

ÉCOLE DOCTORALE : ONDES ET MATIERES
Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas

THÈSE

présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS SUD XI

Spécialité : PHYSIQUE DES PLASMAS

Soutenue le 14/02/2013

Par

Wilfrid FAIDER

**Traitement de l'acétaldéhyde par décharges
électriques impulsionnelles dans les mélanges
de gaz atmosphériques : cinétique et efficacité
énergétique**

Devant le jury composé de:

<i>Président du jury :</i>	Pierre DESESQUELLES	Professeur (Université Paris-Sud, Orsay)
<i>Rapporteurs :</i>	Khaled HASSOUNI	Professeur (Université Paris 13, Villetaneuse)
	Pierre VERVISCH	Directeur de Recherche au CNRS (CORIA, Rouen)
<i>Examineurs :</i>	Olivier AUBRY	Enseignant-Chercheur (GREMI, Orléans)
	Emmanuel ODIC	Enseignant-Chercheur (SUPELEC, Saclay)
<i>Directeur de thèse :</i>	Stéphane PASQUIERS	Directeur de Recherche au CNRS (LPGP, Orsay)

Remerciements

Je remercie tout d'abord Stéphane PASQUIERS, mon directeur de thèse, de m'avoir permis de réaliser ma thèse dans l'équipe DIREBIO et de ses conseils durant ma thèse.

Je remercie Mr Khaled HASSOUNI et Mr Pierre VERVISCH d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail et également, Mr Olivier AUBRY, Mr Pierre DESESQUELLES et Mr Emmanuel ODIC d'avoir examiné mon travail de thèse.

Cette étude a été réalisée particulièrement avec l'aide, le soutien et les conseils de Nicole BLIN-SIMIAND pour les diagnostics chimiques, Pascal JEANNEY pour l'optique et la technique, François JORAND pour la verrerie, les montages et ses bons conseils, Lionel MAGNE pour les diagnostics optiques, la partie modélisation et sa perspicacité, et Christian POSTEL pour les diagnostics électriques ; que je remercie tous fortement.

Je remercie mes compagnons de bureau qui, je n'en doute pas, ont apprécié ces longues journées studieuses en ma présence : Pascal, Harry, Nicolas, Ouya, Mathieu, Delphine.

Un grand merci à toutes les personnes qui ont fait que ces années soient agréables : tous les membres de l'équipe DIREBIO, les membres du LPGP avec un très grand remerciement à l'administration du LPGP et les services informatiques.

Un remerciement à tous les membres de l'école doctorale EDOM et aux membres de l'ISMO du bâtiment 210.

Je remercie également mes amis qui sont également mes compagnons de « Bôdé » et de « galèw » scolaire : membres du LPGP, Alexis, Adrien, Claire, Xavier, Joao, Bruno, Franck, Ismaël, Katell, Lise, Nicolas, Ouya, Pierre, Sebastien, Sabrina, Sara, Thierry, Virginie ; mes tennis man préférés, Paul-Henri (15/3), Hani, Vincent (Classement non communiqué), Alice, Aude, Helene, Morgane, Minh tu, Micheline, mon « Crew » : Anne-Lilou, Audrey-Dydy, Audrey-DédéC, Axelle, Céline, Guylaine, Erika et Kenny, Kenkette, Laurent, Leïla-Maweine, Myriam-Myam, Mann'o et Audrey, Julian, Gaëlle et Noah, Gaelle, Gregory-Junior, Jessy, Charles, Sandrine, Sandy, Sandie-MyT, Steven, Tély et Audrey, Fredo et Mélissa, Aude, Stéphane, Sadi, Elodie, Emmanuel et Sita, Gaël et Magaly, Axel et Véronik, Virginie-Biko et JaJa ; membres de Wiradio : Yannick, Aurélia, Sylvia, Sandrine, Mayah, Veronique, Vince, Céline, Jimmy ; membres d'Otodidakt : Gwenola, Gilles, Céline, Sisco, Alexandra, Jérôme, Samuel, Fabien, Harry, mes pharmaciens et oculiste préférés, Mourad, les swémans, le Twenty One Sound Bar, la distillerie Bielle, la ville de Toulouse et la ville de Massy.

Ma famille d'Ile de France : Joël, Katia et ses proches, Yannick, Luigy, Loic et Aline, Nathalie, Marina et Martial.

Mes parents, Jacqueline et Eddy, grand-mère, oncles, tantes, cousins et cousines, d'île de Guadeloupe.

Une pensée pour mes autres grands-parents.

Merci à tout le monde.

Pour toutes les personnes que j'ai pu oublier dans le texte et qui n'hésiteront pas à me le rappeler, je m'excuse et ils auront l'autorisation de me réprimander. Yes I Big up ! Bonne lecture.

Merci.



« Sa ki la pou'w dlo pa ka chayé'y »

Table des matières

REMERCIEMENTS.....	2
TABLE DES MATIERES	6
TABLE DES FIGURES	10
TABLE DES TABLEAUX.....	17
INDEX.....	20
INTRODUCTION GENERALE	22
I. CHAPITRE I - THEORIES, PRINCIPES FONDAMENTAUX, ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX ET PROBLEMATIQUES	28
I.1. DEPOLLUTION.....	29
I.1.1. <i>Les Composés Organiques Volatils</i>	29
I.1.2. <i>Pollution intérieure</i>	30
I.1.3. <i>Pollution extérieure</i>	32
I.1.4. <i>Procédés de dépollution classiques</i>	33
I.2. PROCEDES DE DEPOLLUTION DE TYPE PLASMA ET LEUR PLACE ACTUELLE.....	35
I.2.1. <i>Les plasmas froids</i>	35
I.2.2. <i>Physique des plasmas froids de la basse à la haute pression</i>	36
I.2.3. <i>Applications des plasmas froids à haute pression</i>	41
I.2.4. <i>Procédés de dépollution plasma-Catalyse</i>	43
I.3. DECHARGES ET REACTEURS.....	45
I.3.1. <i>Décharges « nanosecondes »</i>	45
I.3.2. <i>Décharges couronnes</i>	45
I.3.3. <i>Décharges à barrière diélectrique (DBD)</i>	45
I.3.4. <i>Décharge à pré-ionisation contrôlée</i>	47
I.4. PROCESSUS DE CONVERSION DES COV PAR PLASMA	51
I.5. PLASMA FROID EN MELANGE AZOTE-OXYGENE A HAUTE PRESSION	52
I.5.1. <i>Azote</i>	52
I.5.2. <i>Oxygène</i>	55
I.5.3. <i>Espèces produites en plasma d'air</i>	59
I.5.4. <i>Ozone</i>	60
I.5.5. <i>N₂O</i>	61
I.6. ACETALDEHYDE	62
I.6.1. <i>Structure</i>	62
I.6.2. <i>Energies de liaison et états électroniques</i>	63
I.6.3. <i>Processus de dissociation de l'acétaldéhyde</i>	65
I.6.3.1. <i>Avec les photons</i>	65
I.6.3.2. <i>Collisions électroniques neutres</i>	66
I.6.3.3. <i>Collisions électriques ionisantes</i>	66
I.6.4. <i>Quenching des états excités de l'azote par les COV</i>	67
I.6.5. <i>Processus d'oxydation</i>	68
I.6.6. <i>Conversion de l'acétaldéhyde dans les plasmas</i>	69
I.7. ASSOCIATION PLASMA CATALYSE : APPLICATION A LA DESTRUCTION DE L'ACETALDEHYDE	70
I.8. COUPLAGE ENTRE PHYSIQUE ET CHIMIE DE LA DECHARGE.....	73
CONCLUSION CHAPITRE I ET OBJECTIFS DE LA THESE	78

II. CHAPITRE II : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET MODELISATION	82
II.1. DECHARGE HOMOGENE PHOTO DECLENCHEE UV 510 ET SES DIAGNOSTICS	83
II.1.1. Descriptif du réacteur UV 510.....	83
II.1.2. Mesure de N_2O par absorption infra rouge.....	88
II.1.3. Diagnostic d'absorption optique dans l'ultra-violet pour la mesure de la densité du radical hydroxyle.....	93
II.2. REACTEURS DBD ET LEURS DIAGNOSTICS.....	97
II.2.1. DBD à géométrie cylindrique tige-cylindre.....	97
II.2.2. DBD à géométrie plane : « plan-plan ».....	98
II.2.3. Caractérisation électrique des réacteurs	99
II.2.4. Mesure de la concentration d'ozone.....	102
II.2.5. Imagerie rapide.....	104
II.2.6. Mesure de N_2O	106
II.3. MESURES PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	107
II.3.1. Détection par spectromètre de masse.....	107
II.3.2. Détection par ionisation de flamme.....	107
II.3.3. GC-TCD ou Micro-GC Détecteur à catharomètre.....	109
II.4. MODELISATION.....	110
II.4.1. Modélisation de la décharge homogène photo-déclenchée.....	110
II.4.2. Modélisation de l'accumulation de décharges en circuit fermé pour le réacteur UV510	114
II.4.3. Modélisation simplifiée d'un traitement de gaz par DBD.....	117
CONCLUSION CHAPITRE II.....	120
CHAPITRE III.....	122
III. CHAPITRE III - TRAITEMENT DE L'ACETALDEHYDE PAR UNE	
DECHARGE HOMOGENE EN MELANGE D'AZOTE	124
III.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	125
III.2. UNE INTERPRETATION CINETIQUE DE LA DESTRUCTION DE L'ACETALDEHYDE	132
III.2.1. Collisions électroniques.....	132
III.2.2. Quenching des métastables d'azote.....	134
III.2.3. Voies de dissociation.....	136
III.2.4. Cinétique de CH_3CHO dans un plasma d'azote.....	142
III.3. CINETIQUE DES SOUS PRODUITS.....	146
III.3.1. Cinétiques des hydrocarbures C_xH_y et de H_2	146
III.3.1.1. L'hydrogène moléculaire	146
III.3.1.2. Le méthane.....	149
III.3.1.3. L'éthane.....	151
III.3.1.4. L'éthène et l'acétylène.....	152
III.3.2. Cinétique des $C_xH_yN_u$	154
III.3.2.1. Le cyanure d'hydrogène	154
III.3.2.2. L'acétonitrile	155
III.3.3. Cinétique des $C_xH_yO_n$ et des CO_x	157
III.3.3.1. L'acétone	157
III.3.3.2. Le monoxyde de carbone	158
III.3.3.3. Le cétène, le formaldéhyde et le dioxyde de carbone.....	160
III.3.4. Bilan carbone.....	162
CONCLUSION CHAPITRE III.....	164
CHAPITRE IV.....	166

IV. CHAPITRE IV - TRAITEMENT DE L'ACETALDEHYDE PAR UNE DECHARGE HOMOGENE EN MELANGE OXYGENE	168
IV.1. CINETIQUE DE N ₂ O DANS UNE DECHARGE HOMOGENE	169
IV.1.1. Mélanges N ₂ /O ₂	169
IV.1.2. Mélanges N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO.....	175
IV.2. CONVERSION DE L'ACETALDEHYDE EN MILIEU OXYGENE.....	179
IV.3. RADICAL OH DANS LES MELANGES N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO	180
IV.3.1. Influence de la concentration en oxygène.....	180
IV.3.2. Influence de la concentration d'acétaldéhyde	183
IV.3.3. Cinétique du radical OH dans des mélanges N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO.....	185
IV.3.4. Comparaison avec d'autres molécules.....	187
IV.4. CINETIQUE DE CONVERSION DE L'ACETALDEHYDE	191
IV.4.1. Destruction de l'acétaldéhyde.....	191
IV.4.2. La production de méthane.....	193
IV.4.3. L'éthane.....	196
IV.4.4. L'éthène et l'acétylène.....	197
IV.5. EFFICACITE ENERGETIQUE DE LA DECHARGE UV 510 SUR LE TRAITEMENT DE L'ACETALDEHYDE ...	200
CONCLUSION DU CHAPITRE IV.....	202
V. CHAPITRE V - TRAITEMENT DE L'ACETALDEHYDE PAR DECHARGES FILAMENTAIRES	206
V.1. CARACTERISATION SPATIALE ET ENERGETIQUES DES DECHARGES.....	207
V.1.1. Caractérisation spatiale par l'imagerie.....	207
V.1.1.1. Réacteur plan-plan	207
V.1.1.2. Réacteur tige-cylindre.....	210
V.1.2. Dépôt d'énergie dans les DBD.....	213
V.2. DECHARGES EN MELANGES AZOTE/OXYGENE	215
V.2.1. Comparaison des deux réacteurs DBD.....	215
V.2.2. Concentration d'ozone.....	217
V.2.3. Production de N ₂ O.....	222
V.3. TRAITEMENT DE L'ACETALDEHYDE PAR DES DECHARGES FILAMENTAIRES	226
V.3.1. Efficacité des décharges sur la conversion de l'acétaldéhyde.....	226
V.3.2. Sous-produits de conversion de l'acétaldéhyde en mélange N ₂ /CH ₃ CHO.....	230
V.3.3. Sous-produits de conversion de l'acétaldéhyde en mélange N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO pour le réacteur Cylindrique.....	234
V.4. PREDICTIONS DE LA MODELISATION CINETIQUE DANS DIFFERENTS MELANGES DE LA DBD CYLINDRIQUE.....	237
V.4.1. Mélange N ₂ /CH ₃ CHO.....	237
V.4.2. Mélange N ₂ /O ₂	241
V.4.3. Mélange N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO.....	243
CONCLUSION DU CHAPITRE V	247
CONCLUSION GENERALE	250
ANNEXE CHAPITRE 1 :.....	254
ANNEXE 1-A : COV ET OZONE TROPOSPHERIQUE.....	254
ANNEXE 1-B : DIFFERENTES METHODES DE DEPOLLUTION	255
ANNEXE CHAPITRE 2 :.....	256
ANNEXE 2-A : PRECISIONS SUR LE LASER QCL.....	256

ANNEXE 2-B : DETERMINATION DE LA DENSITE DE OH A PARTIR DES SPECTRES TRANSMIS	259
ANNEXE 2-C : RECAPITULATIF DES ESPECES IDENTIFIEES ET QUANTIFIEES PAR LES GC.....	268
PUBLICATION	270
TABLEAU DE REACTIONS POUR LES MELANGES N ₂ / CH ₃ CHO.....	288
TABLEAU DE REACTIONS POUR LES MELANGES N ₂ / O ₂	289
TABLEAU DE REACTIONS POUR LES MELANGES N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO	290
BIBLIOGRAPHIE	307

Table des figures

FIGURE 1 EVOLUTION DE L'EMISSION DE COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS NON METHANIQUE (COVNM) EN FRANCE [2].....	30
FIGURE 2 CONCENTRATION DE COVs A L'INTERIEUR (INDOOR), A L'EXTERIEUR (OUTDOOR) ET AU NIVEAU DES AERATIONS (SUPPLY AIR) DU BATIMENT [3].....	31
FIGURE 3 EMISSIONS DES BIOCARBURANTS ET DES ADDITIFS DE CARBURANTS [7]	33
FIGURE 4 PREMIERE EXPERIENCE DE SIEMENS SUR LES OZONEURS [12].....	35
FIGURE 5 CONVERSION D'ENERGIE ELECTRIQUE PAR UN PLASMA.....	36
FIGURE 6 LOI DE PASCHEN : POTENTIEL DE CLAQUAGE EN FONCTION DE LA NATURE DU GAZ ET DU PRODUIT P.D	37
FIGURE 7 COURBE MONTRANT LA FRONTIERE ENTRE LES DECHARGES DE TOWNSEND (HOMOGENE) ET LES DECHARGES FILAMENTAIRE [14].....	38
FIGURE 8 DEVELOPPEMENT D'UN CANAL DE DECHARGE FILAMENTAIRE : (A)TRANSITION AVALANCHE – STREAMER - (B) PROPAGATION DU STREAMER VERS LA CATHODE - (C) FORMATION D'UN CANAL	39
FIGURE 9 ILLUSTRATION DE L'AVALANCHE ELECTRONIQUE AU STREAMER [15]	40
FIGURE 10 SOUS-PRODUITS DE CONVERSION DE FUMEE DE VEHICULE DIESEL PAR DECHARGES ELECTRIQUES IMPULSIONNELLES [45].....	44
FIGURE 11 DIFFERENTES TYPES DE DBD [12]	46
FIGURE 12 PHYSIQUE ET CHIMIE D'UN FILAMENT DANS UNE DECHARGE A BARRIERE DIELECTRIQUE [55] ...	47
FIGURE 13 DENSITE MINIMALE DE PRE-IONISATION POUR LE DEVELOPPEMENT HOMOGENE DU PLASMA [59]	48
FIGURE 14 PRINCIPE DU PHOTO DECLENCHEMENT.....	48
FIGURE 15 PROCESSUS DANS LE TEMPS LORS D'UNE DECHARGE ELECTRIQUE [49,76].....	51
FIGURE 16 COURBE DE POTENTIEL DE N ₂ ET N ₂ ⁺ [78]	53
FIGURE 17 COURBE DE POTENTIEL DE O ₂ , O ₂ ⁻ ET O ₂ ⁺ [78].....	56
FIGURE 18 TAUX DE BRANCHEMENTS CALCULES DE L'OXYGENE MOLECULAIRE [83].....	58
FIGURE 19 EVOLUTION DES ETATS DE L'OXYGENE ET DE L'OZONE APRES UNE MICRO DECHARGE DANS L'OXYGENE PUR [88].....	58
FIGURE 20 DISSIPATION DE LA PUISSANCE DANS UNE DECHARGE DANS UN MELANGE D'AIR SEC- AVEC LE POURCENTAGE DE LA PUISSANCE CONSOMMEE DANS LES PROCESSUS DE COLLISIONS ELECTRONIQUES CONDUISANT A L'EXCITATION, LA DISSOCIATION ET L'IONISATION DE N ₂ ET O ₂ [27].....	59
FIGURE 21 STRUCTURE DE LEWIS DE LA MOLECULE D'ACETALDEHYDE.....	62
FIGURE 22 METALDEHYDE (A G.) - PARALDEHYDE (A D.)	62
FIGURE 23 ENERGIE DE LIAISON DE L'ACETALDEHYDE.....	63
FIGURE 24 COMPARAISON DE L'ENERGIE DE LIAISON AVEC DIFFERENTES MOLECULES (METHANE, FORMALDEHYDE, ACETALDEHYDE, ETHANE, ACETONE, PROPANE)	63
FIGURE 25 SPECTRE EN PERTE D'ENERGIE GLOBAL DANS L'ACETALDEHYDE [110].....	64
FIGURE 26 DIFFERENTS SYSTEMES D'ASSOCIATION PLASMA –CATALYSE –(A) IPC - (B) PPC - (C) TECHNIQUES LES PLUS UTILISEES EN CONFIGURATION IPC [139].....	71
FIGURE 27 PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES RENTRANT EN JEU DANS L'ASSOCIATION PLASMA CATALYSE [140].....	71
FIGURE 28 MECANISME D'OXYDATION DU BENZENE SUR DU DIOXYDE DE MANGANESE	72
FIGURE 29 EVOLUTION DE LA SELECTIVITE EN CO ₂ EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE POUR DIFFERENTS SYSTEMES PLASMA-CATALYSE EN LIT FIXE [136].....	73
FIGURE 30 DIFFERENTES GEOMETRIES D'ELECTRODES UTILISEES PAR TAKAKI ET AL. [151].....	74

FIGURE 31 PRODUCTION D'OZONE EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE DANS LA DECHARGE DANS L'OXYGENE PUR POUR 3 DIFFERENTES CONFIGURATIONS D'ELECTRODES PLANE : PLAN – TRENCH : MULTI LAME – MULTIPOINT : MULTI POINTE [151]	75
FIGURE 32 COUPE TRANSVERSALE DU REACTEUR PHOTO DECLENCHE UV510 [163]	83
FIGURE 33 PHOTOGRAPHIES DU REACTEUR UV 510 – PHOTO DU HAUT : APERÇU GENERAL, PHOTOS DU BAS : CELLULE DE DECHARGE DEMONTEE.	84
FIGURE 34 MONTAGE ELECTRIQUE DU REACTEUR UV510.....	85
FIGURE 35 MESURE DE TENSION DE LA DECHARGE UV 510 POUR UN MELANGE N ₂ /O ₂ A 20% D'OXYGENE V ₀ = 23kV.	86
FIGURE 36 CIRCUIT DE GAZ DU MONTAGE UV 510 -V : VANNE – PU : POMPE – AC : ACETALDEHYDE – DG : VOLUME DE DECHARGE – G : JAUGE DE PRESSION– C : COMPRESSEUR – SE : SEPTUM – SY : SERINGUE A GAZ – T : RESERVOIR.....	87
FIGURE 37 MONTAGE POUR LA MESURE DE N ₂ O SUR LE REACTEUR UV 510 – POINTILLES : MESURE IN-SITU- PLEIN : MESURE EX-SITU - V : VANNE – PU : POMPE – AC : ACETALDEHYDE – DG : VOLUME DE DECHARGE – G : JAUGE DE PRESSION - T : BIDON – C : COMPRESSEUR.....	89
FIGURE 38 SIMULATION DES RAIES DE N ₂ O PAR LE LOGICIEL TDL WINTEL UTILISANT LA BASE DE DONNEES HITRAN (200 PPM – LONGUEUR D'ABSORPTION 73 CM – 460 MBAR)	92
FIGURE 39 SPECTRE D'ABSORPTION APRES 50, 100, 150 IMPULSIONS - PRESSION DANS LA CELLULE : 100 TORR (1273.737cm ⁻¹) N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO 10 % O ₂ TEMPERATURE QCL : 14.6°C (EXSITU)	92
FIGURE 40 MONTAGE POUR LA MESURE DU RADICAL OH -V : VANNE – PU : POMPE – AC : ACETALDEHYDE (LIQUIDE OU GAZ) – DG : VOLUME DE DECHARGE – G : JAUGE DE PRESSION - T : RESERVOIR – C : COMPRESSEUR – FL : LAMPE FLASH DE XENON – OF : FIBRE OPTIQUE – IS : SPECTROMETRE – IC : CAMERA INTENSIFIEE – MC : PC D'ACQUISITION.....	94
FIGURE 41 (A) LIGNE DE BASE (SANS ABSORPTION) N ₂ PUR (B) RAIES DU RADICAL OH OBSERVEES DANS UN MELANGE N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO A 0.5 % D'ACETALDEHYDE ET 20 % D'OXYGENE A 1 μs APRES L'IMPULSION DE COURANT	96
FIGURE 42 MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LES DBD.....	97
FIGURE 43 DBD CYLINDRIQUE SOUS DIFFERENTS ANGLES.....	98
FIGURE 44 SCHEMA REPRESENTATIF DES LONGUEURS REMARQUABLES DANS LA DBD PLAN-PLAN – DBD PLAN-PLAN EN IMAGES.....	99
FIGURE 45 IMPULSION DE TENSION AVANT LE CLAQUAGE	100
FIGURE 46 SIGNAL DE TENSION ET DE COURANT POUR UNE DECHARGE A 10% D'OXYGENE POUR LA DBD PLAN ET LA CYLINDRIQUE (ECHANTILLONNAGE A 5 GS/S PAR CANAL, FREQUENCE = 50 Hz)	100
FIGURE 47 : ENERGIE D'IMPULSION EN FONCTION DU TEMPS A 50 HZ A 10% D'O ₂	101
FIGURE 48 ENERGIE D'IMPULSION EN FONCTION DE LA FREQUENCE A 10 % D'OXYGENE DANS UN MELANGE N ₂ /O ₂	102
FIGURE 49 MESURE DE L'OZONE POUR DIFFERENTES FREQUENCES POUR UN MELANGE N ₂ /O ₂ A 2% D'OXYGENE POUR LA DBD CYLINDRIQUE (1L.MIN ⁻¹)	103
FIGURE 50 EFFET DU CHAUFFAGE A 225 HZ DBD CYLINDRIQUE.....	104
FIGURE 51 BORDURES DBD CYLINDRIQUE (DECHARGE N ₂ / O ₂ A 20 % D'OXYGENE – FLASH CAM).....	105
FIGURE 52 LARGEUR PLASMA DBD PLAN (DECHARGE N ₂ / O ₂ A 20 % D'OXYGENE – FLASH CAM)	105
FIGURE 53 : PRISE D'ECHANTILLONS DES GAZ EN SORTIE DES REACTEURS DBD POUR LA MESURE DE N ₂ O	106
FIGURE 54 CHROMATOGRAMME DU GC MS OBSERVE APRES DES DECHARGES EN MELANGE N ₂ /CH ₃ CHO A UNE CONCENTRATION INITIALE DE 5000PPM A 500 IMPULSIONS ACCUMULEES DANS LE REACTEUR UV 510.....	107
FIGURE 55 CHROMATOGRAMMES DU GC FID – EXPERIENCE UV 510 – MELANGE N ₂ /CH ₃ CHO DE CONCENTRATION INITIALE DE 5000 PPM EN ACETALDEHYDE APRES 500 DECHARGES ACCUMULEES. 108	
FIGURE 56 STRUCTURE DU CODE DU MODELE AUTO-COHERENT [163]	111

FIGURE 57 MODELISATION DES PARAMETRES ELECTRIQUES DU REACTEUR UV 510 (POINTILLE : TENSION AUX BORNES DES ELECTRODES – TRAIT : PLEIN TENSION AUX BORNES DES CAPACITES)	112
FIGURE 58 EVOLUTIONS TEMPORELLES DE QUELQUES ESPECES POUR UN CALCUL DANS UN MELANGE N ₂ /O ₂ A 20% D'OXYGENE ET UNE TENSION INITIALE DE 23KV	113
FIGURE 59 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE L'ACETYLENE DANS LE VOLUME TOTAL DU REACTEUR AU COURS DU TRAITEMENT DE L'ACETALDEHYDE AVEC UNE CONCENTRATION INITIALE DE 3000 PPM DANS L'AZOTE PUR	114
FIGURE 60 SCHEMA DU MODELE POUR LA SIMULATION DE LA REACTIVITE DES DBD.....	119
FIGURE 61 EVOLUTION DES ESPECES DANS LE VOLUME TOTAL DE L'UV 510 LORS DU TRAITEMENT DE L'ACETALDEHYDE DANS UN MELANGE N ₂ /CH ₃ CHO (C ₀ = 5000PPM).....	125
FIGURE 62 TRAITEMENT DE L'ACETALDEHYDE DANS LE REACTEUR UV 510 DANS UN MELANGE N ₂ /CH ₃ CHO POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES (C ₀ = 5000 PPM, 3000 PPM, 1000 PPM, 500 PPM).....	126
FIGURE 63 CONCENTRATION DU METHANE DANS LE REACTEUR UV 510 POUR LES MELANGES EN N ₂ /CH ₃ CHO POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACETALDEHYDE.....	128
FIGURE 64 ELIMINATION DE L'ACETALDEHYDE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE C ₀ = 5000 PPM ET PREDICTIONS DU MODELE POUR LES SCHEMAS CINETIQUES A, B, C ET D.....	134
FIGURE 65 MODELISATION DU TRAITEMENT DE L'ACETALDEHYDE EN MELANGE N ₂ / CH ₃ CHO INTRODUCTION DU QUENCHING DES ETATS SINGLETES ET DE L'ETAT TRIPLET - MODELE 1, 2 ET 3 – C ₀ = 5000PPM.....	135
FIGURE 66 PREDICTIONS DU MODELE DES CONCENTRATIONS DE CO, CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , CH ₃ COCH ₃ , CH ₃ CN, CH ₂ CO, CO ₂ ET CH ₂ O DANS LE VOLUME DU REACTEUR UV 510 AVEC LE SCHEMA CINETIQUE 1.1 COMPAREES AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LES DIFFERENTS MELANGES INITIAUX	140
FIGURE 67 TAUX DE REACTIONS DE L'ACETALDEHYDE (C ₀ =5000 PPM).....	143
FIGURE 68 PARTS DES DIFFERENTS PROCESSUS DANS LA DESTRUCTION DE L'ACETALDEHYDE (C ₀ =5000 PPM)	144
FIGURE 69 SELECTIVITE CARBONE POUR LE METHANE, L'ETHANE, L'ETHENE, L'ACETYLENE, L'ACETONE ET LE MONOXYDE DE CARBONE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE ...	145
FIGURE 70 SELECTIVITE HYDROGENE POUR L'ETHANE, L'ETHENE ET L'HYDROGENE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE.....	145
FIGURE 71 PERTE TOTALE ET GAIN TOTAL D'HYDROGENE C ₀ = 5000 PPM	147
FIGURE 72 TAUX DES REACTIONS DE GAINS DE H ₂ LES NUMEROS DES REACTIONS SONT REPORTEES DANS LE TABLEAU 25 C ₀ = 5000 PPM.....	148
FIGURE 73 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE H ₂ DANS LE VOLUME TOTAL DU REACTEUR UV 510 ET COMPARAISON AUX PREDICTIONS DU MODELE.....	148
FIGURE 74 PROCESSUS DE PRODUCTION DU METHANE DANS LE REACTEUR UV510.....	149
FIGURE 75 PARTS DES REACTIONS DANS LA PRODUCTION DU METHANE DANS UN MELANGE A 5000 PPM D'ACETALDEHYDE.....	150
FIGURE 76 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE METHANE DANS LE VOLUME TOTAL DU REACTEUR UV 510 ET COMPARAISON AUX PREDICTIONS DU MODELE EN BOUCLE.....	150
FIGURE 77 PART DES DIFFERENTS PROCESSUS DE PERTE D'ETHANE DANS UN MELANGE AZOTE ACETALDEHYDE A 5000PPM.....	152
FIGURE 78 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION D'ETHANE DANS LE VOLUME TOTAL DU REACTEUR UV 510 ET COMPARAISON AVEC LES PREDICTIONS DU MODELE EN BOUCLE.....	152
FIGURE 79 CONCENTRATION D'ETHENE DANS LE VOLUME TOTAL DU REACTEUR UV 510 ET COMPARAISON AVEC LES PREDICTIONS DU MODELE EN BOUCLE.....	153
FIGURE 80 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION D'ACETYLENE DANS LE VOLUME TOTAL DU REACTEUR UV 510 ET COMPARAISON AVEC LES PREDICTIONS DU MODELE EN BOUCLE.....	153

FIGURE 81 CONCENTRATION DE HCN PREDITE PAR LE MODELE PHOTO DECLENCHE POUR UNE IMPULSION DE COURANT ET POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES D'ACETALDEHYDE.....	155
FIGURE 82 CONCENTRATION D'ACETONITRILE MESUREE DANS LE VOLUME TOTAL DU REACTEUR UV510 POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES D'ACETALDEHYDE	155
FIGURE 83 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION D'ACETONE DANS LE VOLUME TOTAL DU REACTEUR UV 510 ET COMPARAISON AUX PREDICTIONS DU MODELE EN BOUCLE.....	157
FIGURE 84 EVOLUTION DES VITESSES DE REACTIONS DU MONOXYDE DE CARBONE DANS UN MELANGE DE N ₂ /CH ₃ CHO A 5000 PPM D'ACETALDEHYDE	159
FIGURE 85 PARTS DES DIFFERENTS PROCESSUS DANS LA PRODUCTION DE MONOXYDE DE CARBONE DANS UN MELANGE DE N ₂ /CH ₃ CHO A 5000 PPM D'ACETALDEHYDE	159
FIGURE 86 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU MONOXYDE DE CARBONE DANS LE VOLUME TOTAL DU REACTEUR UV 510 ET COMPARAISON AUX PREDICTIONS DU MODELE EN BOUCLE.....	160
FIGURE 87 LIMITE DU BILAN CARBONE EXPERIMENTAL ET CONCENTRATION CARBONE PREDITE PAR LE MODELE DU CH ₂ CO DU CH ₂ O DU CO ₂ ET DU HCN.....	162
FIGURE 88 CONCENTRATION DE N ₂ O DANS LE VOLUME DE LA DECHARGE PRODUITE PAR LE REACTEUR UV 510 POUR UNE IMPULSION D'ENERGIES 3.5 J ET 4.6 J (23 kV) POUR DIFFERENTES CONCENTRATION D'OXYGENE	169
FIGURE 89 COMPARAISON DES PREDICTIONS DU MODELE AVEC LES MESURES DE CONCENTRATION DE N ₂ O PRODUIT DANS LE VOLUME DE LA DECHARGE DANS DIFFERENTS MELANGES N ₂ /O ₂ POUR UNE ENERGIE DE 3.5 J PAR IMPULSION (20 kV)	171
FIGURE 90 COMPARAISON DES PREDICTIONS DU MODELE AVEC LES MESURES DE CONCENTRATION DE N ₂ O PRODUIT DANS LE VOLUME DE LA DECHARGE DANS DIFFERENTS MELANGES N ₂ /O ₂ POUR UNE ENERGIE DE 4.6 J PAR IMPULSION (23 kV)	172
FIGURE 91 VITESSE DE REACTION POUR LE SCHEMA CINETIQUE F1 A 5% O ₂	173
FIGURE 92 PARTS DE LA PRODUCTION DE N ₂ O EN FONCTION DE LA CONCENTRATION D'OXYGENE.....	173
FIGURE 93 PARTS DES PROCESSUS DANS LA PRODUCTION DE NO ₂ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION D'OXYGENE DANS LE MELANGE	174
FIGURE 94 : CONCENTRATION DE N ₂ O DANS LES MELANGES N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO ET N ₂ /O ₂ A 23 kV (15 % BARRE D'ERREUR) ET COMPARAISON AUX PREDICTIONS DU MODELE (TRAIT PLEIN)	175
FIGURE 95 PARTS DES 3 PROCESSUS IMPORTANTS DANS LA PRODUCTION D'OXYDE NITREUX DANS LA DECHARGE DU REACTEUR UV 510 EN FONCTION DE LA CONCENTRATION D'OXYGENE.....	176
FIGURE 96 DENSITE DE N ₂ O PRODUIT PAR LA REACTION N + NO ₂	177
FIGURE 97 DENSITE DE N ₂ O PRODUIT PAR LA REACTION N ₂ (A) + O ₂	177
FIGURE 98 SCHEMA CINETIQUE DE LA PRODUCTION DE N ₂ O ET DE LA CONVERSION D'ACETALDEHYDE A : CH ₃ NO ₂ ; CH ₃ ONO ₂ ; CH ₃ CO ₃ NO ₂ - B : HNO ; NO ; N ₂ ; HO ₂ - C : H ₂ O, N, H, HNO	178
FIGURE 99 CHROMATOGRAMME OBTENU POUR UN ECHANTILLON PROVENANT D'UN MELANGE N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO A 20 % D'OXYGENE ET DE CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE DE 5000 PPM APRES 500 DECHARGES DANS L'UV510 (23kV).....	179
FIGURE 100 CHROMATOGRAMME OBTENU POUR UN ECHANTILLON PROVENANT D'UN MELANGE N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO A 20 % D'OXYGENE ET DE CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE DE 5000 PPM APRES 500 DECHARGES DANS L'UV510 (23kV)	179
FIGURE 101 DENSITE DE RADICAL AU COURS DE LA POST-DECHARGE POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS D'OXYGENE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE DE 5000 PPM D'ACETALDEHYDE.....	180
FIGURE 102 DENSITE DE RADICAUX PREDITE PAR LE MODELE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE DE 5000 PPM EN ACETALDEHYDE	181
FIGURE 103 CONCENTRATION MAXIMUM DE RADICAL OH MESUREE ([OH] _{MAX}) AVEC CONFRONTATION AUX PREDICTIONS DU MODELE AUTO COHERENT	182

FIGURE 104 PREDICTIONS DU MODELE POUR QUELQUES ESPECES AU COURS DE LA POST DECHARGES ET DENSITE DE OH MESUREE POUR 5% D'OXYGENE, 5000 PPM D'ACETALDEHYDE, ET 4.6 J PAR IMPULSION.....	182
FIGURE 105 SEUIL DE DETECTION DU RADICAL OH DANS UN MELANGE AVEC 20 % D'OXYGENE POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACETALDEHYDE DANS LE MELANGE.....	183
FIGURE 106 EVOLUTION DE LA DENSITE DE RADICAL HYDROXYLE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION D'ACETALDEHYDE.....	184
FIGURE 107 MAXIMUM DE CONCENTRATION DU RADICAL HYDROXYLE POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACETALDEHYDE (MESURES ET PREDICTIONS DU MODELE)	184
FIGURE 108 DENSITE DU RADICAL HYDROXYLE POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES D'ACETALDEHYDE (PREDICTIONS DU MODELE)	185
FIGURE 109 COMPARAISON DE LA CONCENTRATION DE RADICAL HYDROXYLE A 5000 PPM ET A 20 % D'OXYGENE POUR L'ETHANE, L'ACETONE, ET L'ACETALDEHYDE.....	187
FIGURE 110 CONCENTRATION DU RADICAL OH MESUREE A 0.5 μ S (EN HAUT) ET A 1 μ S (EN BAS)	188
FIGURE 111 DESTRUCTION DE L'ACETALDEHYDE DANS LE VOLUME DE DECHARGE EN FONCTION DU POURCENTAGE D'OXYGENE POUR $C_0 = 5000$ PPM.....	191
FIGURE 112 SELECTIVITE CARBONE ET TAUX DE DESTRUCTION DE L'ACETALDEHYDE POUR UNE DECHARGE DANS LE VOLUME DE PLASMA (PREDICTIONS DU MODELE).....	192
FIGURE 113 PARTS DES DIFFERENTS PROCESSUS DANS LA CONVERSION DE L'ACETALDEHYDE $C_0=5000$ PPM	193
FIGURE 114 CONCENTRATION DE METHANE MESUREE DANS LES MELANGES A 0% ET A 20 % D'OXYGENE POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACETALDEHYDE DANS LE VOLUME DE LA DECHARGE (MESURES : POINTS – PREDICTIONS DU MODELE : TRAIT).....	194
FIGURE 115 CONCENTRATION DE METHANE DANS DIFFERENTS MELANGES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE DANS DES MELANGES AVEC UNE CONCENTRATION INITIALE DE 5000PPM EN ACETALDEHYDE	195
FIGURE 116 CONCENTRATION DE METHANE DANS LE VOLUME TOTAL DU REACTEUR UV510 EN FONCTION DU POURCENTAGE OXYGENE, POUR DES CONCENTRATIONS INITIALES EN ACETALDEHYDE DE 5000PPM - COMPARAISON AVEC LES PREDICTIONS DU MODELE	196
FIGURE 117 MESURES ET PREDICTIONS DU MODELE CONCERNANT LA CONCENTRATION D'ETHANE PRODUIT DANS LE VOLUME DE DECHARGE DU REACTEUR UV 510 POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN OXYGENE	197
FIGURE 118 MESURES ET PREDICTIONS DU MODELE CONCERNANT LA CONCENTRATION D'ETHENE PRODUIT DANS LE VOLUME DE DECHARGE DU REACTEUR UV 510 POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN OXYGENE	198
FIGURE 119 MESURES ET PREDICTIONS DU MODELE CONCERNANT LA CONCENTRATION D'ACETYLENE PRODUIT DANS LE VOLUME DE DECHARGE DU REACTEUR UV 510 POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN OXYGENE.....	198
FIGURE 120 COUT ENERGETIQUE NTP PAR MOLECULE DU TRAITEMENT DE L'ACETALDEHYDE	200
FIGURE 121 VISUALISATION DE LA DECHARGE DU REACTEUR DBD PLANE DANS UN MELANGE D'AZOTE PUR PAR LA FLASHCAM.....	207
FIGURE 122 PRESENTATIONS DES DIFFERENTS INSTANTS DES PRISES D'IMAGE (FIGURE 123) ET L'INTENSITE DE LA DECHARGE EN AZOTE PUR.....	208
FIGURE 123 VISUALISATION D'UNE DECHARGE PRODUITE PAR LA DBD PLAN DANS UN MELANGE N_2/O_2 A 20% D'OXYGENE AVEC UNE FREQUENCE D'IMPULSION DE 100 HZ	208
FIGURE 124 SCHEMA POUR UNE EXPLICATION QUALITATIVE DE LA QUASI-HOMOGENEITE DE LA DECHARGE PLANE - 1 : AVANT L'IMAGE (A) – 2 : IMAGE (A) – 3 : IMAGE (C).....	210

FIGURE 125 VISUALISATION D'UNE DECHARGE PRODUITE PAR LE REACTEUR TIGE-CYLINDRE POUR UN DEBIT DE 500 CC/ MIN D'AZOTE PURE (FLASH CAM - OBJECTIF UV) AVEC UNE FREQUENCE D'IMPULSION DE 100 HZ	210
FIGURE 126 VISUALISATION D'UNE DECHARGE PRODUITE PAR LE REACTEUR TIGE-CYLINDRE POUR UN DEBIT DE 500 CC/ MIN D'UN MELANGE AZOTE-OXYGENE A 20% D'OXYGENE (FLASH CAM - OBJECTIF UV) AVEC UNE FREQUENCE D'IMPULSION DE 100 HZ	211
FIGURE 127 VISUALISATION D'UNE DECHARGE PRODUITE PAR LE REACTEUR TIGE-CYLINDRE POUR UN DEBIT DE 500 CC/ MIN D'UN MELANGE AZOTE-ACETALDEHYDE 500 PPM D'ACETALDEHYDE (FLASH CAM - OBJECTIF UV) AVEC UNE FREQUENCE D'IMPULSION DE 100 HZ	212
FIGURE 128 ENERGIE D'IMPULSION POUR LES MELANGES N ₂ /O ₂ A 20 %, 10 % ET 2% D'OXYGENE EN FONCTION DE LA FREQUENCE - TENSION APPLIQUEE = 30 kV	213
FIGURE 129 CONCENTRATION D'OZONE MESUREE POUR UNE FREQUENCE D'IMPULSION CONSTANTE A 50 HZ EN FONCTION DE L'ENERGIE D'IMPULSION POUR LE REACTEUR PLAN - POURCENTAGE DE O ₂ DONNE SUR LA FIGURE	214
FIGURE 130 CONCENTRATION D'OZONE EN SORTIE DU REACTEUR CYLINDRIQUE POUR UNE FREQUENCE D'IMPULSION CONSTANTE A 50 HZ EN FONCTION DE L'ENERGIE D'IMPULSION	214
FIGURE 131 SCHEMATISATION DE L'EVACUATION DES GAZ DANS LE REACTEUR DBD PLAN-PLAN.....	215
FIGURE 132 CONCENTRATION D'OZONE (MESUREE A LA STABILISATION) EN FONCTION DE L'ENERGIE SPECIFIQUE POUR LES MELANGES N ₂ /O ₂ A 20%, 10 % ET 2 % D'OXYGENE POUR LES DEUX REACTEURS DBD	218
FIGURE 133 CONCENTRATION D'OZONE DANS LA DECHARGE CYLINDRIQUE, POUR 10 % D'OXYGENE, EN FONCTION DE L'ENERGIE SPECIFIQUE	220
FIGURE 134 COEFFICIENT DES REACTIONS DE CREATION ET DE PERTE DE L'OZONE	221
FIGURE 135 PRISES DE MESURES DE LA CONCENTRATION DE N ₂ O POUR LA DBD CYLINDRIQUE A 225 HZ ET 20 % D'OXYGENE	222
FIGURE 136 MESURE DE N ₂ O A 20% D'OXYGENE POUR UN MELANGE N ₂ /O ₂ POUR LA DBD CYLINDRIQUE.....	223
FIGURE 137 CONCENTRATION DE N ₂ O EN SORTIE DE LA DECHARGE CYLINDRIQUE A LA STABILISATION ..	224
FIGURE 138 NOMBRE DE MOLECULES DE N ₂ O PAR JOULE POUR L'UV 510, LA DBD PLAN ET LA DBD CYLINDRIQUE.....	224
FIGURE 139 COMPARAISON A MEME ENERGIE DE LA DBD CYLINDRIQUE ET LA DBD PLANE POUR UN MELANGE N ₂ /CH ₃ CHO.....	227
FIGURE 140 CONCENTRATION D'ACETALDEHYDE POUR LA DBD PLAN (SORTIE DU REACTEUR C _{EXIT} ET SORTIE DE LA DECHARGE C _{ACTIF}) ET POUR LA DBD CYLINDRIQUE EN SORTIE DU REACTEUR POUR 2% D'O ₂ ET 480 PPM DE CH ₃ CHO	227
FIGURE 141 CONCENTRATION D'ACETALDEHYDE POUR LA DBD PLAN (SORTIE DU REACTEUR C _{EXIT} ET SORTIE DE LA DECHARGE C _{ACTIF}) ET POUR LA DBD CYLINDRIQUE EN SORTIE DU REACTEUR POUR 10% O ₂ ET CH ₃ CHO 480 PPM	228
FIGURE 142 ENERGIES CARACTERISTIQUES DE DESTRUCTION DE L'ACETALDEHYDE POUR UNE CONCENTRATION INITIALE D'ENVIRON 500 PPM DANS LES REACTEURS UV510 ET DBD	229
FIGURE 143 SOUS PRODUITS MESURES LORS DE LA CONVERSION DE L'ACETALDEHYDE DANS UN MELANGE N ₂ /CH ₃ CHO DANS LA DBD CYLINDRIQUE C ₀ = 480 PPM.....	230
FIGURE 144 SOUS PRODUITS MESURES LORS DE LA CONVERSION DE L'ACETALDEHYDE DANS UN MELANGE N ₂ /CH ₃ CHO DANS LA DBD PLANE C ₀ = 480 PPM.....	231
FIGURE 145 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION D'ETHENE ET D'ACETYLENE EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE POUR LES REACTEURS PLAN ET CYLINDRIQUE DANS UN MELANGE N ₂ /CH ₃ CHO C ₀ = 480 PPM.....	231
FIGURE 146 EVOLUTION DE LA CONCENTRATION D'ETHANE EN FONCTION DE L'ENERGIE DEPOSEE POUR LES REACTEURS PLAN ET CYLINDRIQUE DANS UN MELANGE N ₂ /CH ₃ CHO C ₀ = 480 PPM	232
FIGURE 147 CONCENTRATIONS DE CO, CH ₄ ET H ₂ EN SORTIE DES DECHARGES DBD	232

FIGURE 148 SELECTIVITE CARBONE DE L'ACETONITRILE POUR LES DEUX REACTEURS DBD ET DE L'UV 510 POUR UNE IMPULSION DE 92 J/L	233
FIGURE 149 SELECTIVITE CARBONE DU CO ET DU CH ₄ POUR LA CONVERSION DE 500 PPM D'ACETALDEHYDE POUR LES REACTEURS DBD, ET POUR L'UV 510 POUR UNE IMPULSION DE 92 J/L	233
FIGURE 150 CONCENTRATION D'OZONE MESUREE (A LA STABILISATION) EN FONCTION DE L'ENERGIE SPECIFIQUE EN SORTIE DE LA DECHARGE CYLINDRIQUE DANS DES MELANGES SANS ET AVEC 480 PPM ACETALDEHYDE POUR 2 %, 5 % ET 10% D'OXYGENE.	234
FIGURE 151 CONCENTRATION DE PROTOXYDE D'AZOTE EN SORTIE DE LA DECHARGE CYLINDRIQUE EN FONCTION DE L'ENERGIE SPECIFIQUE DANS DES MELANGES AVEC ET SANS ACETALDEHYDE POUR 2 %, ET 10% D'OXYGENE.	235
FIGURE 152 SELECTIVITE CARBONE DU MONOXYDE DE CARBONE POUR LA CONVERSION DE L'ACETALDEHYDE PAR LA DECHARGE CYLINDRIQUE EN FONCTION DE L'ENERGIE SPECIFIQUE DANS DES MELANGES DE 0%, 2 %, 5 % ET 10% D'OXYGENE	236
FIGURE 153 SELECTIVITE CARBONE DU METHANE DANS LE REACTEUR CYLINDRIQUE EN FONCTION DE L'ENERGIE SPECIFIQUE POUR DIFFERENTES CONCENTRATIONS D'OXYGENE DANS LE MELANGE	236
FIGURE 154 PREDICTIONS DU MODELE « AzAc0 » DE LA DBD CYLINDRIQUE DANS UN MELANGE CONTENANT DE L'AZOTE ET DE L'ACETALDEHYDE (C ₀ =480 PPM).....	239
FIGURE 155 CONFRONTATION MESURE ET MODELISATION DANS LE CAS DE LA DBD CYLINDRIQUE DANS UN MELANGE N ₂ /CH ₃ CHO (C ₀ =480 PPM)	241
FIGURE 156 MODELISATION DE LA PRODUCTION D'OZONE ET DE PROTOXYDE D'AZOTE DA PAR LA DECHARGE CYLINDRIQUE EN FONCTION DE LA FREQUENCE	242
FIGURE 157 CONCENTRATION D'ACETALDEHYDE EN SORTIE DU REACTEUR POUR DES MELANGES N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO 2 %, 5% ET 10% D'OXYGENE ET 480 PPM D'ACETALDEHYDE POUR LA DBD CYLINDRIQUE.....	244
FIGURE 158 CONCENTRATION D'OZONE (MODELE ET EXPERIENCE) DANS LES MELANGES N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO 2 %, 5% ET 10% D'OXYGENE ET 480 PPM D'ACETALDEHYDE POUR LA DBD CYLINDRIQUE.....	245
FIGURE 159 CYCLE DE CHAPMAN, A: EN L'ABSENCE DE COV, B: EN PRESENCE DE COV [179].....	254
FIGURE 160 HISTORIQUE DU DEVELOPPEMENT DES LASERS QCL	256
FIGURE 161 PRINCIPE DU QCL.....	257
FIGURE 162 LASER QCL.....	257
FIGURE 163 CARACTERISTIQUES COURANT TENSION DE LA DIODE LASER	258
FIGURE 164 IMPULSIONS LASER	258
FIGURE 165 : SPECTRES DE TRANSMISSION EXPERIMENTAUX TYPIQUES : A) SPECTRE DE LA LAMPE FLASH TRANSMIS EN ABSENCE DE OH, B) SPECTRE TRANSMIS 10 μs APRES UNE DECHARGE DANS UN MELANGE N ₂ - O ₂ (20%) - H ₂ O(2%) A UNE PRESSION TOTALE DE 460 MBAR.....	259
FIGURE 166 : SIMULATION DE SPECTRES. A) COEFFICIENT D'ABSORPTION CALCULE EN SUPPOSANT UNE DENSITE TOTALE DE OH DE 1.0×10 ¹⁵ CM ⁻³ ET UNE TEMPERATURE (ROTATION ET TRANSLATION) DE 350 K. B) SPECTRE TRANSMIS CALCULE.	262
FIGURE 167 : MESURE DE L'ABSORPTION A _{EXP} (λ ₀)=1-I _T (λ ₀)/I ₀ (λ ₀) POUR LE PIC N°8	264
FIGURE 168 : CALCUL DE L'ABSORPTION SUR LE PIC N°8 EN FONCTION DE LA DENSITE DU NIVEAU ROTATIONNEL OH(X ² Π, v''=0, F1(1)).....	264

Table des tableaux

TABLEAU 1 PROPRIETES DES FILAMENTS (MICRO-DECHARGES) DANS UNE DECHARGE HAUTE PRESSION DANS LES MELANGES N_2/O_2	41
TABLEAU 2 TRAVAUX EFFECTUES AVEC LES REACTEURS PHOTO DECLENCHEES PAR UV AU LPGP	50
TABLEAU 3 ETATS DE L'AZOTE MOLECULAIRE ET ATOMIQUE [35]	54
TABLEAU 4 ETATS EFFECTIFS DE L'OXYGENE MOLECULAIRE ET ATOMIQUE [35]	57
TABLEAU 5 PRINCIPALES ESPECES NEUTRES RENCONTREES DANS UN PLASMA N_2/O_2	60
TABLEAU 6 ENERGIES DES TRANSITIONS DE L'ACETALDEHYDE (eV) [111].....	65
TABLEAU 7 IONS OBSERVES APRES IMPACTS ELECTRONIQUES SUR L'ACETALDEHYDE EN FONCTION DE L'ENERGIE SEUIL D'IONISATION [121].....	66
TABLEAU 8 COEFFICIENT DE QUENCHING DU METASTABLE D'AZOTE A ($K(A)$) ET DU METASTABLE A' ($K(A')$) A 298 K PAR DIFFERENTES MOLECULES.....	68
TABLEAU 9 BIBLIOGRAPHIE SUR LE TRAITEMENT DE L'ACETALDEHYDE PAR PLASMAS FROIDS (SANS CATALYSEUR).....	69
TABLEAU 10 BIBLIOGRAPHIE SUR LA DESTRUCTION DE L'ACETALDEHYDE PAR PLASMA ET PAR CATALYSE	72
TABLEAU 11 EXEMPLE DE TENSION DE CLAQUAGE POUR LA DBD CYLINDRIQUE ET LA DBD PLANE (FREQUENCE 50 Hz – MOYENNE SUR 300 IMPULSIONS)	101
TABLEAU 12 CONCENTRATION D'ACETALDEHYDE DETRUITE PAR UNE DECHARGE ($[CH_3CHO]_D$), NOMBRE DE DECHARGES CARACTERISTIQUE (N_c) ET ENERGIE CARACTERISTIQUE (B).....	127
TABLEAU 13 PRODUCTION DES ESPECES EN PPM/PULSE DANS LE VOLUME DE DECHARGE	128
TABLEAU 14 POURCENTAGE D'ESPECES IDENTIFIEES ET QUANTIFIEES DANS LE BILAN CARBONE ET BILAN HYDROGENE	129
TABLEAU 15 SELECTIVITE CARBONE DU METHANE, DU MONOXYDE DE CARBONE ET DE L'ACETONITRILE	130
TABLEAU 16 SELECTIVITE HYDROGENE DU METHANE ET DU DIHYDROGENE.....	130
TABLEAU 17 COUT ENERGETIQUE DE LA DESTRUCTION DE LA MOLECULE D'ACETALDEHYDE PAR LE REACTEUR UV 510 DANS LES CONDITIONS DE L'EXPERIENCE (460 MBAR ET 298 K) ET DANS LES CONDITIONS NORMALES DE TEMPERATURE ET DE PRESSION (1013.25 MBAR ET 273.15 K)	131
TABLEAU 18 RECAPITULATIF DES SCHEMAS CINETIQUES A, B, C, D NE PRENANT EN COMPTE QUE LES COLLISIONS ELECTRONIQUES POUR LA DESTRUCTION DE L'ACETALDEHYDE	133
TABLEAU 19 RECAPITULATIF DES DIFFERENTS MODELES PRENANT EN COMPTE LES METASTABLES DE L'AZOTE (K EN $CM^3.S^{-1}$)	135
TABLEAU 20 ENTHALPIE DE FORMATION DE L'ACETALDEHYDE, DES METASTABLES D'AZOTE MIS EN JEU ET DES PROBABLES RADICAUX ET MOLECULES PRODUITS PAR LA DISSOCIATION DE L'ACETALDEHYDE.	136
TABLEAU 21 TAUX DE BRANCHEMENT EN % DES SCHEMAS CINETIQUES PRELIMINAIRES (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0) ET DU SCHEMA CINETIQUE FINAL (1.1) DES VOIES DE DISSOCIATION DE L'ACETALDEHYDE PAR LE QUENCHING DE $N_2(A)$ ET $N_2(A')$	137
TABLEAU 22 REACTIONS DU RADICAL METHYLE CH_3	138
TABLEAU 23 VOIES DE SORTIE DU QUENCHING DES METASTABLES D'AZOTE PAR L'ACETALDEHYDE (SCHEMA 1.1)	141
TABLEAU 24 REACTIONS CHIMIQUES METTANT EN JEU DE L'ACETALDEHYDE DANS UN PLASMA D'AZOTE	142
TABLEAU 25 REACTIONS MAJEURES DU DIHYDROGENE.....	147
TABLEAU 26 REACTIONS MAJEURES DU METHANE	149
TABLEAU 27 PROCESSUS DE PERTE DE L'ETHANE LORS DE LA DECHARGE	151
TABLEAU 28 REACTIONS DE PRODUCTION DE CYANURE D'HYDROGENE DANS UN PLASMA AZOTE- ACETALDEHYDE.....	154
TABLEAU 29 REACTION METTANT EN JEU L'ACETONITRILE DANS UN PLASMA AZOTE ACETALDEHYDE.....	156
TABLEAU 30 CINETIQUE DU CYANO RADICAL CN DANS UN PLASMA AZOTE ACETALDEHYDE	156

TABLEAU 31 REACTIONS DE L'ACETONE (CH_3COCH_3)	157
TABLEAU 32 POURCENTAGE DE PRODUCTION D'ACETONE DANS LE BILAN CARBONE DE L'ACETALDEHYDE POUR LES DIFFERENTES CONCENTRATIONS INITIALES.....	158
TABLEAU 33 REACTION PRINCIPALES DE PRODUCTION ET DE PERTE DU MONOXYDE DE CARBONE DANS UN MELANGE AZOTE ET ACETALDEHYDE.	158
TABLEAU 34 REACTION DE PRODUCTION DE CO_2 DANS LES MELANGES $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$	161
TABLEAU 35 CINETIQUE DE CH_2CO	161
TABLEAU 36 CARBONES RESTANTS ISSUS DE LA CONVERSION DE L'ACETALDEHYDE QUI N'ONT PAS ETE IDENTIFIES	162
TABLEAU 37 REACTION DE L'OXYDE NITREUX CONNUES DANS LA BIBLIOGRAPHIE.....	170
TABLEAU 38 COEFFICIENTS DES SCHEMAS CINETIQUES ($\text{CM}^3.\text{S}^{-1}$)	171
TABLEAU 39 REACTIONS METTANT EN JEU LE NO_2 DANS LA CINETIQUE DU MELANGE N_2/O_2	174
TABLEAU 40 REACTIONS DU RADICAL NH	176
TABLEAU 41 REACTIONS MAJORITAIRES DE PRODUCTION DU RADICAL HYDROXYLE DANS UN MELANGE INITIAL DE 5 % D'OXYGENE ET 5000 PPM D'ACETALDEHYDE, AVEC LES PARTS DE CHAQUE PROCESSUS	185
TABLEAU 42 REACTIONS MAJORITAIRES CONSOMMANT LE RADICAL HYDROXYLE DANS UN MELANGE INITIAL CONTENANT 5 % D'OXYGENE ET 5000 PPM D'ACETALDEHYDE, AVEC LES PARTS DE CHAQUE PROCESSUS	186
TABLEAU 43 REACTIONS METTANT EN JEU LES RADICAUX PERACETIQUES.....	186
TABLEAU 44 REACTION DE QUENCHING DES METASTABLES D'AZOTE PAR L'ACETALDEHYDE, L'ETHANE ET L'ACETONE.....	189
TABLEAU 45 REACTION D'OXYDATION PAR L'OXYGENE ATOMIQUE DE L'ETHANE, DE L'ACETONE ET DE L'ACETALDEHYDE.....	190
TABLEAU 46 REACTION D'OXYDATION PAR LE RADICAL HYDROXYLE DE L'ETHANE, DE L'ACETONE ET DE L'ACETALDEHYDE.....	190
TABLEAU 47 CONVERSION D'ACETALDEHYDE DANS LE VOLUME DE DECHARGE AVEC UNE CONCENTRATION INITIALE EN ACETALDEHYDE DE 5000 PPM.....	191
TABLEAU 48 REACTION D'OXYDATION DU RADICAL METHYLE AU COURS DE LA DECHARGE.....	194
TABLEAU 49 REACTION D'OXYDATION DU METHANE	194
TABLEAU 50 REACTION D'OXYDATION DE L'ETHANE.....	196
TABLEAU 51 COEFFICIENT D'OXYDATION DE L'ETHENE ET DE L'ACETYLENE AVEC L'OXYGENE ATOMIQUE ET LE RADICAL OH	198
TABLEAU 52 OXYDATION PAR L'OXYGENE MOLECULAIRE ET ATOMIQUE DES INTERMEDIAIRES PROBABLES ISSUS DE LA DISSOCIATION DE L'ACETALDEHYDE PAR LE QUENCHING DES METASTABLES DE L'AZOTE	199
TABLEAU 53 OXYDATION PAR LE RADICAL OH DES INTERMEDIAIRES PROBABLES ISSUS DE LA DISSOCIATION DE L'ACETALDEHYDE PAR LE QUENCHING DES METASTABLES DE L'AZOTE.....	199
TABLEAU 54 CONVERSION DE L'ACETALDEHYDE POUR UNE IMPULSION ($[\text{CH}_3\text{CHO}]_0$), ET ENERGIE CARACTERISTIQUE (B) A 20% D'OXYGENE.....	200
TABLEAU 55 ENERGIES CARACTERISTIQUES MESUREES POUR LES TROIS REACTEURS ETUDIES.....	228
TABLEAU 56 PARAMETRE DE LA MODELISATION AZAC0 DE LA DISSOCIATION DE L'ACETALDEHYDE.....	238
TABLEAU 57 PARAMETRES DE CALCUL DE LA MODELISATION APPROCHE « AZAC1 » DE LA DBD CYLINDRIQUE DANS UN MELANGE CONTENANT DE L'AZOTE ET DE L'ACETALDEHYDE ($C_0=480$ PPM).....	240
TABLEAU 58 PARAMETRES DE LA MODELISATION « AZOX » APPROCHEE DE LA DBD CYLINDRIQUE EN MILIEU OXYGENE ($T = 300$ K)	242
TABLEAU 59 PARAMETRES UTILISES POUR LA MODELISATION D'UN MELANGE CONTENANT 480 PPM D'ACETALDEHYDE A $T=300\text{K}$	243

TABLEAU 60 ESPECES ETUDIEES LORS DES EXPERIENCES - * DESIGNNE LES ESPECES NON QUANTIFIES -
ITALIQUE DESIGNNE LES ESPECES EN TRACES (> 10 PPM) LORS DES EXPERIENCES 268

Index

- N_2^* \equiv Etat excité de l'azote (radiatif ou métastable)
- $\text{N}_2(\text{A})$ \equiv l'état métastable de l'azote triplet
- $\text{N}_2(\text{a}')$ \equiv les états métastables singlets de l'azote
- $\text{O}(^3\text{P})$ \equiv O \equiv oxygène atomique
- **Ozone** \equiv O_3
- **Acétaldéhyde** \equiv Ethanal \equiv CH_3CHO
- **Protoxyde d'azote** \equiv oxyde nitreux \equiv N_2O
- **NOx** \equiv Oxydes d'azote
- **COx** \equiv Oxydes de carbone
- **OH** \equiv Radical hydroxyle
- **k(T)** \equiv Coefficient de réaction à la température T en $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (2 corps) ou $\text{cm}^{-6} \cdot \text{s}^{-1}$ (3 corps)
- 1.5×10^{-A} \equiv 1.5(-A)
- $\Gamma(\text{i})$ \equiv Vitesse de la réaction i en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
- $\Lambda(\text{i})$ \equiv
- $\Psi(\text{i})$ \equiv % de la réaction i dans un ensemble de processus
- β \equiv Energie caractéristique de conversion en J/L
- E_i \equiv Energie par impulsion
- V_R \equiv Volume du réacteur
- V_P \equiv V_D \equiv Volume de plasma ou volume de décharge
- V_T \equiv Volume total
- T \equiv T_G \equiv température du gaz en kelvin sauf mention contraire
- **P** = Pression en mbar
- V_C = Tension de claquage
- **COV** \equiv composé organique volatil
- **PAN** \equiv peroxyacétyl nitrate
- **Td** \equiv Townsend \equiv $10^{-17} \text{V} \cdot \text{cm}^{-2}$
- E/N \equiv champ réduit en Td
- **eV** \equiv electron-volt $1.6 \cdot 10^{-19} \text{J}$
- T_e \equiv température électronique K
- T_i \equiv température ionique
- **DBD** \equiv Décharge à Barrière Diélectrique
- **GC** \equiv Gas Chromatography
- **GC MS** \equiv Gas Chromatography and Mass Spectrometer
- **H.T** \equiv Haute Tension

Introduction générale

L'homme a toujours cherché un moyen de maîtriser l'énergie et de trouver de nouveaux moyens de la produire. Avec la quête de nouvelles sources énergétiques, nous pouvons maintenant rajouter celle de la réduction des rejets de composés dangereux provenant principalement de la pétrochimie. Ces rejets sont dangereux pour l'homme et son environnement. D'abord, la découverte du phénomène du réchauffement planétaire a obligé la recherche de solutions pour réduire les gaz à effet de serre. Puis, les nouvelles avancées en médecine, qui prouvent un effet des produits chimiques sur la santé humaine, a renforcé l'intérêt de trouver des moyens efficaces de dépollution rapide.

De nos jours, la diminution de la pollution est devenue un enjeu très important car l'effet de certains polluants est notable sur la santé. Ces polluants sont les composés organiques volatils (ou C.O.V). Pour éviter un impact dramatique sur la santé publique, les autorités établissent des lois de plus en plus sévères sur le rejet des produits chimiques dans l'air qu'il soit intérieur ou extérieur (atmosphère).

Il a fallu alors innover dans la recherche de nouveaux systèmes pour répondre à ces normes. En dépollution, un critère important est le rapport entre la consommation en énergie du système et son efficacité. Le système de dépollution idéale doit réaliser une oxydation complète des espèces. Ainsi, dans le cas idéal, on doit obtenir en fin de procédé de l'eau et du dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone est le gaz à effet de serre le moins radiatif mais le plus présent dans l'atmosphère ; mais il est inerte vis-à-vis de la santé humaine.

Les composés organiques volatils, eux, ne sont pas inactifs dans l'environnement. En effet, ils induisent une chimie donnant lieu à la production d'autres espèces qui vont réagir à leur tour. Les COV modifient le cycle de l'ozone dans les basses couches de l'atmosphère. Il est donc important de bien comprendre leur cinétique et d'éviter leur rejet dans l'air ambiant.

Un moyen innovant et efficace pour traiter ces composés est d'utiliser des décharges électriques. Dans les plasmas froids, on produit des électrons relativement énergétiques capables d'exciter, ioniser et dissocier les molécules de gaz (N_2 , O_2 , COV). Les molécules polluantes se dissocient dans le plasma d'air et s'oxydent. Les sous-produits de conversion de COV dans les plasmas froids sont un problème. Aux énergies de travail, la dissociation des molécules présentes dans le milieu actif produit des radicaux

qui, en se recombinaison, créent des espèces qui sont également polluantes. Pour pallier ce problème, les décharges électriques sont le plus souvent couplées à un catalyseur. Il est important de connaître les sous-produits du procédé plasma qui arrivent sur la surface du catalyseur.

L'étude cinétique d'un plasma contenant un mélange de COV est très compliquée car les espèces créées sont très nombreuses. Il est d'abord important de comprendre d'un point de vue fondamental la cinétique de chacun des polluants et ensuite d'étudier le traitement de mélange. Dans le cadre de la thèse, pour effectuer ce travail, une molécule modèle a été choisie : ce sera l'acétaldéhyde (CH_3CHO). Le choix de l'acétaldéhyde n'est pas anodin car on retrouve la molécule en fin de nombreux procédés industriels. En particulier, l'introduction des biocarburants dans le parc automobile a favorisé les rejets en grande quantité de cet aldéhyde qui aura, à long terme, de probables impacts sur la santé humaine.

Deux aspects de la conversion de l'acétaldéhyde par la décharge sont étudiés. La cinétique de la conversion dans un plasma homogène et l'efficacité énergétique de la destruction de l'acétaldéhyde en fonction du mélange, de l'énergie déposée et en fonction de l'homogénéité de la décharge.

Ainsi, le principal objectif de la thèse est la description de la cinétique de conversion de l'acétaldéhyde en comprenant les principaux processus responsables de son élimination dans un plasma homogène et filamentaire dans un mélange contenant de l'azote et de l'oxygène. Il s'agit également de comprendre l'influence de la qualité spatiale du dépôt d'énergie (homogène ou filamentaire) et de la quantité d'énergie injectée dans le gaz sur traitement et sur la production d'espèces telles que l'ozone et le protoxyde d'azote.

Tout d'abord, l'étude cinétique s'effectuera dans un plasma homogène produit par un réacteur photo déclenché dans un mélange $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ en faisant varier la concentration des constituants du gaz (la concentration d'acétaldéhyde de 0 à 5000 ppm et la concentration de O_2 de 0 à 20%). Pour réaliser cette étude cinétique, nous réaliserons le suivi de la concentration de l'acétaldéhyde et de ses sous-produits de conversion (mélange $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ et $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$). Pour une meilleure compréhension du mélange $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$, nous étudierons la concentration de N_2O obtenue à partir d'un plasma dans un mélange N_2/O_2 . De plus, pour décrire la cinétique dans les mélanges oxygénés, nous nous appuyons sur l'évolution de la concentration du radical OH dans la post-décharge homogène qui est très important dans les mécanismes de destruction des COV.

Le dépôt d'énergie étant complètement maîtrisé dans le réacteur photo déclenché, le plasma homogène produit est totalement décrit grâce à une modélisation auto-cohérente. Le modèle auto-cohérent est un outil performant qui permet la validation du schéma cinétique développé.

A partir de l'étude cinétique validée en milieu homogène, nous réalisons une description de la conversion de l'acétaldéhyde dans les décharges filamenteuses produites par des réacteurs à barrière diélectrique (DBD). Il est présenté deux configurations d'électrodes pour ces réacteurs : plan-plan et tige-cylindre. La décharge plan-plan produit une décharge moins filamentaire que la décharge du réacteur à géométrie cylindrique.

Il est également réalisé un bilan énergétique en fonction de la qualité spatiale de la décharge (homogène avec le réacteur photodéclenché, peu filamentaire ou quasi-homogène avec le réacteur DBD plan-plan, très filamentaire avec le réacteur DBD tige cylindre).

Le premier chapitre introduit le sujet et discute de la dépollution et de la physico-chimie des plasmas froids d'air à pression atmosphérique. Les principaux réacteurs produisant un plasma froid et les applications qui en découlent sont présentés. Dans la présentation des espèces étudiées, une importance particulière sera portée aux molécules d'acétaldéhyde, d'ozone (O_3) et de protoxyde d'azote (N_2O).

Le second chapitre présente les montages expérimentaux et la modélisation. Nous décrivons le réacteur UV510 qui produit une décharge homogène et les réacteurs à barrière diélectrique (DBD) de géométrie plane (plan-plan) et cylindrique (tige-cylindre) produisant des décharges plus ou moins filamentaires. Nous y présentons aussi en détail les diagnostics mis en place.

Le troisième chapitre expose les résultats expérimentaux obtenus sur la décharge homogène dans le réacteur photo-déclenché UV 510. Les résultats de conversion de l'acétaldéhyde en mélange N_2 / CH_3CHO sont présentés ainsi que l'interprétation des mesures à l'aide d'un modèle auto-cohérent.

Dans le quatrième chapitre, la cinétique des mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$ est étudiée, ainsi que celle de N_2O dans les mélanges N_2/O_2 et $N_2/O_2/CH_3CHO$. Cette étude est faite en s'intéressant à l'évolution du radical OH dans la post-décharge homogène. Nous et également en regardant le rôle de l'oxygène sur la concentration des sous-produits.

Le cinquième et dernier chapitre présente les résultats obtenus avec les décharges plus ou moins filamenteuses. Les résultats de mesure sont comparés à ceux obtenus en

décharge homogène. Enfin, une comparaison des mesures avec les prédictions d'un modèle simplifié du réacteur DBD cylindrique est effectuée.

CHAPITRE I

I. Chapitre I - Théories, principes fondamentaux, enjeux environnementaux et problématiques

Ce chapitre discute des concepts et des théories abordés tout au long de la thèse. En premier lieu, le chapitre I s'intéresse à la problématique de la pollution de l'air et la réglementation en termes de rejets de polluants dans l'atmosphère, en définissant les polluants mis en jeu. En second lieu, en faisant un historique des techniques de dépollution, nous introduisons la technique innovante qui est la dépollution d'effluents gazeux par plasma. Pour bien expliquer la dépollution par plasma, il sera effectué des rappels de physique des plasmas, en insistant sur les plasmas hors-équilibre thermodynamique à haute pression et les applications qui en découlent. Tout au long de ce chapitre, il s'agira de mettre en évidence le couplage entre la physique et la chimie des plasmas. La Physique de la décharge est tout ce qui concerne le domaine de la génération du plasma et les phénomènes qui le caractérisent comme les collisions électroniques, la photo ionisation, les transferts d'énergie, l'aspect du plasma (homogène ou filamentaire) etc. Quant à la Chimie de la décharge, elle englobe toutes les réactions chimiques ou interactions entre atomes, molécules et radicaux qui interviennent pendant et après la décharge. Ensuite, les espèces étudiées dans la thèse seront présentées (acétaldéhyde, oxygène moléculaire, azote moléculaire, oxyde d'azote, ozone). Nous finirons ce chapitre en présentant la problématique et les objectifs de la thèse.

I.1. Dépollution

Dans cette partie « Dépollution », les principales espèces chimiques polluantes l'atmosphère, appelées « composés organiques volatils (COV) », sont définies. Nous décrirons les différents modes de leur émission et leur impact. Après nous verrons les techniques actuelles permettant de limiter ce rejet dans l'air ambiant.

I.1.1. Les Composés Organiques Volatils

Les avancées de la recherche en médecine montrent d'année en année l'impact des Composés Organiques Volatils (COV) sur la santé publique. Les COV sont des composés chimiques qui ont une forte pression de vapeur dans les conditions standard de température, soit supérieure à 0.01 kPa à 293 K selon la définition de la directive européenne n° 1999/13/CE. Une deuxième définition des COV considère les produits dont la température d'ébullition est inférieure à 250°C (inférieure à 100° C pour les plus volatils ou comprise entre 100 et 250 ° C pour les moins volatils selon la norme NF ISO 16000-6 [1]). Ils peuvent avoir des natures chimiques différentes (hydrocarbures, composés soufrés, aldéhydes, alcools, esters, cétones, etc.). Il n'y a que le méthane dont les propriétés diffèrent quelque peu des autres COV. Mais, en général, il n'est pas pris en compte dans les études sur les COV en raison de sa large présence naturelle dans l'air et de son innocuité. On parle souvent de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM). Les COV proviennent essentiellement de l'utilisation de solvants, par exemple, pour le dégraissage de métaux, l'application de peintures ou de vernis dans l'imprimerie etc. La combustion incomplète est responsable également de l'émission de COV en fin de procédé. Enfin, l'industrie chimique, par exemple, dans le domaine de la pétrochimie (raffinage de pétrole) ou pharmaceutique est responsable également de l'émission de COV dans l'air ambiant. Les « cocktails » de COV en faible concentration qui sont inhalés par les individus sont aussi dangereux à long terme, voire pire qu'un seul produit à haute concentration. Ainsi, les normes, en termes de taux d'émission pour les industriels, en particulier pour l'industrie automobile, sont de plus en plus sévères. Le premier protocole visant à réduire les émissions était le protocole de Genève en 1991. L'engagement pris par la France était de réduire ses émissions de 30% entre 1988 et 1999.

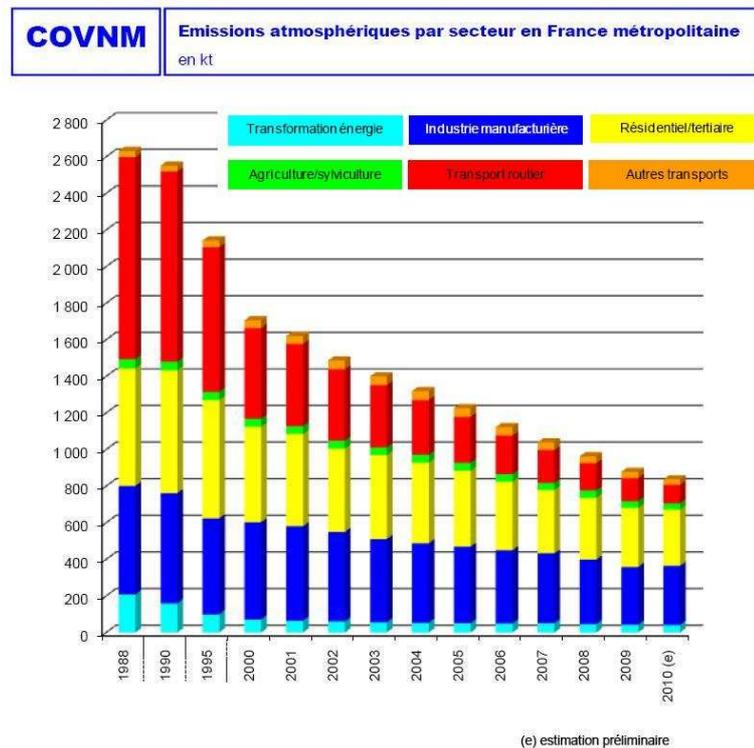


Figure 1 Evolution de l'émission de Composés Organiques volatils non méthaniques (COVNM) en France [2]

En effet, après l'année 2007, les émissions de COVNM passent sous la barre des 1000 kT par an. Cet engagement a été tenu mais de nombreux efforts doivent être encore réalisés. L'émission par le transport routier a été fortement réduite. La baisse est plus difficile pour les autres industries où les composés chimiques volatils ont une place importante dans leurs procédés.

Par exemple, dans la troposphère, sous l'effet du rayonnement solaire, les COV modifient le cycle de Chapman en augmentant la production d'ozone (voir annexe 1-A). Les COV rejetés directement dans l'atmosphère agissent particulièrement sur la physico-chimie de l'atmosphère tandis que les polluants rejetés dans un espace clos agissent directement sur la santé humaine. L'émission des COV pouvant s'effectuer dans les espaces clos ou bien directement dans l'atmosphère, nous allons distinguer deux types de pollution : la pollution intérieure et la pollution extérieure.

I.1.2. Pollution intérieure

La pollution est dite « intérieure » lorsqu'elle se retrouve dans les zones confinées comme dans les usines, habitacles de voiture et dans l'habitat. L'impact de cette pollution sur la santé est accentué par des temps d'exposition très longs et par le manque de ventilation des espaces de vie. La provenance des polluants est multiple et

leur nature chimique peut changer fortement qu'il s'agisse d'une industrie, d'un bureau ou d'un domicile. Si nous prenons le cas du domicile ou du bureau qui sont des espaces de vie, nous retrouverons sensiblement les mêmes polluants. Dans ces cas, les COV peuvent provenir de différentes sources comme la moquette, le papier peint, la peinture, la boiserie, etc. Les composés organiques volatils sont reconnaissables très facilement car l'odorat est très sensible à leur présence dans l'atmosphère contaminée. Les molécules odorantes provenant de ces matières ont souvent des fonctions aldéhydes ou des cycles aromatiques. Par exemple, les peintures vont dégager dans l'habitat beaucoup d'aldéhydes comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde etc. La Figure 2 nous montre la variété des polluants que l'on peut retrouver dans un bâtiment.

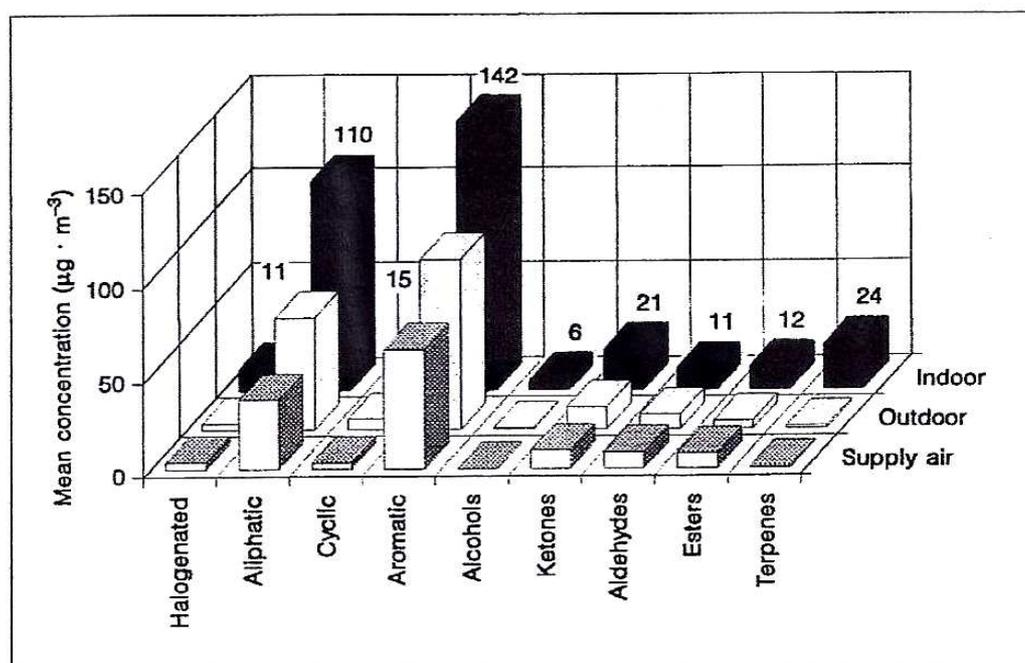


Figure 2 Concentration de COVs à l'intérieur (indoor), à l'extérieur (outdoor) et au niveau des aérations (supply air) du bâtiment [3]

Plusieurs techniques existent pour pallier cette pollution (en dehors de la ventilation). La photocatalyse [4] utilise, par exemple, des lampes sur les parois desquelles est déposé un film de TiO_2 qui est un catalyseur activé par le rayonnement UV. L'utilisation de plantes [5,6] qui assimilent les polluants par une synergie entre les bactéries vivant dans l'environnement de la plante et son métabolisme. Mais cette technique est efficace pour de très faible flux d'effluents. Pour ces deux procédés la convection naturelle de la pièce est très importante pour dépolluer efficacement dans tout le volume.

I.1.3. Pollution extérieure

La pollution extérieure peut avoir plusieurs provenances naturelles ou anthropiques. Les sources de pollution anthropiques étant un réel problème de nos jours, nous allons nous intéresser à la plus courante : la pollution automobile. La lutte contre la pollution automobile est une grande cause de nos jours, car ces rejets participent fortement à l'émission urbaine de COV et de gaz à effet de serre. Les automobiles sont responsables de deux types de pollution : les particules et les gaz polluants (CO₂, composés organiques volatiles dont hydrocarbures imbrûlés).

Dans le parc automobile, les véhicules fonctionnent principalement avec deux types de carburant : diesel ou essence. Les moteurs essence utilisent des carburants plus légers, en d'autres mots, l'indice de carbone du carburant des moteurs essence est moins élevé. Le fonctionnement de ces moteurs se fait avec un ratio carburant/air (richesse) élevé, tandis que les moteurs diesel sont optimisés pour les mélanges de richesse pauvre. Le rendement du moteur à allumage par compression est supérieur à celui du moteur à allumage commandé. Mais les différences ne s'arrêtent pas qu'au rendement et à l'efficacité, les sous-produits de combustion sont ainsi très différents, pour ces raisons, le moteur diesel rejette, par exemple, plus de particules et plus de NOx que le moteur essence en plus des nombreux gaz imbrûlés.

Pour réduire l'impact des rejets de carbones fossiles (CO₂ principalement) dans l'atmosphère, on utilise des carburants provenant de l'agriculture. Ce sont les biocarburants. Leur utilisation permet de diminuer l'apport de carbone fossile dans le bilan carbone de l'atmosphère. Ces biocarburants sont chimiquement différents des carburants fossiles car il peut s'agir d'alcools ou d'esters. Cela signifie qu'ils contiennent de l'oxygène dans leur formule brute. Ils sont soit utilisés seuls, soit mélangés aux hydrocarbures. Mais, ceux-ci, bien que leur impact soit moins dérangeant pour la concentration de gaz à effet de serre émis, conduisent à des sous produits de combustion d'autre nature. En effet, l'addition de produit oxygéné dans le carburant et l'utilisation de biocarburant change totalement la distribution en concentration des polluants. [7,8]

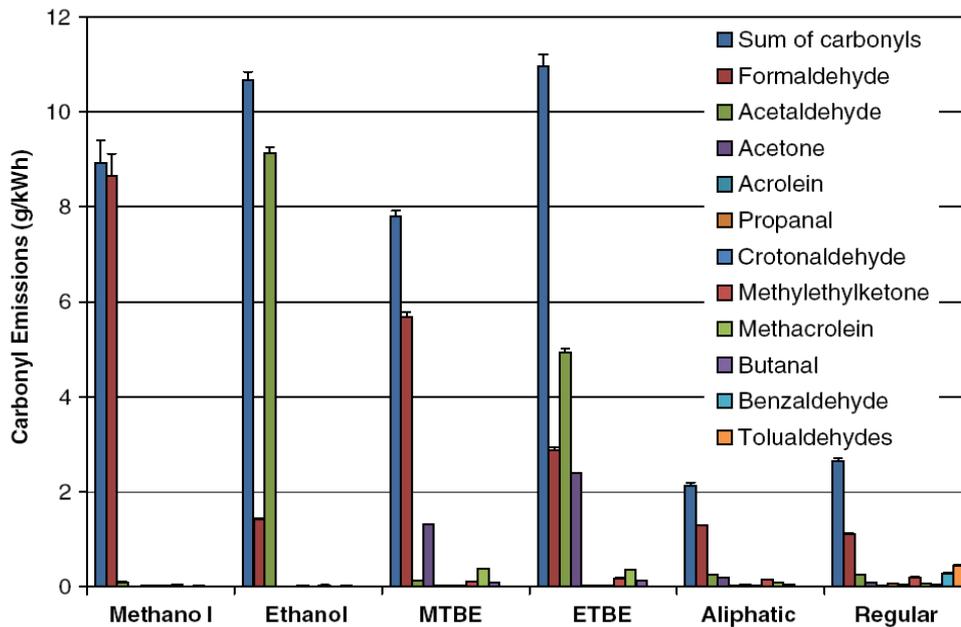


Figure 3 Emissions des biocarburants et des additifs de carburants [7]

La Figure 3 nous présente les émissions des différents types de carburants (Méthanol, Ethanol, essence ordinaire « Regular ») et des additifs de carburants (MTBE ou méthyl tert-butyl éther, ETBE ou éther éthyle tertiobutyle et les composés aliphatiques). On voit que l'éthanol et l'ETBE produisent principalement de l'acétaldéhyde après la combustion. En effet, beaucoup d'aldéhydes sont produits, en particulier de l'acétaldéhyde, dans le cas du bioéthanol. Nous pouvons noter que le formaldéhyde est un sous produit d'oxydation de presque tous les types de carburants ou additifs.

