

# La chimie des plasmas et ses applications à la synthèse de l'acétylène à partir des hydrocarbures et du charbon \*

par P. Fauchais \*, E. Bourdin \*, J. Aubreton \* et J. Amouroux \*\*

(\* Laboratoire de thermodynamique, U.E.R. des Sciences, Université de Limoges, 123, rue A.-Thomas, 87100 Limoges et \*\* Laboratoire de génie chimique, E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75231 Paris Cedex 05)



P. Fauchais

Après avoir situé le développement de la chimie des plasmas dans la conjoncture énergétique actuelle, nous indiquons les perspectives de développement de la chimie de l'acétylène et notamment sa production par plasma. Nous rappelons alors ce qu'est un plasma et quels sont les problèmes posés par la chimie des plasmas tant en phase homogène qu'hétérogène. Puis nous présentons les différents types de réacteurs plasma développés jusqu'à présent notamment au niveau industriel, avant d'étudier la production de l'acétylène par plasma, soit à partir des hydrocarbures, soit à partir du charbon, cette étude étant développée tant sur le plan technologique qu'économique.

## I. Introduction

### I.1. Le problème énergétique

La diminution rapide des réserves mondiales d'hydrocarbures ou de gaz naturels et l'augmentation considérable de leur prix impliquent une réévaluation complète de leur utilisation respective en tant que source d'énergie. Compte tenu des réserves dont on dispose en énergies diverses (Tableau I) (1), le développement de l'utilisation de

Tableau I. Sources mondiales d'énergie (10<sup>18</sup> k.joules)

Houille . . . . .	170
Pétrole . . . . .	33
Gaz . . . . .	10
Uranium (fission) . . . . .	70
Surrégénérateurs . . . . .	420 000
Fusion . . . . .	10 000 000 000

l'électricité produite soit à partir des combustibles nucléaires, soit à partir des réserves de charbon, semble être une solution logique au problème énergétique à long terme. Ceci est d'autant plus vrai pour la France où actuellement apparaît, sur le plan de la structure de la balance énergétique, un recours très important aux hydrocarbures (164,9 Mtec sur une consommation totale de 258,5 Mtec en 1974) se traduisant par un taux de dépendance énergétique vis-à-vis des énergies importées tout à fait considérable. Ceci est un reflet de la faiblesse des ressources fossiles de la France tant en ce qui concerne le pétrole, qu'en ce qui concerne le charbon dont les gisements sont particulièrement difficiles à exploiter. A long terme l'utilisation croissante de l'électricité, d'origine nucléaire, dans le secteur industriel est indispensable d'une part pour que cette situation de dépendance ne s'aggrave pas davantage dans les prochaines années et d'autre part en raison de la diminution des réserves mondiales d'hydrocarbures et de gaz naturel. Les orientations prises par l'E.G.F. en France sont fort significatives : utilisation de plus en plus grande de combustibles nucléaires et doublement de sa production à l'horizon de 1985 (Figure 1). On peut espérer ainsi, par ce biais, une baisse relative du coût de l'électricité.

\* Exposé présenté au cours de la journée d'étude organisée, le jeudi 15 juin 1978, par la Section 14 de la Société des Électriciens et Électroniciens sur le thème : « Nouveaux aspects de la chimie à travers l'énergie nucléaire » (Voir également L'actualité chimique d'octobre 1978).



E. Bourdin



J. Aubreton



J. Amouroux

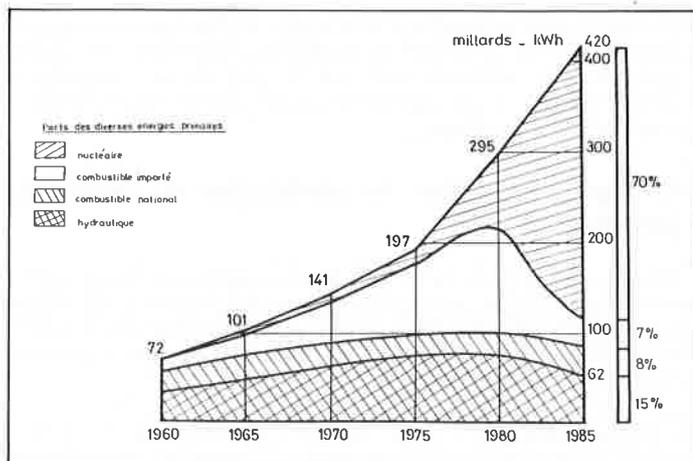


Figure 1. Évolution de la production nationale d'électricité de 1960 à 1985.

Ce nouvel échantillonnage des divers types d'énergie nécessite, naturellement en retour, que de nombreux processus chimiques à hautes températures utilisent des dispositifs de chauffage à énergie électrique. C'est pourquoi les générateurs de plasma à arc électrique présentent un intérêt de plus en plus grand, d'autant qu'ils peuvent être appliqués à une gamme très étendue de processus à hautes températures.

## I.2. Le problème de la chimie de l'acétylène

Par ailleurs, jusqu'à présent, les sources mondiales d'énergie et de matières premières carbonées se sont développées à partir du pétrole et du gaz naturel et le sort de la chimie lourde est apparu lié à celui de l'énergie (2).

Comme nous l'avons déjà signalé, au rythme actuel où ils sont consommés, les gisements les plus riches et les plus facilement accessibles seront épuisés avant 30 ans (Tableau II) (2). Dans ces conditions, outre le développement de nouvelles énergies, une distinction entre matières premières à usage énergétique et à usage chimique est-elle en train d'apparaître. Par exemple aux U.S.A. (Figure 2) on prévoit (3) l'augmentation croissante des besoins

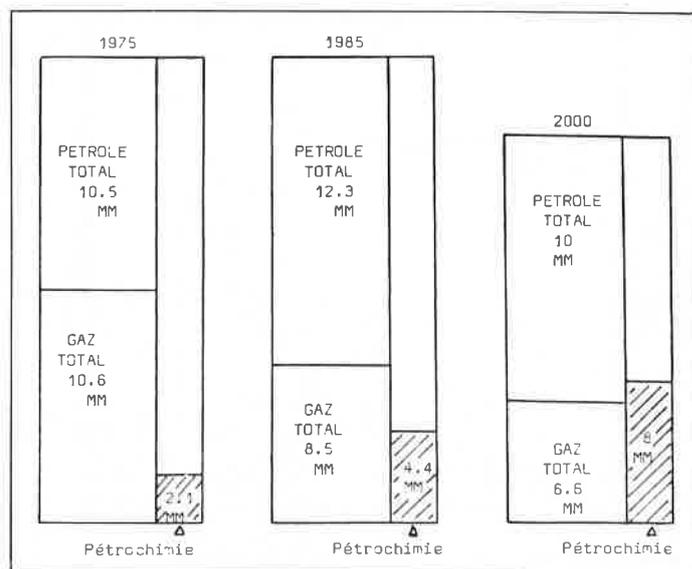


Figure 2. Besoins en hydrocarbures pour la pétrochimie et demande en fuel (USA) par rapport à la production US de gaz naturel et de pétrole brut (en bans/jour d'équivalent de brut).

pétrochimiques pour la chimie lourde, alors qu'au niveau énergétique il pourrait y avoir en partie substitution du nucléaire ou du charbon au pétrole. Reste cependant que cette utilisation par exemple du charbon et des schistes bitumineux est grevée par les conditions d'extraction [par comparaison la tonne de charbon est de 1 \$ en Afrique du Sud contre 20 et 40 \$ en Europe (2, 3, 4)].

Dans cette conjoncture, la dualité acétylène-éthylène peut être à nouveau posée (5). En effet la rapide expansion de l'éthylène (Figure 3) par rapport à l'acétylène a été liée essentiellement à la découverte et à l'exploitation de gisements pétroliers gigantesques alors que dans le même temps, la fabrication de l'acétylène par le procédé au carbure exigeait une main-d'œuvre importante et était pénalisée par l'augmentation très nette du prix du charbon par rapport au pétrole. Ceci se traduisait en France par l'arrêt des grands fours à carbure de RP vers 1965 et simultanément, le développement des vapo-craqueurs et des procédés d'oxychloration de l'éthylène pour la fabrication du chlorure de vinyle.

Tableau II

		Énergies (en milliards de t.e.c.)		Besoins	
		Existantes	Raisonnablement récupérables	1973	2000
Besoins de l'humanité				8,2	30
Énergies fossiles	Charbon	10 000	600	2,7	4
	Pétrole	> 150	> 150	4,2	6
	Gaz	> 75	> 75	1,1	2
	Schistes	50 000	1 000		1
Énergies renouvelables					
	Géothermique	10 <sup>11</sup> ?	300 (an)	0,001	0,3
	Nucléaire (uranium + thorium)	> 65 000 (an)	> 20 000 (an)	0,08	15,8
	Solaire	150 000 (an)	1 500 (an)		0,5
	Éolienne	3 x 10 <sup>8</sup> (an)	10 (an)		
	Thermique des mers	?	80 (an)		
	Marémotrice	4 (an)	0,1 (an)	0,0006	0,001
	Hydraulique	10 (an)	0,3 (an)	0,2	0,4



distributions d'énergie sur les différents degrés de liberté, que chimiques pour les réactions proprement dites. Naturellement, ces cinétiques physique et chimique sont intimement couplées ce qui, dans de nombreux cas, ne permet plus d'utiliser les méthodes classiques basées sur une distribution Maxwellienne de l'énergie dans le système. De plus, lorsque les méthodes classiques de la cinétique chimique sont supposées raisonnablement pouvoir être appliquées, l'étude présente de grandes difficultés du fait des grandes vitesses de réaction qui sont elles-mêmes fonction de processus physiques complexes tels que la diffusion, les transferts turbulents et le mélange des composants réactifs au niveau microscopique.

Enfin la trempe des produits obtenus joue un rôle décisif notamment pour les synthèses en phase gazeuse :

- soit lorsqu'il s'agit de faire réagir des espèces excitées ou des atomes présents uniquement à très haute température mais dont les espèces de synthèse obtenues se décomposent très rapidement lors du refroidissement (ainsi par exemple la synthèse des oxydes de l'azote s'effectue tant à haute température que lors de la phase de trempe à partir des atomes d'azote et d'oxygène (35).
- soit lorsque les produits à obtenir se forment à très haute température et se décomposent en général rapidement par réactions secondaires lors de la phase de refroidissement. La trempe a alors pour but d'éviter leur décomposition par le choix d'une cinétique de transfert thermique supérieure à la cinétique des destructeurs. Toutefois dans le cas de l'acétylène (36 à 45) les radicaux  $C_2H$ , responsables des dépôts de noir de carbone doivent réagir avec l'hydrogène atomique ou être piégés par de l'azote (formats de HCN) pour éviter l'apparition des mécanismes de formation des séries autocatalytiques.

