxygène et de l'azote est due essentiellement à des adsorptions résiduelles dans l'installation. La concentration de O₂ et N₂ dans H₂ et CO étant inférieure à 1 ppm.

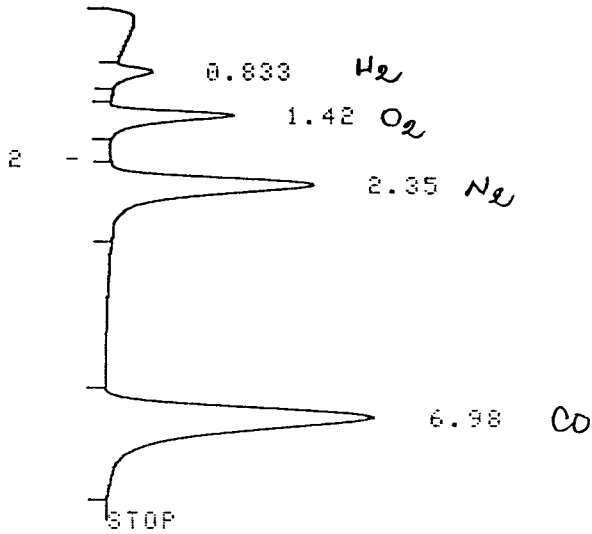
III.3.3 Détermination de n_{H_2} et n_{CO}

La détermination de n_{H_2} et n_{CO} implique le calcul des fractions molaires x_{H_2} et x_{CO} à partir des surfaces de pics de H₂ (A_{H_2}) et CO (A_{CO}) données par l'intégrateur en utilisant les relations suivantes:

$$x_{H_2} = \frac{A_{H_2} + 5,025}{57131,850} \quad (1)$$

$$x_{CO} = \frac{A_{CO} + 648,780}{2431770,940} \quad (2)$$

A.SAVE 0
START



CHROMATOGRAM 9 MEMORIZED

CHROMATOPAC C-R3A
SAMPLE NO 0
REPORT NO 857

FILE 0
METHOD 2421

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	0.833	310			1.8851	
		37hi				
2	1.42	1208			7.3436	
		122hi				
3	2.35	3129			19.0157	
		200hi				
4	6.98	11807			71.7556	
		262hi				
TOTAL		16455			100	

Figure 27

Chromatogramme

(m = 10mg; = 40mn; P = 21,33hPa; 0,065 d(mm) 0,100 et
W = 100Watts)

Ces relations sont déduites des droites d'étalonnage (fig.28,29). En assimilant les gaz à des gaz parfaits on a :

$$\begin{array}{l} P_i \cdot V_T = n_i \cdot R \cdot T \quad | \\ P_i = x_i \cdot P_T \quad | \end{array} \quad \implies n_i = \frac{P_T \cdot V_T \cdot x_i}{R \cdot T} \quad (3)$$

avec P_i : pression partielle du constituant i.

V_T : volume total de l'installation = $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

n_i : nombre de moles du constituant i.

R : constante des gaz parfaits $8,314 \text{ J.K.mole}^{-1}$.

T : température en K.

P_T : pression totale dans le ballon B (1200 h.Pa)

x_i : fraction molaire.

$$n_i = 11,134 \cdot x_i / T \quad (4)$$

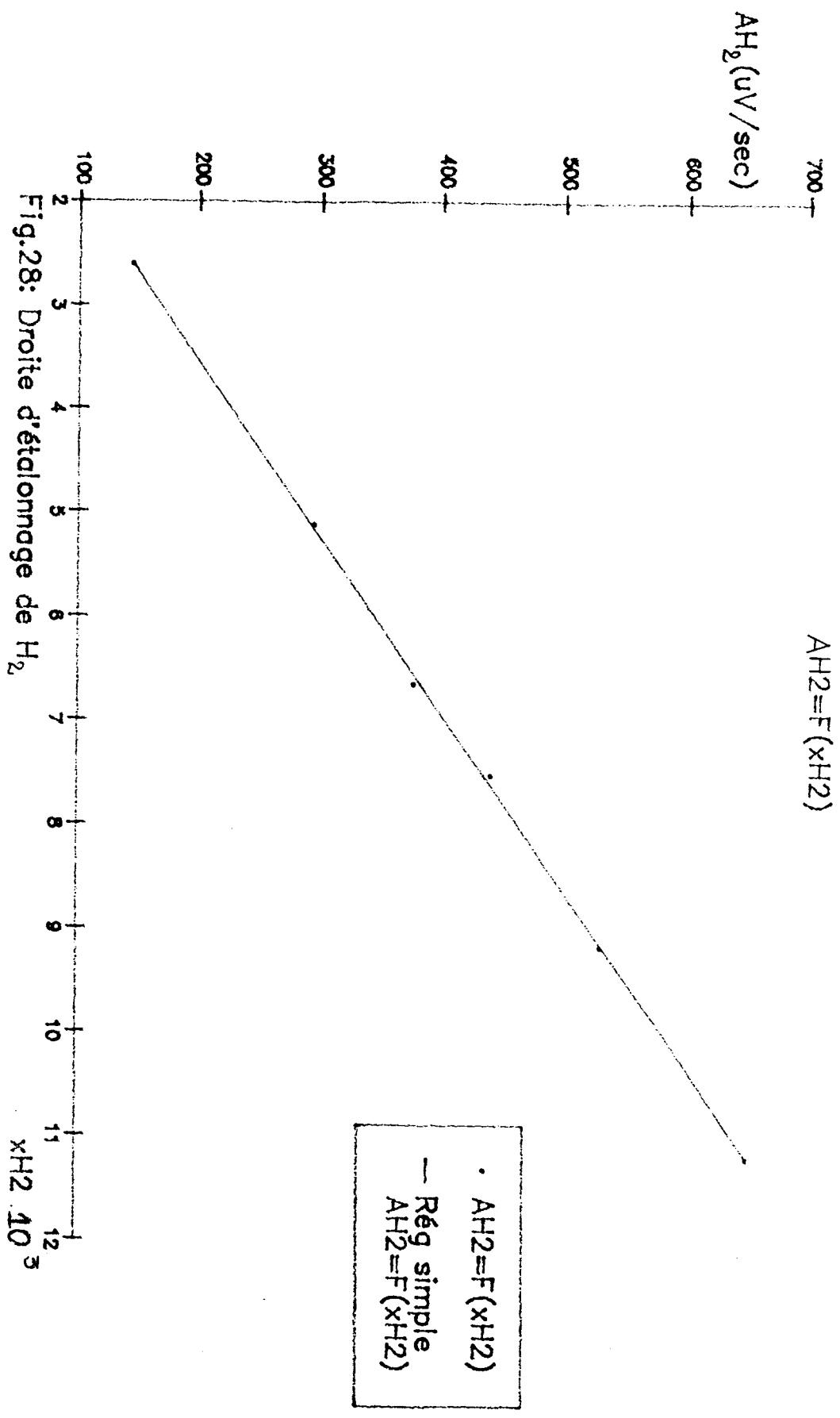


Fig. 28: Droite d'étalonnage de H₂

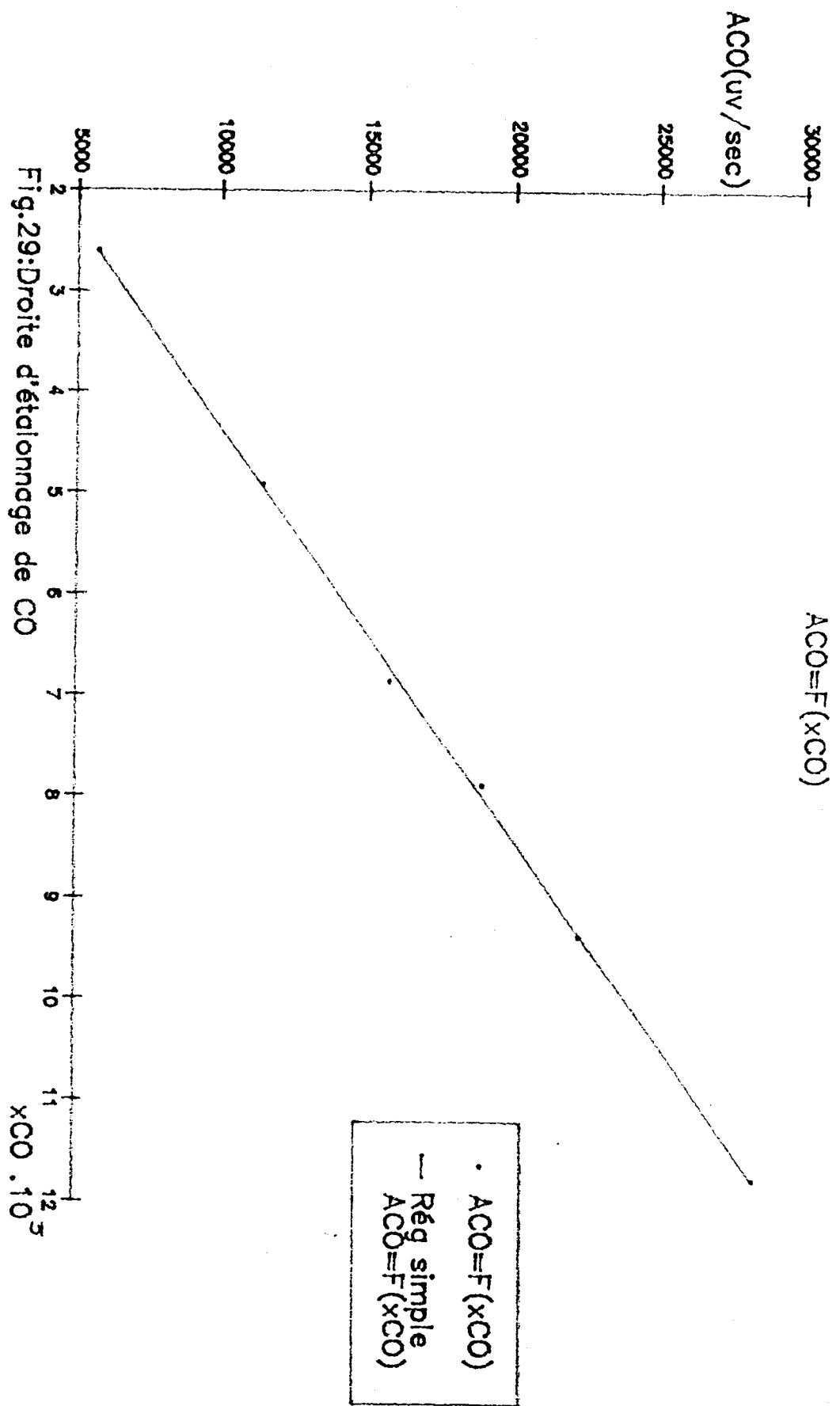


Fig.29:Droite d'étalonnage de CO

Annexe II

CALCUL D'ERREUR

III.4 Calcul statistique

L'analyse statistique des résultats expérimentaux permet de déterminer la valeur moyenne et la dispersion autour de la grandeur étudiée.

La dispersion des résultats autour de la valeur moyenne dépend du nombre de mesures: n et de la valeur choisie pour la probabilité. Dans notre cas, on adopte une probabilité de 80 pour cent. Pour une grandeur X , on calcule:

$$\text{la valeur moyenne: } \bar{X} = \sum_i X_i / n \quad (5)$$

$$\text{l'écart type: } \sqrt{V} = \sqrt{\sum_i (X_i - \bar{X})^2 / (n-1)} \quad (6)$$

Une table dite de FISHER fournit un coefficient t correspondant à la probabilité $P = 0,2$ et $N = n - 1$.

La probabilité pour que la mesure expérimentale d'une grandeur X se situe dans les limites $X \pm \sqrt{V}t$ est de 80%. Nous avons procédé à l'élimination des résultats aberrants selon la méthode suivante:

Pour toutes les expériences individuelles la loi des gaz parfaits doit être vérifiée c'est à dire:

$$(P'/n)_i = (RT/V'_T)_i \quad (7)$$

avec V'_T volume en amont du robinet 1 en prenant en considération le volume du manomètre non occupé par le mercure au moment de la lecture de la pression P' . Mais tenant compte de l'erreur de mesure des différents paramètres le rapport $(P'/n)_i \pm \Delta(P'/n)$ doit se trouver dans le domaine $(RT/V'_T)_i \pm \Delta(RT/V'_T)_i$, s'il n'en est pas ainsi on élimine la valeur de $(P'/n)_i$ ne véri-

fiant pas cette condition. Le nombre d'expériences effectuées étant > 5 , on s'impose de retenir, dans le calcul des valeurs moyennes, un nombre d'expériences > 3 . Cette étape étant vérifiée, on calcule la moyenne $\overline{P'/n}$ et l'écart type correspondant. On obtient alors:

$$\overline{P'/n} \pm \sigma t, t \text{ est tel que } \sigma t / \overline{P'/n} < 0,2.$$

Si cette relation n'est pas vérifiée on élimine les valeurs $(P'/n)_i$ de façon à ce qu'elle devienne satisfaite. Si le nombre d'expériences restant est > 3 on calcule la moyenne \overline{X} ($X = n_{H_2}, n_{O_2}, P', m$).

Les valeurs retenues de X sont telles que $\sigma t / \overline{X} < 0,2$ et le nombre d'expériences > 3 .