I.1.4. Procédés de dépollution classiques

Il existe différents types de procédés de dépollution. Ils peuvent être différenciés en deux groupes : les procédés de récupération (techniques passives) et les procédés destructifs (techniques actives). Les procédés de récupération sont fondés sur l'adsorption des polluants sur un support solide (adsorbant). Une fois adsorbés les polluants sont récupérés par désorption en faisant un apport d'énergie. Cette technique est utilisée pour des polluants ayant un fort intérêt commercial. Les techniques destructives peuvent être thermiques, catalytiques, photo-catalytiques ou biologiques. Nous avons détaillé dans l'annexe 1-B les techniques de dépollution. Concernant les techniques thermiques, il faut rajouter beaucoup d'énergie pour chauffer les gaz et pour obtenir un optimum de conversion des polluants. Cet inconvénient se retrouve pour les

techniques catalytiques car les catalyseurs sont efficaces à des températures élevées ($> 190^{\circ}\text{C}$) [9] et des concentrations de polluants élevés [10].

Dans le cas de la pollution automobile, les pots catalytiques et les filtres à particules (annexe 1-B) utilisés ont permis la forte diminution de l'émission des COV dans l'atmosphère. Mais, pour les émissions de véhicules fonctionnant à l'énergie fossile, le traitement catalytique est plus efficace lorsque le catalyseur a déjà été chauffé par les gaz de post-combustion. Ainsi, pour les premiers kilomètres ou les premières minutes de conduite, la voiture rejette une énorme quantité de polluants dans l'atmosphère.

Une idée innovante a été d'ajouter un plasma froid en amont du catalyseur pour produire des espèces réactives permettant une efficacité du catalyseur à plus basse température [11].

I.2. Procédés de dépollution de type plasma et leur place actuelle

I.2.1. Les plasmas froids

Lorsqu'un gaz est ionisé, on peut distinguer trois types de particules : les particules légères, les électrons à la température T_e , et deux types de particules lourdes, les ions et les neutres de températures respectives T_i et T_g . Lorsque les températures électroniques sont grandes devant les températures des ions et la température du gaz, c'est à dire :

$$T_e \gg T_i \geq T_g$$

On appelle ce gaz ionisé : plasma hors équilibre thermodynamique ou plasma « froid ». Selon la nature du gaz, la pression du gaz et d'autres paramètres, on peut obtenir différents types de plasmas avec des propriétés et des applications différentes.

La première utilisation des plasmas hors équilibre thermodynamique vint avec les premiers ozoneurs en 1857 par William Siemens [12]. L'intérêt était essentiellement la production d'ozone en réalisant une décharge dans un flux d'air ou d'oxygène. A l'époque le terme « plasma » n'existait pas encore. On utilisait la technique des ozoneurs sans même connaître le principe de fonctionnement de ces décharges électriques puisque le terme a été introduit par Townsend en 1928.

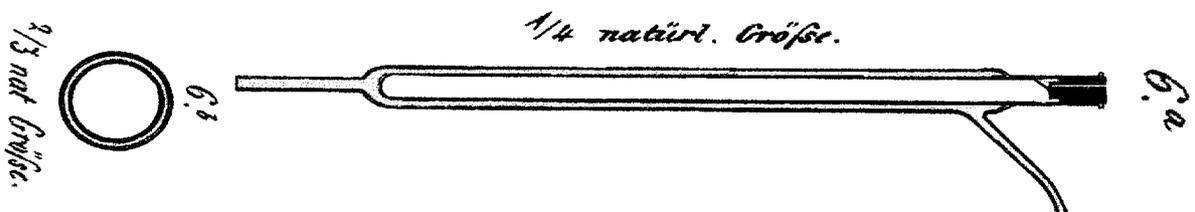


Figure 4 Première expérience de Siemens sur les ozoneurs [12]

L'expérience de Siemens consistait, comme le montre la Figure 4, en une décharge entre deux électrodes séparées par un tube en quartz. Il s'agissait d'une décharge avec une barrière diélectrique qui, quelques années après la découverte de Siemens, est appelée : « silent discharge » (décharge silencieuse).

La recherche sur les plasmas froids a été plus approfondie dans les années 1970 avec l'apparition de nouveaux diagnostics (premier laser en 1960) et des moyens de calculs plus puissants pour la modélisation.

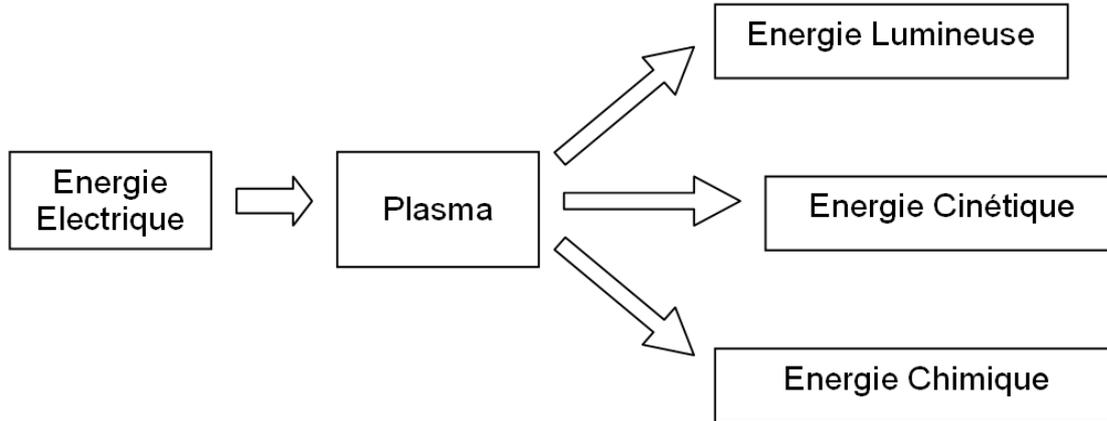


Figure 5 Conversion d'énergie électrique par un plasma

Nous pouvons considérer un réacteur plasma comme un convertisseur d'énergie électrique en énergie cinétique, énergie lumineuse et énergie chimique [13] pour diverses applications (Figure 5). Le domaine des plasmas fait intervenir un très grand nombre de disciplines. Dans le cadre de la présente étude, les décharges utilisées sont des décharges produisant des plasmas « froids » à haute pression (de 0.1 à 10 bars).

I.2.2. Physique des plasmas froids de la basse à la haute pression

Avant de s'intéresser aux applications, nous allons aborder la physique des plasmas froids. On retrouve le critère de Townsend :

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1$$

d est la distance entre l'anode et la cathode. α est le coefficient d'amplification de la densité électronique n_e par unité de longueur au cours de la migration des électrons de la cathode vers l'anode. La probabilité qu'un ion libère un électron après un choc sur la cathode est γ . Ce coefficient est appelé le 2^{ème} coefficient de Townsend et dépend de la nature de la cathode. Cette équation représente la condition nécessaire pour l'établissement d'une décharge stable auto-entretenu sous un champ électrique homogène. V_d est le potentiel de claquage. Il correspond au champ électrique minimum qu'il faut appliquer entre les deux électrodes pour initier une décharge. On peut retrouver, à partir du critère de Townsend, une relation entre V_d et le produit $P.d$, où

P est la pression dans l'enceinte et d est la distance entre les deux électrodes. Cette relation est appelée Loi de Paschen.

$$V_d = \frac{C.P.d}{D + \ln(P.d)}$$

La Figure 6 ci-dessous nous indique que le claquage peut être très dépendant de la nature du gaz étudié. Les différentes courbes nous donnent la tension de claquage en fonction du produit P.d.

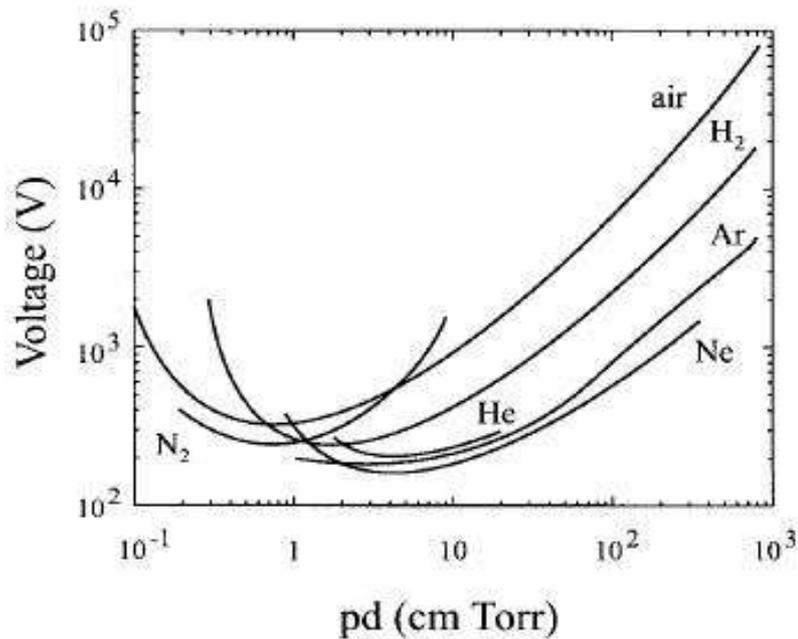


Figure 6 Loi de Paschen : Potentiel de claquage en fonction de la nature du gaz et du produit P.d

On peut observer que la tension de claquage passe par un minimum. En effet, aux basses pressions, il est plus difficile de générer une décharge électrique à cause de la plus faible probabilité de collisions entre deux particules. A plus haute pression, le claquage est rendu plus difficile car le libre parcours moyen est si court que les électrons ne peuvent acquérir une grande énergie entre 2 collisions successives. Nous pouvons remarquer des différences notables entre les gaz. Par exemple, entre l'hydrogène et l'azote, le minimum n'est pas au même produit p.d et, pourtant, ils ont environ le même potentiel de claquage (Figure 6). Entre l'azote et l'air, la différence est claire. La tension minimum de claquage est plus basse en azote pur que dans l'air pour le même produit P.d (environ 1.0 cm Torr).

Pour les produits $P.d$ supérieurs à 100 Torr.cm, on observe l'établissement de micro décharges. On dit que la décharge est filamentaire (« streamer breakdown »). La qualité spatiale de la décharge n'est pas du tout la même que pour les décharges luminescentes ou de Townsend. Le mécanisme de Townsend n'explique pas seul l'établissement de ces micro-décharges car la propagation du front d'ionisation est plus rapide que celle d'une avalanche électronique classique.

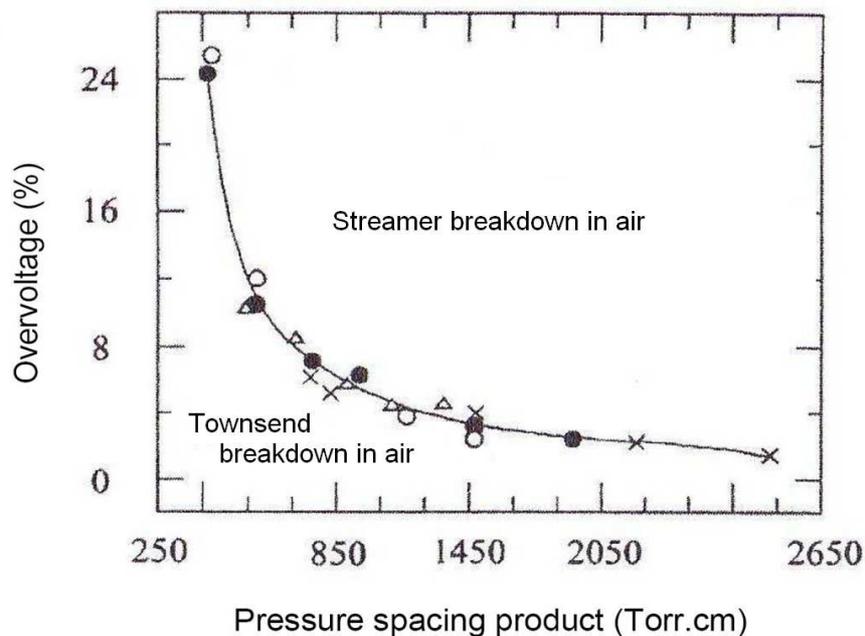


Figure 7 Courbe montrant la frontière entre les décharges de Townsend (homogène) et les décharges filamentaire [14]

À basse pression et à faible produit $P.d$, le processus prédominant est le mécanisme de Townsend (Figure 7). En effet, à plus forte pression, la densité des espèces est plus grande et les espèces chargées sont plus nombreuses. Ces espèces chargées créent un important champ local qui modifie fortement le champ électrique imposé entre les deux électrodes.

Une décharge filamentaire a, aux premiers instants, les mêmes caractéristiques qu'une décharge de Townsend classique, avec des avalanches électroniques. Mais à partir d'une certaine densité de charge, le mécanisme de Townsend ne peut plus s'appliquer. Selon le critère de Meek et Raether, à partir d'un nombre de charge de l'ordre de 10^8 , les mécanismes classiques d'avalanche entre les deux électrodes ne s'appliquent plus. En effet, les mécanismes d'avalanches électroniques ne peuvent pas expliquer à eux seuls l'établissement d'une micro-décharge à haute pression. La propagation par streamer est le modèle adopté par la communauté plasma. Cette théorie nous dit que, avant le

filament, le front d'ionisation se propage par photo-ionisation du gaz en amont. On appelle ce front d'ionisation : « Streamer » ou « dard » (en français).

Sous l'effet du champ électrique appliqué E_0 , les électrons primitifs provenant de l'ionisation naturelle du gaz sont accélérés. Lorsque le champ réduit (E_0/n) devient supérieur au champ critique, défini par l'égalité des coefficients d'ionisation et d'attachement (dans le cas de gaz contenant des espèces électronégatives), il se produit une première avalanche électronique localisée.

Les électrons sont beaucoup plus mobiles que les ions. Ils forment un front négatif qui se propage vers l'anode à la vitesse de dérive des électrons. Les électrons et les ions positifs sont donc séparés. Au niveau de cette séparation, il y a création d'une charge d'espace qui est à l'origine d'un champ électrique local E' qui s'oppose au champ appliqué.

Le champ E' accélère la propagation du front négatif. Les ionisations successives provoquées par la propagation du front négatif s'accompagnent de l'émission de photons très énergétiques qui ionisent le gaz autour du front.

La photo ionisation crée des avalanches secondaires au niveau du nuage ionique. Tandis que l'avalanche primaire (front négatif) se propage jusqu'à se connecter avec l'anode. Il se forme un canal de plasma contenant ions et électrons. Ce canal est globalement neutre. Le streamer continue à émettre des photons qui entretiennent la production d'avalanche secondaire au niveau du front positif qui forme la tête du streamer. La photo ionisation aide la propagation de la tête du streamer jusqu'à la jonction avec la cathode. Il s'est formé un canal conducteur appelé filament (Figure 8 (c)).

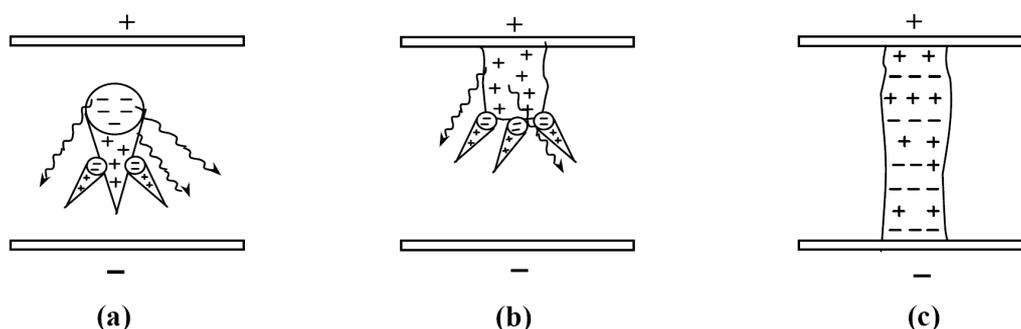


Figure 8 Développement d'un canal de décharge filamentaire : (a) Transition avalanche – streamer - (b) propagation du streamer vers la cathode - (c) Formation d'un canal

Le filament est un plasma froid, mais si aucune intervention n'est réalisée, la décharge passe en régime d'arc. Le courant augmente jusqu'à ce qu'il y ait une densité suffisante d'électrons pour thermaliser les particules plus lourdes et chauffer le gaz. La Figure 9

nous illustre une autre vue plus détaillée de la propagation d'un streamer dans le temps avec les différents phénomènes qui interviennent comme l'ionisation, la liaison entre la cathode et l'anode, l'expansion et la thermalisation.

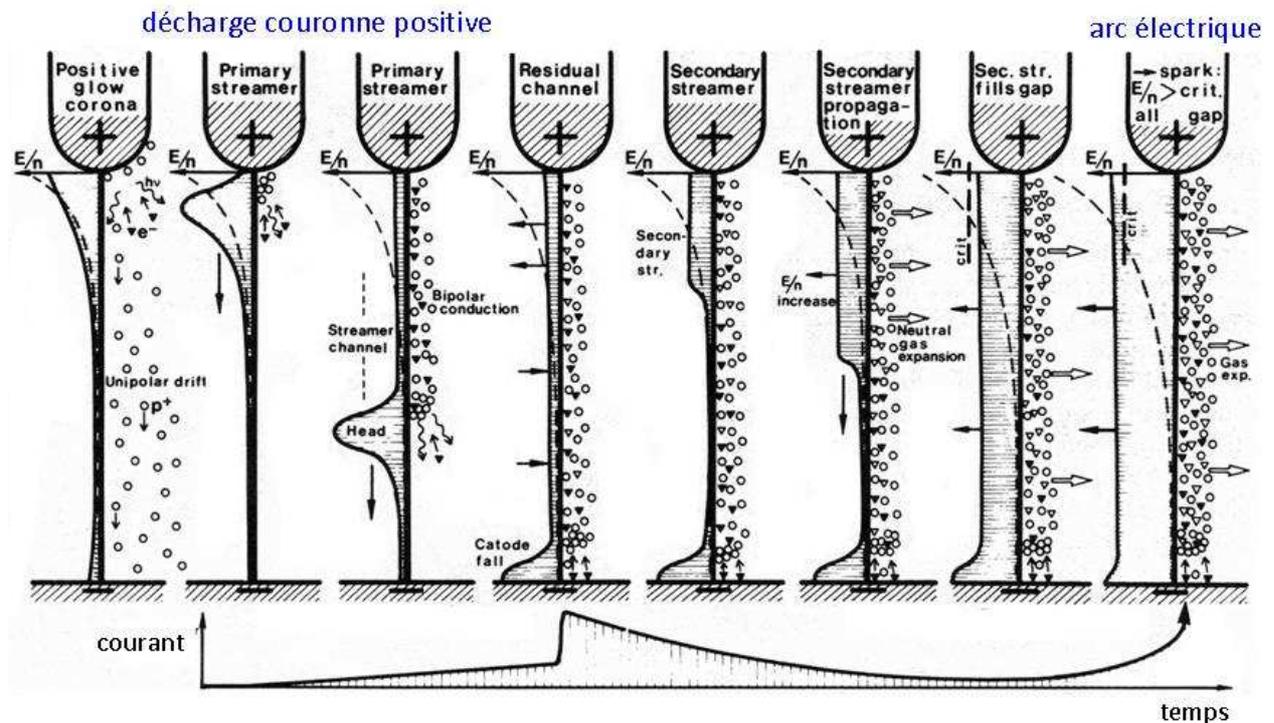


Figure 9 Illustration de l'avalanche électronique au streamer [15]

En ce qui nous concerne, l'arc électrique n'est pas un phénomène très intéressant pour les applications de dépollution d'effluents gazeux car il est couteux énergétiquement, réduit spatialement et destructif pour les électrodes. En effet, la majeure partie de l'énergie dépensée ne sert essentiellement qu'à chauffer le gaz. C'est pour cela qu'il est intéressant de rester « froid » et donc d'éviter ce passage à l'arc. On peut produire un plasma froid en influant sur l'application du champ électrique. On peut également obtenir des plasmas froids de grand volume en pré-ionisant le gaz à traiter. Nous verrons ces méthodes dans la partie suivante. Selon les décharges réalisées, les propriétés des filaments (présentées dans le Tableau 1) peuvent être très différentes ainsi que la qualité de la décharge et des applications qui en découlent.

Propriétés des filaments	
Durée de vie	1-10 ns
Diamètre	10-100 μm
Densité de courant	10^2 - 10^3 A.cm ⁻²
Degré d'ionisation	10^{-4}
Charge totale	0.1 – 1 pC
Champ réduit moyen(E/n)	50 -200 Td
Densité électronique	10^{14} – 10^{15} cm ⁻³
Energie électronique	1 – 10 eV
Densité volumique d'énergie	1 – 10 mJ.cm ⁻³

Tableau 1 Propriétés des filaments (micro-décharges) dans une décharge haute pression dans les mélanges N₂/O₂

La taille des filaments dépend également de la nature du gaz [16]. $R(Y)$ représente la taille moyenne des filaments dans un plasma dans le gaz « Y ». Ainsi, la taille des filaments suit l'ordre suivant :

$$R(\text{Oxygène}) < R(\text{dioxyde de carbone}) < R(\text{air}) < R(\text{xénon}) < R(\text{hélium})$$

La physique de la décharge ne dépend pas que de la nature du gaz mais aussi de la nature de l'excitation électrique qui crée le champ appliqué.

L'obtention d'un plasma froid peut se faire de plusieurs manières le but étant d'éviter le passage à l'arc. On a donc trois méthodes pour empêcher le passage à l'arc : utiliser une alimentation avec des impulsions très courtes, pré-ioniser le milieu avant le claquage, utiliser une barrière diélectrique. Nous allons présenter ces différentes décharges dans la partie I.3.

I.2.3. Applications des plasmas froids à haute pression

La recherche sur les plasmas froids ont des applications diverses et variées qui vont du domaine de la combustion au soin dentaire. Les différents types de décharges seront détaillés dans la partie présentant la physique de la décharge.

Le dépôt de couches minces et le traitement de surface sont possibles à haute pression en utilisant des décharges électriques. L'enjeu est de bien contrôler

l'homogénéité du dépôt et du traitement avec des décharges qui sont parfois inhomogènes [17].

Les plasmas ont des applications dans le domaine de la biologie et de la médecine. En effet, les décharges sont efficaces pour la décontamination et la stérilisation car le plasma interagit avec des entités biologiques qui se trouvent sur différents types de supports sans les détruire [18]. Pour ces applications biologiques, la décharge peut être utilisée également comme une source de rayonnement émettant des photons dans la gamme de longueur d'onde souhaitée. Une technique est d'utiliser des panneaux de micro-décharges produisant un rayonnement UV intense [19].

La décharge peut être également utilisée comme une source d'espèces réactives (radicaux espèces excitées, ...) interagissant directement avec les supports biologiques. On peut citer deux techniques « plasma » de production d'espèces réactives : les micro-décharges et les micro-jets de plasma. Les micro-jets sont des décharges à barrière diélectrique (DBD) dans lesquelles s'écoulent les gaz très rapidement dans la zone de décharge. Le début des études de l'interface plasma-biologie avec ce type de décharge date d'une dizaine d'années. En médecine, par exemple, l'application d'un plasma froid permet l'accélération de la cicatrisation et la destruction de tissus cancéreux. Le plasma est capable de casser des brins d'ADN des tissus vivants et de détruire les membranes de micro-organismes vivants comme les virus et les bactéries.

Les plasmas sont utiles à la dépollution d'effluents gazeux par la destruction de molécules polluantes (C.O.V : Composés organiques volatils) en associant des catalyseurs à des DBD ou des décharges couronnes. Nous avons vu que les techniques de dépollution sont bien connues et bien établies (oxydation thermique et catalytique, adsorption, séparation membranaire, bio-filtration et photo-catalyse). L'inconvénient de ces méthodes est qu'elles sont difficiles à appliquer pour les faibles concentrations de COV [10]. Dans le cas particulier de la pollution automobile, les plasmas sont bénéfiques à deux niveaux. En amont, on peut optimiser le déclenchement de la combustion en utilisant des décharges nano seconde [20,21] ou des décharges radio fréquence [22]. Le but est d'augmenter le rendement de la combustion et de diminuer la consommation énergétique de l'allumage. En aval, on peut associer un réacteur plasma à un catalyseur pour améliorer ses performances de destruction des polluants créés par la combustion. Le traitement d'effluents gazeux peut produire des espèces valorisables. La production de gaz de synthèse par plasma froid est également étudiée [23,24].

I.2.4. Procédés de dépollution plasma-Catalyse

L'histoire des travaux portant sur la conversion de COV par plasmas froids a été présentée dans la littérature [25–28].

En France, les travaux de dépollution par plasmas sont par exemple soutenus par de grands établissements tels qu'EDF et l'ADEME. Depuis 1996, le traitement des effluents par plasma froid est déjà utilisé par la société Paganetti, au Havre, qui a développé un système nommé « electronflux » essentiellement destiné au traitement des nuisances olfactives. La première réalisation a eu lieu au Havre, à la station de relevage des eaux usées et pluviales "Augustin Normand" où l'équipement mis en place traite un débit d'air malodorant de 7 500 m³/h [29].

Plusieurs laboratoires français travaillent sur la problématique de la dépollution par plasma (Coria à Rouen [30–32], GREMI à Orleans [32–34], LPGP à Orsay [35–37], LSPM à Villetaneuse [38,39], LGE à Pau [40], LPP à Palaiseau [41,42], Supélec à Gif sur Yvette [43]).

Les plasmas froids s'avèrent très efficace dans la conversion de polluants tels que les oxydes d'azote (NO_x), les oxydes de soufre (SO_x) et les composés organiques volatils. L'un des premiers enjeux de la dépollution par plasma est le traitement des NO_x. Les études sur la réduction des oxydes d'azote ont commencé au début des années 80 [25]. Les travaux de Fresnet et al. ont montré que le plasma est capable d'oxyder efficacement NO en NO₂ mais cette efficacité dépend des hydrocarbures présents dans le mélange. Dans le cas de mélanges contenant du n-décane ou du propène, le procédé de déNO_x est amélioré [44].

Bien que les processus soient les mêmes, chaque COV possède sa cinétique propre dans le plasma due à sa structure chimique. Ainsi, la dépollution d'hydrocarbures par plasma en mélange oxygéné produit des aldéhydes à cause de réactions d'oxydation [44]. La Figure 10 nous présente les sous produits de la conversion de fumée (rejet de combustion) de véhicule diesel par plasma. On retrouve parmi ces sous-produits le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

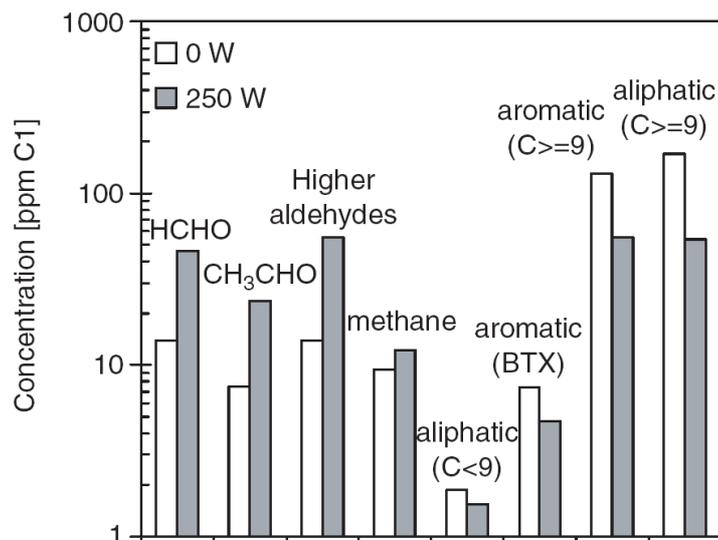


Figure 10 Sous-produits de conversion de fumée de véhicule diesel par décharges électriques impulsionnelles [45]

Pour optimiser le système de dépollution il est donc intéressant de bien comprendre la cinétique des sous produits de conversion de COV [46]. L'éthanol, étant utilisé comme un bio carburant, des études de destructions par plasmas ont été effectuées. Celles-ci montrent également que l'acétaldéhyde est retrouvée en quantité non négligeable à la fin du procédé [47].

L'acétaldéhyde sera notre molécule modèle car elle est un sous produit de combustion des nouveaux biocarburants et elle est retrouvée en sous-produit dans plusieurs procédés « plasma » de dépollution.

I.3. Décharges et réacteurs

Nous allons présenter ici les décharges et les réacteurs utilisés pour produire un plasma froid à des pressions supérieures à 100 mbar. Nous nous intéresserons tout particulièrement aux applications ayant pour but de diminuer les émissions de polluants et aux études de conversion de COV.

I.3.1. Décharges « nanosecondes »

Les décharges nano secondes sont souvent étudiées pour des problématiques de combustion [21,48]. En effet, les décharges de courtes impulsions permettent un dépôt d'énergie très rapide dans le volume du gaz. Dans cette configuration, sous certaines conditions, on peut observer l'établissement d'une décharge homogène [20]. Les décharges nano secondes ont d'autres applications comme la dépollution [31,38]. L'alimentation d'une décharge par une impulsion très courte augmente le taux de décomposition de COV [31]. Cela serait dû au fort champ réduit 500 Td au voisinage de la tête du streamer produisant des électrons plus énergétiques. Ce phénomène rend la décharge plus efficace pour la conversion de COV.

I.3.2. Décharges couronnes

Les décharges couronnes sont des décharges dont au moins une des électrodes à un faible rayon de courbure. Les électrodes dans ce type de décharge sont souvent dissymétriques. Par exemple, les configurations possibles sont des géométries de type pointe-pointe, pointe-plan et fil-cylindre. Lorsque les électrodes sont dissymétriques, la haute tension est appliquée sur l'électrode de plus faible rayon de courbure ce qui nous donne un champ électrique non uniforme dans le gap (le champ étant très élevé au niveau de cette électrode). La décharge couronne peut être alimentée par une alimentation impulsionnelle avec des impulsions courtes pour empêcher le passage à l'arc. La décharge couronne est utilisée dans le cadre de la dépollution pour produire des décharges dans des effluents gazeux afin de les traiter [49–52].

I.3.3. Décharges à barrière diélectrique (DBD)

Comme la décharge couronne, la DBD est très intéressante pour l'ingénierie car elle est facile à mettre en place et adaptable à plusieurs situations [53,54]. Avec la décharge couronne, la DBD est l'un des dispositifs les plus utilisés pour produire un

plasma froid à pression atmosphérique. La géométrie est très importante pour la décharge. En effet, la géométrie peut modifier l'établissement des micro-décharges dans la zone inter électrodes. La DBD peut se décliner sous diverses formes géométriques, cylindriques, planes, à simple barrière, double barrière etc.

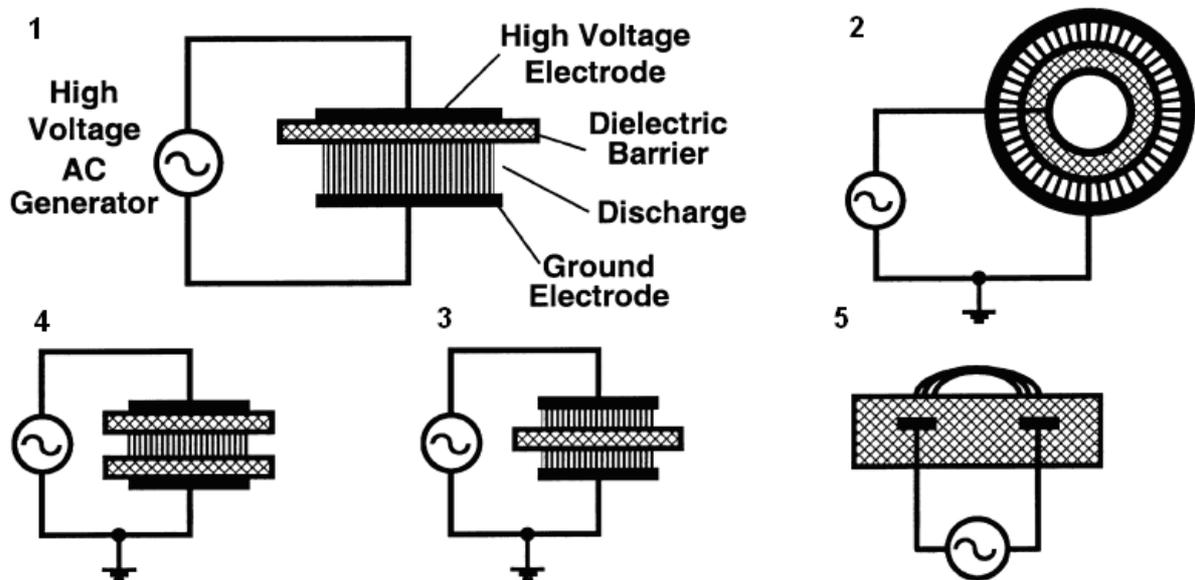


Figure 11 Différents types de DBD [12]

La Figure 11 nous montre différentes géométries de DBD reliées à un générateur de haute tension de forme sinusoïdale. Bien sûr, ces mêmes décharges peuvent fonctionner en mode impulsionnel. L'intérêt du mode sinusoïdal et du mode impulsionnel est de permettre l'évacuation des charges qui peuvent s'accumuler sur le diélectrique lors de l'établissement de la décharge. Les mécanismes dans les DBD sont nombreux et complexes. Il y a plusieurs phénomènes physico-chimiques qui rentrent en jeu. La physique et la chimie propres à la décharge viennent se coupler aux effets dynamiques de manière macroscopique (la vitesse du gaz est très importante pour le dépôt d'énergie et la diffusion) et de manière microscopique (les équilibres de désorption et d'adsorption des particules sur les parois) comme le montre la Figure 12.

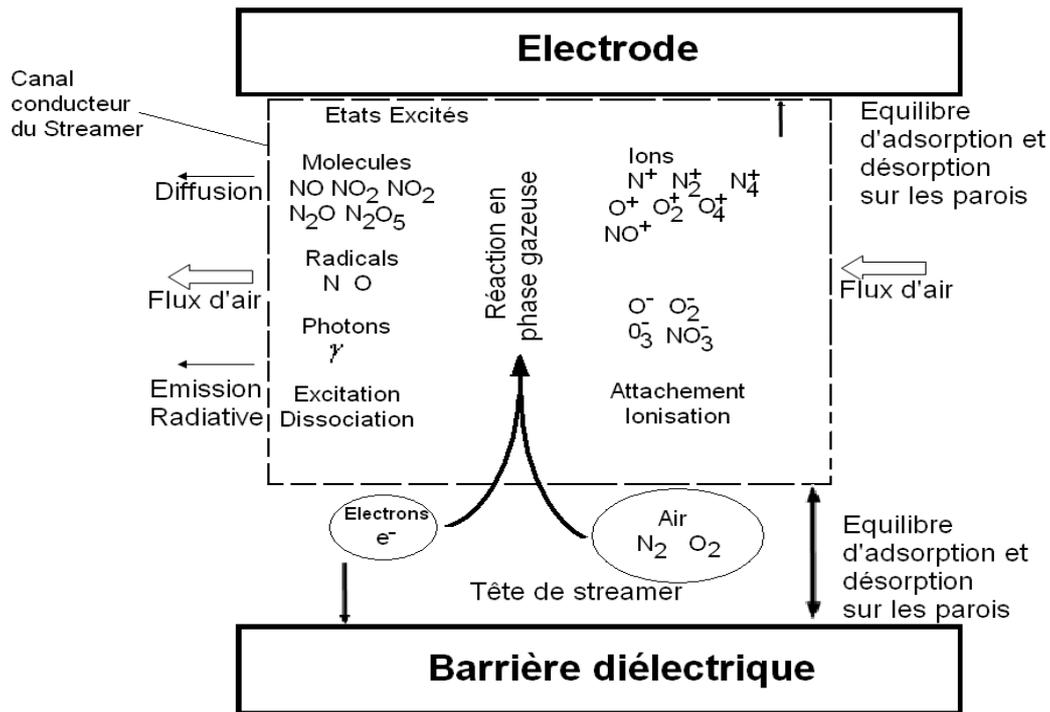


Figure 12 Physique et chimie d'un filament dans une décharge à barrière diélectrique [55]

Lorsque les impulsions se succèdent, les décharges de surfaces et les accumulations de charges sur le diélectrique participent à l'établissement de la décharge suivante : c'est l'effet mémoire des diélectriques. Les surfaces en contact avec la décharge sont très importantes. La surface du diélectrique et des électrodes peuvent, par des équilibres d'adsorption-désorption, jouer un rôle de catalyseur pour certaines réactions. Les DBD sont très utilisés dans le cadre de la dépollution [12,26]. Les DBD sont utilisées pour l'oxydation de NO en NO₂ [56]. Khacef et al. ont utilisés une DBD avec une alimentation délivrant des impulsions nanoseconde pour en augmenter l'efficacité [56]. Les décharges à barrière diélectrique sont également utilisées pour la conversion de COV [34,57,58].

I.3.4. Décharge à pré-ionisation contrôlée

Il existe diverses méthodes pour obtenir un plasma froid et notamment un plasma homogène. À partir d'un certain nombre d'électrons germes créés par la pré-ionisation, les têtes de la première avalanche électronique se recouvrent (Figure 13). Dans ce cas, la décharge qui s'en suit est homogène.

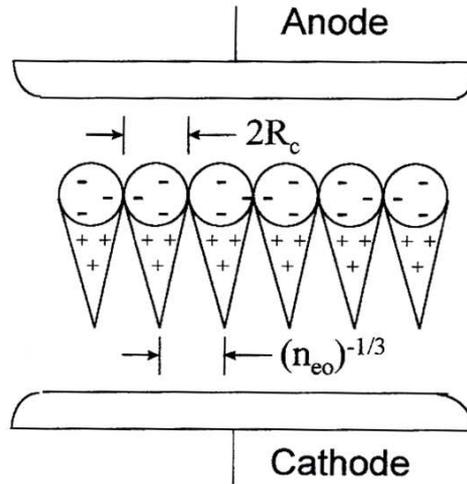


Figure 13 Densité minimale de pré-ionisation pour le développement homogène du plasma [59]

La Figure 13 nous décrit les conditions nécessaires pour obtenir une décharge homogène à haute pression de grand volume. Le recouvrement des têtes d'avalanche se réalise à une densité d'électrons germes minimum n_{eo} . On peut retrouver cette densité seuil facilement par le calcul. On pose :

$$n_{eo} = \left(\frac{1}{2R_c} \right)^3$$

R_c étant le rayon de la tête d'avalanche. La densité seuil en électrons germes varie de 10^6 à 10^8 cm^{-3} selon la pression du gaz et son type (gaz rare, gaz électronégatif ...). La production d'électrons germes doit être très brève (Figure 14). Une des techniques pour l'obtention d'une décharge homogène préionisée est le photo-déclenchement.

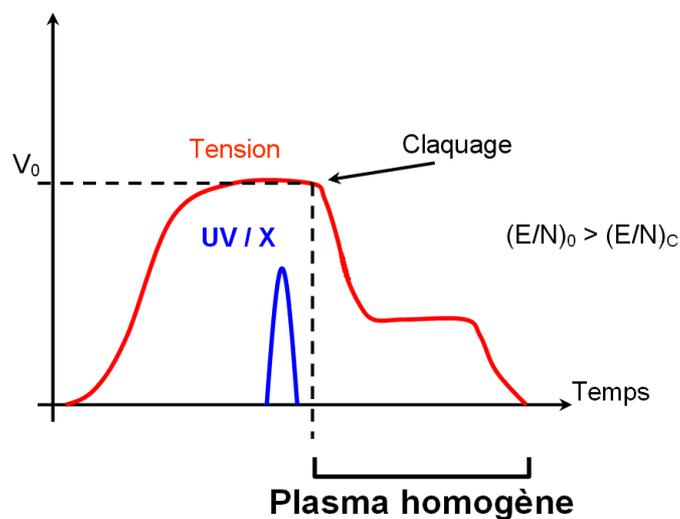


Figure 14 Principe du photo déclenchement

La photo-ionisation doit être bien synchronisée avec l'impulsion de tension comme il est schématisé à la Figure 14. Dans les réacteurs utilisés au LPGP, la pré-ionisation par rayonnement UV donne d'excellents résultats pour des pressions variant de 100 à 600 mbar dans N_2 et les mélanges N_2/O_2 [60].

Les décharges photo-déclenchées permettent d'obtenir, à pression élevée, en contrôlant le dépôt d'énergie dans le gaz, un plasma homogène avec un grand volume. Un des intérêts de son utilisation est la possibilité de la modéliser de manière complète par un modèle 0D [61]. En effet, un plasma homogène est très intéressant pour l'étude de la cinétique des plasmas à haute pression. D'une part, la haute pression limite la diffusion des espèces, ce qui permet de conserver le milieu homogène sur des temps de plusieurs dizaines de millisecondes. D'autre part, l'excitation impulsionnelle permet d'étudier l'effet d'une seule impulsion de courant sur la conversion des espèces. Couplé à des diagnostics de mesures de densité d'espèces et de paramètres électriques de la décharge, le réacteur photo-déclenché est un puissant outil d'investigation de la physique et surtout de la chimie des plasmas froids. Le réacteur photo-déclenché utilisé dans la thèse sera détaillé dans le chapitre suivant.

Au LPGP, les réacteurs photo déclenchés ont été conçus au milieu des années 80 pour la production de décharge dans des mélanges contenant des gaz rares pour obtenir un effet laser. À l'origine, le corps des réacteurs photo-déclenchés étaient des cavités laser [61–64]. En effet, la décharge photo-déclenchée a été entièrement dédiée au développement des lasers de puissance amplifiés par des décharges dans des gaz rares et de composés halogénés. Par exemple, la décharge a été utile à la réalisation de lasers excimer ($XeCl$) ou de lasers HF en y ajoutant des gaz avec un fort pouvoir d'attachement électronique comme le HCl ou le SF_6 . L'une des conditions les plus importantes pour que l'effet laser soit effectif, c'est l'homogénéité de la décharge. Deux types de photo-déclenchement étaient réalisés : par rayonnement X et par rayonnement UV. Il a existé quatre types de réacteurs au LPGP : l'X510, l'X525, l'UV2412 et l'UV510. Nous allons nous intéresser aux réacteurs photo-déclenchés par rayonnement UV. Les études dédiées à la dépollution réalisées à l'aide de ces réacteurs sont détaillées dans les publications citées dans le tableau suivant.

UV	P(mbar)	Mélange	%O ₂	%H ₂ O	[NO] ₀ (ppm)	[COV] ₀ (ppm)	Ref.
510	460-670	N ₂ /NO	-	-	500-1200	-	[65]
510	230-460	N ₂ /H ₂ O/NO	-	0-2.1	425-1000	-	[66]
510	460	N ₂ /NO/C ₂ H ₄	-	-	<1000	1450-5800	[67]
2412	400	N ₂ /O ₂ /NO/C ₃ H ₆	18.5	-	650-750	190-2700	[44]
2412	400	N ₂ /O ₂ /NO/toluene	18.5	-	650-750	190-2700	[44]
2412	400	N ₂ /O ₂ /NO/ndecane	18.5	-	650-750	190-2700	[44]
2412	400	N ₂ /O ₂ /CH ₂ O	0-20	-	-	100-700	[68]
510	460	N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO	5	-	-	275-4960	[69]
510	460	N ₂ /O ₂ /C ₂ H ₆	1-20	0-2.3	-	5000	[70]
510	460	N ₂ /O ₂ /(CH ₃) ₂ COH	1-20	0-2.3	-	5000	[71]
510	460	N ₂ /O ₂ /(CH ₃) ₂ CO	1-20	0-2.3	-	5000	[71]
510	460	N ₂ /C ₃ H ₈	-	-	-	200-5500	[72]

Tableau 2 Travaux effectués avec les réacteurs photo déclenchés par UV au LPGP

Après l'étude des lasers de puissance, le réacteur a servi principalement à l'étude cinétique du traitement du monoxyde d'azote (NO) [65,66]. Cette étude a une forte application dans le domaine de l'automobile. Pour se rapprocher des conditions d'un moteur automobile, le traitement du monoxyde d'azote a également été réalisé dans des mélanges contenant des hydrocarbures (UV2412 et UV510). Cela a conduit à des travaux sur la cinétique de conversion des COV (en particulier, les hydrocarbures C_nH_m). Ainsi, le travail sur de plus grosses molécules a commencé dans les années 2000. Concernant le réacteur UV510, des études ont été réalisées sur l'acétone [71], l'isopropanol [71] et des hydrocarbures (C₃H₈, C₂H₄, C₂H₆) [44,72,73]. Des travaux préliminaires ont été effectués sur l'acétaldéhyde [69].

Les études cinétiques ont permis, en outre, de mettre en évidence l'intérêt de cibler le travail sur certains radicaux comme le radical hydroxyle (OH) dans les mélanges oxygénés. En effet, le radical OH, produit dans la décharge, a une forte réactivité vis-à-vis des COV. Ainsi, plusieurs diagnostics ont été développés pour réaliser les études de cinétique de dépollution de COV sur le réacteur UV510 : Fluorescence Induite par Laser (FIL), absorption UV et absorption Infra rouge. La FIL a permis de mesurer la densité relative du radical OH [35,69,73] dans la post-décharge. Puis, un diagnostic d'absorption UV pour la mesure absolue du radical OH a été mis en place [70,71]. Enfin, un diagnostic d'absorption Infra Rouge pour l'oxyde nitreux (N₂O) a été

installé [74,75]. La mesure de la densité de N_2O aide à la compréhension de la cinétique des métastables d'azote dans les plasmas produits dans les mélanges N_2/O_2 et $N_2/O_2/CH_3CHO$.

I.4. Processus de conversion des COV par plasma

Injecter un COV dans un plasma revient à mettre une molécule lourde et complexe dans un milieu très réactif. Plusieurs processus peuvent intervenir comme les collisions électroniques produisant excitation électronique, ionisation et dissociation neutre de la molécule et les transferts d'énergie à partir des états métastables de l'azote conduisant à une éventuelle dissociation.

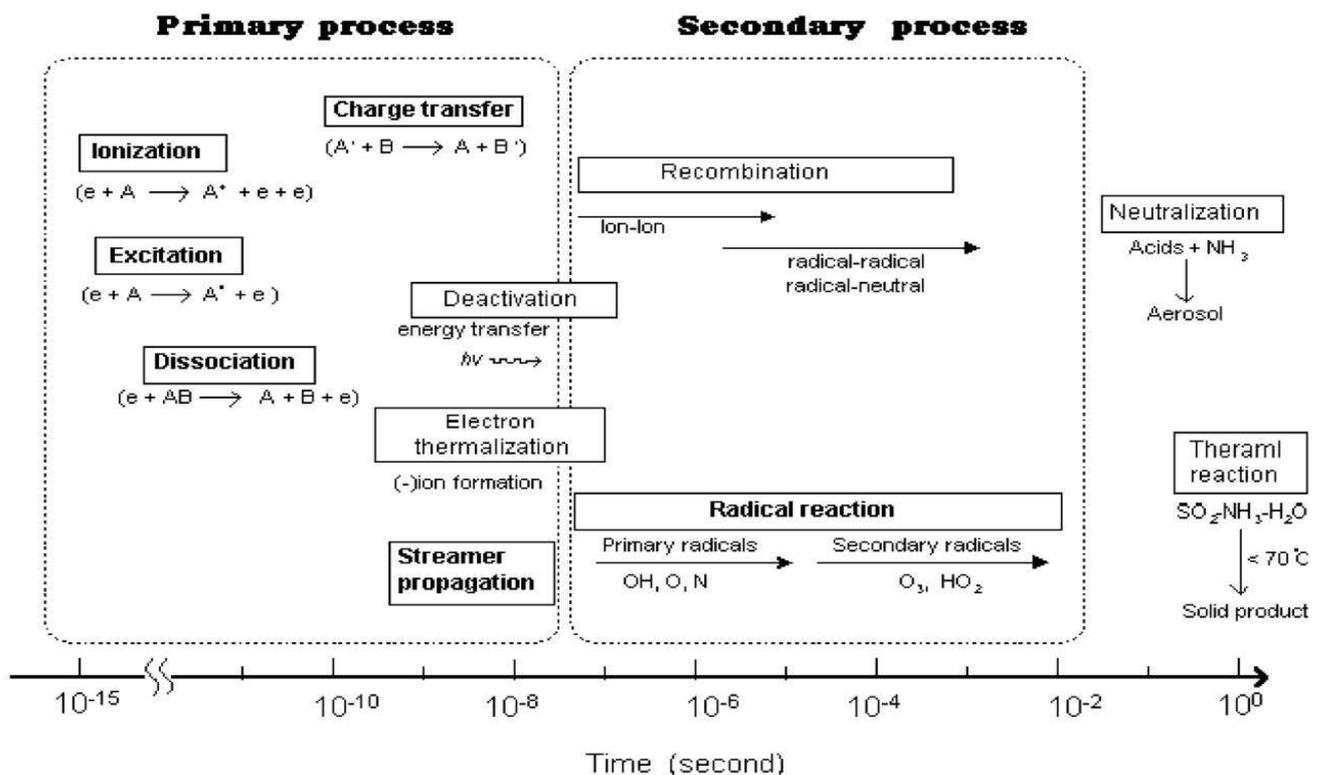


Figure 15 Processus dans le temps lors d'une décharge électrique [49,76]

Après avoir vu les différents phénomènes dans l'espace de la décharge (Figure 12), la Figure 15 nous présente l'importance de ces processus dans le temps de la décharge et de la post-décharge. La fin de la thermalisation des électrons représente la fin de la décharge et le début de la post-décharge. Ainsi, avant celle-ci, les processus prédominants sont les processus électroniques, qui sont très rapides, et les transferts d'énergie.

Dans le second temps de la décharge, après la thermalisation et les transferts de charges, les réactions prédominantes sont celles avec les radicaux, les espèces excitées métastables et les recombinaisons (ion-ion, électron-ion). Les recombinaisons ion-ion sont des réactions très rapides. Il est donc important pour comprendre la cinétique de conversion d'un COV de connaître les espèces responsables de tous ces processus.

I.5. Plasma froid en mélange azote-oxygène à haute pression

Dans cette partie, les espèces créées lors d'une décharge à haute pression sont présentées. Les niveaux d'énergie de l'azote et l'oxygène les plus peuplés dans nos conditions de décharges seront détaillés. Nous y verrons également les espèces produites par l'azote et l'oxygène.

I.5.1. Azote

Le plasma étant un milieu très réactif, les atomes et molécules présents y sont excités, ionisés et dissociés. Le diazote est la molécule la plus abondante dans l'atmosphère (environ 80 %). De ce fait, les états de la molécule ont été très bien étudiés. Les états de l'azote peuvent être mesurés par diagnostics optiques [77].

La Figure 16 nous présente les différents niveaux d'énergie de l'azote moléculaire au niveau fondamental jusqu'à l'ionisation (ion N_2^+).

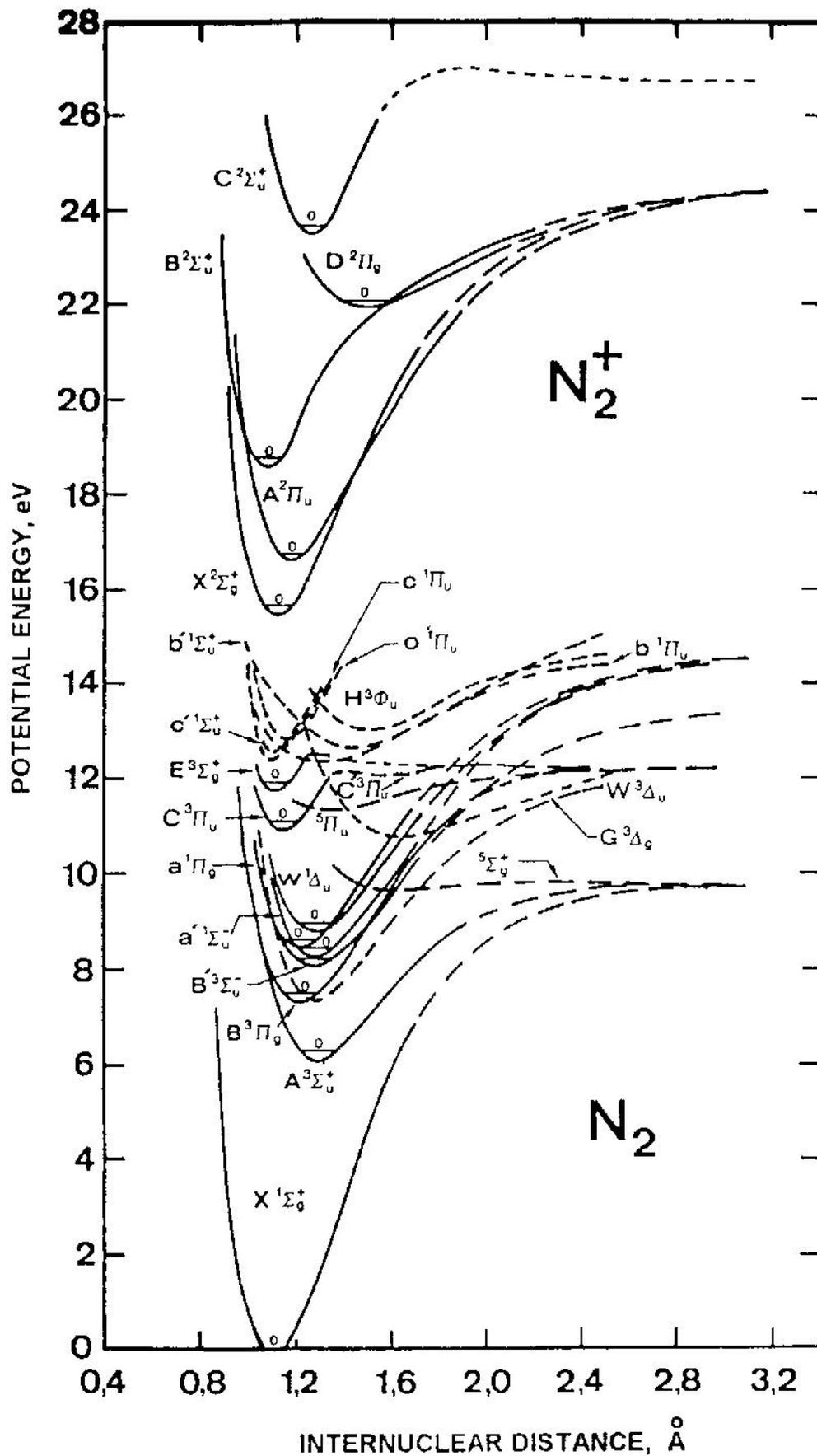


Figure 16 Courbe de potentiel de N_2 et N_2^+ [78]

Les états d'énergie de l'azote sont nombreux ce qui pose une difficulté pour la modélisation particulièrement en temps de calcul. Pour résoudre ce problème, il est courant de regrouper certains états électroniques en niveaux « effectifs ». Le Tableau 3 nous présente la liste des états excités et métastables de l'azote pouvant être significativement peuplés dans un plasma à haute pression. Ce regroupement d'états a été proposé par M Rozoy et est repris dans les travaux suivants concernant les études cinétiques utilisant les décharges photodéclenchées [60].

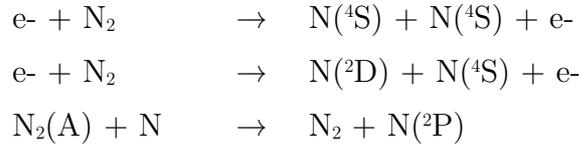
Etat électronique de la molécule	Energie d'excitation (eV)	Etat effectif	énergie seuil d'excitation de l'état effectif (eV)
$N_2(X, v = 0)$	0	$N_2(X)$	0
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0...4)$	6.17	$N_2(A_1)$	6.17
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 5...9)$	7	$N_2(A_2)$	7
$N_2(B^3\Pi_g)$	7.35	$N_2(B)$	7.35
$N_2(W^3\Delta_u)$	7.36		
$N_2(A^3\Sigma_u^+, v > 10)$	7.8		
$N_2(B'^3\Sigma_u^-)$	8.16		
$N_2(a'^3\Sigma_u^-)$	8.4	$N_2(a')$	8.4
$N_2(a^1\Pi_g)$	8.55		
$N_2(w^1\Delta_u)$	8.89		
$N_2(C^3\Pi_u)$	11.03	$N_2(C)$	11.03
$N_2(E^3\Sigma_g^+)$	11.88	$N_2(E)$	11.88
$N_2(a''^1\Sigma_g^+)$	12.25		
$N(^4S)$	4.89	N	4.89

Tableau 3 Etats de l'azote moléculaire et atomique [35]

Dans les décharges hautes pressions, les états importants sont $N_2(A)$, $N_2(a')$, $N_2(B)$ et $N_2(C)$. Les états $N_2(B)$ et $N_2(C)$ [77,79] sont des états radiatifs responsables de l'émission de photons UV dans la décharge. Les états de l'azote peuvent être étudiés par différents diagnostics optiques [80,81].

La molécule d'azote peut également se dissocier et donner de l'azote atomique en 3 états possibles dans un plasma froid $N(^4S)$, $N(^2P)$ et $N(^2D)$. Les états excités de

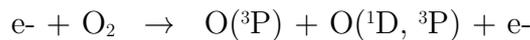
l'azote atomique ($N(^2P)$ et $N(^2D)$) sont négligés dans le modèle cinétique [60] car ils sont rapidement désexcités par collision vers le niveau fondamental ($N(^4S)$).



Herron et al. ont répertorié toutes les réactions connues des états $N_2(A)$, $N(^2D)$ et $N(^4S)$ dans sa revue [82]. Cette compilation de revue est une base solide sur la connaissance des réactions des métastables d'azote.

I.5.2. Oxygène

La présence du dioxygène dans un plasma est également une source d'espèces très réactives. L'oxygène moléculaire se dissocie plus facilement que l'azote moléculaire pour donner de l'oxygène atomique. Eliasson et al. estiment un taux de dissociation d' O_2 dans les conditions d'une décharge à barrière diélectrique de l'ordre de 10^{-3} [83]. Ce taux est défini par le ratio de la concentration d'oxygène atomique sur la concentration d'oxygène moléculaire. L'atome d'oxygène se trouvera dans une décharge à haute pression principalement sous deux formes $O(^3P)$ (état fondamental) et $O(^1D)$ (état métastable). L'état $O(^1S)$ peut être produit par le quenching du triplet de l'azote, $N_2(A)$, par l'oxygène atomique, $O(^3P)$ [84] mais cet état électronique est peu peuplé.



La dissociation de l'oxygène dans une décharge a fait l'objet de travaux importants. Les atomes d'oxygène $O(^3P)$ et $O(^1D)$ ne sont pas aux mêmes proportions au cours de la décharge car $O(^1D)$ est fortement « quenché » par les molécules du milieu.

La Figure 17 nous montre les états électroniques de l'oxygène moléculaire.

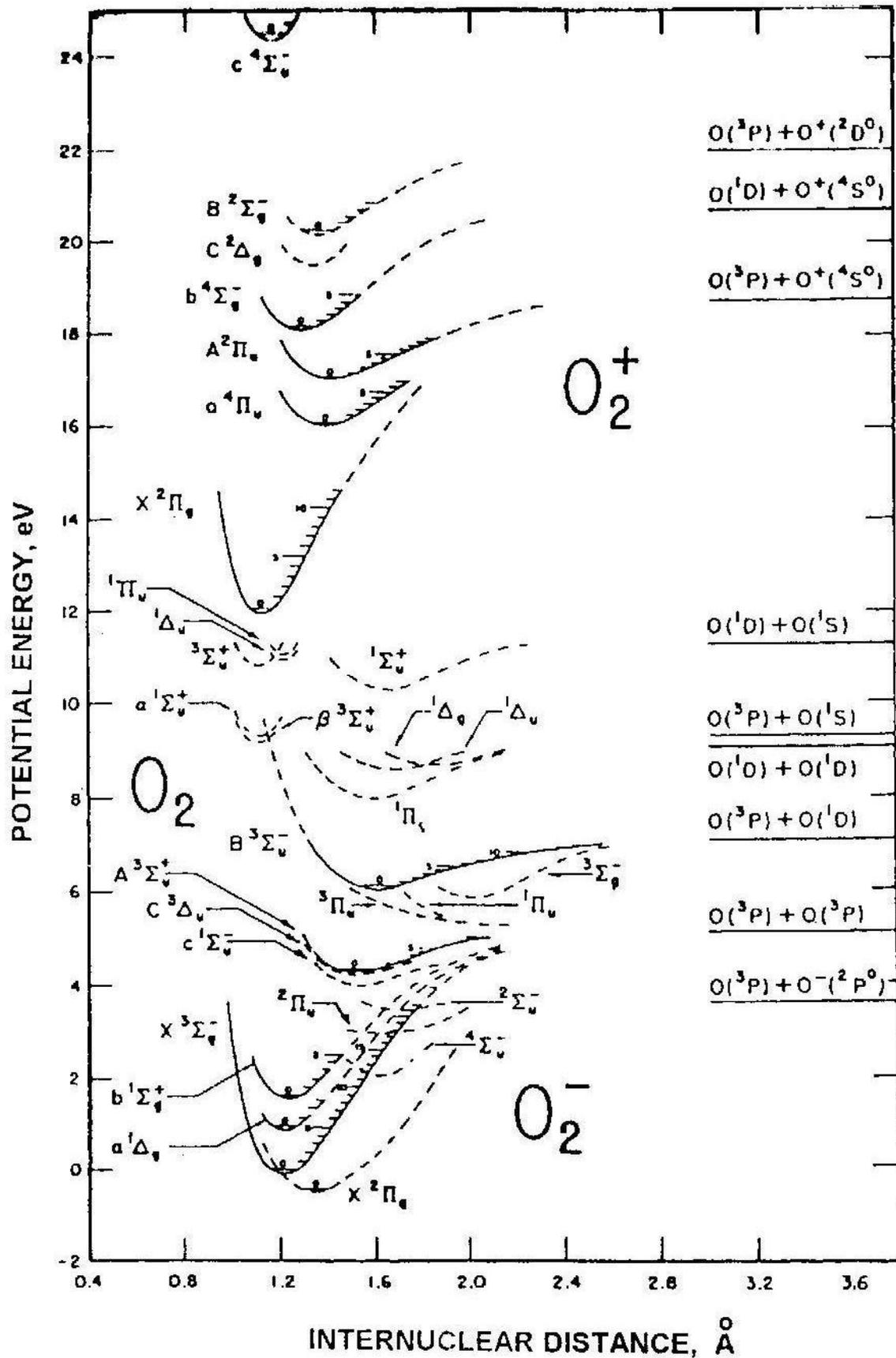


Figure 17 Courbe de potentiel de O_2 , O_2^- et O_2^+ [78]

Pour simplifier la modélisation, nous avons également regroupé les états de l'oxygène moléculaire dans des états effectifs. La Figure 17 nous montre que le niveau dissociatif qui donne du $O(^1D) + O(^3P)$ est plus élevé que celui qui donne $O(^3P) + O(^3P)$. Cela a pour conséquence que l'état $O(^1D)$ est moins peuplé [85–87] dans nos conditions de décharges.

Etat électronique de la molécule	Energie d'excitation (eV)	Etat effectif	énergie seuil d'excitation de l'état effectif (eV)
$O_2(X, v = 0)$	0	O_2	0
$O_2(X, v = 1...4)$	$0.193 < \dots < 0.754$	O_2v	0.193
$O_2(a^1\Delta_g)$	0.977	O_2a1	0.977
$O_2(b^1\Sigma_g^+)$	1.627	O_2b1	1.627
$O_2(c^1\Sigma_g^+)$	4.05	O_2c3	4.1
$O_2(C^3\Delta_u)$	4.255		
$O_2(A^3\Sigma_u^+)$	4.34		
$O(^3P)$	2.55	O_p	2.55
$O(^1D)$	4.55	O_d	4.55

Tableau 4 Etats effectifs de l'oxygène moléculaire et atomique [35]

Les populations des états de l'azote ou de l'oxygène dans une décharge électrique dépendent de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). La FDEE est régie par la valeur du champ électrique réduit E/N et détermine tous les processus de collisions (élastique, inélastique et superélastique) entre les électrons et les molécules. La Figure 18 présente les taux des processus auxquels est soumis l'oxygène moléculaire dans un plasma d'oxygène pur en fonction du champ électrique réduit (E/N).

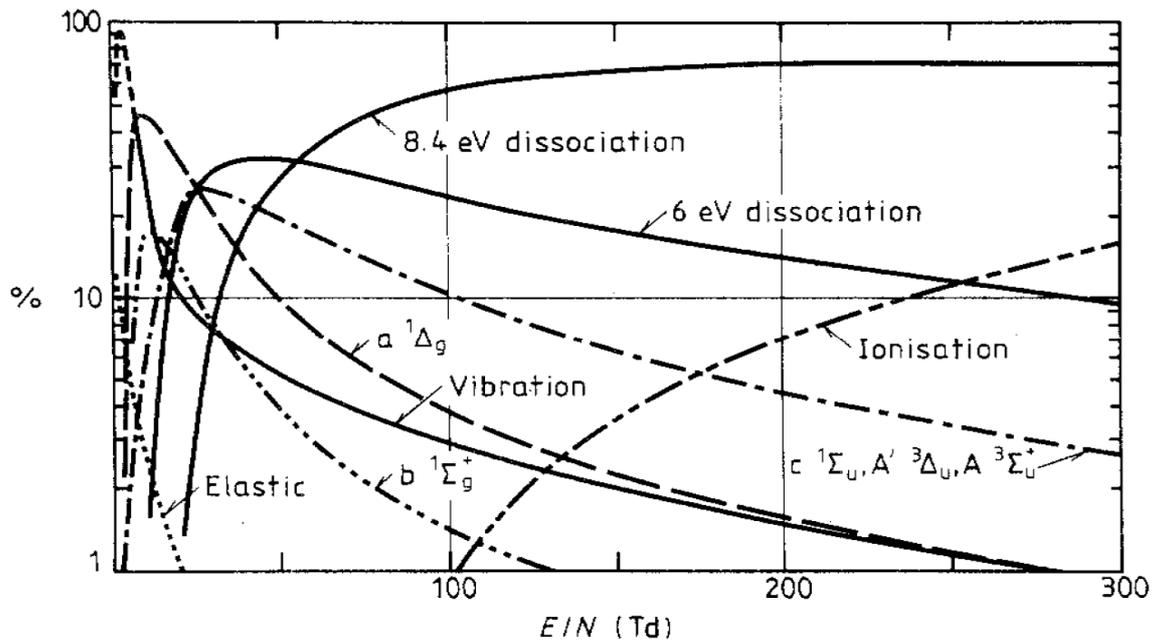


Figure 18 Taux de branchements calculés de l'oxygène moléculaire [83]

Pour un champ réduit entre 100 et 200 Td, les processus majoritaires sont la dissociation, l'ionisation et l'excitation ($O_2(C3)$). En effet, 80 % de l'énergie des électrons est utilisée pour dissocier la molécule d'oxygène. Les atomes d'oxygène produisent essentiellement de l'ozone dans la post-décharge comme le montre la Figure 19.

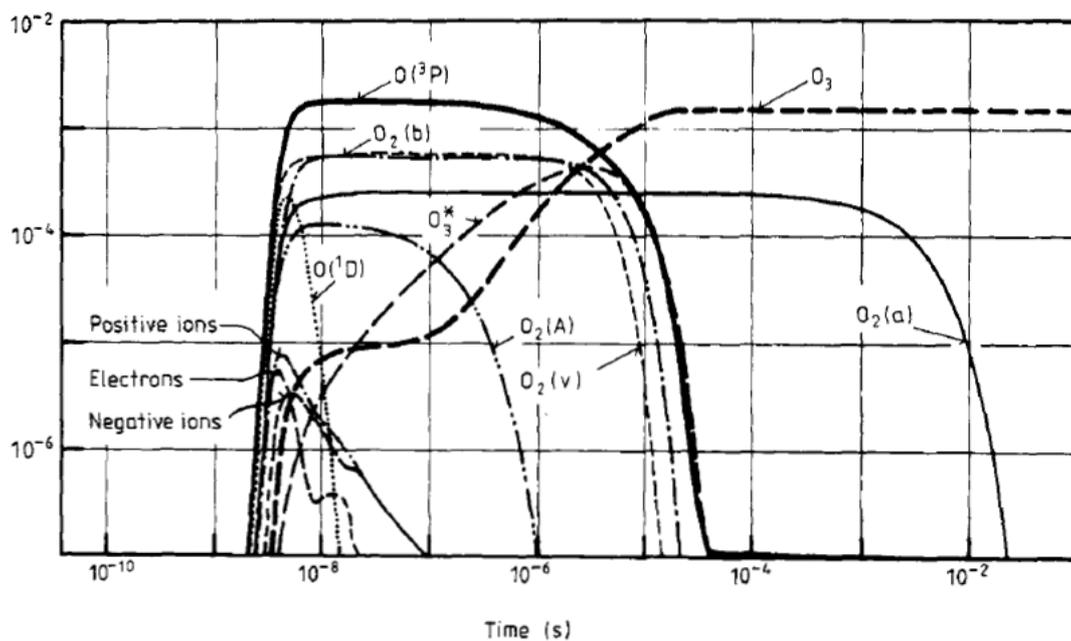


Figure 19 Evolution des états de l'oxygène et de l'ozone après une micro décharge dans l'oxygène pur [88]

I.5.3. Espèces produites en plasma d'air

La Figure 20 présente la répartition de la puissance consommée pour les divers processus mettant en jeu les collisions électroniques en fonction de l'énergie moyenne des électrons dans une décharge à la pression atmosphérique dans de l'air sec (20 % O₂).

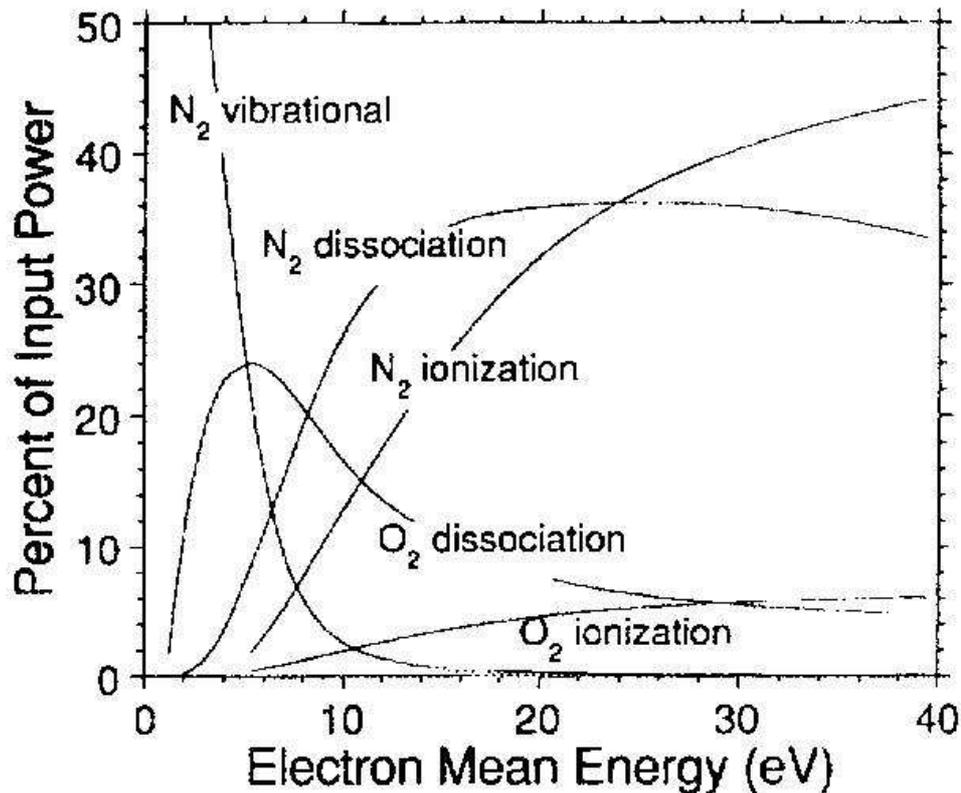


Figure 20 Dissipation de la puissance dans une décharge dans un mélange d'air sec- avec le pourcentage de la puissance consommée dans les processus de collisions électroniques conduisant à l'excitation, la dissociation et l'ionisation de N₂ et O₂ [27]

Pour des énergies moyennes d'électrons inférieures à 10 eV (énergies retrouvées dans les décharges à pression atmosphérique), la majeure partie de l'énergie servira à exciter les états vibrationnels de l'azote. Puis, par ordre d'importance, l'énergie dissipée servira à dissocier l'oxygène, ensuite dissocier l'azote, ioniser l'azote et en dernier lieu ioniser l'oxygène.

Dans les mélanges N₂/O₂, les métastables de l'azote sont fortement quenchés par l'oxygène moléculaire présent dans le milieu. L'oxygène détruit les métastables de l'azote. La réaction de quenching de N₂(A) par l'oxygène moléculaire est bien connue dans la littérature.



La voie de sortie principale du quenching est la dissociation de la molécule d'oxygène. Dans un plasma en mélange N_2/O_2 , nous retrouvons les mêmes espèces excitées que dans un plasma d'azote pur et d'oxygène pur mais dans des proportions différentes. A ces espèces excitées, nous pouvons rajouter les oxydes d'azote [91,92]. Le Tableau 5 nous présente les espèces rencontrées dans un plasma en mélange N_2/O_2 .

Azote	Oxydes d'azote	Oxygène
$N_2, N_2^*(20$ espèces), N	NO, NO ₂ , NO ₃ , N₂O , N ₂ O ₃ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅	O ₂ , O ₂ *(9 espèces), O(³ P), O(¹ D), O₃

Tableau 5 Principales espèces neutres rencontrées dans un plasma N_2/O_2

I.5.4. Ozone

La molécule d'ozone est connue pour la couche qu'elle forme en haute atmosphère mais aussi pour ses vertus dépolluantes. La molécule contient trois atomes d'oxygène, ce qui lui confère un fort pouvoir oxydant utilisé pour traiter des effluents (gazeux ou liquides). Depuis l'invention de l'ozoniseur par W. Siemens en 1857, les progrès dans le traitement des effluents gazeux par décharge n'ont pas cessé [25,54].

Par contre, la molécule d'ozone est une molécule irritante. Le seuil de l'odorat pour l'ozone est très bas, de l'ordre du ppb [93]. Dans la basse atmosphère, elle est considérée comme une molécule polluante car elle rentre dans le processus de Chapman dans la troposphère qui produit des oxydes d'azote, et à haute atmosphère elle est protectrice des rayons UV. L'ozone est maintenant de plus en plus utilisé dans le traitement de l'eau pour remplacer le chlore qui est plus nocif et moins oxydant.

L'ozone provient de la réaction des atomes d'oxygène avec l'oxygène moléculaire ; il s'agit d'une recombinaison à trois corps.



Il est intéressant d'étudier l'ozone car elle provient de l'oxygène atomique qui est une des espèces oxydante dans une post décharge en mélange $N_2/O_2/COV$. Vis à vis des molécules polluantes, l'ozone seul a une réactivité relativement faible.

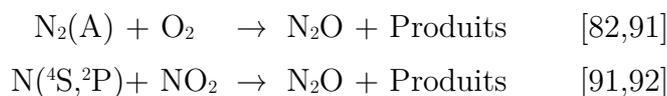


L'ozone trouve son utilité dans le procédé plasma-catalyse avec catalyseur en post décharge car l'ozone adsorbé sur la surface catalytique réagit fortement avec le COV [97–99]. La conversion de polluants dépend de la densité d'espèces radicalaires dans le milieu et de l'énergie spécifique. L'ozone pour la dépollution ou la décontamination est très importante mais, à la fin du procédé, la molécule doit être détruite car elle a un sérieux impact sur la santé publique et l'environnement [18].

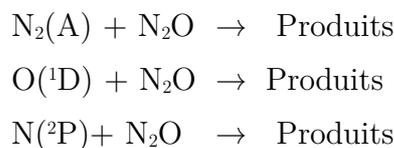
I.5.5. N₂O

Le protoxyde d'azote ou gaz hilarant est un gaz à effet de serre avec un pouvoir radiatif 300 fois plus élevé que celui du dioxyde de carbone. Le pouvoir radiatif d'un gaz à effet de serre est sa capacité à réémettre le rayonnement infrarouge absorbé. La molécule peut être considérée comme toxique à cause de ses propriétés antalgiques (et hilarante!) [100].

Elle a beaucoup été étudiée pour suivre son évolution dans l'atmosphère. La bibliographie sur sa cinétique est assez complète. Les deux principales voies de productions de protoxyde d'azote dans des plasmas de mélange azote/oxygène sont :



Des études de destruction de N₂O par plasma ont déjà été conduites [101]. On peut noter que la réaction avec les métastables de l'azote est très importante ainsi que la réaction avec l'oxygène atomique excité O(¹D) :



Le protoxyde d'azote est un des principaux sous produits de conversion des NO_x pour un moteur diesel [52].

I.6. Acétaldéhyde

I.6.1. Structure

La molécule d'acétaldéhyde de formule brute C_2H_4O (formule semi développée CH_3CHO) est nommée également éthanal ou aldéhyde acétique. Sa structure est présentée par la Figure 21.

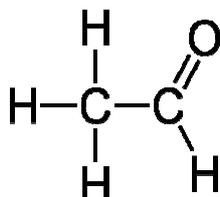


Figure 21 Structure de Lewis de la molécule d'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est très réactif. En effet, il réagit avec les plastiques et il est corrosif pour les métaux. En plus de sa volatilité, l'atome d'oxygène lui procure des propriétés d'adsorption sur les surfaces. Son stockage doit être fait dans des milieux très secs car en milieu acide l'acétaldéhyde se polymérise pour donner du métaldéhyde et paraldéhyde (Figure 22). La polymérisation se fait probablement par formation de carbocation puis par addition de l'oxygène sur ce carbone.

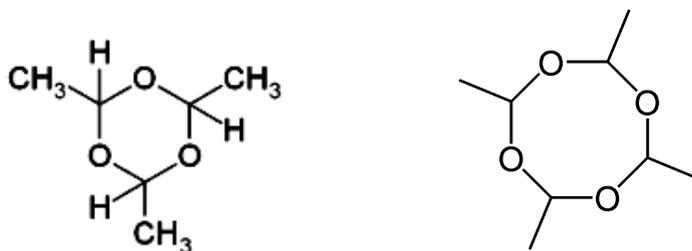


Figure 22 Métaldéhyde (à g.) - Paraldéhyde (à d.)

Le métaldéhyde se retrouve sous forme de cristaux et le paraldéhyde sous forme liquide (connu en médecine pour des vertus sédatives). Dans la nature, l'éthanal a un cycle de vie qui a également été étudié car la molécule est produite naturellement par certains arbres. Il est donc important de comprendre l'évolution de la concentration de l'acétaldéhyde et ce qu'elle devient après diverses réactions avec les espèces réactives de l'atmosphère [102–104]. On retrouve la molécule d'acétaldéhyde dans de nombreux domaines (biologie, physique atmosphérique, pollution, etc.).

I.6.2. Energies de liaison et états électroniques

Pour bien aborder la cinétique, il convient de bien connaître la structure électronique de la molécule et l'énergie des liaisons qui relient les atomes entre eux. Plusieurs études ont déjà été réalisées. [105,106]

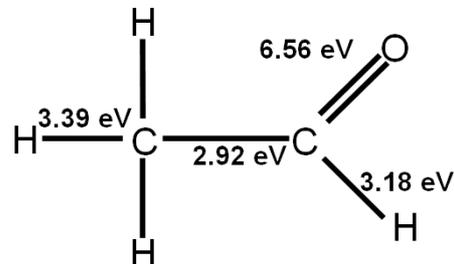


Figure 23 Energie de liaison de l'acétaldéhyde

La liaison la plus faible de la molécule est la liaison C-C avec 2.92 eV d'énergie, ensuite, vient la liaison C-H du groupement carbonyle avec 3.18 eV puis la liaison C-H du groupe CH₃ (3.39 eV) et, enfin, la liaison la plus forte est la double liaison C=O du groupement carbonyle avec une énergie de 6.56 eV. Les calculs ont été réalisés par J.R Vacher en utilisant le logiciel Gaussian03 [107]. Selon Guo et al. la faiblesse de la liaison C-C serait due à la superposition des orbitales des liaisons C-H [108,109]. Nous pourrions nous aider de ces énergies pour étudier les différentes voies de dissociation de l'acétaldéhyde dans le plasma.

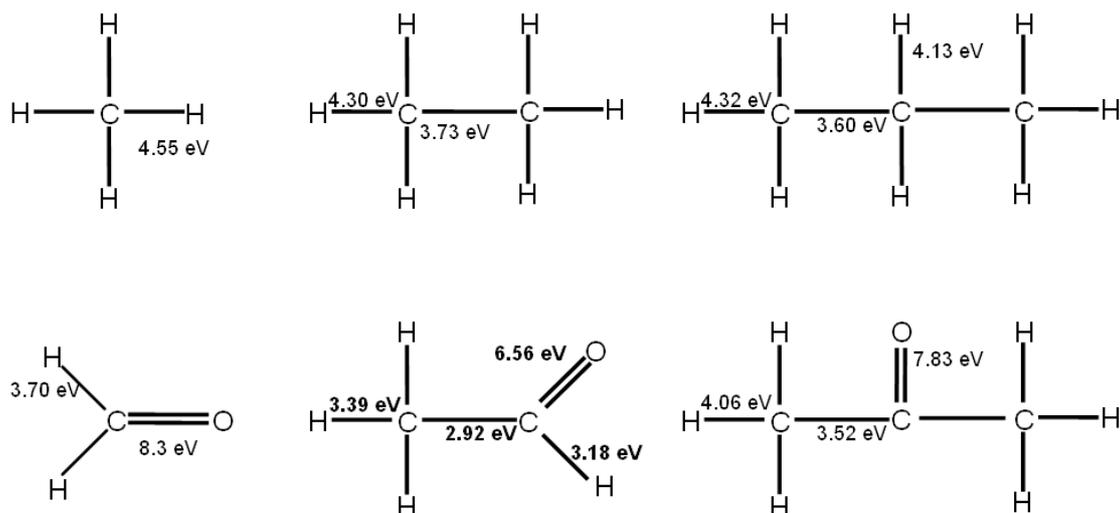


Figure 24 Comparaison de l'énergie de liaison avec différentes molécules (méthane, formaldéhyde, acétaldéhyde, éthane, acétone, propane)

En comparant les énergies de liaison d'autres molécules, on peut remarquer que l'acétaldéhyde possède les énergies de liaison les plus basses. Elle serait donc plus facile à dissocier que ces molécules.

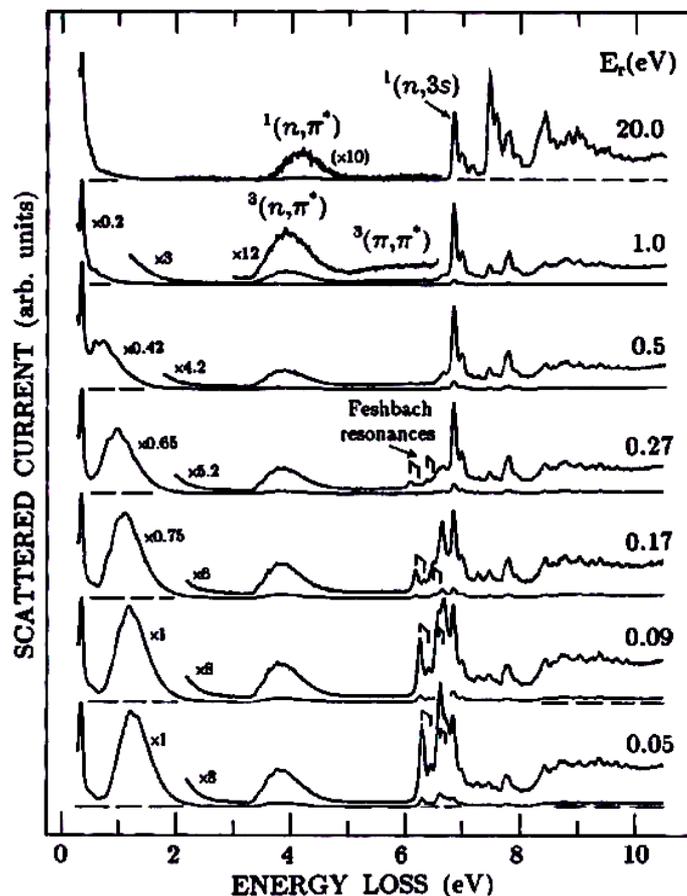


Figure 25 Spectre en perte d'énergie global dans l'acétaldéhyde [110]

Les études de collisions électroniques et de spectroscopie électronique à faible énergie nous aident à connaître la structure énergétique (vibrationnelle, rotationnelle et électronique) de la molécule d'acétaldéhyde. La Figure 25 représente le spectre en perte d'énergie de l'acétaldéhyde réalisé par Allan et al. [111]. Ils réalisent des collisions de l'acétaldéhyde avec des électrons énergétiques en faisant varier l'énergie incidente et en fixant l'énergie résiduelle (E_r). Le premier pic représente la perte zéro et, le deuxième, la réponse de la structure de l'acétaldéhyde qui correspond à l'état fondamental [112]. Ainsi, à faible énergie (<10 eV), l'acétaldéhyde absorbe globalement 3 niveaux d'énergie à 1.2 eV (niveau proche du fondamental) et autour de 4 eV (transition avec l'état triplet de l'acétaldéhyde $^3(n, \pi^*)$). À partir de 6.2 eV, on observe de la résonance de Feshbach (Niveaux de Rydberg [113]). A ces niveaux, on observe de l'attachement

électronique qui est dissociatif et il y a formation d'ions négatifs CH_3^- [110,114]. Mais ce phénomène arrive dans un plasma lorsque la densité électronique est très élevée et que la distribution en énergie des électrons est élevée autour de 6 eV.