## II.3. Réactions en phase homogène

Les réactions en phase gazeuse sont utilisées lorsque l'état d'équilibre est favorable à haute température. Les vitesses de réactions, dominées par les collisions inélastiques entre les particules sont très rapides. Le calcul de la composition d'un mélange à l'équilibre est presque toujours possible (41, 43, 46 à 57) ; on peut alors obtenir, par exemple pour la synthèse de l'acétylène (41, 43, 46) (Figure 5) la température plasma (3 300 K) et la composition de départ optimales ( $C/H_2 = 1$ ) pour avoir la meilleure conversion possible. Cependant, comme nous l'avons vu dans la plupart des cas, il est nécessaire d'effectuer une trempe. Or, par définition, la trempe implique la mise en jeu des phénomènes hors d'équilibre et, en particulier, la connaissance de

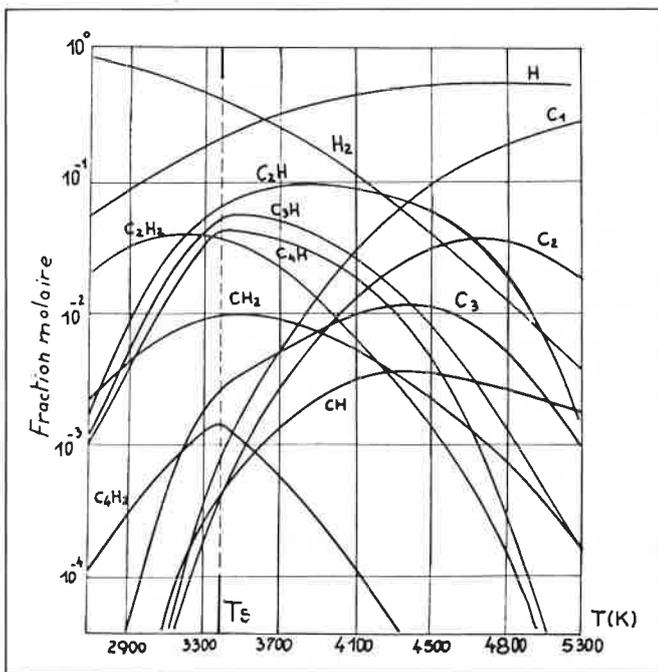


Figure 5. Diagramme d'équilibre. ( $C/H_2 = 1,0$ ) (Baddour-Blanchet).

toutes les réactions élémentaires mises en jeu. Les méthodes permettant de faire ce type de calculs hors d'équilibre sont très peu nombreuses (58) et la résolution des systèmes d'équations correspondants est extrêmement complexe même dans les cas simples (59 à 61) sans compter bien sûr le fait que la plupart, sinon la majorité des constantes de la cinétique sont inconnues. On peut donc dire que la trempe dont le rôle est capital pour la rentabilité de procédé ou pour la sélectivité du processus, est malheureusement phénoménologiquement mal connue.

De nombreuses techniques ont été proposées avec des vitesses de trempe  $v$  comprises entre  $10^5$  et  $10^8$  K/s :

- refroidissement homogène par expansion adiabatique dans une tuyère de Laval (62) ( $v = 10^7$  K/s),
- contact avec un lit fluidisé (39, 42) ( $v = 10^8$  K/s pour un mélange hydrogène-hydrocarbure (62, 63) ;  $v \approx 3,5 \times 10^7$  K/s pour le système oxygène-azote (64, 65),
- combinaison des effets précédents en utilisant des tuyères de Laval refroidies,
- refroidissement par pulvérisation de liquide, par exemple l'eau ou les hydrocarbures pour la synthèse de l'acétylène (42), (65 à 67). Ce procédé présente l'avantage ou l'inconvénient, suivant les cas, d'introduire une nouvelle espèce chimique susceptible de réagir avec les produits déjà formés,
- prise en charge des produits par un gaz froid : Grey et Jacobs par exemple ont évalué les vitesses de trempe par l'hélium à la température ambiante sur des produits synthétisés dans un plasma d'argon (68).

Aucune analyse comparative de ces différentes méthodes n'a été effectuée, il est donc difficile de préciser leur efficacité relative, autrement que par la comparaison de leur vitesse (en K/s).

Il faut aussi noter que la sélection et la mise en œuvre des processus de trempe sont déterminantes pour le rendement des réactions. Par exemple Polak (69) indique que pour la conversion du méthane en acétylène un retard de la trempe de  $2 \times 10^{-3}$  s entraîne une diminution de l'acétylène de 15,5 à 10 % et de même pour les oxydes de l'azote une diminution de la vitesse de trempe de  $10^8$  à  $10^7$  deg/s conduit à une diminution de NO de 9,6 à 6,4 %. En fait d'une manière générale, il est nécessaire de suivre une loi de trempe de la forme  $dT/dt = f(T)$  bien définie. Même si de tels calculs sont encore loin de la réalité expérimentale ils permettent cependant un début d'interprétation des résultats obtenus.

Les expériences et la simulation du modèle du réacteur de trempe effectuées par J. Amouroux indiquent nettement que la teneur en acétylène restant dépend essentiellement de la vitesse de trempe, c'est-à-dire de la compétition entre le transfert thermique et la réaction de combustion de l'acétylène par la vapeur d'eau. Ainsi le taux d'acétylène restant varie de 50 à 20 % lorsque la vitesse de trempe varie de  $7 \cdot 10^6$  à  $1,5 \cdot 10^6$  °C/s (66) et (42).

## II.4. Réactions en phase hétérogène

Les réactions en phase hétérogène sont fonction des propriétés de transport des plasmas qui conditionnent d'une part les échanges plasma-particule et plasma-paroi et d'autre part, en partie, le temps de traitement et de séjour de la particule dans le plasma.

Il faut remarquer que le calcul des coefficients de transport (effectué, en général, à partir de travaux de Devoto (70 à 74) n'est faisable que pour des cas simples : plasmas de gaz rares, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène. Pour les autres plasmas, les calculs sont rendus difficiles, sinon impossibles, par manque de données notamment pour les potentiels d'interaction. Cependant, lorsque des résultats sont obtenus, ils peuvent mettre en évidence, comme par exemple dans le cas des mélanges argon-hydrogène (75), l'importance de l'apport de quelques pour cent d'hydrogène qui entraîne une multiplication de 1 à 50 (suivant le pourcentage d'hydrogène et la température) de la conductivité thermique de l'argon. Ce qui, par conséquent, favorise les possibilités d'échanges thermiques entre le plasma et le corps que l'on veut y faire réagir.

Pour étudier le transfert de chaleur et de masse (avec ou sans réaction chimique) entre un matériau divisé et un écoulement plasma, il est

**Tableau III. Interactions des phénomènes de transports dans les processus de traitement des particules dans un plasma**

Processus	Phénomènes de transport	Gaz vers le solide			Solide vers le gaz			Nombre de phases en processus réactionnels			
		Chaleur	Masse	Moment	Chaleur	Masse	Moment	1		3	
								sol. + gaz	sol. + gaz	sol. + gaz	gaz + sol.
Fusion découpage		x									
Sphéroïdisation projection plasma		x		x							
Évaporation	particule	x	x	x							
	en masse	x		x							
Pyrolyse	particule	x	x	x			x				
	en masse	x		x			x				
Gaz-solide	particule	x	x	x		x			x		
	en masse	x		x		x			x		
Solide-solide	particule	x	x	x							
	en masse	x		x							
Gaz-2 solides	particule	x	x	x		x			x	x	x
	en masse	x		x		x			x	x	x

nécessaire de tenir compte de nombreux phénomènes (et de leurs couplages) complexes du fait des propriétés physiques variables du fluide et des processus généraux de la physique des phénomènes irréversibles.

Dans cet esprit, on est alors amené à considérer les équations de l'analyse dimensionnelle (76 à 80) en utilisant les nombres adimensionnels usuels et les équations de transport adimensionnelles de chaleur et de masse (81, 82).

Les processus que l'on doit examiner sont cependant différents suivant le type d'opération souhaitée et Hamblin (83) les a résumés (Tableau III) partant des phénomènes purement thermiques pour aller jusqu'aux phénomènes chimiques. Par exemple, l'étude de Pateyron (84) donne les équations généralement utilisées pour les divers processus rencontrés en chimie des plasmas. Enfin, il faut souligner que dans ces problèmes de réactions plasma-particules, un des phénomènes essentiels est celui du temps de séjour des particules, lié au transfert d'impulsion barycentrique plasma-particule.

### III. Les dispositifs expérimentaux

#### III.1. Généralités

D'une manière générale (mais plus nettement pour la chimie à des pressions voisines ou supérieures à la pression atmosphérique), l'aspect expérimental de la chimie des plasmas peut être divisé en trois parties qui correspondent aux trois étapes que l'on doit assurer pour réaliser une réaction :

- la génération du plasma,
- le mélange des réactifs, leurs réactions,
- la trempe du système.

La figure 6 donne un schéma théorique de ces trois séquences, leurs ordres possibles, ainsi que leur rôle (85).

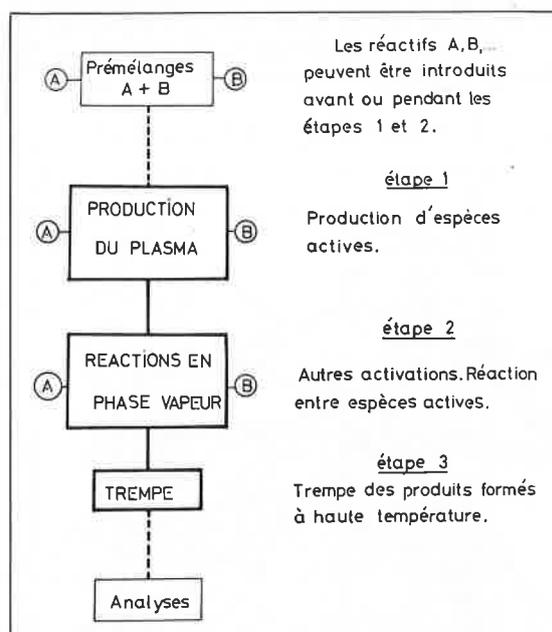
Il est particulièrement important d'étudier le problème du mélange des réactifs avec le plasma.