Si ces deux dernières conditions ne sont pas remplies on recommence cette procédure en utilisant une probabilité plus faible ($P = 70\%$).

Cette méthode est illustrée par l'exemple suivant:

$[(P'/n)_i \pm \Delta(P'/n)_i]$	$[(RT/V_T')_i \pm \Delta(RT/V_T')_i]$	Conditions
$\cdot 10^{-5}$ hPa/mole	$\cdot 10^{-5}$ hPa/mole	opératoires
1,81 \pm 0,33	1,68 \pm 0,40	$P_0 = 13,33$ h Pa $m_0 = 5$ mg $z = 6$ mm $0,063 < d(\text{mm}) < 0,100$
2,06 \pm 0,40	1,67 \pm 0,39	
1,47 \pm 0,25	1,68 \pm 0,40	
1,65 \pm 0,32	1,68 \pm 0,40	
1,62 \pm 0,31	1,68 \pm 0,40	

On remarque que les valeurs individuelles de $(P'/n)_i \pm \Delta(P'/n)_i$ appartiennent à l'intervalle $(RT/V_T')_i \pm \Delta(RT/V_T')$; on a alors $\overline{P'/n} = 1,72 \pm 0,31 \implies \sigma t / \overline{P'/n} = 18,02\%$.

$\sigma_t / \overline{P'/n}$ étant $< 0,2$ on calcule \overline{X} ($X = n_{H_2}, n_{CO}, n, P', m$):

$n_{H_2} \cdot 10^5$ (moles)	$n_{CO} \cdot 10^5$ (moles)	$n \cdot 10^5$ (moles)	P' (hPa)	m (mg)	Expérience N°
4,88	3,98	8,86	16,00	0,55	1
4,30	3,47	7,77	16,00	0,35	2
5,62	5,25	10,87	16,00	0,60	3
4,51	4,36	8,87	14,67	0,45	4
4,52	4,52	9,03	14,67	0,45	5

Après calcul on constate que l'expérience N°2 ne satisfait pas la condition $\sigma_t / \overline{X} < 0,2$ pour $X = m$, donc cette expérience est à éliminer.

La nouvelle valeur de $\overline{P'/n}$ est donc $(1,64 \pm 0,19) \cdot 10^5$ hPa/mole $\implies \sigma_t / \overline{P'/n} = 11,59\%$ et

$(\overline{n_{H_2}} \pm \sigma_t) \cdot 10^5$ (moles)	$(\overline{n_{CO}} \pm \sigma_t) \cdot 10^5$ (moles)	$(\overline{n} \pm \sigma_t) \cdot 10^5$ (moles)	$\overline{P'} \pm \sigma_t$ (hPa)	$\overline{m} \pm t$ (mg)
$4,88 \pm 0,74$	$4,53 \pm 0,75$	$9,41 \pm 1,38$	$15,33 \pm 1,09$	$0,51 \pm 0,10$
$\sigma_t / \overline{n_{H_2}}$	$\sigma_t / \overline{n_{CO}}$	σ_t / \overline{n}	$\sigma_t / \overline{P'}$	σ_t / \overline{m}
15,16%	16,56%	14,66	7,11%	19,61%

Le nombre d'expériences est maintenant égal à 4.

On a bien $\sigma_t / \overline{X} < 0,2$ pour $X = n_{H_2}, n_{CO}, n, P'$ et m est le nombre d'expériences > 3 .

III.5 Calcul de $\Delta(P'/n)_c$ et $\Delta(RT/V_T)_c$

a. Calcul de $\Delta(RT/V_T)_c$

$$\Delta(RT/V_T) = (RT/V') (\Delta T/T + \Delta V'/V') \quad (7)$$

avec $\Delta T = \pm 0,1K$

$V' = V_{\text{react}} + v$, v correction du volume V due à la lecture par manomètre à mercure de la pression P' .

Le volume total utilisé (V) est le volume en amont des robinets 2 et 4.

$$\text{Alors on a: } V_T = V_{\text{can}} + V_{\text{react}} + V_b \quad (8)$$

avec:

V_b : volume du ballon B = $(6 \pm 0,06) \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$

V_{react} : volume de l'installation en amont du robinet 1.

V_{can} : volume compris entre les robinets 2 et 6.

De la relation 8 on déduit V :

$$V_{\text{react}} = V_T - V_b - V_{\text{can}} \quad (9)$$

V_T et V_{can} sont déterminés par simple dilatation d'un gaz contenu dans un volume (V_b en l'occurrence) de référence.

$$V_{\text{can}} = (24,676 \pm 9,024) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$V_T = (771,418 \pm 19,592) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$\text{d'où } V_{\text{react}} = (146,742 \pm 34,613) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

Le volume v peut être calculé par la relation suivante:

$$v = \pi \cdot (d/2)^2 \cdot h \quad (10)$$

où d est le diamètre intérieur du tube de verre constituant le manomètre à mercure. h représente la moitié de la distance séparant les ménisques du mercure dans

les deux branches du manomètre au moment de la lecture de P'.

L'erreur sur v est

$$\Delta v = (2 \cdot \Delta d/d + \Delta h/h) \cdot v \quad (11)$$

avec

$$\Delta d = \pm 0,05 \text{ mm} , \Delta h = \pm 0,50 \text{ mm}$$

$$\text{Donc } \Delta(RT/V') = (RT/V') (\Delta T/T + \Delta(V_{\text{react}} + v)/V_T) \quad (12)$$

b. Calcul de $\Delta(P'/n)$

$$\Delta(P'/n) = (P'/n) (\Delta P'/P' + \Delta n/n) \quad (13)$$

P' représente l'erreur de lecture de la pression P' sur le manomètre à mercure. Cette erreur est estimée à 1,33h Pa. n étant la somme de n_{H_2} et n_{CO} , alors on a:

$$n = n_{H_2} + n_{CO} \quad (14)$$

D'après la relation (3), la précision sur n est donnée par la relation suivante:

$$\Delta n_i/n_i = 2 \cdot \Delta P_T/P_T + \Delta V_T/V_T + \Delta T/T + \Delta P/(x_i \cdot P_j) \quad (15)$$

$$\text{avec } \Delta P = \pm 1,33 \text{ hPa} \quad \Delta V_T = + 19,59 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$\Delta T = \pm 0,10 \text{ K} \quad \Delta P_i = \pm 0,10 \text{ hPa}$$

Reportant ces valeurs dans (15) on obtient:

$$\Delta n_i/n_i = 2,76 \cdot 10^{-2} + \Delta T/T + 0,086 \cdot 10^{-3} / x_i \quad (16)$$

CONCLUSION

L'étude quantitative du rendement en H_2 et CO d'un plasma micro-onde de vapeur d'eau en présence de charbon, en régime statique, permet de dégager les paramètres influant sur le rendement de gazéification du charbon et sur la teneur en H_2 et CO des produits de réaction.

Dans ces conditions statiques, le rendement de gazéification demeure constant pour toutes valeurs de la masse de charbon traité (m_0) supérieures à une valeur donnée. La vitesse initiale de gazéification est d'autant plus élevée que m_0 est élevé. La teneur relative en H_2 et CO dépend de m_0 et de la pression initiale de vapeur d'eau (P_0). La production de H_2 est favorisée par de faibles valeurs de m_0 et des valeurs élevées de P_0 .

Le rendement de gazéification est indépendant de la granulométrie du charbon; en outre, il n'est pas affecté par des traitements préalables du charbon soit thermique soit par plasma micro-onde de vapeur d'eau.

Des simulations de trois types de fonctionnement de plasma sont effectuées mettant en oeuvre successivement: un écoulement continu du charbon, l'élimination des produits de réaction et le renouvellement de la pression de vapeur d'eau, un plasma de vapeur d'eau en écoulement. Ce dernier permet la gazéification totale de faibles masses de charbon. Il convient d'orienter

les recherches ultérieures vers la mise au point d'un dispositif alliant ces trois facteurs d'amélioration du rendement.

Bibliographie

1. MARC IPPOLITO
Encyclopaedia Universalis 6,55,(1985)
2. G.RINGWALD
Info.Chimie 206,147,(1980)
3. A.OCCAMPO
Thèse Toulouse n° 50446.70,(1983)
4. T.CARRINGTON
J.Chem.Phys. 41,7,(1964)
5. T.HORIE,T.NAGURA et M.OTSUKA
J.Phys.Soc.Japan 11,1157,(1956)
6. H.P.BROIDA et W.R.KANE
Phys.Rev. 89,1053,(1953)
7. T.GARRINGTON et H.P.BROIDA
J.Mol.Spect. 2,273,(1958)
8. M.A.A.CLYNE,J.A.COXON,D.W.SETSER et D.H.STEDMAN
Trans Faraday.Soc. 65,1177,(1969)
9. N.SOKABE
J.Pys.Soc.Japan 2,33,473,(1972)
10. D.E.A. ARROUME
Sept.1987 LILLE I
11. A.G.GAYDON et H.G.WOLFHARD
Proc.Roy.Soc.London A208,63,(1951)
- 12.a. Y.C.FU et B.D.BLAUSTEIN
-Chem.Ind.London 1257,(1967)
-Fuel.London 47,463,(1968)
-Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev. 8,257,1969

- b. Y.C.FU, B.D.BLAUSTEIN et I.WINDER
Chem.Eng.Progr. 67,47,(1971)
- c. Y.C.FU
Chem.Ind. 876,(1971)
- 13.a. J.P.WIGHTMAN et F.J.VASTOLA
Chem.Eng.News 44,(1962)
- b. F.J.VASTOLA, P.L.WALKER et J.P.WIGHTMAN
Carbon 1.11,(1963)
- 14. R.NICHOLSON et K.LILLEWOOD
Nature 236.397,(1972)
- 15.a. R.MULLER et C.PENCKERT
Proc.5 .Int.Symp.Plasma.Chem. 1.197,(1981)
- b. R.MULLER, C.PENCKERT, W.KREBS, J.PRACFKE, D.BITTNER
et M.BRACHKOLD
I.S.P.C. Tokyo 707,(1987)
- 16. R.L.HANSEN
Carbon 16,159,(1978)
- 17. F.S.KARN, R.A.FRIEDEL et A.G.SHARKEY
Fuel 51,113,(1972)
- 18. W.K.JOY, W.R.LANDER et E.PRITCHARD
Fuel 49,26,(1970)
- 19. R.E.GANNON, V.J.KRUKONUS et T.SCHOENBERG
Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev. 9,343,1970
- 20. L.L.GASNER, A.O.DENLOYE et T.M.REGAN
Chem.Eng.Commun. 48,349,(1986)
- 21. E.A.KOLOBOVA
Khim.Tverd.Topl. 2,91,(1983)

22. Handbook of chem. and phys.

Chem.Rubber.Publ.CO.Cleveland Ohio (1987)

23. C.DUPRET et B.VIDAL

J.of Phys.E. 9,998,(1978)

24. O.DESSAUX

Thèse Paris A.O. 2829.(1968)

25. V.E.PURCELL et L.S.ETTRE

J.of Gaz Chromat. 69.(1965)

- 2ème partie -

TRANSFERT D'ENERGIE ENTRE UN PLASMA
FROID DIFFERE D'AZOTE ET LE BIACETYLE

DEUXIEME PARTIE

TRANSFERT D'ENERGIE ENTRE UN PLASMA FROID DIFFERE D'AZOTE ET LE BIACETYLE

Introduction

Chapitre I

I Vecteurs d'énergie d'un plasma froid d'azote

I.1 Principaux vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote

I.1.1 Atomes d'azote $N(4S)$.

I.1.2 Les molécules d'azote $N_2(A^5\Sigma^+_u)$.

I.1.3 Les molécules d'azote $N_2(X^1\Sigma^+_g)$.

I.1.4 Autres espèces présentes dans un plasma froid d'azote.

I.1.4.a Molécules d'azote dans divers états électroniques excités.

I.1.4.b Atomes d'azote dans des états métastables.

I.1.4.c Espèces ioniques, électrons.

I.2 Action du plasma froid d'azote sur certains composés carbonylés

I.2.a Réaction du plasma froid d'azote sur le benzaldéhyde.

I.2.b Réaction du plasma froid d'azote sur $HCHO$, CH_3CHO , CH_3COCH_3 , C_2H_5CHO .

Chapitre II

II Etats électroniques et vibrationnels du biacétylène

II.1 Transitions électroniques radiatives: phosphorescence, fluorescence.

II.2 Spectroscopie de fluorescence ($^1\text{Au}-^1\text{Ag}$) et de phosphorescence ($^3\text{Au}-^1\text{Ag}$) du biacétyle.

II.3 Modes vibrationnels du biacétyle à l'état électronique fondamental.

II.4 Etats excités supérieurs du biacétyle.

Chapitre III

III Résultats expérimentaux

III.1 Introduction du biacétyle dans le milieu réactif.

III.2 Résultats spectroscopiques.

III.3 Expériences complémentaires.

III.3.1 Production préférentielle de N_2 ($A^3\Sigma_u^+$).

III.3.2 Diminution de la concentration en N_2 ($X^1\Sigma_g^+$).

III.3.3 Addition d'un inhibiteur d'état triplet.

III.3.4 Analyse des produits de réaction.

III.4 Analyse et interprétation des résultats.

Conclusion

Annexe 1

Dispositifs expérimentaux

- Dispositif d'excitation de l'azote.
- Dispositif d'écoulement du flux gazeux.
- Dispositifs annexes.
- Dispositif de détection.
- Produits chimiques.