Energy	Vibr. spacing	Assignment
3.38 (onset) 4.0 (centre)	0.12	$^3(\text{n},\pi^*)$
3.63 (onset) 4.18 (centre)	0.12	$^1(\text{n},\pi^*)$
5.97 (maximum)	—	$^3(\pi,\pi^*)$
6.65 (0_0^0)	—	$^3(\text{n},3\text{s})$
6.82 (0_0^0)	0.143	$^1(\text{n},3\text{s})$
7.25 (0_0^0)	—	$^3(\text{n},3\text{p})$
7.45 (0_0^0)	0.114	$^1(\text{n},3\text{p})$

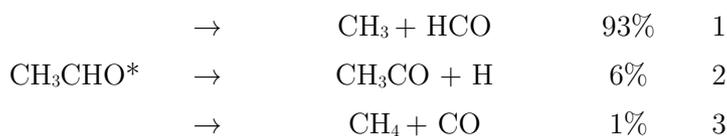
Tableau 6 Energies des transitions de l'acétaldéhyde (eV) [111]

Le Tableau 6 nous récapitule les états importants observés par Allan et al. Nous observons que les deux premiers niveaux d'énergie de l'acétaldéhyde sont centrés à 4 eV et 4.18 eV.

I.6.3. Processus de dissociation de l'acétaldéhyde

I.6.3.1. Avec les photons

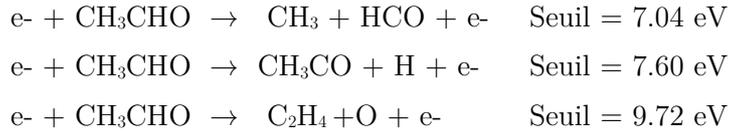
L'acétaldéhyde dans un milieu actif et très collisionnel comme un plasma d'azote-oxygène va réagir et se dissocier. Des expériences de photolyse nous montrent aussi que la molécule d'acétaldéhyde lorsqu'elle est excitée peut se dissocier [115–117]. Pour l'étude cinétique, il est possible de s'inspirer des voies de dissociation de l'acétaldéhyde par photolyse réalisée par Horowitz et al. [115]. Ils proposent les voies de dissociation de l'état excité avec les rapports de branchements suivants :



I.6.3.2. Collisions électroniques

neutres

Les travaux de Levko et al. nous suggèrent une dissociation neutre de l'acétaldéhyde par collisions électroniques dans une décharge de type « tornade » (glidarc) dans des mélanges air/eau/éthanol [118].



A cause du manque d'informations dans la bibliographie, Levko et al. proposent que l'énergie seuil soit égale au double de l'énergie qu'il faut pour casser la liaison concernée. Ils s'inspirent de Soloshenko et al. [119] qui disent qu'il faut deux fois l'énergie de rupture de la liaison concernée pour atteindre le niveau dissociatif d'une molécule.

Cette réaction serait également possible si l'on atteint un niveau d'énergie interdit (> 4 eV) optiquement qui sera probablement dissociatif.

I.6.3.3. Collisions électriques

ionisantes

L'ionisation de la molécule d'acétaldéhyde est bien connue et on trouve des sections efficaces d'ionisation dans la bibliographie [120–122].

Ion	Other products	Ionization or appearance energies (eV)		Ion	Other products	Ionization or appearance energies (eV)			
		This work	Method			This work	Method		
C ₂ H ₄ O ⁺		10.20 ± 0.1	EI	CHO ⁺	CH ₃	12.20 ± 0.1	EI		
			PI				PI		
			PE				CO ⁺ /C ₂ H ₄ ⁺	11.90 ± 0.15	EI
			S				C ₂ H ₃ ⁺	15.60 ± 0.2	EI
			PIPECO				C ₂ H ₂ ⁺	15.40 ± 0.2	EI
C ₂ H ₃ O ⁺	H	11.00 ± 0.1	EI	C ₂ H ⁺	H ₂ +OH	22.70 ± 0.2	EI		
			PI	C ₂ ⁺	H ₂ +HOH	32.00 ± 0.2	EI		
			PIPECO	C ₂ H ₂ O ₂ ²⁺	H ₂	29.30 ± 0.4	EI		
				HOH ⁺	C ₂ H ₂	10.90 ± 0.2	EI		
				HO ⁺	C ₂ H ₃	10.60 ± 0.2	EI		
C ₂ H ₂ O ⁺	H ₂	12.70 ± 0.1	EI	CH ₄ ⁺ /O ⁺	CO/C ₂ H ₄	12.80 ± 0.1	EI		
			PI				PI		
C ₂ HO ⁺	H ₃	14.20 ± 0.1	EI	CH ₃ ⁺	CHO	13.30 ± 0.1	EI		
							C ₂ O ⁺	H ₂ H ₂	13.50 ± 0.2
	CH ₃ O ⁺	CH	13.50 ± 0.2				EI		
CH ₂ O ⁺	CH ₂	11.80 ± 0.2	EI	CH ₂ ⁺	CH ₂ O	18.50 ± 0.1	EI		
CH ⁺	C ₂ H ₃ O	20.60 ± 0.1	EI				PI		
C ⁺	CH ₄ O	21.40 ± 0.2	EI						

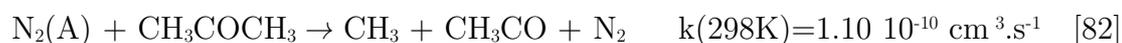
Tableau 7 Ions observés après impacts électroniques sur l'acétaldéhyde en fonction de l'énergie seuil d'ionisation [121]

Le Tableau 7 nous montre les ions détectés après des collisions électroniques et le seuil d'ionisation des différentes voies de sortie. Selon Shigorin et al. lorsque l'on enlève un électron p de l'atome d'oxygène de la fonction carbonyle, cela provoque une rupture de la liaison suivante [120,123,124]. Vacher et al. nous donnent une bonne mesure de la production des ions obtenus après collisions électroniques avec l'acétaldéhyde dans une gamme d'énergie électronique de 14 eV à 84 eV. Les ions HCO^+ , CH_3^+ et CH_3CHO^+ forment 80 % des ions créés. La rupture de la liaison C-C de l'acétaldéhyde peut donc avoir lieu lors d'une ionisation comme le montre les données précédentes.

I.6.4. Quenching des états excités de l'azote par les COV

Les états de l'azote moléculaire sont très importants car ils « stockent » l'énergie et peuvent la transférer ensuite par choc inélastique ou « quenching » dans la post décharge. La réaction de « quenching » correspond à un transfert d'énergie entre deux particules. L'état triplet $\text{N}_2(\text{A})$ est l'un des états les plus peuplés dans un plasma contenant de l'azote dans nos conditions de décharges. Cet état peut ainsi réagir avec les COV qui sont dans le gaz. Il faut donc connaître le coefficient de quenching de ces COV avec les états de l'azote métastable.

La réactivité de $\text{N}_2(\text{A})$ avec certains COV a bien été étudiée mais il reste beaucoup de coefficients de réactions à connaître [82]. Pour les déterminer, la méthode expérimentale consiste à produire ces états en utilisant une excitation électrique ou lumineuse et à les faire réagir ensuite avec le COV à étudier. Les coefficients de réactions dépendent de l'espèce mise en jeu, par exemple :



Mais il n'y a pas que le triplet de l'azote qui est important dans les transferts d'énergie. Il existe d'autres états de la molécule d'azote qui peuvent réagir avec l'acétaldéhyde. En effet, la réactivité de $\text{N}_2(\text{a}')$ est très mal connue avec les COV. Néanmoins, on peut noter le coefficient donné par Piper et al. [125] pour ce qui concerne le méthane :



Par ailleurs, le coefficient donné par Fresnet et al. du quenching de l'état singulet est le suivant :



Le coefficient de quenching de l'état (a') est donc plus élevé que celui de l'état (A) comme récapitulé dans le Tableau 8.

	N ₂	O ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₄	NO	N ₂ O	H ₂
K(A)(x 10 ¹⁰ cm ³ .s ⁻¹)	3.0×10 ⁻⁸	0.025	0.0004	0.016	3.1×10 ⁻⁵	1.1	0.64	0.062	3.5×10 ⁻⁵
K(a')(x 10 ¹⁰ cm ³ .s ⁻¹)	0.0019	0.28	0.25	1.1	3.0	2.0	3.6	1.7	0.26
K(a')/ K(A)	6.3×10 ⁴	11.2	625	69	10 ⁵	1.8	5.6	27	7.0×10 ³

Tableau 8 Coefficient de quenching du métastable d'azote A (k(A)) et du métastable a' (k(a')) à 298 K par différentes molécules

Ces coefficients sont tirés de [67,82,125]. Le facteur entre les coefficients de quenching entre les deux états varie de 1.8 à 63 000. Une étude dédiée au quenching des métastables de l'azote par l'acétaldéhyde n'a pas encore été menée.

I.6.5. Processus d'oxydation

Les réactions d'oxydations sont bien connues dans la bibliographie et sont détaillés dans un certain nombre de revues [126,127]. La molécule d'acétaldéhyde va réagir avec O(³P) :



La réactivité de O(¹D), l'état excité de l'oxygène atomique, est relativement bien connue avec les hydrocarbures [129]. Demore et al. donnent un coefficient de réaction de O(¹D) avec le méthane de 1.50 10⁻¹⁰ cm³.s⁻¹. Wang et al. proposent une réaction de O(¹D) avec l'acétaldéhyde [130] :



Cette réaction est proposée avec un coefficient global de $3.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Ce coefficient a été donné en dérivant des mécanismes complexes, en étudiant la réaction d'OH avec l'acétaldéhyde.

La réaction d'oxydation de la molécule d'acétaldéhyde par le radical hydroxyle est connue. La réaction du radical OH avec les molécules contenant de l'hydrogène se fait généralement par le captage d'un hydrogène par le radical hydroxyle. Il en résulte de l'eau, un autre COV ou un radical. Dans le cas de l'acétaldéhyde, on a la réaction suivante :



Les produits de cette réaction sont de l'eau et le radical acétyle.

I.6.6. Conversion de l'acétaldéhyde dans les plasmas

Il existe très peu d'études sur le traitement de l'acétaldéhyde par plasma froid. Les études connues sont référencées dans le Tableau 9 en fonction de la méthode utilisée.

Décharges	T(K)	Mélange	% O ₂	C ₀ (ppm)	Efficacité	Réf.
Couronne	298	N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO	0-5	500	>95% (200 J/L)	[39]
DBD	298	N ₂ /CH ₃ CHO	0	500	>90% (700 J/L)	[132]
DBD	298	N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO	5-20	343	90% (250 J/L)	[133]
Préionisée	298	N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO	5	275-4960	-	[69]
Couronne	300 - 600	N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO/NH ₃	0-20	150	>90%	[134]
Couronne	298	N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO	0-20	95	>90%	[135]

Tableau 9 bibliographie sur le traitement de l'acétaldéhyde par plasmas froids (sans catalyseur)

Pour comprendre les processus mis en jeu plusieurs expériences sont nécessaires. Koeta et al. ont mis en évidence la réaction de quenching des métastables par l'acétaldéhyde [132]. Le coefficient de quenching du métastable N₂(A) par l'acétaldéhyde est inconnu dans la bibliographie. Klett et al. ont étudié le procédé de destruction de l'acétaldéhyde dans des mélanges oxygénés dans une décharge couronne [136]. Ils proposent un coefficient de quenching de N₂(a') par l'acétaldéhyde de l'ordre

de $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour expliquer les mesures [137]. Des travaux concernant la destruction de l'acétaldéhyde ont déjà été réalisés par Magne et al. dans la décharge homogène photo-déclenchée. Ils ont étudié la production du radical hydroxyle par Fluorescence Induite par Laser (FIL). Le radical OH est très important dans la cinétique de conversion des COV [69] et, au vue du coefficient de réaction, le radical hydroxyle est déterminant dans la conversion de l'acétaldéhyde. Chipper et al. ont aussi travaillé sur la destruction de l'acétaldéhyde par DBD cylindrique en regardant l'influence de la vapeur d'eau. La vapeur d'eau présente, dans le mélange, se dissocie pour produire le radical hydroxyle (OH) réagissant ensuite avec l'acétaldéhyde. La destruction d'acétaldéhyde est plus efficace en mélange humide. Cela nous conforte dans l'idée que le radical OH doit être pris en compte dans la cinétique de conversion de l'acétaldéhyde dans les mélanges oxygénés.

Les réactions importantes pour la destruction de l'acétaldéhyde sont les collisions électroniques, l'oxydation par l'atome d'oxygène ($\text{O}({}^3\text{P})$ et $\text{O}({}^1\text{D})$), quenching des métastables d'azote (singulet et triplet) et l'oxydation par le radical OH [35]. Partant de ces travaux, il convient d'étudier la cinétique précise de l'acétaldéhyde dans un mélange d'azote pur ($\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$) puis dans les mélanges oxygénés ($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$).

I.7. Association plasma catalyse : application à la destruction de l'acétaldéhyde

Les décharges électriques seules ont une très bonne efficacité de destruction de l'acétaldéhyde. Mais, deux problèmes se posent : la consommation énergétique et la production d'espèces toxiques comme l'ozone, le monoxyde de carbone et les sous produits carbonés provenant de l'oxydation incomplète de l'acétaldéhyde à faible énergie spécifique. En associant le plasma à la catalyse hétérogène, le procédé devient plus efficace et cela en consommant moins d'énergie électrique. De plus, le catalyseur permet d'éliminer les sous produits d'oxydation créés lors du passage du polluant dans la décharge. [138]

Il existe deux méthodes pour associer un plasma à catalyseur (Figure 26). Le catalyseur peut être placé dans la décharge (noté IPC : In-situ Plasma Catalyse) ou en post-décharge (noté PPC : Post Plasma Catalyse). L'une des techniques les plus utilisées en IPC est le réacteur en lit fixe, où plusieurs billes (substrat) sur lesquelles

peuvent être déposées une phase catalytique, sont intégrées dans l'espace inter électrode.

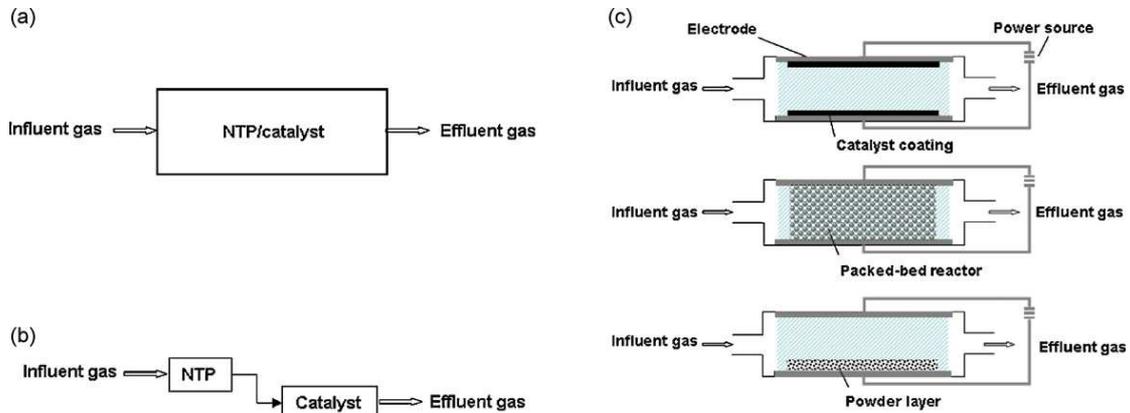


Figure 26 Différents systèmes d'association plasma –catalyse –(a) IPC - (b) PPC - (c) techniques les plus utilisées en configuration IPC [139]

L'intérêt de l'association plasma-catalyse est que le plasma active la surface catalytique même à basse température grâce aux rayonnements UV émis par la décharge, l'ozone, l'échauffement du gaz, les équilibres d'adsorption/désorption etc.

Les substrats peuvent être de différentes sortes (TiO_2 , Al_2O_3 , zéolite, SiO_2 , etc.) comme le montre la Figure 27 :

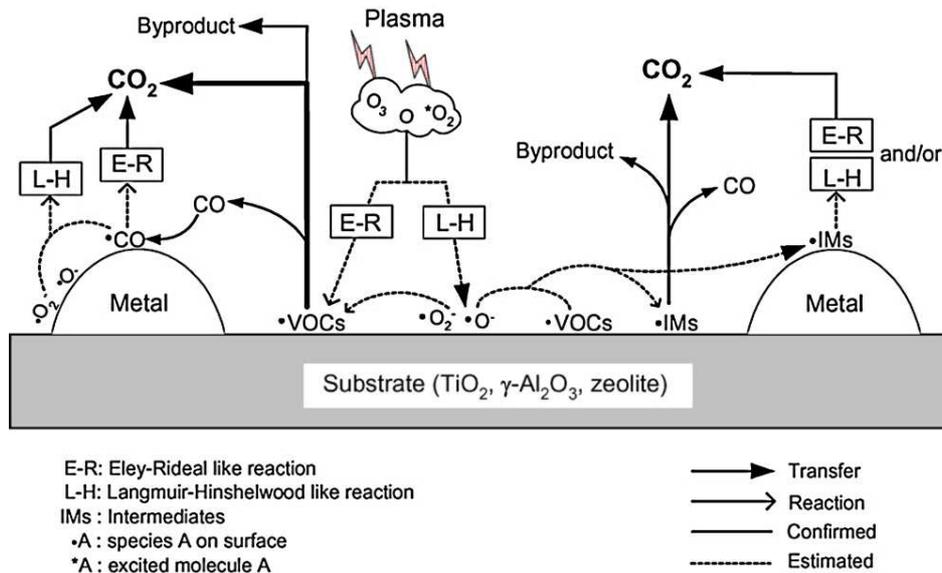


Figure 27 Phénomènes physico-chimiques rentrant en jeu dans l'association plasma catalyse [140]

La Figure 27 nous indique que plusieurs phénomènes physico-chimiques sont impliqués dans l'association plasma-catalyse. Ainsi, l'ozone et les COV sont adsorbés sur la

surface du substrat et réagissent entre eux. Il existe principalement deux types de réactions : Eley Rideal et Lanmuir Hinshelwood. La réaction Eley Rideal a lieu entre une molécule adsorbée sur la surface et une autre qui se trouve dans la phase gazeuse. La réaction de Lanmuir-Hinshelwood, elle, a lieu entre deux espèces adsorbées sur la surface active.

Le MnO_2 est très efficace pour détruire l'ozone après un procédé plasma. Ce qui lui confère des propriétés intéressantes car l'ozone capté sur la surface du MnO_2 est très réactif, comme on le voit sur la figure suivante :

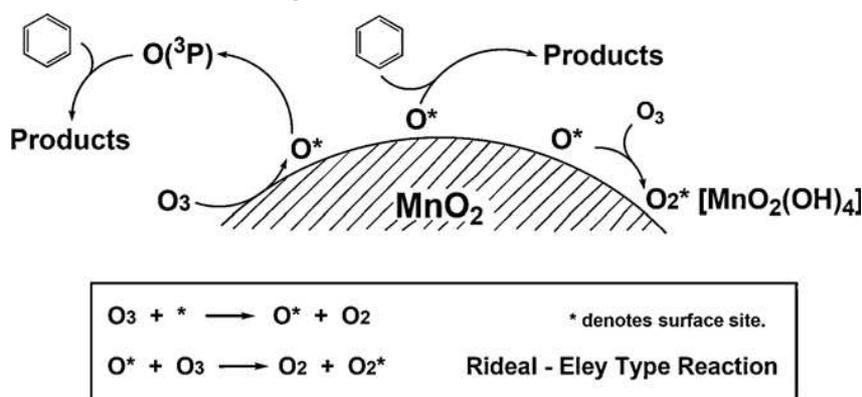


Figure 28 Mécanisme d'oxydation du benzène sur du dioxyde de manganèse

La plupart des travaux sur le traitement de l'acétaldéhyde traite de décharges en lit fixe.

Réacteur	T(K)	% O_2	C_0 (ppm)	Efficacité	Réf.
DBD en lit fixe ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	300	3-10%	1000	> 99	[141]
DBD TiO_2	300	0-20%	100	-	[142]
Décharge Couronne en lit fixe($\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$)	300	5 %	500	-	[39]

Tableau 10 Bibliographie sur la destruction de l'acétaldéhyde par plasma et par catalyse

Lee et al. reportent que la destruction de l'acétaldéhyde est effective pour des concentrations d'oxygène allant de 3 à 5% [141].

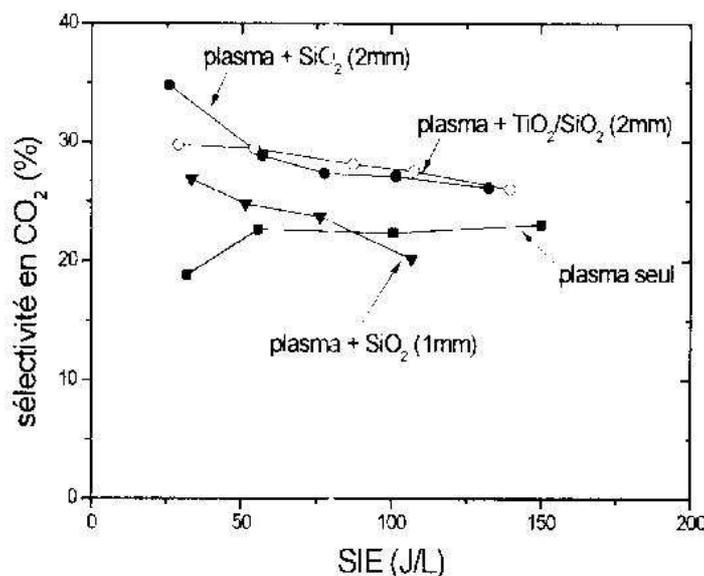


Figure 29 Evolution de la sélectivité en CO₂ en fonction de l'énergie déposée pour différents systèmes plasma-catalyse en lit fixe [136]

C. Klett (Figure 29), dans sa thèse, montre que la sélectivité en CO₂ augmente significativement lors de l'élimination de l'acétaldéhyde en utilisant des billes en SiO₂ de 2 mm de diamètre [136].

I.8. Couplage entre physique et chimie de la décharge

Il est indéniable qu'il existe un couplage entre la physique et la chimie de la décharge. Une bonne méthode pour comprendre le couplage est de jouer sur les paramètres physiques de la décharge et étudier l'évolution des espèces en aval de celle-ci. Les paramètres importants pour la conversion de molécules par plasma sont les paramètres électriques (durée de l'impulsion, tension), le champ réduit, l'énergie déposée dans le plasma, le mélange (concentration d'oxygène, concentration en polluant etc...) et la qualité spatiale de la décharge (homogène ou filamentaire (densité volumique de filaments)). Bien que le processus de claquage soit le même, les paramètres de la décharge (densité de filament, taille des filaments, production d'espèces, etc.) sont étroitement liés au réacteur utilisé, la configuration des électrodes, l'alimentation utilisée, etc. L'alimentation joue un rôle important pour les DBD et les décharges couronnes. On peut modifier plusieurs paramètres. L'alimentation peut être impulsionnelle (DC) ou sinusoïdale (AC). Mais il a été prouvé que le régime sinusoïdal est moins efficace pour produire de l'ozone [143] et, donc, pour produire des espèces réactives telle que l'oxygène atomique participant à l'oxydation du COV.

En effet, il est démontré que l'efficacité de la destruction de l'acétaldéhyde [144] et de l'isopropanol [145] est fortement améliorée quand l'excitation électrique de la DBD passe de sinusoïdale à impulsionnelle.

On peut jouer également sur la durée de l'impulsion et utiliser des décharges nano secondes. Plus les impulsions sont courtes et plus la décharge est efficace pour la conversion de polluants [31,146]. Les impulsions de tension avec des fronts de montée élevés sont très efficaces [147]. La forme de l'impulsion joue un rôle également sur le dépôt d'énergie.

Les impulsions à polarité négative sont plus efficaces pour produire de l'ozone dans le cas d'une décharge couronne [148,149] comme le montre l'expérience d'Ono et al. [87]. Pour la même énergie déposée dans le plasma, dans le cas d'une décharge couronne avec des impulsions négatives, on assiste à une augmentation de la production de l'oxygène atomique. Chiper et al. montrent également qu'une DBD cylindrique alimentée par une tension appliquée négative est un peu plus efficace concernant la destruction de l'acétaldéhyde [144].

La géométrie du réacteur est très importante car l'établissement du champ électrique est dépendant de celle-ci et elle influence la qualité et la densité des filaments. Plusieurs études ont été réalisées en jouant sur la configuration [150,151] et sur la géométrie des électrodes. Abdel-Salam et al. concluent que la production d'ozone est plus importante, à énergie égale, dans une décharge couronne ou DBD lorsque le gap est plus grand [150].

L'expérience de Takaki et al. [151] est d'étudier l'effet de la forme des électrodes sur la production de l'ozone par la décharge. Les différentes formes sont détaillées à la Figure 30 :

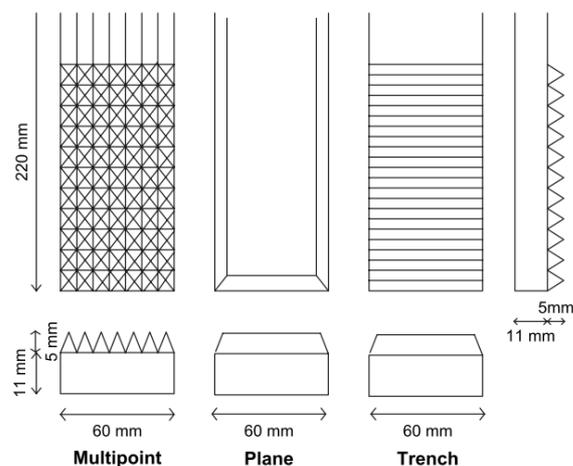


Figure 30 Différentes géométries d'électrodes utilisées par Takaki et al. [151]

Ils comparent une électrode multipointe (*multipoint*) avec une électrode plane (*plane*) et une avec des lames (*trench*). La décharge est réalisée dans de l'oxygène pur.

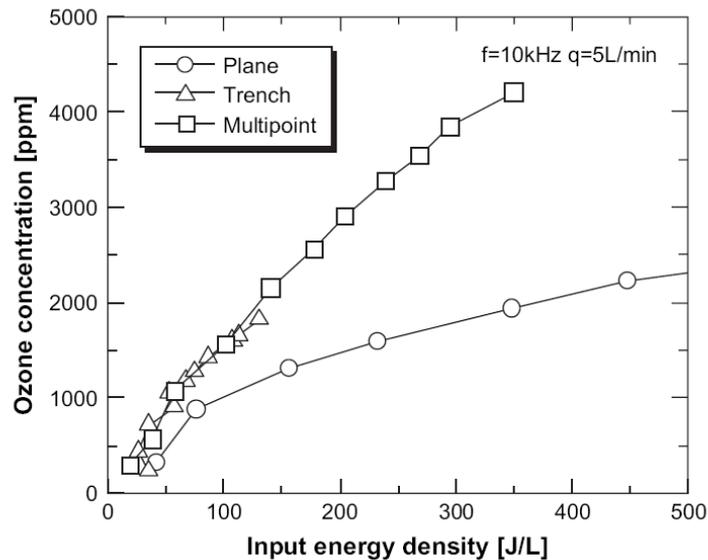


Figure 31 Production d'ozone en fonction de l'énergie déposée dans la décharge dans l'oxygène pur pour 3 différentes configurations d'électrodes Plane : plan – Trench : Multi lame – Multipoint : multi pointe [151]

La Figure 31 illustre que les géométries multi-lame et multi-pointe sont plus efficaces, à volume de réacteur constant, pour produire de l'ozone car le nombre de filaments dans ces géométries est plus grand que pour la géométrie plane. Le nombre de micro décharges est aussi important dans le traitement de polluant comme les NO_x. Muaffaq et al. [152] ont réalisé une étude comparative entre une décharge de géométrie multi pointe et une décharge de géométrie plane pour le traitement des NO_x. Il confirme que le grand nombre de micro décharge dans la géométrie multi pointe améliore de manière significative la conversion des NO_x.

Un des paramètres qui caractérise une décharge est le courant qui la traverse. Le courant représente le flux d'électrons qui passe dans le gaz. Plus le courant est élevé, et plus la densité d'espèces réactive est élevée. Ainsi, pour une décharge tige-cylindre, le rayon de la tige centrale est très important. Plus le rayon de celle-ci est grand et plus le courant est élevé [153].

Les DBD et les décharges couronnes, dans les mélanges N₂/O₂ à pression atmosphérique, produisent des décharges filamenteuses. Ces micro décharges ou filaments se forment de manière aléatoire dans l'espace inter électrodes. Pour pallier ce problème et pour avoir une modélisation plus précise des décharges, on peut utiliser un réacteur multi pointes où chaque pointe correspond à une micro décharge [46,154].

Ainsi, on peut, en expliquant localement une micro décharge, expliquer globalement une décharge filamentaire. Mais, les filaments peuvent interagir entre eux et la diffusion jouer un rôle important [52,155].

L'homogénéité de la décharge à énergie déposée égale peut jouer sur l'efficacité à créer des espèces réactives comme l'oxygène atomique et les états excités de l'azote et donc jouer sur la conversion des espèces polluantes.

Le volume du plasma est la somme des volumes des filaments. L'énergie que l'on dépose dans une décharge filamentaire n'est pas la même partout. On définit le plasma comme la zone dans laquelle on dépose l'énergie électrique. Lors d'une décharge, le volume total des filaments est donc inférieur au volume de l'espace de décharge. À énergie déposée égale, la densité d'énergie dans un filament est supérieure à l'énergie dans un volume de décharge homogène. Nous pouvons nous demander quelle est la décharge la plus efficace dans la production d'espèces réactives et dans la destruction d'espèces polluantes.

Pour obtenir une DBD homogène à la pression atmosphérique, plusieurs conditions doivent être remplies. Il faut choisir une bonne distance inter électrodes et des matériaux pour les électrodes et les diélectriques appropriés selon la composition du gaz. Il faut choisir une alimentation électrique adaptée [156,157].

Une étude récente concernant l'ozone a été réalisée par Nakai et al. [158] sur la comparaison de la production d'ozone entre une décharge de Townsend et une décharge filamentaire à pression atmosphérique dans le cas d'une excitation électrique sinusoïdale et d'une DBD dans de l'oxygène pur et dans l'air. Selon eux, la décharge de Townsend produit moins d'ozone que la décharge filamentaire à cause du champ réduit plus faible pour cette décharge homogène. Ainsi, les électrons n'ont pas assez d'énergie pour dissocier efficacement la molécule d'oxygène. Nakai et al. s'inspirent des travaux précédents de Kogoma et al. [159]. Brandenburg et al. ont étudié le passage [160] d'une décharge diffuse (homogène) à une décharge filamentaire en rajoutant de l'oxygène et montrent le rôle du quenching des états triplet de l'azote ($N_2(A)$) par l'oxygène moléculaire même à faible concentration. Une autre étude intéressante sur l'ajout de petites quantités d'oxygène dans des décharges d'azote pur a été réalisée pour montrer l'influence du quenching des métastables d'azote sur l'homogénéité de la décharge [161]. F. Massines et al. travaillent sur les DBD produisant une décharge homogène [162]. Ces décharges sont utilisées avec des impulsions sinusoïdales et une fréquence de l'ordre du kHz. Dans cette décharge diffuse, les métastables d'azote sont

très importants dans la production d'une décharge homogène. En effet, les réactions Penning avec $N_2(A)$ et $N_2(a')$ produisent des ions N_4^+ et des électrons qui vont entretenir la décharge. Cet effet est qualifié d'« effet mémoire ». A cause du faible champ réduit, la densité d'électrons est plus faible dans ce type de décharges et les électrons produits ont une énergie moyenne plus faible (de l'ordre 0.2 à 0.5 eV) que dans les décharges filamentaires classiques.

Conclusion Chapitre I et objectifs de la thèse

Les composés organiques volatils ont un impact sur la santé publique. Les normes qui régissent leur rejet dans l'atmosphère sont de plus en plus sévères et, à terme, les procédés « classiques » de dépollution ne pourront pas répondre à toutes ces normes. L'association « plasma-catalyse » permet de détruire efficacement des polluants à basse température et, cela, même pour des faibles concentrations en COV.

L'acétaldéhyde est une molécule très intéressante à étudier car elle fait partie des sous-produits de combustion des biocarburants, de plus, elle est très présente dans l'industrie chimique et enfin, elle est également un sous-produit de conversion des COV par plasma.

En s'intéressant au procédé plasma, il existe plusieurs études de conversion de l'acétaldéhyde en utilisant différents types de réacteurs dont les décharges à barrière diélectrique et les réacteurs photodéclenchés. On peut noter que les réacteurs photodéclenchés qui produisent une décharge homogène sont des outils permettant une description fine de la physique et de la cinétique de la décharge et de la post-décharge. Les travaux précédents sur ces réacteurs ont permis l'estimation de coefficient de quenching du métastable A de l'azote et des états singlet par l'eau [66], l'éthène [67] et le propane [72].

Le dépôt d'énergie dépend du réacteur et de l'alimentation utilisés. Selon les paramètres du réacteur DBD, la qualité du dépôt d'énergie change ce qui peut induire des différences dans la production d'espèces comme l'ozone. Le dépôt d'énergie ne diffère pas que par sa quantité mais également par sa qualité spatiale dans l'espace inter-électrodes (homogénéité ou densité de filaments).

Dans un plasma à pression atmosphérique contenant de l'azote et de l'oxygène, les collisions électroniques amènent majoritairement à la dissociation de l'oxygène moléculaire en atomes d'oxygène ($O(^3P)$ et $O(^1D)$) et l'excitation de l'azote moléculaire en états métastables ($N_2(A)$ et $N_2(a')$) et radiatifs ($N_2(B)$ et $N_2(C)$). Lorsque l'on rajoute un COV dans ce plasma, son oxydation crée le radical hydroxyle qui va réagir à son tour avec celui-ci. Le COV est dissocié et ionisé par collisions électroniques et est également dissocié par transfert d'énergie à partir des états excités de l'azote (collisions de quenching).

L'acétaldéhyde est une molécule contenant une fonction carbonyle et la liaison la plus faible est celle entre les deux carbones. Son premier niveau d'énergie électronique a une énergie seuil voisine de 4.0 eV. La conversion de l'acétaldéhyde dans un plasma est menée par les processus de collisions électroniques, les processus d'oxydation par les atomes d'oxygène et le radical hydroxyle, et par les processus de dissociation par quenching des états excités de l'azote.

L'objectif de la thèse est de comprendre la cinétique de l'acétaldéhyde dans les plasmas à haute pression ainsi que l'effet du dépôt d'énergie et de la qualité spatiale de la décharge sur la conversion de l'acétaldéhyde. Les principales questions auxquelles nous devons répondre sont :

Comment la molécule d'acétaldéhyde est-elle convertie dans un plasma filamentaire et un plasma homogène ? Quelle est l'influence de la qualité spatiale du dépôt d'énergie dans la conversion de l'acétaldéhyde ? Quelle est la part du quenching des métastables de l'azote par l'acétaldéhyde dans sa conversion ? Quel est l'effet de l'ajout d'oxygène ? Quel est le degré d'implication du radical OH par rapport à celui de l'atome d'oxygène ($O(^3P)$, $O(^1D)$) dans la destruction de l'acétaldéhyde ?

CHAPITRE II

II. Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et modélisation

Dans ce chapitre, il sera présenté les expériences et les modèles ayant permis de répondre à la problématique de la thèse. L'analyse reposant sur la comparaison entre modèle et expérience, il sera effectué la description des réacteurs utilisés (décharge photo-déclenchée UV510, DBD de géométrie plane, DBD de géométrie cylindrique), des différentes mesures réalisées (par diagnostics optiques, diagnostics électriques et diagnostics chimiques) et des modes opératoires. Les mesures réalisées dans les expériences sur le réacteur UV 510 sont celle de la concentration du protoxyde d'azote par absorption infrarouge dans le volume total du réacteur, de la concentration du radical hydroxyle résolue en temps dans la post-décharge par absorption UV et l'analyse (qualitative et quantitative) des sous produits par chromatographie en phase gazeuse. De même, les mesures réalisées sur les expériences DBD sont la mesure de l'énergie déposée, la mesure de l'ozone et du protoxyde d'azote par diagnostics optiques et, également l'analyse des sous-produits de conversion de l'acétaldéhyde. Enfin, le modèle auto-cohérent de la décharge photo déclenchée et le modèle approché des réacteurs DBD sera décrit.

II.1. Décharge homogène photo déclenchée UV 510 et ses diagnostics

II.1.1. Descriptif du réacteur UV 510

Le réacteur « UV510 » produit une décharge homogène par pré-ionisation par rayonnement ultra-violet entre deux électrodes longues de 500 mm et larges de 10 mm. La cathode et l'anode sont espacées d'une distance de 10 mm d'où son nom « UV 510 ».

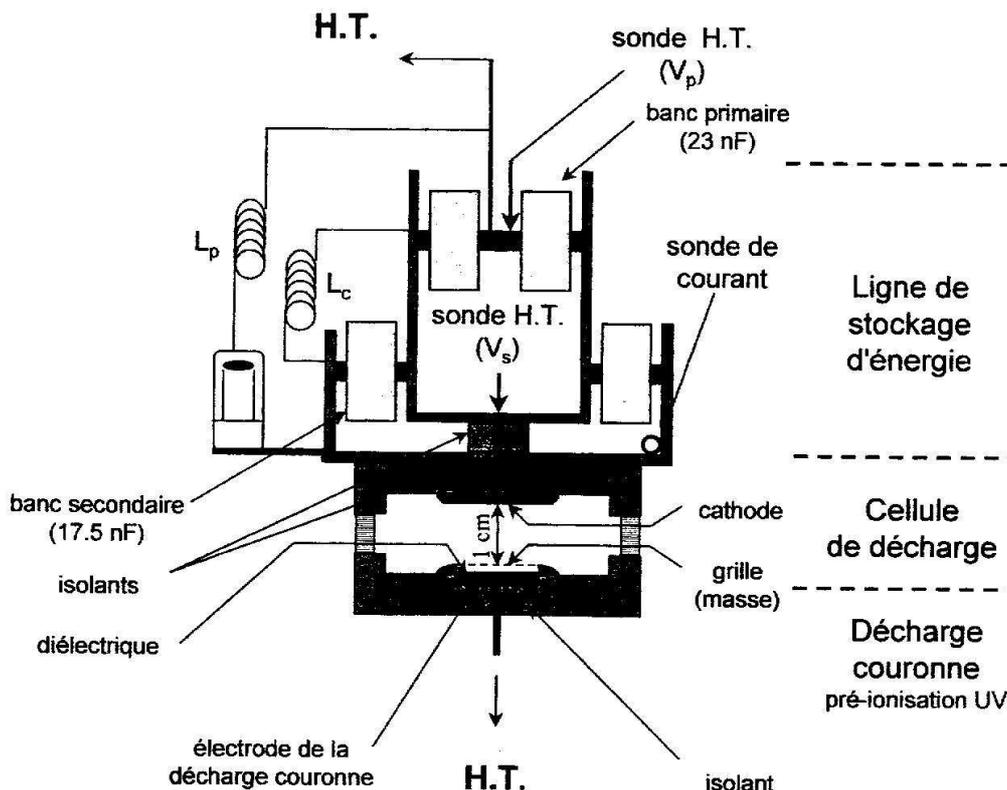


Figure 32 Coupe transversale du réacteur photo déclenché UV510 [163]

La Figure 32 schématise la coupe transversale du réacteur UV510. On y distingue les condensateurs qui stockent l'énergie. La décharge couronne et de surface auxiliaire qui pré-ionise le gaz se trouve sous la décharge principale. Des fenêtres sont placées autour de l'espace de décharge, d'une part, pour permettre une observation du plasma et, d'autre part, pour réaliser des diagnostics optiques. Les fenêtres peuvent être en germanium pour les applications dans l'infra rouge ou en silice pour celles dans l'ultraviolet. Les photographies de la Figure 33 nous montrent le réacteur photo-déclenché sous différentes vues.

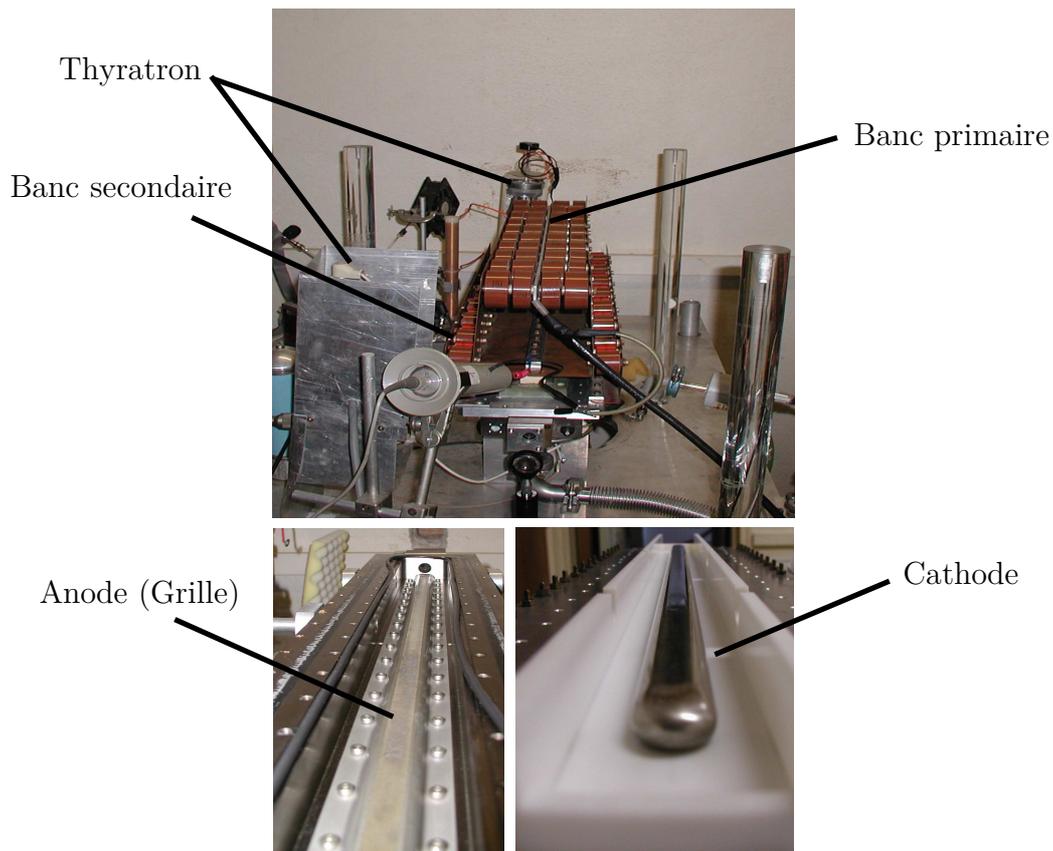


Figure 33 Photographies du réacteur UV 510 – Photo du haut : aperçu général, photos du bas : cellule de décharge démontée.

La cathode est présentée sur l'image en bas à droite. Elle est en nickel et son profil a été usiné afin d'éviter les effets de bords dus aux arêtes sur le champ électrique. Ainsi, l'homogénéité du champ de Laplace établi entre les deux électrodes est assurée ce qui facilite la production d'une décharge homogène. La cathode est reliée au banc de condensateurs qui stockent et délivrent l'énergie qui va être transférée au gaz. La densité minimale d'électrons-germes dépendant du temps de montée de la tension, le temps d'application de celle-ci doit être aussi court que possible.

Le circuit électrique équivalent du réacteur UV510 est schématisé sur la Figure 34. L'unité de stockage de l'énergie comporte deux bancs de condensateurs en céramique, un banc primaire et un banc secondaire de capacités respectives C_p et C_s . Avant la décharge, le réacteur est considéré comme un circuit CLC et, lors de la décharge, comme un circuit RLC. Lorsque la tension de charge maximale du banc primaire est atteinte, les bancs primaires et secondaires sont mis en court circuit par la commutation du thyatron TH_1 (CX1766 EEV).

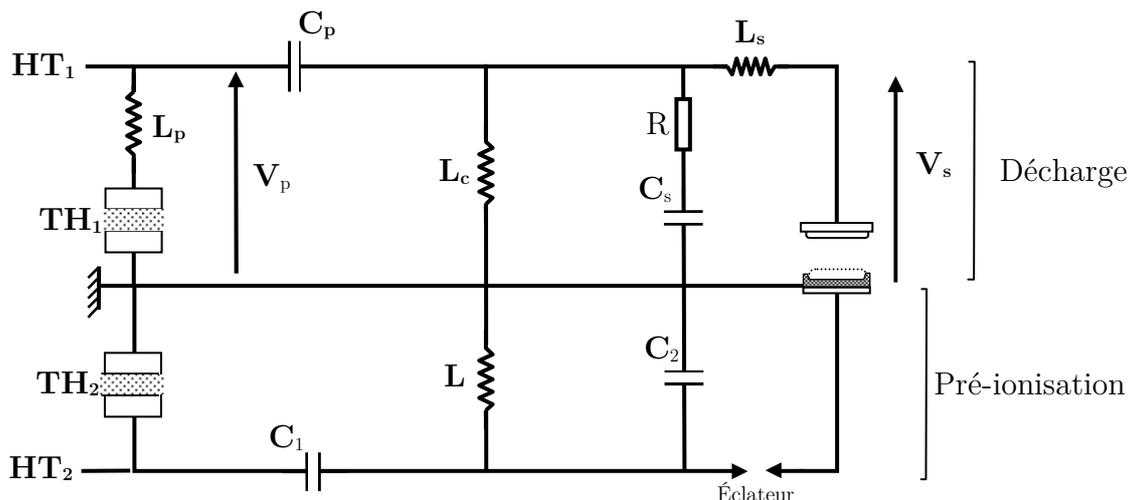


Figure 34 Montage électrique du réacteur UV510

Après la fermeture du thyatron TH_1 , le circuit de charge est équivalent à un circuit CLC, d'inductance L_p et de capacités C_s et C_p . Pour protéger le thyatron lors de sa commutation, la self de protection $L_p = 0.8 \mu\text{H}$ permet de limiter le front de montée du courant de transfert. La tension maximale de charge du banc primaire est $V_0 = C_p/C_s V_p$. Après la commutation du thyatron, toute la charge de la capacité primaire C_p est transférée à la capacité secondaire C_s .

Les bornes du banc secondaire sont directement reliées par des plaques de laiton à l'électrode supérieure (cathode) de la décharge. Suite au développement de la décharge dans l'espace inter électrodes, l'énergie stockée dans le banc secondaire est alors rapidement transférée au gaz. La décharge dure 60 ns. Pendant la décharge, le circuit de décharge peut être ramené à un circuit RLC de résistance R , de capacité C_s et d'inductance L_s . R est la résistance de la décharge et L_s est l'inductance des plaques qui relie le banc secondaire aux électrodes du réacteur. Pour les mélanges N_2/O_2 , la résistance du plasma R est très faible devant l'impédance du circuit $Z_s = (L_s/C_s)^{1/2}$. On a $L_s = 6.5 \text{ nH}$, $C_p = 23 \text{ nF}$ et $C_s = 17.5 \text{ nF}$. Par ailleurs, les pertes dans la self L_s des plaques étant négligeables, l'énergie déposée dans le mélange de gaz par unité de volume est égale à celle stockée sur le banc secondaire de condensateurs. Donc, l'énergie est donnée par la relation :

$$E_{imp} = \frac{1}{2} \times C_s \times V_0^2$$

Des mesures électriques sont faites sur le réacteur pour contrôler le dépôt d'énergie (mesure V_0) et aussi pour régler la synchronisation entre la décharge couronne et la décharge principale. En effet, une mauvaise synchronisation peut provoquer une

filamentation du plasma, voire un passage à l'arc qui endommagerait les électrodes (déformations et cratères). Une sonde de tension (P6015 Tektronix) est installée au niveau de la plaque de laiton reliée à l'électrode pour mesurer V_0 et une autre sonde (ROSS Engineering VD 45-8) est installée aux bornes de la capacité C_2 délivrant la charge de la décharge auxiliaire de pré-ionisation. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un oscilloscope Lecroy (LT584, 1 GHz, 4 GS/s). La Figure 35 montre l'évolution temporelle de ces deux tensions lors d'une décharge dans un mélange N_2/O_2 à 20% d'oxygène et pour une tension de claquage $V_0 = 23kV$.

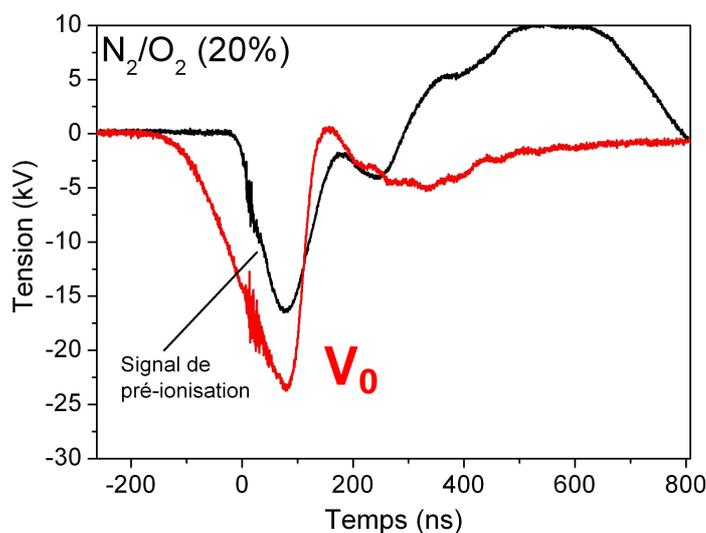


Figure 35 Mesure de tension de la décharge UV 510 pour un mélange N_2/O_2 à 20% d'oxygène $V_0 = 23kV$.

L'énergie est de 4,6 J pour $V_0 = 23 kV$ et 3,5 J pour $V_0 = 20kV$. Des mesures ont montré que le mélange influe de manière négligeable sur le dépôt d'énergie et la décharge reste homogène quel que soit le mélange réalisé.

La Figure 36 nous présente l'implantation de la décharge dans le réacteur UV510. Le réacteur fonctionne en circuit de gaz fermé. Le volume de décharge (espace inter électrodes) est de $50 cm^3$. Le volume total du dispositif peut varier de 5.2 L à 10.2 L en ajoutant dans le circuit un réservoir auxiliaire (« T ») en inox de 5 L. Le débit d'environ $7 L.s^{-1}$ (à 460 mbar) assuré par un compresseur et la fréquence de décharge à 1.25 Hz permettent le renouvellement du gaz dans l'espace inter-électrode entre deux impulsions. Les sous-produits stables de décharge se diluent très rapidement dans le volume total.

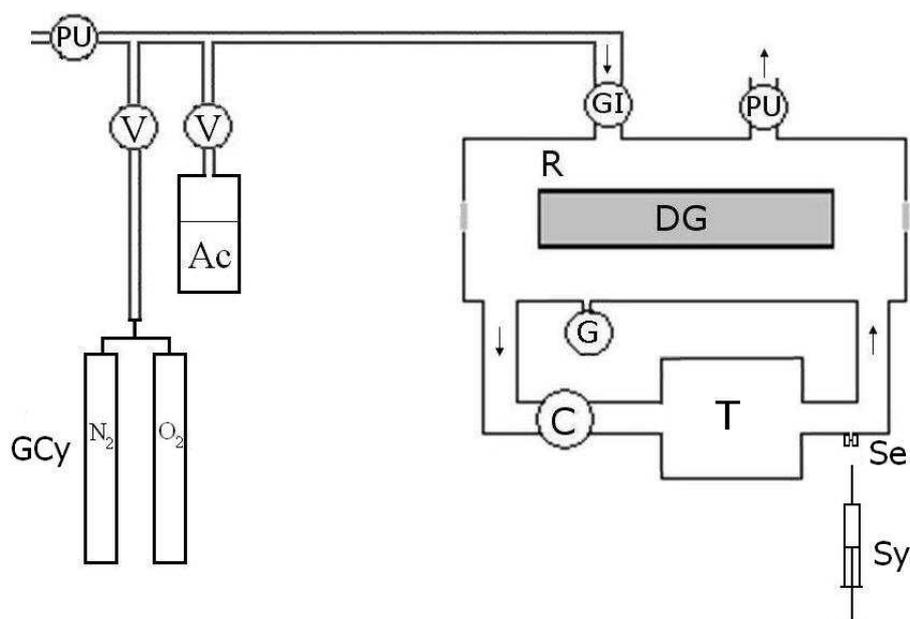


Figure 36 Circuit de gaz du montage UV 510 -V : Vanne – PU : Pompe – Ac : Acétaldéhyde – DG : Volume de décharge – G : jauge de pression– C : Compresseur – Se : Septum – Sy : Seringue à gaz – T : Réservoir

Le mélange initial est effectué en injectant les gaz directement dans le volume du réacteur. Les différentes concentrations d'oxygène et d'acétaldéhyde sont obtenues en modifiant les pressions partielles des gaz injectés. Une jauge de pression de type Baratron dans la gamme 1 – 1000 Torr nous permet de contrôler la pression. Pour faire les mélanges, nous disposons d'une bouteille d'azote (Alphagaz 1) et d'une bouteille contenant un mélange N₂/O₂ (20%) (Alphagaz 1). Concernant l'acétaldéhyde, nous pouvons faire les différents mélanges en utilisant une bouteille de mélange Crystal Alphagaz 1 contenant 4960 ppm ($\pm 2\%$) d'acétaldéhyde dans de l'azote ou en utilisant une bouteille en inox qui contient de l'acétaldéhyde liquide (Sigma Aldrich pureté > 99,5 %). La bouteille en inox contenant le liquide est reliée directement au réacteur par un raccord spécifique pour le vide. L'acétaldéhyde contenu dans le cylindre en inox est préservé de l'air extérieur.

Pour contrôler la composition du gaz dans le réacteur et pour mesurer la concentration des sous-produits stables, on peut prélever, à travers un septum (« Se » - Figure 36), le gaz dans le volume total du réacteur à l'aide des seringues à gaz de 2 ml et de 100 ml Pressure-Lok® de Valco System. On peut ensuite injecter le gaz prélevé dans des chromatographes à phase gazeuse (voir II.3 à la page 107).

Ce réacteur nous permet donc d'étudier la réactivité des mélanges gazeux, dans des conditions de dépôt d'énergie parfaitement maîtrisées (quantification et homogénéité). L'association avec des diagnostics optiques d'absorption résolus en temps nous permettra de mesurer l'évolution temporelle de la densité absolue du radical OH dans l'espace inter-électrodes tandis que les sous-produits stables accumulés dans le circuit fermé seront quantifiés par chromatographie et par absorption optique dans l'infrarouge pour N₂O.

II.1.2. Mesure de N₂O par absorption infra rouge

Afin de mesurer la densité absolue de N₂O accumulé au fil des décharges successives dans le volume du réacteur UV510, nous avons implanté le diagnostic d'absorption optique dans l'infrarouge schématisé sur la Figure 37.

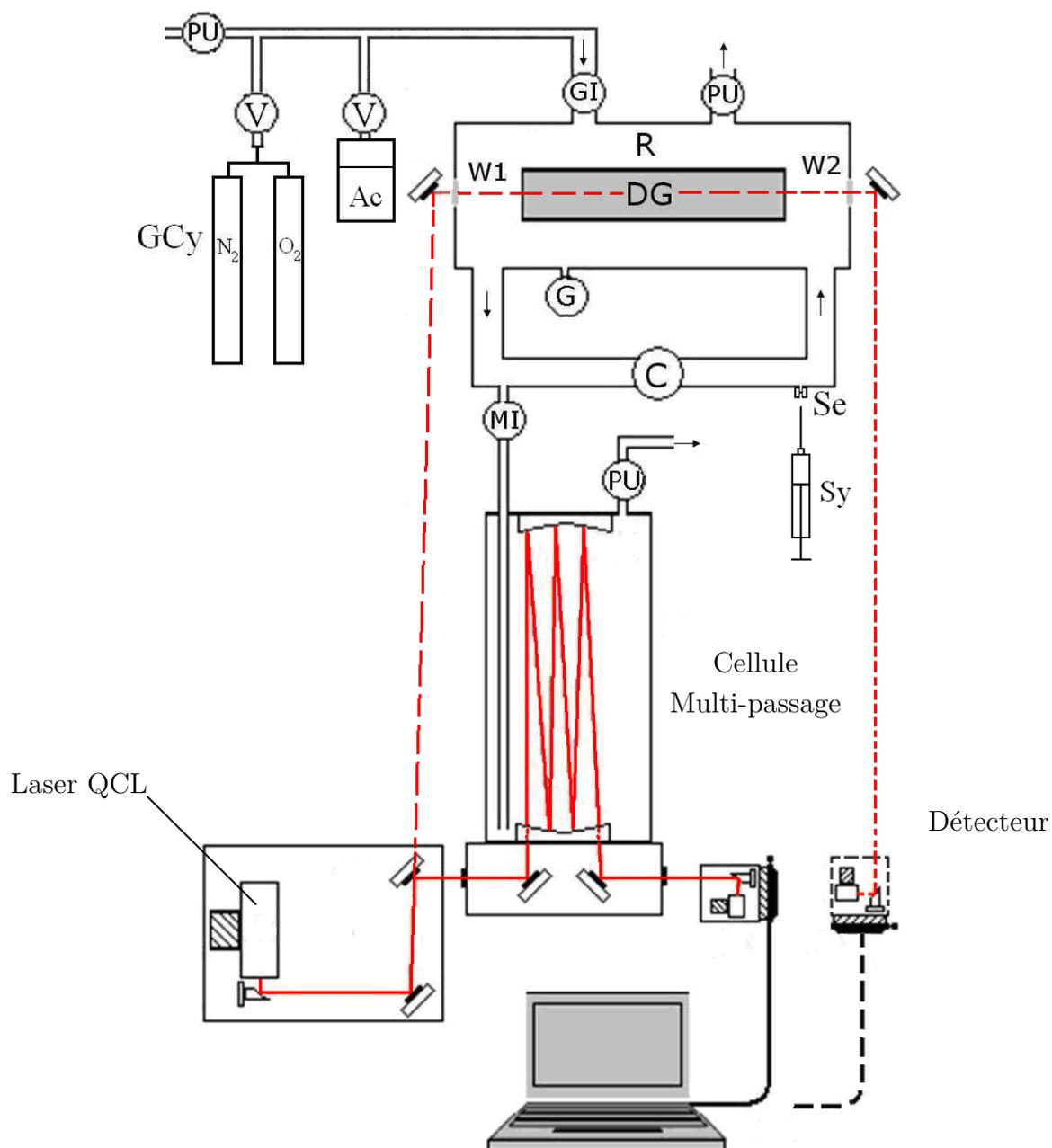


Figure 37 Montage pour la mesure de N_2O sur le reacteur UV 510 – Pointillés : Mesure in-situ- plein : Mesure ex-situ - V : Vanne – PU : Pompe – Ac : Acétaldéhyde – DG : Volume de décharge – G : jauge de pression - T : Bidon – C : Compresseur

La source est un laser à cascade quantique (QCL) constitué d'une diode SB264DN d'Alpes Lasers pouvant fonctionner de 1272.9 cm^{-1} à 1278.5 cm^{-1} . L'annexe 2-A nous donne plus de précisions sur le laser QCL. Cette source est contenue dans un boîtier comportant un système de refroidissement par effet Peltier dont l'asservissement en température permet de fixer la plage de longueur d'onde du laser. Notre montage permet l'utilisation de deux trajets optiques pour la mesure de l'absorption.

Le premier, en pointillé sur la Figure 37 passe par l'espace inter-électrode puis arrive au détecteur infrarouge IRDM-600 de chez Vigo. Cette visée avait été originellement prévue pour réaliser des mesures d'espèces résolues en temps pour d'autres études. Ce type de mesure est en effet possible avec ce type de laser pulsé puisque qu'il permet le balayage d'une plage de longueur d'onde pendant la durée d'un pulse du laser (d'une durée de 250 ns dans ce cas). Dans ce mode de fonctionnement, c'est l'échauffement dû au passage du courant dans le semi-conducteur pendant le pulse d'alimentation qui change la longueur d'onde du faisceau. Malheureusement, en ce qui concerne N_2O , la densité créée par une décharge seule est très faible (concentration de l'ordre de quelques ppm dans l'espace inter-électrode) et, compte tenu de la longueur d'absorption relativement courte (73 cm) et de la pression élevée de 460 mbar (élargissement de la raie conduisant à une faible sensibilité), ces expériences n'ont pas pu être réalisées. Néanmoins nous avons utilisé cette visée pour mesurer N_2O dans le volume du réacteur après un grand nombre de décharges successives sur le mélange de gaz. Dans ce cas, le mode de fonctionnement du laser utilisé est différent. Les pulses d'alimentation du laser sont plus courts (12 ns) et envoyés en trains de 1000 pulses. La tension de ces pulses pendant un train est pilotée par une rampe de tension ce qui conduit à un balayage en longueur d'onde du laser. Comme cette mesure ne nécessite pas de prélèvement d'échantillon, l'expérience peut-être poursuivie en ajoutant des décharges sans renouvellement du mélange pour effectuer une autre mesure. Compte tenu de la pression, de la longueur d'absorption et de la force d'oscillateur de la raie utilisée, le seuil de détection par cette visée est de 40 ppm.

Afin de déterminer la concentration de N_2O dans le volume du réacteur pour un faible nombre de décharges appliquées au mélange, c'est-à-dire pour les faibles concentrations, nous utilisons la deuxième visée en trait plein sur la Figure 37. Ce trajet optique passe par une cellule multi-passage Cyclone C10 de chez Specac d'un volume de 2.6 L nous donnant une longueur d'absorption de 952 cm avant d'arriver au détecteur. Il faut alors prélever un échantillon du mélange et remplir la cellule, préalablement vidée, en ouvrant la vanne de communication avec le réacteur. Nous pouvons ensuite baisser la pression dans la cellule afin d'affiner les raies d'absorption ce qui nous permet d'avoir une meilleure sensibilité et, dans le cas où le mélange initial contenait de l'acétaldéhyde, de mieux résoudre la raie de N_2O pouvant se recouvrir légèrement avec des raies d'absorption de sous-produits non identifiés. L'inconvénient de ce protocole est que le volume prélevé est du même ordre de grandeur que le volume

du réacteur (2.6 L d'échantillon pour un volume total de réacteur de 5.2 L). Il faut donc, après chaque mesure, renouveler le mélange dans le réacteur et refaire subir au mélange le nombre de décharges de la mesure précédente, puis, ajouter des décharges afin d'effectuer une autre mesure. Pour cette visée, nous avons estimé le seuil de détection à 1 ppm pour une pression choisie dans la cellule de 133 mbar. Nous pourrions tirer profit de l'utilisation de ce protocole pour les grands nombres de décharges mais, dans ce cas, la durée des expériences rendrait les études paramétriques tellement longues qu'elles ne seraient plus réalisables en des temps raisonnables. C'est pourquoi nous avons utilisé ces deux visées de manière complémentaires : en dessous de 500 décharges, la visée longue et au dessus, la visée courte. Dans la suite de ce manuscrit, nous qualifierons par « in situ » les mesures faites avec la visée courte passant par l'espace inter-électrode et de « ex situ », les mesures réalisées avec le trajet optique long passant par la cellule multi-passage.

Le signal de sortie du détecteur est échantillonné de manière synchrone avec le train des impulsions laser ce qui nous donne le spectre transmis numérisé pour la plage de longueur d'onde déterminée par la température de fonctionnement et par la rampe de tension d'alimentation du laser.

L'ensemble des organes de ce diagnostic (tête laser, alimentation, échantillonnage du signal du détecteur) est piloté par le logiciel TDL WINTEL. Ce logiciel comprend en outre un programme de simulation de spectres d'absorption couplé à la base de données infrarouges HITRAN contenant les données spectroscopiques et les coefficients d'élargissement en pression nécessaires au calcul.

Un exemple de spectre de N_2O simulé est donné sur la Figure 38. Il a été calculé pour 200 ppm de N_2O dans de l'air sec à 460 mbar à 296 K pour une longueur d'absorption de 73 cm.

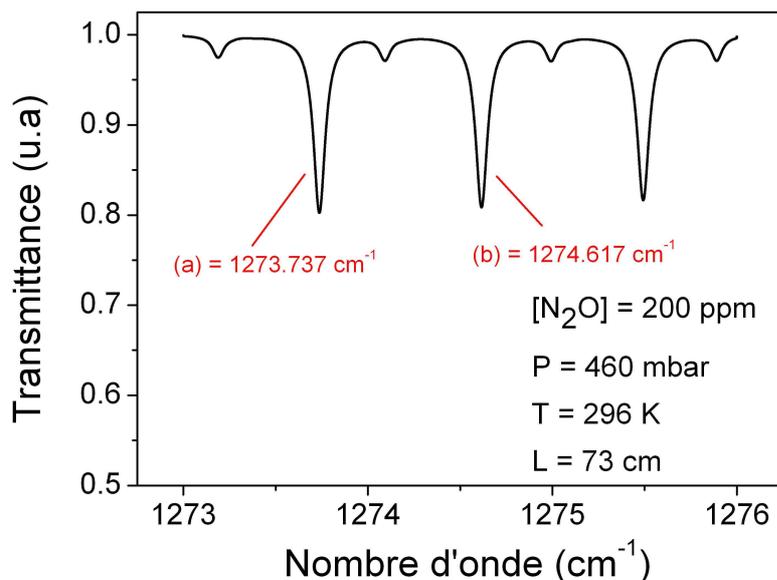


Figure 38 Simulation des raies de N_2O par le logiciel TDL Wintel utilisant la base de données HITRAN (200 ppm – Longueur d'absorption 73 cm – 460 mbar)

Les transitions notées (a) à 1273.737 cm^{-1} et (b) à 1274.617 cm^{-1} sont celles que nous avons utilisées pour nos mesures.

La Figure 39 montre des spectres transmis en utilisant la visée ex situ pour des échantillons prélevés après avoir fait 50, 100 et 150 décharges dans un mélange initial $N_2-O_2(20\%)$ avec 5000 ppm d'acétaldéhyde.

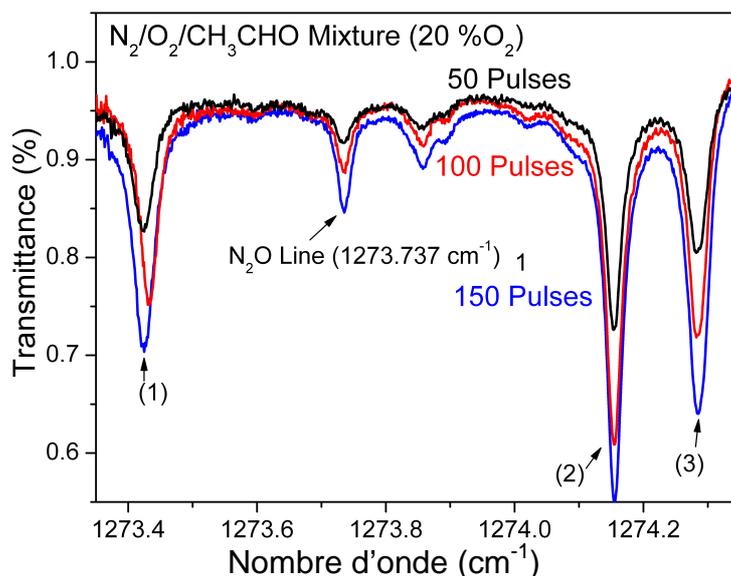


Figure 39 Spectre d'absorption après 50, 100, 150 impulsions - Pression dans la cellule : 100 Torr (1273.737 cm^{-1}) $N_2/O_2/CH_3CHO$ 10 % O_2 Température QCL : 14.6°C (exsitu)

Dans les mélanges contenant de l'acétaldéhyde, nous utilisons la raie (a) à 1273.737 nm car la raie (b) se trouve confondue avec celles de sous-produits non identifiés. Dans

la gamme de longueur d'onde balayée par le laser sur la Figure 39, nous voyons que la raie choisie est aussi environnée de transitions n'appartenant pas à N_2O mais qu'elle se trouve correctement résolue grâce à la possibilité de baisser la pression dans la cellule multi-passage (Pression de 133 mbar pour les spectres présentés). Nous voyons qualitativement que plus le nombre de décharges faites sur le mélange initial est grand et plus la concentration de N_2O augmente entre 50 et 150 décharges. La concentration de la ou des espèces non identifiées augmente aussi au fil des décharges. Celles-ci n'apparaissent que pour des mélanges contenant initialement de l'oxygène. Pour les études en mélange N_2-CH_3CHO , elles sont absentes. Cela signifie qu'il ne s'agit pas de l'acétaldéhyde et de ses sous produits de conversion dans ce mélange (nitrile, acétone, monoxyde de carbone et hydrocarbures). Des produits stables (CH_3COOH , CH_3OH , CH_3NO_2) ont été injectés dans la cellule multi-passage mais nous n'observons pas d'absorption. Etant donné que l'on travaille dans la gamme de vibration des liaisons contenues dans les oxydes d'azote, les raies inconnues seraient probablement celles du méthylnitrate (CH_3ONO_2) ou du peroxyacétylnitrate (PAN ou $CH_3CO_3NO_2$), malheureusement, il n'existe pas de données infrarouges sur le méthylnitrate avec une haute résolution dans la gamme de travail.

Une fois les spectres de transmission acquis, le logiciel TDL WINTEL permet de déduire la concentration de N_2O . L'utilisateur fournit les points d'encrage de la ligne de base au voisinage de la raie à dépouiller, la composition du mélange et la pression (pour le calcul des élargissements) et le logiciel de calcul de spectres détermine la concentration en minimisant la différence entre le calcul et le spectre expérimental.

II.1.3. Diagnostic d'absorption optique dans l'ultra-violet pour la mesure de la densité du radical hydroxyle

Le radical OH est très important pour la cinétique de destruction de l'acétaldéhyde. En effet, l'oxydation de l'acétaldéhyde par l'oxygène atomique produit le radical OH qui réagit à son tour avec le COV.



De plus, le radical OH est particulièrement intéressant à observer car il est très réactif avec de nombreuses espèces, atomes, radicaux ou molécules. Ainsi, la

confrontation entre évolutions temporelles expérimentales de OH et résultats de modélisation permet de sonder la validité du schéma réactionnel proposé pour la conversion de l'acétaldéhyde.

Lors d'études précédentes, des mesures par fluorescence induite par laser [69] ont déjà été effectuées dans des mélanges contenant de l'acétaldéhyde de concentration initiale de 250, 1000 et 5000 ppm à 5 % d'oxygène. Les évolutions temporelles de OH ont ainsi pu être mesurées mais la calibration absolue n'a pas pu être mise en œuvre. Une méthode de mesure de la densité absolue du radical hydroxyle a alors été développée par absorption optique dans l'ultra-violet au LPGP par L. Magne et P. Jeanney. Des détails concernant le diagnostic sont présentés dans [70] et dans l'annexe 2-B. On n'exposera dans la suite qu'une description rapide de l'implantation du diagnostic sur le réacteur UV 510 et du protocole expérimental.

La Figure 40 présente un schéma global de ce dispositif. La source lumineuse utilisée est constituée d'une lampe flash au xénon (FL) émettant un rayonnement UV intense pendant une dizaine de microsecondes pour une cadence pouvant aller jusqu'à la dizaine de kHz.

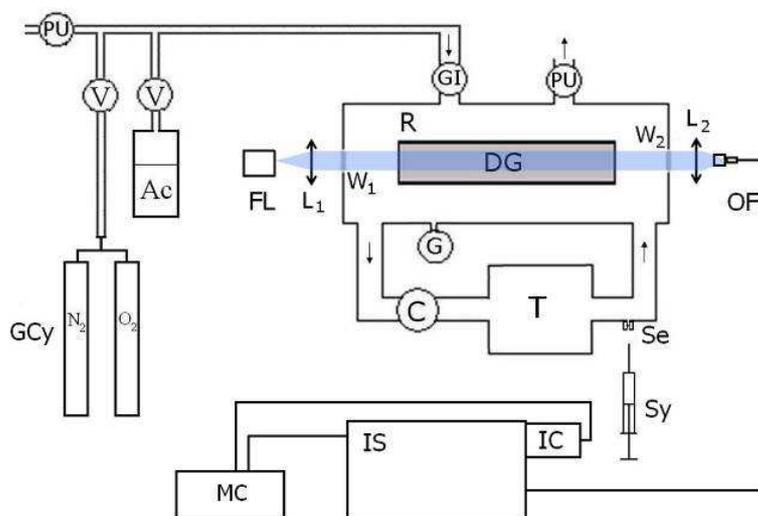


Figure 40 Montage pour la mesure du radical OH - V : Vanne – PU : Pompe – Ac : Acétaldéhyde (liquide ou gaz) – DG : Volume de décharge – G : jauge de pression – T : réservoir – C : Compresseur – FL : Lampe flash de Xénon – OF : Fibre Optique – IS : Spectromètre – IC : Caméra intensifiée – MC : PC d'acquisition

La lumière émise par la lampe flash (FL) au xénon est collimatée à l'aide d'une lentille (L_1) dans l'espace inter électrode et est focalisée à la sortie du réacteur par une autre lentille (L_2) dans une fibre optique (OF). Le réacteur est fermé à chaque extrémité par des fenêtres (W_1 et W_2) en silice qui permettent la transmission du rayonnement UV. La longueur d'absorption est de 50 cm.

Un dispositif optique permet d'adapter l'ouverture de la fibre optique à l'ouverture du spectromètre imageur (IS) ayant une focale de 75 cm et un réseau de 2400 traits par mm qui disperse en longueur d'onde la lumière transmise sur une caméra CCD intensifiée. Ce réseau est positionné de telle sorte que la bande spectrale détectée corresponde aux transitions $\text{OH}(X^2\Pi, v''=0) + h\nu \rightarrow \text{OH}(A^2\Sigma, v'=0)$. Le CCD est une caméra rapide Princeton Pimax 2 avec une taille de détecteur de 1024×1024 pixels. Cette caméra est munie d'un intensificateur dont la haute tension est pulsée. Ce créneau de haute tension polarise une galette de micro canaux qui multiplie les électrons entre le matériau photosensible de la diode et les capacités de stockage de la charge. Ainsi, ce créneau constitue aussi une porte d'acquisition dont la largeur temporelle définit la résolution temporelle de la mesure. La durée de cette porte peut être réduite jusqu'à 2 ns.

La porte d'acquisition est synchronisée avec l'émission de la lampe flash et les deux peuvent être simultanément décalés dans le temps par rapport à la décharge grâce à un dispositif électronique. On peut ainsi mesurer le spectre de la lumière transmise au travers du gap de la décharge et explorer la post décharge temporelle de 0.2 μs à une centaine de microsecondes.

Il faut noter que la lumière émise par la décharge ne peut pas perturber le spectre acquis car les états radiatifs excités par les électrons ont une durée de vie effective très courte de quelques nanosecondes à cause des processus de quenching. D'autre part, le temps caractéristique de refroidissement de la fonction de distribution en énergie des électrons après l'impulsion de courant est également très court (quelques dizaines de nanosecondes) à cause des collisions inélastiques. En outre, le champ électrique est nul au moment de la mesure. Les électrons ne peuvent donc plus exciter les états radiatifs à l'instant de l'acquisition des spectres transmis.

Deux paramètres peuvent être modifiés pour améliorer la qualité du signal acquis : la durée de la porte de l'intensificateur et l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre. La durée de la porte de l'intensificateur permet de fixer la résolution temporelle et joue sur le rapport signal sur bruit. Plus la porte est large et plus le nombre de photons arrivant sur le détecteur est grand mais la résolution temporelle de la mesure diminue. La largeur de la fente d'entrée du spectromètre permet de régler la résolution spectrale de la mesure. Lorsqu'on réduit la largeur de la fente, l'absorption détectée pour une même densité de OH augmente ce qui accroît la sensibilité de la mesure. Mais, une réduction de la largeur de fente a aussi pour conséquence de diminuer le nombre de

photons détectés. Les mesures présentées dans ce rapport ont été obtenues avec une porte de 200 ns et une largeur spectrale d'appareil de 0.03 nm ce qui a constitué un bon compromis entre résolution temporelle et sensibilité.

Afin d'améliorer encore la qualité des spectres, nous accumulons 20 acquisitions pour chaque mesure. Comme le réacteur fonctionne en circuit fermé, il faut éviter que les décharges successives sur le même mélange de gaz ne modifient la cinétique à cause de l'accumulation de produits stables car nous cherchons ici à obtenir l'évolution temporelle de la densité de OH pour une seule décharge. Ces études ont été menées avec un volume total de réacteur de 10.2 L, le rapport entre le volume total et le volume de plasma est, dans ces conditions, de 204. Nous avons donc décidé de limiter l'usage d'un mélange donné à 200 tirs, ce qui nous permet de faire une dizaine de mesures avant de pomper le dispositif et de renouveler le mélange.

Dans ces conditions, le seuil de détection de la mesure est de $5.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. L'erreur de la mesure est due aux légères fluctuations de la tension appliquée à la décharge auxiliaire de préionisation de la décharge. Nous avons estimé une erreur relative des densités de l'ordre de 15%. Les mesures du radical OH ont été réalisées pour des temps allant de 0.2 μs à 100 μs .

Des exemples de mesures de spectres transmis sont présentés sur la Figure 41 .

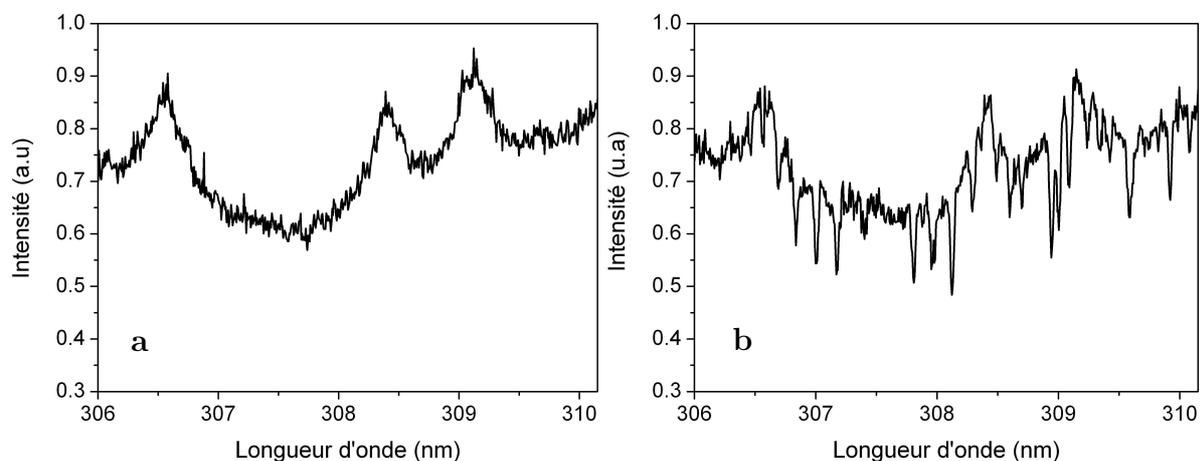
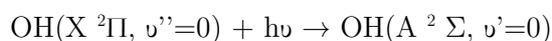


Figure 41 (a) Ligne de base (sans absorption) N_2 pur (b) Raies du radical OH observées dans un mélange $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ à 0.5 % d'acétaldéhyde et 20 % d'oxygène à 1 μs après l'impulsion de courant

Toutes les raies d'absorption dans la gamme de longueur d'onde présentées sont dues au système :



Le détail des traitements de spectres et des calculs nécessaires à la détermination de la densité de OH correspondante est détaillé en [70] et est repris dans l'annexe 2-B.

II.2. Réacteurs DBD et leurs diagnostics

Nous disposons d'un certain nombre d'outils pour contrôler les paramètres de décharges et pour analyser les gaz en sortie du réacteur.

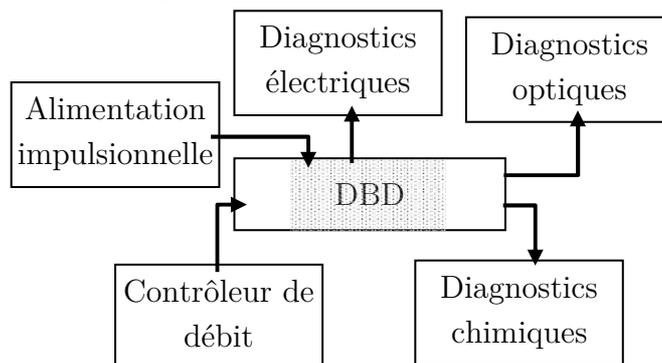


Figure 42 Montage expérimental pour les DBD

Les DBD sont alimentées par un générateur impulsionnel. Les mélanges de gaz sont réalisés par des contrôleurs de débit massique. Trois types de diagnostics sont installés sur l'expérience (Figure 42) : les diagnostics électriques, les diagnostics chimiques (prélèvement via un septum par une seringue à gaz pour des analyses par chromatographe en phase gazeuse) et des diagnostics optiques (imagerie, mesure de la densité d'ozone, mesure de la densité de N_2O).

Nous présenterons les deux réacteurs DBD étudiés, de géométrie différente, et les diagnostics implantés.

II.2.1. DBD à géométrie cylindrique tige-cylindre

Nous avons utilisé un réacteur barrière diélectrique (DBD) de configuration cylindrique. La Figure 43 nous montre divers aspects du réacteur. L'électrode centrale est une tige de tungstène de 2 mm de diamètre. Elle est maintenue dans le réacteur par un support en verre qui laisse passer le flux de gaz et qui est fixé par une colle minérale silicate qui nous permet de nous assurer de la neutralité chimique de l'intérieur du réacteur. La tige centrale est reliée directement à la haute tension. Le réacteur est un tube en quartz de 1.6 mm d'épaisseur qui fait office de diélectrique. L'électrode externe (reliée à la masse) est une fine grille en inox qui nous permet d'observer les micro-décharges. Elle fait 10.7 cm de longueur. Le volume inter électrode est de 9,83 cm³.

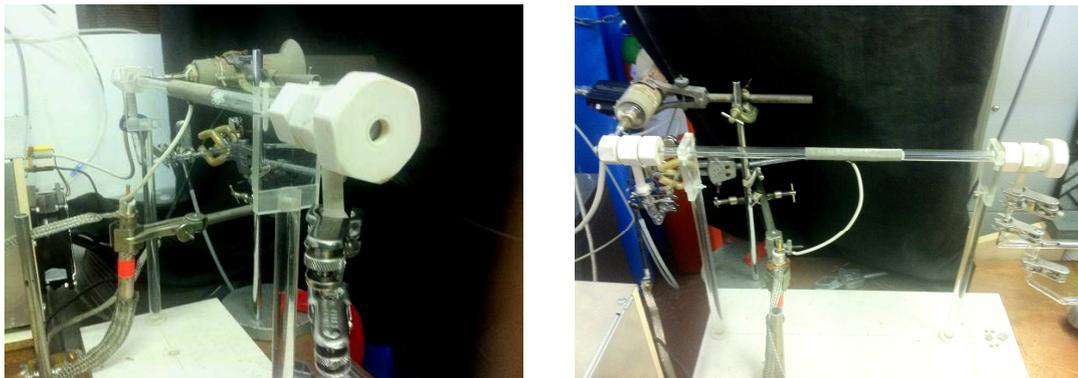
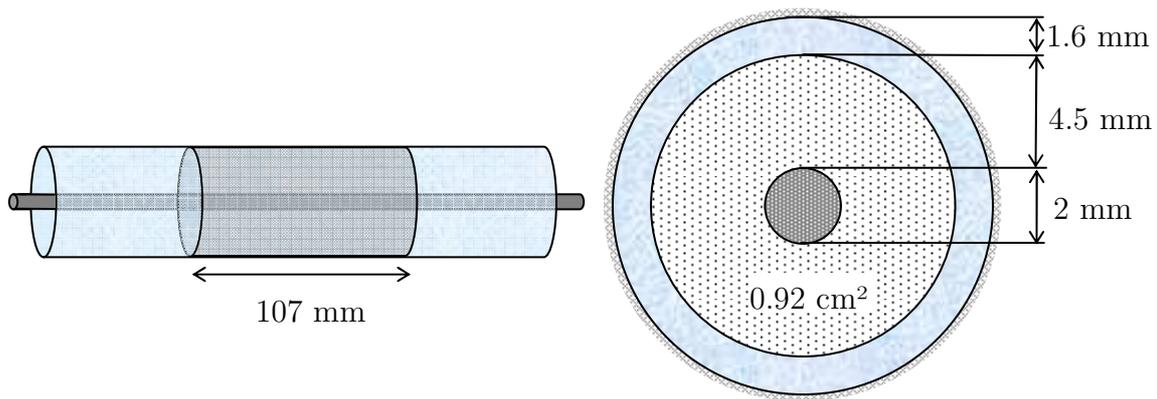


Figure 43 DBD cylindrique sous différents angles

La capacité équivalente du réacteur est de 3.4 pF. Le réacteur cylindrique a été utilisé avec un débit volumique total de 1.0 l.min⁻¹ (NTP). La vitesse du gaz est de 0.19 cm.s⁻¹ dans la zone de décharge avec un temps de résidence des gaz de 0.55 s.