##### a) Mélange avant le générateur

L'adoption de cette disposition permet d'éviter les problèmes que posent les mélanges de produits froids avec le plasma, et assure l'exposition de tous les réactifs au sein du système. Cependant, ce prémélange n'est pas utilisable lorsque l'un des produits injectés est susceptible de réagir avec les électrodes ou les parois, il l'est difficilement aussi lorsqu'on veut introduire des phases solides ou liquides. Par ailleurs, il empêche parfois un bon rendement chimique que l'on pourrait atteindre en exposant seulement partiellement les réactifs au plasma.

##### b) Mélange après le générateur

Comme le montre la figure 6, on peut aussi mélanger le produit B avec le plasma A (ou contenant A) dans ou après le générateur, la recombinaison A - B s'effectuant alors dans le jet ou son panache.



**Figure 6. Schéma synoptique d'une réaction en plasma-chimie.**

Le flux réactif B, à basse température, perturbe certainement le plasma, cette perturbation sera fonction de la capacité calorifique de B mais aussi de sa vitesse et de sa densité. Il sera donc nécessaire de faire une étude, tant théorique qu'expérimentale de cette perturbation qui risque fort d'influencer les conditions de la réaction.

L'introduction des produits dans ou après le générateur pose souvent des problèmes au niveau technologique, ainsi de nombreuses études ont été faites, afin de déterminer le mode optimal d'injection (86 à 90). Des systèmes originaux ont également été proposés, tels que des cathodes creuses ou même poreuses (90) et des anodes volatiles (91, 92). L'injection de liquide a été réalisée avec un atomiseur ultrasonique (93).

### III.2. Les réacteurs utilisés

Les réacteurs plasma utilisés sont généralement soit du type à arc ouvert où l'arc éclate entre deux conducteurs, soit du type torche à arc soufflé en courant continu suivie d'une superposition de puissance, soit en continu, soit en alternatif (94, 95).

Toutes les configurations de réacteur proposées jusqu'à présent ont pour but essentiel de réaliser un contact aussi bon que possible entre les plasmas et les réactifs, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux. Dans ce qui suit nous nous intéresserons essentiellement aux réactions avec les liquides ou des gaz et nous étudierons donc successivement les réacteurs avec épanouissement de l'arc et les réacteurs à lit fluidisé.

#### III.2.1. Réacteurs avec épanouissement de l'arc

##### a) Épanouissement par rotation de la paroi

Le premier, Whyman (96) a développé un générateur à courant continu dans lequel l'expansion de l'arc est obtenue par rotation d'un cylindre coaxial à l'anode et à la cathode (Figure 7). Le plasma est initialisé en baissant la cathode au niveau de l'anode puis il est allongé par la suite en remontant la cathode et épanoui en augmentant la vitesse de rotation de la paroi. Ce réacteur était utilisé pour l'évaporation de quelques matériaux réfractaires (97) comme l'alumine.

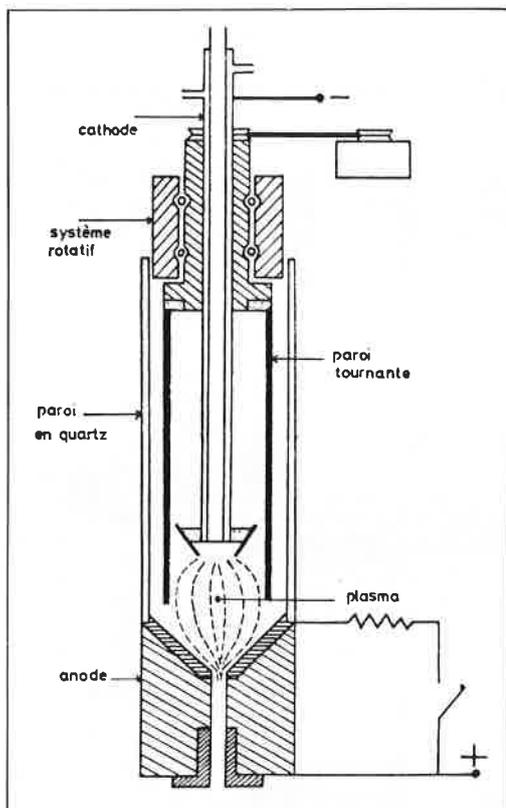


Figure 7. Four à cathode et paroi en rotation.

Signalons à ce propos que le transfert de chaleur entre un jet de plasma et une paroi en rotation a été étudié par Petit *et al* (98) et Montsarrat *et al* (99).

##### b) Épanouissement par rotation de la cathode

La Société Tetronics (100, 101) a développé un plasma « précessif » généré entre une cathode (constitué par un générateur à arc auxiliaire) dont l'extrémité décrit un cercle et une anode annulaire (Figure 8). Le plasma est initialisé en abaissant la cathode vers l'anode, à faible vitesse de rotation ; puis il est épanoui en relevant la cathode et en augmentant la vitesse de rotation. Un four prototype de 300 kW est maintenant testé à l'échelle industrielle et un appareil de 1,4 MW est en cours de construction, en association avec la Foster Wheeler (102, 103).

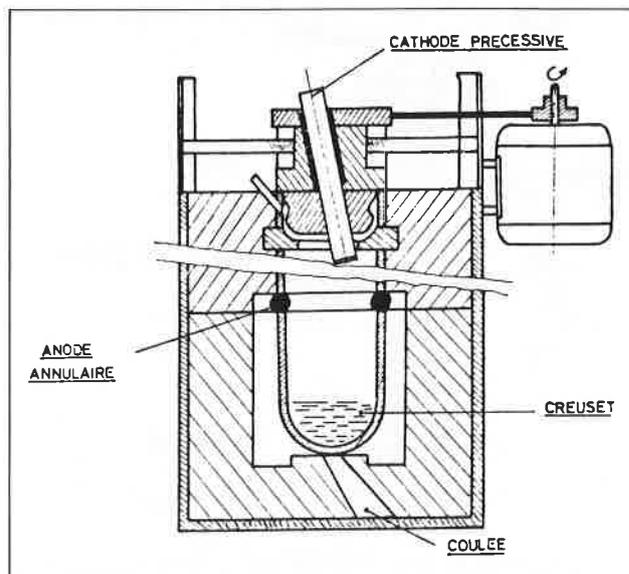


Figure 8. Four 200 kW à cathode précessive (E.P.P.R.) (d'après Tylo).

##### c) Rotation par un champ magnétique et un épanouissement

Une rotation de l'arc, entraînant l'occupation d'un plus grand volume, peut être établie par application d'un champ magnétique au niveau de l'anode. Dans le procédé Avco (104) de synthèse de l'acétylène à partir du charbon, l'arc fonctionne à l'hydrogène et il est mis en rotation par un champ magnétique extérieur (Figure 9).

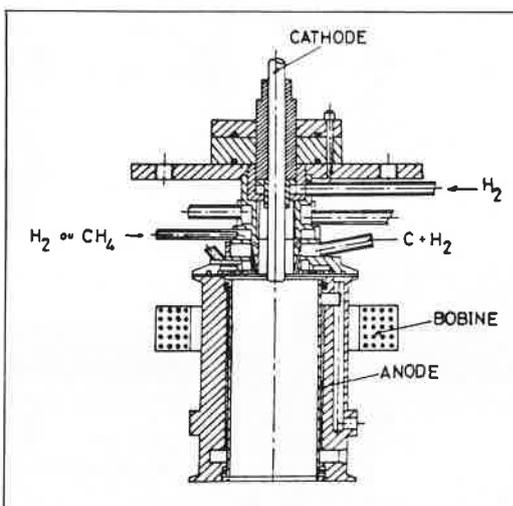


Figure 9. Procédé Avco.

##### d) Épanouissement par injection de gaz

Dans le procédé Huels II (105) de synthèse de l'acétylène, le gaz d'arc est l'hydrogène et le réactif est un hydrocarbure de ( $\text{CH}_4$  à