Ce travail a pour objectif la recherche d'une sonde moléculaire destinée à caractériser les vecteurs énergétiques d'un plasma "froid" d'azote connu dans le vocabulaire physico-chimique sous le nom "d'azote activé". Le passage d'un flux d'azote, sous une pression de quelques hectopascals, dans une décharge électrique micro-onde permet de distinguer deux milieux bien caractérisés: un plasma localisé à la zone de décharge, fortement ionisé, et possédant une densité électronique importante. Il s'agit d'espèces atomiques ou moléculaires réactives. Il possède une longue durée de vie (τ) et est le siège d'un fort déséquilibre thermodynamique: la densité électronique est peu élevée, la température vibrationnelle de 200K à 250K et la température de translation voisine de 300K. Les caractéristiques justifient la dénomination thermodynamique de plasma "froid".

Les espèces réactives de ce milieu sont essentiellement des atomes d'azote $N(4S)$ et des molécules résultant de leur recombinaison dans les états excités suivants: --électronique [peu] vibrationnelle: $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ elles sont responsables de la température vibrationnelle élevée du plasma froid.

--états triplets dont le principal est $A^1\Sigma_u^+$, $N(4S)$ et $N_2(A^1\Sigma_u^+)$ sont des entités fortement énergétiques d'énergie comprise entre 600 est 900KJ/mole.

Parmi plusieurs sources de plasma, on a choisi une excitation par micro-onde qui présente plusieurs avantages:

-le couplage générateur-décharge, qui s'effectue d'une 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 micro-onde 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.

Ce travail est limité au plasma froid. Malgré de très nombreuses études sur le plasma froid d'azote ou l'azote activé, le transfert d'énergie en phase gazeuse de $N(4S)$ ou $N_2(A^2\Sigma^+_u)$ sur une cible n'a pu être visualisé par des méthodes spectrométriques que dans de très rares cas. En effet, d'une part, la cible moléculaire est dans la plupart des cas fragmentée sous forme d'atomes ou de radicaux (1), d'autre part, dans des cas exceptionnels (2), le transfert a lieu sur un niveau d'énergie triplet de la cible très inférieur à 600KJ/mole, ce qui implique un mécanisme primaire "obscur" et donc non contrôlé.

La sonde idéale serait une molécule possédant des états triplets de l'ordre de 600KJ/mole, susceptible de transfert radiatif, et qui ne soit pas détruite par le plasma

Parmi plusieurs sources de plasma, on a choisi une excitation par micro-onde qui présente plusieurs avantages:

-le couplage générateur-décharge, qui s'effectue d'une 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 micro-onde 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.

Ce travail est limité au plasma froid. Malgré de très nombreuses études sur le plasma froid d'azote ou l'azote activé, le transfert d'énergie en phase gazeuse de $N(4S)$ ou $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ sur une cible n'a pu être visualisé par des méthodes spectrométriques que dans de très rares cas.

En effet, d'une part, la cible moléculaire est dans la plupart des cas fragmentée sous forme d'atomes ou de radicaux (1), d'autre part, dans des cas exceptionnels (2), le transfert a lieu sur un niveau d'énergie triplet de la cible très inférieur à 600KJ/mole , ce qui implique un mécanisme primaire "obscur" et donc non contrôlé.

La sonde idéale serait une molécule possédant des états triplets de l'ordre de 600KJ/mole , susceptible de transfert radiatif, et qui ne soit pas détruite par le plasma

froid d'azote. Une étude antérieure (2) nous a montré la stabilité dans un plasma froid d'azote-à priori surprenante- de composés du type cétone.

La 2-3 butanedione ou biacétyle (BA) satisfait à priori à ces critères.

La limitation de ce travail au seul plasma froid répond à deux préoccupations:

-simplifier une étude mécanistique très complexe en faisant appel à un milieu ne contenant que peu d'espèces ioniques et dans lequel le système réactif de trois espèces en interaction constante (3): $N(^4S)$, $N_2(A^2\Sigma^+_u)$ et $N_2(X^1\Sigma^+_g)$ prédomine.

-l'intérêt pratique croissant de ce plasma froid pour des synthèses du en particulier au déséquilibre thermodynamique dont il est le siège et à son étendue spatiale dont sa longue durée de vie est responsable.

Ce travail porte sur l'interaction d'un plasma froid d'azote produit par décharge micro-onde et le biacétyle (BA) (4).

Il comprend trois chapitres:

-le premier est relatif à la physico-chimie du plasma froid d'azote. Il introduit certaines notions fondamentales de ce plasma.

-le second est consacré à une analyse critique de l'état actuel des connaissances sur les états électroniques du biacétyle.

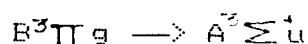
-les résultats expérimentaux et leurs interprétations concernant l'interaction du plasma froid d'azote avec le biacétyle font l'objet du dernier chapitre.

Chapitre I

VECTEURS D'ENERGIE D'UN PLASMA FROID D'AZOTE

I Vecteurs d'énergie d'un plasma froid d'azote

Le plasma froid d'azote se présente, à la sortie de la source excitatrice (région post décharge), comme une luminescence jaune, très intense, qui s'étend le long du circuit de pompage sans diminution appréciable de l'intensité, due à l'émission visible du premier système positif de l'azote:



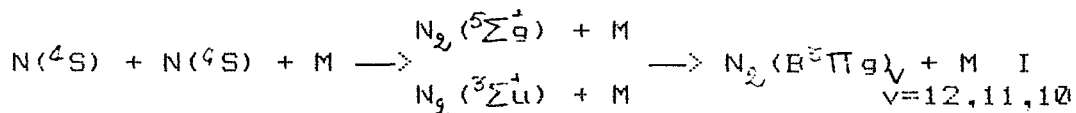
anciennement désignée sous le nom de luminescence de LEWIS RAYLEIGH.

I.1 Principaux vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote

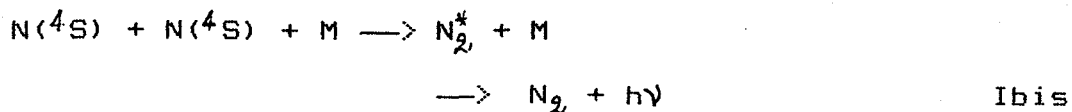
Les vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote sont essentiellement (1): les atomes d'azote à l'état fondamental $N(^4S)$, les molécules d'azote vibrationnellement excitées dans l'état électronique fondamental $N_2(X^1\Sigma^+_g)$ et les molécules d'azote électroniquement excitées dans l'état triplet $N_2(A^2\Sigma^+_u)$.

I.1.1 Atomes d'azote $N(^4S)$

Le plasma froid d'azote constitue un milieu en évolution dynamique du fait du mécanisme complexe de recombinaison des atomes d'azote mettant en jeu des états moléculaires quintet ou triplet:



Cette réaction pouvant s'écrire schématiquement:



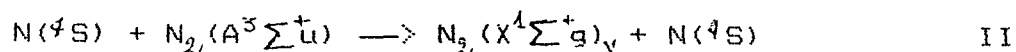
La grande réactivité des atomes d'azote est due à une cinétique de recombinaison très lente, leur durée de vie est d'environ 10s (5).

Le degré de dissociation de l'azote par décharge micro-onde est faible (< 5%), mais il est extrêmement sensible aux impuretés. La concentration en atomes d'azote peut être augmentée d'un facteur 20 quand différentes impuretés telles les impuretés oxygénées, sont ajoutées à l'azote purifié (6). Les atomes d'azote constituent l'espèce réactive du plasma froid d'azote, la plus énergétique (945KJ/mole) et aussi l'espèce prépondérante (7).

I.1.2. Les molécules d'azote $\text{N}_2(A^3\Sigma^+u)$

Il s'agit de l'azote moléculaire électronique-ment excité dans son état triplet de plus faible énergie $\text{N}_2(A^3\Sigma^+u)$ (579KJ/mole) pour $v = 0$, qui serait l'espèce la plus abondante après les atomes d'azote $\text{N}(^4\text{S})$ (8). La règle d'interdiction de spin de la transition de VE-GARD-KAPLAN: $A^3\Sigma^+u - X^1\Sigma^+g$ confère à la molécule $\text{N}_2(A^3\Sigma^+u)$ une durée de vie de l'ordre de 2s. Cependant, les désactivations par collision diminuent la durée de vie réelle de cet état.

Il semble que la concentration en $\text{N}_2(A^3\Sigma^+u)$ soit contrôlée par la concentration locale en $\text{N}(^4\text{S})$, la réaction:



possédant une cinétique très rapide par rapport à celle de la formation de $\text{N}_2(A^3\Sigma^+u)$.

I.1.3. Les molécules d'azote à l'état fondamental vibrationnellement excitées $N_2(X^1\Sigma^+_g)_v$

La formation de $N_2(X^1\Sigma^+_g)_v$ pourrait trouver son

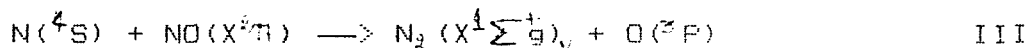
origine:

-dans les collisions d'électrons avec l'azote moléculaire dans la décharge (9).

-au cours des réactions d'association d'atomes d'azote $N(^4S)$ dans la luminescence (10).

La durée de vie de $N_2(X^1\Sigma^+_g)_v$ est très sensible aux conditions expérimentales et varie avec le niveau d'excitation vibrationnelle. Pour des pressions comprises entre 1,33 et 3,67h.Pa. KAUFMAN et collaborateur (11) évaluent la durée de vie de cette espèce à 0,05s.

Selon E. BAUER, R. KUMMLER et M. M. BORTNER (12), la présence de NO dans le plasma froid d'azote favorise la formation de $N_2(X^1\Sigma^+_g)_v$.



La grande réactivité de $N_2(X^1\Sigma^+_g)_v$ est illustrée par des réactions de transfert à des espèces atomique ou moléculaire. V. D. RUSSANOV et A. A. FRIDMAN (13) et B. MUTEL (5) ont montré que, parmi les espèces excitées du plasma froid de l'azote, les molécules $N_2(X^1\Sigma^+_g)_v$ sont l'espèce chimique qui intervient de manière déterminante dans la synthèse de NO suivant les réactions:



I.1.4 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 plus faible.

I.1.4.a. Molécules d'azote dans divers états électroniques excités

Les courbes d'énergie potentielle de ces différents états, établies d'après GILMORE, sont représentées par la figure 1. La position de la courbe de potentiel de l'état $^5\Sigma_g^+$ est déduite des faibles prédissociations des états $(B^3\Pi_g)_{v_2=12}$ et $(A^1\Pi_g)_{v_2=6}$ (14,15). L'existence de l'état $W^3\Delta$ a été établie par BENESCH et SAUM (16,17) à partir de l'observation des transitions $X^4\Sigma_g^+ \rightarrow W^3\Delta_u$ et $W^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$.

I.1.4.b Atomes d'azote dans des états métastables

Une milliseconde après une décharge dans l'azote pur à une pression de 2,39h Pa. Les concentrations en atomes d'azote métastables (2D) et (2F) sont respectivement de 0,68% et 0,25% par rapport à la concentration en $N(^4S)$ (18).

I.1.4.c Espèces ioniques, électrons

La concentration des ions N_2^+ et des électrons est négligeable ($\approx 10\%$). Il est unanimement reconnu que N_2^+ joue un rôle négligeable dans la production des états moléculaires à l'origine de la luminescence de LEWIS RAYLEIGH.