II.2.2. DBD à géométrie plane : « plan-plan »

Le réacteur plan-plan a été conçu en verre. Mis à part l'électrode de cuivre, le gaz est en contact exclusivement avec du verre ce qui limite les interactions chimiques entre le gaz et les surfaces. L'électrode mesure 66 mm de longueur et 24.5 mm de largeur.

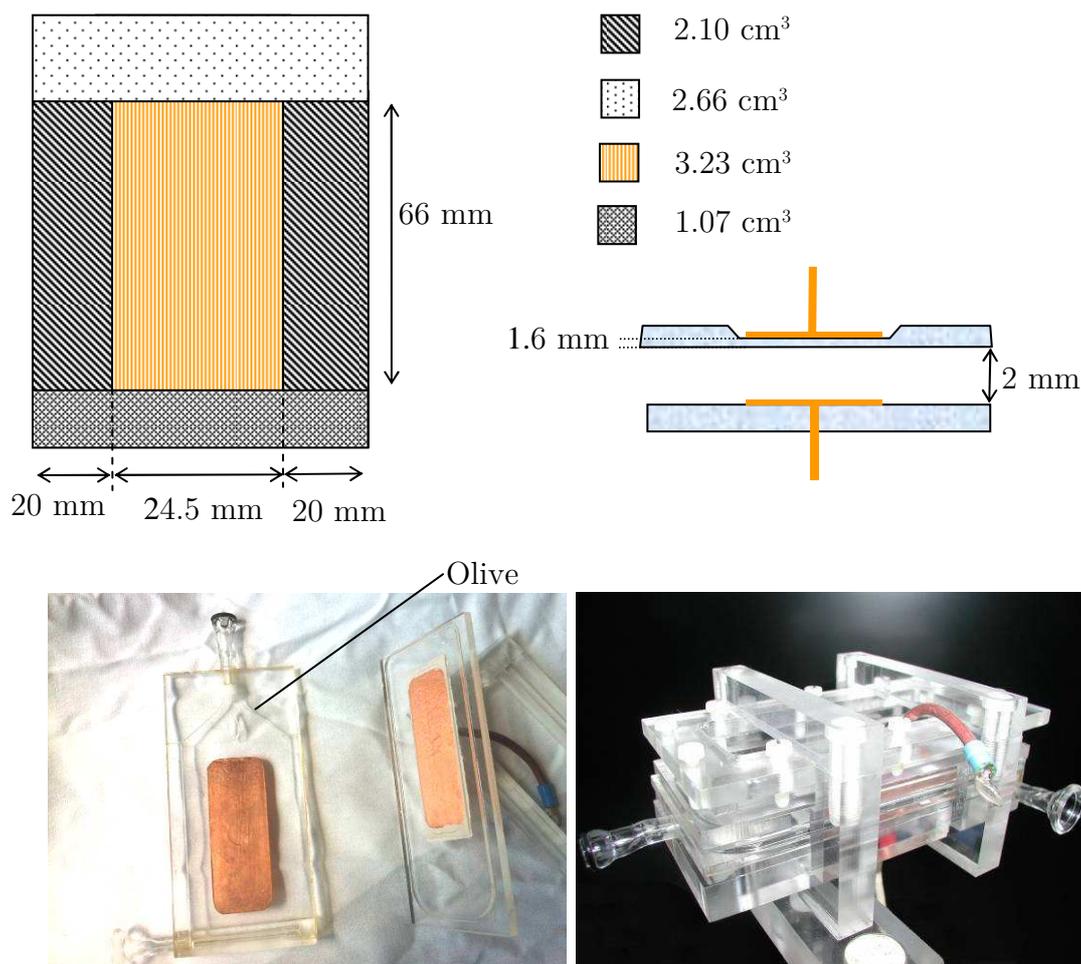


Figure 44 Schéma représentatif des longueurs remarquables dans la DBD Plan-plan – DBD plan-plan en images

Grâce à une olive centrale à l'entrée du réacteur, le flux est bien réparti dans tout le volume du réacteur (Figure 44). Afin d'éviter tout phénomène de surpression dans le circuit de gaz, le débit de gaz dans la DBD plane est de $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ NTP. On obtient un temps de résidence proche de celui de la DBD cylindrique de 0.67 s. La capacité équivalente du réacteur est de 6.1 pF.

II.2.3. Caractérisation électrique des réacteurs

Les DBD sont alimentées par une alimentation impulsionnelle. Pour mesurer l'énergie injectée dans la décharge, il nous faut une mesure de courant et de tension. La tension au niveau de la décharge est mesurée à l'aide d'une sonde de tension (Tektronix P6015) reliée à un oscilloscope digital à acquisition rapide (Lecroy WaveRunner 204Mxi, 2 GHz, 10 GS/s).

La sonde de courant est un shunt résistif de marque TM Research Products A-2-05 de bande passante 800 MHz avec un temps de réponse 0.45 ns. La résistance du shunt

est égale à $r = 0.0506 \Omega$ dans notre cas. Ainsi, on mesure la tension aux bornes de la sonde et par la loi d'Ohm, $I = U/r$, on retrouve le courant (I) traversant la décharge.

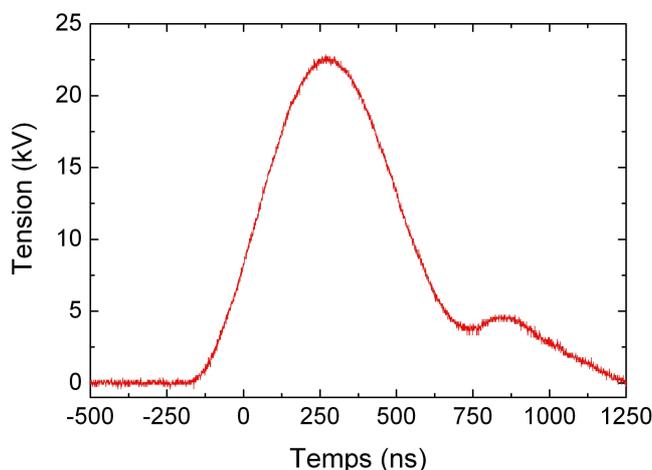


Figure 45 Impulsion de tension avant le claquage

La Figure 45 nous présente l'impulsion de tension avant le claquage. Le front de montée de l'impulsion de tension varie entre 55 et 69 Volt/ns. La Figure 46 donne les signaux électriques pour les deux réacteurs.

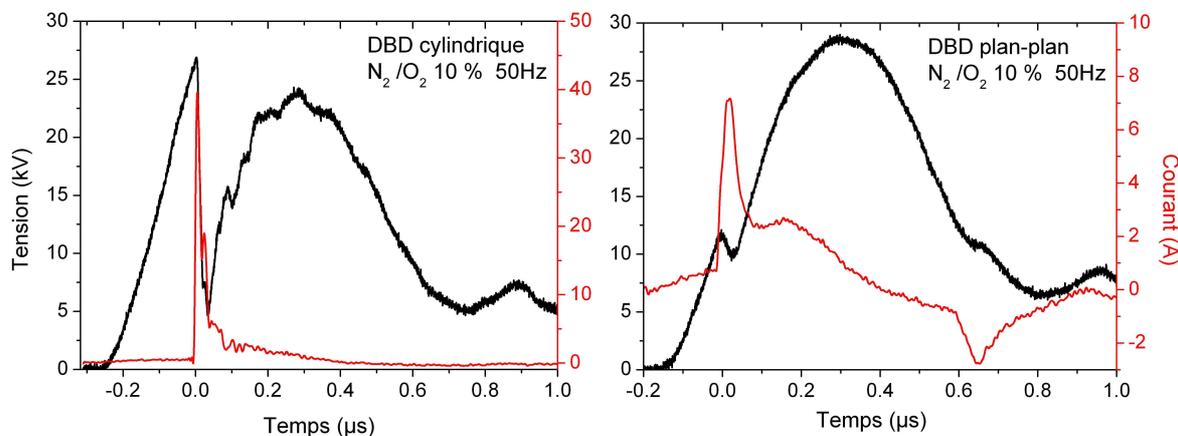


Figure 46 Signal de tension et de courant pour une décharge à 10% d'oxygène pour la DBD plan et la cylindrique (échantillonnage à 5 GS/s par canal, Fréquence = 50 Hz)

La tension de claquage est la tension maximum atteinte avant le pic de courant de décharge. La tension de claquage V_c pour la DBD cylindrique est plus élevée que celle de la DBD plane (Tableau 11). On note également que plus il y a d'oxygène dans le mélange et plus la tension de claquage est élevée.

DBD / O ₂ (%)	0 %	10 %	20 %
V _c (Cylindrique) (kV)	14.5	27.2	29
V _c (Plane) (kV)	10.3	13.0	15.0

Tableau 11 Exemple de tension de claquage pour la DBD cylindrique et la DBD plane (Fréquence 50 Hz – moyenne sur 300 impulsions)

A l'aide de la mesure de tension et de courant, on peut déterminer l'énergie injectée dans le gaz par impulsion en faisant une intégration sur le temps de l'impulsion de la puissance électrique de la décharge. La puissance électrique instantanée, P, dans la décharge s'exprime par le produit de la tension et de l'intensité à chaque instant.

$$P(t) = U(t) \times i(t)$$

$$E_{imp} = \int U \times i \times dt$$

On doit intégrer tout le signal car on voit qu'après la décharge, il y a une partie de l'énergie qui revient à l'alimentation et une autre qui revient au plasma. Le tracé de l'intégrale de la puissance est représenté par la Figure 47.

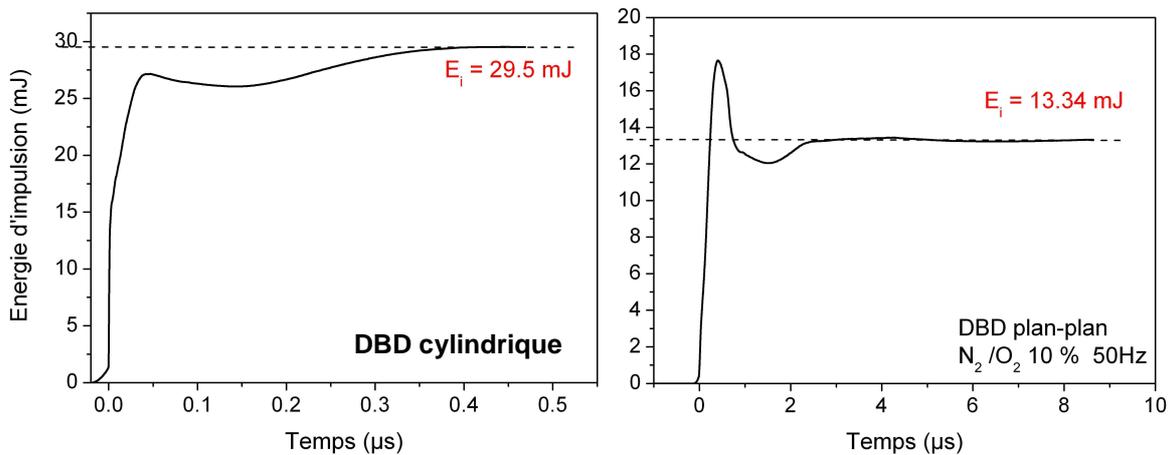


Figure 47 : Energie d'impulsion en fonction du temps à 50 Hz à 10% d'O₂

La limite des courbes de la Figure 47 est l'énergie d'impulsion. L'énergie est déposée principalement dans la première partie de l'impulsion de tension. L'énergie d'impulsion est relativement constante en fonction de la fréquence de l'alimentation comme le montre la figure suivante.

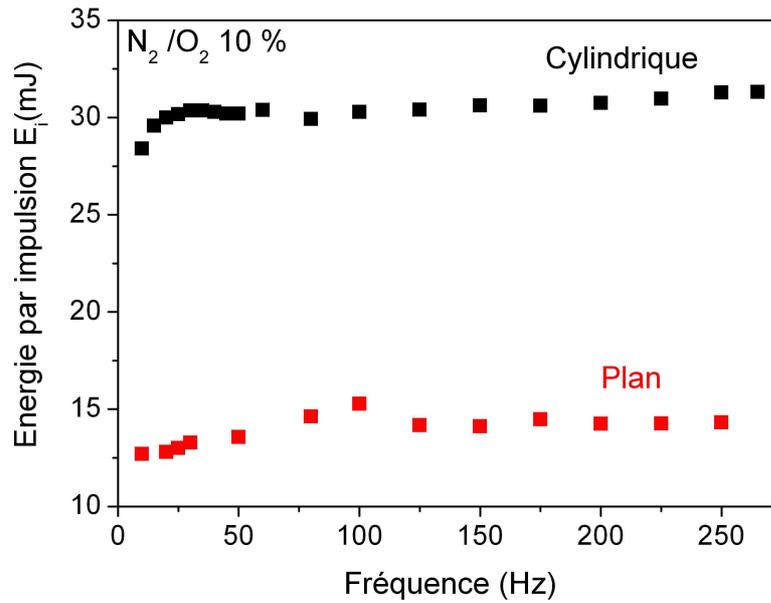


Figure 48 Energie d'impulsion en fonction de la fréquence à 10 % d'oxygène dans un mélange N₂/O₂

On retrouve que l'énergie d'impulsion est en moyenne de 30 mJ en impulsion positive pour la DBD Cylindrique et de 14 mJ pour la DBD plane (Figure 48). Le couplage énergétique dans la décharge n'est pas le même dans les deux décharges. La tension de claquage et l'énergie par impulsion sont différentes en fonction du pourcentage d'oxygène et de la fréquence.

Une tranche de gaz peut subir plusieurs décharges selon la fréquence ou le débit auxquels on travaille. C'est pour cela qu'à partir de l'énergie par impulsion, on définit l'énergie spécifique qui représente l'énergie déposée dans un volume de gaz qui passe dans le volume actif. La formule de l'énergie déposée en J/L est :

$$E_D = \frac{E_{imp} \times f}{Q}$$

Avec Q le débit en L/s, E_{imp} l'énergie par impulsion en Joule et f la fréquence en Hz. On peut tracer ainsi l'énergie spécifique ou l'énergie déposée dans le plasma en fonction de la fréquence. Les comparaisons entre les deux réacteurs seront faites en fonction de l'énergie déposée.

II.2.4. Mesure de la concentration d'ozone

La mesure d'ozone est effectuée à l'aide d'un analyseur d'ozone commercial BMT 964.. Il travaille en flux jusqu'à 1 L.min NTP et les données sont recueillies par l'intermédiaire d'une interface Labview©. L'analyseur utilise l'absorption de l'UV par l'ozone à la longueur d'onde de 254 nm. La mesure de la concentration est faite chaque

seconde en g/Nm^3 . L'analyseur d'ozone sature à $5 \text{ g}/\text{Nm}^3$ (2500ppm environ) et le seuil de la mesure est inférieur à 1 ppm. Les valeurs d'ozone mesurées ne sont pas celles en sortie de réacteur, elles sont effectuées après la traversée de l'air dans les tubes en verre du système.

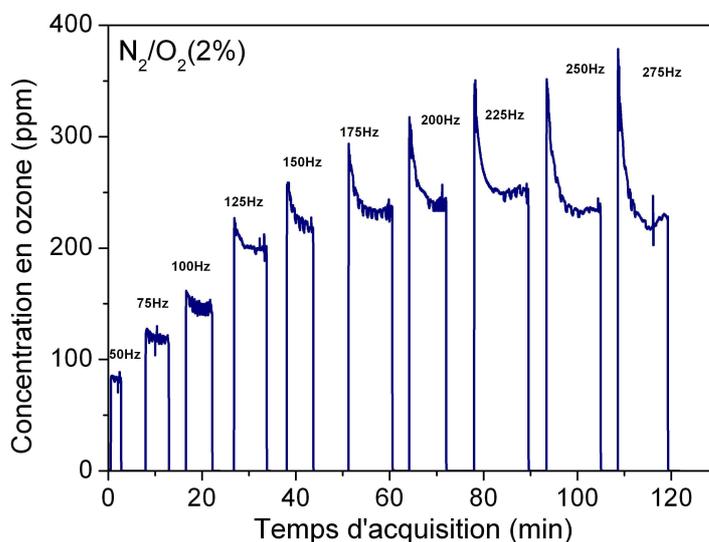


Figure 49 Mesure de l'ozone pour différentes fréquences pour un mélange N_2/O_2 à 2% d'oxygène pour la DBD cylindrique ($1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)

On remarque que la courbe d'ozone n'a pas la même forme en fonction de la fréquence de la décharge. On observe une décroissance de la concentration d'ozone jusqu'à un régime stationnaire. L'accumulation d'un grand nombre de décharge, lorsque la fréquence augmente, est responsable de la diminution de l'ozone en fonction du temps de mesure. Après l'utilisation du réacteur, on remarque qu'il est à une température assez élevée ce qui montre un chauffage du milieu pour des fréquences élevées. La Figure 50 montre un résultat de la mesure d'ozone pour une fréquence de 225 Hz.

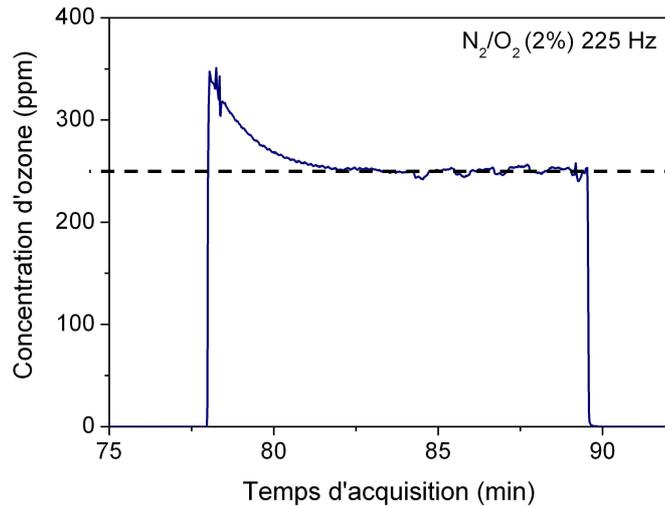


Figure 50 Effet du chauffage à 225 Hz DBD cylindrique

La décroissance est due à l'augmentation de la température dans la zone de décharge. Le temps de mise en équilibre thermique dépend des transferts de chaleur entre l'intérieur de la décharge et la pièce via le tube. Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons aux mesures d'ozone au maximum correspondant à un tube froid et au régime stationnaire qui correspond à la stabilisation de la température.

II.2.5. Imagerie rapide

Afin de pouvoir comparer le caractère filamentaire des deux réacteurs utilisés nous avons observé les décharges à l'aide d'une caméra rapide. Les images ont été réalisées à l'aide d'une caméra de type Flash Cam (PCO Computers Optics GmbH). Le capteur CCD est composé de 756 x 580 pixels. La Flash Cam a été réglée avec une ouverture de 1 ms et est synchronisée avec le signal de tension. Une image correspond à une seule décharge. Dans le cas de la DBD cylindrique l'image est faite directement sur la tranche du cylindre en observant à travers le grillage. La DBD à géométrie plane possède sur sa façade de plus faible côté une fenêtre en silice qui permet de laisser passer une large gamme de longueur d'onde du rayonnement issu de la décharge.

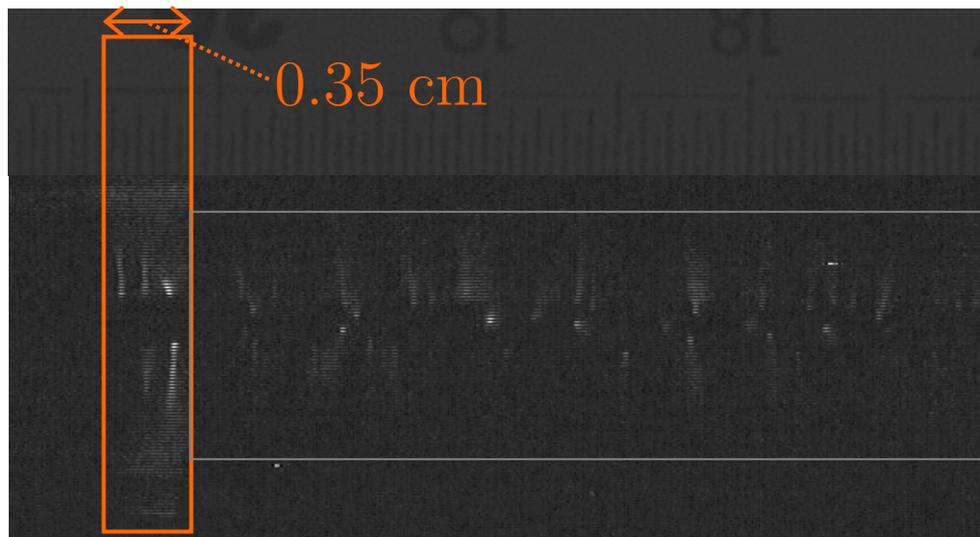


Figure 51 Bordures DBD cylindrique (décharge N_2/O_2 à 20 % d'oxygène – Flash Cam)

Dans le cas de la DBD cylindrique, le plasma se développe également hors de la zone interélectrode. Il s'agit de 3.5 mm de chaque côté. La longueur de l'électrode extérieure étant 107 mm, la longueur du volume actif est de 114 mm. Le volume inter-électrode est de 9.83 cm^3 et le volume de décharge est de 10.49 cm^3 soit 7% en plus.

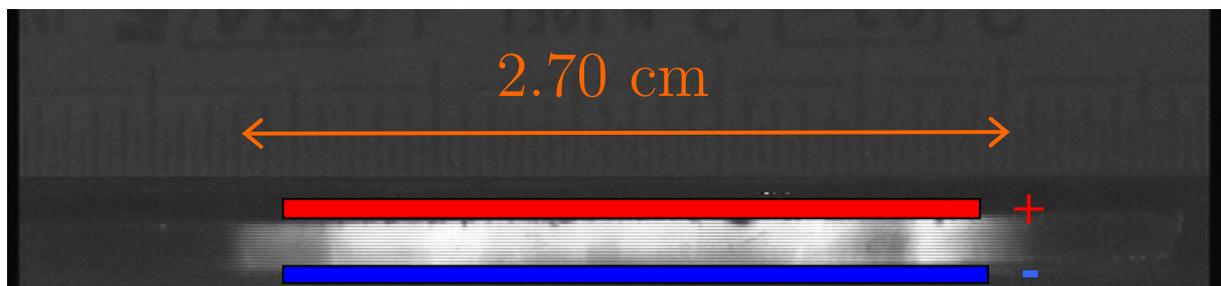


Figure 52 Largeur plasma DBD plan (décharge N_2/O_2 à 20 % d'oxygène – Flash Cam)

La largeur de l'électrode est de 2.45 cm et celle du volume actif est de 2.70 cm, soit 0.125 cm de chaque côté de l'électrode. Ce qui revient à avoir un volume de décharge de 3.70 cm^3 pour un volume inter-électrode de 3.23 cm^3 (le volume actif est 15% plus grand que le volume inter électrode). Ces mesures nous permettent de limiter l'erreur sur le volume de gaz traité par la décharge.

Une seconde caméra a été utilisée. Il s'agit d'une caméra ICCD Pico (4-Picos Stanford Computer Optics), dont l'ouverture de porte minimum est de 500 ps qui permet de suivre l'évolution de la décharge de manière plus fine dans le temps. Les détails sur cette caméra sont donnés dans [166]. Le protocole d'utilisation de cette caméra sera détaillé dans le chapitre V de la thèse.

II.2.6. Mesure de N₂O

Nous avons réalisé des mesures de concentration du protoxyde d'azote pour les deux DBD. La cellule multi-passage et le dispositif laser n'étant pas monté en ligne sur les réacteurs DBD, nous avons utilisé un ballon pour échantillonner le gaz dans le flux. Selon la bibliographie de la cinétique de protoxyde d'azote, la molécule de N₂O est très stable, en effet, elle ne réagit qu'avec des espèces métastables qui n'existent plus à quelques millisecondes après la décharge (Chapitre 1). La concentration de N₂O ne varie donc plus dans le ballon de prélèvement et est égale à la concentration en sortie de décharge.

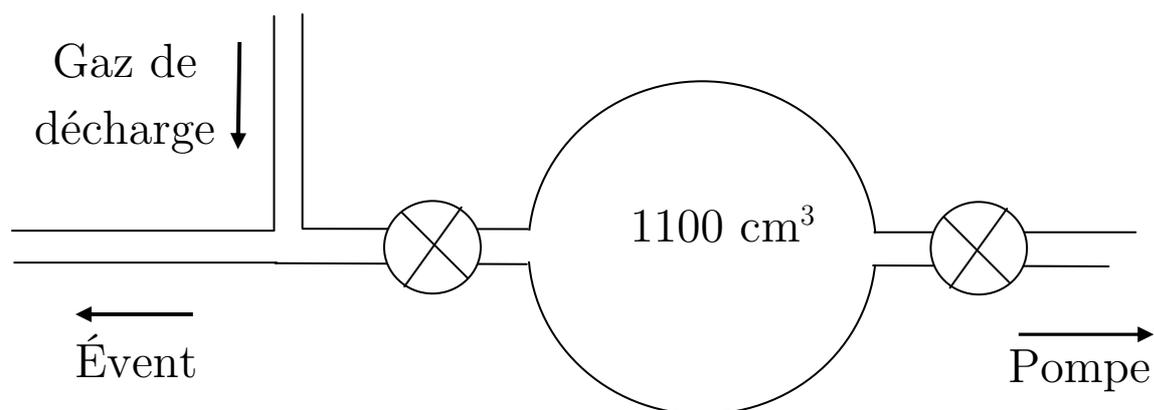


Figure 53 : Prise d'échantillons des gaz en sortie des réacteurs DBD pour la mesure de N₂O

La Figure 53 schématise le montage utilisé pour la prise d'échantillon dans les effluents des réacteurs DBD. Le ballon, muni de deux vannes, est monté sur la ligne de sortie du réacteur. Celui-ci est préalablement vidé en ouvrant la vanne du côté pompe et en maintenant celle du côté réacteur fermée. Les effluents du réacteur s'écoulent alors par l'évent. On isole ensuite le ballon de la pompe et on ouvre la vanne du côté réacteur. L'ouverture du ballon doit se faire très lentement pour éviter de modifier la vitesse des gaz dans la zone de décharge. Les effluents remplissent alors le ballon jusqu'à la pression atmosphérique. On ferme ensuite la vanne pour isoler l'échantillon. Enfin, on injecte le mélange dans la cellule multi-passage vide en ouvrant le ballon. L'homogénéité à l'intérieur de la cellule est assurée par la détente du gaz. La mesure est réalisée en fonction de l'énergie déposée et de la concentration en oxygène en même temps que la mesure d'ozone. Nous avons réalisé les mesures au niveau du maximum d'ozone et à la fin de la stabilisation de la concentration d'ozone pour contrôler l'effet du chauffage.

II.3. Mesures par chromatographie en phase gazeuse

Cette partie présente les 3 types de chromatographes en phase gazeuse (GC : Gas Chromatograph) utilisés au cours de l'étude, ainsi que les sous produits analysés dans les mélanges N_2/CH_3CHO .

II.3.1. Détection par spectromètre de masse

Le GC MS (Gas Chromatograph and Mass Spectrometer) permet d'identifier les espèces produites par la décharge. Le GC MS utilisé est un GC CP 3800 couplé à un spectromètre de masse Saturn 2000 de chez Varian. La partie GC est équipée d'une colonne HP Cross Link methylsiloxane PoraBond Q, $25m \times 0.2mm \times 0.33\mu m$.

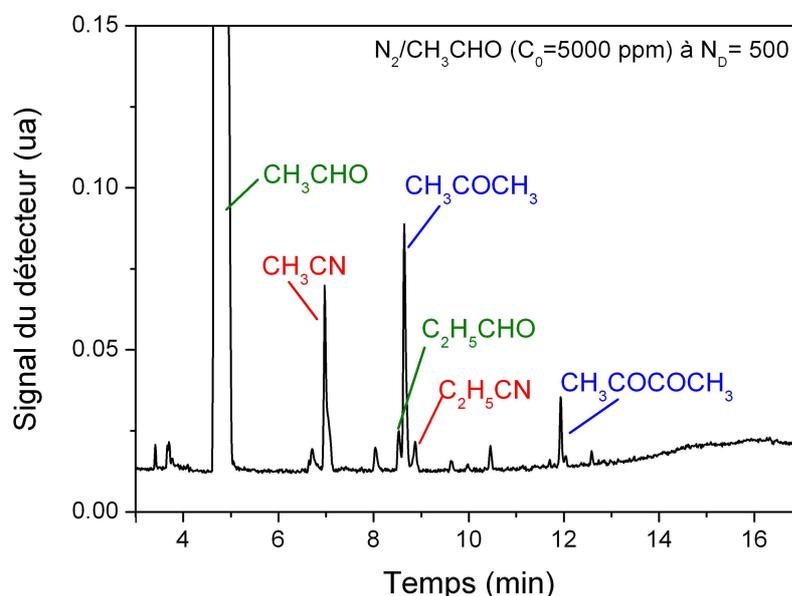


Figure 54 Chromatogramme du GC MS observé après des décharges en mélange N_2/CH_3CHO à une concentration initiale de 5000ppm à 500 impulsions accumulées dans le réacteur UV 510

Comme le montre la Figure 54, après des décharges en milieu azote et acétaldéhyde, on observe principalement des nitriles (RCN), de l'acétone, du propanal et du butanedione (diacetyl).

II.3.2. Détection par ionisation de flamme

Le GC FID (FID : Flame Ionization Detector) est un GC de la marque VARIAN de type CP qui est équipé de deux colonnes. Le détecteur FID permet de compter les carbones des espèces retenues par la colonne. Le GC FID convient parfaitement à la quantification de sous produits de conversion de COV. La première colonne est une HP

Cross Link methylsiloxane PoraBond Q, 25m × 0.2mm × 0.33μm et la seconde colonne est une Select MAPD Al₂O₃, 50m × 0.52mm × 0.32μm. La première est utilisée pour les COV et les hydrocarbures. La seconde est une colonne en alumine (Al₂O₃) qui est spécifique pour les hydrocarbures. Contrairement à la première, elle permet de séparer l'éthène (C₂H₄) et l'acétylène(C₂H₂).

Les données sont traitées par le logiciel commercial d'Agilent. On obtient les chromatogrammes suivants (Figure 55). La reconnaissance des pics se fait en injectant les produits dilués dans de l'azote dans le chromatographe.

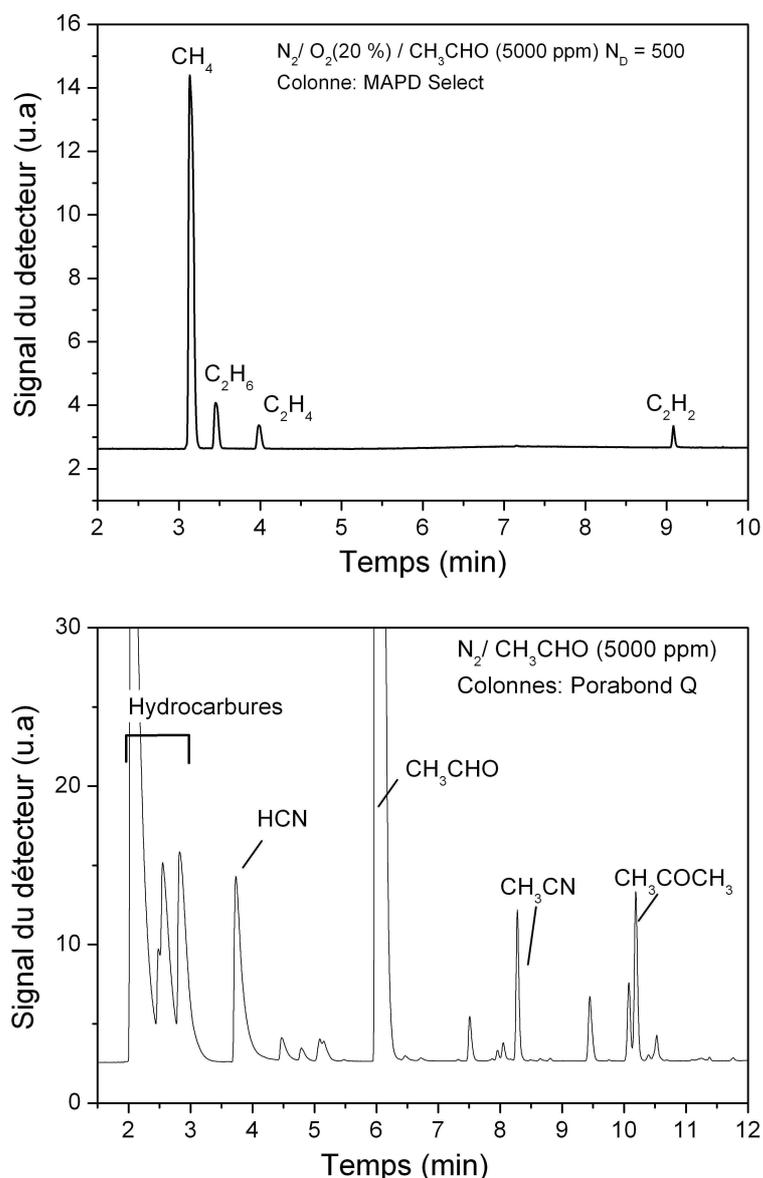


Figure 55 Chromatogrammes du GC FID – Expérience UV 510 – Mélange N₂/CH₃CHO de concentration initiale de 5000 ppm en acétaldéhyde après 500 décharges accumulées

On peut intégrer les pics des chromatogrammes pour obtenir l'aire des pics. A partir de l'aire des pics, nous pouvons retrouver la concentration des espèces dans notre échantillon. Pour passer de l'aire à la concentration, on doit calibrer le GC. La calibration du GC FID est faite en réalisant des dilutions successives à partir d'un mélange de concentration initiale connue. La calibration peut s'effectuer dans un ballon (dilution en statique, injection de produit liquide), dans le réacteur UV 510 (dilution en statique, injection de gaz contrôlé par jauge de pression) ou bien dans le circuit de gaz des réacteurs DBD (dilution en flux, injection de gaz contrôlé par débitmètre).

II.3.3. GC-TCD ou Micro-GC Détecteur à catharomètre

Le GC TCD est un GC 4900 de Varian qui comporte 4 colonnes (Molsieve 5A (longueur : 10 m; gaz vecteur argon), PoraPlot Q (10 m, Helium), Molsieve 5A (10 m, Helium), CP Sil 5CB (8 m, Helium)). La détection se fait par catharomètre qui consiste à mesurer la différence de conductivité thermique entre le gaz vecteur seul et le mélange gaz vecteur/sous-produits.

Dans le cadre de mon étude, l'utilisation du micro GC se fait en y connectant une seringue (de type Valco system Magnum series 100 mL). Le volume échantillonné est optimisé pour permettre le prélèvement de gaz dans de bonnes conditions. Les mesures d'acétaldéhyde et d'éthane du micro GC sont comparées à celle du GC FID pour contrôler les mesures. Chaque colonne, selon le gaz vecteur et les programmes associés, permet d'analyser une grande palette de sous produits. L'analyse est assez rapide (3 min en moyenne) avec ce GC comparé aux deux autres où il faut attendre plus longtemps pour séparer correctement les sous produits dans la colonne. Toutes les espèces détectées sont répertoriées tableau de l'annexe 2-C.

II.4. Modélisation

II.4.1. Modélisation de la décharge homogène photo-déclenchée

Grâce à l'homogénéité spatiale de la décharge créée dans le réacteur UV510, le plasma peut être modélisé par un modèle 0D. Ce modèle 0D auto-cohérent couple l'équation de Boltzmann pour les électrons, les équations de bilan des espèces issues du schéma réactionnel supposé et les équations du circuit électrique données par les lois de Kirchhoff. Il permet de décrire en détail la décharge et la post-décharge. Beaucoup de coefficients de réactions sont des fonctions de la température. L'évolution de la température est calculée à l'aide de l'équation de la conservation de l'énergie. L'équation de Boltzmann est résolue en utilisant des algorithmes développés par P. Ségur et M. C. Bordage [167]. Les détails sur la configuration du code et la procédure numérique sont donnés par Brunet et al [61]. Pour appliquer ce modèle, on pose deux hypothèses fondamentales. La première est que la décharge est homogène. De ce fait, on ne prendra en compte que les variations temporelles des grandeurs. La seconde hypothèse est que le temps de relaxation de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) est très court comparé aux temps caractéristiques du plasma et que l'état d'équilibre est atteint sur une distance négligeable devant celle du plasma, c'est l'approximation du champ local. Cette hypothèse se vérifie pour les décharges à haute pression [168].

La structure de ce modèle est représentée sur la Figure 56. Les principaux paramètres d'entrée sont les caractéristiques du circuit électrique, les sections efficaces des processus électroniques pris en compte dans le terme de collisions de l'équation de Boltzmann, et le schéma réactionnel supposé avec les coefficients de réactions et leur dépendance en fonction de la température.

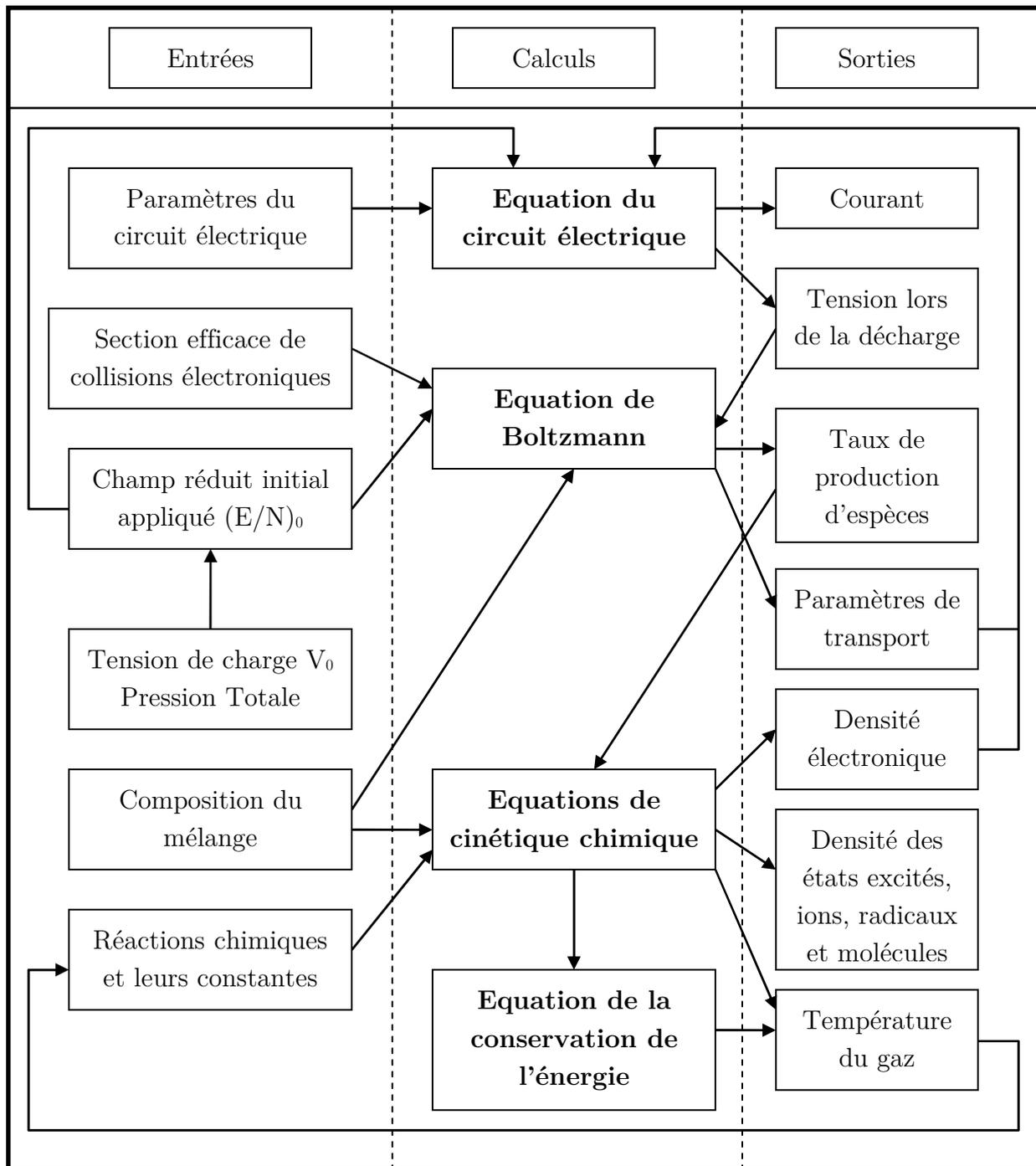


Figure 56 Structure du code du modèle auto-cohérent [163]

La tension appliquée aux bornes des électrodes V_0 au moment de la pré-ionisation du gaz et la pression totale définissent le champ électrique réduit initial, entrée pour la résolution de l'équation de Boltzmann:

$$\left(\frac{E}{N}\right)_0 = \frac{V_0}{N_{\text{gaz}} d}$$

où N_{gaz} est la densité du gaz et d la distance entre les deux électrodes.

La pré-ionisation est représentée par une densité initiale d'électrons-germes (10^{12} m^{-3}), d'états excités de l'azote (10^{14} m^{-3}) et de l'oxygène (10^{12} m^{-3}).

En ce qui concerne les processus électroniques, les états excités de l'azote et de l'oxygène ont été regroupés en états effectifs selon les descriptions faites dans les sections I.5.1 (page 52) et I.5.2 (page 55). Les jeux de sections efficaces et le regroupement en états effectifs pour l'azote et l'oxygène ont été précédemment établis et discutés par M. Rozoy [60] et ont été validés par le calcul des paramètres de transport (mobilité, vitesse de dérive) et par confrontation des résultats du modèle aux mesures électriques (courant, tension). Ce schéma a été utilisé et validé dans de nombreuses études antérieures à cette thèse [67,169]. La Figure 57 présente un résultat de calcul de la tension et du courant de décharge pour un mélange $\text{N}_2\text{-O}_2$ à 5% d'oxygène à 460 mbar et un champ réduit initial de 200 Td.

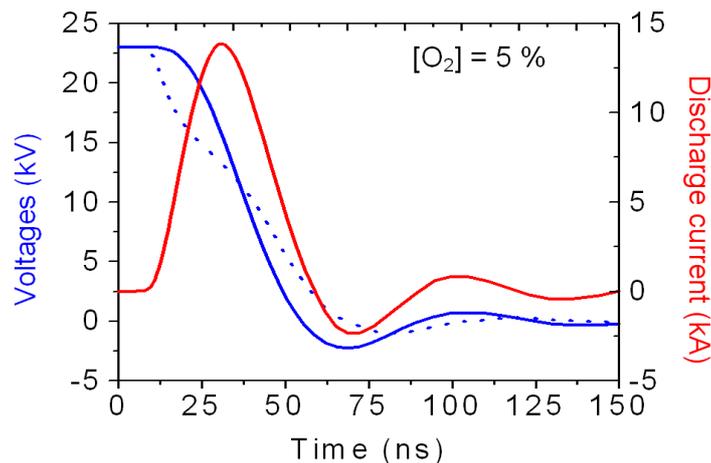


Figure 57 Modélisation des paramètres électriques du réacteur UV 510 (pointillé : tension aux bornes des électrodes – trait : plein tension aux bornes des capacités)

D'autre part, les processus de transfert d'énergie Vibration-Vibration et Vibration-Translation de l'azote moléculaire sont pris en compte pour les huit premiers niveaux de vibration. Ces processus jouent un rôle important sur l'échauffement du mélange de gaz. Les coefficients utilisés sont ceux publiés par Loureiro et Ferreira [170].

Les coefficients utilisés pour les processus entre particules lourdes (neutres et ions) proviennent en grande partie de bases de données [171–173] ou de revues critiques de diverses compilations [82,91,165,174].

La modélisation de la décharge photo-déclenchée dans les mélanges $\text{N}_2\text{-O}_2$ nécessite de prendre en compte 280 processus réactionnels couplant 41 espèces dont les

principales sont : l'azote atomique et moléculaire avec leurs états excités, l'oxygène atomique et moléculaire avec leurs états excités, l'ozone et les oxydes d'azote.

Les sections efficaces d'ionisation de l'acétaldéhyde ont été mesurées par J-R Vacher [122]. En outre, pour rendre compte de la cinétique de ce COV et de ses sous produits dans les mélanges N_2-O_2 il faut ajouter 530 réactions mettant en jeu 174 espèces. Les espèces principales sont les suivantes : l'acétaldéhyde (CH_3CHO), l'eau (H_2O), les oxydes de carbone (CO_x) les radicaux alkyles ($\cdot CxHy$), radicaux acétyle ($\cdot CxHyCO$), les radicaux hydroxyles ($\cdot HOx$), les hydrocarbures ($CxHy$), les nitriles ($CxHyNz$), les nitrates ($CxHyNO_z$), les aldéhydes et les cétones ($CxHyO$).

En sortie de calcul, nous obtenons les évolutions temporelles des espèces incluses dans la cinétique et de la température du gaz ainsi que celle des paramètres plasma tels que la densité électronique, la fonction de distribution en énergie des électrons, la vitesse de dérive des électrons...

La Figure 58 présente quelques unes de ces sorties pour un calcul dans un mélange N_2-O_2 à 20% d'oxygène avec un champ réduit initial de 200 Td.

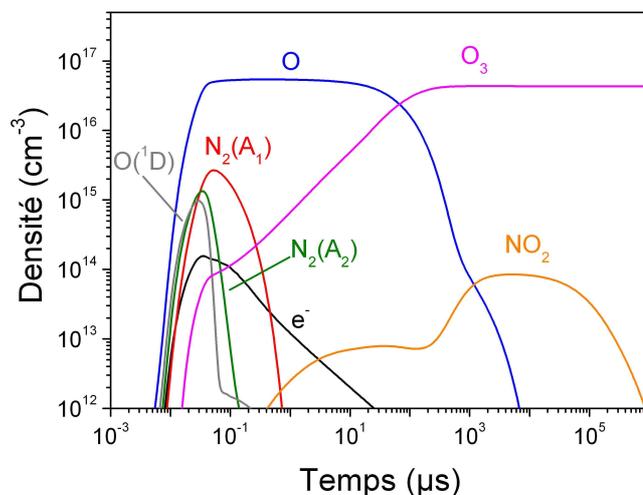


Figure 58 Evolutions temporelles de quelques espèces pour un calcul dans un mélange N_2/O_2 à 20% d'oxygène et une tension initiale de 23kV

La densité électronique est maximale à 20 ns après le début de la décharge. Les états $O(^1D)$ et $N_2(A_1)$ sont faiblement peuplés. Bien que, dans les calculs, les groupes d'états $N_2(A_1)$ et $N_2(A_2)$ soient séparés, dans la discussion ils seront regroupés dans l'état $N_2(A)$. $O(^3P)$ est l'état le plus peuplé. On note que la concentration d'ozone est stable au cours de la post décharge après 1 ms. A cet instant, les réactions de perte et de gain d'ozone ne sont plus efficaces.

II.4.2. Modélisation de l'accumulation de décharges en circuit fermé pour le réacteur UV510

Le réacteur UV510 fonctionne en circuit fermé de gaz. La Figure 59 montre un exemple de résultat de mesure de la concentration de l'acétylène dans le volume total du réacteur en fonction du nombre de décharges effectuées dans le mélange initial N_2 - CH_3CHO à 3000 ppm d'acétaldéhyde.

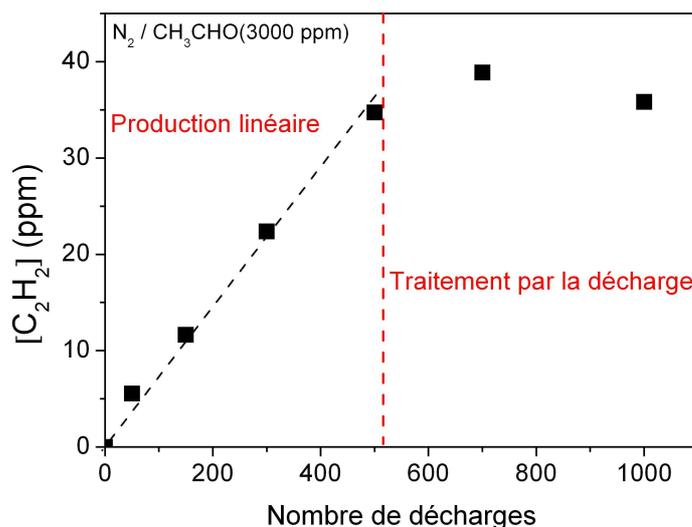


Figure 59 Evolution de la concentration de l'acétylène dans le volume total du réacteur au cours du traitement de l'acétaldéhyde avec une concentration initiale de 3000 ppm dans l'azote pur

Pour un nombre de décharges inférieur à 500, nous constatons une dépendance quasi linéaire de la concentration en fonction du nombre de décharges. Pour cette portion du graphe, l'effet des sous-produits stables accumulés dans le circuit est faible car le rapport volume total sur volume de décharge est grand. Les sous-produits sont suffisamment dilués pour que leur présence n'ait pas de conséquence sur la cinétique de C_2H_2 au fil des décharges successives. La balance gains-pertes n'étant pas modifiée au fil des décharges, la variation de densité est la même pour chaque décharge et donc la densité évolue linéairement. Mais si l'expérience est poursuivie jusqu'à 1000 décharges, la concentration mesurée ne présente plus de croissance linéaire, voire même diminue pour certaines espèces. Les sous-produits stables accumulés, et/ou l'évolution de la densité de la molécule primaire, ont alors une forte incidence sur la cinétique du mélange et modifient le bilan gains-pertes. Dès lors, le modèle de la décharge photo-déclenchée auto-cohérent précédemment décrit ne peut pas rendre compte des densités mesurées pour un grand nombre de décharges. En effet, un simple rapport de dilution

des densités calculées en fin de post-décharge par ce modèle et multipliées par le nombre de décharges donnera forcément pour certaines espèces un résultat très erroné. Un programme a été développé antérieurement à cette thèse par Lionel Magne afin de prendre en compte l'accumulation de décharges successives sur un mélange.

Pour tenir compte de l'accumulation des sous produits stables au fil des décharges successives, il faudrait strictement « mettre en boucle » le modèle de la décharge photo-déclenchée précédemment décrit, et utiliser comme conditions initiales de la décharge numéro $n+1$ les résultats de fin de décharge numéro n en tenant compte de la dilution des gaz contenus dans le volume inter électrode V_D dans le volume total V_T . Cependant, le manque de données concernant les processus électroniques impliquant ces sous produits stables rend cet effort inutile. De plus, cette solution rigoureuse présente un inconvénient majeur: les temps de calculs nécessaires pour modéliser une succession de 500 à 1000 décharges dans le cas du réacteur UV510 sont prohibitifs. L'idée de découpler la partie décharge (paramètres électriques, énergie des électrons, collisions électrons-molécules) de la partie chimie des espèces neutres en post-décharge s'est donc imposée comme une solution avantageuse en temps de calcul. Dans cette approche simplifiée, seule la partie résolvant les équations de bilan des espèces neutres pendant la post-décharge temporelle est à traiter de façon itérative au fil des décharges successives. Ceci implique que les molécules accumulées pendant n pulses dans le volume total V_T n'ont pas d'influence sur la physico-chimie dans le volume inter électrode V_D pendant la décharge $n+1$ mais, elles entrent en compte dans les équations de bilan de la post-décharge correspondante.

Compte tenu de cette approche, la variation des densités d'espèces dans le volume total V_T entre deux impulsions successives n et $n+1$ est due à deux contributions :

$$[X_i]_T^{n+1} - [X_i]_T^n = \frac{V_D}{V_T} (\Delta_{DECH}[X_i]^n + \Delta_{POST}[X_i]^n) \quad (\text{eq.1})$$

où $[X_i]_T^n$ est la densité de l'espèce i dans le volume total V_T après le pulse n . $\Delta_{DECH}[X_i]^n$ représente la variation de la densité de l'espèce i dans le volume V_D pendant la phase de décharge n et $\Delta_{POST}[X_i]^n$ représente la variation de la densité de l'espèce i dans le volume V_D pendant la phase de post-décharge n .

Nous avons considéré que l'instant marquant la frontière entre la décharge et la post-décharge se situe à 100 ns. En effet, à cet instant, la fonction de distribution en énergie des électrons est presque refroidie (énergie moyenne de 0.17 eV) et les processus de gains par collisions électroniques n'existent plus à un temps ultérieur. Ceci nous

assure que tous les processus de collisions électrons-molécules pour les espèces principales seront calculées dans $\Delta_{DECH}[X_i]^n$.

Nous supposons que la réactivité du mélange, décharge et post-décharge, se déroule exclusivement dans le volume inter électrode V_D . Le mélange contenu dans ce volume est ensuite instantanément dilué dans le volume total V_T .

Pour calculer $\Delta_{DECH}[X_i]^n$ nous procédons de la façon suivante. Nous lançons le calcul du code photo-déclenché une fois dans les conditions du mélange initial $[X_i]_T^0$ c'est-à-dire les densités avant le premier pulse. Nous obtenons alors les évolutions temporelles des densités $[X_i]^0(t)$ et l'évolution temporelle de la température du gaz $T_g(t)$ entre $t = 0$ et $t = 1$ ms (à cet instant, la composition chimique du mélange ne varie plus pour les mélanges qui nous intéressent). La variation de densité dans le volume V_D pour chaque espèce $\Delta_{DECH}[X_i]^0$ due à une décharge en partant du mélange initial est alors donnée par :

$$\Delta_{DECH}[X_i]^0 = [X_i]^0(t = 100ns) - [X_i]^0(t = 0ns) \quad (\text{eq.2})$$

D'après ce résultat, qui n'a nécessité qu'une seule exécution du code photo-déclenché, nous pouvons estimer la variation de densité de chaque espèce dans V_D due à la décharge n , $\Delta_{DECH}[X_i]^n$ partant de la condition initiale $[X_i]_T^n$. Par exemple, dans le cas d'un mélange N_2 - CH_3CHO , pour les espèces contenant du carbone, de l'hydrogène ou de l'oxygène, leur variation pendant la décharge est liée à la densité d'acétaldéhyde avant la décharge n $[CH_3CHO]_T^n$ car cette espèce est alors la source principale de ces éléments. Si nous supposons que pour ces espèces, leurs variations est quasiment proportionnelle à la densité d'acétaldéhyde, nous avons :

$$\Delta_{DECH}[X_i]^n = \Delta_{DECH}[X_i]^0 \frac{[CH_3CHO]_T^n}{[CH_3CHO]_T^0} \quad (\text{eq.3})$$

De la même manière, pour les espèces ne contenant que de l'azote nous avons :

$$\Delta_{DECH}[X_i]^n = \Delta_{DECH}[X_i]^0 \frac{[N_2]_T^n}{[N_2]_T^0} \quad (\text{eq.4})$$

Dans le cas des espèces provenant de la décomposition de CH_3CHO le facteur de correction dans l'équation 3 est très important car la densité d'acétaldéhyde dans le volume total peut varier fortement en fonction du nombre de décharges. En revanche, pour les espèces ne contenant que de l'azote, le facteur de correction est presque égal à 1 car la densité de N_2 ne varie quasiment pas au fil des décharges successives.

Le second terme $\Delta_{POST}[X_i]^n$ est calculé pour chaque post-décharge en résolvant les équations de bilan des espèces et en utilisant l'évolution de température du gaz $T_g(t)$ pour le calcul des coefficients de réactions. Les conditions initiales nécessaires pour obtenir les évolutions temporelles des densités d'espèces $[X_i]_{POST}^n(t)$ dans la post-décharge temporelle n sont données par :

$$[X_i]_{iniPOST}^n = [X_i]_T^n + \Delta_{DECH}[X_i]^n \quad (\text{eq.5})$$

A la fin de la post-décharge n nous obtenons les densités finales dans le volume inter-électrode V_D :

$$[X_i]_{final}^n = [X_i]_{POST}^n(t = 1ms) \quad (\text{eq.6})$$

Et donc les variations des densités des espèces dans le volume V_D pendant la phase de post-décharge n sont :

$$\Delta_{POST}[X_i]^n = [X_i]_{final}^n - [X_i]_{iniPOST}^n = [X_i]_{final}^n - [X_i]_T^n - \Delta_{DECH}[X_i]^n \quad (\text{eq.7})$$

La relation entre les densités initiales d'espèces dans le volume total V_T pour deux pulses successif est donc donnée par :

$$[X_i]_T^{n+1} = [X_i]_T^n + \frac{V_P}{V_T} ([X_i]_{final}^n - [X_i]_T^n)$$

Les entrées nécessaires à ce calcul sont les mêmes que celle du modèle auto cohérent de la décharge photo déclenchée. Nous obtenons en sortie les densités des espèces prises en compte dans le volume total après chaque décharge mais aussi leurs évolutions temporelles dans l'espace inter électrodes pendant la post-décharge, ainsi que celles des vitesses de réactions.

II.4.3. Modélisation simplifiée d'un traitement de gaz par DBD

Afin de faciliter les interprétations des mesures de concentration d'espèces stables en sortie des réacteurs à décharge à barrière diélectrique tige-cylindre et plan-plan utilisés dans le cadre de cette thèse, une modélisation très simplifiée a été mise au point par Lionel Magne.

Dans ce type de décharge, le transfert d'énergie des électrons vers le mélange gazeux est fortement inhomogène. La modélisation auto cohérente de ce dépôt d'énergie dépasse le cadre de cette thèse. Les codes de calculs simulant rigoureusement ce type de décharge ne peuvent être développés que par des spécialistes devant à la fois résoudre des problèmes de physique des décharges mais aussi d'analyse numérique très pointus. Néanmoins, afin d'obtenir des informations sur la cinétique chimique conduisant aux espèces détectées en sortie de réacteur, il est utile de pouvoir faire un calcul de bilan des espèces même si les hypothèses de départ semblent très restrictives.

Pour cette modélisation très simplifiée schématisée sur la Figure 60, le transfert d'énergie des électrons vers le mélange n'est pas calculé. Nous supposons que la décharge revient à dissocier et exciter les molécules du mélange de manière homogène dans l'espace inter-électrodes. Ces taux de dissociation et d'excitation moyens en volume et leurs voies de sortie ainsi que le schéma réactionnel qui s'en suit sont à déterminer par comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats du calcul.

Pendant son temps de séjour dans l'espace inter-électrodes V_d , le mélange gazeux a subi un nombre de décharges $N_d = V_d \times F / Q$ où F est la fréquence de la décharge et Q le débit volumique de mélange dans le réacteur. La composition du mélange en sortie de réacteur est donc déterminée en bouclant les équations de bilan des espèces N_d fois et en injectant comme conditions initiales de la post-décharge $n+1$ les densités obtenues en fin de post-décharge n plus l'apport des dissociations supposées. Pour chaque impulsion ainsi modélisée, les équations de bilan sont résolues pendant la durée $1/F$. Nous obtenons ainsi les évolutions temporelles des densités d'espèces et des vitesses de réaction pour chaque décharge et la composition du mélange en sortie de réacteur. Lorsque le point de mesure est éloigné de la sortie du réacteur, il est prévu dans le programme de pouvoir résoudre les équations de bilan de la sortie du réacteur jusqu'au point de mesure, ce qui permet de tenir compte de la réactivité du mélange pendant le transport.

Comme il a été dit précédemment, le modèle n'étant pas auto cohérent, il faut déterminer les taux de dissociation et/ou d'excitation par comparaison entre les calculs et les résultats expérimentaux pour des espèces pertinentes.

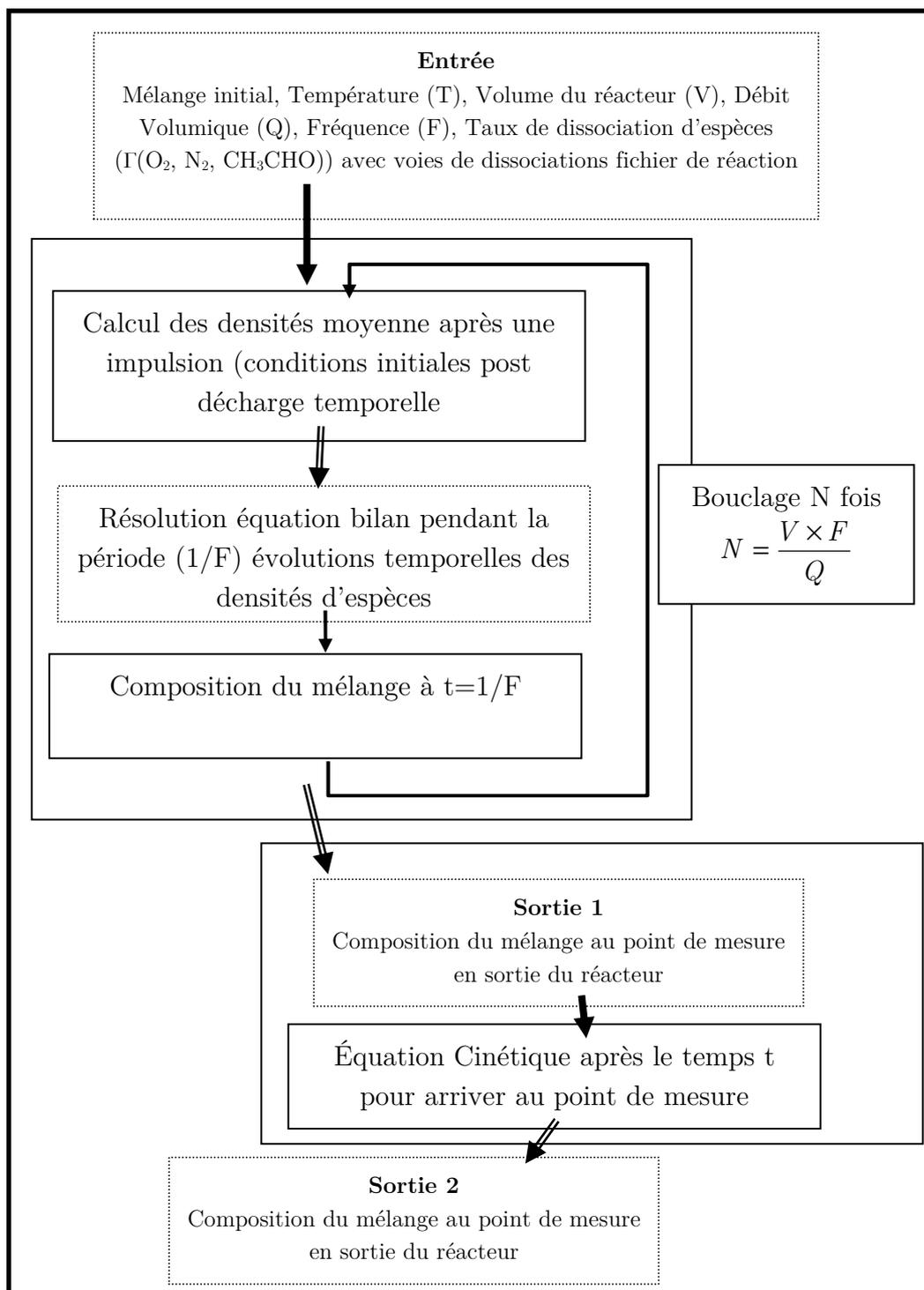


Figure 60 Schéma du modèle pour la simulation de la réactivité des DBD

Conclusion Chapitre II

Pour conclure ce chapitre, nous pouvons dire que le réacteur UV510 est un outil permettant une étude fine de la post-décharge. Nous allons effectuer l'étude de la cinétique d'un plasma homogène de différents mélange N_2/O_2 , N_2/CH_3CHO , $N_2/O_2/CH_3CHO$. Pour cela, nous disposons d'un diagnostic optique résolu en temps qui permet de suivre l'évolution du radical OH au cours de la post-décharge dans un mélange $N_2/O_2/CH_3CHO$. Nous pouvons mesurer la concentration de N_2O pour une décharge produite par le réacteur UV510 dans les mélanges N_2/O_2 et $N_2/O_2/CH_3CHO$. Nous pouvons également analyser les sous produits de conversion de la décharge dans tous les mélanges étudiés. Enfin, nous pouvons confronter nos données expérimentales avec les prédictions du modèle auto-cohérent qui simule totalement le réacteur UV510.

L'étude des réacteurs DBD plan et cylindrique est faite à l'aide de différents diagnostics. Nous disposons d'un diagnostic infrarouge pour la mesure de N_2O , d'un diagnostic pour la mesure d'ozone, de diagnostics électriques pour la mesure de l'énergie et de diagnostics chimiques pour la mesure des sous-produits carbonés en utilisant des chromatographes en phase gazeuse. Le modèle qui a été développé permet une modélisation approchée des réacteurs DBD utilisés. Ce modèle nous aidera à la compréhension de la conversion de l'acétaldéhyde dans les milieux N_2/CH_3CHO et $N_2/O_2/CH_3CHO$, et, ainsi, de la production de l'ozone et du protoxyde d'azote dans les mélanges N_2/O_2 .

Les études de cinétique de la conversion de l'acétaldéhyde par le plasma homogène produit par le réacteur UV510 seront présentées au chapitre III dans un mélange N_2/CH_3CHO . Dans le chapitre IV, nous étudierons les mélanges N_2/O_2 puis $N_2/O_2/CH_3CHO$ pour la décharge homogène. Dans le chapitre V, il sera effectué une étude comparative des deux réacteurs DBD produisant des décharges plus ou moins filamenteuses (DBD) dans les mélanges N_2/O_2 , N_2/CH_3CHO et $N_2/O_2/CH_3CHO$.

CHAPITRE III

III. Chapitre III - Traitement de l'acétaldéhyde par une décharge homogène en mélange d'azote

Ce chapitre présente les travaux effectués sur le traitement de l'acétaldéhyde dans des mélanges N_2/CH_3CHO par la décharge homogène produite par le réacteur UV 510. La concentration initiale en acétaldéhyde du mélange varie de 500 à 5000 ppm pour une pression de 460 mbar dans le réacteur. La tension appliquée est de 23 kV ce qui correspond à une énergie par impulsion de 4.6 J, soit 92 J/L dans le volume de plasma. La confrontation des données expérimentales d'élimination de l'acétaldéhyde dans le réacteur UV 510 avec les prédictions du modèle auto-cohérent aboutit à l'estimation des coefficients de quenching des métastables de l'azote ($N_2(A)$ et $N_2(a')$) par l'acétaldéhyde. En plus du suivi de la concentration de CH_3CHO dans le réacteur, l'analyse de l'évolution de la concentration des espèces qui ont été quantifiées (CO , CH_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_3COCH_3 et CH_3CN) permet de dégager un schéma cinétique du plasma d'azote contenant moins de 0.5 % d'acétaldéhyde. L'interprétation de ce schéma cinétique avec l'appui du code auto-cohérent permet d'expliquer la production de chacune de ces espèces dans la décharge et leur accumulation dans le réacteur UV 510.

III.1. Résultats expérimentaux

Les sous produits de conversion de l'acétaldéhyde en mélange azote pur sont majoritairement des hydrocarbures, des nitriles et de l'acétone. La figure suivante est un exemple des mesures effectuées pour une concentration initiale de 5000 ppm en acétaldéhyde.

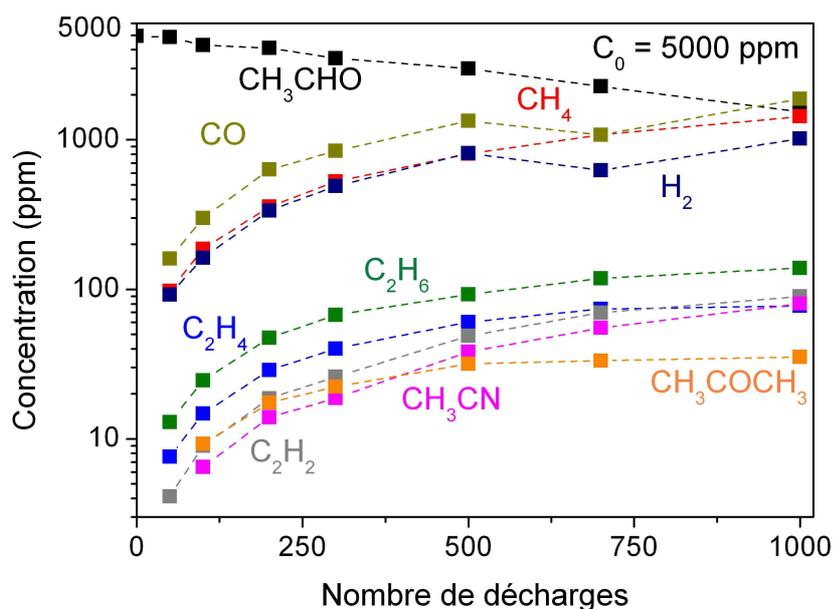


Figure 61 Evolution des espèces dans le volume total de l'UV 510 lors du traitement de l'acétaldéhyde dans un mélange N₂/CH₃CHO (C₀= 5000ppm)

Les sous-produits majoritaires de conversion de l'acétaldéhyde sont le monoxyde de carbone, le méthane et le dihydrogène. Les sous produits minoritaires mesurés sont l'éthane, l'éthène, l'acétylène, l'acétone et l'acétonitrile. La concentration des espèces minoritaires (< 100ppm après 500 décharges dans le volume total du réacteur) est d'un ordre de grandeur en dessous de celle des espèces majoritaires (> 100ppm après 500 décharges dans le volume total du réacteur). On peut déjà noter que l'évolution de la concentration de l'acétaldéhyde suit une loi exponentielle et que l'évolution de la concentration des sous produits suit une loi linéaire pour les premières décharges dans le réacteur.

Cette expérience a été réalisée pour différentes concentrations initiales. La Figure 62 représente le traitement de l'acétaldéhyde dans des mélanges N₂/CH₃CHO à des concentrations initiales en acétaldéhyde différentes.

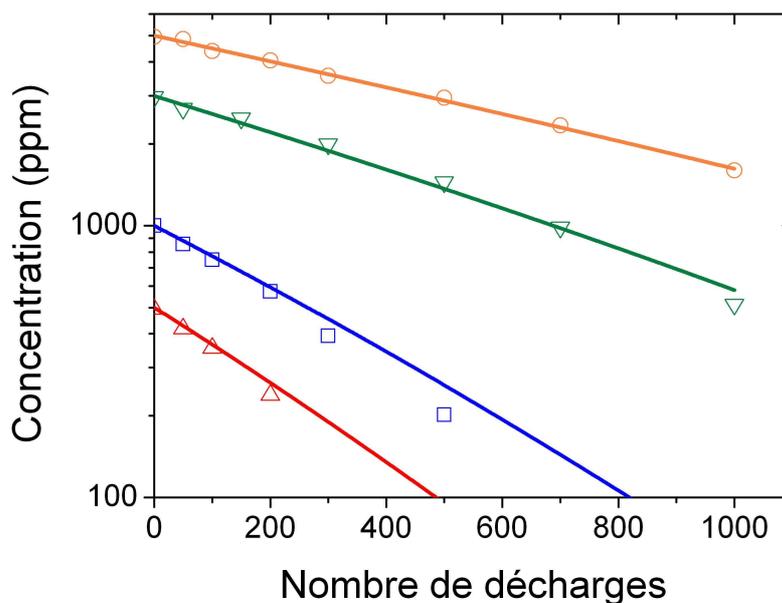


Figure 62 Traitement de l'acétaldéhyde dans le réacteur UV 510 dans un mélange N_2/CH_3CHO pour différentes concentrations initiales ($C_0 = 5000$ ppm, 3000 ppm, 1000 ppm, 500 ppm)

L'évolution de la concentration en acétaldéhyde au cours du traitement, c'est-à-dire en fonction du nombre de décharge, dans le volume total du réacteur, peut s'écrire sous cette forme :

$$C = C_0 \times \exp\left(-\frac{N}{N_c}\right)$$

N_c est le nombre de décharges caractéristiques de conversion de l'acétaldéhyde dans le volume total du réacteur UV 510 et C_0 ou $[CH_3CHO]_0$ est la concentration initiale en acétaldéhyde. On retrouve en fonction de l'énergie déposée :

$$C = C_0 \times \exp\left(-\frac{E_s}{\beta}\right)$$

E_s est l'énergie spécifique (J/L) et β est appelée l'énergie caractéristique. A partir du nombre de décharges caractéristiques N_c , on déduit l'énergie caractéristique à l'aide de l'énergie déposée par décharge dans le volume actif ($E_i=4.6$ J) et du volume total ($V_R=10.2$ L) :

$$\beta = N_c \frac{E_i}{V_R}$$

La quantité d'acétaldéhyde convertie dans le volume $V_D = 50$ cm³ du volume actif pour une décharge, $[CH_3CHO]_D$, est donnée par :

$$[CH_3CHO]_D = [CH_3CHO]_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{1}{N_c}\right) \right) \times \frac{V_R}{V_D}$$

Les valeurs trouvées sont données en fonction de la concentration initiale en acétaldéhyde dans le tableau suivant :

C ₀	500 ppm	1000 ppm	3000 ppm	5000 ppm
[CH ₃ CHO] _D (ppm/pulse)	345	617	874	1019
N _c	276	338	732	899
β (J/L)	125	153	331	406

Tableau 12 Concentration d'acétaldéhyde détruite par une décharge ([CH₃CHO]_D), Nombre de décharges caractéristique (N_c) et énergie caractéristique (β)

La décharge produit des espèces qui se diluent dans le volume total du réacteur. La production de ces espèces met en jeu deux phénomènes.

Le premier phénomène est le bilan gain-perte de l'espèce au sein du volume V_D de décharge (V_D=50 cm³). Ce bilan gain-perte est évidemment positif sinon l'espèce en question ne serait pas observable.

Le second phénomène est l'effet de l'accumulation des décharges sur les sous-produits car, même dilués, la décharge les traite. Cela a pour conséquence une saturation de l'évolution de la concentration des sous produits pour un grand nombre d'impulsions accumulées dans le volume total. Ce processus engendre également la production d'autres sous-produits.

La saturation de l'évolution des sous produits dépend de leur production et de leur réactivité au cours de la décharge. Plus une espèce est produite en grande quantité et moins l'effet de la décharge sur celle-ci est observable. La réactivité est très importante car les espèces les moins résistantes vis-à-vis de la décharge seront traitées facilement. Le méthane, par exemple, est un sous produit qui est difficilement traité (Figure 63).

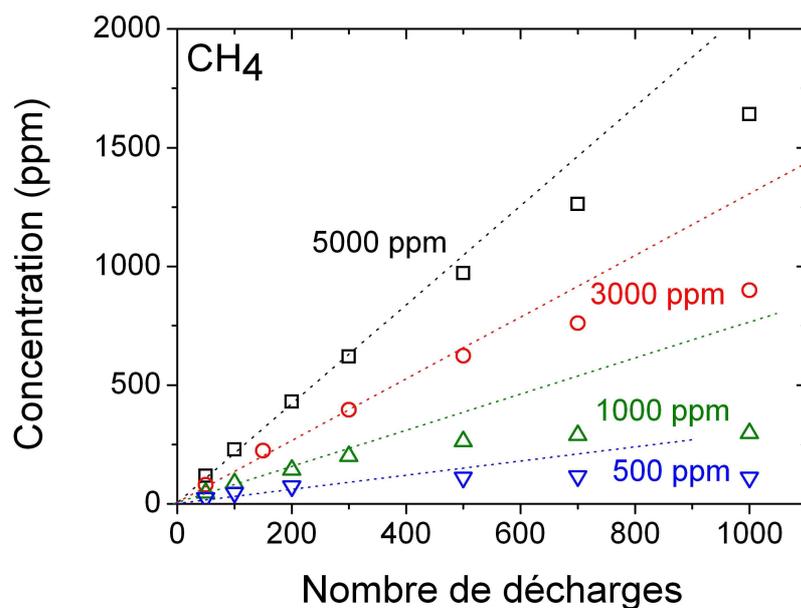


Figure 63 Concentration du méthane dans le réacteur UV 510 pour les mélanges en N_2/CH_3CHO pour différentes concentrations initiales en acétaldéhyde

Pour les premières décharges (par exemple <400 décharges pour le méthane), l'évolution de la concentration de sous produits est linéaire en fonction du nombre de décharges (N_d). On peut donner une concentration d'espèces, $[X]_D$, produite par la conversion de l'acétaldéhyde pour une impulsion et une concentration initiale donnée. Il correspond au coefficient directeur de la droite représentant la concentration de l'espèce en fonction de N_d pour les premières décharges (où l'on n'observe pas de traitement) multiplié par le facteur dilution qui est de 204 (V_R/V_D). Les valeurs de $[X]_D$ sont reportées dans le Tableau 13.

C_0	500 ppm	1000 ppm	3000 ppm	5000 ppm
$[CO]_D$	286	367	592	637
$[CH_4]_D$	97	173	301	449
$[H_2]_D$	235	214	337	347
$[C_2H_6]_D$	8.7	15	40	57
$[C_2H_4]_D$	2.5	8.7	22	30
$[C_2H_2]_D$	3.1	8.2	16	19
$[CH_3COCH_3]_D$	1.6	4.6	14	20
$[CH_3CN]_D$	8.6	14	16	14

Tableau 13 Production des espèces en ppm/pulse dans le volume de décharge

A partir de toutes ces mesures, nous pouvons réaliser un bilan carbone en utilisant la concentration d'acétaldéhyde détruite par une décharge dans le volume actif. La molécule d'acétaldéhyde contient 2 carbones et 4 hydrogènes. Le bilan carbone s'écrit de la façon suivante :

$$BilanCarbone = \frac{\sum x \times [C_x H_y O_z N_w]_D}{2[CH_3CHO]_D}$$

Le bilan hydrogène s'écrit :

$$BilanHydrogène = \frac{\sum y \times [C_x H_y O_z N_w]_D}{4[CH_3CHO]_D}$$

Le bilan carbone n'est pas totalement bouclé comme on peut le voir dans le **Tableau 14**. 30 à 46 % des atomes de carbone et 23 à 37% des atomes d'hydrogène n'ont pas été analysés. Ces atomes sont répartis dans de nombreux sous-produits qui n'ont pas été identifiés.

C ₀	500 ppm	1000 ppm	3000 ppm	5000 ppm
Bilan Carbone	70 %	54 %	64 %	68 %
Bilan Hydrogène	63 %	52 %	77%	77 %

Tableau 14 Pourcentage d'espèces identifiées et quantifiées dans le bilan carbone et bilan hydrogène

On peut déterminer la « sélectivité carbone » de la conversion d'acétaldéhyde à partir du bilan carbone. C'est-à-dire vers quels sous-produits on retrouvera en majorité les carbones de l'acétaldéhyde. La sélectivité carbone de l'espèce (C_xH_yO_zN_w) est définie en fonction de la concentration de carbone d'acétaldéhyde convertie :

$$\%C(C_x H_y O_z N_w) = \frac{x \times [C_x H_y O_z N_w]_D}{2[CH_3CHO]_D}$$

Le bilan hydrogène ou le bilan carbone nous informe sur le « chemin réactionnel » emprunté par les atomes, H ou C, de la molécule d'acétaldéhyde convertie.

C ₀	500 ppm	1000 ppm	3000 ppm	5000 ppm
%C(CH ₄)	14%	14%	17%	22%
%C(CO)	41%	30%	34%	31%
%C(CH ₃ CN)	2.5%	2.3%	1.8%	1.4%

Tableau 15 Sélectivité carbone du méthane, du monoxyde de carbone et de l'acétonitrile

Il se trouve que le monoxyde de carbone est produit à 34 % en moyenne et que le méthane en moyenne à 17%. Le monoxyde de carbone est le produit majoritaire et sa part dans le bilan carbone est constante tout comme le méthane. La sélectivité en hydrogène correspond à la quantité d'atomes d'hydrogène provenant de la molécule de départ, l'acétaldéhyde, dans les sous produits.

C ₀	500 ppm	1000 ppm	3000 ppm	5000 ppm
%H(CH ₄)	28 %	28 %	34 %	44 %
%H(H ₂)	34 %	17 %	19 %	17%

Tableau 16 Sélectivité hydrogène du méthane et du dihydrogène

Environ 34 % des atomes d'hydrogène vont se retrouver dans le méthane. Ces données nous aident à l'interprétation de la conversion de l'acétaldéhyde. En effet, le fait qu'une grande partie de l'hydrogène converti se retrouve dans le méthane, nous suggère que la dissociation de l'acétaldéhyde conduit à produire du CH₃. Ensuite, ce radical méthyle avec 3 hydrogènes sera préférentiellement transformé en méthane. Ce phénomène semble être confirmé par la grande quantité de CO mesurée. Cela montre que le plasma aura pour effet principal la rupture de la liaison C-C de la molécule d'acétaldéhyde et sans doute du H soit du groupement carbonyle, soit du groupement méthyle.

Le coût énergétique, η , de la destruction de la molécule d'acétaldéhyde s'écrit sous la forme:

$$\eta = \frac{E_I (eV / Nm^3)}{[X]_D}$$

E_I est l'énergie déposée par impulsion dans le volume actif et est égale à 92 J/L. D'un point de vue énergétique, pour détruire la molécule d'acétaldéhyde, il faut injecter de 49 à 146 eV par molécule (Tableau 17).

C_0	500 ppm	1000 ppm	3000 ppm	5000 ppm
Coût énergétique η (eV)	146	82	58	49
Coût énergétique η (eV) (NTP)	62	35	24	21

Tableau 17 Coût énergétique de la destruction de la molécule d'acétaldéhyde par le réacteur UV 510 dans les conditions de l'expérience (460 mbar et 298 K) et dans les conditions normales de température et de pression (1013.25 mbar et 273.15 K)

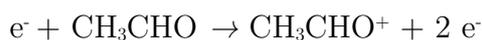
Précédemment, nous avons vu la production des espèces et l'efficacité énergétique de la décharge homogène pour le procédé de destruction de l'acétaldéhyde dans le milieu N_2/CH_3CHO . En confrontant ces résultats à la modélisation auto-cohérente du réacteur photo-déclenché, on développe, dans la suite, un schéma cinétique de la conversion de l'acétaldéhyde dans un plasma d'azote produit par le réacteur UV 510.

III.2. Une interprétation cinétique de la destruction de l'acétaldéhyde

Pour expliquer les données expérimentales, un schéma cinétique de la destruction de l'acétaldéhyde est proposé dans le mélange azote-acétaldéhyde. Trois étapes sont nécessaires pour bien expliquer les mesures. La première étape est la prise en compte des collisions électroniques, la seconde consiste à montrer le rôle des métastables d'azote, et la troisième est l'étude cinétique en prenant en compte les sous produits de dissociation.

III.2.1. Collisions électroniques

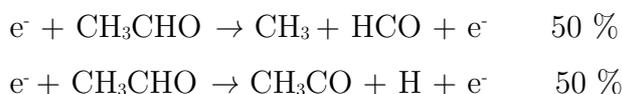
Dans la bibliographie, nous disposons de données concernant les collisions électroniques d'ionisation de l'acétaldéhyde (voir Chapitre I). Les plus importantes sont :



Les sections efficaces de ces processus ont été mesurées par J-R Vacher [122]. Mais l'ionisation seule n'explique pas les mesures. Précédemment, nous avons vu qu'il n'existait pas de données précises concernant les collisions électroniques d'excitation dissociative. Une hypothèse simplificatrice est faite pour palier ce problème. Nous prenons les sections efficaces de collisions de l'éthane avec une énergie seuil abaissée à 4 eV. L'énergie seuil de 4 eV a été choisie car les premiers états excités de l'acétaldéhyde se trouvent autour de cette valeur [113]. De plus, Horowitz et al. [115] dissociaient l'acétaldéhyde en l'irradiant par une lumière UV de 300 nm ce qui correspond à une énergie par photon de 4.1 eV. La mesure des taux des voies de branchement nous indique que cette dissociation produit du CH_3 et HCO (à 93 %) et du CH_3CO et du H (à 6%) (Voir Chapitre I - page 65).

Pour simplifier le schéma cinétique, on suppose qu'à partir d'une énergie de 4 eV, l'acétaldéhyde atteint un niveau d'énergie dissociatif. Les réactions de dissociations neutres par collisions électroniques, qui produisent les ruptures de la liaison C-C et de la liaison C-H du groupement carbonyle, sont donc ajoutées en utilisant les voies de

sorties les plus énergétiquement probables (voir chapitre I - page 63). Nous faisons l'hypothèse que les deux réactions ont le même taux de branchements :



Pour les processus de destruction de l'acétaldéhyde, le schéma cinétique peut se décomposer en 4 groupes de réactions : les collisions électroniques ionisantes, les collisions électroniques neutres, la cinétique des ions dans le mélange et la cinétique des sous produits qui englobe les radicaux créés par collisions électroniques et tous les autres sous produits. Le tableau suivant présente les différents schémas cinétiques utilisés pour les prédictions du modèle en intégrant au fur et à mesure les différents groupes de réaction mis en évidence.