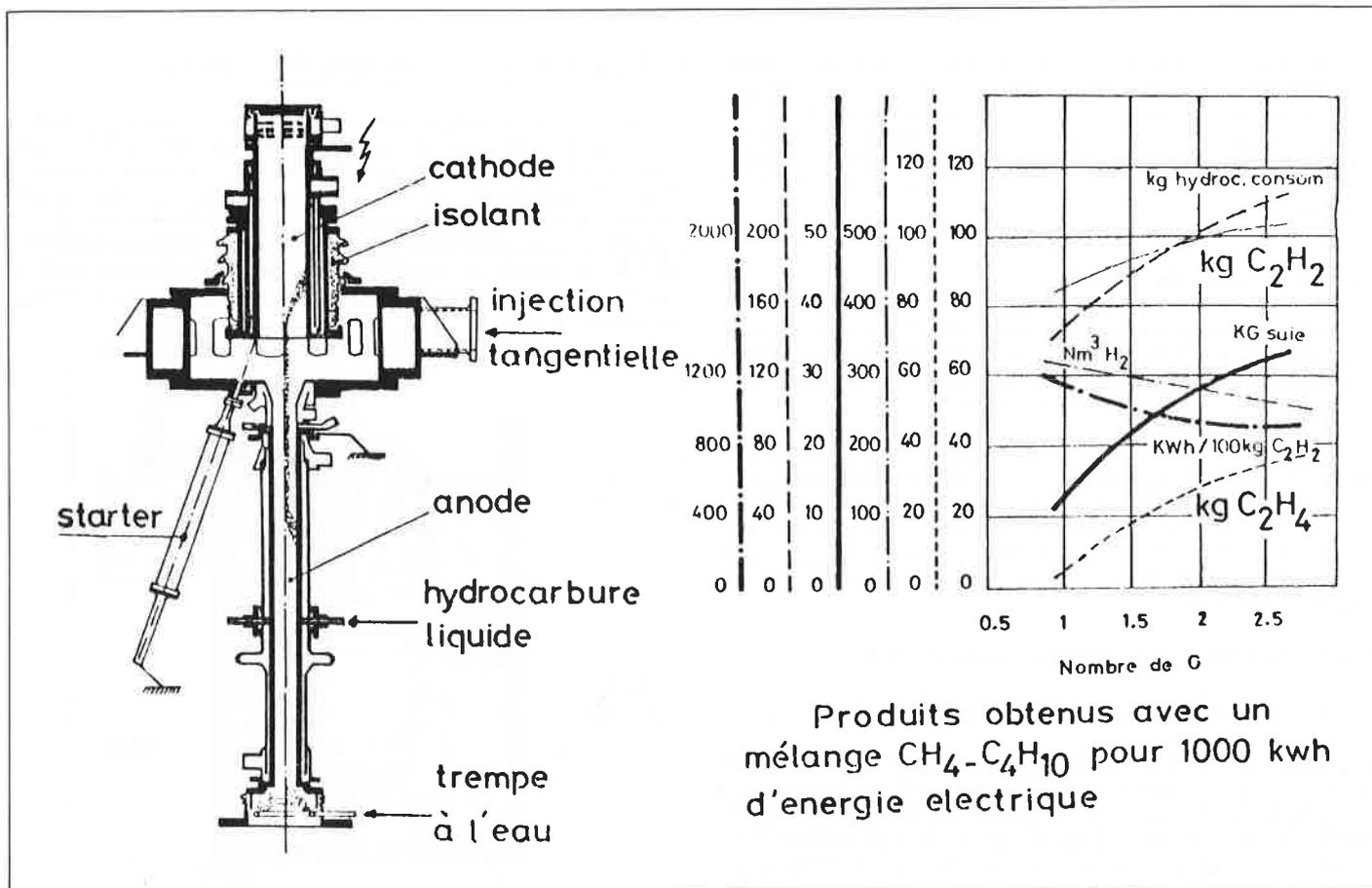


Figure 10. Procédé Huels I.

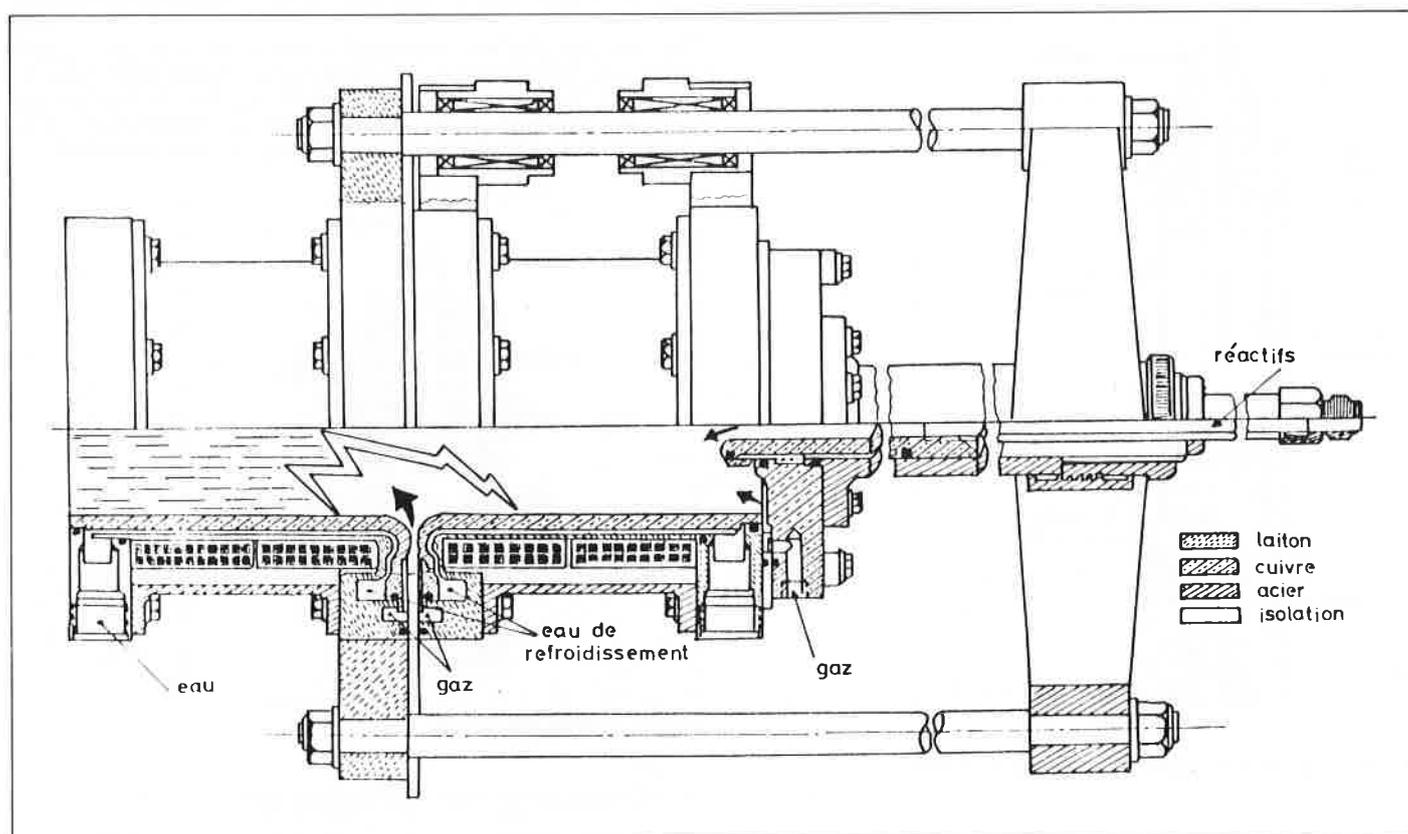


Figure 11. Arc auto-stabilisé alternatif Westinghouse.

$C_4H_{10}$ ) qui, injecté tangentielle (Figure 10), stabilise l'arc et soumet un plus grand volume à l'action.

#### e) Combinaison des effets d'injection tangentielle et du champ magnétique

La Société Westinghouse (106) a développé un générateur en courant alternatif monophasé de 1 MW où sont combinés les effets de rotation de l'arc sous l'action du champ magnétique et de l'injection tangentielle du gaz (Figure 11). Il est également possible de coupler trois générateurs de ce type en triphasé.

#### f) Effet Maecker

Une méthode de l'épanouissement de l'arc, sans rotation mécanique et de gaz, a été développée avec succès lorsque Maecker (107) a mis en évidence l'existence d'une zone basse pression à l'extrémité de la cathode. Ainsi les gaz et les solides injectés au voisinage de l'extrémité de la cathode (Figure 12) sont entraînés au cœur du jet. Un procédé industriel de traitement de  $ZrSiO_4$  utilisant cette propriété, a été développé par la Société Ionarc (108) en 1972. En 1973, Sheer (109) a présenté un dispositif identique qu'il a appelé à cathode convective, l'arc est refermé sur trois anodes poreuses (Figure 13), ce dispositif a été développé par la suite par le N.P.L. (110) en Angleterre en remplaçant les trois anodes par des jets de plasma produits par des générateurs à arc en courant continu. On peut ainsi, à condition de disposer de sources de tension suffisantes, obtenir des jets de plasma suffisamment longs pour que le temps de séjour des gaz ou des particules introduites à la cathode soit important.

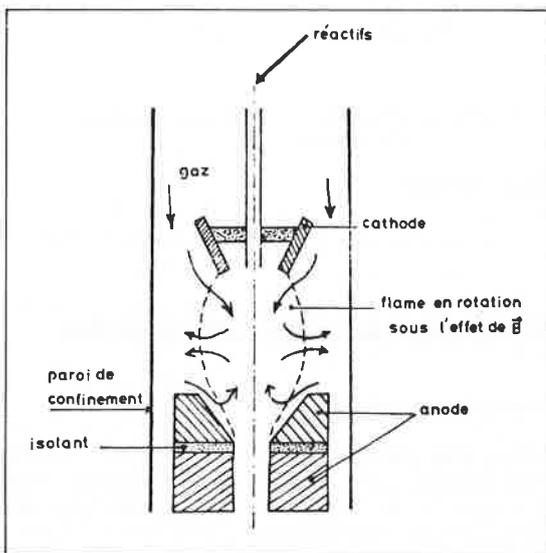


Figure 12. Structure possible d'un four utilisant l'effet Maecker.

#### III.2.-2. Réacteur à lit fluidisé

On peut obtenir un temps de séjour long en constituant un lit fluidisé (111). Nous avons par exemple représenté sur la figure 14 le système

### IV. Production de l'acétylène par plasma

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, dans la nouvelle conjoncture économique de l'énergie, une reprise en considération de la chimie de l'acétylène exige donc une analyse rigoureuse du problème tant sur le plan de ses procédés de fabrication que de ses applications sans omettre bien entendu le point de vue économique.

#### a) Rappel des débouchés

La figure 15 (114) relative à la production aux U.S.A. en 1974 indique de façon très nette l'importance de la chimie de l'éthylène par rapport à l'acétylène (la production de l'acétylène représente 2,5 % de celle de

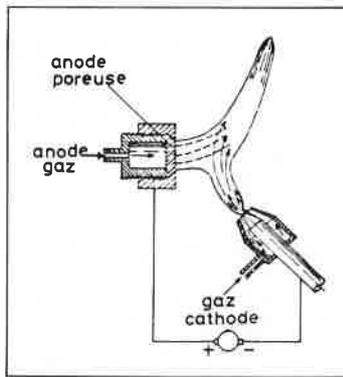


Figure 13. Arc à cathode gainée (d'après Sheer).