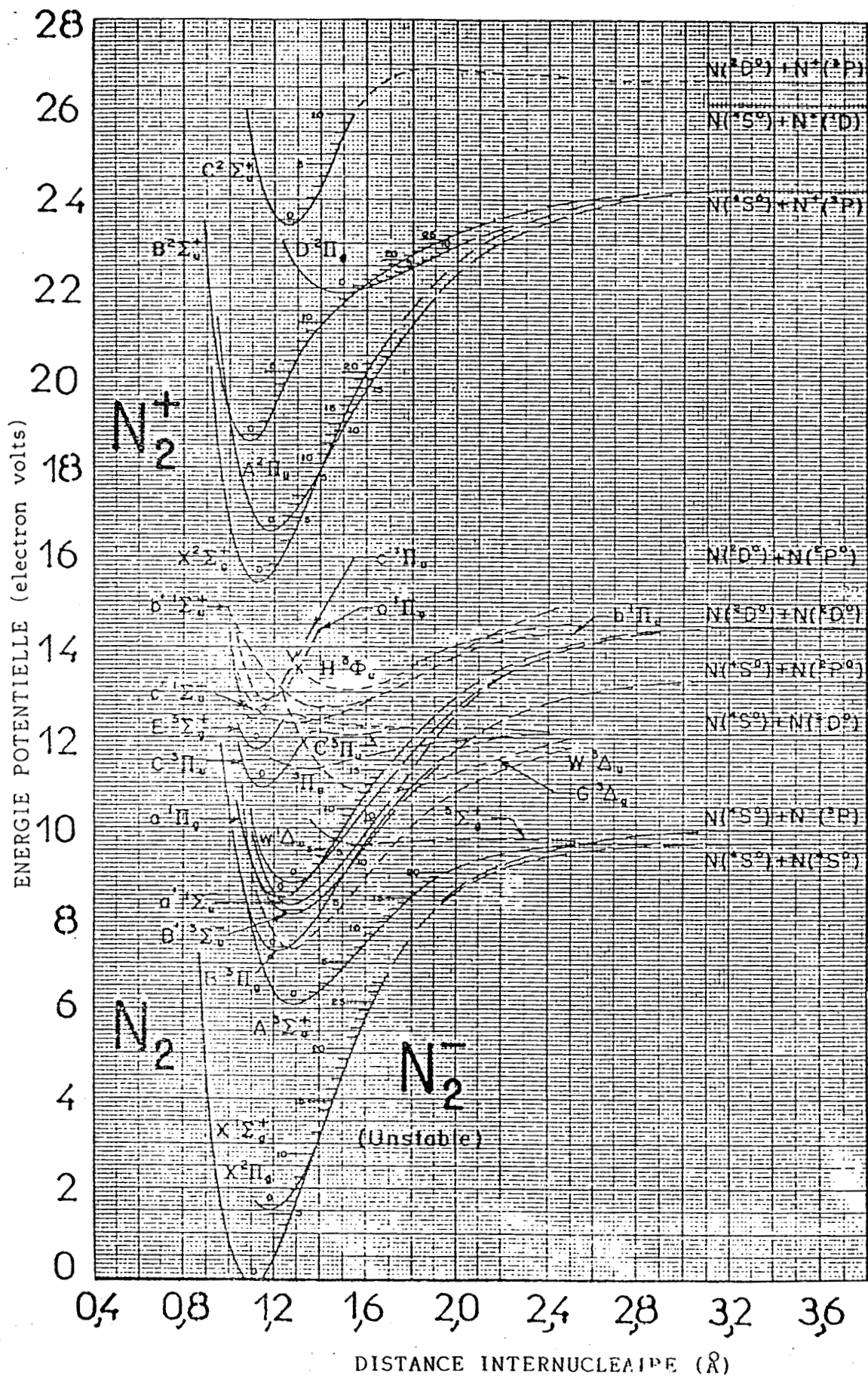


Fig.1 : Courbes d'énergie potentielle de N_2 et N_2^+
d'après R.F. Gilmore J. Quant. Spectrosc. Radiat.
Transfer 5 : 369, 1965

I.2 Action du plasma froid d'azote sur certains
composés carbonylés

Très peu d'études ont été consacrées aux interactions du plasma froid d'azote avec les composés carbonylés. On peut les classer en deux catégories:

a. réaction du plasma froid d'azote sur le benzaldéhyde.

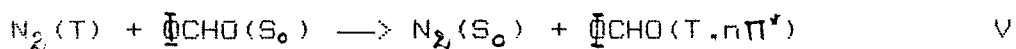
b. réaction du plasma froid d'azote sur HCHO, CH₃CHO, CH₃COCH₃, C₂H₅CHO.

1.2.a Réaction du plasma froid d'azote sur le
benzaldéhyde

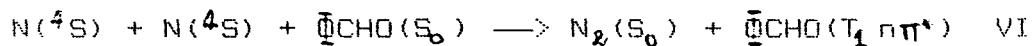
L'interaction en phase gazeuse du plasma froid d'azote avec le benzaldéhyde (2) donne une réaction chimiluminescente attribuée à la transition T₁ (nπ*) → S₀.

Deux étapes mécanistiques sont proposées:

α) L'excitation de l'état T₁ (nπ*) du benzaldéhyde peut être interprétée à priori soit par un transfert d'énergie à partir de molécules d'azote présentes dans le milieu N₂ (²Π_g) (T₂), ou N₂ (³Σ_u⁺) (T₁):



Soit par une triple collision:

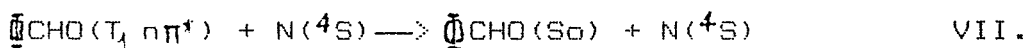


Les réactions du modèle V ne sont efficaces que si elles sont très rapides, étant donnée la courte durée de vie des espèces N₂(T) dans le plasma froid d'azote

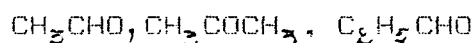
-N₂(T₂) du fait de sa transition radiative permise vers N₂(T₁).

-N₂(T₁) à cause de la faible concentration stationnaire dans le plasma froid d'azote où cette molécule à l'état triplet le plus bas est détruite par la réaction II très rapide. La réaction VI apparaît ainsi la plus probable comme responsable du peuplement de l'état triplet de $\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}\text{O}$.

ℓ) Le deuxième mécanisme conduit à étayer l'hypothèse d'une désactivation de cinétique très rapide:



I.2.b. Réaction du plasma froid d'azote sur HCHO,



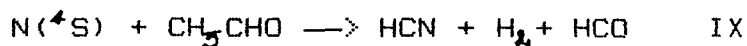
L'interaction du plasma froid d'azote avec ces composés carbonulés conduit à la formation de cyanure de monoxyde de carbone et d'hydrogène ainsi que des polymères azotés. Ces réactions sont extrêmement exothermiques car l'énergie de dissociation de CN est égale à 749KJ/mole (19).

L'étude du mécanisme réactionnel montre que ces réactions sont initiées par l'action des atomes d'azote N(⁴S), conduisant à la destruction de la molécule. Ainsi la réaction du plasma froid d'azote sur un excès de formaldéhyde (HCHO) (19) apparaît admettre l'étape d'initiation suivante:



avec une constante de vitesse $k = 4,3 \cdot 10^{-12} \exp\left[\frac{-15\text{KJ/mole}}{\text{RT}}\right]$

et il en est de même pour la réaction du plasma froid d'azote sur CH_3CHO :



avec une constante de vitesse $k = 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'étude quantitative des réactions avec $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ et avec CH_3COCH_3 montre qu'on a probablement un mécanisme similaire à celui de CH_3CHO (20).

L'étude spectroscopique montre que le seul émetteur est CN (bande d'émission des systèmes rouge et violet) (21).

Postérieurement à ces travaux, A. BENTALEB (22) a étudiés spectroscopiquement l'interaction du plasma froid d'azote avec le glyoxal et le formaldéhyde et caractérisé les émissions $^4\text{Au} - ^1\text{Ag}$ et $^3\text{Au} - ^1\text{Ag}$ du glyoxal.

Chapitre II

ETATS ELECTRONIQUES ET VIBRATIONNELS DU BIACETYLE

II Etats électroniques et vibrationnels du biacétyle

Ce chapitre représente un exposé de l'état actuel des connaissances sur les caractéristiques spectroscopiques du biacétyle qui ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux parfois touffus et quelquefois contradictoires.

Afin de mieux mettre en relief cet exposé, nous séparerons d'une part les données spectroscopiques actuellement bien établies par des études de fluorescence de phosphorescence et de spectroscopie I.R. et Raman et d'autre part, les connaissances relatives aux états électroniques excités du biacétyle.

II.1 Transitions électroniques radiatives:

phosphorescence et fluorescence

Outre la spectroscopie d'absorption, la phosphorescence et la fluorescence permettent de mettre en évidence les transitions électroniques dans les molécules fortement polyatomiques. Etant donnée l'importance de la spectroscopie d'absorption pour la molécule du biacétyle, nous rappelons brièvement ici ses caractéristiques à l'aide du diagramme dit de JABLONSKI (figure 2).

Une molécule à l'état singulet fondamental S_0 absorbe de la lumière en étant portée à un état singulet S_1 de manière à ce que la transition soit permise (règle de sélection).

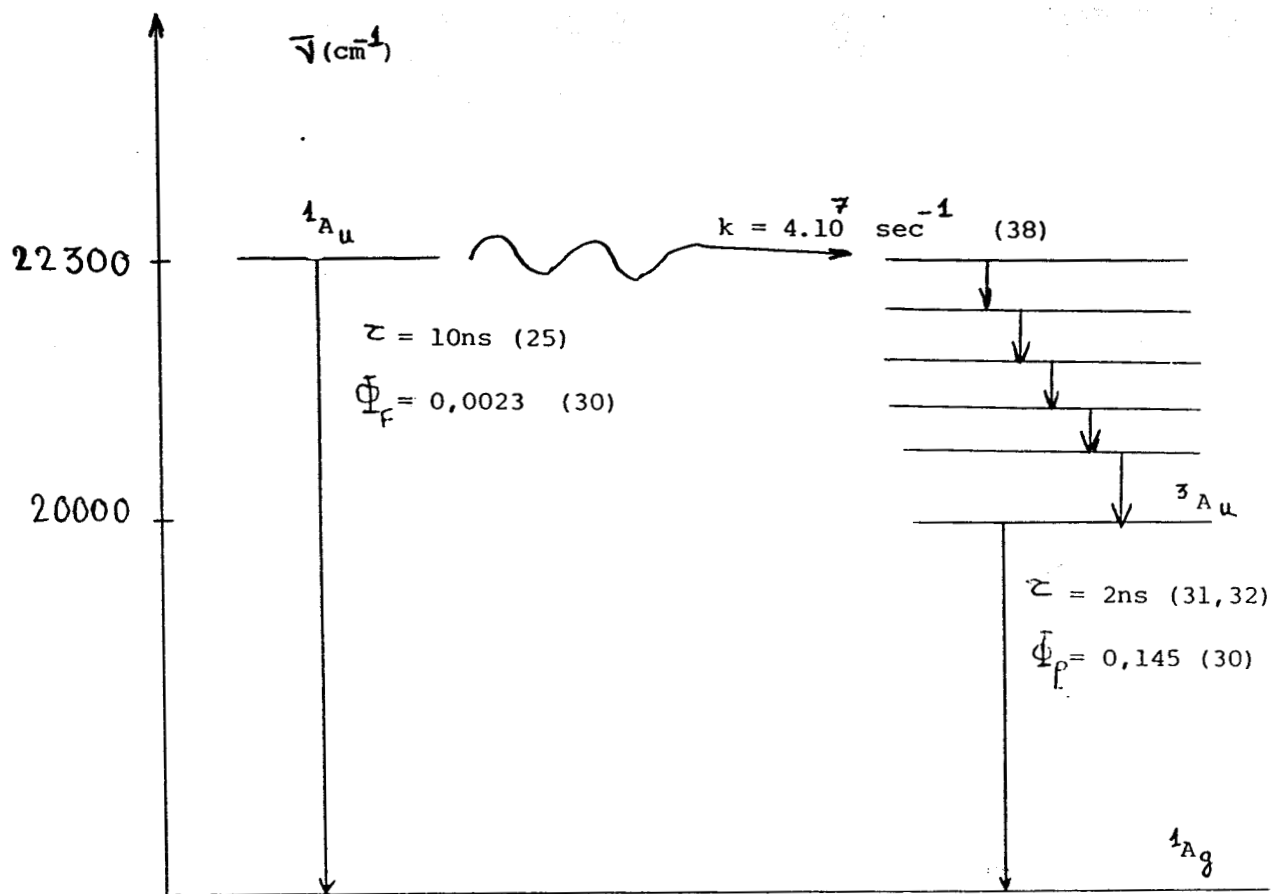


Figure 2: Phosphorescence et fluorescence du biacétylène.

Dans les expériences classiques à température ambiante, seul le premier niveau de vibration de S_0 est peuplé. En vertu du principe de FRANCK-CONDON (23), la transition évolue vers plusieurs niveaux vibrationnels de l'état S_1 . On explique ainsi que le spectre électronique d'absorption présente une structure vibrationnelle ne faisant intervenir que les vibrations de l'état excité S_1 .

Dans des conditions physiques particulières (phase condensée), la désactivation de l'état S_1 donne lieu à des transitions radiatives: la fluorescence et la phosphorescence. Leurs caractéristiques sont déterminées par la durée de vie des différents processus de relaxation inter ou intramoléculaire.

II.1. α Fluorescence

On appelle fluorescence la transition $S_1 \rightarrow S_0$ lorsqu'elle s'effectue de manière radiative. Dans ces conditions l'état vibrationnel de S_1 est l'état fondamental; par contre, en vertu du principe de FRANCK-CONDON, différents niveaux vibrationnels de S_0 sont en général peuplés.

Alors la structure de vibration observée caractérise les vibrations du seul état électronique fondamental S_0 . Aussi le spectre de fluorescence ne se superpose-t-il pas au spectre d'absorption mais apparaît-il à des longueurs d'onde légèrement supérieures.

En phase condensée, la relaxation vibrationnelle dans l'état S_1 est très rapide. Sa durée de demi vie est inférieure à 10^{-12} s.

II.1 β Phosphorescence

La phosphorescence est un phénomène observé dans des conditions très critiques de température et/ou de concentration. Elle résulte de deux étapes successives :

-une transition non radiative intersystème $S_1 \rightarrow T_1$ où T_1 est l'état triplet de même configuration électronique que S_1 et donc de plus faible énergie du fait de la règle de HUND. Cette transition, en principe interdite par la règle de Spin, est en réalité très rapide.

-une transition radiative $T_1 \rightarrow S_0$ qui est la phosphorescence. Cette transition également interdite (d'autant plus que le couplage spin-orbite est faible) présente, pour les raisons déjà énoncées pour la fluorescence, les mêmes caractéristiques vibrationnelles que celle-ci, c'est à dire qu'elle ne fait intervenir que les vibrations de l'état S_0 .