Cinétique Schémas	Collisions électroniques ionisantes	Collisions électroniques neutres	Cinétique ionique	Cinétique des sous produits
A	x	-	-	-
B	x	-	-	x
C	x	-	x	x
D	x	x	x	x

Tableau 18 Récapitulatif des schémas cinétiques A, B, C, D ne prenant en compte que les collisions électroniques pour la destruction de l'acétaldéhyde

La Figure 64 illustre les résultats obtenus par le modèle auto-cohérent pour les schémas cinétiques présentés dans le Tableau 18 pour une concentration initiale de 5000 ppm d'acétaldéhyde.

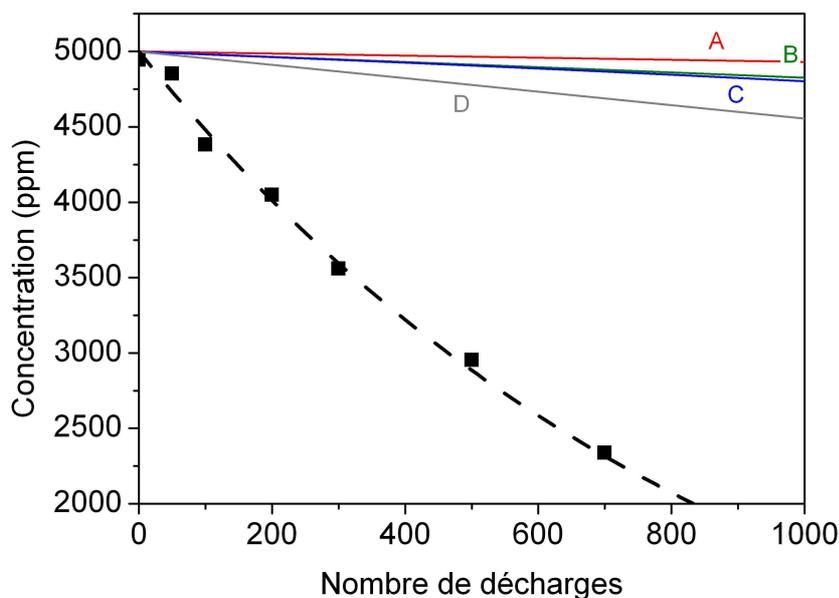


Figure 64 Élimination de l'acétaldéhyde pour une concentration initiale $C_0 = 5000$ ppm et prédictions du modèle pour les schémas cinétiques A, B, C et D

La dissociation neutre par collision électronique et l'ionisation de l'acétaldéhyde ne sont pas suffisantes pour expliquer la conversion mesurée.

L'impact des collisions électroniques sur l'acétaldéhyde est non négligeable sur le traitement. Par ailleurs les sous-produits apportant une contribution infime à la conversion de l'acétaldéhyde, il nous est nécessaire de prendre en compte la dissociation de l'acétaldéhyde par quenching des états excités de l'azote.

III.2.2. Quenching des métastables d'azote

Pour obtenir un accord satisfaisant entre prédictions du modèle et expériences, plusieurs calculs ont été réalisés en ajustant les coefficients de quenching des métastables d'azote sur l'acétaldéhyde. La première hypothèse est que l'on néglige le quenching des états radiatifs $N_2(B)$ et $N_2(C)$ sur l'acétaldéhyde. En effet, comme on l'a vu, ces deux groupements d'états ne sont pas majoritaires pour les conditions choisies dans notre type de décharge [72]. Les deux groupements d'états qui nous intéressent sont donc l'état triplet, $N_2(A)$, et les états singlets, $N_2(a')$, de l'azote. $N_2(A)$ est le métastable d'azote majoritaire dans notre décharge mais il est généralement moins réactif que les états singlets.

Pour diminuer le nombre de paramètres, on fixe le coefficient de quenching des états singlets $N_2(a')$ au maximum connu dans la bibliographie pour les molécules aliphatiques qui correspond au coefficient de quenching par l'éthène. On pose donc :



Dans le tableau suivant, les réactions de quenching mises dans les différents schémas testés sont énumérées :

	Schéma	1	2	3
$\text{N}_2(\text{A})$	$\text{CH}_3 + \text{HCO}$	$8.0 \cdot 10^{-11}$	$4.2 \cdot 10^{-11}$	0
	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$	0	0	$8.0 \cdot 10^{-11}$
$\text{N}_2(\text{a}')$	$\text{CH}_3 + \text{HCO}$	0	$4.0 \cdot 10^{-10}$	0
	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$	0	0	0

Tableau 19 Récapitulatif des différents modèles prenant en compte les métastables de l'azote (k en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Les voies de sorties prises en compte sont celles de la dissociation par collisions électroniques non ionisantes.

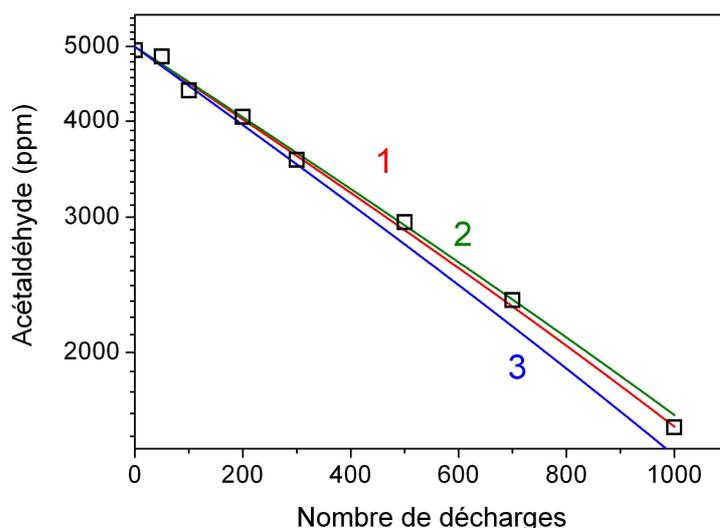


Figure 65 Modélisation du traitement de l'acétaldéhyde en mélange $\text{N}_2 / \text{CH}_3\text{CHO}$ introduction du quenching des états singlets et de l'état triplet - Modèle 1, 2 et 3 - $C_0 = 5000\text{ppm}$

La Figure 65 nous présente les prédictions du modèle en prenant en compte la cinétique complète de tous les sous produits. Sans le quenching des états singlets, le quenching de l'état triplet est de $8.0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. En fixant un coefficient pour les états singlets à $4.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, on trouve le coefficient suivant pour le quenching de l'état triplet de l'azote :



La petite différence entre les modèles 1 et 3 est due à la différence de réactivité entre les sous produits et l'acétaldéhyde. Les voies de sortie de dissociation de l'acétaldéhyde ont leur importance dans la conversion.

Ainsi, on doit passer à la troisième étape qui est d'expliquer l'évolution de la concentration des sous produits dans le volume du réacteur en effectuant la recherche des voies de dissociation de l'acétaldéhyde par quenching des métastables d'azote.

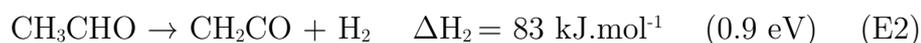
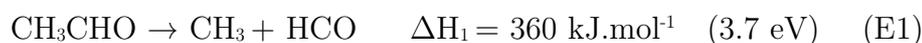
III.2.3. Voies de dissociation

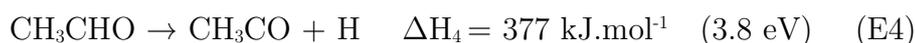
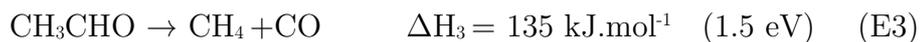
Dans les études précédentes, la comparaison des concentrations des produits obtenues par le modèle avec les mesures n'a pas été faite. Pour débiter cette étude, on s'aide des enthalpies de formation des différentes voies de dissociation de l'acétaldéhyde pour estimer les énergies nécessaires pour convertir la molécule à partir du quenching des métastables d'azote. Les enthalpies de formation sont tirées du NIST. Le Tableau 16 regroupe toutes les espèces et fragments qui peuvent nous intéresser dans la conversion de l'acétaldéhyde.

Espèces	$\Delta H_f(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_f(\text{eV})$	Espèces	$\Delta H_f(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_f(\text{eV})$
CH ₃ CHO	-170.7	-1.77	CH	594.13	6.16
N ₂ (A)	598.2	6.20	CH ₂	386.39	4.00
N ₂ (a')	810.5	8.40	O	249.18	2.58
CO	-110.53	-1.15	H	218	2.26
CH ₄	74.87	0.78	CH ₃	145.69	1.51
C ₂ H ₄	52.4	0.54	HCO	43.51	0.45
C ₂ H ₂	226.73	2.35	CH ₃ CO	-12	-0.12
C ₂ H ₃	299	3.1	CH ₂ CO	-87.24	-0.90
CH ₃ CH	218	2.26			

Tableau 20 Enthalpie de formation de l'acétaldéhyde, des métastables d'azote mis en jeu et des probables radicaux et molécules produits par la dissociation de l'acétaldéhyde

Les enthalpies donnent une information sur l'énergie nécessaire pour réaliser la réaction. En utilisant la loi de Kirchhoff, on a :





Toutes les voies présentées ci-dessus sont accessibles par l'état triplet de l'azote. Ce sont les mêmes voies de dissociation qui ont été discutées par Horowitz et al. [115] sur la photo-dissociation de l'acétaldéhyde. Mais, les mécanismes de quenching sont plus complexes qu'une excitation de la molécule par UV à une longueur d'onde fixe, suivie d'une dissociation.

Pour évaluer les voies de dissociation de l'acétaldéhyde, des tests ont été réalisés comme le montre le Tableau 21.

		Schémas	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	1.0	1.1
$\text{N}_2(\text{A})$	1	$\text{CH}_3 + \text{HCO}$	100	0	50	33	25	34.5	45
	2	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	0	0	0	0	25	23	17
	3	$\text{CH}_4 + \text{CO}$	0	0	0	33	25	34.5	30
	4	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$	0	100	50	33	25	8	8
$\text{N}_2(\text{a}')$	1	$\text{CH}_3 + \text{HCO}$	100	0	50	33	25	70	32
	2	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	0	0	0	0	25	0	12
	3	$\text{CH}_4 + \text{CO}$	0	0	0	33	25	0	21
	4	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$	0	100	50	33	25	0	5
	5	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} + \text{H}_2$	0	0	0	0	0	15	15
	6	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}$	0	0	0	0	0	15	15

Tableau 21 Taux de branchement en % des schémas cinétiques préliminaires (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0) et du schéma cinétique final (1.1) des voies de dissociation de l'acétaldéhyde par le quenching de $\text{N}_2(\text{A})$ et $\text{N}_2(\text{a}')$

Les radicaux créés par la dissociation de l'acétaldéhyde sont responsables de la formation des espèces analysées. Chaque voie de sortie, par le biais des radicaux formés, joue un rôle dans la production d'une ou plusieurs espèces à des degrés plus ou moins différents.

Par exemple, la voie de dissociation de l'acétaldéhyde en CH_3CO et H est responsable de la formation du H_2 via l'atome d'hydrogène et de l'acétone via le radical CH_3CO (Tableau 22). Donc, pour expliquer les mesures d'hydrogène, on dispose de deux choix : augmenter la voie de production du radical CH_3CO (voie 4) ou prendre en compte la sortie produisant du cétène directement par quenching des métastables. Mais, si on augmente la voie 4, on surestime la production d'acétone. Alors, il est préférable de

favoriser la production de cétène et d'hydrogène pour rester en accord avec les concentrations d'acétone obtenues.

Un radical peut intervenir dans la production de différentes espèces ce qui complexifie l'étude des voies de sortie du quenching. Par exemple, le méthyl (CH_3) produit par la dissociation de l'acétaldéhyde va se recombiner avec lui-même pour former de l'éthane (C_2H_6), ou va réagir avec H ou HCO pour former du méthane (CH_4), ou recombiner avec CH_3 pour former de l'acétone (Tableau 22).

Réactifs	Produits	k(298 K)
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$	$\rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$	$2.0(-10) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{H} + \text{N}_2$	$\rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2$	$2.0(-10) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{HCO}$	$\rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	$2.0(-10) \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{N}_2$	$\rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$	$1.56(-26) \text{ cm}^6.\text{s}^{-1}$

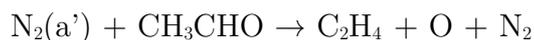
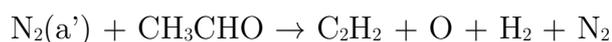
Tableau 22 Réactions du radical méthyle CH_3

Pour ajuster les taux de branchements des voies 1 et 4 du schéma 1.0 pour le métastable $\text{N}_2(\text{A})$, il a fallu trouver un compromis entre la production de méthane, celle d'éthane et de l'acétone. Puis, pour finir, les taux de branchements des voies 2 et 3 ont été établis en confrontant les prédictions avec les concentrations de méthane, de monoxyde de carbone et d'hydrogène mesurées.

Les sous-produits créés en majorité par ces schémas préliminaires (0.x) sont le CO, le CH_4 , le C_2H_6 et l'acétone. L'éthène et l'acétylène ne sont pas expliqués par les schémas cinétiques 0.x car on ne produit pas suffisamment de radicaux précurseurs de leur formation comme CH, CH_2 et C_2H_3 . Les enthalpies de formation de l'éthène, de l'acétylène et des radicaux mis en jeu sont :



D'un point de vue énergétique, obtenir du CH_2 et du CH à partir du quenching par l'acétaldéhyde n'est pas accessible par les métastables d'azote $\text{N}_2(\text{A})$ et $\text{N}_2(\text{a}')$. La production d'éthane et d'éthyne à partir de l'acétaldéhyde demande plus d'énergie que les réactions déjà étudiées E1 à E4. On fait l'hypothèse que leur production n'est possible que par la rupture de la liaison $\text{C}=\text{O}$ via la réaction E7 ($\Delta H_7 = 6.6 \text{ eV}$). La libération de l'oxygène de l'acétaldéhyde produit l'espèce CH_3CH qui peut être considérée comme un intermédiaire réactionnel. Ensuite, le C_2H_4 est produit par réarrangement interne de cette espèce intermédiaire. L'énergie nécessaire pour produire E7 est supérieure au seuil d'excitation de l'état triplet ($\text{N}_2(\text{A})$) tout comme l'enthalpie de formation de l'acétylène à partir de l'acétaldéhyde. Alors, on postule que la production de ces sous-produits se fait par le quenching des états singlets de l'azote par l'acétaldéhyde :



Pour s'approcher des données expérimentales, on donne un taux de branchement de 15 % pour les deux réactions. Le résultat obtenu est le schéma cinétique 1.0.

Etant donné que les états singlets ($\text{N}_2(\text{a}')$) peuvent dissocier l'acétaldéhyde de la même manière que l'état triplet ($\text{N}_2(\text{A})$), on doit faire évoluer le schéma cinétique 1.0. Ainsi, en fixant le taux de branchements des voies 5 et 6 à 15 %, nous avons ajusté les données expérimentales et les prédictions du modèle en gardant les mêmes taux de branchements des voies E1 à E4 de dissociation par le quenching des deux métastables. Nous avons obtenu le schéma cinétique final 1.1. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures suivantes (Figure 66). La Figure 66 présente l'évolution des concentrations mesurées de tous les sous produits (CH_3CHO , CH_4 , CO , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_3COCH_3 , CH_3CN) confrontées aux prédictions du modèle en accumulation de ces sous produits et d'espèces non quantifiées (CH_2O , CH_2CO , CO_2).

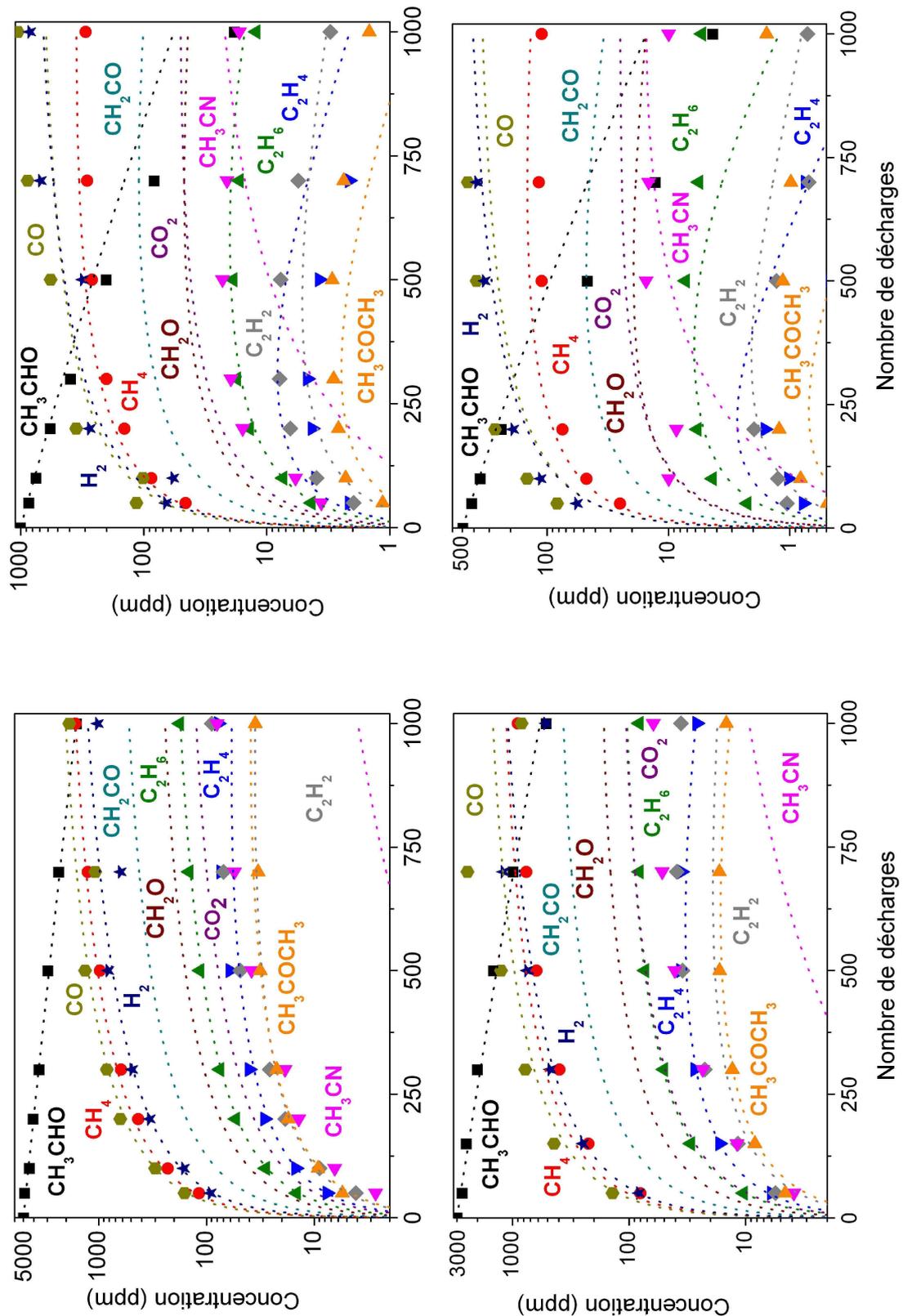


Figure 66 Prédications du modèle des concentrations de CO , CH_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_3COCH_3 , CH_3CN , CH_2CO , CO_2 et CH_2O dans le volume du réacteur UV 510 avec le schéma cinétique 1.1 comparées aux résultats expérimentaux pour les différents mélanges initiaux

A première vue, l'ordre de grandeur des sous produits est respecté. Globalement, les prédictions sont en accord avec les mesures. Le modèle permet avec succès de simuler l'effet de l'accumulation des décharges dans le volume sur les sous produits minoritaires et majoritaires. Les discussions cinétiques qui suivent vont porter uniquement sur le modèle 1.1. Les voies de sorties sont détaillées dans le Tableau 23.

N°	Réactifs		Produits	k(298 K)
Etat triplet				
1A	$N_2(A) + CH_3CHO$	\rightarrow	$CH_3 + HCO$	1.95(-11)
2A	$N_2(A) + CH_3CHO$	\rightarrow	$CH_2CO + H_2$	7.0(-12)
3A	$N_2(A) + CH_3CHO$	\rightarrow	$CH_4 + CO$	1.25(-11)
4A	$N_2(A) + CH_3CHO$	\rightarrow	$CH_3CO + H$	3.5(-12)
Etat singulet				
1a'	$N_2(a') + CH_3CHO$	\rightarrow	$CH_3 + HCO$	1.3(-10)
2a'	$N_2(a') + CH_3CHO$	\rightarrow	$CH_2CO + H_2$	5.0(-11)
3a'	$N_2(a') + CH_3CHO$	\rightarrow	$CH_4 + CO$	8.0(-11)
4a'	$N_2(a') + CH_3CHO$	\rightarrow	$CH_3CO + H$	2.0(-11)
5a'	$N_2(a') + CH_3CHO$	\rightarrow	$C_2H_4 + O(^3P)$	6.0(-11)
6a'	$N_2(a') + CH_3CHO$	\rightarrow	$C_2H_2 + O(^3P) + H_2$	6.0(-11)

Tableau 23 Voies de sortie du quenching des métastables d'azote par l'acétaldéhyde (schéma 1.1)

III.2.4. Cinétique de CH₃CHO dans un plasma d'azote

Précédemment, nous nous sommes particulièrement intéressés aux quenching des états de N₂ par l'acétaldéhyde. Maintenant, nous allons analyser en détail la cinétique globale de conversion de l'acétaldéhyde par la décharge photo-déclenchée.

Gr	Réactifs	Produits	k(298 K)
Collisions électroniques neutres			
1	el + CH ₃ CHO	→ el + CH ₃ CO + H	k(E/N)
1	el + CH ₃ CHO	→ el + CH ₃ + HCO	k(E/N)
Collisions électroniques ionisantes			
2	el + CH ₃ CHO	→ 2el + CH ₃ CHO ⁺	k(E/N)
2	el + CH ₃ CHO	→ 2el + CH ₃ CO ⁺ + H	k(E/N)
2	el + CH ₃ CHO	→ 2el + CH ₂ CO ⁺ + H + H	k(E/N)
2	el + CH ₃ CHO	→ 2el + HCO ⁺ + CH ₃	k(E/N)
Pertes ioniques			
3	CH ₃ CHO ⁺ + CH ₃ CHO	→ C ₂ H ₅ O ⁺ + CH ₃ CO	3.0(-9)
3	HCO ⁺ + CH ₃ CHO	→ C ₂ H ₅ O ⁺ + CO	3.3(-9)
9	CH ₃ CHO ⁺ + el	→ CH ₃ + HCO	5.0(-13)
Quenching des métastables d'azote			
4	N ₂ (A) + CH ₃ CHO	→ Produits	4.2(-11)
5	N ₂ (a') + CH ₃ CHO	→ Produits	4.0(-10)
Pertes par les sous produits			
6	OH + CH ₃ CHO	→ H ₂ O + CH ₃ CO	1.6(-11)
7	O + CH ₃ CHO	→ OH + CH ₃ CO	4.6(-13)
8	H + CH ₃ CHO	→ H ₂ + CH ₃ CO	5.6(-14)
11	CH ₃ + CH ₃ CHO	→ CH ₄ + CH ₃ CO	3.4(-14)
Production d'acétaldéhyde			
10	HCO + CH ₃	→ CH ₃ CHO	3.0(-11)
10	HCO + CH ₃ CO	→ CH ₃ CHO + CO	1.5(-11)

Tableau 24 Réactions mettant en jeu de l'acétaldéhyde dans un plasma d'azote

On peut obtenir par la modélisation le taux de réaction des espèces ce qui nous permettra de voir l'effet des différentes réactions. Le taux de réaction Γ_R dépend de la densité des réactifs. Par exemple, dans le cas d'une réaction entre la molécule A, de concentration [A], et la molécule B, de concentration [B] le taux de réaction ou la vitesse de réaction s'écrit :

$$\Gamma_R = k_R[A][B]$$

Avec k_R le coefficient de la réaction. La Figure 67 nous montre les taux de pertes et de production de l'acétaldéhyde en fonction du temps. Le numéro de chaque réaction est reporté dans le tableau précédant l'illustration.

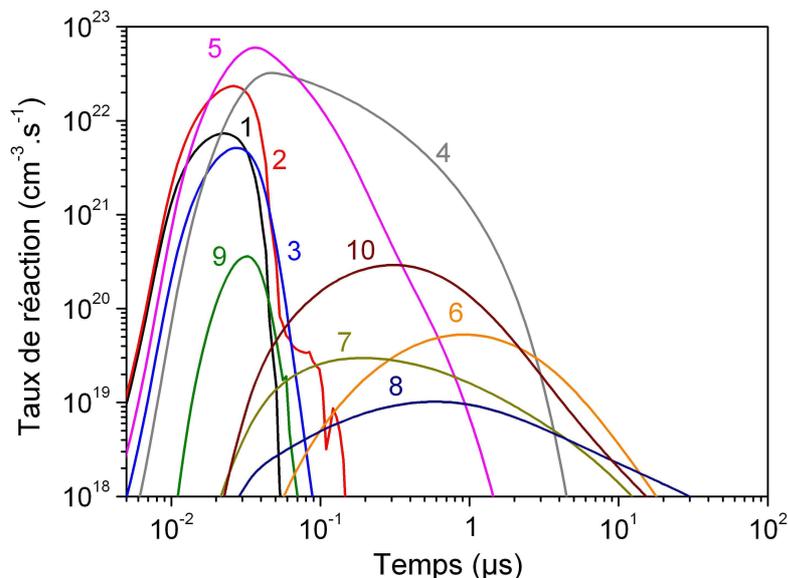


Figure 67 Taux de réactions de l'acétaldéhyde ($C_0=5000$ ppm)

On y voit que les processus électroniques sont du même ordre que le quenching des métastables mais sur des temps plus courts. Tous les processus sont au maximum de leur efficacité avant $1 \mu s$ dans la post décharge. La perte d'acétaldéhyde par les radicaux créés dans le plasma est négligeable devant les taux de quenching.

Soit $\Lambda(i)$ le nombre de molécules par volume obtenu par la réaction i . $\Lambda(i)$ se calcule en intégrant les vitesses de réaction constituant ce processus dans le temps de la décharge et de la post-décharge :

$$\Lambda(i) = \int_0^T \sum_j \Gamma_R^j(i) \times dt$$

On en déduit la part du processus « i », $\Psi(i)$ dans le temps :

$$\Psi(i) = \frac{\Lambda(i)}{\sum_{j=0}^N \Lambda(j)}$$

Le temps, T , d'intégration est d'une seconde, N étant le nombre total de processus concernés.

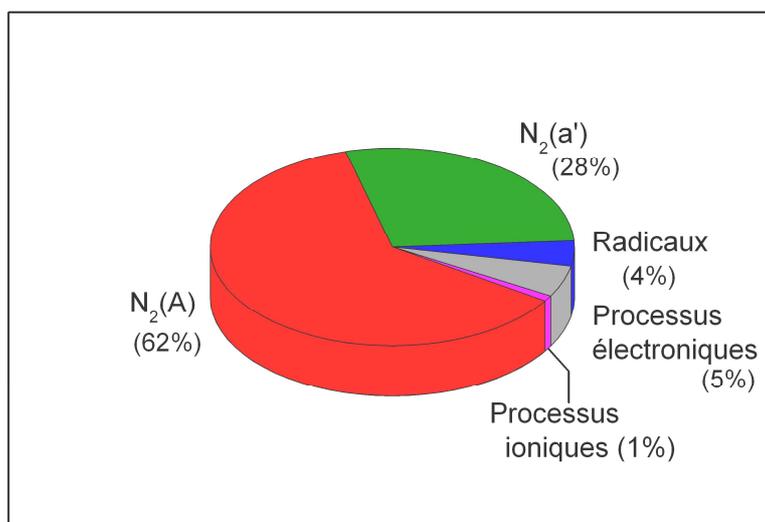


Figure 68 Parts des différents processus dans la destruction de l'acétaldéhyde ($C_0=5000$ ppm)

Le diagramme circulaire de la Figure 68 permet de bien se rendre compte de l'importance des processus de quenching des états métastables A et a' de l'azote par rapport aux autres processus dans la destruction de l'acétaldéhyde.

Cela confirme que le processus important dans la destruction de l'acétaldéhyde est le quenching du métastable triplet d'azote. En effet, malgré un coefficient très élevé de quenching du (a'), c'est la dissociation de l'acétaldéhyde par l'état triplet qui domine les processus mis en jeu. La production d'acétaldéhyde (10) est très faible devant les processus de pertes. Les états métastables de l'azote sont responsables à 90 % de la destruction de l'acétaldéhyde dans le mélange en azote pur avec 5000 ppm d'acétaldéhyde. On notera que la part des autres processus est de 10%. Les principaux radicaux responsables de la destruction de l'acétaldéhyde dans le mélange sont OH, O(³P), H et CH₃. Nous pouvons négliger la réaction avec l'azote atomique car la réaction est peu efficace ($k = 2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Les métastables sont les précurseurs de toute la cinétique de la décharge et de la post-décharge par la production de radicaux issus du quenching par l'acétaldéhyde.

La Figure 69 et la Figure 70 présentent respectivement les sélectivités carbone et hydrogène de la conversion de l'acétaldéhyde obtenues expérimentalement et par la modélisation.

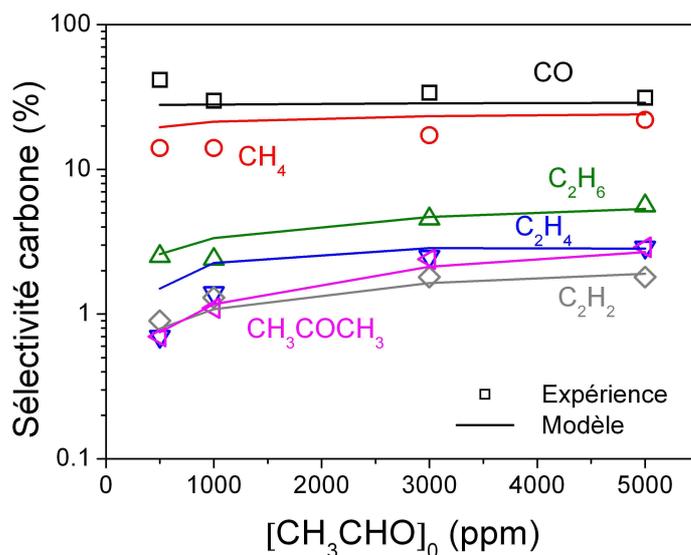


Figure 69 Sélectivité carbone pour le méthane, l'éthane, l'éthène, l'acétylène, l'acétone et le monoxyde de carbone en fonction de la concentration initiale en acétaldéhyde

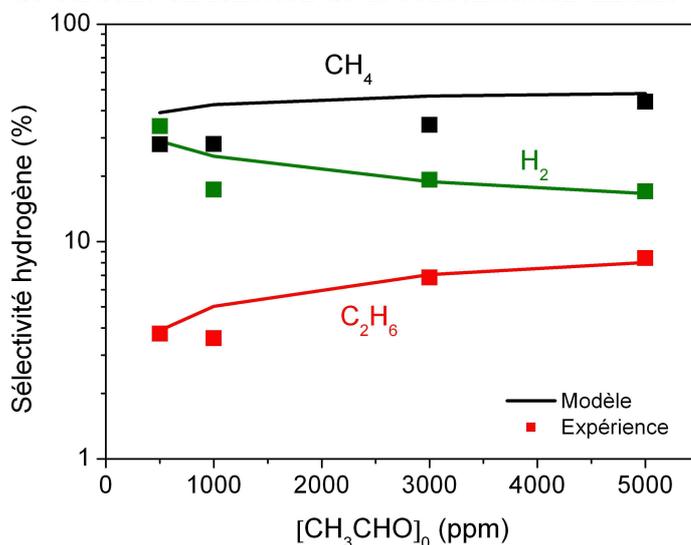


Figure 70 Sélectivité hydrogène pour l'éthane, l'éthène et l'hydrogène en fonction de la concentration initiale en acétaldéhyde

La sélectivité des sous-produits de conversion de l'acétaldéhyde pour une décharge est en accord avec les prédictions du modèle photo-déclenché.

Nous allons nous intéresser en détail à la cinétique des groupements de sous produits. On va distinguer les hydrocarbures (C_xH_y) et l'hydrogène moléculaire; les nitriles ($C_xH_yN_w$); les aldéhydes, les cétones et le cétène ($C_xH_yO_z$); et les oxydes de carbones (CO_x).

III.3. Cinétique des sous produits

L'étude cinétique des sous produits est faite pour le schéma 1.1 des mélanges N_2/CH_3CHO avec $C_0=5000$ ppm d'acétaldéhyde. Les réactions sont indexées dans les tableaux selon leur importance dans la réactivité de l'espèce. Pour simplifier la compréhension de la cinétique, certaines réactions ont été regroupées. Ainsi, les numéros peuvent représenter une réaction ou bien un groupe de réactions. Le taux de réaction et la part des réactions ont été définis dans la partie précédente. Les réactions non détaillées concernant les mélanges N_2/CH_3CHO sont répertoriées dans le tableau en annexe à la page 268.

III.3.1. Cinétiques des hydrocarbures C_xH_y et de H_2

III.3.1.1. L'hydrogène moléculaire

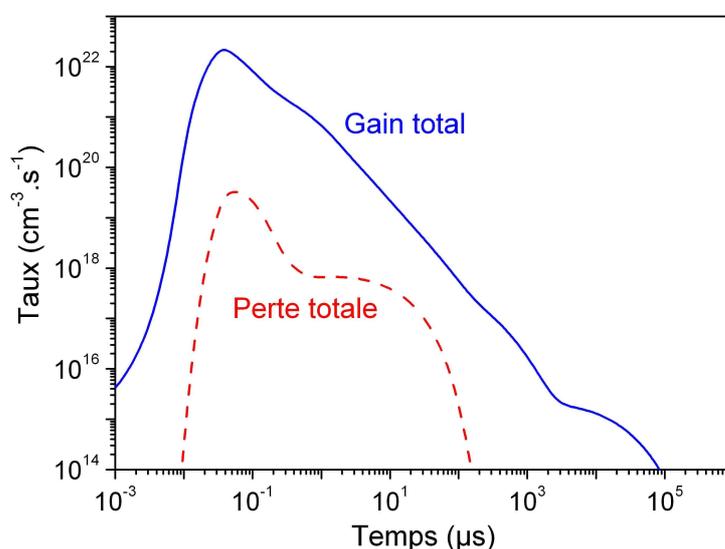
L'hydrogène fait partie des 3 espèces majeures (CO , CH_4 et H_2) produites lors de la conversion de l'acétaldéhyde dans les mélanges azotés. Le Tableau 25 nous présente les réactions importantes mises en jeu dans la cinétique de perte et de gain de l'hydrogène.

N°	Réactifs		Produits	k(298 K)
Quenching par l'acétaldéhyde (gain)				
1	$N_2(A) + CH_3CHO$	\rightarrow	$CH_2CO + H_2 + N_2$	7.0(-12)
1	$N_2(a') + CH_3CHO$	\rightarrow	$CH_2CO + H_2 + N_2$	5.0(-11)
1	$N_2(a') + CH_3CHO$	\rightarrow	$C_2H_2 + H_2 + Op + N_2$	6.0(-11)
2	$H + HCO$	\rightarrow	$H_2 + CO$	1.5(-10)
3	$H + H_2CN$	\rightarrow	$HCN + H_2$	5.0(-10)
4	$H + CH_3CHO$	\rightarrow	$H_2 + CH_3CO$	5.6(-14)
5	Quenching de l'état triplet et des singlets par les sous produits			
5	$N_2(A) + C_2H_6$	\rightarrow	$C_2H_4 + H_2 + N_2$	2.4(-13)
5	$N_2(a') + C_2H_6$	\rightarrow	$C_2H_4 + H_2 + N_2$	6.5(-11)
5	$N_2(A) + C_2H_4$	\rightarrow	$H_2 + C_2H_2 + N_2$	5.5(-11)
5	$N_2(a') + C_2H_4$	\rightarrow	$H_2 + C_2H_2 + N_2$	2.0(-10)
5	$N_2(A) + C_3H_8$	\rightarrow	$C_3H_6 + H_2 + N_2$	1.30(-12)
5	$N_2(a') + C_3H_8$	\rightarrow	$C_3H_6 + H_2 + N_2$	3.0(-10)
6	$H + CH_3CO$	\rightarrow	$CH_2CO + H_2$	1.92(-11)
7	$N + CH_2$	\rightarrow	$H_2 + CN$	1.6(-11)

7	$N + CH_3$	\rightarrow	$HCN + H_2$	3.9(-11)
8	Autres réactions de gain de H_2			
9	Pertes par processus ioniques et électroniques			
10	Perte par quenching de l'état triplet et des états singlets			
10	$N_2(A) + H_2$	\rightarrow	$N_2 + 2H$	1.7(-11)
10	$N_2(a') + H_2$	\rightarrow	$N_2 + H + H$	2.6(-11)
10	Autres pertes de H_2 (avec CH , C_2H , CN , O et OH)			

Tableau 25 Réactions majeures du dihydrogène

La Figure 71 confirme le fait que l'hydrogène est produit en grande quantité dans le réacteur. Cette figure illustre la somme des gains de l'espèce et la somme de ses taux de perte.


Figure 71 Perte totale et gain total d'hydrogène $C_0 = 5000$ ppm

La perte de H_2 intervient de manière significative dans des temps entre $0.001 \mu s$ et $100 \mu s$. Le maximum de perte est à environ $0.1 \mu s$ tout comme celui de gain. Lorsque l'on détaille ces réactions dans la Figure 72 on voit que la cinétique des métastables influence fortement celle de l'hydrogène.

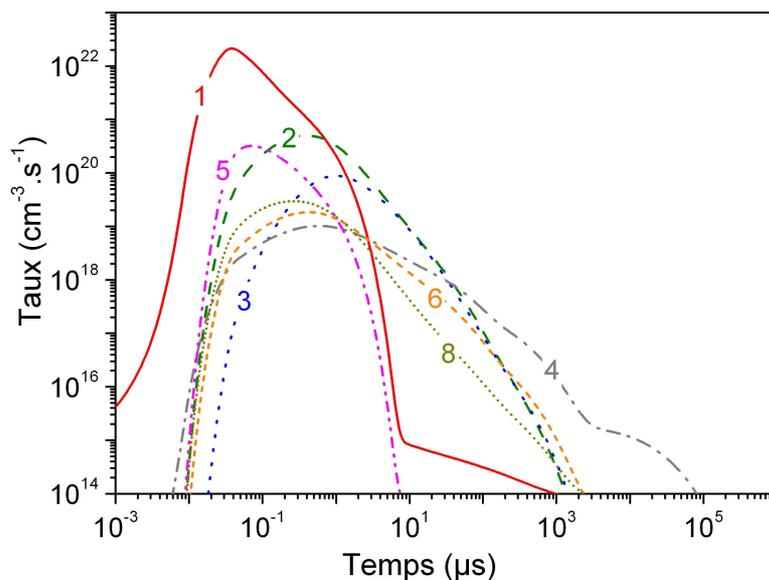


Figure 72 Taux des réactions de gains de H_2 les numéros des réactions sont reportés dans le Tableau 25 $C_0 = 5000$ ppm

En effet, la réaction la plus importante (réaction 1 du Tableau 25) est la production par quenching des métastables d'azote par l'acétaldéhyde. La perte principale de H_2 est par le quenching du métastable d'azote. La contribution des radicaux CH , C_2H , CN , O et OH est négligeable dans la perte de l'hydrogène. Les pertes dues à la décharge sont négligeables ce qui explique que l'hydrogène moléculaire soit accumulé en grande concentration dans notre réacteur décharge après décharge (Figure 73). Dans les conditions expérimentales, la concentration mesurée d'hydrogène est comprise entre 50 et 1000 ppm.

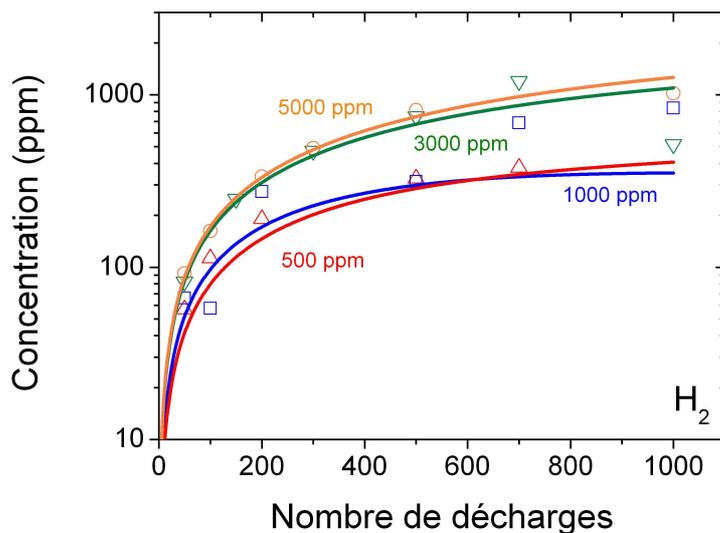


Figure 73 Evolution de la concentration de H_2 dans le volume total du réacteur UV 510 et comparaison aux prédictions du modèle

On a un bon accord entre les prédictions modèles et les mesures d'hydrogène.

III.3.1.2. Le méthane

Dans le traitement de l'acétaldéhyde par la décharge homogène, on observe une importante accumulation du méthane dans le réacteur. Les réactions mettant en jeu le méthane sont répertoriées dans le tableau suivant.

N°	Réactifs	Produits	K(298 K)
Gain			
1	$N_2(A) + CH_3CHO \rightarrow$	$CH_4 + CO$	8.0(-11)
1	$N_2(a') + CH_3CHO \rightarrow$	$CH_4 + CO$	1.3(-10)
2	$CH_3 + HCO \rightarrow$	$CH_4 + CO$	2.0(-10)
3	$CH_3 + CH_3CO \rightarrow$	$CH_2CO + CH_4$	1.0(-11)
4	$H + CH_3 + N_2 \rightarrow$	$CH_4 + N_2$	6.1(-29)
Pertes			
5	$N_2(A) + CH_4 \rightarrow$	$H + CH_3 + N_2$	3.0(-15)
6	$N_2(a') + CH_4 \rightarrow$	$H + CH_3 + N_2$	3.0(-10)

Tableau 26 Réactions majeures du méthane

On a 6 réactions importantes (Tableau 26) dans la cinétique du méthane dans les plasmas azote/acétaldéhyde. Les vitesses de réactions de gain du méthane sont présentées à la Figure 74.

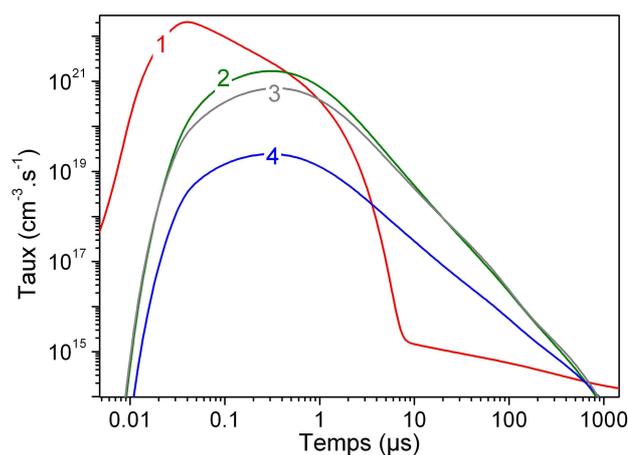


Figure 74 Processus de production du méthane dans le réacteur UV510

Le méthane est produit en deux temps dans la décharge. D'abord, il est produit majoritairement par le quenching des métastables d'azote, puis, par les radicaux (HCO , CH_3 , H , CH_3CO). Ainsi, 39% du méthane serait directement produit par quenching des

métastables d'azote par l'acétaldéhyde. La production du méthane par recombinaison entre le radical méthyl et l'hydrogène atomique ne représente que 13% de la production totale.

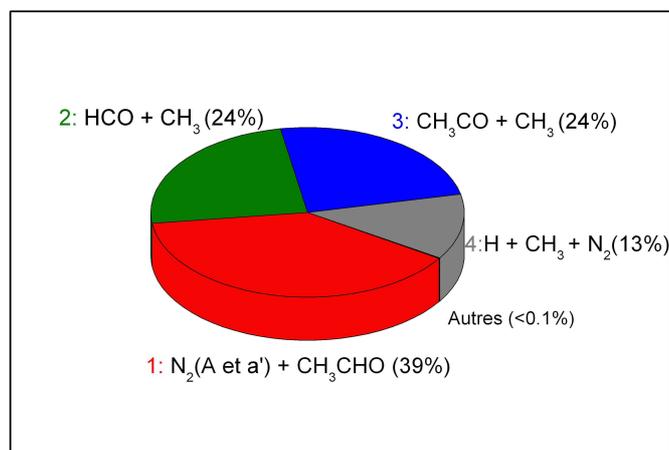


Figure 75 Parts des réactions dans la production du méthane dans un mélange à 5000 ppm d'acétaldéhyde

La perte par réaction avec O, OH, CH et CN est négligeable contrairement au quenching des métastables. Lorsque l'on s'intéresse à la production dans le volume total du réacteur à la Figure 76, on note que l'on produit plus de 1000 ppm de méthane pour un nombre de décharges supérieur à 700 décharges dans un mélange initial contenant 5000 ppm d'acétaldéhyde.

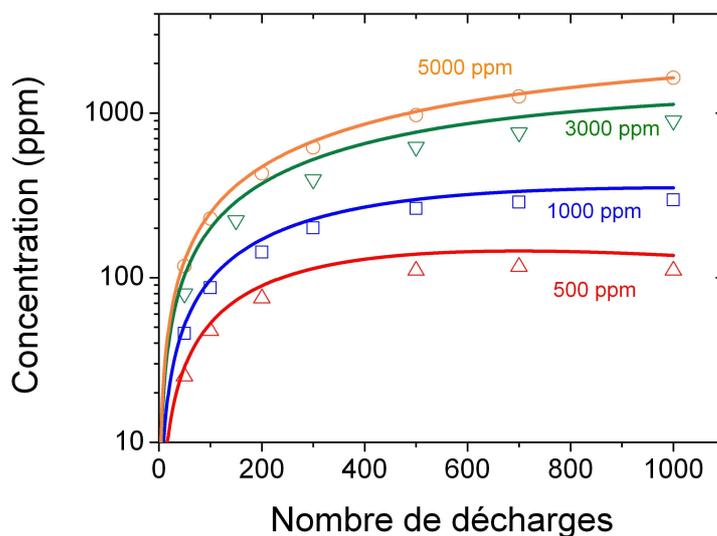


Figure 76 Evolution de la concentration de méthane dans le volume total du réacteur UV 510 et comparaison aux prédictions du modèle en boucle

Le modèle explique correctement la concentration de méthane dans le volume total du réacteur (Figure 76).

III.3.1.3. L'éthane

L'éthane (C_2H_6) est formé majoritairement par la réaction de recombinaison à trois corps des radicaux méthyl. Pour un mélange à 5000 ppm d'acétaldéhyde, cette réaction compte pour 63% dans la production totale de l'éthane. La deuxième réaction, qui compte pour 37 %, est la réaction de CH_3CO avec CH_3 . La production d'éthane justifie le choix des voies de sortie du quenching des métastables de l'azote par l'acétaldéhyde.

N°	Réactifs		Produits	K(298 K)
1	$CN + C_2H_6$	\rightarrow	$HCN + C_2H_5$	2.74(-11)
2	$Op + C_2H_6$	\rightarrow	$C_2H_5 + OH$	4.74(-16)
3	$OH + C_2H_6$	\rightarrow	$H_2O + C_2H_5$	2.48(-13)
4	$H + C_2H_6$	\rightarrow	$H_2 + C_2H_5$	4.52(-17)
5	$CH + C_2H_6$	\rightarrow	$H + C_3H_6$	8.28(-11)
6	$CH + C_2H_6$	\rightarrow	$CH_3 + C_2H_4$	3.54(-10)
7	$N_2(A) + C_2H_6$	\rightarrow	$C_2H_4 + H_2 + N_2$	2.34(-13)
8	$N_2(a') + C_2H_6$	\rightarrow	$C_2H_4 + H_2 + N_2$	6.51(-11)

Tableau 27 Processus de perte de l'éthane lors de la décharge

Lorsque l'on s'intéresse à la part des différents processus de perte de l'éthane (figure 109), on voit que la perte principale est la réaction avec le radical CH.

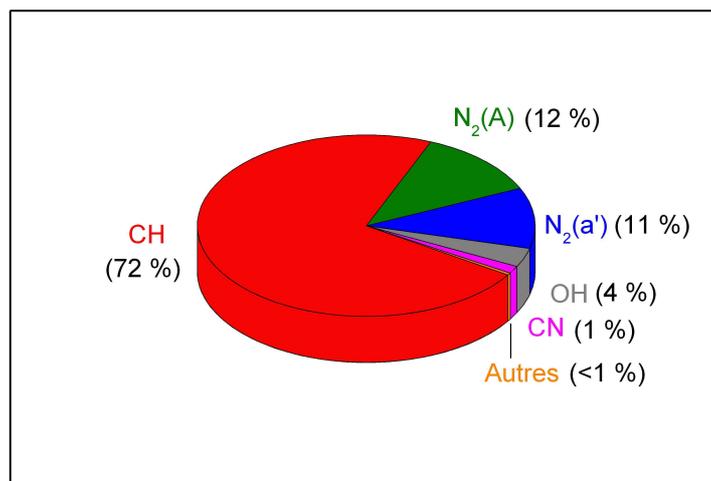


Figure 77 Part des différents processus de perte d'éthane dans un mélange azote acétaldéhyde à 5000ppm

L'éthane est très peu traité par la décharge. L'effet du traitement est observé pour des concentrations en acétaldéhyde inférieures ou de l'ordre de 1000 ppm (Figure 78).

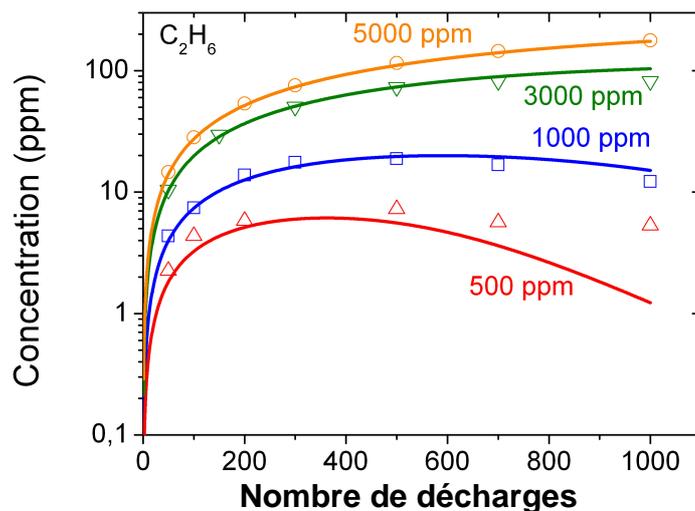


Figure 78 Evolution de la concentration d'éthane dans le volume total du réacteur UV 510 et comparaison avec les prédictions du modèle en boucle

On a un excellent accord sur la production d'éthane.

III.3.1.4. L'éthène et l'acétylène

Concernant l'éthène, sa production dans la décharge est plus faible que pour l'éthane. L'éthène est produit principalement par le quenching des états singlets par l'acétaldéhyde.

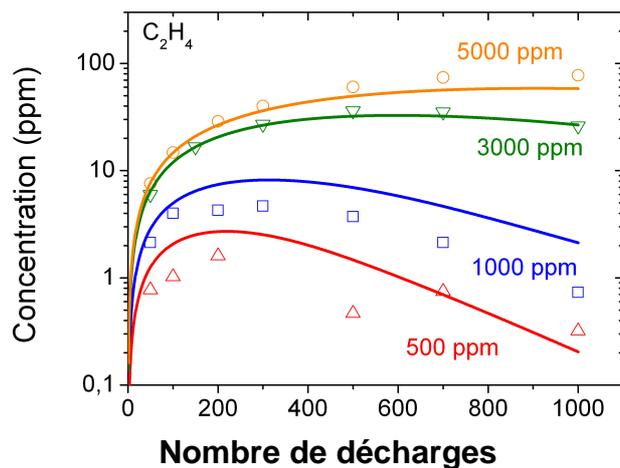


Figure 79 Concentration d'éthène dans le volume total du réacteur UV 510 et comparaison avec les prédictions du modèle en boucle

L'accumulation d'éthène pour des mélanges initiaux avec 5000 ppm et 3000 ppm d'acétaldéhyde est cohérente avec celle du modèle (Figure 79).

Tout comme l'éthène, la cinétique de formation de l'acétylène dépend principalement du quenching des métastables singlets de l'azote.

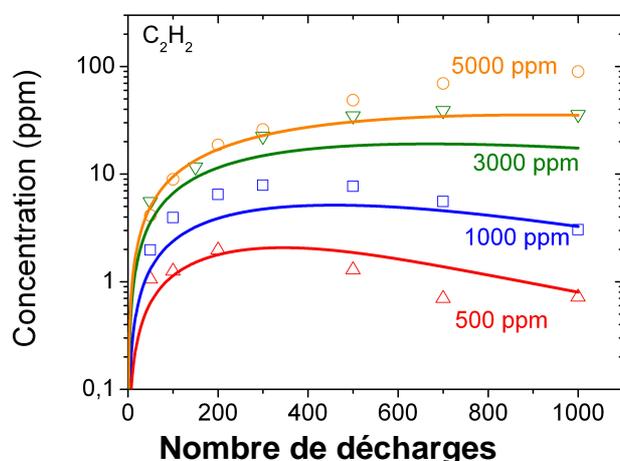


Figure 80 Evolution de la concentration d'acétylène dans le volume total du réacteur UV 510 et comparaison avec les prédictions du modèle en boucle

Les principaux termes de pertes des hydrocarbures sont dus au quenching des métastables d'azote. Les coefficients de réaction sont tirés de la bibliographie. Le bon accord entre les mesures de concentrations d'hydrocarbures (minoritaires et majoritaires) et d'hydrogène qui sont issus de la conversion de l'acétaldéhyde et les prédictions du modèle photo déclenché pour une décharge et pour plusieurs décharges dans le réacteur valident le schéma cinétique proposé. Les hydrocarbures ne sont pas

les seuls sous-produits majoritaires de l'élimination de l'acétaldéhyde, c'est pourquoi, dans la partie suivante, nous nous intéressons aux nitriles.

III.3.2. Cinétique des $C_xH_yN_u$

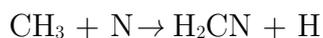
III.3.2.1. Le cyanure d'hydrogène

Le HCN est une espèce rencontrée dans les plasmas d'azote contenant un COV et particulièrement un hydrocarbure. La cinétique du plasma dans N_2/CH_3CHO est favorable à la formation de cyanure d'hydrogène. La cinétique de production de HCN est présentée dans le Tableau 28.

N°	Réactifs	Produits	K(298 K)
1	$H + H_2CN \rightarrow$	$HCN + H_2$	2.9(-11)
2	$N + H_2CN \rightarrow$	$HCN + NH$	6.7(-11)
3	$N + HCO \rightarrow$	$Op + HCN$	5.8(-12)
4	$N + CH_3 \rightarrow$	$HCN + H_2$	9.5(-12)
5	$N + C_2H_4 \rightarrow$	$HCN + CH_3$	1.0(-14)

Tableau 28 Réactions de production de cyanure d'hydrogène dans un plasma azote-acétaldéhyde

Le HCN provient principalement de la réaction de H avec H_2CN à 61 % pour un mélange contenant 5000 ppm d'acétaldéhyde. Ainsi, 77% du HCN formé provient de réactions de H_2CN avec soit H, soit N. Le H_2CN , quant à lui, provient en majorité des réactions suivantes :



La concentration de HCN calculée dans le volume de décharge est donnée en Figure 81 pour les 4 différentes concentrations initiales étudiées.

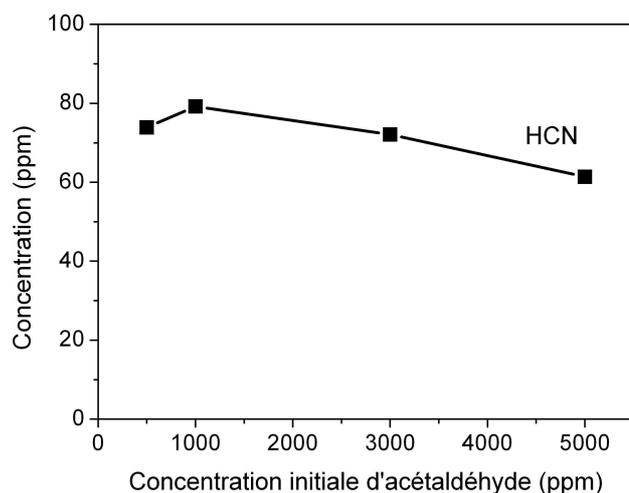


Figure 81 Concentration de HCN prédite par le modèle photo déclenché pour une impulsion de courant et pour différentes concentrations initiales d'acétaldéhyde

Selon le modèle, on peut en produire jusqu'à 80 ppm par décharge dans le volume de plasma. La production de HCN est maximale pour une concentration initiale de 1000ppm en acétaldéhyde. A partir de 1000 ppm d'acétaldéhyde dans le réacteur, plus il y a d'acétaldéhyde dans le mélange et moins on produit de cyanure d'hydrogène dans un plasma d'azote-acétaldéhyde.

III.3.2.2. L'acétonitrile

L'acétonitrile reste un problème dans la simulation de mélange de type azote hydrocarbures. Beaucoup de recherches ont été effectuées sur des décharges en milieu N_2/CH_4 pour se rapprocher de l'atmosphère du satellite de Jupiter, « Titan ». Ces études ont abouti au même problème : comment l'acétonitrile est-il produit dans la décharge ?

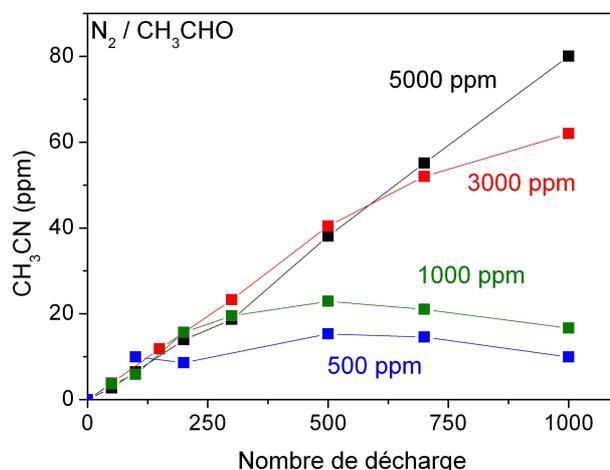


Figure 82 Concentration d'acétonitrile mesurée dans le volume total du réacteur UV510 pour différentes concentrations initiales d'acétaldéhyde

Les réactions existantes dans la bibliographie ne suffisent pas pour expliquer les concentrations d'acétronile mesurées. Le Tableau 29 nous présente les réactions mettant en jeu l'acétonitrile.

N°	Réactifs		Produits	k(298 K)
1	$N + C_2H_3$	\rightarrow	CH_3CN	3.1(-12)
2	$CN + CH_3CN$	\rightarrow	produits	1.2(-12)
3	$N_2(A) + CH_3CN$	\rightarrow	$CH_3 + CN + N_2$	1.3(-11)
4	$N_2(a') + CH_3CN$	\rightarrow	$CH_3 + CN + N_2$	1.3(-11)
5	$CN + CH_3 + N_2$	\rightarrow	$CH_3CN + N_2$	5.0(-29)

Tableau 29 Réaction mettant en jeu l'acétonitrile dans un plasma azote acétaldéhyde

Koeta et al. suggèrent que le cyano radical provenant de la dissociation du HCN réagit avec un radical alkyl et cette réaction serait responsable de la production de nitriles dans le plasma [132]. Alors, on propose dans le schéma cinétique la recombinaison à trois corps du radical méthyle et du radical cyano ($CH_3 + CN + N_2$). Malgré l'ajout de cette réaction dans le schéma cinétique avec un coefficient « raisonnable » ($k(298K) \times [N_2]$ supérieur à $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), les prédictions du modèle sous-estiment fortement la concentration de CH_3CN . La faible production par le modèle est probablement due à la faible production du radical CN.

Le radical CN est produit par la dissociation de CH_3CN et de HCN par le quenching des métastables d'azote et, également, par les réactions $CH_2 + N$ et $CH + N$ comme le montre le Tableau 30.

N°	Réactifs		Produits	k(298 K)
1	$N + CH$	\rightarrow	$CN + H$	2.1(-11)
2	$N + CH_2$	\rightarrow	$H_2 + CN$	1.6(-11)
3	$CN + CH_3 + N_2$	\rightarrow	$CH_3CN + N_2$	5.0(-29)
4	$CN + HCO$	\rightarrow	$HCN + CO$	1.0(-10)
5	$O + HCN$	\rightarrow	$OH + CN$	4.0(-18)
6	$OH + HCN$	\rightarrow	$H_2O + CN$	3.1(-14)

Tableau 30 Cinétique du Cyano radical CN dans un plasma azote acétaldéhyde

Dans le futur, une étude intéressante serait de quantifier la production des radicaux alkyle (CH_3 , CH_2 et CH) dans le mélange lors de la décharge par des méthodes optiques. Il serait intéressant également de mesurer la concentration de HCN produite par la décharge.

III.3.3. Cinétique des $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_n$ et des CO_x

III.3.3.1. L'acétone

L'acétone est produite dans notre mélange par la réaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$. Tout comme l'éthane, la production d'acétone est un bon moyen de tracer la production de CH_3CO et de CH_3 dans la décharge dans des mélanges azote/acétaldéhyde.

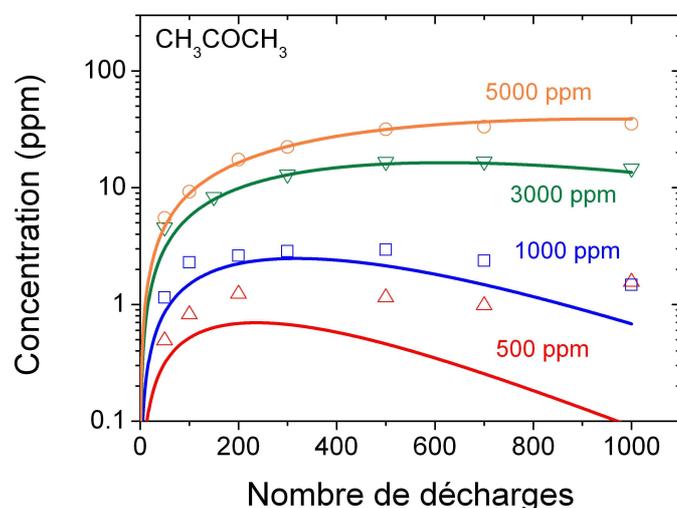


Figure 83 Evolution de la concentration d'acétone dans le volume total du réacteur UV 510 et comparaison aux prédictions du modèle en boucle

La concentration d'acétone dans le réacteur photo-déclenché décharge après décharge est bien modélisée, pour $C_0 = 5000$ ppm, $C_0 = 3000$ ppm et $C_0 = 1000$ ppm. Pour 500 ppm, les valeurs sont très faibles (< 2 ppm) mais la tendance des mesures et des prédictions du modèle est la même. L'acétone est traitée impulsion après impulsion surtout à cause du quenching des métastables d'azote singlets et triplet (Tableau 31).

N°	Réactifs		Produits	k(298 K)
0	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$	\rightarrow	CH_3COCH_3	7.0(-11)
1	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{CH}_3\text{COCH}_3$	\rightarrow	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$	1.1(-10)
2	$\text{N}_2(\text{a}') + \text{CH}_3\text{COCH}_3$	\rightarrow	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}$	1.1(-10)
3	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCH}_3$	\rightarrow	$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COCH}_2$	2.2(-13)

Tableau 31 Réactions de l'acétone (CH_3COCH_3)

La perte d'acétone due à l'oxydation par le radical OH est faible, car la production de radical est faible dans ces mélanges. Les espèces responsables du traitement de l'acétone sont les métastables d'azote.

La concentration d'acétone mesurée valide la voie de sortie de la dissociation de l'acétaldéhyde qui produit le radical acétyle car la concentration en acétone est très dépendante de sa production.

C ₀	500 ppm	1000ppm	3000ppm	5000ppm
% Bilan Carbone	0,7	1,11	2,4	2,9

Tableau 32 Pourcentage de production d'acétone dans le bilan carbone de l'acétaldéhyde pour les différentes concentrations initiales

La production d'acétone est faible dans le bilan carbone de la conversion de l'acétaldéhyde mais, elle nous informe sur l'équilibre entre la population des radicaux méthyl et acétyl produits par quenching des métastables d'azote par l'acétaldéhyde.

III.3.3.2. Le monoxyde de carbone

Le CO est le sous-produit majoritaire dans le bilan carbone de la conversion de l'acétaldéhyde en milieu azote. Le monoxyde de carbone est une molécule très stable qui très difficile à dissocier. Sa cinétique est détaillée dans le Tableau 33.

N°	i	Réactifs		Produits	K(298 K)
1	0	N ₂ (A) + CH ₃ CHO	→	CH ₄ + CO	1.3(-11)
2	0	CH ₃ + HCO	→	CH ₄ + CO	2.0(-11)
3	0	H + HCO	→	H ₂ + CO	1.5(-11)
4	0	N ₂ (a') + CH ₃ CHO	→	CH ₄ + CO	8.0(-11)
5	0	HCO + HCO	→	CH ₂ O + CO	5.0(-11)
6		Groupe 1			
6	0	HCO + CH ₃ CO	→	CH ₃ CHO + CO	1.5(-11)
6	0	O _p + HCO	→	OH + CO	5.0(-11)
6	0	CH ₃ + CH ₃ CO	→	C ₂ H ₆ + CO	6.3(-11)
6	0	OH + HCO	→	H ₂ O + CO	1.7(-10)
7		Groupe 2 : toutes les autres réactions de production de CO			
8		Pertes de CO			

Tableau 33 Réaction principales de production et de perte du monoxyde de carbone dans un mélange azote et acétaldéhyde.

Sur la Figure 84, on voit que les processus de perte du monoxyde de carbone sont négligeables.

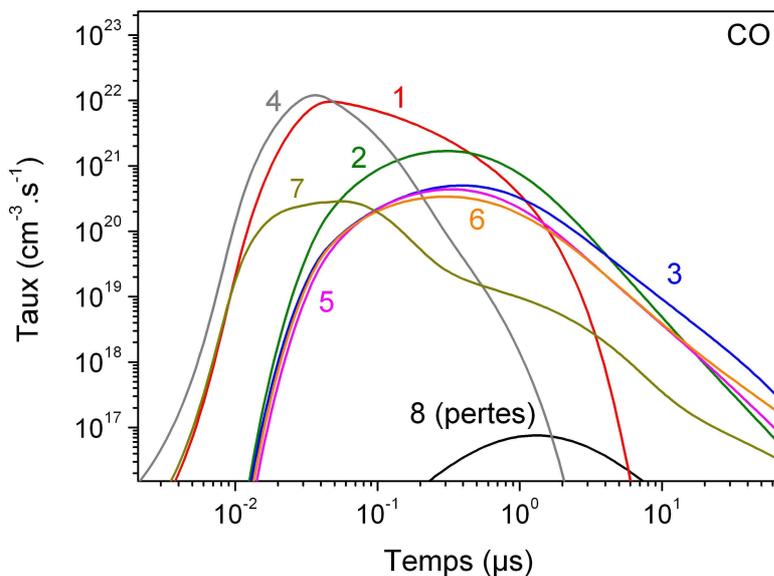


Figure 84 Evolution des vitesses de réactions du monoxyde de carbone dans un mélange de N_2/CH_3CHO à 5000 ppm d'acétaldéhyde

Le maximum de la production de CO par le quenching des métastables d'azote a lieu autour des $0.04 \mu s$ après le début de la décharge. Ensuite, le maximum de production par les processus radicalaires a lieu à environ $1 \mu s$.

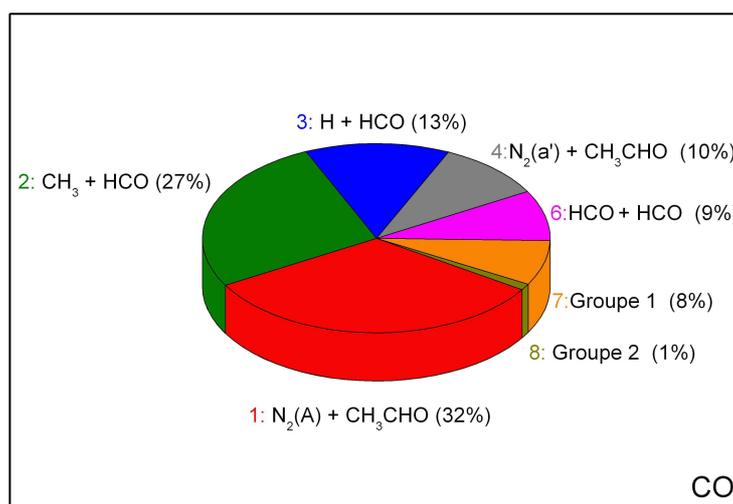


Figure 85 Parts des différents processus dans la production de monoxyde de carbone dans un mélange de N_2/CH_3CHO à 5000 ppm d'acétaldéhyde

Globalement, le quenching du (A) de l'azote et du (a') font 42 % de la production du CO. On note que les processus des sous-produits (H, HCO, CH₃) de dissociation représentent plus de 50 % du CO produit dans le réacteur.

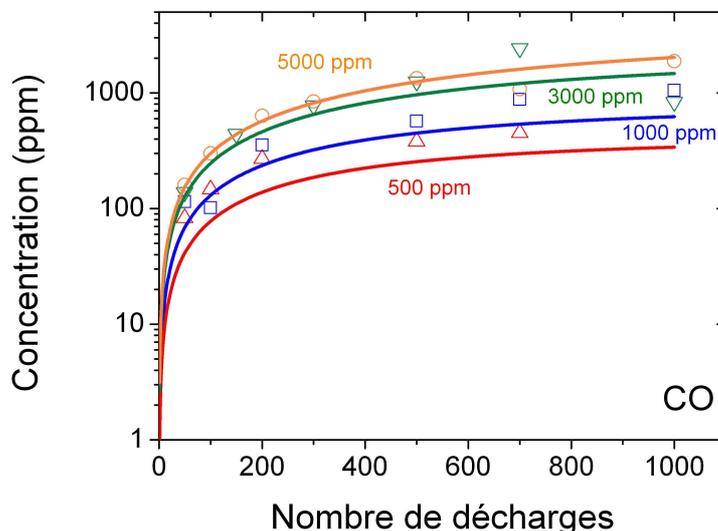


Figure 86 Evolution de la concentration du monoxyde de carbone dans le volume total du réacteur UV 510 et comparaison aux prédictions du modèle en boucle

En milieu azoté dans les plasmas froids, en généralisant, l'un des sous produits majoritaires de traitement des aldéhydes sera forcément le monoxyde de carbone.

III.3.3.3. Le cétène, le formaldéhyde et le dioxyde de carbone

Le formaldéhyde vient essentiellement de la recombinaison $\text{HCO} + \text{HCO}$ produisant $\text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$. Les coefficients tirés de la littérature sont :

k(298 K)	Référence
5.0(-11)	Baulch et al. [175]
3.0(-11)	Tsang et al. [176]

Nous avons choisi le coefficient rapporté le plus récemment par Baulch et al.

La production de CO₂ par la décharge est faible mais non négligeable. Le dioxyde de carbone provient de l'oxydation des radicaux issus de la dissociation de l'acétaldéhyde (tableau 25).

N°	Réactifs		Produits	K(298 K)
1	O + CH ₃ CO	→	CH ₃ + CO ₂	2.56(-10)
2	O + HCO	→	CO ₂ + H	5.0(-11)
3	OH + CO	→	H + CO ₂	1.25(-13)
4	O + CO + N ₂	→	CO ₂ + N ₂	1.07(-33)

Tableau 34 Réaction de production de CO₂ dans les mélanges N₂/CH₃CHO

C'est l'oxygène provenant de l'acétaldéhyde qui est responsable de la production de CO₂.

Une des importantes questions qui se pose est la production du cétène à partir de l'acétaldéhyde. Nous n'avons pas pu identifier cette molécule dans les chromatogrammes. Cette espèce est très réactive et doit probablement se décomposer aux températures rencontrées dans le plasma (environ 400 K dans la post décharge d'après les prédictions du modèle).

N°	Réactifs		Produits	k(298 K)
Gain				
1	N ₂ (A) + CH ₃ CHO	→	H ₂ + CH ₂ CO	7.0(-12)
2	N ₂ (a') + CH ₃ CHO	→	H ₂ + CH ₂ CO	5.0(-11)
3	O(³ P) + CH ₃ CO	→	OH + CH ₂ CO	6.4(-11)
4	OH + C ₂ H ₂	→	CH ₂ CO + H	1.68(-14)
5	H + CH ₃ CO	→	CH ₂ CO + H ₂	1.9(-11)
6	CH ₃ + CH ₃ CO	→	CH ₂ CO + CH ₄	1.0(-11)
Pertes				
7	OH + CH ₂ CO	→	Produits	3.7(-11)
8	CH ₂ + CH ₂ CO	→	C ₂ H ₄ + CO	2.0(-11)
9	O(³ P) + CH ₂ CO	→	Produits	3.8(-13)
10	H + CH ₂ CO	→	CH ₃ + CO	1.0(-13)
11	N ₂ (A) + CH ₂ CO	→	CH ₂ + CO + N ₂	6.5(-14)
12	N ₂ (a') + CH ₂ CO	→	CH ₂ + CO + N ₂	6.5(-14)

Tableau 35 Cinétique de CH₂CO

Le tableau des processus concernant CH₂CO nous informe que le cétène est formé essentiellement par la dissociation de l'acétaldéhyde mais aussi par la perte de

l'hydrogène du radical acétyle par réaction avec H. Donc, si on produit du CH_3CO dans la décharge on produira du cétène.

III.3.4. Bilan carbone

Il est donc pour l'instant impossible de quantifier le HCN, le CH_2CO , le CH_2O et le CO_2 . Pourtant, les prédictions du modèle nous indiquent qu'ils sont retrouvés à la fin de la post-décharge dans des concentrations non négligeables (supérieures à 10 ppm). Notre bilan carbone n'est pas totalement bouclé et il reste donc une certaine quantité de carbone à identifier.

Concentration initiale	500ppm	1000ppm	3000ppm	5000ppm
reste de Carbone à mesurer	256.4 ppm	588.4 ppm	341 ppm	652 ppm

Tableau 36 Carbones restants issus de la conversion de l'acétaldéhyde qui n'ont pas été identifiés

Nous appelons la limite du bilan carbone : la concentration en carbone des espèces non quantifiées par nos outils de diagnostic. Cette limite est matérialisée par la Figure 87 suivante.

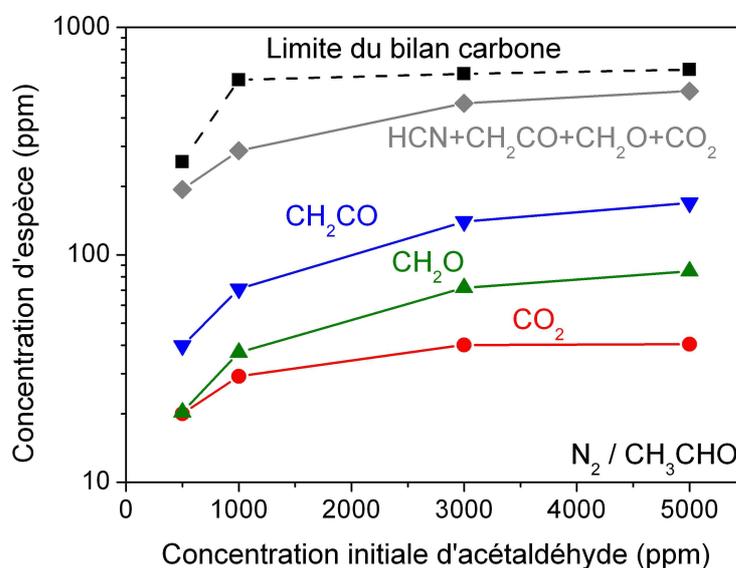


Figure 87 Limite du bilan carbone expérimental et concentration carbone prédite par le modèle du CH_2CO du CH_2O du CO_2 et du HCN

La somme des carbones des probables espèces majoritaires non mesurées (le cétène, le formaldéhyde, le dioxyde de carbone et le cyanure d'hydrogène) est en dessous de la

limite. Les prédictions du modèle ne surestiment pas ces espèces en concentration élevée et sont donc totalement cohérentes avec les résultats expérimentaux.

Conclusion Chapitre III

Dans le chapitre III, la description de la cinétique de l'acétaldéhyde dans un plasma d'azote pur à 460 mbar a été réalisée pour des concentrations initiales d'acétaldéhyde variant entre 500 et 5000 ppm. Cette étude a permis d'estimer le coefficient du quenching des métastables de l'azote par l'acétaldéhyde en comparant les concentrations d'acétaldéhyde détruites dans le réacteur et celles prédites par le modèle. Ainsi, en fixant le coefficient de quenching des états singlets à $4.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (coefficient le plus élevé connu dans la bibliographie) par l'acétaldéhyde, on trouve un coefficient de $4.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'état triplet. Les espèces majoritaires issues de la décomposition de la molécule d'acétaldéhyde par un plasma d'azote pur qui ont été mesurées sont : CO, CH₄, H₂, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, CH₃COCH₃ et CH₃CN. Pour expliquer les mesures expérimentales, un schéma cinétique a été développé en détaillant les voies de sortie de la dissociation de l'acétaldéhyde par quenching des métastables d'azote. Ainsi, pour le quenching de l'état A $^3\Sigma_u^+$ par l'acétaldéhyde, on suggère les taux de branchements suivants : CH₃+HCO (45%), CH₄+CO (30%), CH₂CO+H₂ (17%), CH₃CO+H (8%). Pour expliquer les concentrations obtenues d'éthane et d'acétylène, on suggère que le quenching des états singlets provoque la rupture de la liaison C=O de l'acétaldéhyde. Ainsi, pour le quenching des états singlets par l'acétaldéhyde, on propose : CH₃+HCO (32%), CH₄+CO (21%), CH₂CO+H₂ (12%), CH₃CO+H (5%), C₂H₂+H₂+O (15%), C₂H₄+O (15%).

Le schéma cinétique proposé décrit précisément la cinétique de l'acétaldéhyde et de ses principaux sous produits dans les plasmas de mélange N₂/CH₃CHO. La bonne concordance entre nos mesures et notre modélisation pour différentes concentrations en acétaldéhyde implique également que la production des radicaux par la dissociation de l'acétaldéhyde est bien expliquée par le schéma cinétique.

Ce schéma obtenu sera la base de l'étude cinétique de la conversion de l'acétaldéhyde dans les mélanges oxygénés qui sera développée dans le chapitre suivant. Il s'agira de voir l'importance entre dissociation de l'acétaldéhyde par le quenching des métastables et l'oxydation de l'acétaldéhyde.

CHAPITRE IV

IV. Chapitre IV - Traitement de l'acétaldéhyde par une décharge homogène en mélange oxygéné

Après l'étude de la conversion de l'acétaldéhyde pour le mélange N_2/CH_3CHO , elle est effectuée dans des mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$ pour analyser l'effet de l'oxygène. Le réacteur UV510 et le modèle auto-cohérent nous ont permis de résoudre la cinétique de l'acétaldéhyde dans les plasmas sans oxygène. En effet, sans détailler la cinétique de radicaux comme CH et CH_2 et sans passer par des dissociations successives de l'acétaldéhyde qui rendraient l'analyse complexe, nous avons réussi la construction d'un modèle cinétique qui explique correctement les mesures réalisées. Nous disposons d'un excellent support pour les discussions dans les milieux oxygénés. L'ajout d'oxygène dans le mélange apporte trois principaux changements : la production d'atomes d'oxygène par collisions électroniques et par quenching des métastables d'azote ; la destruction des métastables d'azote par O_2 ; et l'oxydation de l'acétaldéhyde, des radicaux et des espèces produites. Pour commencer, le chapitre IV présente la cinétique du protoxyde d'azote dans la décharge UV 510 dans des mélanges N_2/O_2 à différente concentration d'oxygène, puis, l'influence de l'addition d'acétaldéhyde sur la production de N_2O . Ensuite, la cinétique de conversion de l'acétaldéhyde y est présentée en s'intéressant, tout particulièrement, à l'évolution de la concentration du radical hydroxyle, OH , dans la post-décharge produite par le réacteur UV 510. Et enfin, le chapitre se termine par une étude des sous-produits de conversion de l'acétaldéhyde et de l'efficacité de la décharge dans ce mélange.

IV.1. Cinétique de N₂O dans une décharge homogène

IV.1.1. Mélanges N₂/O₂

La mesure de la production de protoxyde d'azote dans les mélanges N₂/O₂ a été réalisée pour deux énergies d'impulsion différentes de 4.6 J (23 kV) et de 3.5 J (20kV). La Figure 88 nous montre les mesures de N₂O (méthode ex-situ) pour deux énergies d'impulsion différentes dans le volume de la décharge.

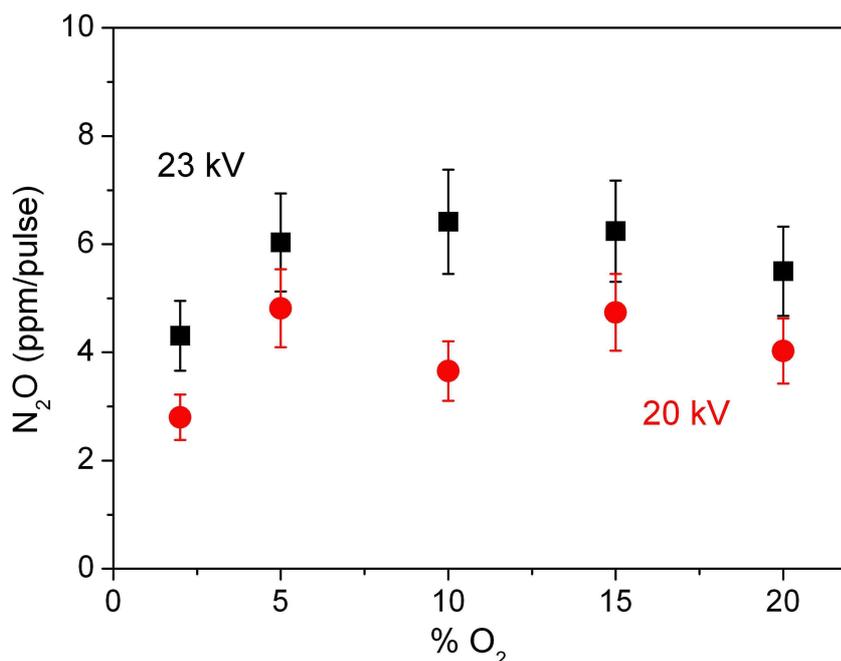


Figure 88 Concentration de N₂O dans le volume de la décharge produite par le réacteur UV 510 pour une impulsion d'énergies 3.5 J et 4.6 J (23 kV) pour différentes concentration d'oxygène

A la fin de la post-décharge, la concentration de protoxyde d'azote varie de 1.9 à 6.6 ppm dans le volume de plasma. De plus, pour une énergie d'impulsion donnée, l'évolution de la concentration de N₂O en fonction de la concentration d'oxygène a un maximum autour des 10 % d'oxygène.

Les réactions mettant en jeu l'oxyde nitreux au cours de la décharge et de la post-décharge sont données dans le Tableau 37.