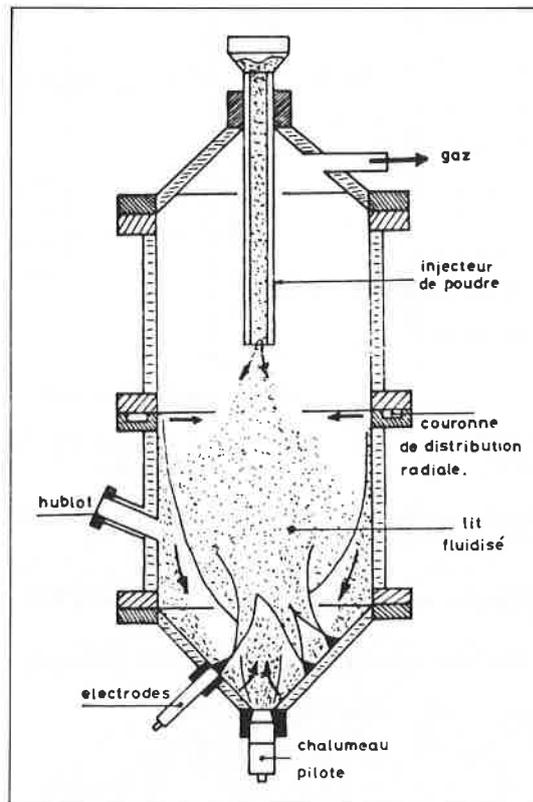


Figure 14. Réacteur en lit fluidisé (Odeillo).

développé à Odeillo (112 et 113). Le plasma est produit entre trois électrodes gainées alimentées en courant alternatif triphasé. Les poudres non traitées tombent dans le cône inférieur et sont réintroduites dans le lit fluidisé par l'écoulement de gaz froid du chalumeau pilote coupé après accrochage de l'arc sur les trois électrodes.

l'éthylène). Cependant on peut souligner à partir de cette figure qu'un certain nombre de débouchés de l'éthylène sont en fait plus facilement accessibles à partir de l'acétylène en particulier le CV, le vinyl acétate et l'acétaldéhyde (115, 116) (en 1974 ils représentent 18 % de la production d'éthylène aux U.S.A.).

#### b) Choix des matières premières

La synthèse de l'acétylène est réalisée à partir de réactions très endothermiques pouvant employer diverses matières premières : méthane, charbon, huile, char, naphta lourd ou chaux + coke.

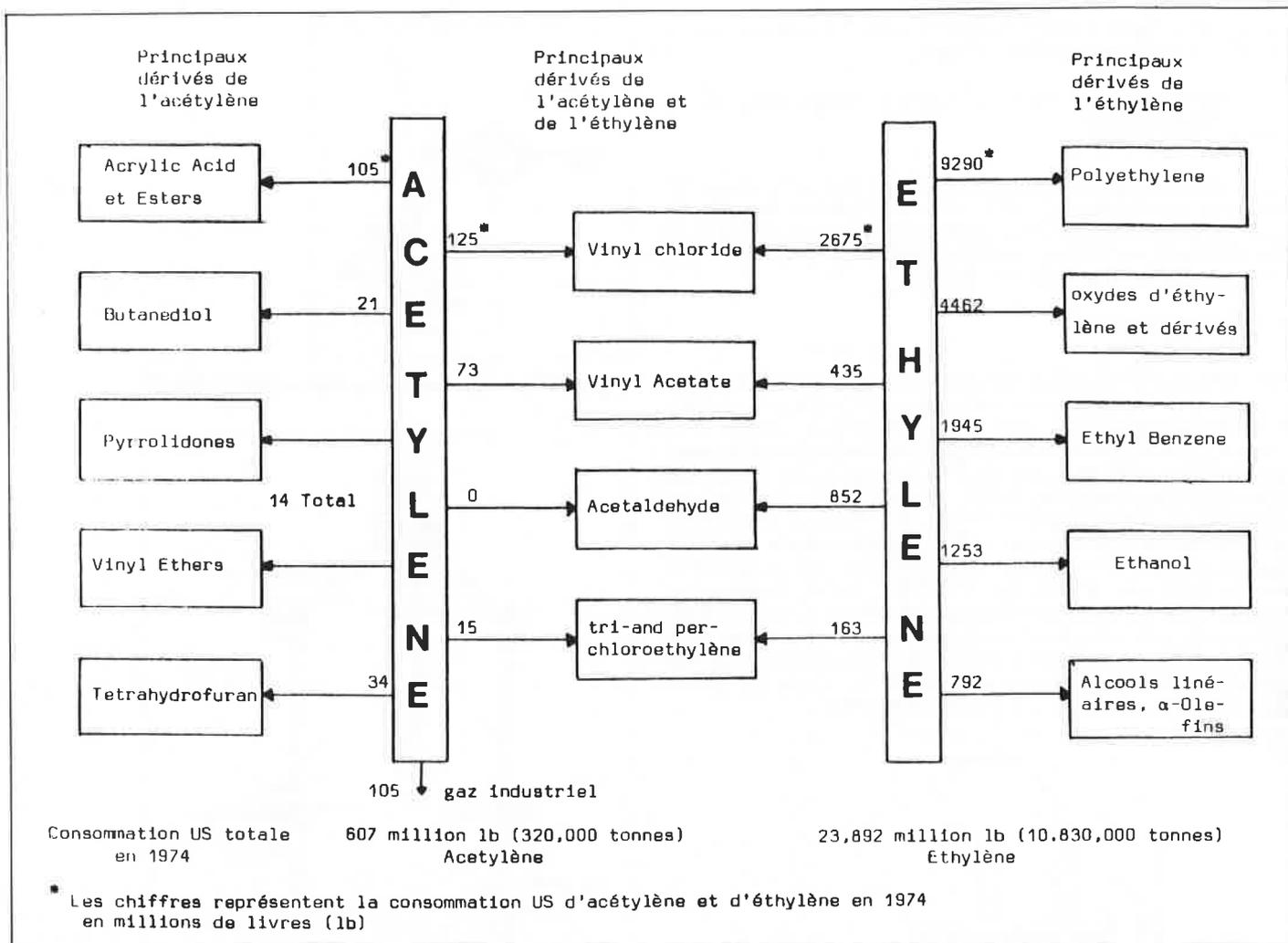
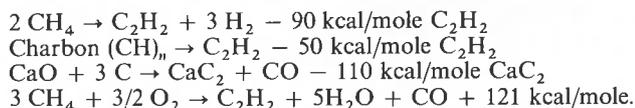


Figure 15. Principaux dérivés de l'acétylène et de l'éthylène.

L'enthalpie des réactions varie en fonction du produit de départ :



(La dernière réaction est, elle, exothermique du fait de la combustion d'une partie des réactifs.)

#### IV.1. Étude technique des principaux procédés

Ceux-ci sont schématisés sur la figure 16.

a) Le procédé Huels II, figure 10 (105, 116) emploie un arc à courant continu entre électrodes non consommables, le fluide plasmagène est l'hydrogène et l'injection de l'hydrocarbure s'effectue par une chambre type vortex avec une injection tangentielle. Afin d'améliorer

Tableau IV. Résumé des résultats obtenus ou attendus avec les différents réacteurs Avco (112)

	Anode consommable	sans champ magnétique AHR	avec champ magnétique RAR	Rotation magnétique et tangentielle	Prototype R4	Unité de 1 MW projet	Unité industrielle 10 MW projet
Débit d'hydrogène (SCFM)	200	200	430	24	15-40	500	3 000
Débit de charbon (g/min)	5-12	16	18	650	225-900	6 250	75,000
Fixation du carbone (%)	3-4	8	8	35	35	35	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mol conc (%)				10	15	15	
Consommation énergétique (kWh/lb C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	30-15	6.8	6.5	4	4	4	4
Puissance continue (MW)	0.04	0.03	0.08	0.08-0.1	0.05-0.18	1	10
Diamètre de l'anode (in.)				1.12	2.5	7	
Diamètre de la cathode (in.)						0.75	
Rendement (enthalpie du gaz/ puissance élec. fournie)		75					
Pression du gaz (mm Hg)		100-150					380
Courant (Ampères)		610			560	2 000-500	1 250
Voltage (Volts)		131				(500) 2 000	8 000
Taille de l'unité (lb C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /an)							20 x 10 <sup>6</sup>

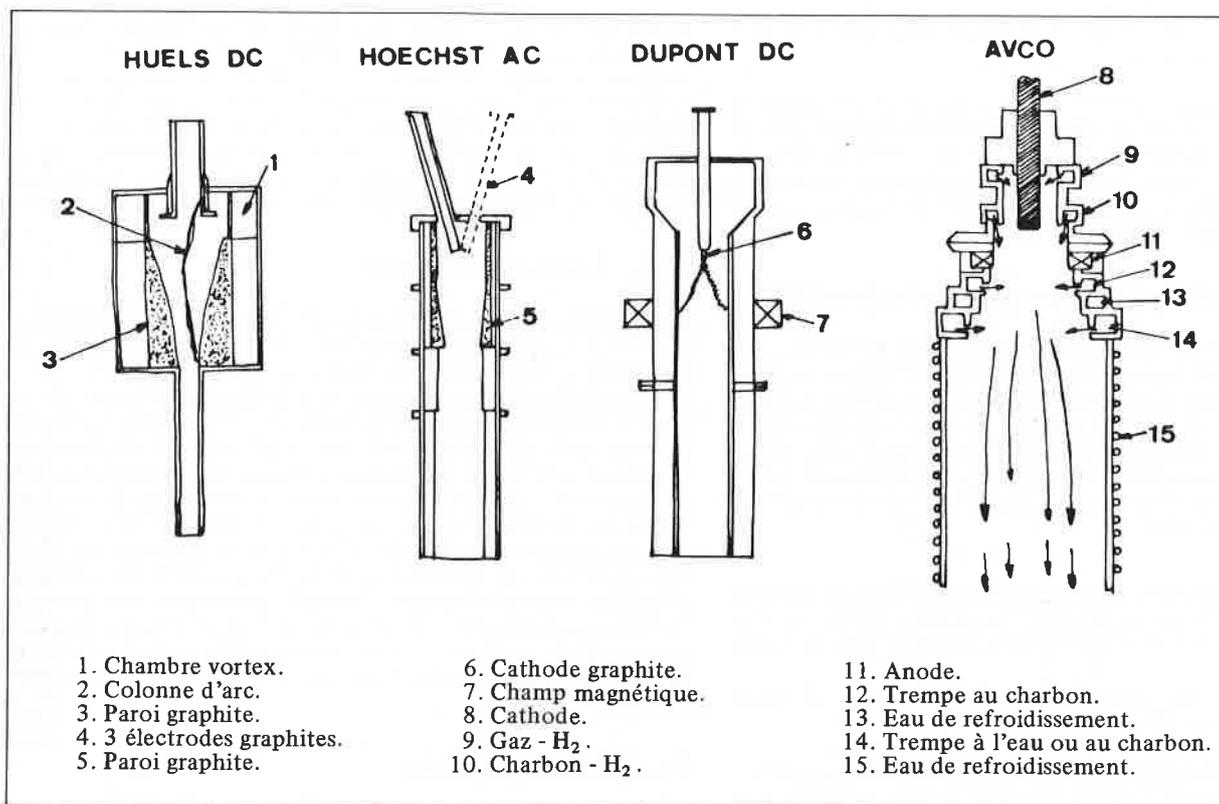


Figure 16. Schémas de réacteurs à plasma (source AVCO).