Expérimentalement, la phosphorescence apparaît à de plus grandes longueurs d'onde que la fluorescence, avec une durée de demi vie très variable, supérieure à 10^{-4} s. Ces phénomènes sont en général plus complexes du fait d'interactions négligées dans le schéma de JABLONSKI.

II.2 Spectroscopie de fluorescence ($^1\text{Au}-^1\text{Ag}$) et de phosphorescence ($^3\text{Au}-^1\text{Ag}$) du biacétyle

Le biacétyle est un composé à liaisons π délocalisées contenant deux hétéroatomes isoélectroniques du groupement CH_3 .

Son excitation électronique peut, dans ces conditions être du modèle $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$. Les états supérieurs mis en jeu dans la fluorescence et la phosphorescence ont la configuration: $n \pi^*$.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la fluorescence et la phosphorescence du biacétyle ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Actuellement, leurs caractéristiques sont bien établies.

En phase solide à très basse température (4-8K), J.C.D BRAND et A.W.H MAU (24) ont étudié le spectre de phosphorescence du biacétyle. L'origine de ce spectre serait attribuable à la présence d'une éventuelle impureté. Postérieurement, l'analyse de cette émission par R.VAN DER WERF et J.KOMMANDEUR (25) a fait intervenir un mécanisme complexe de transition intersystème $S_1 \rightarrow T_1$. Aussi en phase solide à basse température (4-20K) des spectres structurés ont été obtenus permettant ainsi une analyse vibrationnelle de l'état fondamental S_0 (24) (26). Les résultats de ces travaux sont consignés dans le paragraphe II.3 consacré aux modes vibrationnels du biacétyle.

Le spectre de fluorescence est constitué d'une seule bande (bande 0-0) centrée autour de 470nm ($22300 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$) d'une intensité faible. Le spectre de phosphorescence, quant à lui, se présente sous forme de deux bandes diffuses centrées autour de 512 et 560nm (19531 et 17857 cm^{-1}) (25).

En phase gazeuse, l'utilisation des lasers à colorant permet de disposer, actuellement de renseignements très complets sur ces émissions (25) (27). Par cette technique, la cinétique de ces transitions est étudiée en phase gazeuse en fonction de la longueur d'onde excitatrice et de la pression du biacétyle pur ou dilué dans différents solvants (27) (28) (29).

Les principaux paramètres déterminés sont: la durée de demi-vie radiative (τ) et le rendement quantique défini comme étant le rapport du nombre de photons émis dans un processus radiatif au nombre de photons excitant les molécules durant le même temps.

Pour le biacétyle en phase gazeuse, on retient les valeurs suivantes:

-rendement de fluorescence $\tilde{\Phi}_f = 0,0023$ (30)

-rendement de phosphorescence $\tilde{\Phi}_p = 0,145$ (30)

-valeur de durée de demi-vie:

état ^1Au , 10ns (25)

état ^3Au , 2ns (31) (32) (durée de demi-vie radiative 12ns (25))

On remarque que la valeur du rendement quantique de la fluorescence est plus faible que celle du rendement quantique de la phosphorescence. C'est une caractéristique du biacétyle qui a comme origine des conversions $S_1 \rightarrow T_1$ très efficaces. Cette remarque justifie le fait que la fluorescence est rarement observée

II.3 Modes vibrationnels du biacétyle à l'état électronique fondamental

Le biacétyle possède deux isomères: biacétyle-trans, biacétyle-cis. Le premier appartient au groupe de symétrie C_{2h} . Le dénombrement des modes vibrationnels du biacétyle-trans permet de présenter la forme irréductible suivante:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 10A_g + 5B_g + 6A_u + 9B_u$$

Les modes A_g, B_g sont actifs en Raman et les modes A_u, B_u en I.R.

Ces modes de vibration ont été étudiés par trois méthodes différentes:

- fluorescence et phosphorescence en phase solide à 4 et 20k (24) (26).
- spectroscopie infra-rouge en phase gazeuse (33).
- spectroscopie Raman en phase solide (33).

Les valeurs des fréquences de vibration observées sont consignées dans le tableau I.

II.4 Etats excités supérieurs du biacétyle

Les transferts d'énergie intermoléculaire se font toujours d'une manière isoénergétique et en conséquence, mettent en jeu dans l'interaction plasma froid d'azote-biacétyle des niveaux très supérieurs à ceux des états $S_1(^1Au)$ et $T_1(^3Au)$ du biacétyle, aussi convient-il de préciser les connaissances concernant les états excités supérieurs du biacétyle. Elles sont peu nombreuses et il n'existe que quelques approches expérimentales et surtout théoriques.

Tableau I : Modes vibrationnels du biacetylene dans l'état $^1A_g \bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$

I.R. en phase gaz (33).	RAMAN en phase solide (33)	Phosphorescence (4-20K) (24) (26)	Attribution	Symetrie
348	--	--	s. COCH ₃	Au
--	380	378-381	s. COCH ₃	Ag
--	526	528	s. COCH ₃	Ag
538	--	--	as. COCH ₃	Bu
--	614	617	as. COCH ₃	Bg
--	693	695	s. CH ₃	Ag
--	1001	1000-1008	s. C-CH ₃	Ag
1114	--	--	as. C-CH ₃	Bu
--	1280	1284-1288	s. CH ₃	Bg
1358	--	--	s. CH ₃	Bu
--	1367	1366-1370	s. CH ₃	Ag
1424	--	--	as. CH ₃	Au ou Bu
--	1719	1719-1725	s. C≡	Ag
1734	--	--	as. CO	Bu
--	2930	--	s. CH	Ag
2978	--	--	as. CH	Au
--	2983	--	as. CH	Bg

II.4.1 Approches théoriques

Deux méthodes théoriques sont proposées actuellement pour le calcul et la prévision des énergies des états électroniques du biacétylène :

-la première est le calcul CNDO modifié (34)

-la seconde, plus récente, par calculs ab-initio (35)

II.4.2 Approches expérimentales

G.Porter (36) signale l'existence d'un état triplet supérieur dans une photolyse par éclair du biacétylène. Actuellement cet état triplet est identifié comme l'état 3B_g .

La spectroscopie par impact d'électrons à faible énergie s'avère la meilleure méthode pour détecter expérimentalement l'existence d'états électroniques. Par cette technique, un certain nombre d'états singulet et triplet du biacétylène a été récemment identifié (37).

D'autres méthodes ont également été utilisées pour caractériser ces états électroniques supérieurs.

Il s'agit de la spectroscopie optoacoustique (38) et l'holographie (39).

Les valeurs des énergies les plus faibles des états du biacétylène observés expérimentalement ou prévu théoriquement sont consignées dans le tableau II. La lecture de ce tableau permet d'apprécier la dispersion des valeurs pour chacun de ces états.

Tableau II. Etats énergétiques du biacétylène.

Etats		Travaux expéri-	Travaux théoriques	
		mentaux $\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$ CNDO (34)	Ab-initio (35)
^3Au	$n\pi^*$	20400 (26) (24) Phase solide	20080	20400
		20000 + 300 (25) Phase gaz		
^1Au	$n\pi^*$	22820 (26) (24) Phase solide	20322	25400
		22300 + 200 (25) Phase gaz		
^3Bg	$n\pi^*$	32260 (37)	28150	36200
		33000 (39)		
^1Bg	$n\pi^*$	37100 (37) (38)	28460	41450
^3Bu	$\pi\pi^*$	41930 (37)	48840	42660
^3Bg	$n\pi^*$	51200 (36)	50730	68870
^1Bg	$n\pi^*$	50000 (37)	51700	69840

III Résultats expérimentaux

III.1 Introduction du biacétyle dans le milieu réactif

La réserve du biacétyle (BA) est directement reliée au réacteur dans un dispositif où il est possible de moduler la concentration en (BA) en chauffant la réserve et le réacteur (fig.3).

La pression totale du mélange gazeux est de l'ordre de 1,33 h Pa. La pression partielle d'azote (P_{N_2}) est maintenue constante est égale à 0,8 h Pa. Le biacétyle tend à se polymériser sous l'influence de différents facteurs: agitation mécanique, élévation brusque de la température, changement d'état physique.

Cette polymérisation est dans une certaine mesure réversible (43).

On a porté une attention particulière à ce problème dans la mesure où la présence d'un polymère pourrait compliquer l'interprétation d'une étude en spectroscopie d'émission où l'intensité du spectre des émetteurs n'est pas à priori proportionnelle à leur concentration. A cet effet une étude par chromatographie couplée à un spectrographe I.R à transformée de FOURIER a permis d'établir que jusqu'à 150°C, seul le monomère BA est présent en phase gazeuse à l'exclusion d'impureté et surtout de dimère ou trimère.

III.2 Résultats spectroscopiques

Dans le domaine spectral inférieur à 490nm, si on excepte l'émission $B^2\Sigma^- - X^2\Sigma$ de CN, aucune émission n'est détectée: en particulier le spectre de fluores-

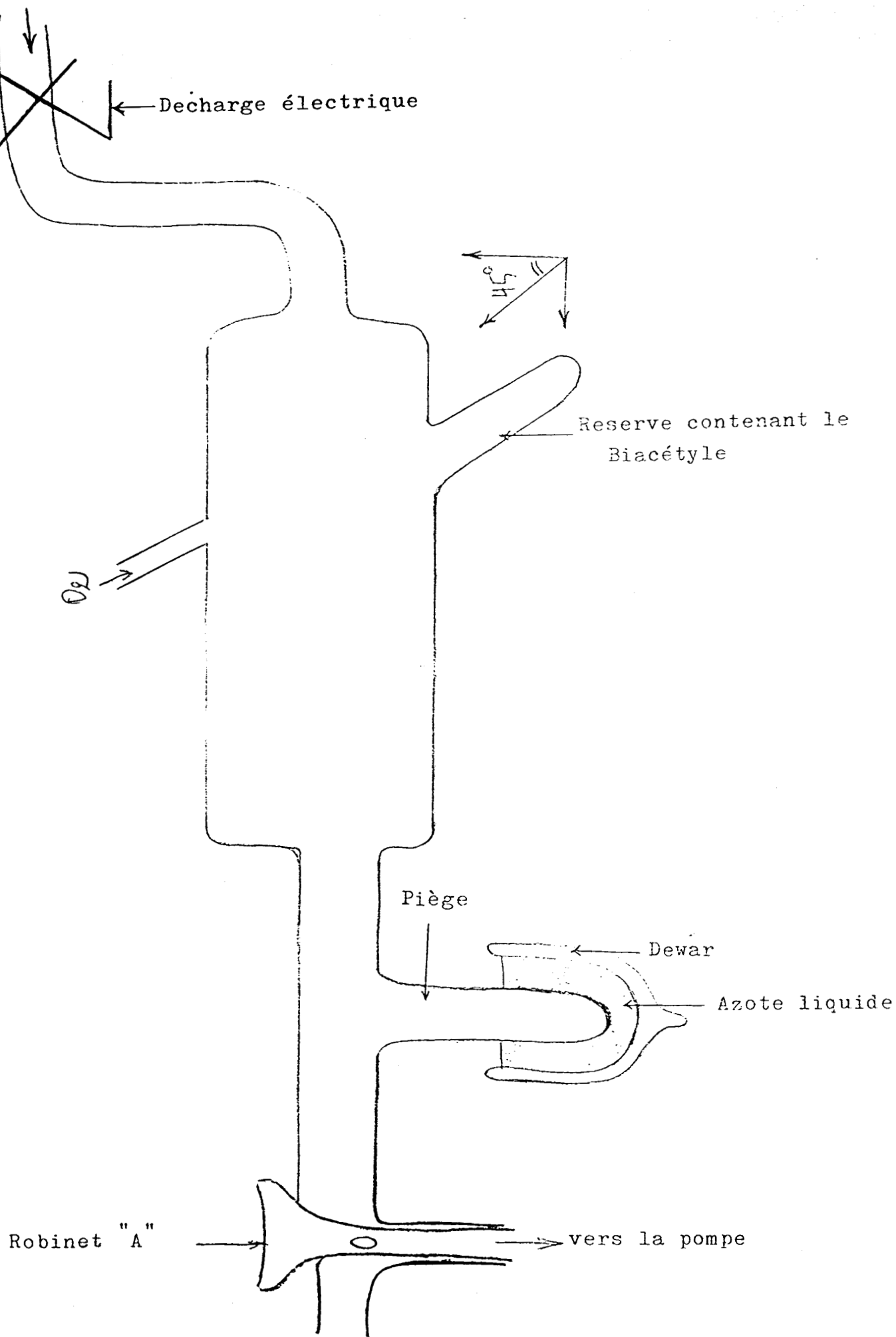


Figure (3) : Dispositif d'écoulement gazeux

cence $^1A_u - ^1A_g$ de BA est complètement absent.

Dans le domaine spectral compris entre 490 et 690nm les caractères spectroscopiques dégagés diffèrent suivant la valeur de la pression partielle de BA (P_{BA}). Il s'agit en fait d'une évolution continue correspondant, pour P_{N_2} donnée (0,80h Pa), à une augmentation progressive de P_{BA} de 0,27 à 0,73h Pa.

Le biacétyle maintenu à une température inférieure à la température de solidification (269,268K) se sublime $P_{BA} = 0,27h Pa$.

Sa réaction avec le plasma froid d'azote donne lieu à l'émission d'une luminescence verte très intense dont le spectre est représenté par la figure 4.