N°	Réactifs	Produits	k(298 K)	Ref.
1	$N_2(A) + N_2O$	$\rightarrow N_2 + N + NO$	6.2(-12)	Her [82]
2	$N_2(A) + O_2$	\rightarrow Produits	2.5(-12)	Pip [125]
3H	$N_2(A) + O_2$	$\rightarrow N_2O + O(^3P)$	$< 5.0(-15)$	Her [82]
3K	$N_2(A) + O_2$	$\rightarrow N_2O + O(^3P)$	7.8(-14)	Kos [91]
4	$O(^1D) + N_2O$	$\rightarrow NO + NO$	7.2(-11)	Her [165]
5	$O(^1D) + N_2O$	$\rightarrow N_2 + O_2$	4.4(-11)	Her [165]
6H	$NO_2 + N$	$\rightarrow N_2O + O(^3P)$	1.2(-11)	Her [92]
6K	$NO_2 + N$	$\rightarrow N_2O + O(^3P)$	0.3(-11)	Kos [91]
7	$O(^1D) + N_2 + N_2$	$\rightarrow N_2O + N_2$	3.5(-37)	Estu [177]

Tableau 37 Réaction de l'oxyde nitreux connues dans la bibliographie

Pour la réaction (3) de quenching des métastables d'azote, $N_2(A)$, Kossyi et al. [91] proposent, dans leur revue, un taux de branchement par rapport à l'ensemble des pertes du métastable $N_2(A)$ avec l'oxygène de l'ordre de 3% (soit une valeur de coefficient de $7.8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) tandis que Herron et al. [165] se réfèrent au coefficient donné par Piper et al. [125]. Ils disent que la voie de sortie du quenching des métastables d'azote par l'oxygène donnant du N_2O ne peut pas dépasser les 0.2%. Herron et al. suggèrent une valeur de coefficient maximale de $5.0 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour la modélisation, nous avons utilisé différents schémas cinétiques. Le schéma cinétique nommé « Kossyi » représente la modélisation de la production de protoxyde d'azote avec les coefficients pris dans la revue Kossyi et al. [91]. Le schéma cinétique « Herron », lui, correspond à toutes les données sur la cinétique des plasmas dans des mélanges N_2/O_2 présentées par Herron [92], en intégrant une nouvelle réaction reportée par Estupinan et al. [177]. D'autres schémas sont réalisés pour expliquer les mesures en modifiant la valeur du coefficient de quenching des métastables d'azote, $N_2(A)$, par O_2 produisant du N_2O . Le schéma cinétique « F1 » propose un coefficient du quenching de l'état triplet de l'azote par l'oxygène moléculaire pour la voie de sortie $N_2O + O$ en conservant les données du schéma « Herron ». Les différents coefficients pris dans les modèles sont résumés dans le Tableau 38 suivant :

	Modèles	Herron	F0	F1	Kossyi
1	$\text{N}_2(\text{A}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}({}^3\text{P})$	$5.0 \cdot 10^{-15}$	$2.0 \cdot 10^{-14}$	$4.0 \cdot 10^{-14}$	$7.8 \cdot 10^{-14}$
2	$\text{N} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{O}({}^3\text{P})$	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$1.2 \cdot 10^{-11}$	$3.0 \cdot 10^{-12}$
3	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2$	$3.5 \cdot 10^{-37}$	$3.5 \cdot 10^{-37}$	$3.5 \cdot 10^{-37}$	0

Tableau 38 Coefficients des schémas cinétiques (en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour 1 et 2 – en $\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$ pour 3)

Les résultats obtenus pour les deux énergies d'impulsion différentes sont présentés dans la Figure 89 et la Figure 90. Ces figures présentent les concentrations de N_2O mesurées et prédites par le modèle pour une énergie d'impulsion donnée (3.5 J et 4.6 J) en fonction de la concentration d'oxygène.

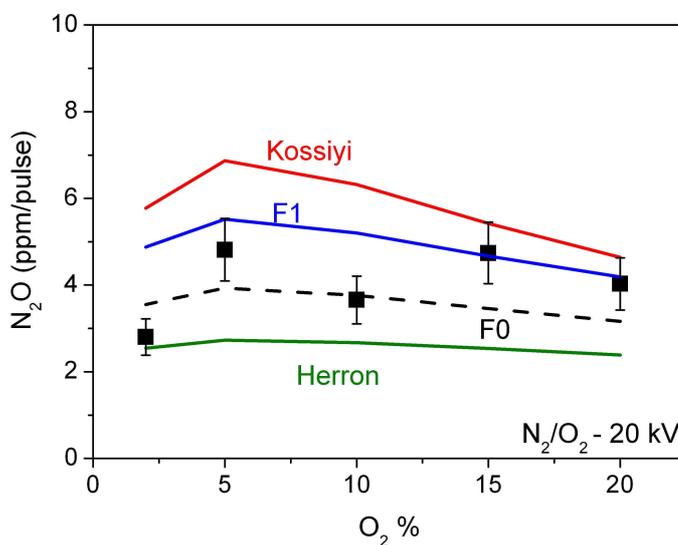


Figure 89 Comparaison des prédictions du modèle avec les mesures de concentration de N_2O produit dans le volume de la décharge dans différents mélanges N_2/O_2 pour une énergie de 3.5 J par impulsion (20 kV)

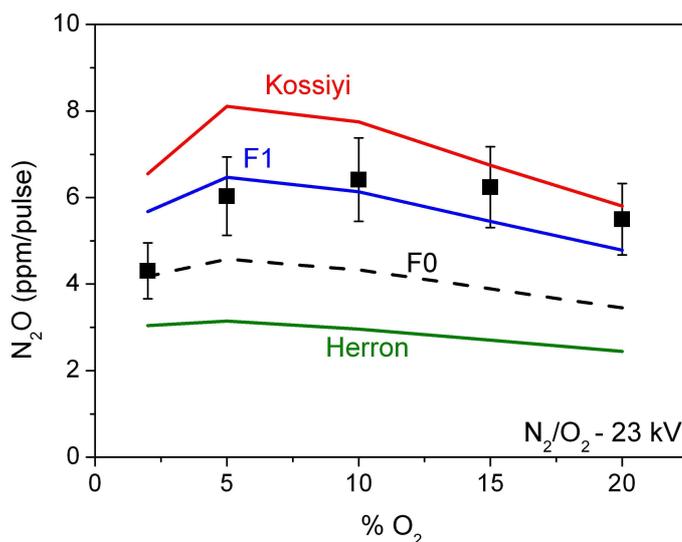


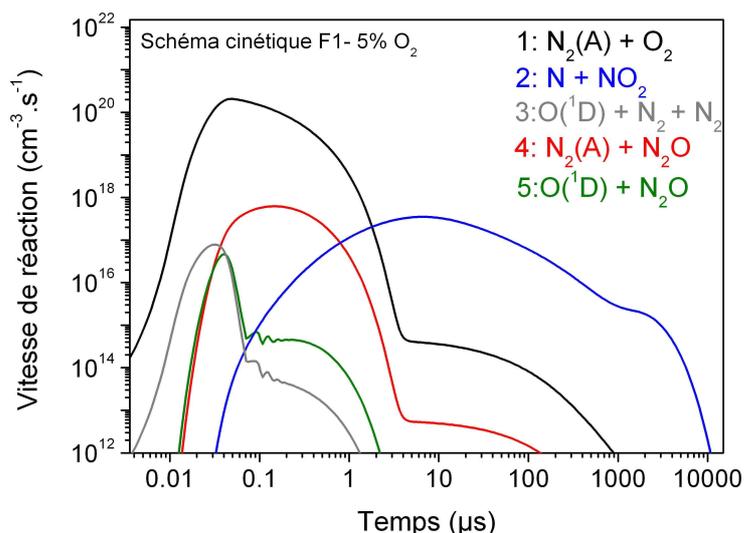
Figure 90 Comparaison des prédictions du modèle avec les mesures de concentration de N₂O produit dans le volume de la décharge dans différents mélanges N₂/O₂ pour une énergie de 4.6 J par impulsion (23 kV)

Le schéma cinétique se rapprochant le plus des prédictions des expériences est le schéma F1. Le modèle « Herron » ne permet pas d'expliquer les mesures car il sous-estime la concentration en N₂O tandis que le modèle « Kossi » surestime la concentration en N₂O.

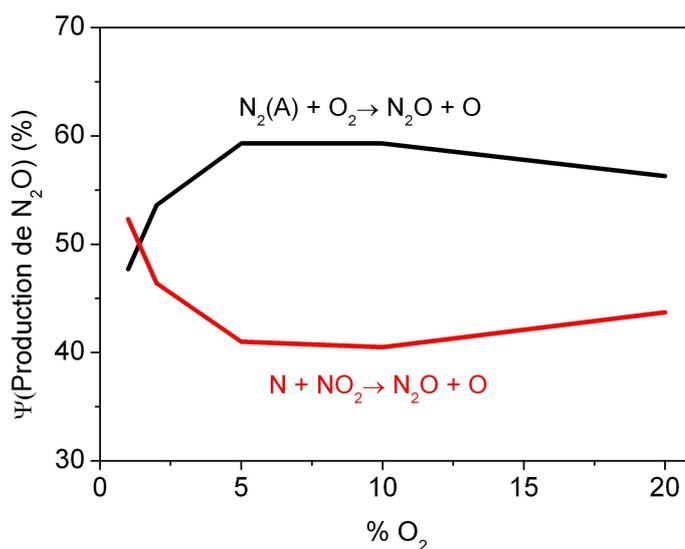
En fixant la valeur du coefficient de la réaction $N + NO_2$ à la valeur maximale connue dans la littérature (Herron et al.), la valeur du coefficient de quenching du N₂(A) par O₂ produisant N₂O est évaluée à $4.0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (avec une erreur d'un facteur 1.5). Cela représente un taux de branchement de 1.6 % du quenching de N₂(A) par l'oxygène (le coefficient global est de $2.5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) contrairement à Herron qui propose dans sa revue un taux maximum de 0.2% du quenching total. Le rapport de branchement est proche de celui proposé par Kossi de l'ordre de 3%.

Avant le maximum de densité de N₂O, entre les concentrations de 5 % et 10 % d'oxygène, on peut dire que l'on a une transition cinétique. Cette transition est probablement due à l'atténuation de la production de N₂O par quenching des métastables d'azote par l'oxygène et de l'importance de la réaction $N + NO_2$.

La Figure 91 nous présente les vitesses de réaction pour un mélange contenant 5% d'oxygène. Dans un premier temps, on note la prépondérance du quenching des métastables d'azote par l'oxygène, puis après 2 μs la réaction importante produisant le protoxyde d'azote est la recombinaison $N + NO_2$.


 Figure 91 Vitesse de réaction pour le schéma cinétique F1 à 5% O₂

Les deux processus importants pour la production de N₂O sont : le quenching des métastables d'azote et la réaction de N avec NO₂. La Figure 92 présente la part de ses deux réactions dans la production de N₂O en fonction du pourcentage d'oxygène.


 Figure 92 Parts de la production de N₂O en fonction de la concentration d'oxygène

Entre 5 et 10 % d'oxygène, l'efficacité de la réaction de quenching (réaction (3) du Tableau 37) est au maximum tandis que la réaction de N avec NO₂ (réaction (6) du Tableau 37) est minimale. Après 10 % d'oxygène, la production par quenching est à peu près constante tandis que la réaction avec les atomes d'azote augmente. Ce phénomène est responsable de l'évolution de la concentration de N₂O mesurée en fonction de la concentration d'oxygène dans le mélange à la fin de la post-décharge (Figure 88). La production de NO₂ dans la décharge est très importante pour la

production de l'oxyde nitreux. Les principales réactions de gain et de perte de NO_2 sont présentées dans le Tableau 39.

N°	Réactifs	Produits	k(298 K)
1	$\text{NO} + \text{O}(^3\text{P}) + \text{N}_2$	$\rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	1.0(-31)
2	$\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	2.0(-35)
3	$\text{NO} + \text{NO}_3$	$\rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	2.6(-11)
4	$\text{NO} + \text{O}_3$	$\rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1.7(-14)
5	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{N}_2$	$\rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{N}_2$	3.1(-34)

Tableau 39 Réactions mettant en jeu le NO_2 dans la cinétique du mélange N_2/O_2

Les parts des processus de production du NO_2 en fonction de la quantité d'oxygène sont présentées dans la Figure 93. Il provient principalement de l'oxydation du NO par l'oxygène atomique ou bien par l'ozone.

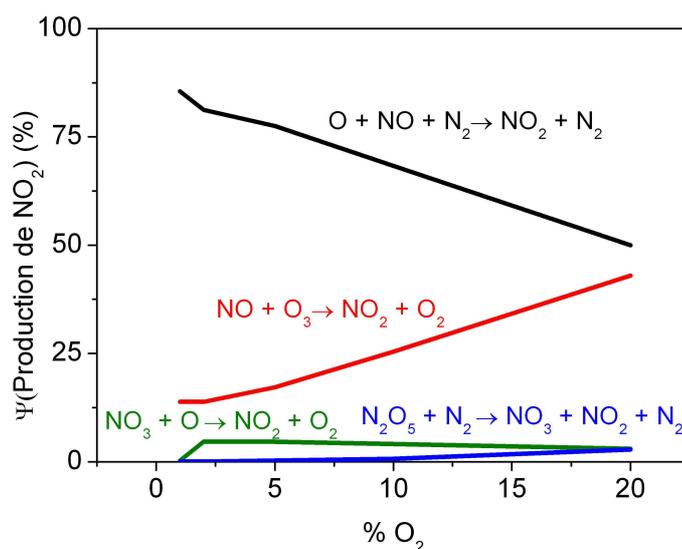


Figure 93 Parts des processus dans la production de NO_2 en fonction de la concentration d'oxygène dans le mélange

La production de NO_2 par l'oxydation de NO par l'oxygène atomique diminue lorsque la concentration d'oxygène augmente tandis que l'oxydation de NO par l'ozone devient de plus en plus efficace (Figure 93). Pour les concentrations en oxygène élevées, en plus de l'oxydation de NO par $\text{O}(^3\text{P})$, le traitement de l'ozone par le NO est en grande partie responsable de la production de NO_2 et donc, indirectement de la production de N_2O .

IV.1.2. Mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$

La comparaison entre les deux mélanges (N_2/O_2 et N_2/O_2 /acétaldéhyde) nous montre que les concentrations de N_2O sont quasi-identiques en fin de post-décharge (Figure 94). Ainsi, la présence de l'acétaldéhyde n'influe presque pas sur le bilan gain-perte du protoxyde d'azote.

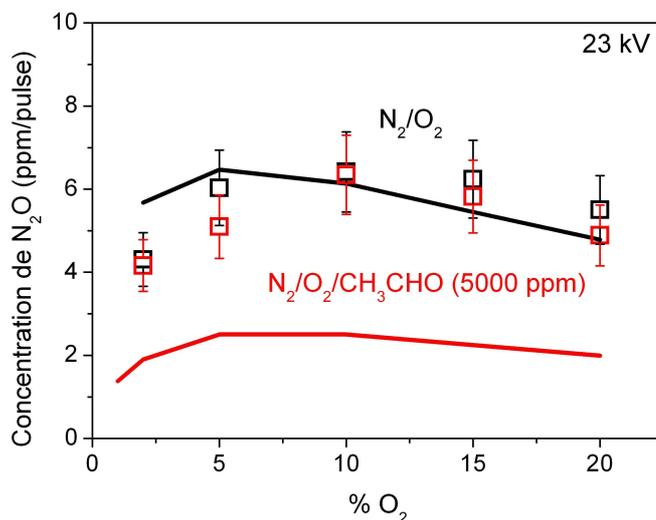


Figure 94 : Concentration de N_2O dans les mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$ et N_2/O_2 à 23 kV (15 % barre d'erreur) et comparaison aux prédictions du modèle (trait plein)

Nous remarquons que la concentration mesurée de N_2O en présence de 5000 ppm d'acétaldéhyde diminue de moins de 5 % à 20 % d' O_2 . Pourtant la cinétique de la décharge et celle de la post décharge sont totalement différentes dans les deux types de mélanges. Les prédictions du modèle pour la concentration de N_2O sont inférieures aux mesures d'un facteur variant entre 2.5 et 3 dans le cas du mélange avec acétaldéhyde. Cela s'explique en s'intéressant à la Figure 95 suivante qui compare les parts des processus produisant le protoxyde d'azote. On y voit que la réaction de N avec NO_2 perd son efficacité en présence d'acétaldéhyde et la contribution positive de cette réaction est quasi nulle dans le bilan de N_2O .

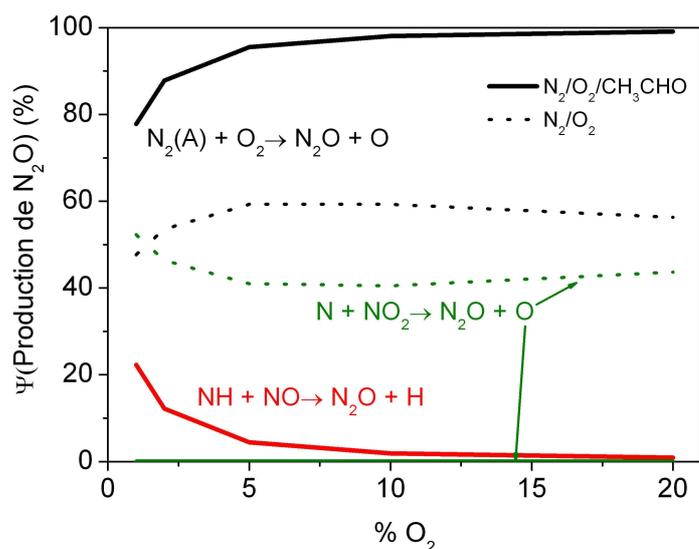


Figure 95 Parts des 3 processus importants dans la production d'oxyde nitreux dans la décharge du réacteur UV 510 en fonction de la concentration d'oxygène

Ainsi, en mélange $N_2/O_2/CH_3CHO$, les deux réactions importantes sont le quenching des métastables (A) par l'oxygène et la réaction entre NH et NO. Le Tableau 40 présente les réactions principales de production et de perte de NH.

N°	Réactifs	Produits	k(298 K)
	NH + NO	→ N ₂ O + H	2.8(-11)
	N + H + N ₂	→ NH + N ₂	3.2(-30)
	N + HO ₂	→ NH + O ₂	2.2(-11)
	NH + OH	→ Produits	8.0(-11)

Tableau 40 Réactions du radical NH

Le NH est donc fortement détruit par oxydation (radical OH), ce qui expliquerait la faible efficacité de la réaction NH+NO lorsque la concentration d'oxygène augmente. La Figure 96 nous présente la densité de N₂O produite par la réaction N + NO₂ dans les deux types de mélanges. Nous notons que la densité produite par cette réaction est diminuée de 5 ordres de grandeurs dans le modèle. Cette réaction a une efficacité très faible pour la production du N₂O lorsque l'on rajoute de l'acétaldéhyde dans le mélange. Probablement, cette faible efficacité dans les mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$ serait due à la compétition de la réaction du NO₂ produisant le N₂O avec celles du NO₂ avec les radicaux CH₃CO₂ et CH₃CO₃ qui peuvent produire des nitrates comme le peroxyacétylnitrate (P.A.N : CH₃CO₃NO₂).

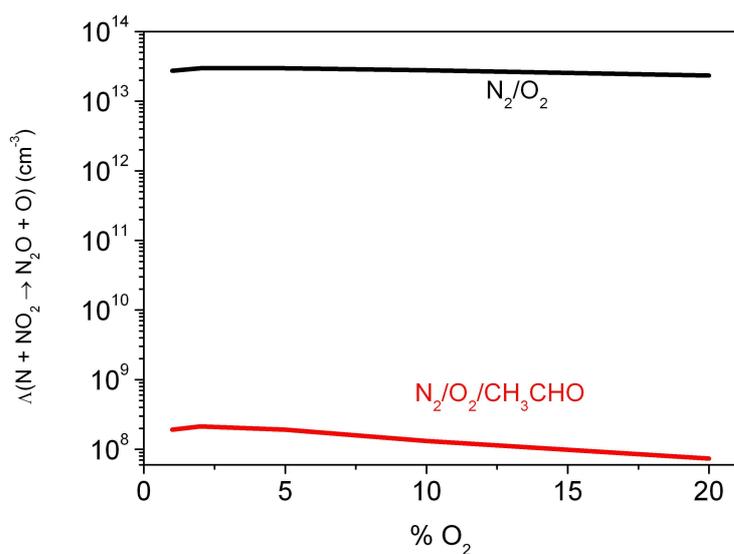


Figure 96 Densité de N_2O produit par la réaction $N + NO_2$

Il faut alors s'intéresser à la production de N_2O par quenching des métastables de l'azote, $N_2(A)$. La Figure 97 nous présente la densité de N_2O produite par la réaction de quenching des métastables triplets de l'azote par l'oxygène moléculaire pour les deux mélanges en fonction du pourcentage d'oxygène.

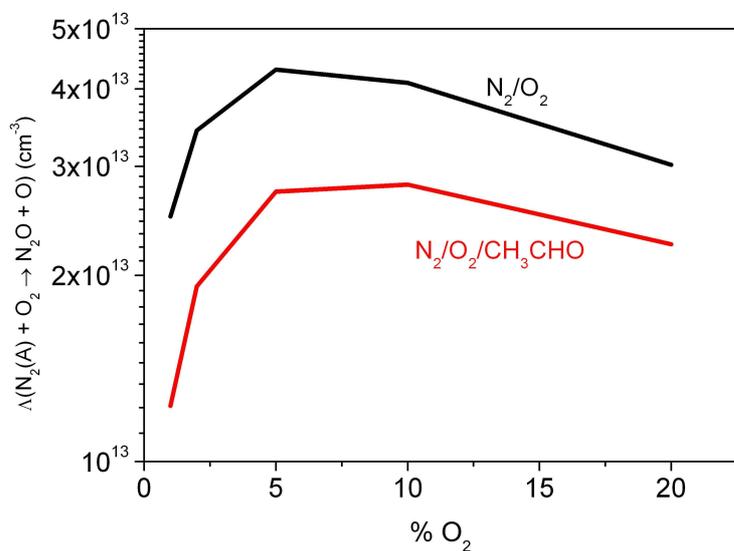


Figure 97 Densité de N_2O produit par la réaction $N_2(A) + O_2$

On note que la réaction de quenching produit une densité d'un facteur 1.5 fois plus important pour les mélanges sans acétaldéhyde.

Le schéma couplant la cinétique de N_2O et la cinétique de l'acétaldéhyde est très complexe. Le schéma cinétique de la Figure 98 nous montre l'influence de la présence

de l'acétaldéhyde dans la cinétique de N_2O . La cinétique de N_2/O_2 correspond aux couleurs bleu et rouge dans la Figure 98. Les autres couleurs correspondent à l'addition de l'acétaldéhyde dans le mélange.

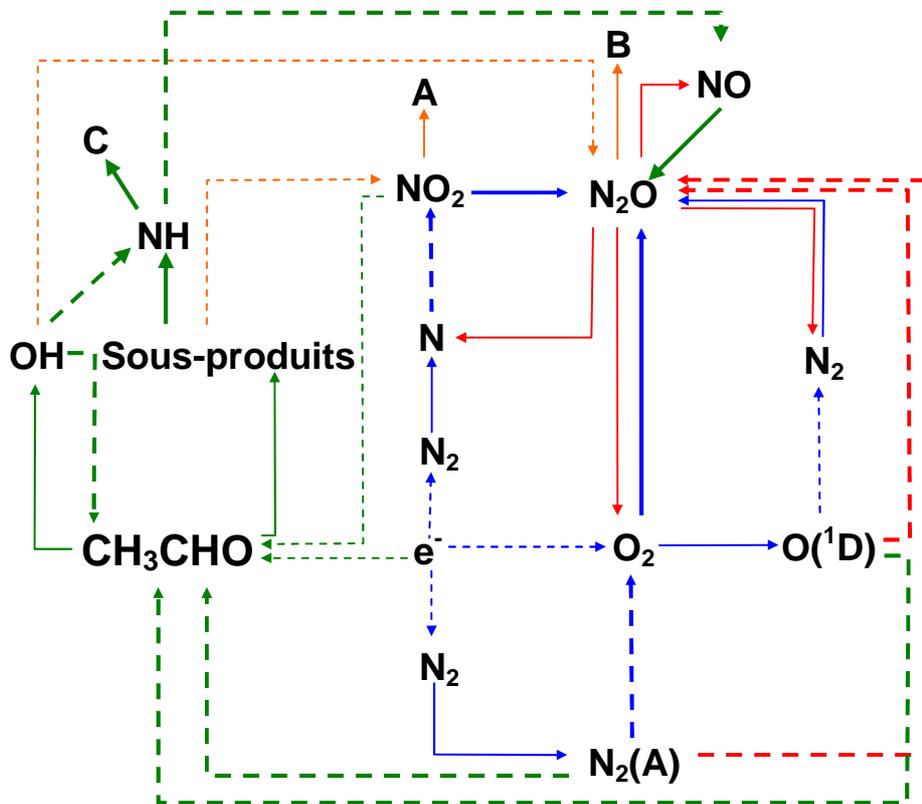


Figure 98 Schéma cinétique de la production de N_2O et de la conversion d'acétaldéhyde A : CH_3NO_2 ; CH_3ONO_2 ; $CH_3CO_3NO_2$ - B : HNO ; NO ; N_2 ; HO_2 - C : H_2O , N, H, HNO

Dans notre simulation, les effets de la présence de l'acétaldéhyde sur la destruction de NO_2 et de NH sont probablement surestimés. Nous allons voir maintenant plus en détail la cinétique de la conversion de l'acétaldéhyde dans les milieux oxygénés, en suivant l'évolution du radical hydroxyle dans la post décharge et en comparant les mesures de conversion de l'acétaldéhyde à la modélisation.

IV.2. Conversion de l'acétaldéhyde en milieu oxygéné

La Figure 99 et la Figure 100 nous présentent les chromatogrammes obtenus après 500 décharges dans un mélange initial contenant 20 % d'oxygène et 5000 ppm d'acétaldéhyde. Les chromatogrammes sont obtenus en injectant l'échantillon dans la colonne MAPD Select pour identifier les hydrocarbures et dans la colonne Porabond Q pour analyser les autres principaux sous produits.

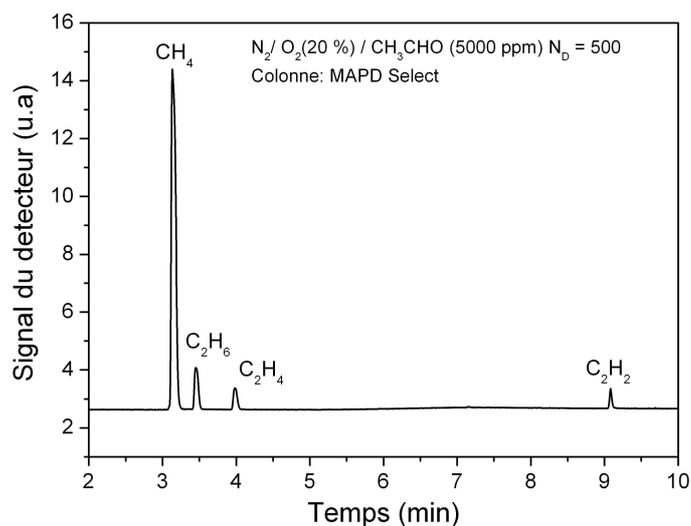


Figure 99 Chromatogramme obtenu pour un échantillon provenant d'un mélange N₂/O₂ /CH₃CHO à 20 % d'oxygène et de concentration initiale en acétaldéhyde de 5000 ppm après 500 décharges dans l'UV510 (23kV)

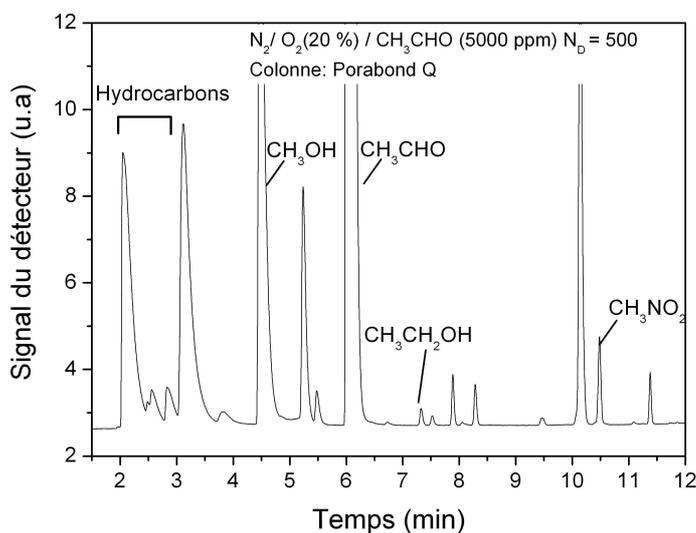


Figure 100 Chromatogramme obtenu pour un échantillon provenant d'un mélange N₂/O₂/CH₃CHO à 20 % d'oxygène et de concentration initiale en acétaldéhyde de 5000 ppm après 500 décharges dans l'UV510 (23kV)

La Figure 99 nous indique que l'on produit des hydrocarbures dans les mélanges oxygénés. Ces hydrocarbures ont également été détectés pour les mélanges sans

oxygène (méthane, éthane, éthène et acétylène). Les résultats obtenus sur la colonne Porabond Q (Figure 100) nous précisent que le méthanol, le nitrométhane et l'éthanol sont des sous produits de conversion de l'acétaldéhyde par une décharge dans un mélange $N_2/O_2/CH_3CHO$.

IV.3. Radical OH dans les mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$

IV.3.1. Influence de la concentration en oxygène

Les mesures de concentrations du radical hydroxyle dans le volume de la décharge résolues en temps de 0.2 à 90 μs après l'impulsion pour 1, 5, 10 et 20 % de concentration en oxygène permettent de mettre en évidence l'effet de l'oxygène sur la densité de radical dans le mélange. Ces mesures sont présentées à la Figure 101.

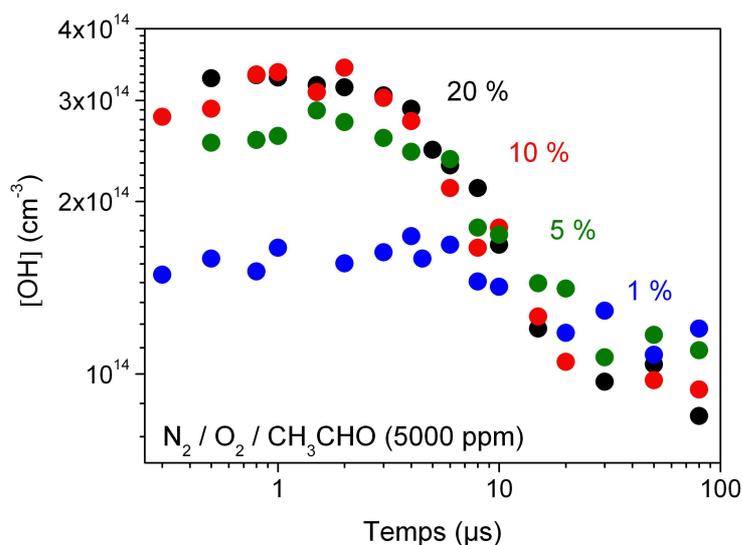


Figure 101 Densité de radical au cours de la post-décharge pour différentes concentrations d'oxygène pour une concentration initiale de 5000 ppm d'acétaldéhyde

Il y a une faible évolution de la densité du radical dans les premiers temps de la post-décharge jusqu'au maximum. Il s'en suit une chute de la densité. On note que la densité du radical hydroxyle est très différente entre 1 % et 5 % d'oxygène. Pour les concentrations en oxygène supérieures à 5 %, les densités mesurées du radical OH sont proches.

Les maxima de concentration de radical hydroxyle mesurés se trouvent dans un intervalle de temps entre 0.8 μs et 2 μs . Toutes expériences confondues, le maximum de densité du radical hydroxyle mesuré est $3.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, à 2 μs , pour 10 % d'oxygène.

La Figure 102 nous présente les prédictions du modèle de la concentration de radical hydroxyle au cours de la post-décharge.

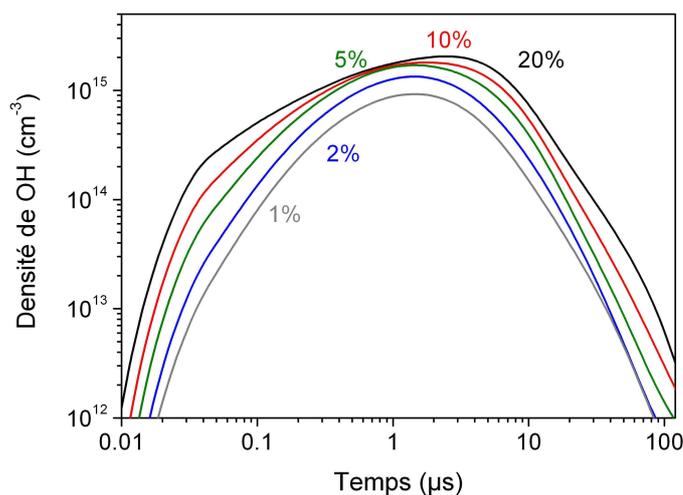


Figure 102 Densité de radicaux prédite par le modèle pour une concentration initiale de 5000 ppm en acétaldéhyde

Le modèle prédit des concentrations de OH supérieures à 10^{15} cm^{-3} . De plus, l'évolution n'est pas en forme de plateau comme pour les mesures. La Figure 103 présente les concentrations de radical hydroxyle maximales, mesurées et prédites par le modèle, et nous confirme que la densité du radical OH est surestimée par notre modèle. Les prédictions et les mesures de OH sont à moins d'un ordre de grandeur de différence (facteur 6)

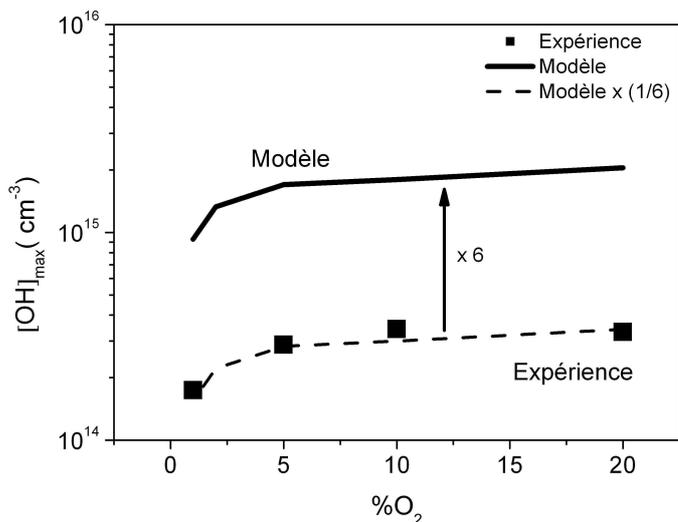


Figure 103 Concentration maximum de radical OH mesurée ($[\text{OH}]_{\text{max}}$) avec confrontation aux prédictions du modèle auto cohérent

De manière relative, $[\text{OH}]_{\text{max}}$ prédite et mesurée suivent les mêmes évolutions en fonction de la concentration d'oxygène. Pour les concentrations d'oxygène supérieures à 5 %, $[\text{OH}]_{\text{max}}$ varie peu. La différence entre modèle et mesure pourrait s'expliquer par une forte réactivité de OH dans la post-décharge avec des sous-produits qui n'est pas pris en compte dans notre schéma cinétique. La Figure 104 nous montre l'évolution de quelques espèces intervenant dans la cinétique de OH.

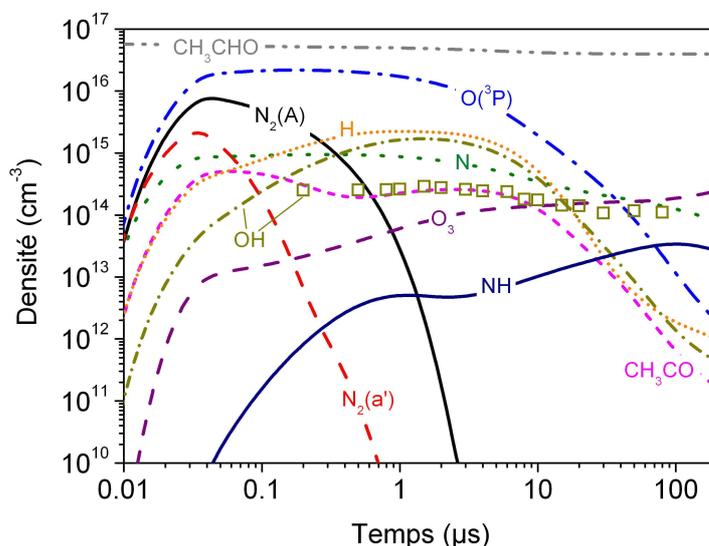


Figure 104 Prédiction du modèle pour quelques espèces au cours de la post décharges et densité de OH mesurée pour 5% d'oxygène, 5000 ppm d'acétaldéhyde, et 4.6 J par impulsion

Le radical le plus présent au cours de la post-décharge est l'oxygène atomique. Mais, nous remarquons qu'avant 1 μs les métastables d'azote sont très influents dans la

cinétique de conversion de l'acétaldéhyde. Nous pouvons le constater par la forte diminution de leur concentration dans les premiers temps de la post-décharge.

IV.3.2. Influence de la concentration d'acétaldéhyde

Nous avons mesuré le spectre d'absorption pour un temps de $0.8 \mu\text{s}$ après la décharge pour différentes concentrations initiales d'acétaldéhyde. Ces spectres sont présentés à la Figure 105. Les spectres de la Figure 105 sont décalés en intensité en y ajoutant une constante afin de rendre la figure plus visible.

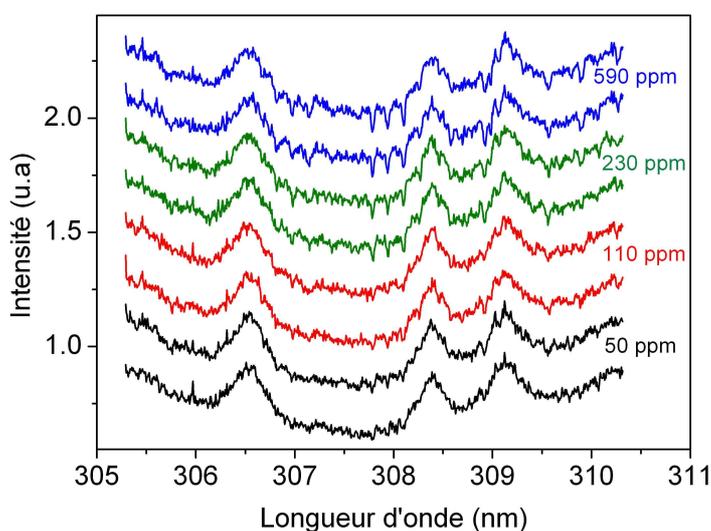


Figure 105 Seuil de détection du radical OH dans un mélange avec 20 % d'oxygène pour différentes concentrations initiales en acétaldéhyde dans le mélange

Cette expérience nous permet de déterminer le seuil de concentration d'acétaldéhyde qui permet d'observer le radical OH avec notre technique. Il s'avère qu'en dessous de 110 ppm d'acétaldéhyde, il est très difficile d'observer les pics de OH.

La Figure 106 nous présente les mesures de la concentration du radical hydroxyle pour des concentrations initiales en acétaldéhyde de 560 à 5000 ppm, et 20 % d'oxygène. Ainsi, pour différentes concentrations initiales, on note que l'on détecte plus de OH pour $C_0 = 3200 \text{ ppm}$ que pour $C_0 = 5000 \text{ ppm}$, et que le maximum de concentration est de plus en plus éloigné dans la post-décharge lorsque C_0 diminue.

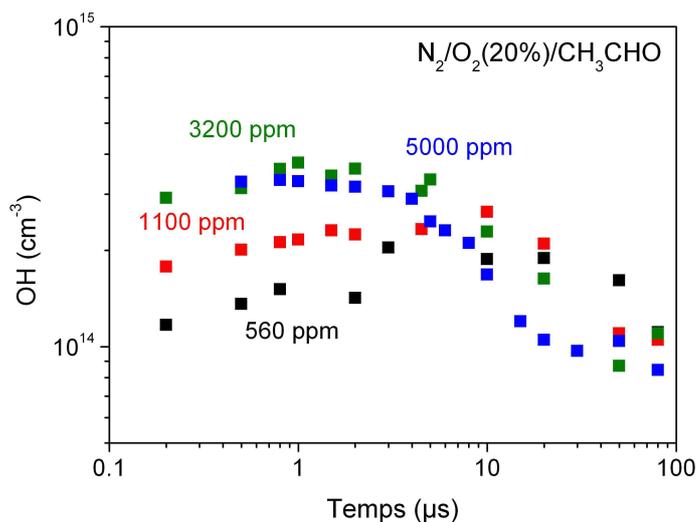


Figure 106 Evolution de la densité de radical hydroxyle en fonction de la concentration d'acétaldéhyde

La Figure 107 nous présente le maximum de concentration du radical hydroxyle pour différentes concentrations initiales en acétaldéhyde (et 20% d'oxygène).

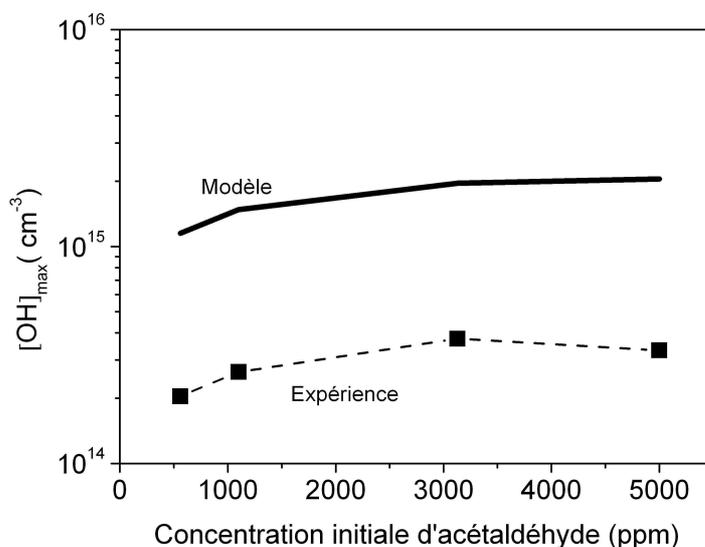


Figure 107 Maximum de concentration du radical hydroxyle pour différentes concentrations initiales en acétaldéhyde (Mesures et prédictions du modèle)

La concentration de OH en fonction de la concentration initiale d'acétaldéhyde est également surestimée par le modèle. Même pour des concentrations 10 fois inférieures en acétaldéhyde, on retrouve la même probable forte réactivité du radical OH en post-décharge. Les prédictions du modèle pour la concentration de OH en fonction du temps dans la post-décharge sont illustrées dans la Figure 108.

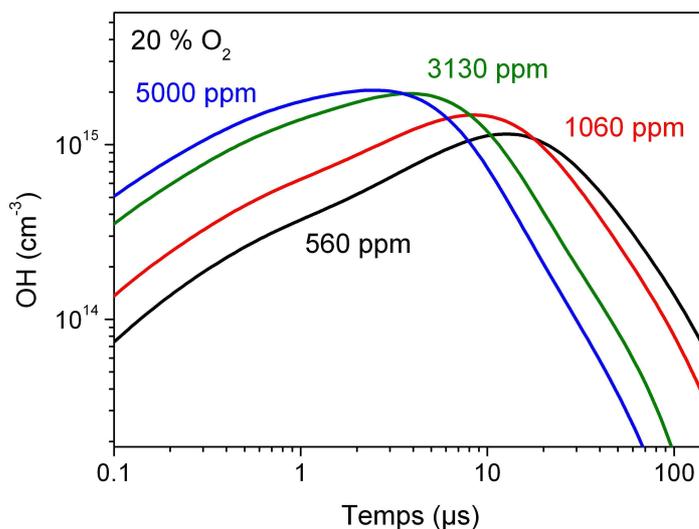


Figure 108 Densité du radical hydroxyle pour différentes concentrations initiales d'acétaldéhyde (Prédictions du modèle)

Bien qu'en valeur absolue, on n'observe pas la même concentration, on retrouve dans la modélisation et l'expérience le déplacement temporel du maximum de OH (Figure 108). En effet, pour une concentration initiale de 5000 ppm, le maximum se trouve à 2 μs et, pour une concentration de 560 ppm, il est à environ 20 μs .

IV.3.3. Cinétique du radical OH dans des mélanges $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$

Il est très difficile de trouver un schéma cinétique utilisant les valeurs de coefficients de la littérature qui explique les mesures de concentration du radical OH. Pour un mélange à 5000 ppm d'acétaldéhyde et 5 % d' O_2 , les réactions de gain de OH sont présentées dans le Tableau 41.

N°	Réactifs	Produits	Part	k(298 K)
1	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}$	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}$	27%	4.6(-13)
2	$\text{H} + \text{O} + \text{N}_2$	$\text{OH} + \text{N}_2$	26%	3.4(-30)
3	$\text{HO}_2 + \text{O}$	$\text{OH} + \text{O}_2$	17%	5.7(-11)
4	$\text{HO}_2 + \text{H}$	$\text{OH} + \text{OH}$	10%	6.4(-11)
5	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}$	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{CO}$	9%	6.4(-11)
6	$\text{O}_2 + \text{HCO}$	$\text{OH} + \text{CO}_2$	3%	5.0(-12)
7	$\text{HCO} + \text{O}$	$\text{OH} + \text{CO}$	3%	5.0(-11)

Tableau 41 Réactions majoritaires de production du radical hydroxyle dans un mélange initial de 5 % d'oxygène et 5000 ppm d'acétaldéhyde, avec les parts de chaque processus

On note que les espèces importantes autres que l'acétaldéhyde dans la production de OH sont les atomes d'oxygène, d'hydrogène, le radical hydroperoxy (HO₂) et le radical acétyle (CH₃CO). La réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde par l'oxygène atomique représente 27 % de la production de OH. La deuxième réaction majoritaire responsable de sa production est la recombinaison O + H. La valeur du coefficient utilisée dans notre schéma cinétique pour cette réaction de recombinaison est celle reportée par Magne et al. [69]. Dans ce même mélange, les réactions de perte de OH sont présentées dans le Tableau 42.

N°	Réactifs	Produits	Part	k(298 K)
1	OH + CH ₃ CHO	→ CH ₃ CO + H ₂ O	59%	1.6(-11)
2	OH + O	→ O ₂ + H	21%	3.9(-11)
3	OH + HO ₂	→ H ₂ O + O ₂	4%	1.1(-10)
4	OH + CH ₂ O	→ HCO + H ₂ O	4%	1.0(-11)
5	OH + CH ₃ + N ₂	→ CH ₃ OH + N ₂	2%	5.8(-27)
6	OH + N	→ NO + H	2%	5.0(-11)

Tableau 42 Réactions majoritaires consommant le radical hydroxyle dans un mélange initial contenant 5 % d'oxygène et 5000 ppm d'acétaldéhyde, avec les parts de chaque processus

La forte réactivité soupçonnée pour OH et non prise en compte dans notre modèle est probablement due à des radicaux peroxyde qui se retrouvent dans la post-décharge. Le Tableau 43 présente la réactivité des radicaux péracétiques.

N°	Réactifs	Produits	k(298 K)
1	CH ₃ CO + O ₂	→ CH ₃ CO ₃	5.0(-12)
2	CH ₃ CO ₃ + NO	→ NO ₂ + CH ₃ CO ₂	1.4(-11)
3	CH ₃ CO ₃ + CH ₃ CO ₃	→ CH ₃ CO ₂ + CH ₃ CO ₂ + O ₂	1.6(-11)
4	CH ₃ CO ₃ + CH ₃ O ₂	→ CH ₃ O + O ₂ + CH ₃ CO ₂	5.5(-12)
5	CH ₃ CO ₂	→ CH ₃ + CO ₂	5.1(+8)
6	CH ₃ CO + OH	→ CH ₂ CO + H ₂ O	2.0(-11)
7	CH ₃ CO ₂ + OH	→ Proposition	Proposition
8	CH ₃ CO ₃ + OH	→ Proposition	Proposition
9	CH ₃ CO ₃ NO ₂ + OH	→ Proposition	Proposition

Tableau 43 Réactions mettant en jeu les radicaux péracétiques

Nous proposons trois réactions avec le radical hydroxyle qui pourraient expliquer la perte de OH dans la post-décharge et par conséquent la faible concentration mesurée. Probablement, des espèces telles que CH_3CO_2 , CH_3CO_3 ou le P.A.N ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$) réagiraient fortement avec OH.

IV.3.4. Comparaison avec d'autres molécules

Pour aider à la compréhension de la cinétique du radical hydroxyle pour le mélange $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$, la mesure de OH dans 3 différents mélanges est comparée. La figure 133 nous présente l'évolution de la densité de OH dans des mélanges contenant de l'éthane [70], de l'acétone [71] et de l'acétaldéhyde à 5000 ppm de concentration initiale et 20 % d'oxygène.

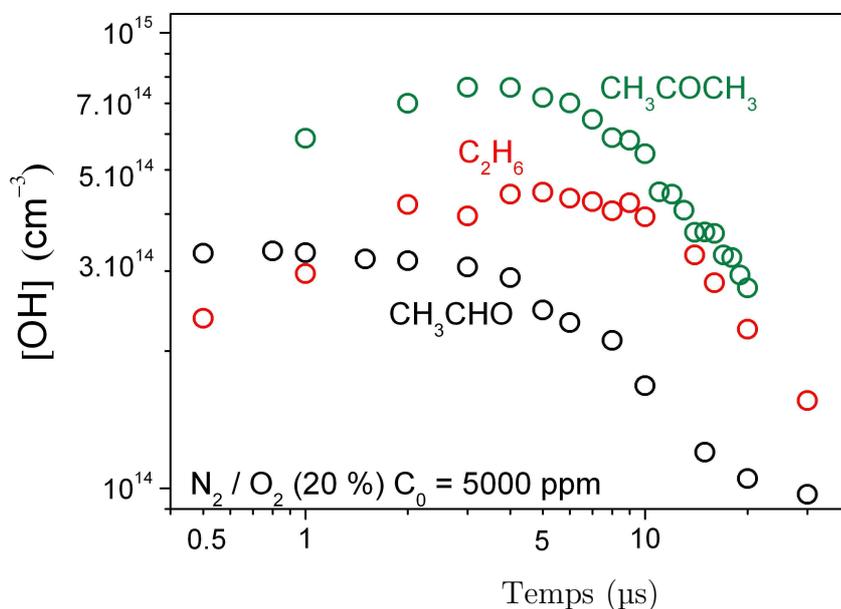


Figure 109 Comparaison de la concentration de radical hydroxyle à 5000 ppm et à 20 % d'oxygène pour l'éthane, l'acétone, et l'acétaldéhyde

On note que la densité mesurée pour l'acétaldéhyde est la plus faible, et que l'évolution de OH est en forme de palier, ce qui atteste que le radical OH a une forte réactivité dans le mélange contenant l'acétaldéhyde. Cela soulève 2 idées : les sous produits de conversion de l'acétaldéhyde et lui-même réagissent fortement avec le radical hydroxyle, et/ou la production de radical hydroxyle est plus faible dans les mélanges contenant de l'acétaldéhyde. Les tracés de la Figure 110 présentent les concentrations de radical hydroxyle mesurées dans la post-décharge à 0.5 et 1 μs pour l'éthane, l'acétaldéhyde et l'acétone.

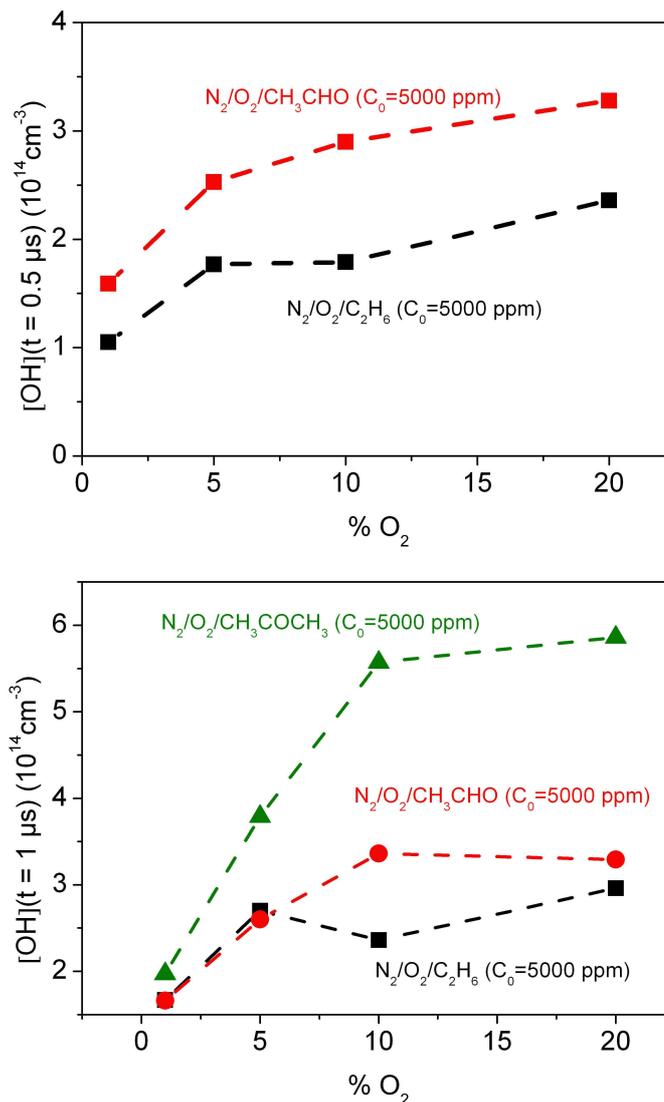


Figure 110 Concentration du radical OH mesurée à $0.5 \mu\text{s}$ (en haut) et à $1 \mu\text{s}$ (en bas)

Pour différentes concentrations en oxygène, on observe que pour les temps inférieurs ou égaux à $1 \mu\text{s}$:

$$[OH](\text{Éthane}) < [OH](\text{acétaldéhyde}) < [OH](\text{acétone})$$

On peut corrélérer cet ordre de production du radical hydroxyle au coefficient de quenching des métastables d'azote. En effet, les coefficients de quenching des métastables d'azote (A) avec ces espèces, présentés dans le Tableau 44 suivant, suivent le même ordre que les concentrations mesurées :

Réactifs		Produits	k(298K)
$N_2(A) + C_2H_6$	\rightarrow	$C_2H_4 + H_2 + N_2$	2.4(-13)
$N_2(A) + CH_3CHO$	\rightarrow	$CH_3CO + H + N_2$	3.5(-12)
$N_2(A) + CH_3CHO$	\rightarrow	Produits	4.2(-11)
$N_2(A) + CH_3COCH_3$	\rightarrow	$CH_3COCH_2 + H + N_2$	1.1(-10)

Tableau 44 Réaction de quenching des métastables d'azote par l'acétaldéhyde, l'éthane et l'acétone

Les sous-produits de conversion de ces molécules peuvent expliquer les différences observées. Intéressons-nous maintenant à la production des radicaux par la dissociation des molécules initiales pour expliquer les mesures de concentration du radical hydroxyle.

Nous savons que l'hydrogène atomique, H, se recombine avec l'oxygène atomique, $O(^3P)$, et qu'il s'agit d'une des réactions majoritaires produisant le radical hydroxyle, OH. La différence de concentration de OH entre l'acétone et l'acétaldéhyde s'explique par une différence de gain de OH dans la post-décharge. En effet, la réaction de quenching des métastables d'azote par l'acétone qui produit du H est 31 fois plus faible pour l'acétaldéhyde (Tableau 44).

La dissociation de l'éthane résultant du quenching des métastables d'azote produit, dans un premier temps, du H_2 et du C_2H_4 . Dans un second temps, ces sous produits se dissocient pour former H (par quenching des métastables) qui se recombine avec $O(^3P)$ pour produire du radical OH [70]. La réaction de recombinaison est accompagnée également des réactions d'oxydation de l'hydrogène moléculaire et de l'éthène. On comprend à cet instant que la concentration de OH est plus faible pour l'éthane (en comparant avec l'acétaldéhyde et l'acétone) dans les temps où les réactions de quenching des métastables influent fortement la cinétique ($<1\mu s$). Par ailleurs, cela confirme également que la présence des atomes d'hydrogène, H, est très importante pour la production de OH dans les mélanges $N_2/O_2/COV$. Après $1\mu s$, OH est plus faible dans les mélanges contenant l'acétaldéhyde. Les coefficients d'oxydation de l'éthane et de l'acétone avec O sont pourtant de 3 ordres de grandeurs inférieurs à ceux de l'acétaldéhyde (Tableau 45). Pour des densités de O semblables, cela signifie que la production de radical hydroxyle par oxydation de la molécule primaire est supérieure s'il s'agit de l'acétaldéhyde.

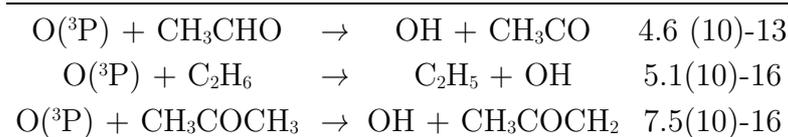


Tableau 45 Réaction d'oxydation par l'oxygène atomique de l'éthane, de l'acétone et de l'acétaldéhyde

Néanmoins, la réaction de perte de OH par l'acétaldéhyde est plus efficace que les deux autres molécules. En effet, on voit dans le Tableau 46 que la constante de réaction de OH avec l'acétaldéhyde est plus grande de 2 ordres de grandeurs que celles avec l'éthane et l'acétone.

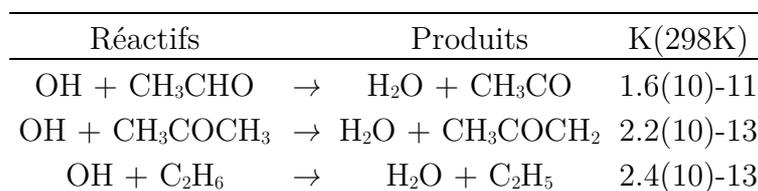


Tableau 46 Réaction d'oxydation par le radical hydroxyle de l'éthane, de l'acétone et de l'acétaldéhyde

Ainsi, le radical hydroxyle est fortement consommé dans la post-décharge par la molécule initiale lorsqu'il s'agit du CH_3CHO . L'addition de ces phénomènes peut expliquer la forme en palier de l'évolution de la concentration de OH dans la post décharge et le fait qu'on mesure moins de radical hydroxyle dans les mélanges contenant de l'acétaldéhyde comparé à des mélanges contenant de l'éthane et de l'acétone.

IV.4. Cinétique de conversion de l'acétaldéhyde

IV.4.1. Destruction de l'acétaldéhyde

La destruction de l'acétaldéhyde dans les mélanges N_2/O_2 est plus efficace que dans l'azote pur. La présence d'oxygène est responsable de cette efficacité. La réaction de dissociation par quenching est toujours effective mais les métastables d'azote sont détruits par l'oxygène moléculaire présent dans le milieu. Expérimentalement, après 5 % d'oxygène, on observe que la concentration d'oxygène joue relativement peu comme on l'observe pour la concentration de OH.

C_0	0% O_2	1 % O_2	2 % O_2	5% O_2	10 % O_2	20 % O_2
$[CH_3CHO]_D$ (ppm/pulse)	1019	1490	1523	1840	1757	1926

Tableau 47 Conversion d'acétaldéhyde dans le volume de décharge avec une concentration initiale en acétaldéhyde de 5000 ppm

La Figure 111 présente la quantité d'acétaldéhyde détruite pour une impulsion de courant dans le volume de décharge

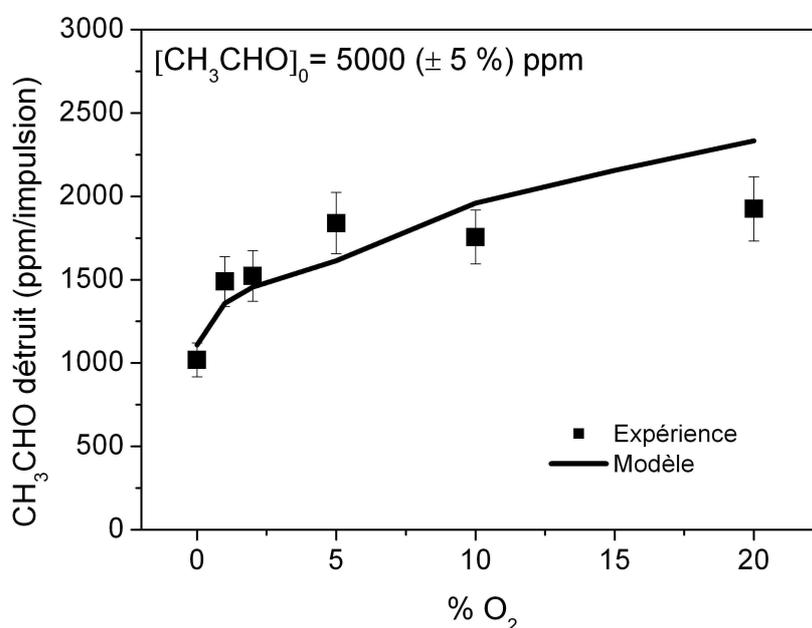


Figure 111 Destruction de l'acétaldéhyde dans le volume de décharge en fonction du pourcentage d'oxygène pour $C_0 = 5000$ ppm.

Bien que la densité de OH soit surestimée par le modèle, nous retrouvons un bon accord entre la modélisation et l'expérience pour la conversion de l'acétaldéhyde dans le volume de décharge.

Dans la Figure 112, la confrontation du taux de destruction avec la sélectivité carbone indique que la production de dioxyde de carbone est faible. A 20 % d'oxygène, nous retrouvons une sélectivité carbone pour le dioxyde de carbone à 21% et 11 % pour le monoxyde de carbone.

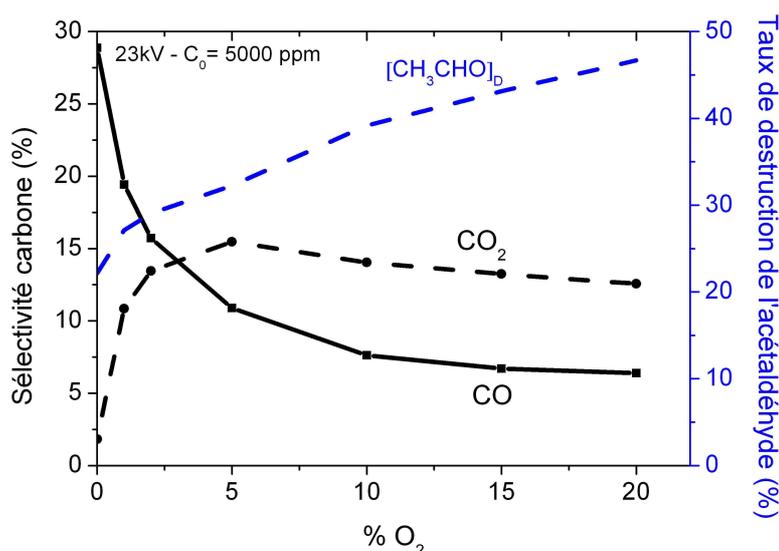


Figure 112 Sélectivité carbone et taux de destruction de l'acétaldéhyde pour une décharge dans le volume de plasma (Prédictions du modèle)

La principale question est : quelle est l'influence de chaque processus dans la destruction de l'acétaldéhyde dans les mélanges oxygénés ?

La décharge produit l'oxygène atomique sous deux formes : l'état fondamental O(³P) et l'état excité métastable O(¹D). L'état excité est peu peuplé mais ses coefficients de réaction sont en général plus élevés que pour l'état fondamental. La réaction de l'acétaldéhyde avec l'oxygène atomique à l'état fondamental est bien connue et est retrouvée dans toutes les revues de compilation [131]. Par contre, la réaction avec l'oxygène atomique excité O(¹D) a été peu étudiée. Une seule publication dans la littérature discute de cette réaction et donne un coefficient global de $3.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [130]. La Figure 113 suivante nous présente la part des différents processus responsables de la destruction de l'acétaldéhyde.

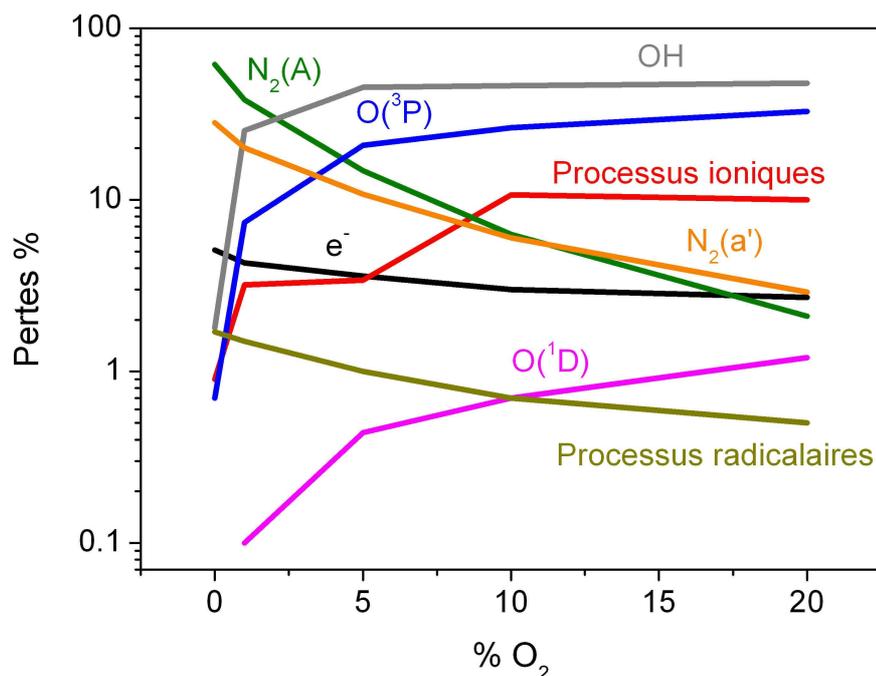


Figure 113 Parts des différents processus dans la conversion de l'acétaldéhyde $C_0=5000\text{ppm}$

$O(^1D)$ participe au maximum à hauteur de 1% dans la conversion de l'acétaldéhyde. Le radical hydroxyle est le radical le plus efficace pour détruire la molécule d'acétaldéhyde dans notre schéma cinétique pour les concentrations d'oxygène élevées. À partir de 5 % d'oxygène, les processus majoritaires sont les réactions avec O et OH. À environ 2% d'oxygène, cette zone peut être qualifiée « zone de transition cinétique » où l'on passe d'une cinétique de dissociation dominée par les métastables d'azote à une cinétique d'oxydation par l'oxygène atomique et le radical hydroxyle.

IV.4.2. La production de méthane

Tout le méthane produit par la décharge n'est pas oxydé en présence d'oxygène. En effet, on retrouve une concentration non nulle en hydrocarbure dans les décharges en mélange oxygéné. La production de méthane dans ces mélanges peut être diminuée de deux manières : par l'oxydation du radical méthyle (par l'oxygène atomique, le radical OH, l'oxygène moléculaire et le radical HO_2), et par la diminution de l'efficacité du quenching des métastables d'azote qui produit le méthane par la dissociation de l'acétaldéhyde. Les réactions d'oxydation du radical méthyle sont présentées dans le tableau 45.

N°	Réactifs	Produits	K(298 K)
1	$\text{CH}_3 + \text{O}_2$	\rightarrow Produits	6.0(-11)
2	$\text{CH}_3 + \text{O}$	\rightarrow Produits	1.4(-10)
3	$\text{CH}_3 + \text{OH}$	\rightarrow Produits	6.0(-11)
4	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2$	\rightarrow Produits	3.9(-11)

Tableau 48 Réaction d'oxydation du radical méthyle au cours de la décharge

Le radical méthyle est fortement oxydé dans la post-décharge, ce qui l'empêche de produire du méthane. Les réactions d'oxydation du méthane dans les mélanges oxygénés sont présentées dans le tableau 46.

N°	Réactifs	Produits	k(298 K)
1	$\text{CH}_4 + \text{O}$	$\rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	5.5(-18)
2	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2$	$\rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	8.7(-27)
3	$\text{CH}_4 + \text{OH}$	$\rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	8.0(-15)

Tableau 49 Réaction d'oxydation du méthane

Le méthane est faiblement oxydé car les constantes de réactions avec le OH, O et HO₂ sont très faibles. La concentration de méthane en fonction de la concentration initiale en acétaldéhyde est bien expliquée par le modèle (Figure 114) à 0% et 20 % d'oxygène.

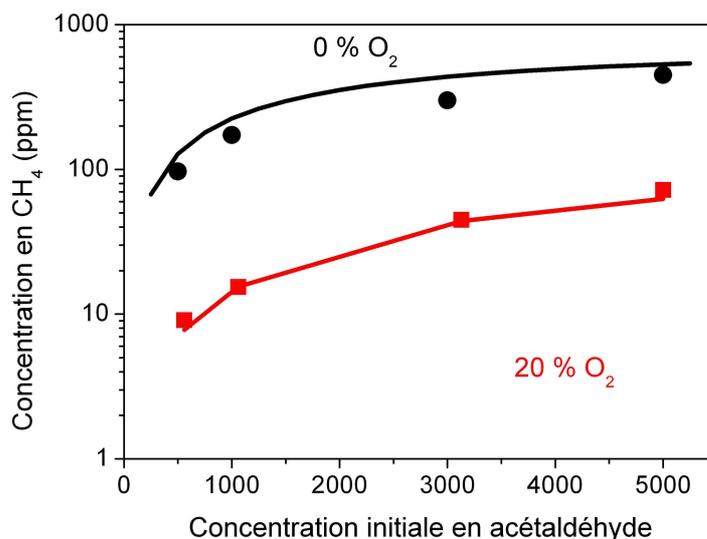


Figure 114 Concentration de méthane mesurée dans les mélanges à 0% et à 20 % d'oxygène pour différentes concentrations initiales en acétaldéhyde dans le volume de la décharge (Mesures : Points – Prédictions du modèle : traits)

Cela veut dire également que le méthane formé dans la décharge provient directement de la molécule d'acétaldéhyde sans passer par des processus indirects (recombinaisons radicalaires).

Le modèle nous décrit bien la production de méthane, des milieux azotés aux milieux oxygénés, pour une impulsion (Figure 115).

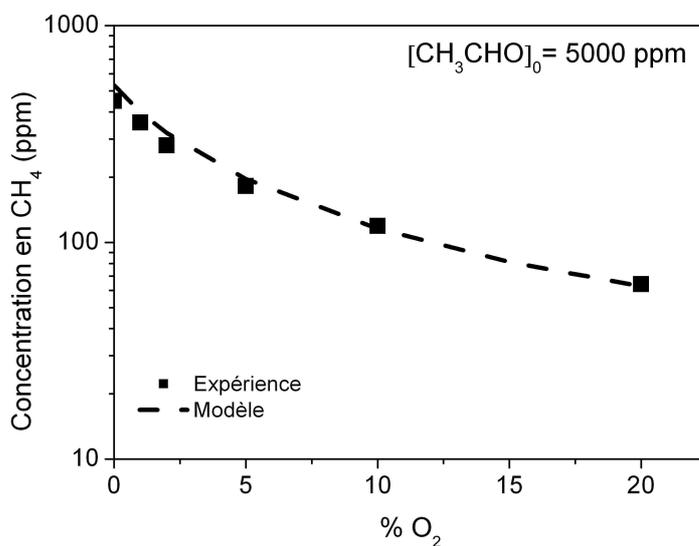


Figure 115 Concentration de méthane dans différents mélanges en fonction de la concentration en oxygène dans des mélanges avec une concentration initiale de 5000ppm en acétaldéhyde

L'accumulation du méthane dans le volume total du réacteur est en accord avec les prédictions du modèle (Figure 116). Malgré la présence de l'oxygène, les métastables d'azote ont une forte influence sur la cinétique de production du méthane par la décharge.

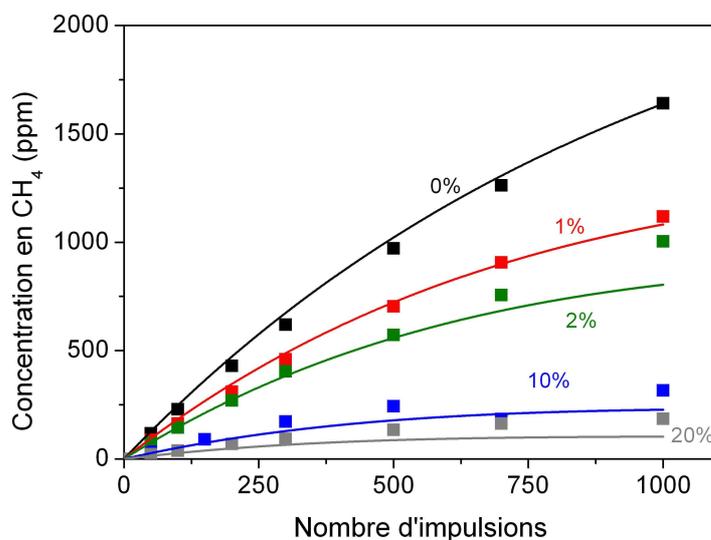


Figure 116 Concentration de méthane dans le volume total du réacteur UV510 en fonction du pourcentage oxygène, pour des concentrations initiales en acétaldéhyde de 5000ppm - Comparaison avec les prédictions du modèle

La production de méthane en fonction du pourcentage d'oxygène nous montre l'importance de l'oxydation des sous produits de dissociation (méthyl). Cette différence avec les milieux sans oxygène ne s'explique pas que par cette oxydation mais aussi par le fait que la dissociation devient moins efficace à cause de la présence de l'oxygène qui détruit une grande partie des métastables. Cela justifie également la voie de dissociation de l'acétaldéhyde par quenching des métastables qui produit directement du méthane.

IV.4.3. L'éthane

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'éthane provient majoritairement de la recombinaison des radicaux méthyl. L'éthane est faiblement oxydé. En effet les coefficients des réactions d'oxydation sont très faibles (Tableau 50).

N°	Réactifs	Produits	k(298 K)
1	$C_2H_6 + O$	$\rightarrow CH_3 + OH$	5.5(-18)
2	$C_2H_6 + OH$	$\rightarrow CH_3 + H_2O$	8.0(-15)

Tableau 50 Réaction d'oxydation de l'éthane

La Figure 117 suivante nous présente la concentration d'éthane pour différentes concentrations d'oxygène. Ces mesures sont confrontées aux prédictions du modèle.

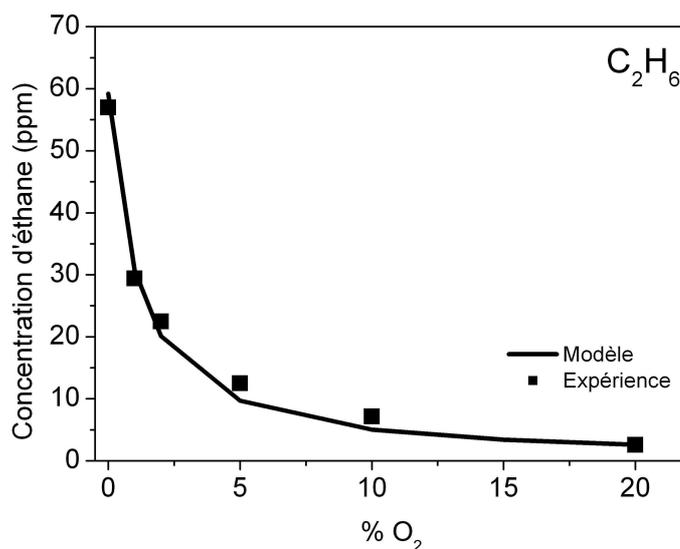


Figure 117 Mesures et prédictions du modèle concernant la concentration d'éthane produit dans le volume de décharge du réacteur UV 510 pour différentes concentrations en oxygène

Comme pour le méthane, l'effet de l'addition d'oxygène sur la concentration d'éthane est en accord avec les prédictions du modèle. Cela confirme la pertinence du taux de branchement de la production de radical méthyl qui a été estimé dans le chapitre III. La production et l'oxydation de CH₃ est donc bien décrite dans les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO.

IV.4.4. L'éthène et l'acétylène

Les prédictions du modèle surestiment les concentrations d'éthène et d'acétylène mesurées. Une probable raison est que la cinétique du C₂H₂ et du C₂H₄ serait incomplète dans notre interprétation. La Figure 116 et la Figure 117 nous présentent les mesures de concentration confrontées aux prédictions du modèle.

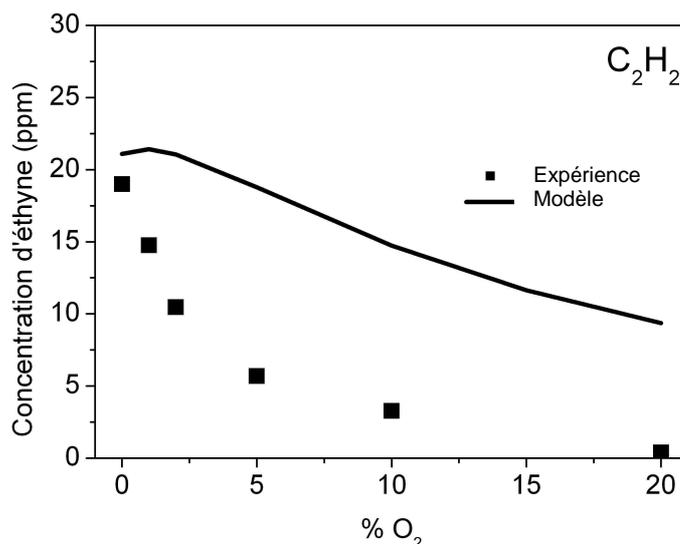


Figure 118 Mesures et prédictions du modèle concernant la concentration d'éthène produit dans le volume de décharge du réacteur UV 510 pour différentes concentrations en oxygène

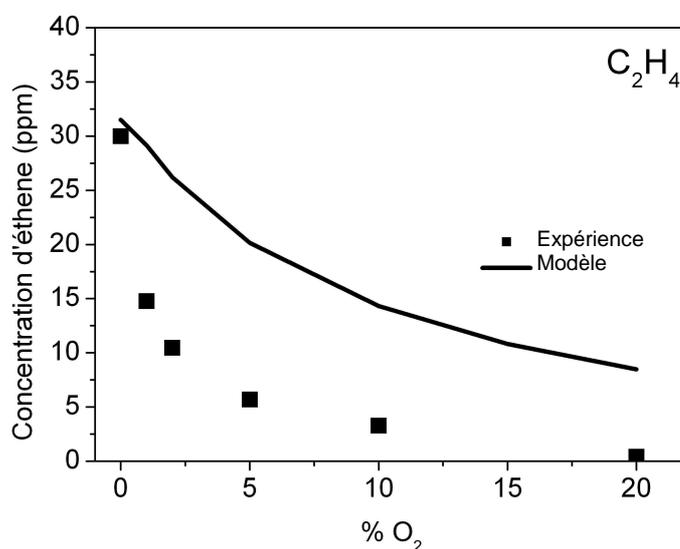


Figure 119 Mesures et prédictions du modèle concernant la concentration d'acétylène produit dans le volume de décharge du réacteur UV 510 pour différentes concentrations en oxygène

Les coefficients de réactions d'oxydation entre l'éthène et l'acétylène sont plus élevés que ceux de l'éthane (**Tableau 50**).

N°	Réactifs	Produits	K(298 K)
1	$C_2H_4 + O$	→ Produits	7.5(-13)
2	$C_2H_4 + OH$	→ Produits	8.5(-12)
3	$C_2H_2 + O$	→ CO+CH ₂	2.0(-13)
4	$C_2H_2 + OH$	→ Produits	3.7(-13)

Tableau 51 Coefficient d'oxydation de l'éthène et de l'acétylène avec l'oxygène atomique et le radical OH

Nous avons fait l'hypothèse que l'éthène provient du réarrangement moléculaire du CH_3CH produit après la rupture de la liaison $\text{C}=\text{O}$ et que l'acétylène est produit directement par le quenching des métastables de l'azote $\text{N}_2(\text{a}')$ par l'acétaldéhyde. Pourtant, les radicaux intermédiaires à l'origine de ces molécules peuvent être oxydés par l'oxygène présent dans le milieu.

Les Tableau 52 et Tableau 53 présentent la probable oxydation de ces radicaux par l'oxygène moléculaire et atomique, et par le radical OH.

N°	Réactifs		Produits	K(298 K)
1	$\text{CH} + \text{O}_2$	\rightarrow	Produits	5.5(-11)
2	$\text{CH} + \text{O}$	\rightarrow	$\text{CO} + \text{H}$	6.7(-11)
3	$\text{CH}_2 + \text{O}$	\rightarrow	Produits	2.0(-11)
4	$\text{CH}_2 + \text{O}_2$	\rightarrow	Produits	4.0(-11)
5	$\text{CH}_3\text{CH} + \text{O}$	\rightarrow	Inconnu	Inconnu
6	$\text{CH}_3\text{CH} + \text{O}_2$	\rightarrow	Inconnu	inconnu
7	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2$	\rightarrow	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	9.0(-12)
8	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH}$	1.1(-11)
9	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}$	\rightarrow	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	1.6(-10)

Tableau 52 Oxydation par l'oxygène moléculaire et atomique des intermédiaires probables issus de la dissociation de l'acétaldéhyde par le quenching des métastables de l'azote

N°	Réactifs		Produits	k(298 K)
1	$\text{CH} + \text{OH}$	\rightarrow	Inconnu	Inconnu
2	$\text{CH}_2 + \text{OH}$	\rightarrow	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	3.0(-11)
3	$\text{CH}_3\text{CH} + \text{OH}$	\rightarrow	Inconnu	Inconnu
4	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH}$	\rightarrow	CH_3CHO	5.0(-11)
5	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH}$	\rightarrow	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5.0(-11)

Tableau 53 Oxydation par le radical OH des intermédiaires probables issus de la dissociation de l'acétaldéhyde par le quenching des métastables de l'azote

La confrontation des prédictions du modèle en oxygène nous montre la limite de notre hypothèse qui propose la formation de l'éthène et de l'éthyne directement par le quenching des métastables. Pour avoir un accord parfait entre mesures et prédictions, il faudrait développer un autre schéma cinétique qui prend en compte la production de radicaux CH et CH_2 . Néanmoins, la production du radical méthyl et des sous produits majoritaires est relativement bien expliquée par notre schéma cinétique. Ce schéma

cinétique doit respecter les taux de branchements du quenching des métastables par l'acétaldéhyde qui ont été proposés pour expliquer les mesures effectuées pour le mélange N_2/CH_3CHO .

IV.5. Efficacité énergétique de la décharge UV 510 sur le traitement de l'acétaldéhyde

L'énergie caractéristique de conversion de l'acétaldéhyde est la plus faible à 20 % d'oxygène car la décharge est plus efficace (tableau 32).

C_0	560 ppm	1060 ppm	3130 ppm	5000 ppm
$[CH_3CHO]_D$ (ppm/pulse)	459	683	1299	1926
β (J/L)	112	143	222	238

Tableau 54 Conversion de l'acétaldéhyde pour une impulsion ($[CH_3CHO]_D$), et énergie caractéristique (β) à 20% d'oxygène

Nous notons qu'à 20% d'oxygène pour une concentration initiale d'acétaldéhyde de 560 ppm, on traite 459 ppm avec une impulsion à 92 J/L, soit une efficacité de 82 %. Le coût énergétique est présenté à la Figure 120.

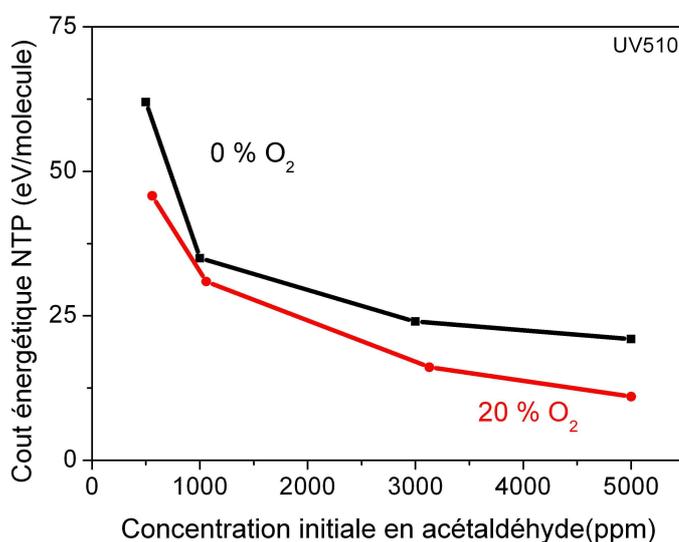


Figure 120 Coût énergétique NTP par molécule du traitement de l'acétaldéhyde

Le coût énergétique varie de 45 à 11 eV par molécule pour des concentrations initiales de 560 à 5000 ppm. La Figure 120 nous montre que l'ajout d'oxygène dans le mélange fait diminuer significativement le coût énergétique de la conversion de

l'acétaldéhyde. Les processus d'oxydation rendent plus efficaces la destruction de l'acétaldéhyde.

Conclusion du Chapitre IV

Pour conclure le chapitre IV, la présence de l'oxygène dans le mélange apporte de nouvelles espèces très importantes pour le traitement de l'acétaldéhyde, comme les atomes d'oxygène et le radical OH.

La mesure du radical OH nous indique qu'il y a une forte réactivité lors de la post décharge car l'évolution temporelle de la concentration de OH est en forme de plateau. Le maximum de OH mesuré est de $3.5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^{-3}$ à 10 % O_2 . Le modèle surestime la concentration de radical hydroxyle au cours de la post décharge, mais l'ordre de grandeur est correct.

La cinétique des radicaux peracétiques est très mal connue. Ils doivent avoir une influence importante dans la cinétique de traitement de l'acétaldéhyde. Ce manque de données explique probablement la différence entre expérience et modélisation en mélange $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$. Il est possible qu'il y ait une forte réactivité entre les radicaux peracétiques (CH_3CO_3 et CH_3CO_2), OH et HO_2 qui modifieraient le bilan gain perte de OH.

La modélisation de l'oxyde nitreux dans la décharge avec la présence de l'acétaldéhyde devient très difficile sans les connaissances cinétiques sur ces radicaux car le NO_2 présent dans le milieu réagit avec ceux-ci.