le mélange plasma hydrocarbure, la trempe est effectuée par l'injection d'hydrocarbures qui sont pyrolysés en éthylène, elle est complétée par une injection d'eau.

b) Le procédé Hoechst (117), figure 16b emploie un arc alternatif triphasé à électrode de graphite en atmosphère d'hydrogène. Le mélange avec les hydrocarbures et la trempe sont basés sur des principes identiques au cas précédent.

c) Le procédé Du Pont de Nemours (118) emploie un arc à courant continu entre une anode de cuivre et une cathode consommable en graphite. Il travaille dans l'hydrogène à 0,5 atm et le mélange hydrocarbure-plasma est réalisé par un champ magnétique provoquant une rotation du plasma à raison de 7 000 tours/s, la tempéra-

ture du réacteur atteint 2 300 °K, la trempe est réalisée par injection d'eau.

d) Le procédé Avco (119, 120), figure 9, consiste à utiliser un arc en courant continu et a pour objectif la transformation de la houille en acétylène. Ce procédé présente comme originalité une double zone d'injection du fluide plasmagène (hydrogène), l'introduction de la poudre de charbon dans l'arc étant faite avec la deuxième injection d'hydrogène. Le mélange est assuré par la rotation de l'arc dans un champ magnétique, enfin, la trempe est faite par injection soit de gaz soit de charbon en poudre. Toutefois les dépôts de particules de carbone exigent un cycle périodique de nettoyage à la vapeur. Une diminution de ces dépôts peut également être obtenue par injection d'azote dans le plasma, où une partie du carbone libre est alors

Tableau V. Données sur les essais de Westinghouse

Section 1. Caractéristiques de fonctionnement du générateur

Type de générateur	Temps d'échantillonnage	Puissance de l'arc	Débit de méthane	Générateur à plasma	
				Rendement	Enthalpie
1-11	Sec.	kW	lbs/sec	%	Btu/lb
1-31	102	1 097	0.193	84.8	4 560
1-30	67	2 675	0.467	73.3	3 996
	120	2 420	0.453	77.2	3 900

Section 2. Analyse spectrométrique des produits obtenus (en %)

Type de générateur	Temps en s.	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
1-11	102	27.42	57.17	12.73	0.88	0.72	0.16	0.11	0.51	0.07
1-31	67	17.60	58.00	13.00	0.50	0.05	0.20	0.01	0.50	0.08
1-30	120	28.9	56.3	13.00	0.70	0.05	0.30	0.02	0.60	0.10

transformé en acide cyanhydrique. Les principaux résultats obtenus sont indiqués sur le tableau IV.

e) Le procédé Westinghouse (106) utilise trois générateurs du type de celui de la figure 11 couplés en un arc alternatif triphasé permettant grâce à la rotation magnétique de l'arc un bon mélange entre les hydrocarbures et le plasma. Ce dispositif a été expérimenté avec des alimentations de méthane, propane ou butane. La trempe est réalisée par injection de butane (Tableau V).

## IV.2. Comparaison entre les différents procédés

Un bilan complet (121) de ces procédés (Tableau VI) permet une comparaison de leurs performances respectives. Il montre en particulier l'amélioration du rendement énergétique des réacteurs, apportée par l'emploi du champ magnétique pour le mélange plasma-hydrocarbure, il souligne l'importance de l'hydrogène sur la formation de l'acétylène. En effet, outre son haut pouvoir calorifique et sa grande conductibilité thermique, l'hydrogène évite les dépôts de carbone lors de la trempe.

La comparaison technique des rendements chimiques et énergétiques des différents types de procédés au plasma permet de tirer plusieurs conclusions sur les différentes étapes de la mise en œuvre.

L'étape de mélange gaz plasmagène-hydrocarbure est une étape importante quant aux résultats finaux obtenus.

Ainsi la différence entre le pilote Huels I et II réside dans l'injection et le mélange des gaz. L'injection à travers l'arc pose un problème pour la durée de vie des électrodes, par contre l'injection dans une chambre type Vortex se traduit par une baisse de rendement chimique malgré une énergie totale consommée qui reste inchangée.

Le meilleur résultat de rendement chimique et énergétique est obtenu avec le procédé Du Pont de Nemours dont l'originalité consiste à effectuer un mélange par rotation de l'arc dans un champ magnétique, qui assure un meilleur contact plasma-hydrocarbure.

Ce type de mélange a d'ailleurs été repris dans les procédés Avco, Westinghouse et Hoechst.

Le travail du réacteur plasma à pression réduite (0,5 atm) a été retenu pour les procédés Avco et Du Pont. Ce choix semble améliorer le processus de dégradation des molécules lourdes sans perturber le transfert thermique.

Dans tous ces procédés, le réacteur de trempe a fait l'objet de nombreuses recherches pour définir les meilleures conditions opératoires tant au niveau de la vitesse de trempe, que du niveau de la trempe et que du procédé. De plus l'énergie disponible dans le flux

gazeux sortant aux environs de 2 000 K est considérable. Dans ces conditions une trempe par un hydrocarbure léger permet de récupérer une partie de l'énergie disponible par formation d'éthylène, d'acétylène et d'hydrocarbures divers. Par contre, la trempe à l'eau provoque une combustion partielle de l'acétylène, la trempe à la paroi favorise les dépôts de noir de carbone, et la trempe par un lit fluidisé de charbon est favorable du point de vue de la vitesse mais l'énergie est perdue sans récupération possible de sous-produit.

## IV.3. Étude économique

L'étude économique des procédés est résumée sur le tableau VII (119 à 122). Ces chiffres, n'ont qu'une valeur comparative, car le coût des matières premières, de la main-d'œuvre, de l'électricité, de la vapeur dépendent d'un grand nombre de facteurs, de sorte que les valeurs indiquées permettent essentiellement de souligner l'intérêt du procédé Avco au charbon. Il ressort donc une voie d'étude et de réalisation possible si l'on envisage en particulier la récupération des lourds sortants du vapo-craquage ou les résidus de distillation de la houille ou du pétrole. Le choix de la matière première, son coût et le coût de l'énergie sont évidemment les critères déterminants quant aux possibilités de développement de ces procédés. Toutefois, ils présentent comme avantages essentiels par rapport aux procédés thermiques de craquer les produits les plus lourds sans passer par la voie oxydation partielle, en outre, leur mise en route très rapide leur permet de fonctionner comme unité de stockage d'énergie sous forme chimique.

## IV.4. Autres procédés

Outre les procédés décrits, développés à l'échelle industrielle pilote, il faut mentionner, notamment aux États-Unis et au Canada, d'intéressantes possibilités nouvelles étudiées actuellement à l'échelle du laboratoire.

A l'Université de Columbia, le Professeur Korman (123) développe un système à cathode creuse où l'hydrogène, introduit au voisinage de la pointe de la cathode, atteint des températures très élevées (supérieures à 10 000 K) et se trouvant sous forme monoatomique sublime l'anode de carbone. Les gaz prélevés au voisinage de celle-ci contiennent beaucoup d'hydrocarbures sous forme de méthane ou d'acétylène, les pourcentages dépendant du débit d'hydrogène. De même des résidus solides de pétrole introduits au voisinage de la cathode permettent d'obtenir de l'acétylène et par ce processus, bénéficiant de l'effet Maecker, il y a peut-être possibilité de synthétiser des hydrocarbures à partir du charbon (124, 125).

Au MIT, Baddour a développé un procédé de synthèse de carbure de calcium  $\text{CaC}_2$  à partir de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  en introduisant dans un arc, sous atmosphère d'hydrogène, un mélange de  $\text{CaCO}_3$  et de carbone. Les premiers résultats très encourageants indiquent que ce processus est énergétiquement très économique,

Tableau VI. Performances des différents réacteurs à arc acétylène.

	Huels I (hydrocarbure)	Huels II (hydrocarbure)	Hoechst AC (hydrocarbure)	Du Pont de Nemours (hydrocarbure)	Projet AVCO charbon
Volts	7 100	7 100	1 400	3 500	8 000
Ampères	1 200	4 200	3 x 4 200	3 100	1 250
MW	8,5	8,5	10,0	10,8	10,0
Pression	1	1	1	0,5	0,5
Flux de l'hydrocarbure à travers l'arc (kg/h)	1 410	0	0	1 900	3 600
Flux d'hydrocarbure dans le jet (kg/h)	1 000	3 200	2 000	0	900
Flux de $\text{H}_2$ recyclé (SFCN/mn)	2 150	1 400	1 470	3 200	3 000
Flux de $\text{H}_2$ recyclé ( $\text{m}^3/\text{mn}$ )	60	39	41	90	84
$\text{C}_2\text{H}_2$ produit (kg/h)	850	850	1 000	1 240	1 360
Énergie consommée (kWh/kg)	10	10	10	6,4	8,8
Rendement chimique	35 %	26 %	50 %	65 %	30 %
$\text{C}_2\text{H}_2$ concentration (mole %)	15,9	15	14,5	18	15,5
$\text{C}_2\text{H}_4$ concentration (mole %)	7,1	6,4	6,5	3,00	

Tableau VII. Données économiques.

	Processus AVCO au charbon pour une production de 136 000 tonnes/an C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> avec jet de gaz recyclé qu'on trempe. On obtient des sous-produits : noir de carbone, HCN	Processus qui utilise l'oxydation partielle de CH <sub>4</sub> pour une production de 136 000 tonnes/an	Processus qui utilise l'oxydation partielle de Naphta. Production de 136 000 tonnes/an	Décomposition thermique des hydrocarbures dans un four type Wulff	Processus AVCO au charbon le jet des gaz recyclés est trempé par le Naphta. Le C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> produit est recyclé
Investissement	53.10 <sup>6</sup> \$	40.10 <sup>6</sup> \$	32.10 <sup>6</sup> \$	48.10 <sup>6</sup> \$	64.10 <sup>6</sup> \$
Matériau traité	Charbon	Méthane	Naphta	Naphta	Charbon
Dépenses préalables globales	3.42	2.64	2.31	3.38	3.51
Matières premières et matières annexes	1.11	9.00	4.42	6.26	2.4
Utilités	4.42	0.09	0.41	1.18	3.54
Vente, recherche intérêt du capital de roulement	1.21	1.20	0.81	1.20	1.71
Coût de l'acétylène de récupération					
Bilan	10.16	12.93	7.95	12.02	2.13
Valeur des sous-produits	3.82	3.69		3.70	13.29
Coût net de production	6.34	9.24	7.95	8.32	9.00
Intérêt sur les investissements du capital	1.21	0.91	0.73	1.09	4.29
Coût net de production	7.55 c/lb	10.15 c/lb	8.68 c/lb	9.41 c/lb	1.48
					5.76 c/lb

l'acétylène étant ensuite produit par réaction de l'eau sur le carbure de calcium.