Il se caractérise par la seule présence de deux larges bandes non structurées à 512 et 560nm. Il est en tout point identique à celui observé par action d'un plasma froid d'azote sur le BA à 77K. Ce spectre est attribué sans ambiguïté à la transition de phosphorescence $^3A_u - ^1A_g$ de BA tel qu'il apparaît dans toutes les expériences de photoluminescence de BA en phase gaz (25), liquide (40) ou solide à 77K (41).

Par augmentation progressive de P_{BA} , une luminescence bleue apparaît, localisée à la zone chauffée du réacteur. La luminescence verte qui se caractérise par la seule émission du système $^3A_u - ^1A_g$ de BA est présente partout ailleurs; on est alors en effet ramené à la situation précédente correspondant à un excès du plasma froid d'azote, la concentration de BA en phase ga-

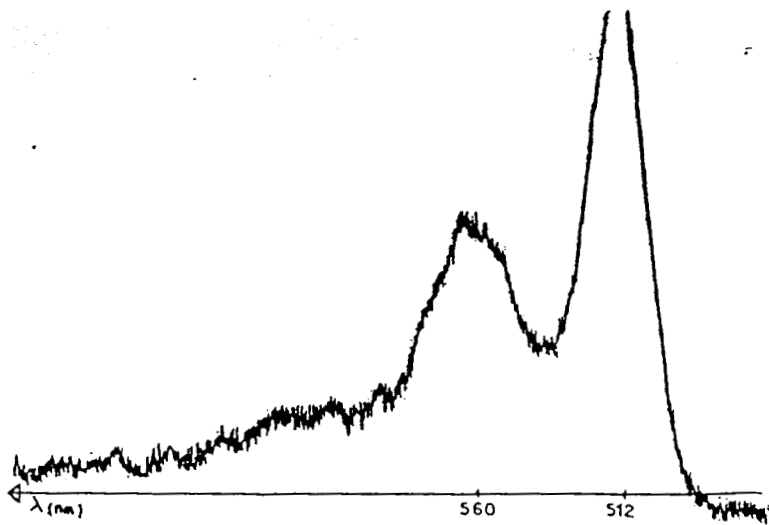


Fig. 4 Spectre de phosphorescence ${}^3A_u-{}^1A_g$ de BA: $p_{N_2} = 0,80 \text{ hPa}$, $p_{BA} = 0,27 \text{ hPa}$

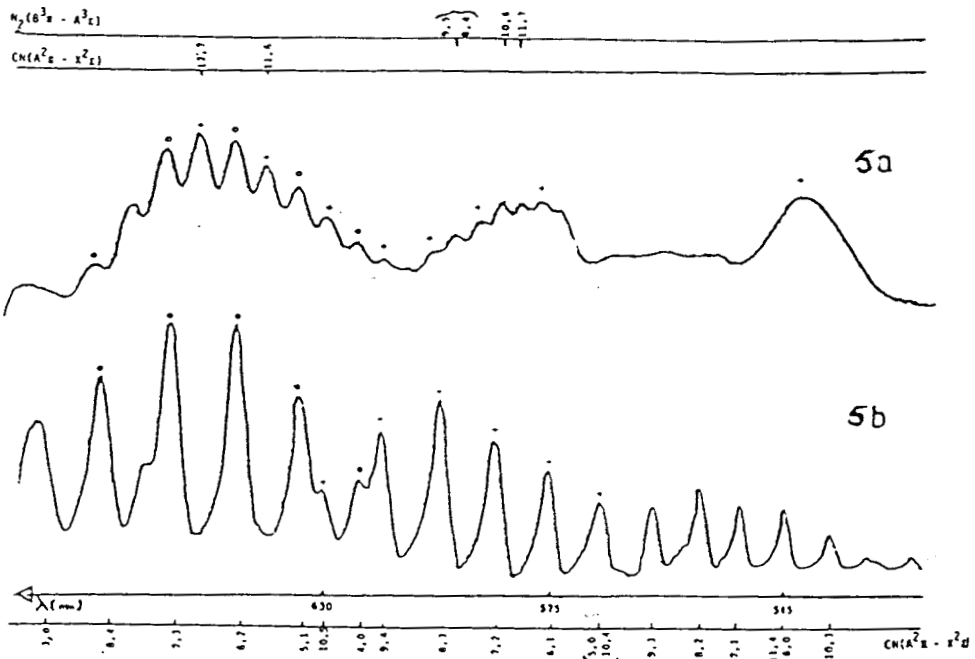


Fig. 5. (a) Spectre de la réaction N_2^*-BA : $p_{N_2} = 0,80 \text{ hPa}$, $p_{BA} = 0,60 \text{ hPa}$. O, séquence $\Delta v = 4$ de $CN(A^2\Pi-X^2\Sigma)$; +, séquence $\Delta v = 5$ de $CN(A^2\Pi-X^2\Sigma)$; *, transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de BA. (b) Spectre de la réaction $N_2^*-CH_2Cl_2$: transition $A^2\Pi-X^2\Sigma$ de CN.

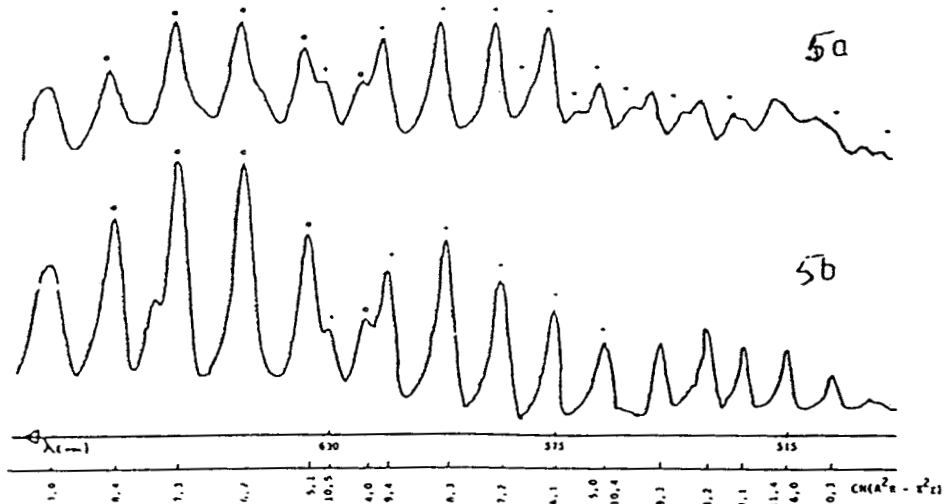


Fig. 6 (a) Spectre de la réaction N_2^*-BA : $p_{N_2} = 0,80 \text{ hPa}$, $p_{BA} = 0,73 \text{ hPa}$. O, séquence $\Delta v = 4$ de $CN(A^2\Pi-X^2\Sigma)$; +, séquence $\Delta v = 5$ de $CN(A^2\Pi-X^2\Sigma)$; *, transition ${}^3A_u-{}^1A_g$ de BA. (b) Spectre de la réaction $N_2^*-CH_2Cl_2$: transition $A^2\Pi-X^2\Sigma$ de CN.

zeuse s'abaissant fortement par condensation de l'ex-
cès sur les parois. L'intensité de la luminescence
verte décroît lorsque P_{BA} augmente.

Du point de vue spectroscopique, l'augmentation de P_{BA}
conduit à l'observation des spectres respectivement
représentés sur les figures 4(a) ($P_{BA} = 0,60h Pa$) et
5(a) ($P_{BA} = 0,73h Pa$). Les émissions observées s'éten-
dent entre 490 et 690nm.

Outre BA, les émetteurs N_2 et CN sont susceptibles
d'être présents dans le milieu réactionnel. Les bandes
(11,7), (10,6), (9,5) et (8,4) du premier système positif
de N_2 , sont relativement intenses sur le spectre de la
figure 5(a). Le spectre de la figure 6(a) est exempt de
toute émission du premier système positif de N_2 . Dans
le but d'identifier sans ambiguïté les éventuelles
émissions dues à CN, on enregistre le spectre de la ré-
action du plasma froid d'azote sur CH_2Cl_2 qui se carac-
térise comme il est bien connu (42), par une émission
intense de ce radical. Dans le domaine spectral concer-
né, les séquences $\Delta v = 3, 4, 5, 6, 7$ du système rouge de
CN (transition $A^2\Pi - X^2\Sigma$) sont observées, les séquen-
ces $\Delta v = 6$ et 7 (490-562nm) étant de moindre intensité
(fig. 5b ou 6b). Pour une pression d'azote donnée (0,8h
Pa), une variation de la pression de CH_2Cl_2 n'entraîne
aucune modification de la répartition des intensités
respectives des deux séquences ni de celle à l'inté-

rieur d'une séquence donnée. On remarque en particulier que dans la séquence $\Delta v = 5$, l'intensité maximale est observée pour les bandes (8,3) et (7,2), les bandes (11,6) et (12,7) sont absentes. En outre, dans le domaine spectral 620-660nm où les deux séquences $\Delta v = 5$ et $\Delta v = 4$ coexistent, les intensités des émissions de la séquence $\Delta v = 5$ sont bien inférieures à celles de la séquence $\Delta v = 4$.

La comparaison de ce spectre "témoin" (fig. 5b) avec celui de la figure 5(a) démontre sans ambiguïté la présence des séquences $\Delta v = 3, 4, 5$ du système rouge de CN, mais la répartition d'intensité est différente dans les deux spectres. Dans la séquence $\Delta v = 5$, l'intensité minimale est observée pour les bandes (9,4) et (10,5) et les bandes (11,6) et (12,7) sont présentes. En outre entre 620 et 660nm, les séquences $\Delta v = 4, 5$ ont des intensités voisines. Les émissions du système rouge de CN apparaissent relativement peu intenses par rapport à celles de la phosphorescence de BA et les séquences $\Delta v = 6$ et 7 de CN sont absentes. Seule la bande de phosphorescence de BA la plus intense à 512 nm est présente, elle est libre de tout recouvrement. Lorsque la pression de BA est plus élevée, le système rouge de CN apparaît sous une forte intensité (fig. a). Dans le domaine spectral libre de recouvrement avec les émissions de phosphorescence de BA (domaine d'existence des séquences $\Delta v = 3, 4, 5$ de CN), la répartition d'intensité des émissions de CN est voisine de celle

du spectre "témoin" (fig. 6b). Dans le domaine d'émission de la phosphorescence de BA, outre la présence des séquences $\Delta v = 6$ et 7 du système rouge de CN on caractérise sept émissions d'intensité relativement faible dont les longueurs d'onde et nombres d'onde sont répertoriés dans le tableau III.

Pour une pression de BA comprise entre 0,60 et 0,73h Pa, les spectres obtenus présentent des caractéristiques intermédiaires entre celles des figures 5a et 6a. En particulier, dans le domaine spectral 490-562nm on peut observer la bande de phosphorescence de BA la plus intense à 512nm, la séquence $\Delta v = 6$ du système rouge de CN et les émissions à 491,0-540,5- 553,5- 567,5 et 578,8nm.

Tableau III. Emissions observées par réaction d'un plasma froid d'azote sur le biacétyle ($p_{N_2} = 0,80\text{hPa}$; $p_{BA} = 0,73\text{hPa}$).

$\lambda(\text{nm})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Attributions proposées
491,0	20366	0	0-0
502,4	19904	462	Enveloppe de 378 et 539
528,5	18921	1445	1430
540,5	18501	1865	1284 + 539
553,5	18067	2299	1430 + 378 + 539
567,5	17621	2745	1430 + 1284
578,8	17277	3089	1430 + 1284 + 378

Tableau IV. Caractéristiques du biacétyle.

Produit	% de pureté	Qualité	Propriétés
		Diacétyle	Pe 89,5°C
$(\text{CH}_3\text{CO})_2$	99%	R.P.E	m. m 86,10
	(GLC)	Analyticals	P.F -5,5° à -3,5°C
		Carlo E.R.B.A.	$d_{40^\circ}^{20^\circ} = 0,98$
			$n_D = 1,393$

III.3 Expériences complémentaires

Avant d'analyser les résultats spectroscopiques nous présentons certaines expériences complémentaires qui nous sont apparues fondamentales pour interpréter les résultats expérimentaux.

III.3.1 Production préférentielle de $N_2(A^3\Sigma^+u)$

A la température ordinaire, les atomes d'azote constituent l'espèce prédominante dans le plasma froid d'azote, mais à basse température, par passage du plasma froid d'azote dans un piège à une température voisine de 77K, leur recombinaison est favorisée, la probabilité de la réaction II diminue, $N_2(A^3\Sigma^+u)$ devient l'espèce réactive prépondérante (43) et la concentration en $N_2(X^1\Sigma^+g)_v$ diminue.

Nous avons appliqué cette technique de production préférentielle de $N_2(A^3\Sigma^+u)$ à l'étude de la réaction avec le biacétylène (expérience complémentaire 1).

En présence d'un excès de gaz activé dans le plasma froid d'azote (conditions opératoires correspondant au spectre de la figure 4), on observe une importante augmentation d'intensité des deux bandes de phosphorescence de BA à 512 et 560nm.

En présence d'un excès de BA (condition opératoire correspondant au spectre de la figure 6a), l'intensité des émissions de CN diminue entraînant en particulier la disparition des séquences $\Delta v = 6$ et 7. Dans ce domaine spectral, les sept émissions discrètes disparaissent

au profit des deux bandes de phosphorescence de BA à 512 et 560nm. Dans des conditions opératoires intermédiaires entre les deux cas précédents (correspondant au spectre de la figure 5a), l'intensité des émissions de CN diminue, celle des émissions de phosphorescence de BA augmente entraînant l'apparition de la deuxième bande de phosphorescence à 560nm.