Dans les mélanges N_2/O_2 , la production du N_2O est en accord avec la modélisation. Dans ce cas, le schéma cinétique proposé nous indique que la valeur de la voie de branchement du quenching du $\text{N}_2(\text{A})$ avec l'oxygène moléculaire donnant du protoxyde d'azote est non nulle et égale à $4.0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Expérimentalement, l'ajout de l'acétaldéhyde au mélange N_2/O_2 provoque une diminution très faible de la concentration de N_2O . Par contre le modèle prédit une diminution d'un facteur 2. L'explication cinétique pourrait être du même type que celle proposé pour le radical OH (radicaux peracétiques).

Le schéma cinétique proposé pour les mélanges $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus pour les mélanges $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$. La cinétique du CH_4 et du CH_3 est bien expliquée car le méthane et l'éthane produits par la décharge sont en accord avec la modélisation. Néanmoins des améliorations peuvent être apportées à notre schéma cinétique par la prise en compte d'une cinétique détaillée concernant les radicaux CH et CH_2 , espèces intermédiaires pour la formation de C_2H_2 et

de C_2H_4 . Il serait ainsi intéressant de suivre l'évolution de la concentration de CH et CH_2 dans le temps. Ces deux radicaux pourraient être également à l'origine de l'acétonitrile que l'on retrouve dans les mélanges sans oxygène.

Par ailleurs, les prédictions du modèle pour la conversion de l'acétaldéhyde par la décharge sont en accord avec notre expérience malgré la surestimation de la production de OH. Mais, aux concentrations d'oxygène supérieures à 10 %, le traitement de l'acétaldéhyde est légèrement surestimé du fait de la forte concentration de radical hydroxyle.

Pour terminer, nous avons vu dans ce chapitre que la décharge photo-déclenchée à une efficacité énergétique intéressante pour la conversion de l'acétaldéhyde. Les deux outils à notre disposition, le réacteur UV 510 et le modèle, nous ont fourni une description complète de la cinétique de l'acétaldéhyde dans les milieux sans oxygène et dans les milieux oxygénés.

CHAPITRE V

V. Chapitre V - Traitement de l'acétaldéhyde par décharges filamenteuses

Ce chapitre traite de la production d'ozone, de protoxyde d'azote et de la destruction d'acétaldéhyde par deux décharges à barrière diélectrique différentes. La différence principale entre ces deux décharges est leur géométrie et la manière selon laquelle l'énergie se dépose dans le volume de gaz. Il s'agit de réacteurs DBD de géométrie plane dite «plan-plan» et de géométrie cylindrique (tige-cylindre). Le réacteur DBD Plan produit une décharge quasi-homogène et la DBD Cylindrique une décharge filamentaire. Pour bien se rendre compte de l'influence de la qualité spatiale de la décharge sur la cinétique, il est intéressant de comparer les deux réacteurs DBD et le réacteur UV510. Cette étude passe par l'analyse des sous produits de décharges comme N_2O et l'ozone, dans les mélanges N_2/O_2 et, la conversion de l'acétaldéhyde (avec un mélange initial contenant 500 ppm d'acétaldéhyde). Enfin, une modélisation approchée de la cinétique de la post-décharge du réacteur cylindrique est réalisée. Ce modèle permettra une interprétation de la cinétique de la post-décharge en s'intéressant au rôle des espèces $O(^3P)$, $N_2(A)$ et $N_2(a')$.

V.1. Caractérisation spatiale et énergétiques des décharges

V.1.1. Caractérisation spatiale par l'imagerie

V.1.1.1. Réacteur plan-plan

La visualisation de la décharge produite par le réacteur plan-plan à l'aide de la FlashCam (Figure 121) nous montre que la décharge est quasi-homogène. Nous observons quelques filaments mais globalement la décharge est diffuse dans l'espace inter électrode.

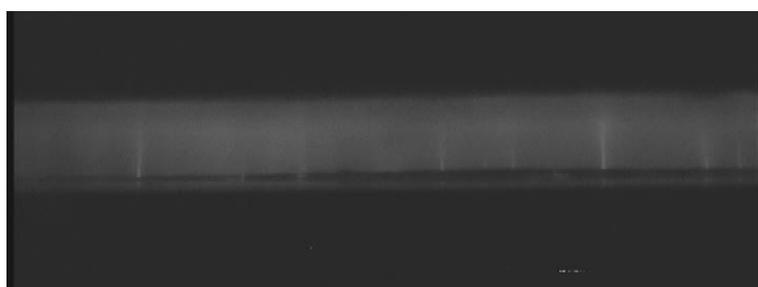


Figure 121 Visualisation de la décharge du réacteur DBD plane dans un mélange d'azote pur par la FlashCam

Le CCD intègre les photons provenant de l'arrière et de l'avant de notre plan de focalisation. En modifiant la profondeur de champ de l'objectif fixé à la FlashCam, le nombre de filaments ne change pas de manière significative. Nous observons, quel que soit l'endroit où nous focalisons, un faible nombre de filament et, également, une lumière intense et diffuse dans l'espace inter électrode.

Pour étudier précisément la décharge, nous avons à notre disposition une caméra Pico qui possède une ouverture de porte beaucoup plus faible que celle de la Flash Cam. En utilisant cette caméra Pico, il a été effectué des séries d'images à différents instants de la décharge. La Figure 122 représente l'évolution du courant au cours de la décharge dans l'azote pur. Les intervalles représentent les moments où les images ont été prises c'est-à-dire l'ouverture de la porte de la caméra.

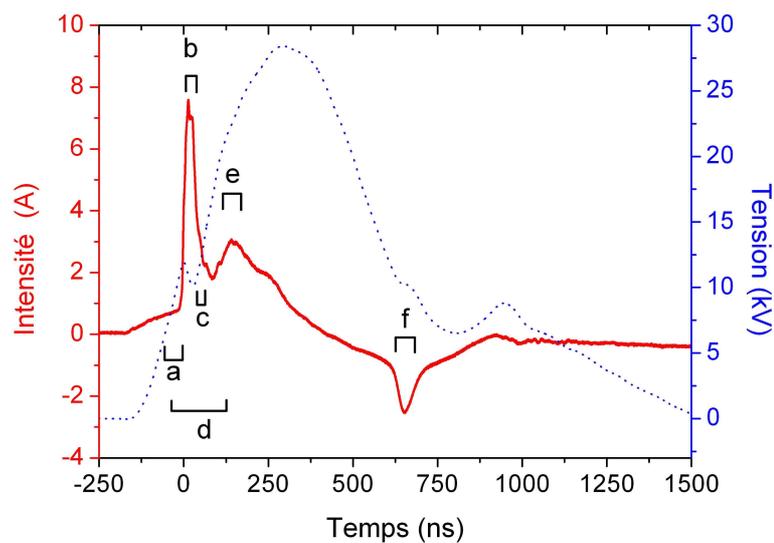
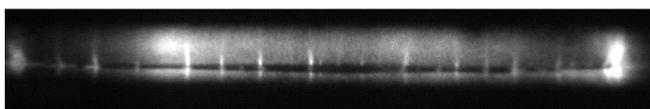
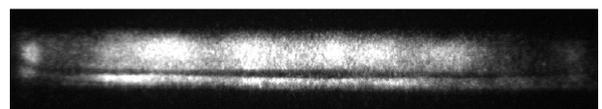


Figure 122 Présentations des différents instants des prises d'image (Figure 123) et l'intensité de la décharge en azote pur

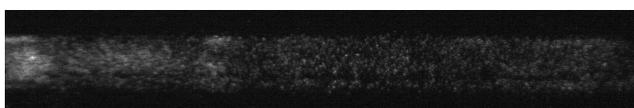
À partir des images (Figure 123), il est possible de comprendre l'évolution d'une décharge au sein du réacteur plan-plan. Les ouvertures de porte utilisées pour ces images et les gains ne sont pas les mêmes car la luminosité de la décharge observée peut varier. Ainsi, lors de la montée en tension, on remarque que le courant augmente légèrement jusqu'à environ 1 A avant le pic de courant. C'est le courant capacitif du réacteur.



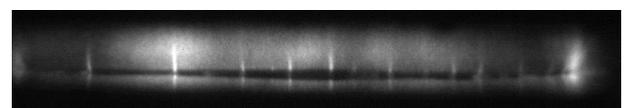
(a): porte = 40ns ; gain = 760



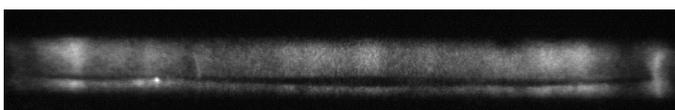
(b): porte = 5ns ; gain = 760



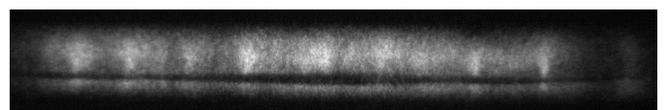
(c): porte = 5ns ; gain = 950



(d): porte = 150ns ; gain = 700



(e): porte = 50ns ; gain = 760



(f): porte = 20ns ; gain = 850

Figure 123 Visualisation d'une décharge produite par la DBD plan dans un mélange N_2/O_2 à 20% d'oxygène avec une fréquence d'impulsion de 100 Hz

La Figure 123(a) nous présente la visualisation de la décharge à la fin de la zone correspondant au courant capacitif. Nous y voyons que quelques filaments se sont formés et que la décharge dans l'espace inter électrode est déjà initiée. Les filaments créés au début de la décharge sont localisés sur les arêtes de l'électrode. Cela est probablement dû aux effets de bords : le champ électrique est plus élevé sur les arêtes à cause de leur faible rayon de courbure. La décharge dans l'espace inter électrode est homogène avec des zones plus ou moins intenses.

Ensuite, au moment du pic principal de courant (Figure 123 (b)), nous ne voyons plus de filaments mais on observe une luminosité intense au sein du réacteur malgré la faible porte de 5 ns. On peut considérer que la décharge est quasi-homogène.

Sur la Figure 123 (d) qui représente la décharge sur 150 ns, on voit les filaments présents dans une sorte de « glow » avec des zones plus intenses que d'autres. Cette image a été réalisée en diminuant le gain pour ne pas saturer le détecteur. La décharge principale est globalement homogène dans le volume de décharge.

Sur la Figure 123 (c), au moment de la chute du courant, nous n'observons pas de filaments et nous distinguons une zone de décharge homogène peu intense.

Après sa chute brutale, le courant augmente légèrement jusqu'à former un pic.

La Figure 123 (f) fut prise aux alentours de 2 μ s lorsque la tension aux bornes des électrodes diminue et que l'intensité est négative. On remarque alors une luminosité plus faible, d'où un gain de 850, mais également, une réapparition de filaments. Les filaments de cette décharge à courant négatif sont fins à leur base et diffus dans le volume de décharge.

L'observation dans le temps de la décharge plan-plan indique que celle-ci est initiée en deux temps. On a une première initiation sur les bords et dans le volume inter électrode puis une autre uniquement dans le volume. Une préionisation du volume par les décharges de bord au moment de l'initiation des filaments pourrait expliquer l'homogénéité de la décharge. L'émission d'UV par ces filaments pourrait photo-ioniser le milieu [178].

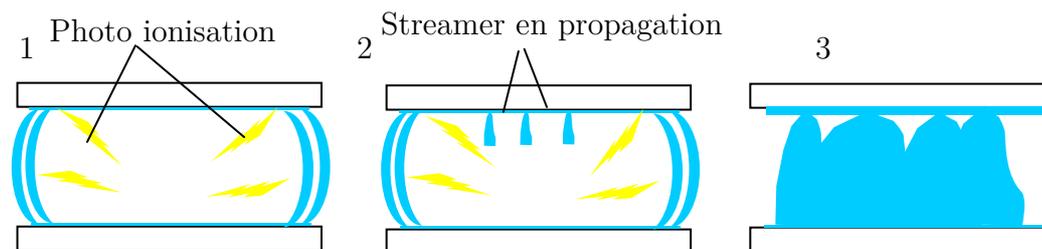


Figure 124 Schéma pour une explication qualitative de la quasi-homogénéité de la décharge plane - 1 : avant l'image (a) - 2 : image (a) - 3 : image (c)

La pré-ionisation ne produira pas une décharge totalement homogène car elle n'est pas totalement maîtrisée. Cette pré-ionisation n'est probablement pas assez intense et isotrope car elle provient seulement de quelques filaments de bord.

Nous pouvons noter qu'il n'y a pas d'effet du mélange sur la qualité spatiale de la décharge. Nous n'avons pas noté de différences de structure entre la décharge du réacteur plan dans l'azote pur, dans les mélanges N_2/O_2 et dans les mélanges contenant de l'acétaldéhyde.

V.1.1.2. Réacteur tige-cylindre

Les images recueillies à l'aide de la FlashCam concernant la DBD cylindrique nous montrent une décharge purement filamentaire. Grâce à ces clichés, nous avons remarqué un effet du mélange sur la luminosité de la décharge. Les images suivantes ont été prises dans les mêmes conditions d'ouverture d'objectif et de diaphragme pour permettre une comparaison de l'intensité de la lumière émise par les décharges dans différents mélanges. Par rapport à la décharge plane, les filaments sont moins diffus et beaucoup plus nombreux.

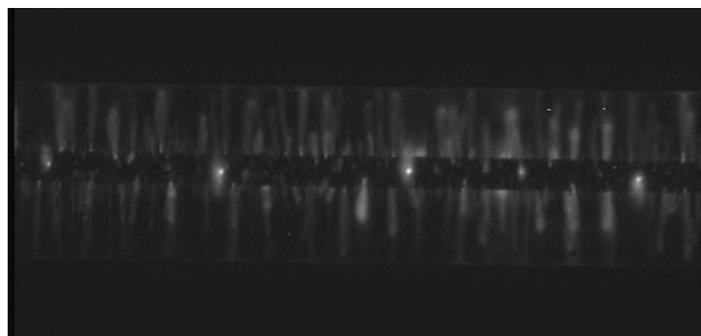


Figure 125 Visualisation d'une décharge produite par le réacteur tige-cylindre pour un débit de 500 cc/ min d'azote pure (Flash Cam - objectif UV) avec une fréquence d'impulsion de 100 Hz

La décharge est nettement moins lumineuse dans un mélange azote-oxygène que dans un mélange d'azote pur (Figure 126).

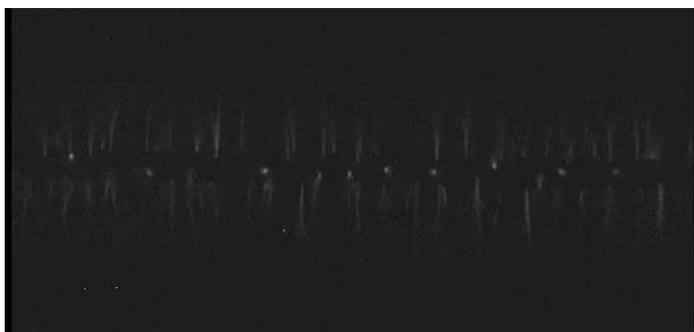


Figure 126 Visualisation d'une décharge produite par le réacteur tige-cylindre pour un débit de 500 cc/ min d'un mélange azote-oxygène à 20% d'oxygène (Flash Cam - objectif UV) avec une fréquence d'impulsion de 100 Hz

Dans un mélange d'azote pur, la décharge est très lumineuse grâce aux photons produits par les états radiatifs de l'azote. Ces émissions sont :

Le premier système positif de N_2 :



Le second système positif de N_2 :

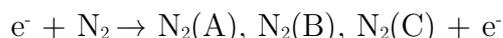


Le premier système négatif de N_2^+ :

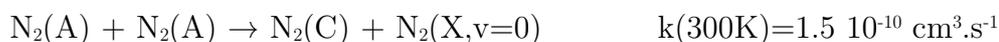


L'état $N_2^+(B^2\Sigma^+_u)$ est à 18.14 eV et $N_2(X^2\Sigma^+_g)$ à 15.7 eV.

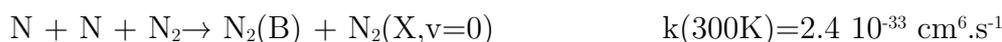
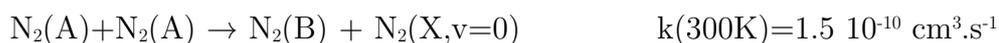
Au cours de la décharge, les états radiatifs et les états métastables de l'azote sont créés par des collisions électroniques avec l'azote moléculaire :



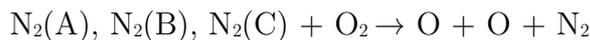
Dans la post-décharge, $N_2(C)$ provient de la réaction de « pooling » :



Tandis que $N_2(B)$ provient principalement de :



L'introduction d'oxygène dans la décharge la rend moins lumineuse. Les filaments sont plus fins que dans l'azote. La réaction responsable de ce phénomène est le quenching des états radiatifs et métastables de l'azote par les molécules d'oxygène.



Les états radiatifs « quenchés » ne peuvent plus émettre de rayonnement par désexcitation radiative et, dans le cas de l'état triplet A, métastable, ils ne peuvent plus produire des états radiatifs.

L'ajout d'acétaldéhyde dans le mélange a le même effet que celui de l'oxygène sur la luminosité de la décharge. Cela révèle également du quenching des états radiatifs et des métastables par l'acétaldéhyde.

Néanmoins, on observe que la qualité des filaments n'est pas la même dans le mélange contenant de l'oxygène. En effet, dans les mélanges N_2/O_2 et $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$, les filaments sont moins larges comme on le voit à la Figure 126.



Figure 127 Visualisation d'une décharge produite par le réacteur tige-cylindre pour un débit de 500 cc/ min d'un mélange Azote-acétaldéhyde 500 ppm d'acétaldéhyde (Flash Cam - objectif UV) avec une fréquence d'impulsion de 100 Hz

Dans des mélanges azote-acétaldéhyde, les filaments sont moins lumineux mais ils sont plus diffus que dans une décharge contenant de l'oxygène (Figure 127). Deux explications sont possibles : le quenching des états excités de l'azote ou bien l'absorption dans l'UV de l'acétaldéhyde.

La seconde explication semble peu probable vu la faible concentration en acétaldéhyde (<0.5%) dans le mélange. Il est préférable de privilégier l'hypothèse du quenching des états excités de l'azote par l'acétaldéhyde :



Cela confirme que le quenching des métastables d'azote sont très importants dans les mélanges azote – COV comme a été montré dans le chapitre III.

Quel que soit le mélange, l'imagerie de la décharge avec la DBD cylindrique à l'aide d'une FlashCam nous révèle que la décharge est plus filamentaire que pour la DBD

plan. Le réacteur plan produit une décharge plus homogène qui contient moins de filaments dans le volume inter électrodes.

Pour conclure sur la qualité spatiale des décharges à barrière diélectrique, en confrontant les images de la décharge plane et de la décharge cylindrique, on peut dire qu'elles sont toutes les deux des décharges filamenteuses mais la décharge plane passe par un mode diffus. En effet, au moment de l'établissement du pic principal de courant, la décharge peut être qualifiée de quasi-homogène. Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la structure spatiale de la décharge sur la réactivité du plasma.

V.1.2. Dépôt d'énergie dans les DBD

L'énergie par impulsion, bien qu'elle varie peu en fonction de la fréquence (figure 136), est importante pour comparer les deux réacteurs.

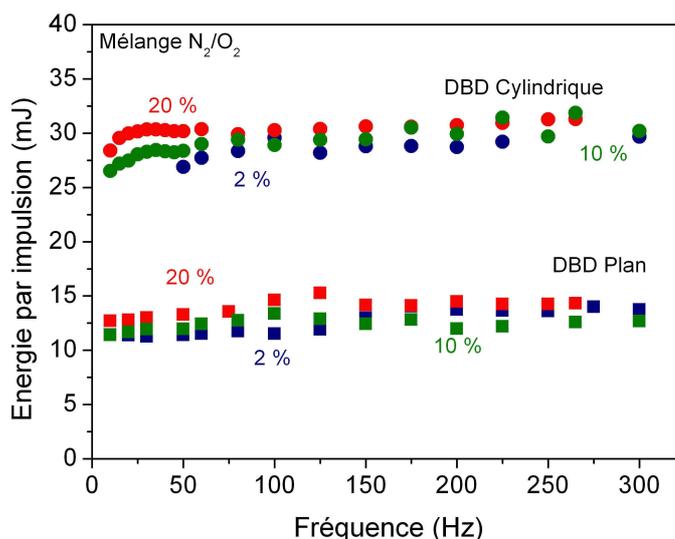


Figure 128 Energie d'impulsion pour les mélanges N₂/O₂ à 20 %, 10 % et 2% d'oxygène en fonction de la fréquence - tension appliquée = 30 kV

L'énergie par impulsion n'est pas la même entre le réacteur plan-plan et le tige cylindre du fait d'une différence de couplage de l'énergie (dépendant de la géométrie du réacteur). Notons qu'il y a une faible différence lors de l'ajout de l'acétaldéhyde dans le mélange. Toute l'énergie fournie par l'alimentation n'est pas transférée à la décharge.

La concentration d'ozone est dépendante de l'énergie d'impulsion comme on le voit sur les Figure 129 et Figure 130. La Figure 129 a été obtenue en montant progressivement la tension appliquée aux bornes du réacteur, pour une fréquence fixée à 50 Hz.

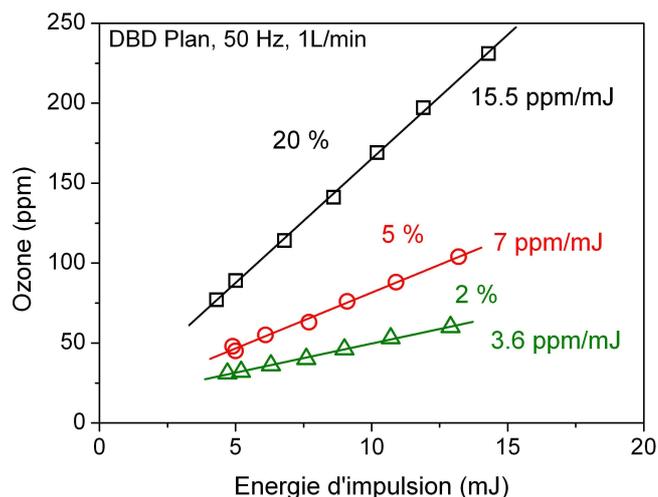


Figure 129 Concentration d'ozone mesurée pour une fréquence d'impulsion constante à 50 Hz en fonction de l'énergie d'impulsion pour le réacteur plan - pourcentage de O₂ donné sur la figure

Pour la DBD plane, la concentration d'ozone croît linéairement à partir de la tension seuil de claquage (voir chapitre II).

Pour la DBD cylindrique (Figure 130), nous observons deux régimes. Pour les basses tensions (proche de la tension seuil), la décharge n'est pas uniformément répartie dans tout le volume inter électrode : on dit qu'elle est en régime « instable ». Ainsi, on observe un déplacement de la décharge le long de l'électrode centrale. Le régime dit « stable » est obtenu à partir d'une tension appliquée d'environ 22 kV. On n'observe pas ces deux régimes pour le réacteur plan-plan car la stabilité est plus rapide. En effet, dès les basses tensions (15 kV) la décharge est bien établie.

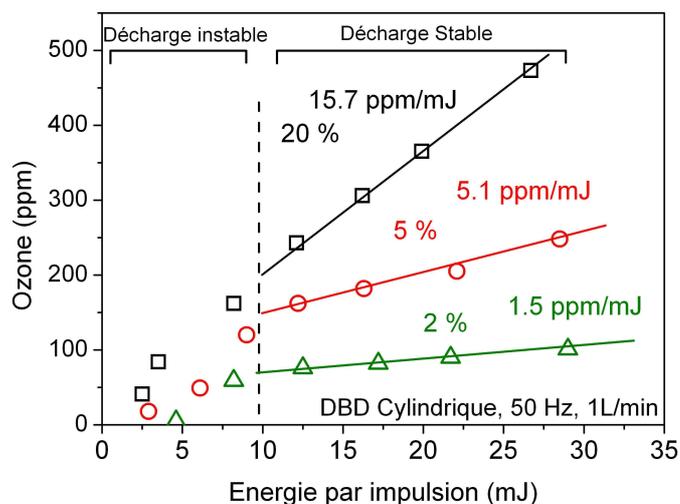


Figure 130 Concentration d'ozone en sortie du réacteur cylindrique pour une fréquence d'impulsion constante à 50 Hz en fonction de l'énergie d'impulsion

Dans le régime « stable », la concentration d'ozone varie linéairement en fonction de l'énergie injectée par impulsion.

Nous verrons, par la suite, comment relier la réactivité au sein du plasma à l'énergie électrique déposée par unité de volume appelée E_s en J/L.

V.2. Décharges en mélanges azote/oxygène

V.2.1. Comparaison des deux réacteurs DBD

Pour notre réacteur plan, le gaz qui passe par les volumes latéraux (volumes « morts ») représente 39 % du débit total, et, ainsi, 61 % du gaz passe dans la décharge comme nous l'avons visualisé avec la caméra FlashCam (voir chapitre II).

Deux types de phénomènes macroscopiques peuvent intervenir sur le transport de matière au sein du réacteur : les phénomènes de convection et de turbulence qui jouent directement sur l'hydrodynamique et les phénomènes de diffusion (diffusion d'espèces réactive, thermodiffusion).

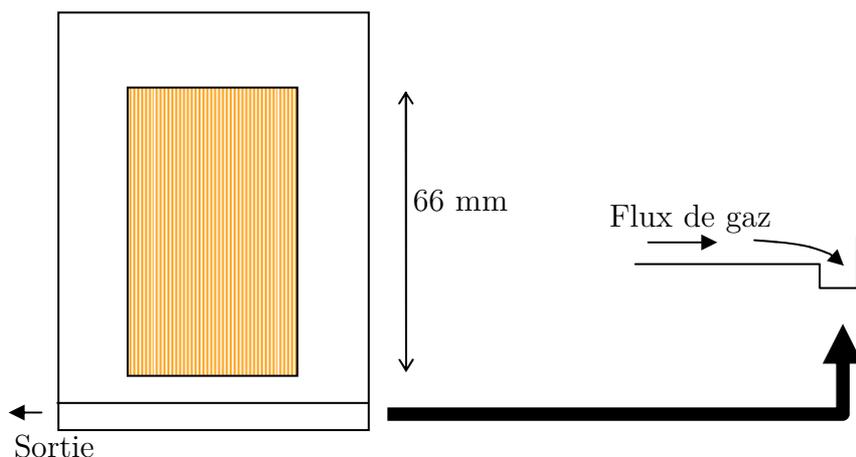


Figure 131 Schématisation de l'évacuation des gaz dans le réacteur DBD plan-plan

La Figure 131 nous rappelle la géométrie du réacteur plan. La sortie du réacteur a été étudiée afin que le gaz s'évacue très facilement après le passage dans la zone de décharge. Le mélange des gaz a lieu dans un canal qui se trouve bien après la décharge.

C_{actif} représente la concentration d'acétaldéhyde dans le volume actif ou volume de décharge et C_{exit} est la concentration d'acétaldéhyde après dilution, c'est-à-dire la concentration qui est mesurée à la sortie du réacteur.

Pour calculer C_{actif} de manière simple, il faut négliger les phénomènes macroscopiques responsables de probables échanges d'espèces actives entre le volume actif et le volume

mort. Nous allons nous intéresser aux nombres adimensionnels qui peuvent décrire l'hydrodynamique au sein de notre réacteur. Il s'agit du nombre de Reynolds, du nombre de Prandtl et du nombre de Grashof.

Tout d'abord, notre flux, sans décharge, n'est pas turbulent dans le réacteur. Le nombre de Reynolds pour notre réacteur s'écrit :

$$Re = \frac{V_{gaz} \times d}{\nu}$$

V_{gaz} étant la vitesse dans le réacteur, d étant la longueur caractéristique prise comme étant la largeur du gap, et ν la viscosité cinématique. Le nombre de Reynolds est très faible ($Re=13$). Le flux est donc laminaire, sans turbulence dans le réacteur.

La décharge apporte un gradient de température entre le gaz dans le volume actif et le gaz du volume mort. L'élévation de la température est due à l'échauffement du gaz et de l'électrode. Le nombre de Prandtl (Pr) compare la rapidité des phénomènes thermiques et des phénomènes hydrodynamiques dans un fluide.

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha}$$

ν est la viscosité cinématique du fluide et α la diffusivité thermique. Le nombre de Prandtl est faible ($Pr=0.78 < 1$). Cela signifie que le profil de température n'influe pas sur le profil de vitesse dans le réacteur.

Nous allons calculer maintenant le nombre de Grashof qui met en évidence la convection libre dans un fluide entre deux zones de température différente. Notre réacteur plan est donc deux surfaces planes entre lesquelles passe le gaz.

$$Gr = \frac{g \times \beta \times \Delta T \times Lc^3}{\nu^2}$$

Lc est une dimension caractéristique de la surface d'échange, β est le coefficient de dilatation volumique du fluide en $^{\circ}C^{-1}$, ΔT est l'écart de température entre la paroi et le fluide, g est l'accélération de la pesanteur, ν est la viscosité cinématique du fluide. Le nombre de Grashof ($Gr = 2 \cdot 10^7$) est inférieur à 10^9 . Cela signifie que, s'il y a de la convection, elle est laminaire. On peut se demander si on peut avoir des convections laminaires du type Rayleigh-Bénard au sein de notre décharge. Pour modifier la réactivité au sein de notre réacteur, les convections doivent être très rapides pour transporter la matière réactive (espèces excitées) du volume de la décharge aux volumes morts. En effet, à la pression atmosphérique, le temps caractéristique des réactions avec l'oxygène atomique, l'azote atomique, les états excités de l'azote et de l'oxygène est inférieur à la milliseconde. A cette pression, le libre parcours des particules est très

faible, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Le temps caractéristique entre 2 décharges est de $1/500 \text{ Hz} = 2 \text{ ms}$. Les espèces actives du plasma n'ont pas de rôles réels dans l'hydrodynamique et ne sont pas transportées dans les volumes latéraux (volumes morts) du réacteur.

Les phénomènes convectifs dus à un fort échauffement du gaz dans la décharge sont négligeables. Les phénomènes convectifs sont donc faibles pour un faible nombre d'impulsions, c'est-à-dire pour un faible échauffement de la zone de décharge. Donc, nous pouvons faire l'hypothèse que, dans notre gamme de fréquence, l'effet des phénomènes thermiques est négligeable sur la concentration d'espèces. Dans les relations suivantes, C_{exit} désigne la concentration en sortie du réacteur, Q_{exit} est le débit total, E_D est l'énergie déposée ou énergie spécifique, $E_{D_{\text{actif}}}$ est l'énergie déposée dans le volume de la décharge, e_i est l'énergie par impulsion, f est la fréquence.

$$E_D = \frac{e_i \times f}{Q_{\text{exit}}}$$

$$E_{D_{\text{actif}}} = \frac{e_i \times f}{Q_{\text{actif}}}$$

$$Q_{\text{actif}} = Q_{\text{exit}} \times 0.61$$

Concernant la concentration d'espèces produites par la décharge, la concentration C_{actif} est donnée par la relation :

$$C_{\text{actif}} = \frac{C_{\text{exit}} \times Q_{\text{exit}}}{Q_{\text{actif}}}$$

$$C_{\text{actif}} = \frac{C_{\text{exit}}}{0.61}$$

Nous allons comparer les deux réacteurs en comparant les concentrations d'espèces qui proviennent du volume actif en fonction de l'énergie déposée dans le volume actif (ou volume de décharge).

V.2.2. Concentration d'ozone

Nous comparons la concentration d'ozone produite par les deux décharges sur la Figure 132. Les mesures sont effectuées aux moments où la concentration d'ozone est stable (voir chapitre II).

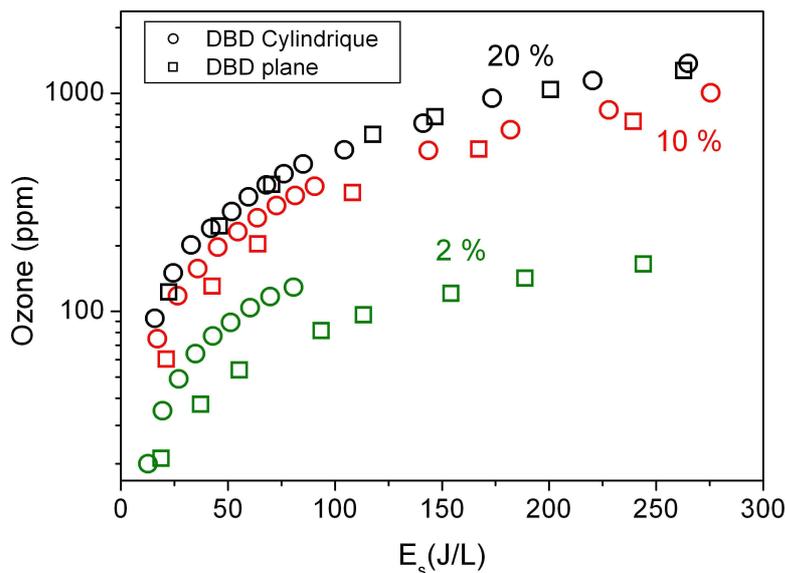


Figure 132 Concentration d'ozone (mesurée à la stabilisation) en fonction de l'énergie spécifique pour les mélanges N_2/O_2 à 20%, 10 % et 2 % d'oxygène pour les deux réacteurs DBD

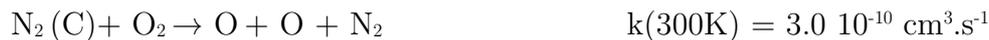
Plus la concentration en oxygène du mélange augmente et plus les concentrations d'ozone mesurées en sortie du réacteur plan et du réacteur cylindrique se rapprochent jusqu'à devenir égales à 20 % d'oxygène (Figure 132). A 20 % d'oxygène, les évolutions de la concentration en fonction de l'énergie spécifique pour les deux décharges dans différents mélanges se recouvrent complètement. Pour les fortes concentrations d'oxygène ($>15\%$), les décharges d'homogénéité différentes ont donc une efficacité très proche pour la production d'ozone. Une différence de production n'est visible que pour les basses concentrations d'oxygène. Pourtant, la modification de la concentration d'oxygène ne change pas la filamentation et la décharge n'est pas différente visuellement.

L'ozone nous donne des informations directement sur la production d'oxygène atomique. La production d'atomes d'oxygène se fait par collisions électroniques :



Elle se fait également par quenching des états excités de l'azote par O_2 :



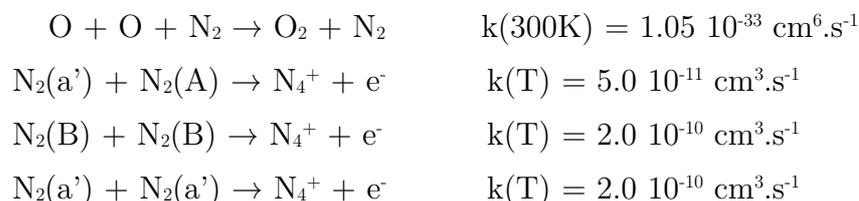


La réaction de formation de l'ozone est:



Deux hypothèses pourraient expliquer les résultats de la Figure 132 : une différence de concentration d'espèces excitées créées par les collisions électroniques au sein du plasma, ou bien une différence de température dans le volume de décharge.

Intuitivement, si l'on raisonne pour une impulsion, la décharge quasi-homogène produite par le réacteur de géométrie plane est plus efficace que la décharge purement filamentaire car elle traite plus de volume gazeux. Un filament produit par la DBD cylindrique dépose plus d'énergie volumique que la décharge quasi-homogène de la DBD plan. Mais, s'il y a plus d'énergie dans un filament, cela voudrait dire qu'il y a plus d'espèces créées dans un volume plus petit. Par conséquent, les réactions de recombinaisons devraient être plus efficaces car les réactifs y sont plus concentrés.



Pour un faible échauffement, la perte d'ozone par les oxydes d'azote peut être négligée. Ainsi, pour un atome d'oxygène formé, on obtient une molécule d'ozone. Donc, aux faibles fréquences, la mesure d'ozone correspond à la quantité d'atomes d'oxygène formés par toutes les micro-décharges, si les processus de recombinaison ne sont pas importants.

Dans la décharge plan-plan, pour les concentrations d'oxygène inférieures à 10 %, on produirait moins d'oxygène atomique que dans la décharge cylindrique. Dans ce cas, cela signifierait que les réactions de quenching et les collisions électroniques sont moins efficaces dans une décharge à géométrie plane.

La deuxième hypothèse concerne la différence de température qu'il pourrait y avoir entre la décharge produite par le réacteur plan et celle produite par le réacteur

cylindrique. En effet, plus la température est élevée, plus le plasma crée des oxydes d'azote qui vont induire une diminution de la concentration d'ozone.

Aux fréquences élevées (supérieures à 100 Hz), on observe une diminution de l'accroissement de la concentration d'ozone. L'accumulation de décharge dans le volume actif est responsable du chauffage du volume inter électrode. La Figure 133 nous révèle l'effet du chauffage sur la concentration de l'ozone. Ainsi, aux fréquences élevées ou aux énergies spécifiques supérieures à 200 J/L pour un mélange contenant 10 % d'oxygène avec un flux de 1 L/min dans la DBD cylindrique, on observe une diminution dans le temps de la concentration d'ozone. La mesure nommée « stabilisation » (en bleu - Figure 133) désigne la valeur de la concentration d'ozone au moment de sa stabilisation (voir chapitre II).

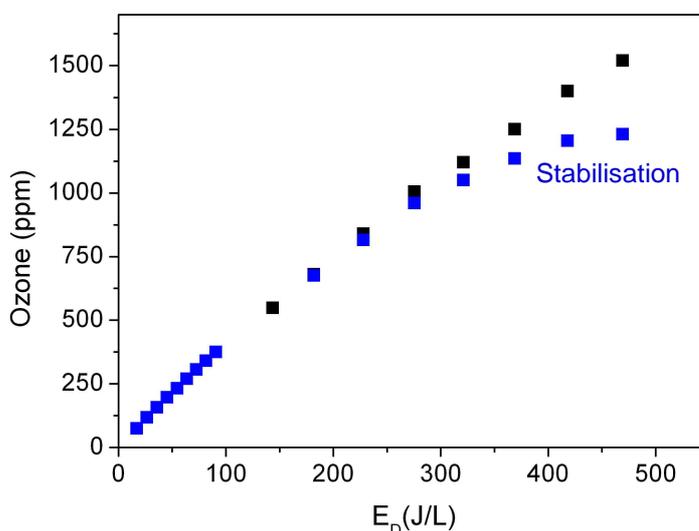


Figure 133 Concentration d'ozone dans la décharge cylindrique, pour 10 % d'oxygène, en fonction de l'énergie spécifique

La stabilisation de la concentration d'ozone correspond à la stabilisation de la température dans le volume inter-électrode. La température de cette zone dépend des échanges thermiques entre le volume de décharge et l'air ambiant via les surfaces du diélectrique et des électrodes.

Durant cette élévation de la température, les réactions de destruction de l'ozone qui dépendent de la température sont de plus en plus importantes tandis que la réaction de formation de l'ozone devient moins importante (Figure 134).

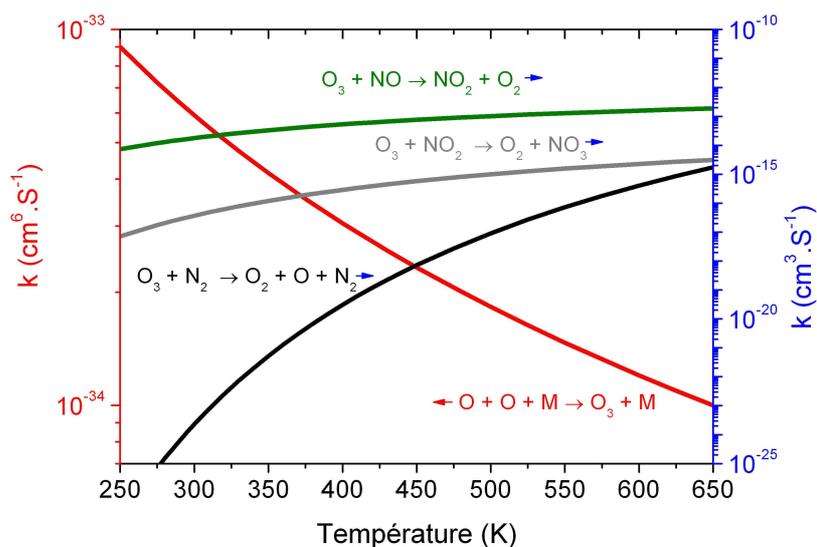
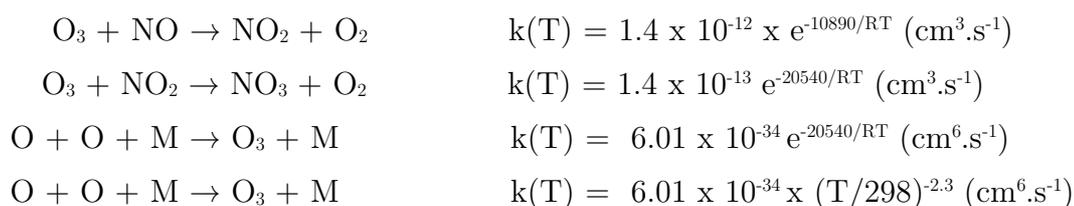
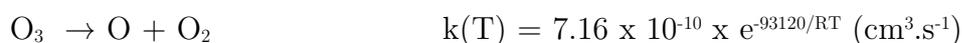


Figure 134 Coefficient des réactions de création et de perte de l'ozone

Les réactions importantes dans la destruction de l'ozone sont :



Lorsque la température augmente, les oxydes d'azote deviennent très importants dans la cinétique du plasma. Nous allons nous intéresser par la suite à la production de N_2O , ce qui nous donnera des informations sur cette cinétique. Il existe également une réaction d'autodissociation de l'ozone :



Toutefois cette réaction est négligeable même à haute température ($k(300 \text{ K}) = 4.38 \times 10^{-26} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et $k(600 \text{ K}) = 5.6 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

V.2.3. Production de N₂O

La mesure d'ozone dans le temps de l'expérience ayant été prise comme référence (Figure 135), celle du protoxyde d'azote a été effectuée en différents points en suivant l'évolution de la concentration de O₃. Lorsque cela était possible, il y a eu jusqu'à 4 points de mesures pour la concentration de N₂O pour une mesure d'ozone dans le temps.

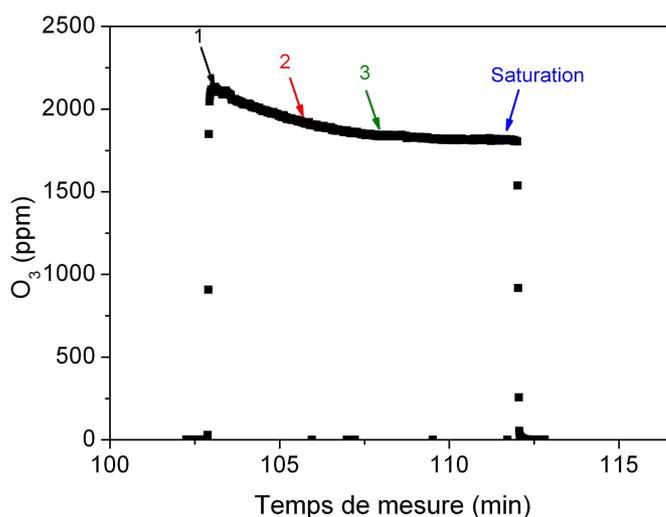


Figure 135 Prises de mesures de la concentration de N₂O pour la DBD Cylindrique à 225 Hz et 20 % d'oxygène

La production de N₂O dans la décharge est un indice sur la température dans le volume inter électrode. En effet, on remarque que les points de N₂O s'alignent au moment de la stabilisation de l'ozone et cela même pour les faibles fréquences. Cela révèle que même pour les bas dépôts d'énergie, il y a une augmentation de température et une production d'oxydes d'azote non négligeables. Cette augmentation de température n'est pas visible sur la concentration d'ozone, mais elle est sur celle de protoxyde d'azote. La Figure 136 nous montre que la concentration de protoxyde d'azote est rapidement stabilisée.

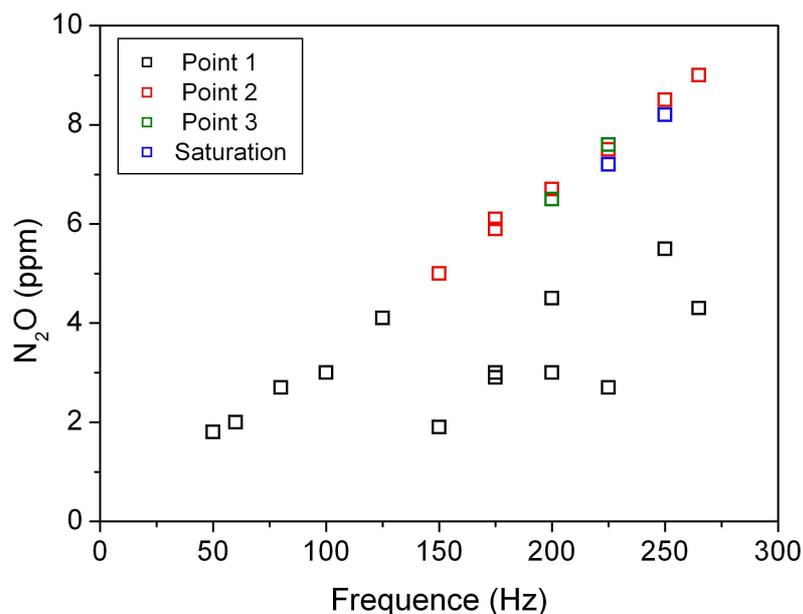


Figure 136 Mesure de N_2O à 20% d'oxygène pour un mélange N_2/O_2 pour la DBD cylindrique

Les points à basse fréquence (concentration de O_3 constante dans le temps) s'alignent donc avec les points 2, 3 et 4 (au moment de la diminution et de la stabilisation de la concentration d'ozone). L'échauffement provoque une augmentation de la concentration de protoxyde d'azote contrairement à la concentration d'ozone. La Figure 136 nous révèle qu'il y a un effet de température dans le plasma quel que soit la fréquence imposée. La température étant un paramètre essentiel dans la production des oxydes d'azote, on peut conclure que dans une décharge filamentaire la réaction importante de formation de N_2O est $N + NO_2$ car la destruction de l'ozone favorise la production de NO_2 qui va ensuite réagir avec le N créé par la décharge suivante. Le N_2O est donc un indicateur de l'élévation de la température dans le gaz. La Figure 136 et la Figure 137 nous montre que la concentration d'ozone croit linéairement en fonction de l'énergie déposée pour les DBD.

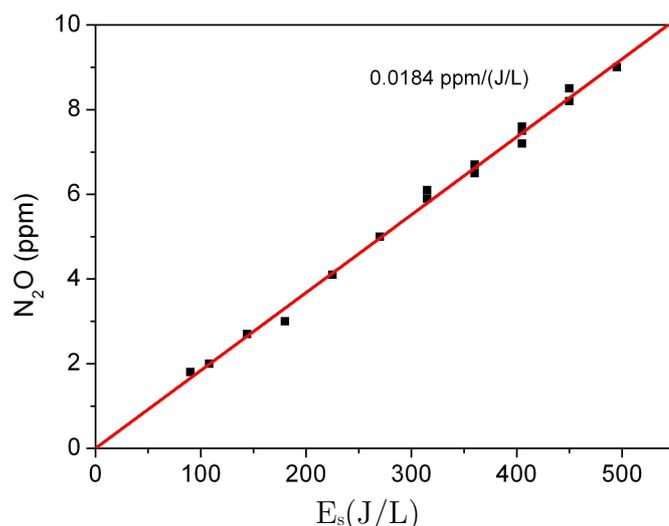


Figure 137 Concentration de N_2O en sortie de la décharge cylindrique à la stabilisation

Nous pouvons déterminer une quantité de protoxyde d'azote produite par une unité d'énergie (Figure 137). Puisque la concentration de protoxyde d'azote croît linéairement en fonction de l'énergie déposée quelle que soit la qualité spatiale du dépôt d'énergie, on peut définir le nombre de molécules de N_2O par unité d'énergie déposée dans le volume en faisant le rapport du nombre de molécules par volume sur l'énergie spécifique en J/L. Les productions de protoxyde d'azote sont reportées dans la figure suivante :

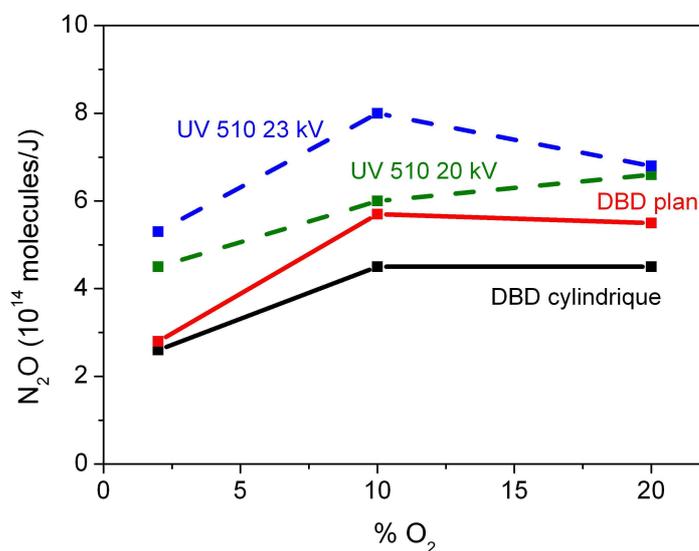


Figure 138 Nombre de molécules de N_2O par Joule pour l'UV 510, la DBD Plan et la DBD cylindrique

L'énergie injectée est très différente pour les DBD et pour l'UV 510. L'énergie déposée dans le volume pour une impulsion (tension appliquée de 23 kV) est de 92 J/L. Pour

atteindre une telle valeur d'énergie déposée dans les réacteurs DBD, il faut accumuler plusieurs dizaines d'impulsion, pourtant l'évolution de la concentration de protoxyde d'azote est semblable à celle des DBD.

La Figure 138 nous indique que plus la décharge est homogène et plus la concentration de N_2O créés par la décharge augmente.

V.3. Traitement de l'acétaldéhyde par des décharges filamenteuses

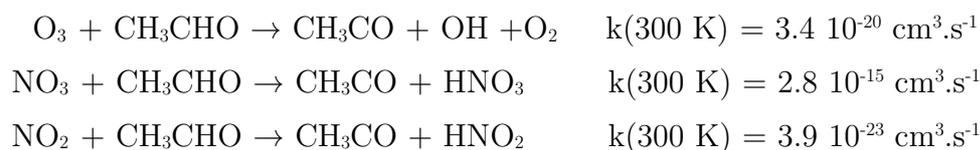
V.3.1. Efficacité des décharges sur la conversion de l'acétaldéhyde

Pour les faibles fréquences, nous ferons les mêmes hypothèses concernant l'hydrodynamique du réacteur plan (V.2). On retrouve que la concentration d'acétaldéhyde juste à la sortie de la décharge est C_{actif} :

$$C_{actif} = \frac{(C_{exit} - 0.39 \times C_0)}{0.61}$$

La concentration initiale étant de $C_0 = 480$ ppm et la dilution se faisant de manière idéale dans le réacteur, si tout l'acétaldéhyde ($C_{actif} = 0$) est détruit au sein de la décharge, nous mesurerions en sortie de procédé 187 ppm. Nous allons comparer les deux réacteurs pour les faibles dépôts d'énergie ($E_s < 250$ J/L).

Les prises de mesure de la concentration d'acétaldéhyde et de la concentration d'ozone et d'oxyde d'azote sont éloignées de la sortie du réacteur (le temps de transport des gaz de la décharge aux différentes prises de mesures est inférieure à 5 secondes). Mais, aux échelles de temps ou nous travaillons, l'ozone et les oxydes d'azote ont une faible réactivité avec l'acétaldéhyde comme le confirme les constantes de vitesse :



Ainsi, les concentrations d'ozone et d'acétaldéhyde mesurées correspondent à celles en sortie du réacteur.

La Figure 139 nous présente les expériences de conversion de l'acétaldéhyde réalisées pour les deux DBD dans un mélange sans oxygène.

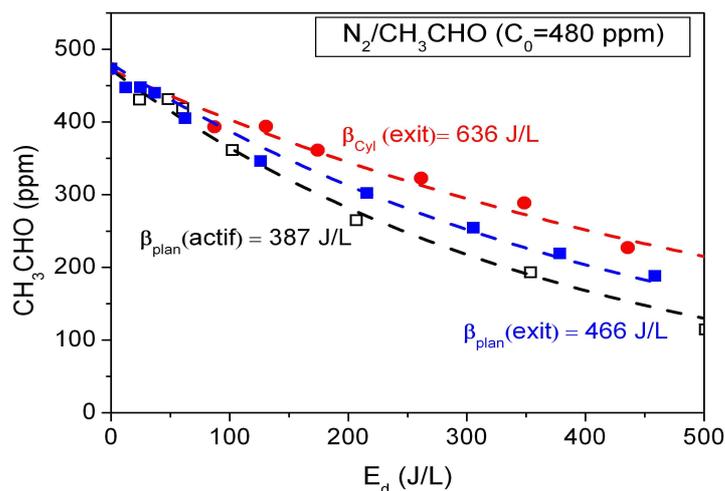


Figure 139 Comparaison à même énergie de la DBD cylindrique et la DBD plane pour un mélange $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$

La mesure des énergies caractéristiques (β) nous révèle que la décharge produite par le réacteur plan-plan est plus efficace pour la destruction de l'acétaldéhyde dans les mélanges $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$. Nous avons réalisé les mêmes expériences pour différentes concentrations d'oxygène.

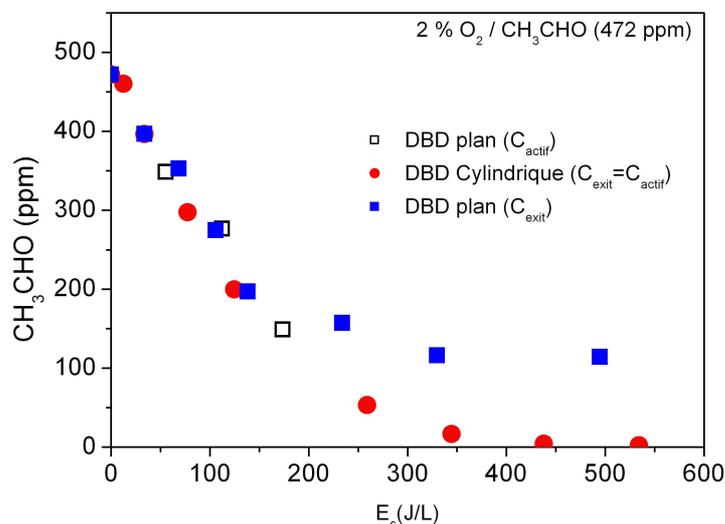


Figure 140 Concentration d'acétaldéhyde pour la DBD plan (sortie du réacteur C_{exit} et sortie de la décharge C_{activ}) et pour la DBD cylindrique en sortie du réacteur pour 2% d' O_2 et 480 ppm de CH_3CHO

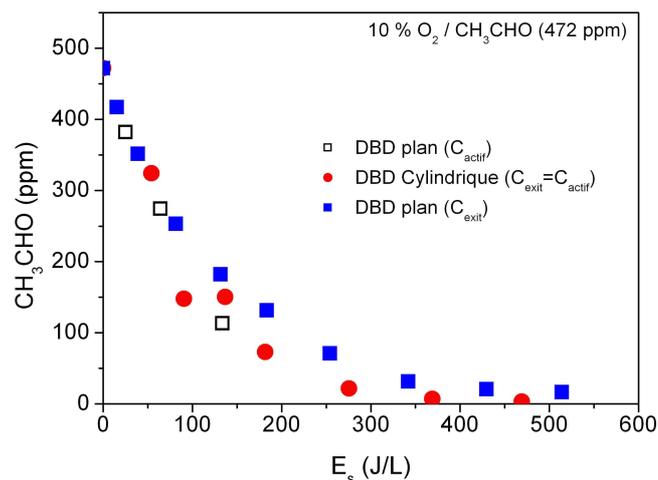


Figure 141 Concentration d'acétaldéhyde pour la DBD plan (sortie du réacteur C_{exit} et sortie de la décharge C_{actif}) et pour la DBD cylindrique en sortie du réacteur pour 10% O_2 et CH_3CHO 480 ppm

Les énergies caractéristiques (β) mesurées pour chaque expérience sont présentées dans le tableau suivant :

	0%	2%	5%	10%	20%
β UV510 (J/L) ($C_0= 500$ ppm)	125	-	-	90	112
β DBD plan (C_{exit}) (J/L) ($C_0= 480$ ppm)	466	218	131	135	-
β DBD plan (C_{actif}) (J/L) ($C_0= 480$ ppm)	387	140	122	118	-
β DBD Cylindrique (C_{exit}) (J/L) ($C_0= 480$ ppm)	636	142	132	101	-

Tableau 55 Energies caractéristiques mesurées pour les trois réacteurs étudiés

Les énergies caractéristiques sont illustrées à la Figure 142. Cette figure nous montre que la décharge homogène produite par le réacteur UV 510 est la plus efficace en particulier pour les faibles concentrations d'oxygène.

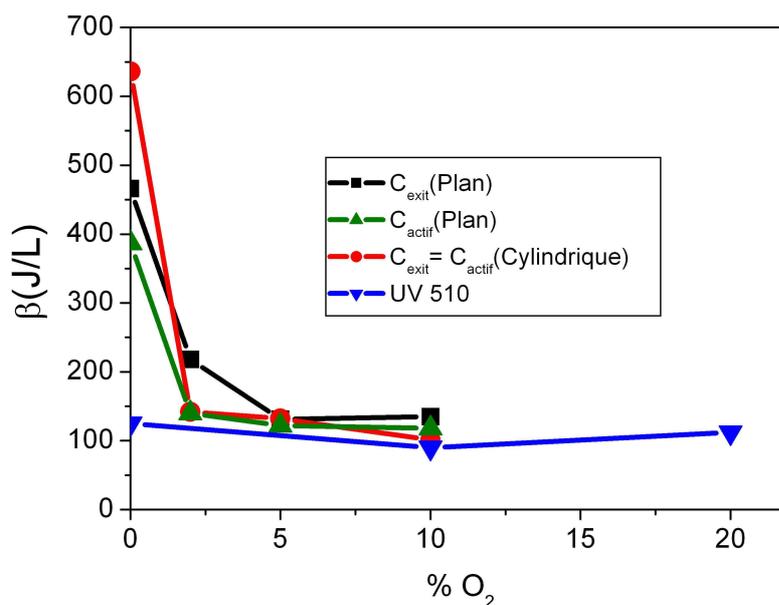


Figure 142 Energies caractéristiques de destruction de l'acétaldéhyde pour une concentration initiale d'environ 500 ppm dans les réacteurs UV510 et DBD

Pour des concentrations d'oxygène supérieures à 5 %, l'élimination de l'acétaldéhyde en milieu oxygéné a globalement la même efficacité quelle que soit la qualité spatiale du dépôt d'énergie (Figure 142).

A 0% d'oxygène, on observe une énergie caractéristique (β) 1.8 fois plus forte en cylindrique qu'en plan. Cela signifie que la décharge plane est plus efficace que la décharge cylindrique lorsque la concentration d'oxygène est nulle.

Le réacteur UV510 qui produit une décharge complètement homogène est plus efficace que les réacteurs DBD, surtout dans les mélanges sans oxygène. Dans les mélanges N_2/CH_3CHO , nous voyons bien l'effet de la qualité spatiale de la décharge sur la conversion de l'acétaldéhyde. Plus la décharge est homogène et plus l'acétaldéhyde est traité.

Nous pouvons reprendre les deux hypothèses émises précédemment qui peuvent expliquer les différences entre les trois réacteurs. La première hypothèse est la différence de production d'espèces excitées par la décharge (différence de champ réduit moyen) et leur dilution dans tout le volume de décharge (dans le cas d'une décharge filamentaire, les espèces diffusent autour des filaments), et la seconde est la différence de température au sein de la décharge.

Dans le cas des mélanges contenant de l'oxygène, nous n'avons pas de différences entre les deux types de décharges, homogène ou filamentaire.

V.3.2. Sous-produits de conversion de l'acétaldéhyde en mélange N_2/CH_3CHO

Dans l'ensemble, nous retrouvons les mêmes sous-produits que pour les expériences de conversion de l'acétaldéhyde avec le réacteur UV 510 et dans le même ordre d'importance.

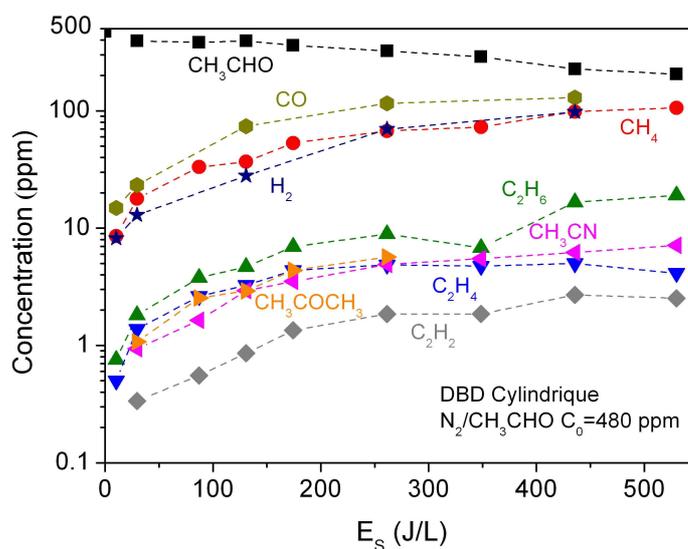


Figure 143 Sous produits mesurés lors de la conversion de l'acétaldéhyde dans un mélange N_2/CH_3CHO dans la DBD Cyindrique $C_0 = 480$ ppm

La Figure 143 nous présente les sous produits mesurés pour la conversion de l'acétaldéhyde dans un mélange N_2/CH_3CHO par la décharge produite par le réacteur DBD Cyindrique avec une concentration initiale de 480 ppm de CH_3CHO . La Figure 144 nous illustre la même expérience de conversion par la décharge produite par le réacteur DBD plan-plan. Le CO, le CH_4 , le H_2 , l'éthane, l'éthène et l'acétylène sont produits dans le même ordre d'importance dans les DBD et dans le réacteur UV 510. Nous notons de légères différences concernant l'acétone.

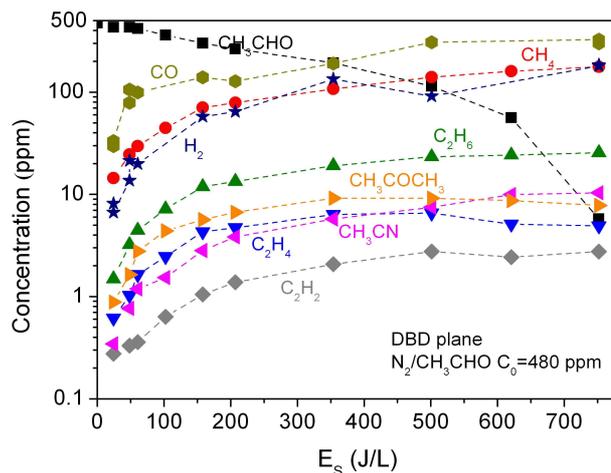


Figure 144 Sous produits mesurés lors de la conversion de l'acétaldéhyde dans un mélange N_2/CH_3CHO dans la DBD Plane $C_0 = 480$ ppm

Globalement, nous constatons que lors de la conversion de l'acétaldéhyde en milieu sans oxygène les concentrations sont plus élevées pour la décharge quasi-homogène sauf pour l'acétone. L'acétone semble être plus produite dans les décharges filamentaires. En effet, pour le réacteur UV 510, les concentrations d'acétone obtenues sont inférieures à celle d'éthène et d'acétylène ce qui n'est pas le cas pour les réacteurs DBD.

La Figure 145 nous présente l'évolution de l'éthène et de l'acétylène en fonction de l'énergie spécifique.

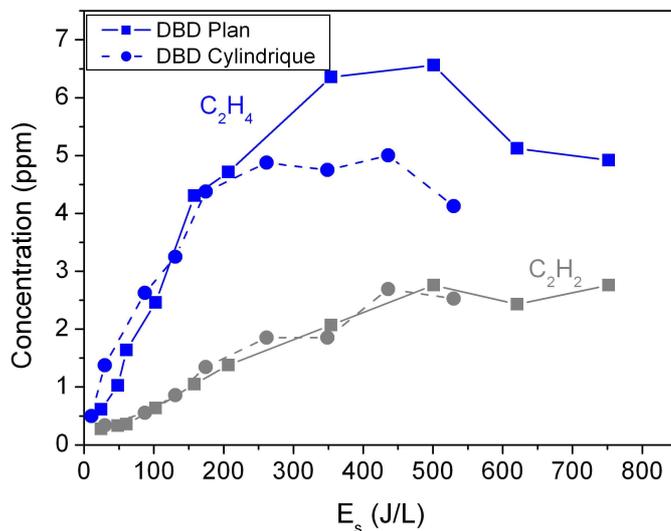


Figure 145 Evolution de la concentration d'éthène et d'acétylène en fonction de l'énergie déposée pour les réacteurs Plan et Cylindrique dans un mélange N_2/CH_3CHO $C_0 = 480$ ppm

Nous n'observons pas de différence entre la concentration d'acétylène mesurée à la sortie de la décharge filamentaire et celle quasi-homogène. De même, à des dépôts d'énergie inférieure à 250 J/L, nous n'avons pas de différence concernant la concentration d'éthène. Lorsque l'on dépasse 250J/L en dépôt d'énergie, la décharge quasi-homogène produit plus d'éthène. Concernant l'éthane (Figure 146), la différence est plus claire entre les deux réacteurs.

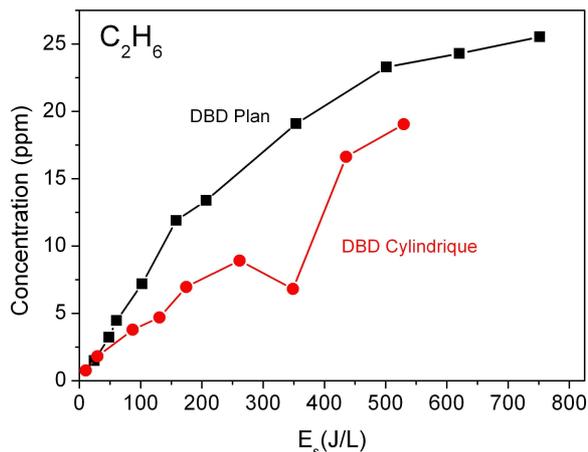


Figure 146 Evolution de la concentration d'éthane en fonction de l'énergie déposée pour les réacteurs Plan et Cylindrique dans un mélange N_2/CH_3CHO $C_0 = 480$ ppm

La concentration d'éthane mesurée lors de la conversion de l'acétaldéhyde en sortie de la décharge produite par le réacteur plan est jusqu'à 50 % au dessus de celle mesurée en sortie de la DBD Cylindrique. En comparant les sous produits majoritaires (CO , CH_4 , H_2) sur la Figure 147 nous faisons le même constat que pour l'éthane.

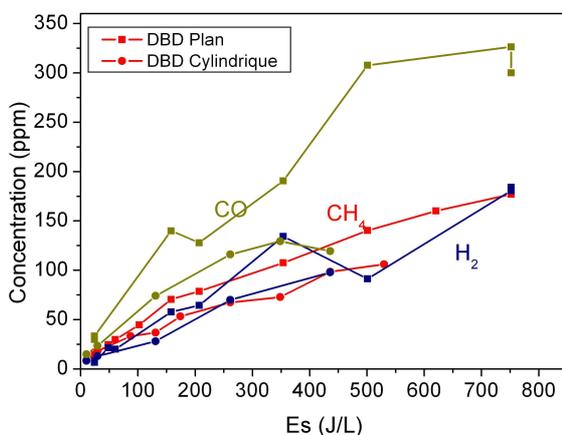


Figure 147 Concentrations de CO , CH_4 et H_2 en sortie des décharges DBD

Concernant l'acétonitrile (Figure 148), pour les dépôts d'énergie supérieurs à 100 J/L, on peut dire que plus la décharge est homogène et moins la conversion d'acétaldéhyde amène à une production d'acétonitrile.

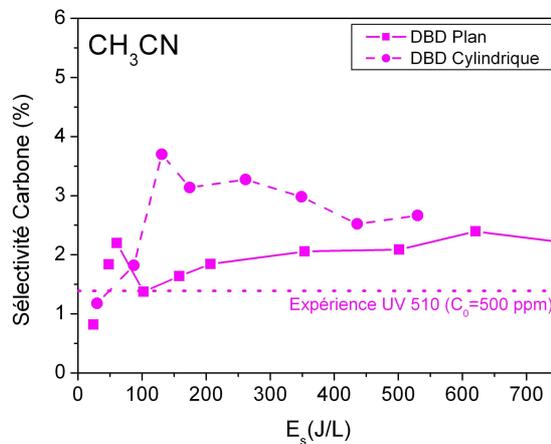


Figure 148 Sélectivité carbone de l'acétonitrile pour les deux réacteurs DBD et de l'UV 510 pour une impulsion de 92 J/L

On arrive à la même conclusion pour le méthane (Figure 149). Mais, pour le monoxyde de carbone, dans le réacteur UV510, la conversion d'acétaldéhyde conduit à sa formation de manière plus importante que dans les réacteurs DBD.

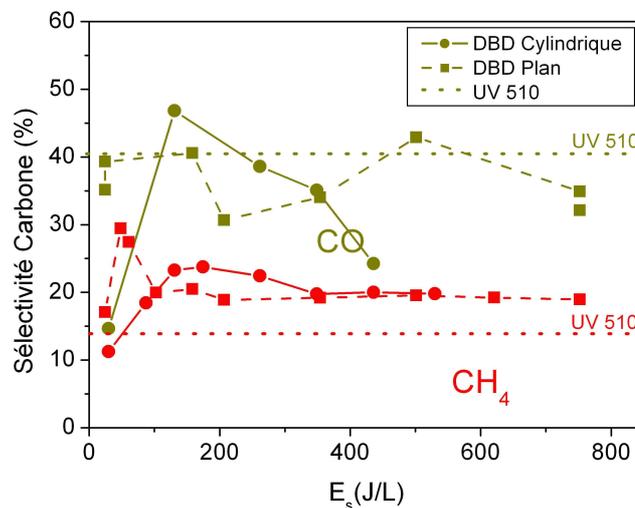


Figure 149 Sélectivité carbone du CO et du CH₄ pour la conversion de 500 ppm d'acétaldéhyde pour les réacteurs DBD, et pour l'UV 510 pour une impulsion de 92 J/L

L'énergie n'est pas déposée de la même manière dans les réacteurs DBD et le réacteur UV510. Dans les DBD, elle est déposée de manière multi impulsionnelle et de façon mono impulsionnelle pour le réacteur UV 510. De plus, la qualité spatiale de la

décharge n'est pas la même pour les trois réacteurs, pourtant, malgré quelques différences nous retrouvons les mêmes sous produits dans des proportions assez proches.

V.3.3. Sous-produits de conversion de l'acétaldéhyde en mélange N₂/O₂/CH₃CHO pour le réacteur Cylindrique

Nous allons nous intéresser à l'ozone, au N₂O, CH₄ et au CO produit par les décharges en DBD en mélange N₂/O₂/CH₃CHO.

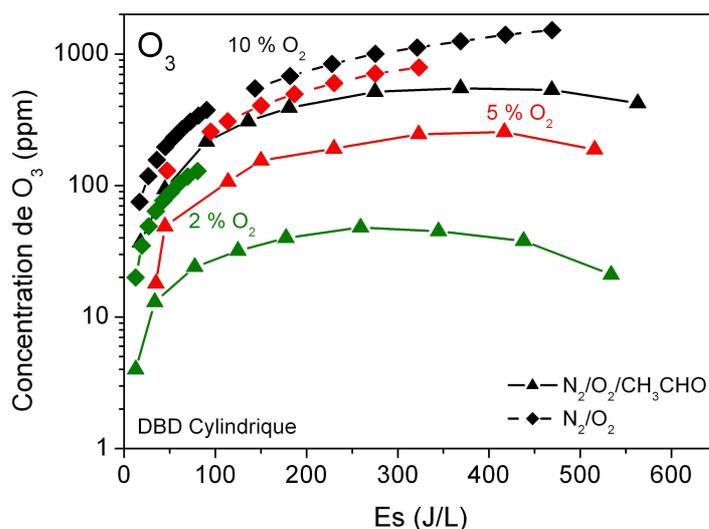
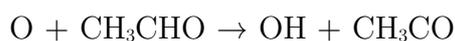


Figure 150 Concentration d'ozone mesurée (à la stabilisation) en fonction de l'énergie spécifique en sortie de la décharge cylindrique dans des mélanges sans et avec 480 ppm acétaldéhyde pour 2 %, 5 % et 10% d'oxygène.

La Figure 150 nous montre la concentration d'ozone mesurée avec et sans acétaldéhyde. On remarque que dans les mélanges contenant de l'acétaldéhyde la concentration d'ozone est plus faible car l'acétaldéhyde réagit avec les atomes d'oxygène qui ne peuvent plus se recombinaison pour produire l'ozone :



La Figure 151 nous présente la concentration de N₂O avec et sans acétaldéhyde pour deux concentrations d'oxygène différentes, 2% et 10%. A 10% d'oxygène, bien que la concentration de protoxyde d'azote soit légèrement plus élevée, il n'y a pas de différence frappante. Mais, à 2% d'oxygène, la différence est plus visible.

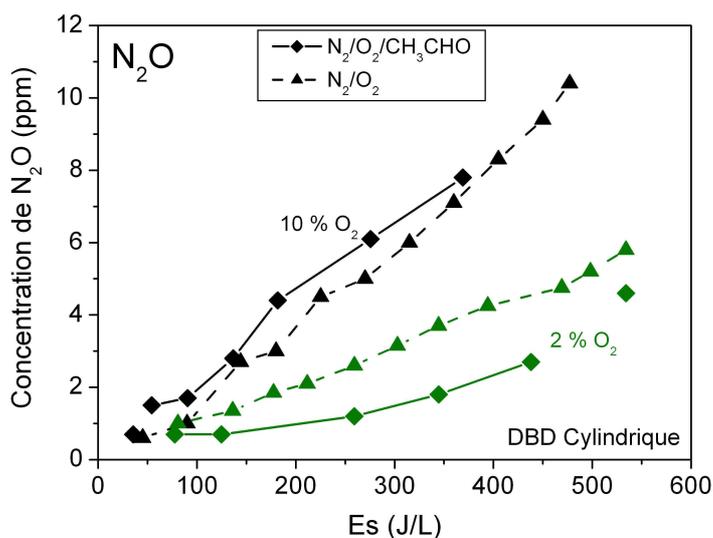
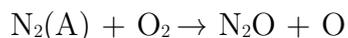


Figure 151 Concentration de protoxyde d'azote en sortie de la décharge cylindrique en fonction de l'énergie spécifique dans des mélanges avec et sans acétaldéhyde pour 2 %, et 10% d'oxygène.

A 2% d'oxygène, le métastable d'azote à l'état triplet influence fortement la cinétique de N_2O :



De plus, l'acétaldéhyde réagit avec l'état triplet de l'azote :



Ainsi, l'acétaldéhyde présent dans le mélange empêche la formation du N_2O . Mais ce n'est pas l'unique raison. La réaction du NO_2 avec les sous produits de conversion de l'acétaldéhyde diminue sa concentration et, par conséquent, la concentration de protoxyde d'azote.

La Figure 152 nous présente la sélectivité carbone du CO.

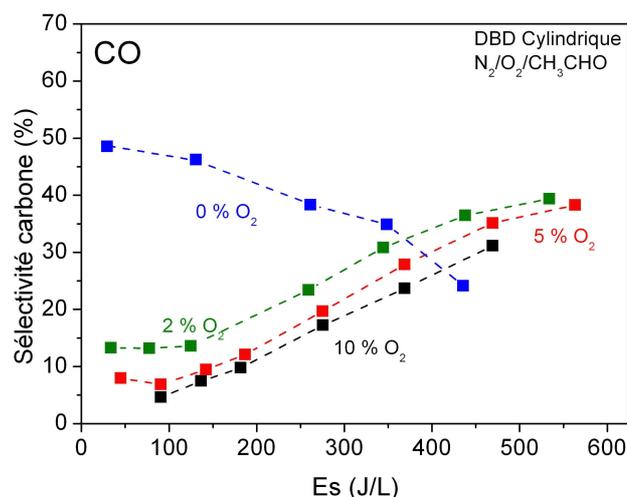


Figure 152 Sélectivité carbone du monoxyde de carbone pour la conversion de l'acétaldéhyde par la décharge cylindrique en fonction de l'énergie spécifique dans des mélanges de 0%, 2 %, 5 % et 10% d'oxygène

Contrairement au mélange $N_2/O_2/CH_3CHO$, dans les mélanges sans oxygène, plus l'énergie déposée augmente et plus la sélectivité en carbone du CO diminue. Pour les dépôts d'énergie inférieurs à 350 J/L, la sélectivité carbone diminue lorsque la concentration d'oxygène augmente.

La Figure 153 présente la sélectivité carbone du méthane. La sélectivité carbone du méthane varie peu en fonction de l'énergie spécifique. Lorsque l'on rajoute de l'oxygène dans le mélange N_2/CH_3CHO , le méthane est produit de manière négligeable à cause des réactions d'oxydation de CH_3 et du CH_4 (voir chapitre IV).

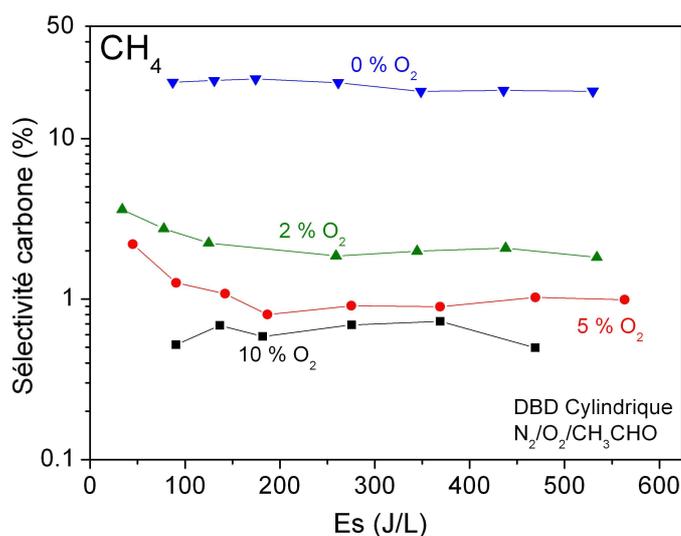


Figure 153 Sélectivité carbone du méthane dans le réacteur Cylindrique en fonction de l'énergie spécifique pour différentes concentrations d'oxygène dans le mélange

Les sous produits d'une décharge filamentaire et de la décharge homogène sont identiques. La cinétique de l'acétaldéhyde dans les mélanges N_2/CH_3CHO et $N_2/O_2/CH_3CHO$ ne change pas radicalement. Nous pourrions utiliser les schémas cinétiques développés pour l'interprétation de la décharge homogène produite par le réacteur UV 510. A partir de cette base cinétique solide, dans la partie suivante, nous allons modéliser la cinétique de la conversion de l'acétaldéhyde par la décharge produite par le réacteur DBD Cylindrique.

V.4. Prédiction de la modélisation cinétique dans différents mélanges de la DBD cylindrique

Ce chapitre porte sur la modélisation de la conversion de l'acétaldéhyde dans le réacteur DBD cylindrique en utilisant une approche très simplifiée. En effet, le modèle utilisé décrit au chapitre II ne simule pas la transformation de l'énergie des électrons en excitation, et dissociation du mélange de gaz. Il faut donc adopter une méthodologie permettant d'estimer, par comparaison modèle-expérience, les densités initiales moyennes en volume pour les post-décharges successives en espèces excitées, atomes et radicaux. Le schéma réactionnel concernant les particules neutres en post-décharge temporelle est le même que celui adopté lors des études dans le réacteur UV 510.

Nous commencerons par la conversion de l'acétaldéhyde dans l'azote pur afin de fixer la part de conversion par collision électronique et par collision avec les métastables d'azote.

Ensuite nous estimerons la dissociation de l'oxygène en comparant les résultats du modèle aux mesures sur l'ozone et le protoxyde d'azote dans les mélanges N_2/O_2 .

Après avoir déterminé ces paramètres d'entrée nous regarderons les résultats qu'ils donnent sur les mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$.

V.4.1. Mélange N_2/CH_3CHO

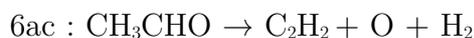
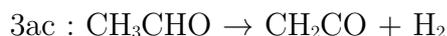
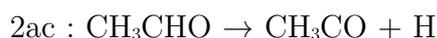
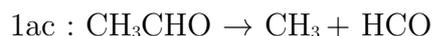
Tout d'abord, nous allons commencer par la modélisation d'un mélange contenant 480 ppm d'acétaldéhyde dans de l'azote pur. Les espèces neutres prises en compte dans le modèle sont le N_2 , $N_2(A)$, $N_2(a')$, N pour l'azote, et tous les radicaux et espèces stables carbonées du schéma cinétique de la décharge dans l'UV510 (voir chapitre III).

Pour chaque impulsion de courant que subit le mélange lors de son trajet dans le réacteur, l'acétaldéhyde voit une fraction de sa densité convertie par la décharge que

nous ne modélisons pas. Nous définissons cette fraction de conversion par décharge en moyenne sur le volume, $\Theta(\text{ac})$:

$$\Theta(\text{ac}) = ([\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{avant}} - [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{après}}) / [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{avant}}$$

$[\text{CH}_3\text{CHO}]$ est la concentration d'acétaldéhyde où « avant » et « après » signifient avant et après les processus non modélisés. Nous supposons que cette part d'acétaldéhyde convertie donne les espèces relatives aux voies de sorties suivantes :



La fraction de conversion et les rapports de branchement $\% \Theta(x)$ des sorties (x) sont à déterminer. Il faut noter que ici, ces dissociations représentent tous les processus possibles dans la décharge qui conduisent à ces voies (collisions électroniques et collisions avec les métastables d'azote). Les espèces en sortie participent à la réactivité du mélange, les processus relatifs à ces espèces sont inclus dans les équations de bilan du mélange en post décharge.

Le Tableau 56 rassemble les paramètres d'entrée du programme ayant donné des résultats les plus satisfaisants pour un mélange initial $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ à 480 ppm d'acétaldéhyde à la pression atmosphérique et à la température ambiante de 300 K. Nous utilisons un rapport de branchement de 50 % pour les voies 1ac et 2ac. Nous appelons ce jeu de paramètres AzAc0.

Paramètres de la simulation AzAc0			
	Réactions	Fractions converties et rapports de branchement	
$R_0(\text{ac})$	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{Produits}$	$\Theta_0(\text{ac}) =$	$4.8 \cdot 10^{-3}$
1ac	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$	$\% \Theta_0(1_{\text{ac}}) =$	50 %
2ac	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$	$\% \Theta_0(2_{\text{ac}}) =$	50 %

Tableau 56 Paramètre de la modélisation AzAc0 de la dissociation de l'acétaldéhyde

Les résultats du modèle sont comparés aux expériences sur la Figure 154. Les sous produits majoritaires (monoxyde de carbone, méthane, hydrogène et éthane) sont globalement bien modélisés.

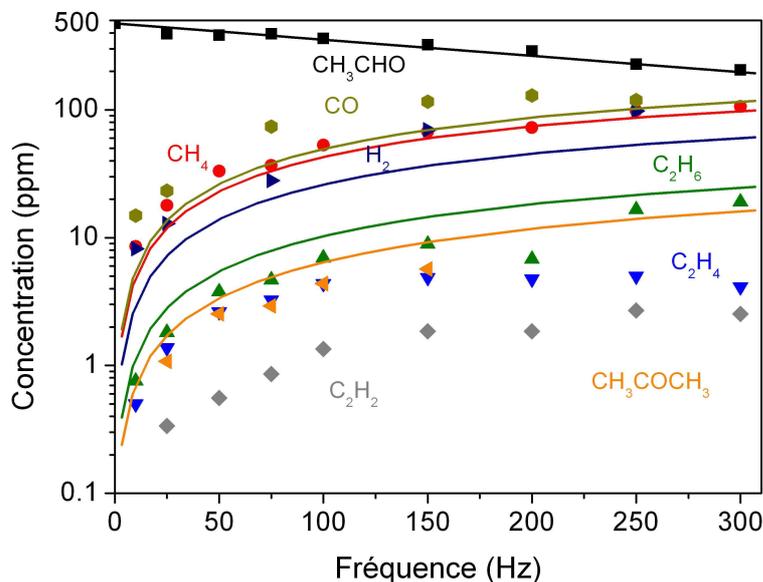


Figure 154 Prédictions du modèle « AzAc0 » de la DBD cylindrique dans un mélange contenant de l'azote et de l'acétaldéhyde ($C_0=480$ ppm)

Dans le mélange N_2/CH_3CHO , les processus initiés par la décharge sont les collisions électroniques de l'azote moléculaire et de l'acétaldéhyde.

La modélisation des mélanges N_2/CH_3CHO dans le réacteur photo-déclenché à l'aide du modèle auto-cohérent (chapitre III) nous a appris que seulement 5 % de la conversion de l'acétaldéhyde était due aux collisions électroniques pour la décharge photo-déclenchée, la plus grande part de la conversion étant due, dans ces conditions, aux collisions dissociatives avec les métastables de l'azote moléculaire ($N_2(A)$ et $N_2(a')$).