Enfin, il faut signaler, dans une perspective beaucoup plus lointaine,

les intéressants résultats obtenus, à l'échelle du laboratoire, montrant l'influence bénéfique de la présence de vapeurs métalliques (moins de 1 %) sur le craquage du propane, les rendements de conversion étant augmentés de plus de 30 % (126, 127).

## Conclusion et bibliographie

Les procédés plasmas de synthèse de l'acétylène à partir des hydrocarbures ont été parmi les premiers procédés plasmas industrialisés (Huels, Du Pont). Malheureusement à partir des années 1960 le bas prix du pétrole brut a permis le développement considérable de la production d'éthylène et le remplacement progressif de l'acétylène dans de nombreux processus chimiques. Ceci a entraîné la fermeture des grands fours à carbure et du four à plasma de la Du Pont en 1968. Cependant du fait de la modification de la conjoncture économique et de la recherche de nouvelles énergies, une distinction très nette entre matières premières à usage énergétique et à usage chimique est-elle en train d'apparaître permettant de reposer le problème de la dualité acétylène-éthylène. Par exemple la production de chlorure de vinyle est plus chère à partir de l'éthylène (jusqu'à présent meilleur marché que l'acétylène), aussi, dans la conjoncture énergétique actuelle, la mise en place de nouveaux procédés permettant de produire l'acétylène moins chère ouvre-t-elle de nouveaux marchés. Ceci donne une nouvelle actualité aux procédés plasma, notamment à ceux permettant la production de l'acétylène à partir du charbon tel que le procédé Avco ou le procédé expérimenté en MIT pour la production de carbure de calcium, d'autant qu'il est possible de récupérer l'hydrogène nécessaire directement dans le charbon. Enfin depuis les premiers travaux sur la production de l'acétylène par plasma les connaissances théoriques et technologiques ont largement progressé, notamment au niveau de la trempe et du fonctionnement des arcs jusqu'à des puissances de 10 à 15 MW. Le choix d'un procédé enfin dépendra d'une étude soignée du coût des différents postes : matière première, énergie électrique, investissement, prix du produit obtenu, toutes quantités qui peuvent varier avec le temps et le pays concerné, mais dans une telle conjoncture il est certain que les procédés plasmas ont un grand rôle à jouer ne serait-ce compléter les usines actuellement existantes.

## Bibliographie

- (1) G. Fey, Electric arc heater for the process industries, National Industrial Electric Heating Conference Cincinnati, Ohio USA, Feb. 9-12, 1976.
- (2) A. Dumon, *Inf. Chimie*, 1975, **140**, 69.
- (3) P.H. Spitz Peter, *Inf. Chimie*, 1977, **164**, 101.
- (4) *Chimie actualité*, 1974, **1523**, 19.
- (5) S.A. Miller, Acetylene and ethylene processes conference report. *Chem. and Proc. Eng.*, 1968, **49 (5A)**, 101.
- (6) D. Rose, S. Brown, *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 10.
- (7) R. G. Massey et al., *J. Appl. Phys.*, 1965, **36**, 1790.
- (8) V.E. Golant, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Ser Fiz*, 1959, **23**, 952.
- (9) T.B. Reed, *J. Appl. Phys.*, 1963, **32**, 821 et 1963, **34**, 2266 et 3146.
- (10) S.M.L. Hamblyn et al., Special Ceramics, Popper P. ed., *British Ceramic Research Association*, 1972, **5**, 147.
- (11) H.U. Ecket, *High Temp. Science*, 1974, **6**, 99.
- (12) J.W. Reid, « High pressure arc jets », Paper 61.WA.246. Meeting of American Soc. of Mec. Eng., New York (nov. 1961).
- (13) Raezer et al., *J. Space and Rockets*, 1964, **1**, 2.
- (14) Wincler et al., Agard Specialist Meeting, Bruxelles, sept. 1964.
- (15) Mayo et al., NASA ; T.N. D 2032, nov. 1963.
- (16) G. Fey, National Industrial Electric Heating Conference Cincinnati, Ohio, fev. 1976.
- (17) R.J. Sariitto, Tech. Doc. Rep. RTD-TDR, 63-4055, Speedway Research Laboratory, Indianapolis, 1964.
- (18) J. Browning, AGARD Specialist Meeting, Bruxelles, sept. 1964.
- (19) S.M.L. Hamblyn et al., The Industrial Application of Plasma Technology for the Production of Fumed Silicia, Symposium of the American Chemical Society on the Commercial Application of Plasma, Atlantic City, 1974.

- (20) Sherahard et al., AGARD Specialist Meeting, Bruxelles, sept. 1964.
- (21) Marlotte et al., AGARD Specialist Meeting, Bruxelles, sept. 1964.
- (22) Cann et Buhler, AGARD Specialist Meeting, Bruxelles, sept. 1964.
- (23) Skifstad, Ph. D. Theses, Purdue University, jan. 1964.
- (24) Norton et Murthy, ARL Rep. 65-54, mars 1965.
- (25) P. Fauchais, *Thèse doctorat d'État*, Poitiers, 1968.
- (26) P. Fauchais, « Les chalumeaux à plasma à arc électrique » dans « Les hautes températures et leurs utilisations en physique et en chimie » Tome I, Masson et Cie, 1973.
- (27) J. Browning, « Techniques for producing plasma jet » in « Dynamics of conducting gases » proceedings of the Third Biennial Gaz Dynamics Symposium, pp. 126-138. Northwestern University. Press, 1960.
- (28) H.R.P. Schoumaker, « Fours à chauffage plasma » dans « Conference proceedings of International Round Table on Study and Application of Transport Phenomena in Thermal Plasmas ». Laboratoire des Ultra-Réfractaires du C.N.R.S., Odeillo, sept. 1975.
- (29) H.R.P. Schoumaker, « Four à plasma triphasé ». Publication Electrochem. Communication au C.B.E.E. Réunion du 30 mars 1971.
- (30) C. Bonet, *High Temperatures, High Pressures*, 1971, 3, 333.
- (31) C. Bonet, J. Lamos, M. Foex, *Entropie*, 1970, 34-35, 36.
- (32) L.S. Polak, Chemical Process in Low Temperature Plasma (1966), *Pure Appl. Chem.*, 1966, 13, 3, 345.
- (33) T.B. Reed, (1963) Proc. Natl. Electro conf. XIX p. 654. National electronics conferences Inc Chicago Illinois.
- (34) H.W. Emmons (1963) « Recent development in plasma heat transfer » (W. Ibele ed.) Academic Press. New York.
- (35) R.S. Timmins, P.R. Amman, *A.I. Ch. E.J.*, 1966, 12, 956.
- (36) H. Gladisch, *Hydro. Proc. et Pet.*, 1962, 41, 6.
- (37) P. Meubus, *J. Electrochem.* 1975, 2, 298.
- (38) J. Amouroux, Synthèse et processus chimiques dans un plasma inductif dans les hautes températures, Ed. (Masson Paris), 1973, p. 113.
- (39) J. Amouroux, J. Talbot, *Ann. Chim.*, 1968, 3, 219. Étude des conditions de pyrolyse du méthane dans un plasma inductif d'argon.
- (40) J. Amouroux, J. Talbot, *Ann. Chim.*, 1969, 4, 364 : Étude expérimentale et par calcul analogique de la pyrolyse du méthane dans un plasma inductif d'argon vers 2 000 °K ; - J. Amouroux, Le vide, juillet 1971 : Étude de la pyrolyse du méthane dans les décharges luminescentes.
- (41) J. Amouroux, D. Rapakoulias, J.P. Foll, *Ann. Chim.*, 1974, 9, 181 : Calcul des équilibres chimiques complexes à haute température dans le cas du système C - H - Cl. Application à la fabrication du chlorure de vinyl ; - J. Amouroux, J.P. Foll, *Ann. Chim.*, 1975, 10, 115 : Étude théorique et expérimentale du système méthane chlore dans une décharge luminescente.
- (42) J. Amouroux, Étude de la trempe d'un gaz à haute température. Int. Round Table on study and application of transport phenomena in thermal plasma (IUPAC Odeillo 1975)
- (43) J. Amouroux, J.N. Pineau, D. Rapakoulias, *Ann. Chim.*, 1976, 1, 22 : Calcul des équilibres thermodynamiques à hautes températures dans le cours du système C.H.N. en vue de leurs applications dans un réacteur à plasma.
- (44) J. Amouroux, D. Rapakoulias, *Revue de Physique Appliquée*, 1977, 12, 1013 ; Étude du système méthane-azote dans un réacteur à plasma.
- (45) J. Amouroux, *Thèse*, Paris 1971 ; - J. Amouroux, J. Talbot, Mlle M. Cohen, *Ann. Chimie*, 1973, 3, 5 : Rôle de l'oxygène lors de la pyrolyse du méthane dans une décharge luminescente ; - J. Amouroux, L'acétylène étude technique et économique des grands procédés de fabrication dans un réacteur à plasma. Conférence ADERP La Chimie des plasmas et ses applications industrielles, 1978, 2, 20-24.
- (46) Plooster, T.B. Reed, *J. Chem. Phys.*, 1959, p. 3166.
- (47) R.F. Baddour, J.L. Blanchet, *Ind. Ing. Chem. Process. Design Development*, 1964, 3, 258.
- (48) R.F. Baddour, B.R. Bronfin, *Ind. Chem. Eng. Process. Design Dev.*, 1965, 4, 162.
- (49) G.W. Marinowski, R.C. Phillips, T.R. Phillips, N.K. Heester, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1962, 1, 52.
- (50) B.R. Bronfin, M.P. Freeman, V.N. Distefana, R.N. Hazlett, Thermochemical equilibrium in a carbon, hydrogen, nitrogen system at very high temperature. 15th Chem. Inst. of Can. Chem. Eng. Conf. Université Laval, Québec City.
- (51) F.J. Krieger, Rand Corp. Mars 1971, R - 560 - DASA - 2624.
- (52) F.J. Krieger, Rand Corp. oct. 1969, Memorandum RM - 3326 - 3 - PR.
- (53) F.J. Krieger, Rand Corp. Avr. 1970, Memorandum RM - 6295 - PR.
- (54) A. Grimaud, *Thèse de 3<sup>e</sup> cycle*, U.E.R. des Sciences, Université de Limoges, 1973.
- (55) E. Bourdin, *Thèse de 3<sup>e</sup> cycle*, U.E.R. des Sciences, Université de Limoges mars (1976).
- (56) O. Rapakoulias, J. Amouroux, *Ann. Chim.*, 1973, 8, 193.
- (57) E. Bourdin, J. Aubreton, P. Fauchais, Equilibrium composition and thermodynamical properties of C - H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> - H<sub>2</sub> plasmas, computation of their reducing action on iron oxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - III<sup>e</sup> Symposium International de Chimie des Plasmas, Limoges 13-19 juillet 1977.
- (58) L. Polak, Some principles of non equilibrium plasma chemical reactions kinetics, ch 13, p. 141, T2, « Plasma Chemistry », Ed : Venugopalan, Wiley-Interscience, N.Y., 1971.
- (59) A. Catherinot, A. Sy, *Z. Naturforsch.* 1975, 30a, 1143.
- (60) J.F. Shaw, M. Mitchner, C.H. Kruger, *Physics of Fluids*, 1970, 13, 325.
- (61) M. Cacciatore, M. Capitelli, *Z. Naturforsch.* 1976, 31a, 362.
- (62) G.W. Marinowski, R.C. Phillips, T.R. Phillips, N.K. Hiester, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1962, 1, 52.
- (63) R.F. Baddour, J.L. Blanchet, *Ind. Ing. Chem. Process. Design. Develop.*, 1964, 3, 258.
- (64) J.E. Anderson, L.K. Case, *Ind. Eng. Chem. Process. Design. Develop.*, 1962, 1, 161.
- (65) C.S. Stokes, L.A. Streng, *Ind. Eng. Chem. Process. Design. Dev.*, 1965, 4, 36.
- (66) J. Amouroux, J. Talbot, *Chimie et Industrie*, 1978, 105, 1201. Étude de la trempe à l'eau d'un mélange argon-acétylène.
- (67) H. Gladisch, *Hydrocarbon. Process. Refiner*, 1962, 41, 156.
- (68) J. Grey, P.F. Jacobs, *A.I.A.A. J.*, 1964, 2, 433.
- (69) L. Polak, Some principles of non equilibrium plasma chemical reaction kinetics, ch. 13, p. 141, T. 2, Plasma Chemistry, ed. Venugopalan (Wiley-Interscience, N.Y.) (1971).
- (70) R.S. Devoto, *Phys. Fluids*, 1966, 9, 1230.
- (71) R.S. Devoto, *Phys. Fluids*, 1967, 10, 2105.
- (72) R.S. Devoto, C.P. Li, *J. Plasma Physics*, 1968, 2, 17.
- (73) R.S. Devoto, *A.I.A.A. Journal*, 1969, 7, 12.
- (74) R.S. Devoto, *Phys. Fluids*, 1973, 16, 616.
- (75) M. Capitelli, C. Gorse, P. Fauchais, *Journal de Chimie Physique*, 1976, 7-8, 755.
- (76) S.J. Kline, « Similitude and approximation Theory » McGraw-Hill, New York (1965).
- (77) E. Buckingham, *E. Phys. Rev.*, 1914, 4, 345.
- (78) E. Van Driest, *J. Appl. Mech. Trans. ASME*, 1946, A-34, 124.
- (79) H. Langhaur, « Dimensional Analysis and Theory of Models ». John Wiley and Sons, Inc., New York, 1958.
- (80) H.E. Huntley, *Dimensional Analysis*, McDonard and Company, London, 1953.
- (81) R.B. Bird, W.E. Steward, E.N. Lightfoot, « Transport Phenomena » John Wiley and Sons, New York, 1960.
- (82) E.N. Lightfoot, « Estimation of heat and mass transfer rates » Lectures in « Transport phenomena » Edited by R.B. Bird and al, 345 EAST 47 Street New York 10017.
- (83) S.M.L. Hamblyn, A review of application of plasma technology with particular reference to ferro alloy production National Institute of Metallurgy Report NO 1895 Randburd South Africa, 1977.
- (84) B. Pateyron, P. Fauchais, « Introduction à l'étude du transport de chaleur et de matière plasma-particule ou parois » Cours de chimie des plasmas - Les Houches, août 1976.
- (85) Venugopalan, Plasma Chemistry, An introduction, chap. XI, Vol. II, dans « Reactions under Plasma conditions » ed. par Venugopalan Wiley Interscience, 1965.
- (86) A. Grimaud, D.E.A., U.E.R. des Sciences Limoges, 1972.
- (87) A. Grimaud, *Thèse 3<sup>e</sup> cycle*, U.E.R. des Sciences Limoges, 1973.
- (88) H. Gladish, *Hydrocarbon, Process. Petrol. Refiner*, 1962, 41, 156.