III.3.2 Diminution de la concentration en $N_2(X^1\Sigma_g^+)_V$.

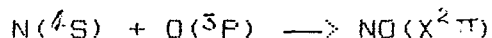
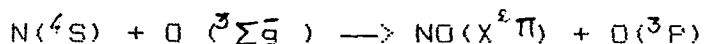
Dans cette expérience complémentaire (2 α), on diminue sélectivement la concentration d'une des espèces du plasma froid d'azote.

L'addition en aval de la décharge et en amont du réacteur de laine de verre a la propriété de désactiver $N_2(X^1\Sigma_g^+)_V$ sans affecter de façon notable la concentration en $N(^4S)$ (44). Dans ces conditions, on n'observe pas de modifications sensibles d'intensité des émissions de phosphorescence de BA et du système rouge de CN. En augmentant la quantité de laine de verre (expérience complémentaire 2 β), on note une diminution importante de la concentration en $N(^4S)$ en aval de la laine de verre (disparition de la luminescence jaune de LEWIS RAYLEIGH). Corrélativement, l'intensité de la phosphorescence de BA augmente et celle du système rouge de CN diminue. Les effets observés sont les mêmes que par trempe du plasma froid d'azote.

III.3.3 Addition d'un inhibiteur d'état triplet

Cette expérience complémentaire (dénommée 3)a pour but de compléter les observations précédentes.

On introduit des traces d'oxygène dans la chambre réactionnelle. Le rôle inhibiteur de O_2 sur l'état triplet est 10 fois plus important que celui de N_2 ou de BA lui même (28). En outre, l'oxygène réagit sur les atomes d'azote suivant les réactions:



Dans ces conditions on observe une disparition complète des émissions de phosphorescence de BA et du système rouge du CN.

III.3.4 Analyse des produits de réaction

L'analyse des produits de réaction recueillis dans le piège à azote liquide a été effectuée par chromatographie couplée à un spectrographe I.R à transformée de FOURIER (fig.7).

Le produit recueilli après action du plasma froid d'azote s'est avéré tout à fait identique au produit de départ (fig.8).

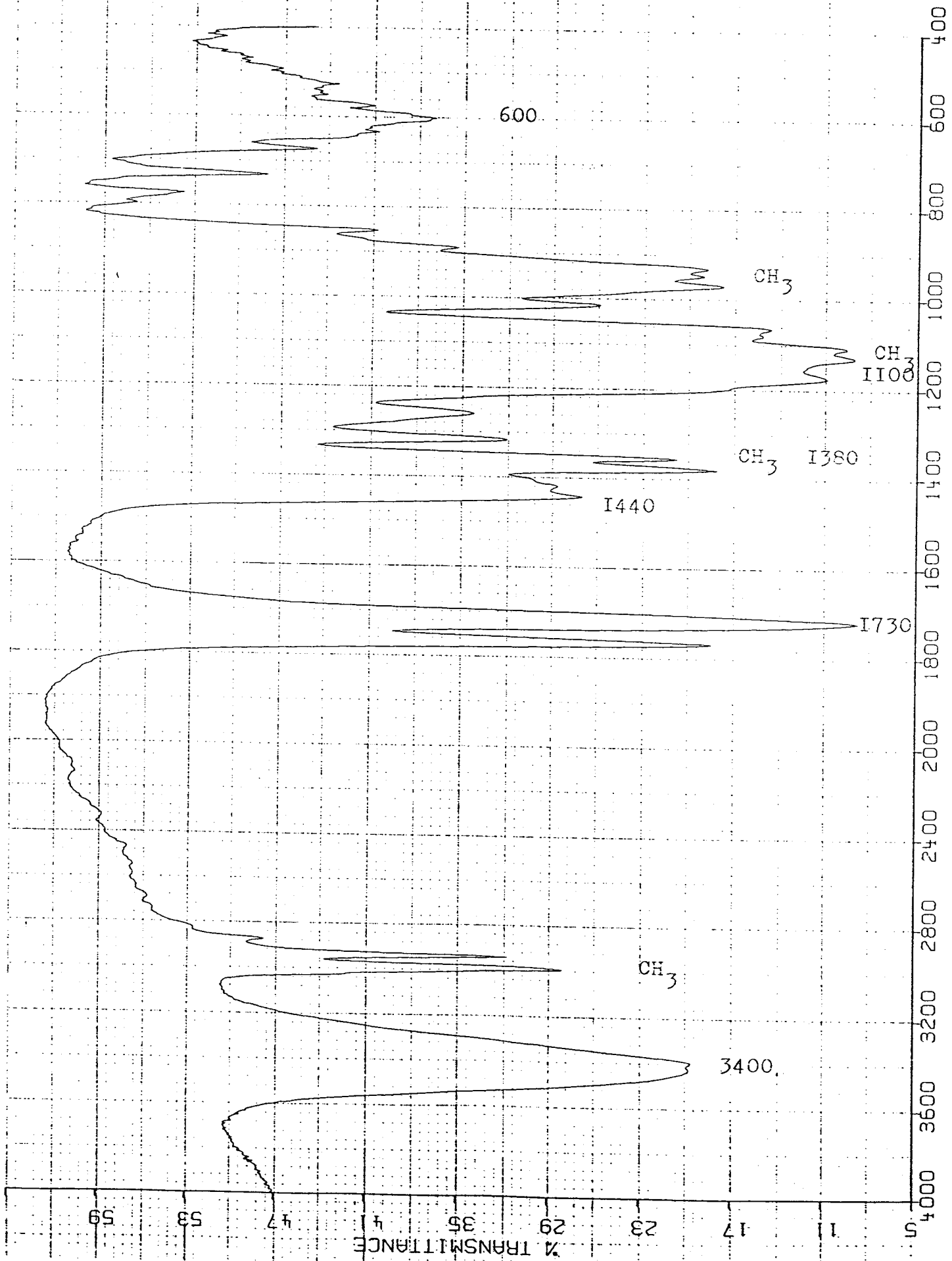
Une preuve plus convaincante de l'absence de produits de réaction est fournie par la mise en évidence de l'émission T-S de BA dans le piège: toute impureté aurait entraîné la disparition de cette dernière.

III.4 Analyse et interprétation des résultats

Nous avons établi sans ambiguïté que le spectre observé est attribuable à la transition $^3Au - ^1Ag$ dite de phosphorescence de BA. La transition $^1Au - ^1Ag$ est absente.

Figure 7 : Spectre I.R. du produit de la réaction
du plasma froid d'oxygène sur le BA.

NICOLET FT-IR



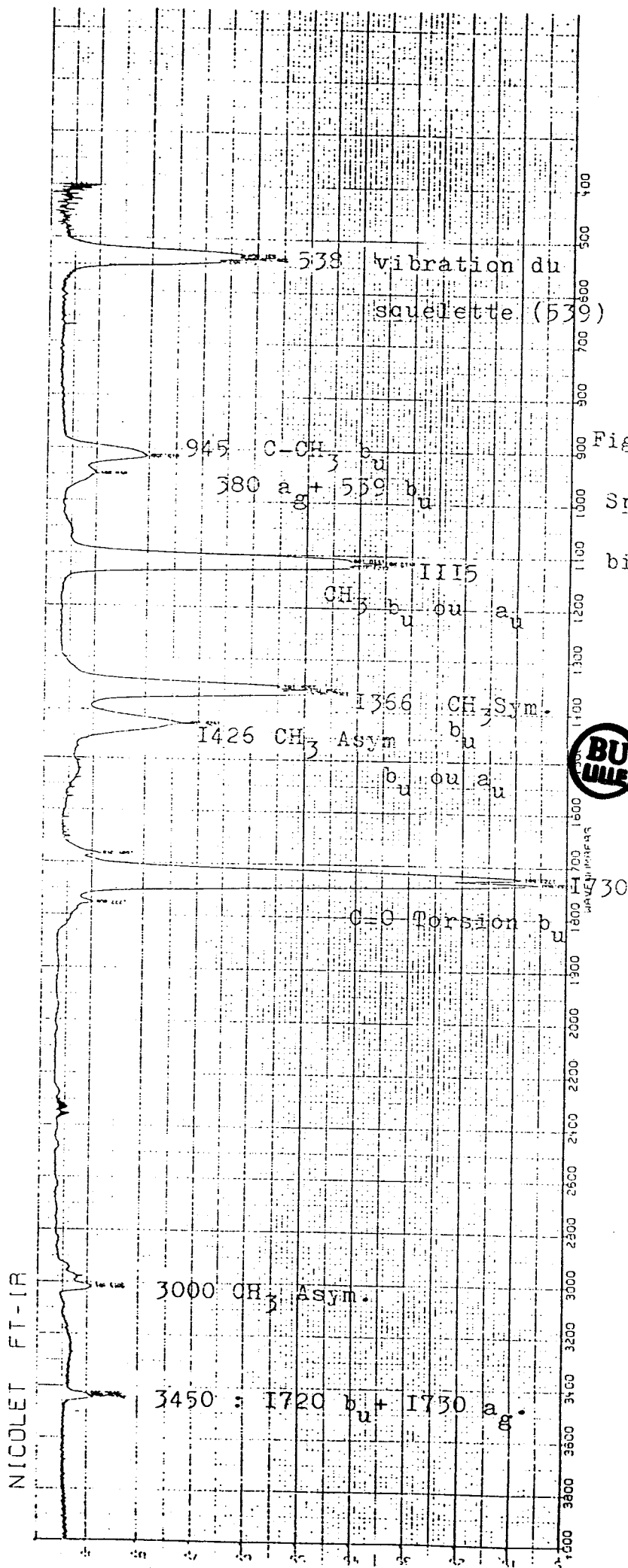


Figure 8 :
Spectre I.R. du
biacétyle .

L'expérience complémentaire 1 montre que l'émission de la phosphorescence de BA est favorisée par une augmentation de la concentration de N_2 ($A^3\Sigma^+$). Cette émission est indépendante de la concentration en N_2 ($X^1\Sigma^+$) (E.C.20) et existe sous une forte intensité dans des systèmes où la concentration en atomes d'azote est négligeable (E.C.1 et 2β).

Pour une valeur donnée de l'intensité de la phosphorescence on peut observer la bande de phosphorescence de BA la plus intense à 512nm (qui masque les émissions discrètes à 502,4 et 528,5 et en partie celle à 491,0nm) et les émissions discrètes entre 540 et 579 nm dans le domaine de la deuxième bande de phosphorescence de BA (560nm). En outre, lorsque la concentration en N_2 ($A^3\Sigma^+$) augmente (E.C.1), l'intensité de la phosphorescence augmente, les sept émissions observées entre 491 et 579nm sont alors remplacées par les deux bandes de phosphorescence de BA à 512 et 560nm.

Ces sept émissions, qui ne sont discernables que lorsque l'émission de phosphorescence est peu intense, constituent donc la structure de vibration de la transition $^3Au - ^1Ag$ de BA. La bande de phosphorescence à 512nm est l'enveloppe des émissions discrètes à 491,0 502,4 et 528,5nm; une telle structure de vibration de cette bande a été observée antérieurement par phosphorescence à 4K ou 20K (24,26).

La bande de phosphorescence à 560nm est l'enveloppe des émissions discrètes à 540,5-553,5-567,5 et 578,8 nm. Une telle structure de cette bande n'a jamais été observée. Les attributions proposées pour ces émissions sont résumées dans le tableau III. Elles font intervenir quatre fréquences:

$$1430 \text{ cm}^{-1} \quad \text{bu ou au} \quad (26)$$

$$1284 \text{ cm}^{-1} \quad \text{ag ou bg} \quad (24)$$

$$539 \text{ cm}^{-1} \quad \text{bu} \quad (26)$$

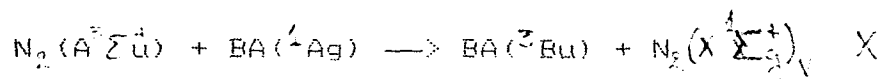
$$378 \text{ cm}^{-1} \quad \text{ag} \quad (24)$$

La diminution de la concentration en $N(^4S)$ (E.C.1 et 2 β) entraîne une diminution d'intensité du système rouge de CN. Cette dernière émission est indépendante de la concentration en $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Une diminution conjointe des concentrations en $N(^4S)$ et $N_2(A^2\Sigma_u^+)$ défavorise les émissions de phosphorescence de BA et du système rouge de CN (E.C.3).

L'introduction de laine de verre en quantité importante (E.C.2 β) constitue, comme la trempe du plasma froid d'azote (E.C.1), quoique à un degré d'efficacité moindre (l'augmentation d'intensité de la phosphorescence de BA est plus importante dans l'expérience complémentaire E.C.1. que dans l'E.C.2 β), une méthode d'obtention préférentielle de l'espèce $N_2(A^2\Sigma_u^+)$.

La présence de laine de verre en faible quantité (E.C. 2 α) ne modifie pas de façon notable les concentrations en $N_2(A^2\Sigma_u^+)$ et $N(^4S)$.