- (89) C.S. Stokes, W.W. Knipe et Streng, *J. Electrochem. Soc.*, 1960, **107**, 35.
- (90) S. Korman, *Inter. Sci. Tech.* 1964, **30**, 90.
- (91) J.O. Gibson, R. Weidman, *Chem. Ing. Progr.*, 1963, **9**, 53.
- (92) J.D. Holmgren, J.O. Gibson, C. Sheer, *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**, 362.
- (93) A.J. Kelly, *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**, 1723.
- (94) R.R. John, « Techniques for the Generation of Continuous High Temperature Gas Flows » the Application of Plasmas to Chemical Processing, R.G. Baddour and R.S. Timmins, Editors, M.I.T. Press, 1967, pp. 13-25.
- (95) T.B. Reed, « Plasmas for high Temperature Chemistry », Advances in High Temperature Chemistry, L. Eyring, editor, Academic Press (1967), pp. 259-316.
- (96) D. Whyman, *J. Scient. Instrum.*, 1967, **44**, 525.
- (97) J.W. Bryant et al., *J. Phys. Series Scient. Instrum.*, 1970, **3**, 917.
- (98) A. Petit, C. Bonet, M. Daguene, M. Foex, « Étude expérimentale du transfert de chaleur entre un jet de plasma et une paroi refroidie en rotation ». International Round Table on « Study and application of transport phenomena in thermal plasmas » IUPAC, Odeillo, 12-16 sept. 1975.
- (99) J.C. Monsarrat, C. Bonet, M. Daguene, « Transfert de chaleur entre un arc à l'argon et une paroi refroidie en rotation ». III<sup>e</sup> Symposium international de chimie des plasmas, IUPAC, Limoges, 13-19 juillet (1977), Tome III.
- (100) J.K. Tylko, High temperature treatment of materials. Can. Pat. no. 957733, Granted to Tetronics Ltd. (1974).
- (101) J.K. Tylko, « The in-flight manufacture of irons and steels in an expanded precessive plasma reactor ». III<sup>e</sup> Symposium international de chimie des plasmas, IUPAC, Limoges, 13-19 juillet (1977), Tome III.
- (102) Foster Wheeler LTD/Tetronics LTD « The production of steel from coal and ion core using the Tetronics expanded precessive plasma », Technical report, dec. 1976.
- (103) J.K. Tylko, G. Hayat, « Plasma devices at mimics of existing technologies and as an independant new technology ». III<sup>e</sup> Symposium international de chimie des plasmas, IUPAC, Limoges, 13-19 juillet (1977).
- (104) Arc-Coal Process Dev., Final report May 1966, April 1972, AVCO Corporation Systems Division, Lowell, Massachussets, USA, 01851.
- (105) H. Gladisch, *Hydrocarbon Proc. Petrol. Ref.*, 1962, **41**, 156.
- (106) M.G. Fey, G.A. Kemeny, « Method of Direct Ore Reduction Using A Short Gap Arc Heater », U.S. Patent 3,765,870, Oct. 16, 1973.
- (107) H. Maecker, *Z. Physik*, 1953, **136**, 119.
- (108) P.H. Wilks et al., *Chem. Eng. Prog.*, 1972, **68**, 82.
- (109) C. Sheer et al., Arc-Vaporization of refractory powders. Proceedings of the Fine Particles Symposium, oct. 1973, Electrochem. Soc. Boston (Mass).
- (110) I.G. Sayce, National Physical Laboratory, London, Private communication Aug., 1976.
- (111) W.M. Goldberger, *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 1966, **62**, 42.
- (112) C. Bonet, G. Vallbona, M. Foex, *Bull. Soc. Fse. Ceram.*, 1972, **94**, 27.
- (113) C. Bonet, G. Vallbona, M. Foex, M. Daguene, P. Dumargue, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, 1974, **11**, 11.
- (114) P. Leprince, *Génie Chimie*, 1963, **B9**, 139.
- (115) K. Feldmann, *Chemie Ing. Tech.*, 1969, **41**, 199.
- (116) Survey of electric technologies, Acetylene Production by electric Means April 1976, Rapport privé.
- (117) Gladish, *Chimie Ingénieur Technik*, 1969, **41**, 204.
- (118) Dupont, Arc Acetylene Process par R.A. Schulze. *Chemistry and industry*, 1968, **9**, 1539.
- (119) J.A. Babcock, Design engineering of an arc acetylene plant ; *Chem. Eng. Process*, 1975, **71**, 90.
- (120) Arc-Coal Process Development, Final report May 1966. April 1972 Avco Corp. Syst. Div. Lowell Massachusetts USA 01851.
- (121) J. Amouroux, *Rev. de physique appliquée*, 1977, **T12**, 1149.
- (122) F.B. Vurzel, L.S. Polak, *Ind. Eng. Chem.*, 1970, **62**, 11.
- (123) « High Energy Arcs Used to Make Hydrocarbons », *Chemical and Engineering News*, 1973, **51**, 36.
- (124) R. Baddour and R.S. Timing, The Applications of Plasmas to Chemical Processing (Cambridge : MIT Press, 1967).
- (125) B. Gross et al., Plasma Technology (New York : American Elsevier, 1969).
- (126) P. Meubus, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, **2**, 298.
- (127) P. Meubus, *Can. J. Chem. Eng.*, 1975, **53**, 653.