Donc par action du plasma froid d'azote sur BA, on observe une excitation sélective de BA(³Au) dont le précurseur est N₂(A³Σ⁺u) (579KJ/mole à v = 0). La non participation de N₂(X¹Σ⁺g) et N(⁴S) à la formation de BA(³Au) est établie. Mais une excitation directe de BA(³Au, nm) ne peut être envisagée. En effet les transferts énergétiques se font de manière adiabatique. BA serait formé dans l'état ³BuTT* à 502KJ/mole suivant la réaction X qui satisfait aux critères de transfert adiabatique, de règle de sélection de symétrie et de conservation de spin:



BA(³Au) serait formé à partir de BA(³Bu) par un mécanisme de relaxation sans rayonnement ou par un mécanisme collisionnel ne pouvant mettre en jeu que N₂(A³Σ⁺u). Notons que la réaction X a été postulée par KUME et al (45) pour rendre compte de l'émission de phosphorescence de BA observée par action d'un jet supersonique d'azote sur BA solide.

Conclusion

La réaction d'un plasma froid d'azote sur le biacétyle en phase gazeuse se caractérise par l'émission de la transition ${}^3\text{Au} - {}^1\text{Ag}$ du biacétyle qui est dans certaines conditions, accompagnée de celle de la transition $A^2\Pi - X^2\Sigma$ de CN. Des techniques d'obtention préférentielle d'un des vecteurs d'énergie du plasma froid d'azote permettent de spécifier la nature de l'espèce réactive du plasma froid d'azote à l'origine de ces deux émissions et de discriminer entre ces dernières.

BA(${}^3\text{Au}$) est formé à partir de BA(${}^3\text{Bu}$) qui résulte d'une réaction de transfert d'énergie impliquant $\text{N}_2(A^2\Sigma^+)$ et BA(${}^1\text{Ag}$). Dans des conditions où la concentration en $\text{N}_2(A^2\Sigma^+)$ ne dépasse pas un certain seuil vis à vis de celles de BA et N(${}^4\text{S}$), le spectre de phosphorescence de BA apparaît avec une structure de vibration inhabituelle dans de telles conditions physiques opératoires.

Annexe

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Dispositif d'excitation de l'azote

Le plasma froid d'azote est obtenu par passage d'un flux gazeux d'azote dans un champ excitateur.

Le dispositif d'excitation utilisé dans ce travail est le même que celui mis en oeuvre dans la gazéification du charbon (cf.annexe I.1ere partie).

Dispositif d'écoulement du flux gazeux

Toutes les canalisations utilisées sont en purex. Le tube traversant la cavité résonnante a un diamètre extérieur de 10mm. Il est coudé deux fois à angle droit en aval de la décharge de manière à éliminer toute lumière parasite due à cette dernière. Le tube est relié à la chambre réactionnelle (fig.3). L'interaction entre le plasma froid d'azote et le biacétylène s'effectue dans la chambre réactionnelle. Les conduits d'arrivée font entre eux un angle de 45°. On constate que l'adjonction du BA au plasma froid d'azote s'effectue de façon continue, il en résulte une grande stabilité de la luminescence.

Dispositifs annexes

L'évacuation de gaz s'effectue par l'intermédiaire d'une pompe ALCATEL du type V1025, c'est une pompe à palette d'un étage qui réalise un vide primaire dans l'installation.

La pression est mesurée au moyen d'un capteur PIRANI LKB, relié à un boîtier de jauge CIT "ALCATEL" du type 3284B.

On place un piège à azote liquide avant la pompe afin de la protéger des espèces actives formées dans la décharge. Ce piège permet également l'observation spectroscopique de BA à 77K.

Dispositif de détection

La chaîne de détection est constituée d'un monochromateur CODERG type MSV comprenant un réseau de 1200 traits/mm blasé à 250 nm dans le premier ordre.

Celui-ci est couplé à une alimentation CODERG type MAIS possédant cinq vitesses de rotation de réseau; la largeur de la fente est réglable de 0,1 à 2,5mm.

Le repérage des longueurs d'onde s'effectue à l'aide de lampes spectrales. Le signal issu du monochromateur est amplifié par un photomultiplicateur type R-F, T-S-A, 9558/81 dont l'alimentation philips P.E 4839 délivre 15mA à 1000V, puis le signal est enregistré par un appareil SERVOTRACE type P.E.

Produits chimiques

L'azote utilisé est de qualité U, gaz commercial "air liquide". Les caractéristiques du biacétylène utilisé sont résumées dans le tableau IV.

Bibliographie

- 1 "Active nitrogen" A.N.Wright et C.A.Winkler
Academic press, New York, (1968)
- 2 O.Dessaux, C.Dupret et P.Goudmand
Can. J. chem. 63, 998, (1985)
- 3 O.Dessaux, P.Goudmand, B.Mutel
J.O.S.R.T 30, 2, 137, (1983)
- 4 A.BenTaleb, O.Dessaux, D.Djebabra, P.Goudmand
J.Photochem.Photobiol.A:chem.40, 233, (1987)
- 5 B.Mutel
Thèse, Lille N°919 (1981)
- 6 "Reactive intermediates in the gas phase" D.W.Setser
Academic press, (1979)
- 7 G.G.Manella
Chem.Rev.63, 1, (1963)
- 8 H.B.Dunfort
J.Phys.Chem.67, 258, (1967)
- 9 J.C.Y.Chen.
J.Chem.Phys.45, 2710, (1966)
- 10 J.C.Polanyi
J.Chem.Phys.31, 1338, (1959)
- 11 F.Kaufman, J.R.Kelso
J.Chem.Phys. 28, 510, (1958)
- 12 E.Bauer, R.Kummler et M.H.Bortner
App.Opt.10, 1861, (1971)
- 13 V.D.Russanov et A.A.Fridman
Dokl.Akad.Nauk.SSSR 231, 1109, (1976)
- 14 A.Van der Ziel
Physica.1, 353, (1984)

- 15 A.E. Douglas, G. Herzberg.
Can. J. Phys. 29, 294, (1951)
- 16 K.A. Saum, W.M. Benesch.
Phys. Rev. 2, 1655, (1970)
- 17 K.A. Saum, W.M. Benesch
J. Phys. B: atom. molec. phys. 4, 732, (1971)
- 18 S.N. Foner et R.L. Hudson
J. Chem. Phys. 37, 1662, (1962)
- 19 R.W.F. Hardy, F. Bottomley et R.C. Burns
A treatise on dinitrogen fixation John Wiley and
Sons. (1979)
- 20 R.M. Lambert, M.I. Christie, R.C. Goldsworthy et J.W.
Linett.
Proc. Roy. Soc. A302, 167, (1968)
- 21 A.T. Warner
Phys. Rev. 64, 18, 1943.
- 22 Ben Taleb, O. Dessaux, P. Goudmand
J. Photochem. Photobiol. A: chem. 46, 1 (1989)
- 23 J.P. Lowe "Quantum Chemistry" Academic Press (1978)
- 24 J.C.D. Brand et A.W.H. Mau
J. Am. Chem. Soc. 93, 4380, (1974)
- 25 R. Van der Werf et J. Kommandeur
Chem. Phys. 16, 125, (1976)
- 26 J.W. Sidman et D.S. McClure
J. Am. Chem. Soc. 77, 6461, (1955)
- 27 G.M. McClelland et J.T. Yardley
J. Chem. Phys. 58, 4368, (1973)
- 28 H.W. Sidebottom, C.C. Badcock, J.G. Calvert, B.R. Rabe et
E.K. Damon
J. Am. Chem. Soc. 94, 13, (1972)

29 J.Hitalell

J.Am.chem.doc.90,3863,(1968)

30 theory and interpretation of fluorescence and phosphorescence.

R.S.Becker.Willeu.Interscience.p162.(1969)

31 B.J.Orr

Chem.Phys.Letters. 43.(3),446,(1976)

32 F.B.Wamler and R.C. Oldenberg

Int.J.Chem.Kinet.10.1225.(1978)

33 J.R.Durig,S.E.Hanum,S.C.Brown

J.Phys.Chem.75.13.1940.(1971)

34 J.N.Leclercq,C.Mijosk et P.Yvan

J.Chem.Phys. 64(4),1464.(1976)

35 T.K.Ha

Chem.Phys.Letters 57,1.64,(1978)

36 G.Porter et M.N.Windsor

Proc.Roy.Soc A 245,238.1958

37 G.J.Verhaart and H.M.Brongersma

Chem.Phys.Letters 72,1.176,(1980)

38 K.Kaya,W.R.Harshbarger et N.B.Robin

J.Chem.Phys.60.11,4231,(1974)

39 R.K.Grugier,P.A.Brugger et D.N.Burland

J.Phys.Chem.89.112,(1985)

40 B.Stevens et J.T.Dubois

J.Chem.Soc.2813,(1962)

41 J.T.Dubois et F.Wilkinson

J.Chem.Phys.39.4,899,(1963)

42 S.N.Ghosh,A.Sharma et S.Nand

Proc.Phys.Soc.79,207,(1962)

43 O. Dessaux

Thèse AD 2829 Paris 1968

44 I. Morgan et H.I Schiff

C.J.Chem 41,903,1963

45 H. Kume, T. Kondow et K. Kuchitsu

J.Chem.Phys. 84,4031,(1986)

CONCLUSION GENERALE

I. La gazéification du charbon apparaît actuellement comme le moyen le plus rapidement accessible pour le transformer en combustibles liquide ou gazeux.

Les gaz produits peuvent être utilisés comme gaz naturel de substitution, gaz de synthèse pour la production de méthanol ou d'ammoniac par exemple, gaz réducteur dans la sidérurgie ou gaz combustible pour la production d'énergie thermique, mécanique ou électrique .

Le présent travail apporte une contribution à l'étude de plasma micro-onde de vapeur d'eau + charbon sous le double aspect spectroscopique et analytique.

Une étude spectroscopique comparée des plasma de vapeur d'eau et vapeur d'eau + charbon est effectuée.

Ce dernier est caractérisé par un renforcement de l'intensité des émissions de l'hydrogène moléculaire. La température du plasma de vapeur d'eau déterminée à partir de la distribution de population rotationnelle de OH est voisine de 1200K.

L'étude quantitative de l'influence des différents paramètres susceptibles d'influer sur le rendement d'électrogazéification montre que l'hydrogène est toujours produit majoritairement par rapport au monoxyde de carbone dans la gamme des conditions opératoires utilisées.

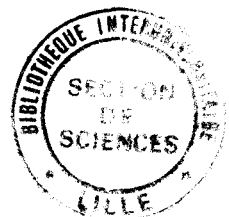
Le rapport n_{H_2}/n_{CO} augmente quand m_0 diminue.

La vitesse initiale de gazéification est d'autant plus élevée que la masse de charbon est élevée.

Il existe une masse critique de charbon et une durée de décharge au delà desquelles toute augmentation de ces deux facteurs est sans effet sur le rendement en H_2 et CO de la réaction. Ce dernier augmente considérablement pour les faibles valeurs de l'épaisseur du dépôt de charbon témoignant ainsi d'une gazéification en surface. Ce rendement est amélioré par l'introduction en continu du charbon, l'élimination des produits de réaction gazeux et l'utilisation d'un plasma de vapeur d'eau en écoulement comme en témoignent les expériences de simulation effectuées dans ce travail. Cette dernière conduit à une gazéification totale pour une faible masse de charbon (1mg).

II. La réaction d'un plasma froid d'azote sur le biacétyle en phase gazeuse se caractérise par l'émission de la transition ${}^3Au - {}^1Ag$ du biacétyle.

Des techniques d'obtention préférentielle de $N_2(A^3\Sigma^+)$ conduit à un renforcement d'intensité de cette transition. $BA({}^3Au)$ serait formé à partir de $BA({}^3Bu)$ qui résulte d'une réaction de transfert d'énergie impliquant $N_2(A^3\Sigma^+)$ et $BA({}^1Ag)$. Dans des conditions où la concentration en $N_2(A^3\Sigma^+)$ ne dépasse pas un certain seuil vis à vis de celles de BA et $N({}^4S)$. Le spectre de phosphorescence de BA apparaît avec une structure de vibration inhabituelle dans de telles conditions physiques opératoires.



RESUME

Ce travail comporte deux parties:

- la première a trait à la gazéification d'un charbon dans un plasma de vapeur d'eau créé par micro-onde. Une étude spectroscopique et quantitative de la réaction est effectuée. Les paramètres influant sur le rendement en H_2 et CO de gazéification du charbon en régime statique sont dégagés. Le rendement en H_2 et CO par unité de masse augmente pour les faibles valeurs de l'épaisseur du dépôt du charbon témoignant ainsi d'une gazéification en surface. Des simulations de trois types de fonctionnement de plasma sont effectuées: écoulement continu du charbon, élimination des produits de réaction et renouvellement de la vapeur d'eau, plasma de vapeur d'eau en écoulement. Ce dernier permet la gazéification totale de faibles masses de charbon.

- la seconde partie concerne le comportement de la molécule de biacétylène (BA) au sein d'un plasma froid dilué d'azote. Dans certaines conditions, l'émission de la transition $^3A_u - ^1A_g$ du biacétylène est observée avec une structure vibrationnelle. L'initiateur de cette transition est l'état triplet (3B_u) de BA formé par transfert isoénergétique à partir de N_2 triplet.

MOTS CLES

- Plasma froid.
- Micro-onde.
- Gazéification.
- Charbon.
- Vapeur d'eau.
- Azote.
- Biacétylène.