Afin de savoir si ces conclusions pouvaient être compatibles avec les mesures effectuées sur le réacteur DBD nous avons élaboré un nouveau jeu de paramètres d'entrée AzAc1 de la manière suivante :

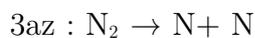
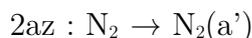
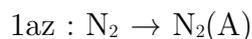
Nous conservons les deux mécanismes de conversion de l'acétaldéhyde précédents mais nous supposons qu'ils sont dus aux collisions électroniques. Nous affectons donc à cette conversion 5 % de la fraction de conversion précédemment établie soit :

$$\Theta_1(ac) = \Theta_0(ac) \times 0.05 = 2.4 \cdot 10^{-4}$$

Posons $\Theta(az)$ comme la fraction de conversion de l'azote moléculaire qui correspond à :

$$\Theta_1(az) = ([N_2]_{avant} - [N_2]_{après}) / [N_2]_{avant}$$

Puis, nous introduisons cette fraction de conversion de l'azote moléculaire à déterminer afin de produire des métastables singulets et triplets, et de l'azote atomique :



Les rapports de branchements ont été choisis similairement à ceux donnés par le modèle photo-déclenché pour un champ réduit initial de 200 Td en faisant le rapport des densités de métastables (au moment où ils atteignent une valeur maximum et que la densité des états radiatifs devient négligeable). La cinétique des métastables et de l'azote atomique est incluse dans les équations de bilan en post décharge.

Le Tableau 57 rassemble les paramètres d'entrée ayant donné le meilleur accord avec les résultats d'expérience.

Paramètre de la simulation AzAc1		
	Réactions	Fractions converties et rapports de branchement
$R_1(az)$	$N_2 \rightarrow$ Produits	$\Theta_1(az) = 1.7 \cdot 10^{-6}$
1az	$N_2 \rightarrow N_2(A)$	$\% \Theta_1(1az) = 88 \%$
2az	$N_2 \rightarrow N_2(a')$	$\% \Theta_1(2az) = 10 \%$
3az	$N_2 \rightarrow N + N$	$\% \Theta_1(3az) = 2 \%$
$R_1(ac)$	$CH_3CHO \rightarrow$ Produits	$\Theta_1(ac) = 2.4 \cdot 10^{-4}$
1ac	$CH_3CHO \rightarrow CH_3 + HCO$	$\% \Theta_1(1ac) = 50 \%$
2ac	$CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + H$	$\% \Theta_1(2ac) = 50 \%$

Tableau 57 Paramètres de calcul de la modélisation approché « AzAc1 » de la DBD cylindrique dans un mélange contenant de l'azote et de l'acétaldéhyde ($C_0=480$ ppm)

La Figure 155 présente la comparaison des résultats de calcul avec les résultats expérimentaux. La modélisation approchée de la décharge DBD cylindrique pour un mélange N_2/CH_3CHO est en bon accord avec l'expérience.

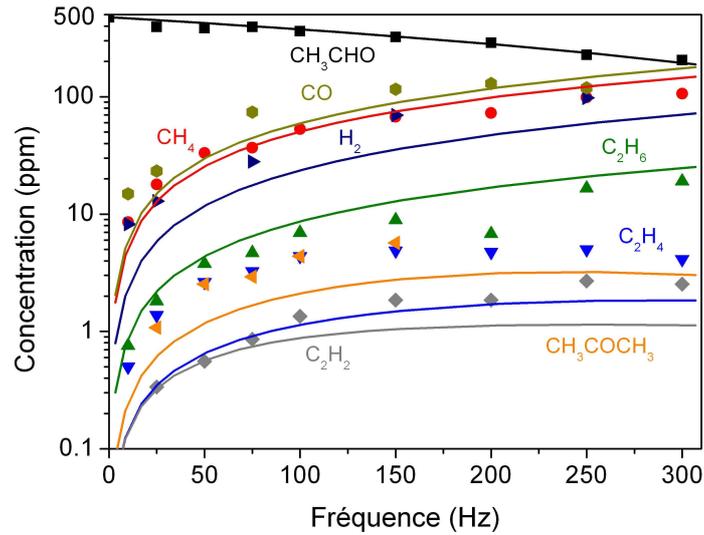


Figure 155 Confrontation mesure et modélisation dans le cas de la DBD cylindrique dans un mélange N_2/CH_3CHO ($C_0=480$ ppm)

Il n'y a que l'éthène et l'hydrogène qui sont fortement sous-estimés par le modèle mais il s'agit de faible concentration. Nous allons conserver la valeur de la fraction convertie de l'azote ($\Theta_1(\text{az})$) pour la modélisation des mélanges N_2/O_2 .

V.4.2. Mélange N_2/O_2

En conservant les hypothèses précédentes, il faut maintenant estimer la dissociation de l'oxygène moléculaire par la décharge. Afin d'établir cette donnée, nous nous intéressons aux mesures d'ozone et de N_2O que nous avons effectués sur le réacteur DBD en mélange N_2/O_2 .

Nous devons prendre en compte la dissociation de l'oxygène moléculaire en y intégrant la fraction convertie de l'oxygène ($\Theta(\text{ox})$) par la décharge qui correspond à :

$$\Theta(\text{ox}) = ([O_2]_{\text{avant}} - [O_2]_{\text{après}}) / [O_2]_{\text{avant}}$$

Nous introduisons dans le modèle une fraction de conversion de l'oxygène moléculaire à déterminer donnant une unique voie de sortie :



Nous tenons pour valable la fraction de conversion de l'azote moléculaire précédemment établie, c'est-à-dire que les processus d'excitation de l'azote via les collisions électroniques sont inchangés en présence d'oxygène.

Le Tableau 58 rassemble les paramètres d'entrée ayant abouti au meilleur accord modèle expérience pour l'ozone et le protoxyde d'azote pour divers pourcentage d'oxygène dans le mélange.

Paramètre de la simulation AzOx		Fractions converties et rapports de branchement					
Réactions			0% O ₂	2% O ₂	5% O ₂	10% O ₂	20% O ₂
R(az)	N ₂ → Produits	$\Theta_2(\text{az})=$	1.7 10 ⁻⁶				
1az	N ₂ → N ₂ (A)	% $\Theta_2(1\text{az})=$	88 %	88 %	88 %	88 %	88 %
2az	N ₂ → N ₂ (a')	% $\Theta_2(2\text{az})=$	10 %	7 %	7 %	7 %	7 %
3az	N ₂ → N + N	% $\Theta_2(3\text{az})=$	2 %	5 %	5 %	5 %	5 %
R(ox)	O ₂ → Produits	$\Theta_2(\text{ox})=$	0	6.0 10 ⁻⁵	7.5 10 ⁻⁵	5.5 10 ⁻⁵	4.5 10 ⁻⁵
1az	O ₂ → O(³ P) + O(³ P)	% $\Theta_2(1\text{ox})=$	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

Tableau 58 Paramètres de la modélisation « AzOx » approchée de la DBD Cylindrique en milieu oxygéné (T = 300 K)

Les rapports de branchements ont été ajustés pour accorder nos mesures de concentration de protoxyde d'azote et d'ozone. Nous obtenons les résultats présentés à la Figure 156.

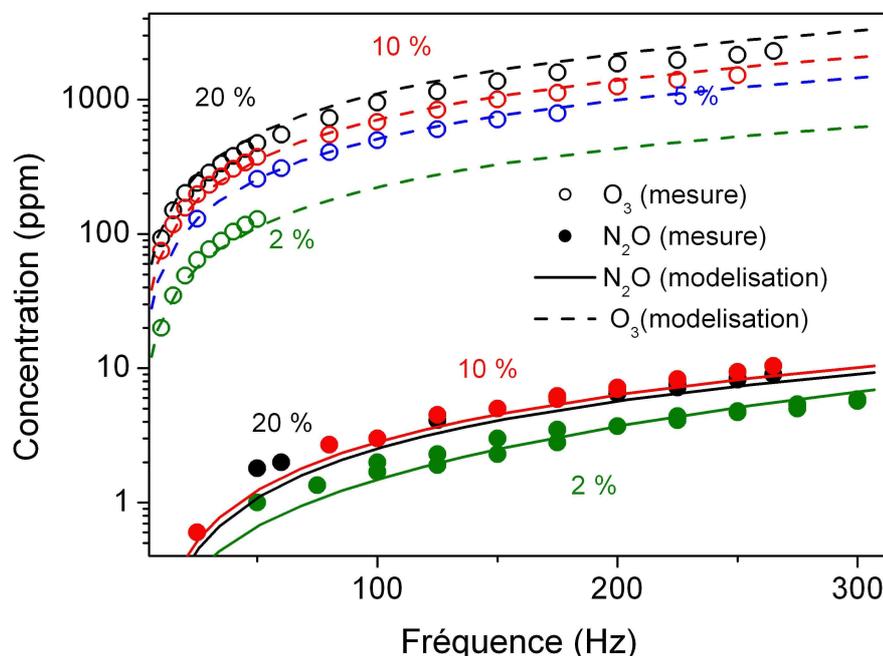


Figure 156 Modélisation de la production d'ozone et de protoxyde d'azote par la décharge cylindrique en fonction de la fréquence

La figure 146 nous montre que les résultats de la modélisation sont en accord avec les expériences pour l'ozone et le protoxyde d'azote en fonction du pourcentage d'oxygène.

Cette modélisation a été faite en augmentant légèrement le rapport de branchement de la voie produisant l'azote atomique afin d'être en accord avec la concentration de protoxyde d'azote. Nous observons que la fraction de perte de l'oxygène en fonction de la concentration d'oxygène dans le mélange atteint un maximum à 5% d'oxygène. A 20 % d'oxygène, nous surestimons la concentration d'ozone du fait de négliger les effets de l'augmentation de la température par l'accumulation des impulsions.

V.4.3. Mélange N₂/O₂/CH₃CHO

Dans les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO, la modélisation est plus compliquée pour les hautes fréquences à cause des phénomènes thermiques non pris en compte. Mais, aux fréquences inférieures à 100 Hz (où la concentration d'ozone est constante dans le temps dans les expériences), nous pouvons négliger ces effets.

Les paramètres permettant la simulation de mélange N₂/O₂/CH₃CHO (à 2 %, 5% et 10% d'oxygène) sont rassemblés dans le Tableau 59. Pour ces modèles, nous avons repris les données de fraction d'azote moléculaire, d'oxygène moléculaire et d'acétaldéhyde convertie par la décharge.

Paramètre de la simulation AzOxAc					
		Fractions converties et rapports de branchement			
	Réactions		2 % O ₂	5 % O ₂	10 % O ₂
R ₃ (az)	N ₂ → Produits	Θ ₃ (az) =	1.7 10 ⁻⁶	1.7 10 ⁻⁶	1.7 10 ⁻⁶
1az	N ₂ → N ₂ (A)	%Θ ₃ (az) =	88 %	88 %	88 %
2az	N ₂ → N ₂ (a')	%Θ ₃ (az) =	7 %	7 %	7 %
3az	N ₂ → N + N	%Θ ₃ (az) =	5 %	5 %	5 %
R ₃ (ox)	O ₂ → Produits	Θ ₃ (ox) =	6.0 10 ⁻⁵	7.5 10 ⁻⁵	5.5 10 ⁻⁵
1az	O ₂ → O(³ P) + O(³ P)	%Θ ₃ (ox) =	100 %	100 %	100 %
R ₃ (ac)	CH ₃ CHO → CH ₃ CHO	Θ ₃ (ac) =	2.4 10 ⁻⁴	2.4 10 ⁻⁴	2.4 10 ⁻⁴
1ac	CH ₃ CHO → CH ₃ + HCO	%Θ ₃ (ac) =	50 %	50 %	50 %
2ac	CH ₃ CHO → CH ₃ CO + H	%Θ ₃ (ac) =	50 %	50 %	50 %

Tableau 59 Paramètres utilisés pour la modélisation d'un mélange contenant 480 ppm d'acétaldéhyde à T=300K

Ainsi, les paramètres de fractions de conversion des espèces que nous avons pris en compte représentent : les processus d'excitation de l'azote moléculaire en N₂(A) et N₂(a') et sa dissociation, la dissociation de l'oxygène moléculaire et les collisions électroniques avec l'acétaldéhyde. La Figure 157 nous présente les résultats du modèle

sur la concentration d'acétaldéhyde pour les mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$ en conservant les données déterminées précédemment.

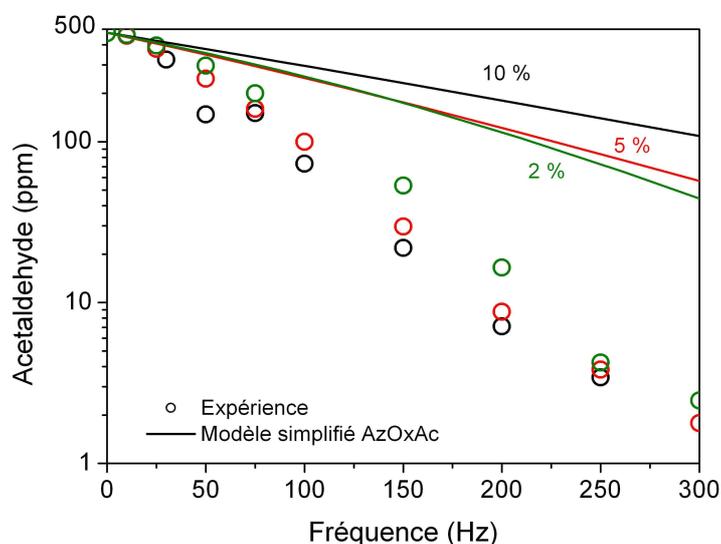


Figure 157 Concentration d'acétaldéhyde en sortie du réacteur pour des mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$ 2 %, 5% et 10% d'oxygène et 480 ppm d'acétaldéhyde pour la DBD cylindrique

L'accord le plus satisfaisant obtenu est pour une concentration d'oxygène de 2% et aux fréquences d'impulsions inférieures à 100 Hz. La conversion de l'acétaldéhyde dans le modèle diminue avec la concentration d'oxygène ce qui est contraire aux résultats expérimentaux. Dans notre modèle, la conversion de l'acétaldéhyde diminue avec l'augmentation de la concentration d'oxygène à cause du quenching des métastables de l'azote moléculaire qui participent donc moins à la dissociation du COV. Les résultats expérimentaux, quant à eux, montrent qu'une concentration d'oxygène élevée favorise la conversion ce qui suggère que l'oxydation est le mécanisme prépondérant. D'autre part l'écart entre modèle et expérience semble confirmer la sous estimation de l'oxydation. Ceci se retrouve dans la surestimation de la concentration d'ozone sur la Figure 158. Ceci peut suggérer que dans le modèle la conversion d'oxygène atomique en ozone se fait au détriment de l'oxydation de la molécule d'acétaldéhyde.

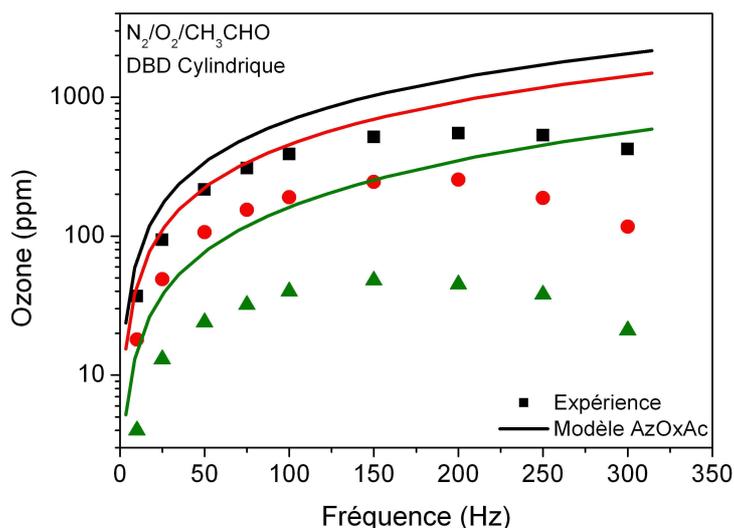
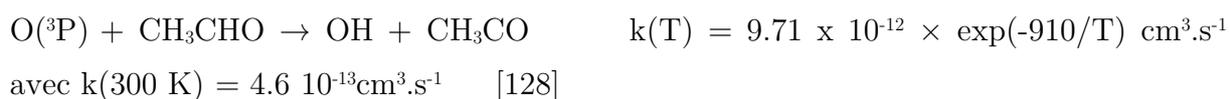


Figure 158 Concentration d'ozone (modèle et expérience) dans les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO 2 %, 5% et 10% d'oxygène et 480 ppm d'acétaldéhyde pour la DBD cylindrique

Dans la conversion de l'acétaldéhyde, la réaction d'oxydation avec l'oxygène atomique a un rôle prépondérant dans les mélanges oxygénés (voir chapitre IV). Cela révèle la limite de l'hypothèse d'homogénéité de notre modèle car la concentration des espèces dans les filaments et la température sont primordiales dans des décharges fortement inhomogènes.

Le coefficient de la réaction de l'oxygène atomique avec l'acétaldéhyde est plus faible que celui de la réaction de quenching :

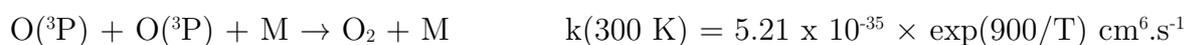


La vitesse de cette réaction s'écrit alors :

$$V(\text{O}({}^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{CHO}) = [\text{O}({}^3\text{P})] \times [\text{CH}_3\text{CHO}] \times 9.71 \times 10^{-12} \times \exp(-910/T)$$

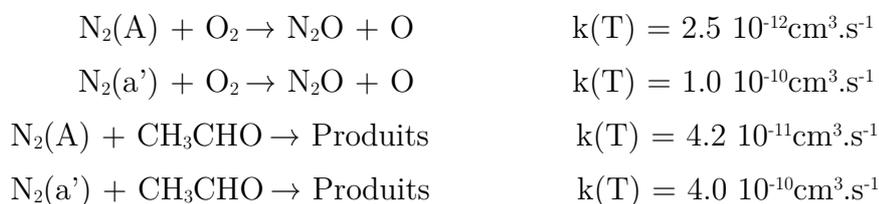
T est la température, $[\text{O}({}^3\text{P})]$ est la concentration en oxygène atomique et $[\text{CH}_3\text{CHO}]$ la concentration d'acétaldéhyde. La vitesse de la réaction d'oxydation augmente avec la température.

Cette réaction d'oxydation est en compétition avec celle de recombinaison des atomes d'oxygène qui diminue avec la température.



Dans un filament, nous assistons à deux phénomènes : une élévation locale de la température et une densité élevée en oxygène atomique (contrairement à une décharge homogène où les espèces sont diluées dans tout le volume). Plus la température est élevée dans le filament et plus l'acétaldéhyde est oxydé, de même, moins l'oxygène atomique se recombine. Etant donné que nous ne prenons pas en compte les phénomènes thermiques, plus la fréquence est élevée et plus ces phénomènes seront importants ce qui augmentera la différence entre notre modèle et notre expérience.

Néanmoins, nous arrivons à modéliser la cinétique dans les mélanges N_2/CH_3CHO et N_2/O_2 de manière convenable car la réactivité dépend de processus rapides (quenching des métastables d'azote, dissociation de l'oxygène et recombinaison de l'oxygène). En effet, les coefficients de quenching sont de l'ordre de 10^{-12} à $10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.



Notre modèle homogène semble sous estimer les processus d'oxydation pouvant être accrus par une probable élévation de la température dans les filaments de la décharge.

Conclusion du Chapitre V

Dans ce chapitre, nous avons comparé deux réacteurs de décharges à barrière diélectrique produisant des décharges de qualité spatiale différente. Nous observons que la décharge produite par le réacteur plan-plan est principalement diffuse, tandis que la décharge produite par le réacteur cylindrique est purement filamentaire. L'ajout d'oxygène ou d'acétaldéhyde ne change pas la qualité spatiale de la décharge mais modifie l'intensité de la lumière émise par la décharge. Aux mêmes énergies spécifiques, la concentration d'ozone est plus élevée dans le réacteur DBD cylindrique pour des concentrations d'oxygène inférieures ou égales à 10 %. A 20 % d'oxygène, les deux réacteurs produisent la même quantité d'ozone par énergie déposée.

En comparant les deux réacteurs DBD au réacteur UV 510 produisant une décharge homogène, la concentration de protoxyde d'azote semble augmenter avec l'homogénéité de la décharge.

Concernant la conversion de l'acétaldéhyde, la décharge homogène produite par le réacteur UV 510 est la plus efficace pour les faibles concentrations d'oxygène (< 5 %). Pour les concentrations d'oxygène plus élevées, la différence entre les réacteurs est quasi nulle.

Les sous produits de conversion de l'acétaldéhyde par les réacteurs DBD sont semblables à ceux rencontrés dans le réacteur UV 510 et, globalement, dans le même ordre de grandeur. En effet, la sélectivité carbone des espèces nous indique qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre décharge homogène et inhomogène dans la cinétique de conversion de l'acétaldéhyde dans les milieux N_2/CH_3CHO et $N_2/O_2/CH_3CHO$.

Nous avons réalisé une interprétation cinétique de la DBD cylindrique en se basant sur la cinétique développée pour l'UV510 dans les mélanges N_2/O_2 , N_2/CH_3CHO et $N_2/O_2/CH_3CHO$. En prenant en compte que les processus mettant en jeu le $N_2(A)$ et le $N_2(a')$ et en négligeant les autres états excités de l'azote, la modélisation de la DBD cylindrique est en accord satisfaisant avec l'expérience en mélange N_2/O_2 et N_2/CH_3CHO .

Dans les mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$, la modélisation est rendue plus difficile à cause d'effets non maîtrisés de l'inhomogénéité du dépôt d'énergie surtout à des valeurs élevées. Mais pour les faibles dépôts d'énergie ou des fréquences d'impulsion inférieures à 100 Hz, la modélisation et l'expérience sont en accord pour une concentration de 2% d'oxygène.

Dans les mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$, à cause de la forte inhomogénéité due à la présence de filaments, la modélisation de la réaction d'oxydation de l'acétaldéhyde semble être sous estimée par d'éventuels problèmes d'inhomogénéité de la température. Néanmoins, notre modèle est bien adapté pour simuler la cinétique de décharges filamenteuses pour les mélanges N_2/CH_3CHO et N_2/O_2 .

Conclusion générale

L'acétaldéhyde est une molécule très intéressante car elle fait partie des aldéhydes les plus rencontrés en sortie de procédés de conversion de composés organiques volatiles par plasma dans les milieux oxygénés. L'étude du traitement de l'acétaldéhyde par une décharge homogène et par des décharges filamenteuses nous a conduit à l'analyse fine de la cinétique dans les milieux N_2/CH_3CHO , N_2/O_2 et $N_2/O_2/CH_3CHO$.

En mélange sans oxygène, les espèces majoritaires mesurées, issues de la décomposition de la molécule d'acétaldéhyde par un plasma d'azote pur, sont : CO, CH_4 , H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_3COCH_3 et CH_3CN . L'étude de la cinétique effectuée à l'aide du réacteur UV 510 nous révèle que les métastables d'azote $N_2(A)$ et $N_2(a')$ sont les principaux responsables de la dissociation de l'acétaldéhyde dans la décharge. En s'appuyant sur la modélisation complète du réacteur UV 510, une cinétique précise de l'acétaldéhyde dans des mélanges azote-acétaldéhyde a été développée. Ceci a permis une estimation du coefficient de quenching des métastables d'azote $N_2(A)$ et $N_2(a')$. Le coefficient de quenching de l'état triplet de l'azote par l'acétaldéhyde est de $4.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, et de $4.0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ pour les états singlets. Pour expliquer les mesures expérimentales, les voies de sortie de la dissociation de l'acétaldéhyde par quenching des métastables d'azote ont été détaillées. Ainsi, pour le quenching de l'état $A \ ^3\Sigma_u^+$ par l'acétaldéhyde, nous suggérons les rapports de branchements suivants : CH_3+HCO (45%), CH_4+CO (30%), CH_2CO+H_2 (17%), CH_3CO+H (8%) et pour le quenching des états singlets par l'acétaldéhyde, nous proposons : CH_3+HCO (32%), CH_4+CO (21%), CH_2CO+H_2 (12%), CH_3CO+H (5%), $C_2H_2+H_2+O$ (15%), C_2H_4+O (15%).

Dans les mélanges N_2/O_2 , le modèle auto-cohérent permet d'interpréter de manière satisfaisante la concentration mesurée du protoxyde d'azote. L'étude de la production de l'oxyde nitreux a permis d'évaluer une voie de sortie le produisant par quenching de l'azote métastable par l'oxygène. Ainsi, Un coefficient de réaction de $4.0 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a été attribuée à la voie de sortie du quenching de l'état triplet de l'azote par l'oxygène moléculaire donnant le N_2O . L'ajout de 5000 ppm d'acétaldéhyde dans le mélange ne modifie pas la concentration de N_2O à la fin de la décharge tandis que le modèle auto-cohérent prédit une diminution de la concentration de protoxyde d'azote. L'ajout d'oxygène rend plus efficace la conversion de l'acétaldéhyde grâce aux réactions d'oxydation. Dans les mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$, trois processus sont responsables de

cette conversion : la dissociation par quenching des métastables, l'oxydation par les atomes d'oxygène et par le radical hydroxyle. L'efficacité de la dissociation de l'acétaldéhyde par quenching des métastables d'azote diminue dès lors que l'on ajoute de l'oxygène dans le mélange. Pour des concentrations d'oxygène supérieures à 5 %, les réactions d'oxydation sont les plus efficaces pour détruire l'acétaldéhyde.

La mesure de la concentration de OH par absorption UV dans le temps de la post-décharge en fonction de la concentration d'oxygène et la concentration initiale d'acétaldéhyde nous indique que le radical hydroxyle a une forte réactivité. Le maximum de concentration mesurée est de $3.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ pour un mélange $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ contenant 3200 ppm d'acétaldéhyde et 20% d'oxygène. La concentration de radical hydroxyle est surestimée par le modèle auto-cohérent. La différence entre prédictions du modèle et mesures de la concentration de OH est de moins d'un ordre de grandeur. Dans la post-décharge, plus de 50 % du radical hydroxyle est produit par deux réactions : l'oxydation de l'acétaldéhyde par O et la recombinaison de O avec l'atome d'hydrogène.

La surestimation de la concentration du radical hydroxyle proviendrait de la sous estimation des processus de perte du radical. Parmi ces processus de perte, les réactions de OH avec CH_3CO_2 et CH_3CO_3 sont inconnues, ce qui constitue une limitation de la description de la cinétique dans la décharge homogène produite par l'UV 510. Ces radicaux sont les précurseurs de la formation du PAN. Ils pourraient expliquer la différence entre les prédictions et l'expérience pour la concentration de N_2O . Il sera nécessaire dans le futur de mieux prendre en compte la cinétique des oxydes d'azote, et réaliser des mesures de la concentration de PAN à la fin de la décharge pour en comprendre la production.

Pour les décharges à barrière diélectrique, la configuration plane donne une qualité spatiale assez différente de celle de la tige-cylindre. En effet, le réacteur plan-plan produit une décharge quasi-homogène. Cette homogénéisation est probablement due à la préionisation du volume de décharge par les premières micro-décharges initiées sur les arêtes des électrodes.

Pour des concentrations d'oxygène inférieures à 15%, la production d'ozone est néanmoins plus efficace en DBD cylindrique pour la même énergie déposée. L'effet de l'homogénéité est remarquable sur la concentration en N_2O dans les mélanges N_2/O_2 . Plus la décharge est homogène et plus elle produira de N_2O .

Concernant l'acétaldéhyde, les décharges quelle que soit leur qualité spatiale sont efficaces pour la conversion de cette molécule. Cependant pour les mélanges sans oxygène (azote - acétaldéhyde), on note une nette amélioration du traitement de l'acétaldéhyde pour la décharge quasi homogène.

Mais, la qualité spatiale des décharges modifie peu les concentrations de sous produits de conversion de l'acétaldéhyde obtenus dans N_2/CH_3CHO et $N_2/O_2/CH_3CHO$.

La conversion de l'acétaldéhyde dans les milieux homogènes est plus efficace pour les faibles concentrations en oxygène comme le révèle l'énergie caractéristique de la destruction du réacteur UV 510 pour des concentrations initiales d'acétaldéhyde équivalentes à celle des décharges filamentaires.

La modélisation approchée du réacteur DBD cylindrique en mélange $N_2/O_2/CH_3CHO$ montre que le processus d'oxydation de l'acétaldéhyde est sous estimé. Ceci pourrait s'expliquer par une augmentation locale de la température au niveau des filaments engendrés par la décharge. Ainsi, si la réactivité dépend de plusieurs espèces et est couplée fortement avec la température, aux grandes valeurs de fréquences d'impulsions, nous ne pouvons plus négliger la variation de température pour décrire la cinétique. Néanmoins, la cinétique de la post-décharge dans les mélanges N_2/CH_3CHO et N_2/O_2 est bien interprétée à l'aide de nos modèles.

Les études de la destruction de l'acétaldéhyde dans les mélanges $N_2/O_2/CH_3CHO$ nous montrent que, en sortie du procédé, nous retrouvons en plus de l'acétaldéhyde qui n'est pas complètement détruit : de l'ozone, du CO, du CO₂, des NO_x, de l'hydrogène, des hydrocarbures (CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂) et des COV (PAN, CH₃OH, CH₃ONO₂, CH₃NO₂). L'ozone produit pourra être très utile si un catalyseur est placé après la décharge

En perspective, l'introduction d'un catalyseur en aval de la décharge permettra d'éliminer les sous produits de la conversion de l'acétaldéhyde telle que le CO, le H₂ le méthane l'éthane etc. et d'augmenter l'efficacité du procédé de la destruction de l'acétaldéhyde.

La température joue sur l'oxydation de l'acétaldéhyde par les atomes d'oxygène et le radical OH, peut être également sur les réactions de quenching des métastables d'azote par l'acétaldéhyde. Pour modéliser la cinétique d'un mélange $N_2/O_2/CH_3CHO$, il faudra, dans des travaux futurs, prendre en considération les variations locales de température dues à l'inhomogénéité du plasma produit par les DBD.

Dans les mélanges N_2/CH_3CHO , les concentrations mesurées en acétonitrile (CH_3CN) ne sont pas expliquées par les prédictions du modèle auto-cohérent. Une étude intéressante serait de suivre l'évolution du radical CN dans la post-décharge produite par le réacteur UV510.

Annexe Chapitre 1 :

Annexe 1-A : COV et Ozone troposphérique

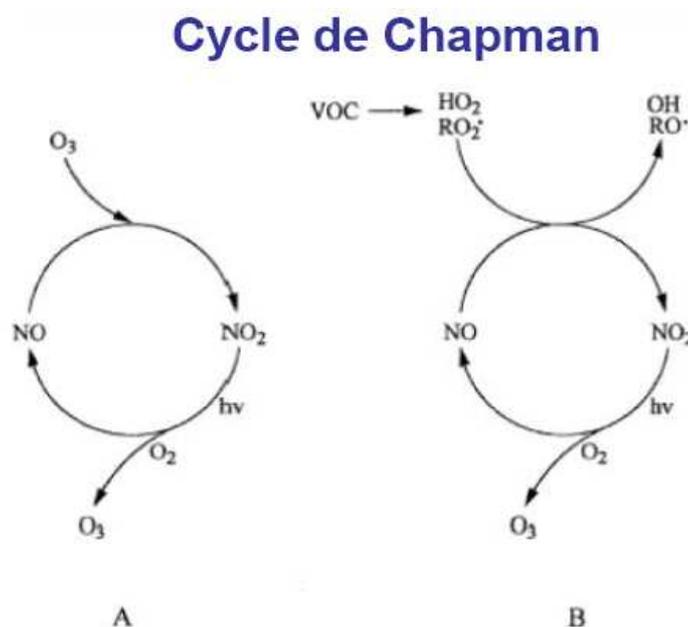


Figure 159 Cycle de Chapman, A: en l'absence de COV, B: en présence de COV [179]

L'ozone se forme par combinaison de l'oxygène avec un atome d'oxygène provenant de la dissociation de NO₂ sous l'effet d'un rayonnement de courte longueur d'onde inférieur à 400 nm. Ce cycle est bouclé par la réaction de NO sur l'ozone précédemment produit. Il existe ainsi un équilibre photo stationnaire entre NO, NO₂ et O₃. En revanche, en présence de COV (RH), cet équilibre est perturbé par la conversion privilégiée de NO en NO₂. Les radicaux OH réagissent avec RH et donnent naissance à des radicaux alkyls qui, à leur tour, oxydent rapidement NO en NO₂ avec régénération du radical OH ; l'ozone n'est ainsi plus consommé par NO : le système peut devenir productif en O₃. Il s'ensuit ainsi une augmentation de la concentration de l'ozone troposphérique et une production indirecte d'aldéhyde ou de composés nitrés, dont les impacts sur la santé humaine et l'environnement sont notables. (extrait tiré du livre d'Atkinson sur la physique chimie de l'atmosphère [179])

Annexe 1-B : Différentes méthodes de dépollution

Procédés	COV	[COV] (ppmv)	Débits (m ³ /h)	Rendement (%)	Polluants	Avantages	Inconvénients
Oxydation thermique	AHC HHC A K	100- 2000	2 10 ³ - 10 ⁶	95-99	Produits de combustion	95 % (max) d'énergie récupérée	Peu efficace pour HHC
Oxydation catalytique	AHC HHC A K	100- 2000	2 10 ³ - 2 10 ⁵	90-95	Produits de combustion	70 % (max) d'énergie récupérée	Peu efficace pour HHC Empoisonnement du catalyseur
Condensation	AHC HHC A K	>5000	200 - 40000	50-90	Condensat	Récupération possible des produits	Réservé au produits ayant un bas point d'ébullition (<40°C)
Adsorption	AHC HHC A	20- 5000	200- 10 ⁵	90-98	Charbon contaminé et produits organiques	Récupération possible des produits	Humidité relative <50% Problème de colmatage avec K
Absorption	A K	500- 5000	4 10 ³ - 2 10 ⁵	95-98	Solution et eau de lavage	Récupération possible des produits	Nécessite souvent des solvants particuliers et chers

AHC : Hydrocarbures aliphatiques et aromatiques

HHC : Hydrocarbures halogénés

A : Alcool, glycol, éthers époxyde et phénols

K : Cétones, aldéhydes et esters

Ce tableau est tiré de la thèse d'Emmanuel ODIC [180].

Annexe Chapitre 2 :

Annexe 2-A : Précisions sur le laser QCL

La mesure d'oxyde nitreux se fait par absorption infrarouge. La source lumineuse utilisée est un laser à cascade quantique dit QCL (QCL : Quantum Cascade Laser).

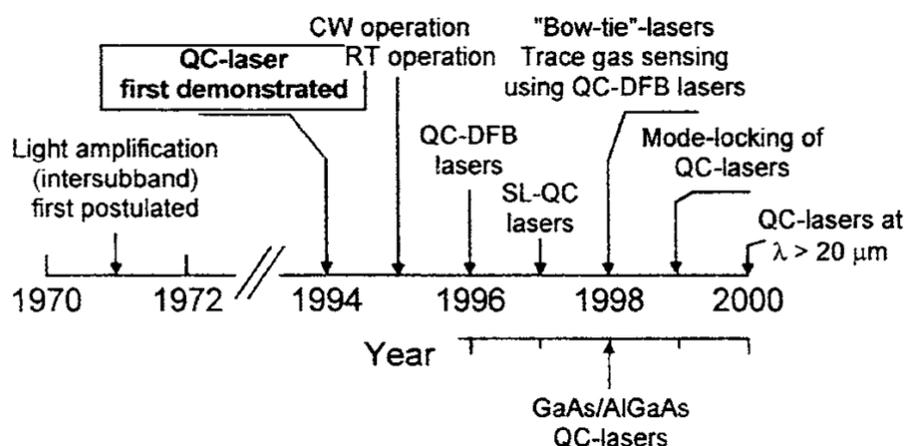


Figure 160 Historique du développement des lasers QCL

Le QCL est, comme le montre la frise chronologique de la Figure 160, une technologie assez récente [181]. Le laser à cascade quantique émet généralement dans la région du moyen infra rouge (4 à 17 μm) à des températures proche de l'ambiante. Ces principaux avantages sont l'étroitesse de sa largeur de raie, sa puissance laser tout en consommant peu d'énergie, la possibilité de l'utiliser en mode pulsé ou mode continu, et enfin, son adaptabilité. Il est possible de balayer un large spectre avec les mêmes matériaux. Un laser à cascade quantique est un laser semi conducteur dit unipolaire. Il est dit inter sous bande. Contrairement au laser dit inter bande, il n'y a pas de recombinaisons électron trou. La cascade quantique permet de produire plusieurs photons à partir d'un électron ce qui donne plus de puissance optique. La multitude d'hétérostructures qui permettent de réutiliser les électrons déjà relaxés pour produire d'autres photons est responsable de cette puissance. On peut avoir des rendements quantiques supérieurs à 1, en d'autres mots un électron peut permettre l'émission de plusieurs photons (Figure 161).



Figure 161 Principe du QCL

QCL est composé d'une multitude de puits quantiques dû à la richesse de la structure. Prenons un électron qui se trouve dans une sous bande de niveau d'énergie (E_1). L'électron, en se relaxant vers la sous bande ($E_2 < E_1$), émet un photon. Une fois que celui-ci est relaxé, il traverse l'espace situé entre deux puits quantiques par effet tunnel tout en restant sur la même sous bande (E_2) qui devient la sous bande supérieure d'où il pourra se relaxer de nouveau vers E_3 ($E_3 < E_2$) et émettre un nouveau photon et ainsi de suite. C'est ce qu'on appelle la «cascade quantique».



Figure 162 Laser QCL

Le laser QCL dans notre travail se présente sous deux parties (Figure 162) : la partie diode laser qui est le boîtier noir et son boîtier de commande qui permet d'alimenter le laser avec la tension voulue.

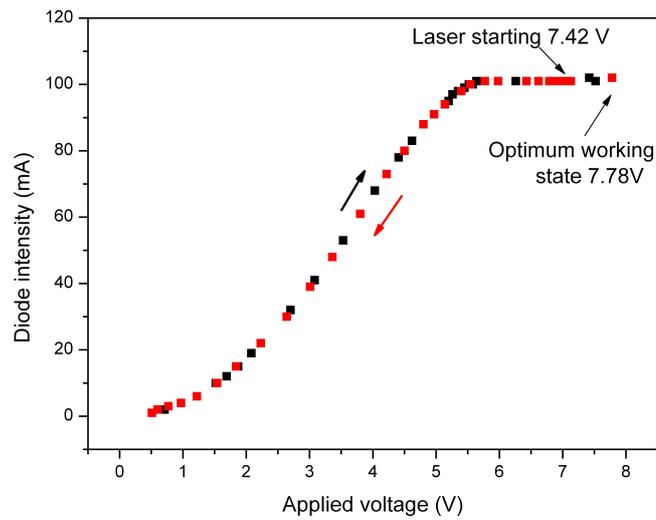


Figure 163 Caractéristiques courant tension de la diode laser

La Figure 163 nous montre la caractéristique courant-tension de notre diode laser. On effectue une montée progressive de la tension jusqu'à arriver à sa tension de fonctionnement pour les expériences qui est de 7.78 Volts. Le laser peut servir en deux modes : le mode intra pulse et le mode inter pulse. Le mode intra pulse peut être utilisé pour une étude résolue en temps. Le laser fonctionne pour les travaux de cette thèse en mode inter-pulse. La Figure 164 nous montre la rampe du laser qui représente 1000 impulsions lasers décalées en longueur d'onde.

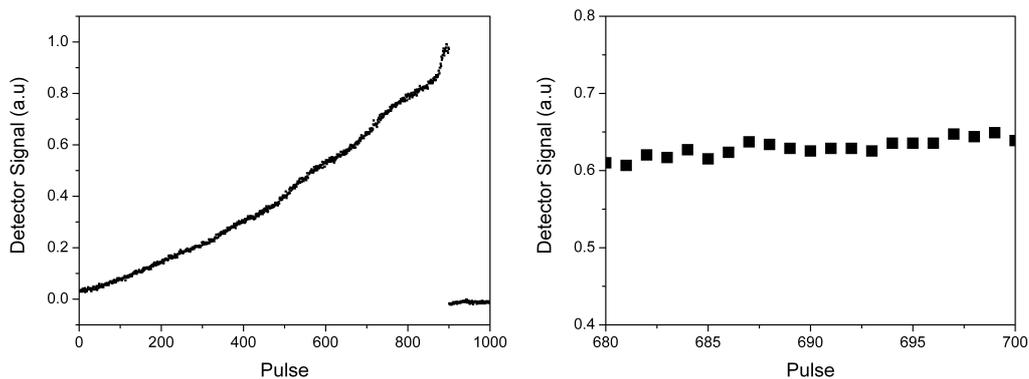


Figure 164 Impulsions laser

Annexe 2-B : Détermination de la densité de OH à partir des spectres transmis

La Figure 165 présente en a) le spectre du flash au xénon transmis au travers de l'espace inter électrode du réacteur UV 510 dans un mélange $N_2 - O_2(20\%) - H_2O(2\%)$ à une pression totale de 460 mbar et en b) ce même spectre transmis 10 μ s après une décharge dans ce mélange. Les pics d'absorption visible en b) sont dus à la présence de OH dans le milieu à cet instant.

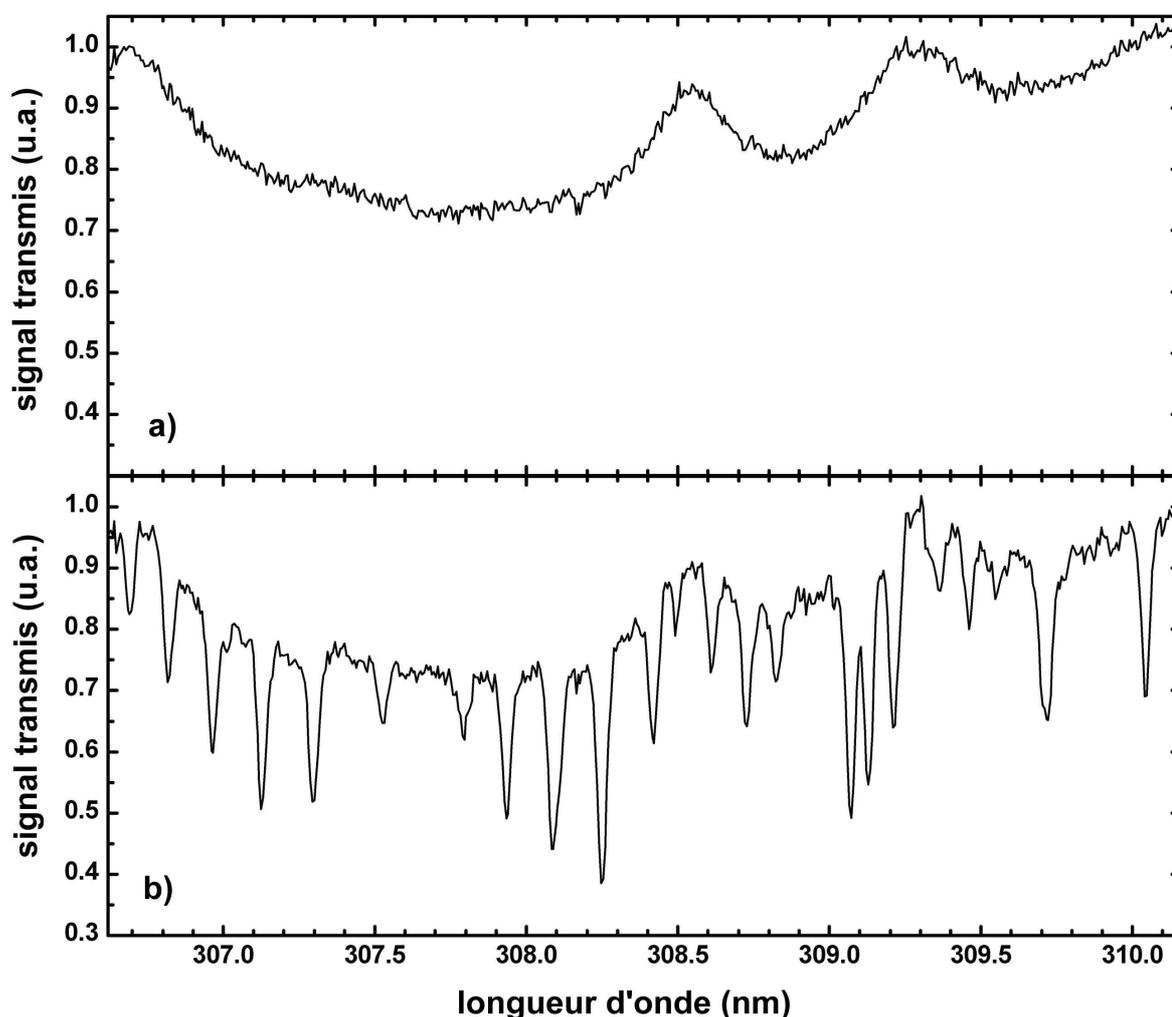


Figure 165 : Spectres de transmission expérimentaux typiques : a) spectre de la lampe flash transmis en absence de OH, b) Spectre transmis 10 μ s après une décharge dans un mélange $N_2 - O_2(20\%) - H_2O(2\%)$ à une pression totale de 460 mbar.

Afin de déduire la densité absolue de OH d'après les mesures des spectres de transmission dans l'ultraviolet tels que celui présenté sur la Figure 165b, Lionel Magne

et Pascal Jeanney ont mis au point un programme de dépouillement des spectres expérimentaux basé sur une simulation de spectres d'absorption.

On considère un milieu homogène de longueur L contenant une espèce à diagnostiquer qui possède une transition optique permise entre l'état supérieur $|k\rangle$ d'énergie E_k dont la densité est N_k et l'état inférieur $|i\rangle$ d'énergie E_i et de densité N_i . Lorsqu'on irradie cet échantillon avec une source optique d'intensité incidente $I_0(\nu)$, une partie de ce rayonnement est absorbé et l'intensité transmise $I_T(\nu)$ en aval de l'échantillon est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I_T(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-K_i^k(\nu) \cdot L} \quad \text{avec} \quad K_i^k(\nu) = \frac{h\nu_i^k}{c} \cdot B_i^k \cdot P_i^k(\nu) \cdot (N_i - N_k) \quad \text{et}$$

$$\int_0^{\infty} P_i^k(\nu) \cdot d\nu = 1$$

B_i^k est le coefficient d'Einstein d'absorption pour la transition considérée. $P_i^k(\nu)$ est le profil de la transition prenant en compte les diverses causes d'élargissement de la transition (effet doppler, largeur naturelle, quenching, collisions élastiques). Dans notre cas, on peut négliger l'émission induite, ($N_k \ll N_i$) le coefficient d'absorption se réduit à :

$$K_i^k(\nu) = \frac{h\nu_i^k}{c} \cdot B_i^k \cdot P_i^k(\nu) \cdot N_i$$

Les expressions précédentes concernent l'absorption sur une transition unique. Pour le diagnostic de OH par absorption sur le système $\text{OH}(X^2\Pi) \rightarrow \text{OH}(A^2\Sigma^+)$, plusieurs transitions seront absorbées dans la bande spectrale du système de détection (les pics d'absorption observés sur les spectres se composent souvent de plusieurs raies non résolues par le dispositif). Dans ce cas, le coefficient d'absorption est la somme des coefficients d'absorption des transitions :

$$K(\nu) = \sum_{X \rightarrow A} K_{X,v'',n''}^{A,v',n'}(\nu) = \sum_{\text{transitions}} \frac{h\nu_{X,v'',n''}^{A,v',n'}}{c} \cdot B_{X,v'',n''}^{A,v',n'} \cdot P_{X,v'',n''}^{A,v',n'}(\nu) \cdot N_{X,v'',n''}$$

où $N_{X,v'',n''}$ est la population de l'état rotationnel n'' de niveau vibrationnel v'' de l'état fondamental $\text{OH}(X^2\Pi)$. Le coefficient d'absorption dépend donc de la distribution rovibrationnelle de l'état fondamental. Cette distribution est calculée en supposant une

distribution de boltzmann où la température vibrationnelle et rotationnelle sont égales à la température du gaz T. Pour calculer l'énergie rotationnelle des composantes du doublet nous avons utilisées les formules données dans [182] où la contribution de la force centrifuge est négligée :

$$F_1(J) = B_v \times \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) - \Lambda^2 - \frac{1}{2} \sqrt{\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right]$$

$$F_2(J) = B_v \times \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) - \Lambda^2 + \frac{1}{2} \sqrt{\left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y(Y-4)\Lambda^2} \right]$$

Pour OH($X^2\Pi$), $Y=-7.41$ [182]. Les valeurs des constantes B_v sont calculées en utilisant les données spectroscopiques données en [183]. Les données radiatives (fréquences et coefficients d'Einstein) ont été extraites de LIFBASE [183].

Pour les calculs de profils de Voigt, nous avons utilisé les valeurs d'élargissement en pression recommandés en [184]. Ces coefficients ont été obtenus pour la transition vibrationnelle (0,0) et sont indépendants du niveau de rotation. Les valeurs de demi-largeur à mi-hauteur sont $w_{c0,O_2} = 1,64$ pm et $w_{c0,N_2} = 2,26$ pm pour les collisions avec O_2 et N_2 respectivement pour une pression de $P_0 = 1013$ mbar et une température $T_0 = 300K$. A l'aide de ces données, nous pouvons calculer cette largeur en fonction de la pression partielle d'oxygène et d'azote et de la température par la formule :

$$w_c(T, P_{O_2}, P_{N_2}) = \left(w_{c0,O_2} \cdot \frac{P_{O_2}}{P_0} + w_{c0,N_2} \cdot \frac{P_{N_2}}{P_0} \right) \cdot \sqrt{\frac{T_0}{T}}$$

Disposant de toutes les données nécessaires, nous pouvons calculer le coefficient d'absorption $K()$ dans le domaine spectral correspondant à nos expériences. Un exemple de calcul est présenté sur la Figure 166a.

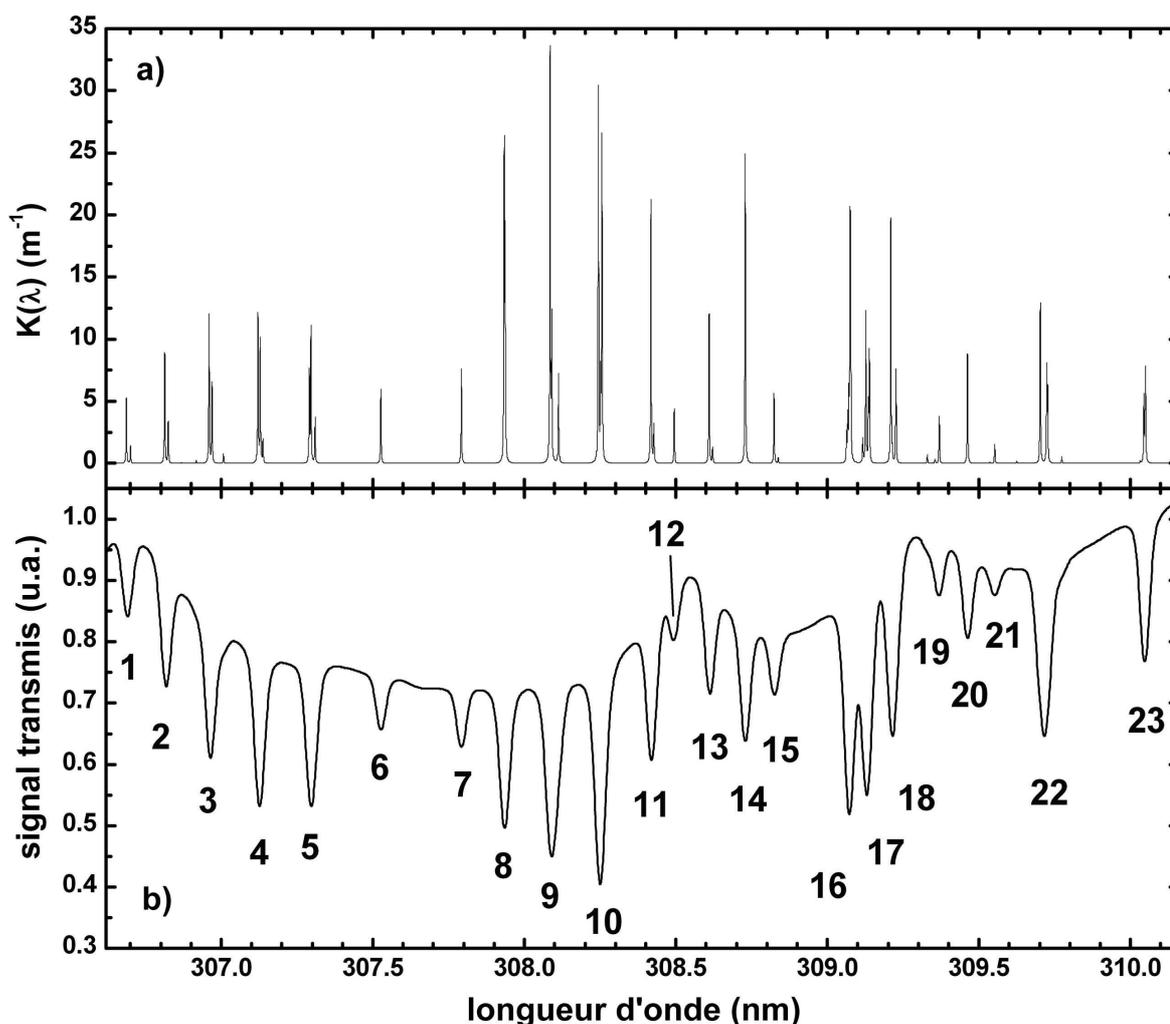


Figure 166 : Simulation de spectres. a) Coefficient d'absorption calculé en supposant une densité totale de OH de $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et une température (rotation et translation) de 350 K. b) Spectre transmis calculé.

La distribution rotationnelle de $\text{OH}(X^2, v''=0)$ et les élargissements ont été calculés pour une température de 350 K, qui correspond à la température du gaz donnée par les résultats du modèle auto cohérent de la décharge photo déclenchée. Toutes les transitions présentes dans le domaine de longueur d'onde expérimental font partie de la bande ($v''=0 \rightarrow v'=0$).

Lorsqu'on veut simuler un spectre transmis expérimental $I_{\text{exp}}(\lambda)$ tel que présenté sur la Figure 165b, il faut tenir compte de l'élargissement par la fonction d'appareil du spectromètre utilisé $F_{\text{app}}(\lambda)$ (réponse pour un pic de Dirac en fréquence en entrée). Ainsi, la forme du spectre transmis expérimental est donnée par le produit de convolution :

$$I_{T \text{ exp}}(\lambda) = \int_0^{\infty} F_{\text{app}}(\lambda - y) \cdot I_0(y) \cdot e^{-\frac{K(y) \cdot L}{\lambda - y}} \cdot dy$$

où $I_0(\lambda)$ est le spectre incident de la lampe flash, tel que montré sur la Figure 165a. La fonction d'appareil $F_{\text{app}}(\lambda)$ a été déterminée en mesurant le profil d'une raie de mercure à 296.7 nm émise par une lampe basse pression pour laquelle le profil d'émission est bien plus étroit que la fonction d'appareil. Ainsi le profil mesuré correspond à la fonction d'appareil de notre instrument. Cette dernière a une largeur à mi-hauteur de 30 pm.

La Figure 166b montre un exemple de simulation de spectre transmis calculé avec l'émission de la lampe flash de la Figure 165a lissée et le coefficient d'absorption de la Figure 166a. Un très bon accord est obtenu lorsqu'on compare ce spectre au spectre transmis expérimental de la Figure 165a.

Afin de déduire rapidement la densité d'OH des très nombreux spectres transmis mesurés (plusieurs centaines pour une étude), nous employons une méthode basée sur des tables de correspondance absorption-densité pré-calculées pour des pics d'absorption particuliers. En effet, la méthode consistant à faire varier la densité totale pour le calcul et à minimiser la différence entre calcul et expérience s'est avérée trop longue pour un dépouillement automatique de très nombreux spectres expérimentaux.

Nous avons numéroté arbitrairement les pics d'absorption apparents sur le spectre transmis calculé de la Figure 166b et nous avons analysé la structure fine de ces pics. Cette analyse est reportée dans la Table 1. Pour chaque transition nous avons calculé sa contribution au coefficient d'absorption pour le pic local concerné pour 300K et 1000K. Cette contribution a été calculée de la façon suivante :

$$C_{\text{Transition}} = \frac{B \cdot [X]}{\sum_i B_i \cdot [X_i]}$$

où B est le coefficient d'Einstein d'absorption de la transition considérée et $[X]$ est la densité du niveau de départ de la transition. La somme au dénominateur porte sur toutes les transitions présentes dans le pic local.

Cette analyse montre qu'il est possible de mesurer la densité absolue de certains sous-niveaux rotationnels. En effet, certains des pics sont dus à une absorption prépondérante par un état rotationnel donné. Par exemple, le pic marqué 8 sur la Figure 166b contient cinq transitions qui sont $Q_{21}(1)$, $Q_{11}(1)$, $R_{21}(18)$, $R_{11}(18)$ et $R_{22}(17)$

(voir Table 1). L'absorption sur ce pic est donc due aux niveaux rotationnels $F_1(1)$, $F_1(18)$ et $F_2(17)$. Mais pour des valeurs de la température aux alentours de 350K nous voyons que la contribution des niveaux $F_1(18)$ et $F_2(17)$ à l'absorption peut être négligée. En utilisant le programme de calcul de spectre synthétique précédemment décrit, nous pouvons donc pré calculer une table de correspondance entre l'absorption sur le pic 8 et la densité du niveau $F_1(1)$. La Figure 167 montre comment l'absorption expérimentale est déterminée. La ligne de base locale est approximée par une droite dont les bornes sont calculées en moyennant le signal entourant le pic d'absorption sur quelques pixels. La valeur du signal transmis expérimental $I_{T_{exp}}(\lambda_0)$ correspond à la valeur du minimum local et le signal de référence $I_0(\lambda_0)$ à la valeur de la ligne de base pour la longueur d'onde λ_0 correspondant au minimum local. L'absorption expérimentale pour un pic donné est définie par :

$$A_{exp}(\lambda_0) = 1 - \frac{I_{T_{exp}}(\lambda_0)}{I_0(\lambda_0)}$$

La Figure 168 présente la correspondance calculée entre l'absorption sur le pic 8 et la densité du niveau $F_1(1)$.

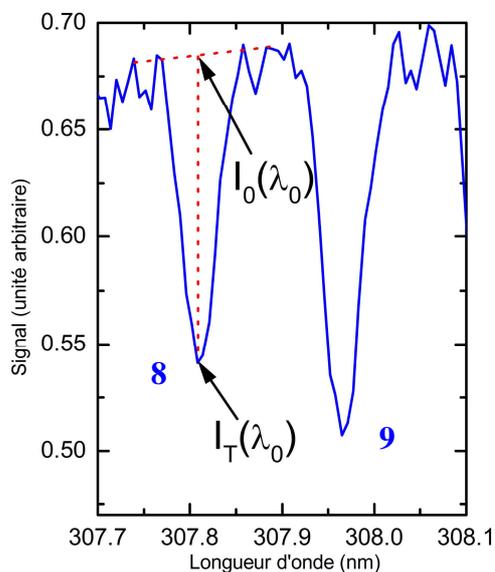


Figure 167 : mesure de l'absorption $A_{exp}(\lambda_0) = 1 - I_T(\lambda_0)/I_0(\lambda_0)$ pour le pic N°8

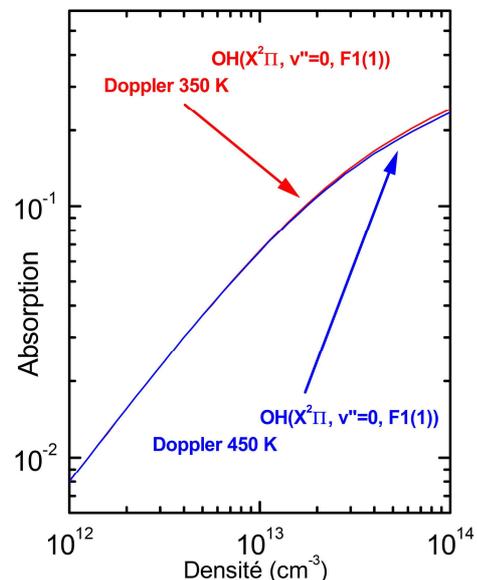


Figure 168 : Calcul de l'absorption sur le pic N°8 en fonction de la densité du niveau rotationnel $OH(X^2\Pi, v''=0, F_1(1))$.

Malheureusement, plusieurs niveaux rotationnels ne peuvent pas être mesurés simplement avec une table pré-calculée. Par exemple, pour le niveau $F_1(3)$, il n'existe

aucun pic dont l'absorption ne soit uniquement due à ce niveau. Dans ce cas, il faut pré-calculer une table à double entrée faisant la correspondance entre l'absorption sur le pic 10 en fonction de la densité du niveau $F_1(1)$ et du niveau $F_1(3)$. En effet, nous voyons dans la Table 1 que le pic 10 contient les transitions $P_{11}(1)$, $Q_{21}(3)$, $Q_{11}(3)$, $R_{11}(19)$ et $R_{22}(18)$. Pour une température aux alentours de 350K, nous pouvons négliger la contribution des niveaux $F_1(19)$ et $F_2(18)$. Nous pouvons donc déduire la densité du niveau $F_1(3)$ à partir de l'absorption sur le pic 10 après avoir déterminé la densité du niveau $F_1(1)$ d'après le pic 8.

Finalement, en élaborant un jeu optimisé de tables pré-calculées à une ou deux entrées, nous pouvons déterminer les densités des niveau $F_1(1$ à 6) et $F_2(1$ à 5). La somme de ces densités individuelles représente 95% de la densité totale de $\text{OH}(X^2\Pi)$ pour une température allant jusqu'à 400K.

N°	Transition	(nm)	Niveau de départ	C à 300 K	C à 1000 K	Remarque
1	$R_{21}(5)$	306.70058	$F_1(5)$	21.62 %	20.94 %	
	$R_{11}(5)$	306.68675	$F_1(5)$	78.38 %	75.89 %	
	$R_{11}(13)$	306.72071	$F_1(13)$	0.00 %	3.17 %	
2	$R_{21}(4)$	306.82489	$F_1(4)$	27.21 %	18.48 %	
	$R_{11}(4)$	306.81322	$F_1(4)$	72.50 %	49.23 %	
	$R_{11}(14)$	306.88091	$F_1(14)$	0.00 %	1.00 %	
	$R_{22}(9)$	306.86735	$F_2(9)$	0.24 %	15.31 %	
	$R_{22}(10)$	306.85624	$F_2(10)$	0.05 %	9.94 %	
	$R_{22}(11)$	306.88412	$F_2(11)$	0.01 %	6.03 %	
3	$R_{21}(3)$	306.96918	$F_1(3)$	34.01%	19.33 %	
	$R_{11}(3)$	306.95957	$F_1(3)$	63.18 %	35.92 %	
	$R_{21}(14)$	306.91388	$F_1(14)$	0.00 %	0.04 %	
	$R_{22}(7)$	307.00726	$F_2(7)$	2.19 %	23.92 %	
	$R_{22}(8)$	306.91755	$F_2(8)$	0.61 %	17.98 %	
	$R_{22}(12)$	306.95128	$F_2(12)$	0.00 %	2.80 %	
	$O_{12}(24)$	306.92255	$F_2(24)$	0.00 %	0.00 %	
4	$R_{21}(2)$	307.12823	$F_1(2)$	43.26 %	27.79 %	
	$R_{11}(2)$	307.12078	$F_1(2)$	51.93 %	33.36 %	
	$R_{21}(15)$	307.11540	$F_1(15)$	0.00 %	0.02 %	
	$R_{11}(15)$	307.08023	$F_1(15)$	0.00 %	0.49 %	
	$R_{22}(6)$	307.13729	$F_2(6)$	4.81 %	37.38 %	
	$R_{22}(14)$	307.20579	$F_2(14)$	0.00 %	0.96 %	
5	$R_{21}(1)$	307.29557	$F_1(1)$	52.75 %	29.37 %	Mesure de $[F_2(5)]$ connaissant $[F_1(1)]$ d'après le pic 8
	$R_{11}(1)$	307.29028	$F_1(1)$	35.44 %	19.73 %	
	$R_{21}(16)$	307.35724	$F_1(16)$	0.00 %	0.01 %	
	$R_{11}(16)$	307.31984	$F_1(16)$	0.00 %	0.26 %	

	R ₂₂ (5)	307.30945	F ₂ (5)	11.81 %	50.63 %	
6	R ₂₂ (4)	307.52634	F ₂ (4)	100.00 %	100.00 %	Mesure de [F ₂ (4)]
7	R ₂₂ (3)	307.79222	F ₂ (3)	100.00 %	100.00 %	Mesure de [F ₂ (3)]
8	Q ₂₁ (1)	307.93657	F ₁ (1)	41.04 %	40.98 %	Mesure de [F ₁ (1)]
	Q ₁₁ (1)	307.93335	F ₁ (1)	58.96 %	58.89 %	
	R ₂₁ (18)	307.96787	F ₁ (18)	0.00 %	0.00 %	
	R ₁₁ (18)	307.92605	F ₁ (18)	0.00 %	0.04 %	
	R ₂₂ (17)	307.89997	F ₂ (17)	0.00 %	0.09 %	
9	Q ₂₁ (2)	308.09008	F ₁ (2)	22.07 %	20.94 %	
	Q ₁₁ (2)	308.08476	F ₁ (2)	64.81 %	61.51 %	
	P ₁₁ (29)	308.03285	F ₁ (29)	0.00 %	0.00 %	
	S ₂₁ (30)	308.08571	F ₁ (30)	0.00 %	0.00 %	
	R ₂₂ (2)	308.11267	F ₂ (2)	13.13 %	17.55 %	
10	P ₁₁ (1)	308.25589	F ₁ (1)	45.04 %	29.34 %	Mesure de [F ₁ (3)] connaissant [F ₁ (1)] d'après le pic 8
	Q ₂₁ (3)	308.25162	F ₁ (3)	9.57 %	12.30 %	
	Q ₁₁ (3)	308.24411	F ₁ (3)	45.39 %	58.33 %	
	R ₁₁ (19)	308.29543	F ₁ (19)	0.00 %	0.01 %	
	R ₂₂ (18)	308.21884	F ₂ (18)	0.00 %	0.02 %	
11	Q ₂₁ (4)	308.42703	F ₁ (4)	12.60 %	12.60 %	Mesure de [F ₁ (4)]
	Q ₁₁ (4)	308.41742	F ₁ (4)	87.40 %	87.40 %	
12	R ₂₂ (1)	308.49430	F ₂ (1)	100.00 %	100.00 %	
	O ₁₂ (25)	308.52599	F ₂ (25)	0.00 %	0.00 %	
13	Q ₂₁ (5)	308.62131	F ₁ (5)	9.49 %	9.48 %	Mesure de [F ₁ (5)]
	Q ₁₁ (5)	308.60950	F ₁ (5)	90.51 %	90.51 %	
	R ₂₂ (19)	308.58359	F ₂ (19)	0.00 %	0.01 %	
14	P ₁₁ (02)	308.72878	F ₁ (2)	100.00 %	99.99 %	Mesure de [F ₁ (2)]
	R ₂₁ (20)	308.75757	F ₁ (20)	0.00 %	0.00 %	
	R ₁₁ (20)	308.71124	F ₁ (20)	0.00 %	0.01 %	
15	Q ₂₁ (6)	308.83795	F ₁ (6)	7.37 %	7.37 %	Mesure de [F ₁ (6)]
	Q ₁₁ (6)	308.82393	F ₁ (6)	92.63 %	92.63 %	
16	Q ₂₁ (7)	309.07946	F ₁ (7)	0.21 %	2.02 %	
	Q ₁₁ (7)	309.06322	F ₁ (7)	3.30 %	32.40 %	
	S ₂₁ (31)	309.02062	F ₁ (31)	0.00 %	0.00 %	
	Q ₁₂ (2)	309.07095	F ₂ (2)	12.76 %	7.25 %	
	Q ₂₂ (2)	309.07630	F ₂ (2)	37.34 %	21.23 %	
	Q ₁₂ (3)	309.06713	F ₂ (3)	8.60 %	6.88 %	
	Q ₂₂ (3)	309.07468	F ₂ (3)	37.79 %	30.22 %	
17	Q ₁₂ (1)	309.13506	F ₂ (1)	17.85 %	9.79 %	
	Q ₂₂ (1)	309.13831	F ₂ (1)	35.69 %	19.57 %	
	Q ₁₂ (4)	309.11681	F ₂ (4)	6.38 %	9.70 %	
	Q ₂₂ (4)	309.12656	F ₂ (4)	40.08 %	60.94 %	
18	P ₁₁ (3)	309.20895	F ₁ (3)	75.47 %	44.08 %	
	R ₂₁ (21)	309.22368	F ₁ (21)	0.00 %	0.00 %	
	R ₁₁ (21)	309.17502	F ₁ (21)	0.00 %	0.00 %	
	Q ₁₂ (5)	309.21421	F ₂ (5)	2.55 %	5.82 %	
	Q ₂₂ (5)	309.22607	F ₂ (5)	21.97 %	50.10 %	
19	Q ₁₁ (8)	309.32957	F ₁ (8)	100.00 %	100.00 %	

20	Q ₂₁ (8)	309.34794	F ₁ (8)	0.62 %	3.33 %	
	Q ₁₂ (6)	309.35483	F ₂ (6)	8.04 %	7.82 %	
	Q ₂₂ (6)	309.36890	F ₂ (6)	91.33 %	88.85 %	
21	P ₁₂ (1)	309.46215	F ₂ (1)	100.00 %	99.99 %	Mesure de [F ₂ (1)]
	R ₂₂ (21)	309.45659	F ₂ (21)	0.00 %	0.01 %	
22	P ₁₁ (04)	309.70223	F ₁ (4)	46.45 %	60.58%	Mesure de [F ₂ (2)] connaissant [F ₁ (4)] d'après le pic 11
	R ₂₁ (22)	309.73964	F ₁ (22)	0.00 %	0.00 %	
	R ₁₁ (22)	309.68870	F ₁ (22)	0.00 %	0.00 %	
	P ₁₂ (2)	309.72352	F ₂ (2)	30.74 %	22.63 %	
	P ₂₂ (2)	309.72678	F ₂ (2)	22.81 %	16.79 %	
23	S ₂₁ (32)	310.04320	F ₁ (32)	0.00 %	0.00 %	
	O ₁₂ (02)	310.04781	F ₂ (2)	11.98 %	5.81 %	
	P ₁₂ (03)	310.04406	F ₂ (3)	37.04 %	25.28 %	
	P ₂₂ (03)	310.04954	F ₂ (3)	50.55 %	34.50 %	
	Q ₁₂ (09)	310.01100	F ₂ (9)	0.02 %	1.48 %	
	Q ₂₂ (09)	310.03166	F ₂ (9)	0.41 %	32.93 %	

Table 1 : Analyse fine des pics d'absorption détectés.

Annexe 2-C : Récapitulatif des espèces identifiées et quantifiées par les GC

DéTECTEUR	Gaz porteur	Colonne	Mélanges	
			N ₂ /CH ₃ CHO	N ₂ /O ₂ /CH ₃ CHO
GC MS	He	PoraPlot Q	CH ₃ CN*, CH ₃ COCH ₃ *	C ₂ H ₅ OH*
GC FID	He	Select MAPD Al ₂ O ₃	CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₄ H ₁₀	<i>CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, C₃H₈, C₃H₆, C₄H₁₀</i>
	He	PoraPlot Q	CH ₄ , C ₂ H ₂ et C ₂ H ₄ non résolus, C ₂ H ₆ , CH ₃ CN, CH ₃ COCH ₃	<i>CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂, CH₃NO₂</i>
Micro GC	He	N°1: Molsieive 5A	N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO	N ₂ , O ₂ , CH ₄ , CO
	He	N°2: PoraPlot Q	Air, CO ₂ , CH ₄ , NO ₂ , N ₂ O, C ₂ H ₂ et C ₂ H ₄ non résolus, C ₂ H ₆ , H ₂ O	Air, CO ₂ , CH ₄ , NO ₂ , N ₂ O, C ₂ H ₂ et C ₂ H ₄ non résolus, C ₂ H ₆ , H ₂ O
	Ar	N°3: Molsieive 5A	He, Ne, H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CH ₄ *	He, Ne, H ₂ , O ₂ , N ₂ , CO, CH ₄ *
	He	N°4: 5 CB Sil	Air, CO ₂ , CH ₂ O, H ₂ O, HCN*, CH ₃ CHO	Air, CO ₂ , CH ₂ O, H ₂ O, HCN*, CH ₃ OH, CH ₃ CHO

Tableau 60 Espèces étudiées lors des expériences - * désigne les espèces non quantifiées - italique désigne les espèces en traces (> 10 ppm) lors des expériences

Publication

Role of quenching of metastable states in acetaldehyde decomposition by a non-equilibrium nitrogen plasma at sub-atmospheric pressure

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2013 J. Phys. D: Appl. Phys. 46 105202

(<http://iopscience.iop.org/0022-3727/46/10/105202>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 129.175.97.14

The article was downloaded on 15/02/2013 at 15:09

Please note that [terms and conditions apply](#).

Role of quenching of metastable states in acetaldehyde decomposition by a non-equilibrium nitrogen plasma at sub-atmospheric pressure

W Faider, S Pasquiers, N Blin-Simiand and L Magne

Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, CNRS (UMR8578), Université Paris-Sud, Bâtiment 210, 91405 Orsay Cedex, France

E-mail: stephane.pasquiers@u-psud.fr

Received 11 September 2012, in final form 9 January 2012

Published 12 February 2013

Online at stacks.iop.org/JPhysD/46/105202

Abstract

A photo-triggered discharge is used to study the decomposition processes of acetaldehyde in a high-pressure (460 mbar) nitrogen plasma, for a concentration of CH_3CHO ranging from 500 up to 5000 ppm. Results of chromatographic measurements are compared with predictions of a self-consistent discharge and plasma kinetic model, for the primary molecule and for a number of detected by-products: H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO and CH_3COCH_3 . The main by-products are H_2 , CH_4 and CO . It is proposed that CH_3CHO mainly decomposes owing to quenching collisions of metastable states of the nitrogen molecule. The estimated coefficients for the quenching of $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ is $4.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, assuming that the coefficient for the singlet states equals the one previously known for the quenching of $\text{N}_2(a')$ by ethene, i.e. $4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. A value of $6.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ constitutes a maximum for $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ and a minimum for $\text{N}_2(a')$. The most probable exit routes (and the branching ratios) for the dissociation process of CH_3CHO are $\text{CH}_3 + \text{HCO}$ (45%), $\text{CH}_4 + \text{CO}$ (30%), $\text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$ (17%) and $\text{CH}_3\text{CO} + \text{H}$ (8%), as regards $A^3\Sigma_u^+$. For singlet states, a break of the double $\text{C}=\text{O}$ bond occurs and the branching ratios are 15% for both exit channels producing C_2H_2 and C_2H_4 together with the oxygen atom. The model predictions for concentration values of C_2H_6 and CH_3COCH_3 are in good accordance with measurements, supporting the proposed dissociation pathways that lead to the production of methyl and acetyl radicals.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Amongst techniques currently under investigation for abatement of volatile organic compounds (VOCs) in polluted atmospheric gas streams, non-thermal equilibrium plasmas, possibly coupled with oxidation catalysis, have been the subject of a large number of studies for 20 years [1–7]. Some studies have been performed on the removal of acetaldehyde (CH_3CHO) in filamentary plasmas of dielectric barrier discharges (DBDs) [8–12] or corona discharges [13–15] as well as in homogeneous photo-triggered discharges [16, 17]. This compound is an indoor air pollutant coming from building materials, and it is also a component of

the ethanol gasoline combustion or incinerators' exhaust emissions [18, 19].

Most of the published experiments have been conducted using pulsed discharges at atmospheric pressure, corona or DBD, generating a non-homogeneous reactive medium composed of many plasma filaments which are established following propagation of streamers in the inter-electrode space. A detailed understanding of the kinetic involved in such a medium is quite hard to achieve in complex molecular gas mixtures such as $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CHO}$. For such a mixture, the species involved in the removal of the pollutant molecule can be either the oxygen atom or the hydroxyl radical, but also the nitrogen metastable states which are an important

energy reservoir. It is of importance to determine the exact role of these states and which quenching collisions should lead to the dissociation of the colliding partner through electronic excitation transfer. Thus, as a first step, the decomposition of acetaldehyde in nitrogen plasmas deserves to be studied.

Even in the binary N_2/CH_3CHO mixture, a comprehensive kinetic interpretation of measurements remains not so easy because it requires a self-consistent modelling of both the streamer discharge physics (electrical energy deposition) and the strongly reactive chemistry for the high-pressure gas mixture under consideration. This difficulty can be overcome in the case of spatially homogeneous plasma obtained by the use of a pre-ionized discharge, for example the photo-triggered one [20]. In this case measurements can be compared with confidence to predictions of a self-consistent 0D discharge and kinetic model which takes into account all relevant reactions for the pollutant molecule and other species. Recently, this method of investigation was successfully applied to study the conversion of propane diluted in nitrogen [21], or to study the kinetics of the hydroxyl radical in the N_2/O_2 mixture with addition of VOCs (acetone or isopropyl alcohol) [22] or light olefins (ethene and ethane) [23, 24]. In particular it was shown that N_2 metastable states ($A^3\Sigma_u^+$, with an excitation threshold at 6.17 eV, but also singlets: $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$, and $w^1\Delta_u$, with a threshold at 8.4 eV) can play an important role in the degradation of VOCs and hydrocarbons.

This paper deals with the kinetic processes involved in the plasma decomposition of acetaldehyde (maximum concentration 0.5%) diluted in nitrogen. Through comparison between measurements and predictions of a 0D model, a rate constant for the collision of the $A^3\Sigma_u^+$ state is estimated, and the possible exit pathways are proposed for both reactions involving A and singlet states. The concentrations of some molecular products (H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO , CH_3COCH_3) are measured and explained together with the residual acetaldehyde concentration, once the reactivity of the excited medium has ended, as a function of the initial concentration of acetaldehyde.

Note that the data discussed hereafter should be understood as useful ones for the understanding of non-equilibrium plasmas in the N_2/CH_3CHO mixture, but not as a detailed description of the quenching processes of nitrogen excited states by the acetaldehyde molecule (in terms of molecular physics). More experiments using other techniques making use of a less complex reactive medium are needed in order to explore in more detail the collisional processes highlighted by our study.

In the following section the experiment is presented, followed by a qualitative discussion about the removal of acetaldehyde by the photo-triggered discharge in section 3. Comparison is made with the removal of propane and the importance of quenching of metastable states of nitrogen is introduced. In section 4 (together with appendix A and B) details about kinetic data used to elaborate the kinetic schemes are given. Then section 5 presents a first kinetic approach for the removal of acetaldehyde, and a first estimation of the quenching of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ by CH_3CHO (reaction coefficient and possible exit pathways) is given. A detailed analysis

for the production of by-products and a final proposal for the dissociation of acetaldehyde both through quenching of $A^3\Sigma_u^+$ and of the singlet states are discussed in section 6. The kinetic balance sheet for only one current pulse excitation of the gas mixture is given in section 7, and the effect of multiple current pulses without renewal of the mixture (i.e. the accumulation and the treatment of the by-products) is studied in section 8.

2. Experimental set-up and chromatographic measurements

The photo-triggered reactor used allows one to create a homogeneous plasma volume, V_D , of 50 cm^3 , with a discharge current pulse of 60 ns for duration [21–24]. The total pressure of the studied mixtures is fixed to 460 mbar, at ambient temperature, and the initial acetaldehyde concentration in nitrogen is chosen between 500 and 5000 ppm. The initially applied reduced electric field between the gap, $(E/N)_0$, given by $(E/N)_0 = V_0/(d.N)$ where N is the total density of the gas mixture and d is the electrode gap, is fixed to 200 Td ($V_0 = 23\text{ kV}$). The deposited energy in the discharge, E_D , is chosen to be constant and equal to 4.6 J, which gives a specific energy, $E_{SD} = E_D/V_D$, equal to 92 J l^{-1} per current pulse. A gas compressor is used to produce a gas flow through the discharge gap (1 cm). The discharge frequency, 1.25 Hz, is chosen such that the whole reactor volume, 500 cm^3 , is renewed between two discharges. The volume of the experimental device, $V_T = 10.2\text{ L}$, which corresponds to the total volume of the gas mixture studied, is much higher than the discharge one (volume ratio equal to 200) owing to the use of a tank in the loop; note that V_T is slightly higher than the volume used for our previous studies [21–24]. We also define the specific energy, E_{ST} , deposited in the whole device volume by $E_{ST} = \varepsilon E_D/V_T$, where ε is the number of discharges in this mixture at a repetition frequency of 1.25 Hz.

The pressure inside the experimental device was precisely monitored during the protocol used for determining the concentration of molecules. A very small increase in pressure was found in the volume V_T , about 1 %, for a number of current pulses performed on the same gas mixture approaching 1000. Therefore, it can be considered that the temperature increased only slightly above the ambient and it remained close to 20°C . It can also be assumed with confidence that the molecule density driven by the flow in the space between the electrodes varied very little from one discharge to the next. In addition, it was found that the reactor walls remained cold during the protocol.

The chosen acetaldehyde concentration was obtained by dilution of an initial mixture of 5000 ppm (relative uncertainty 2%) of acetaldehyde in nitrogen (Air Liquide). The aldehyde removal and the identification and quantification of by-products were performed by gas chromatography, using samples of the mixture issued from acetaldehyde conversion by the discharge and extracted, at 460 mbar, by means of a gas syringe.

Gas chromatograph with a flame ionization detector (GC-FID; 7890A Agilent Technologies) allowed one to analyse VOCs and hydrocarbons (column Varian CP Porabond

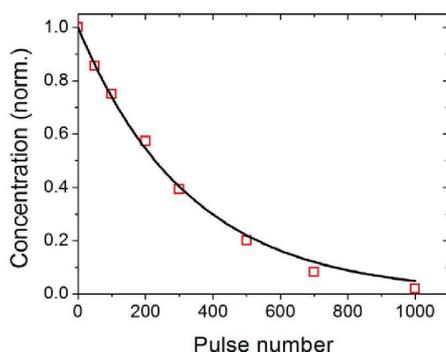


Figure 1. Normalized acetaldehyde concentration measured (symbols) in the whole volume of the experimental device for an initial concentration of 1000 ppm. Full line: fit of experimental points using (3.1) with $\varepsilon_C = 330$.

Q 25 m, 0.25 mm, 3 μm) and to separate acetylene (C_2H_2) and ethylene (C_2H_4) (column Varian Al_2O_3 MAPD 50 m, 0.32 mm, 5 μm).

Hydrogen and carbon monoxide were identified and quantified by micro-gas chromatography with thermal conductivity detection (GC-TCD; CP4900 Varian, Molsieve 5A). Gas chromatography with mass spectrometer detector (GC-MS; Varian Saturn 2000) enabled one to confirm identification of by-products (column Varian CP Porabond Q 25 m, 0.25 mm, 3 μm).

3. Experimental removal of acetaldehyde and comparison with propane

The decrease in the acetaldehyde concentration [CH_3CHO] was measured in the whole volume of the device, V_T , as a function of the number of discharges (thereafter designed the current pulse number) performed in the $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ mixture for different values of the initial concentration, C_0 . In figure 1 the result obtained for C_0 equal to 1000 ppm is plotted.

As for other molecules previously studied in the same type of gas mixtures and using the same experimental device, as well as for acetaldehyde in a mixture containing 5% of oxygen [16], [CH_3CHO] follows a single exponential law,

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = C_0 \exp(-\varepsilon/\varepsilon_C), \quad (3.1)$$

where ε_C can be understood as a characteristic number of discharges. This law can be written as

$$[\text{CH}_3\text{CHO}] = C_0 \exp[-E_{ST}/E_C], \quad (3.2)$$

where E_C is the specific characteristic energy. This is very similar to the results obtained for the removal of VOCs by filamentary discharges (DBD or corona) [2, 4].

In figure 2, E_C is plotted as function of the initial concentration of molecules together with the characteristic energy previously measured for propane [21] using the same photo-triggered reactor. It emphasizes that the discharge is much more efficient to remove CH_3CHO than this alkane. Moreover, the characteristic energy linearly increases when

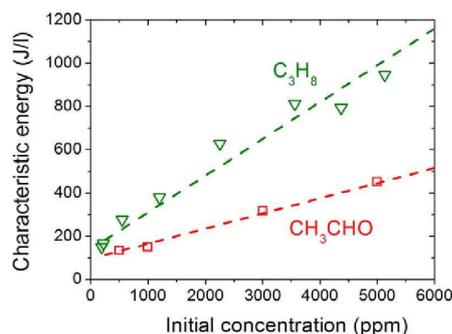


Figure 2. Characteristic energy measured for propane [21] and for acetaldehyde as a function of the initial molecule concentration in nitrogen at 460 mbar, for the UV510 photo-triggered reactor. Dashed lines are best fit of experimental points.

C_0 increases, as does E_C for C_3H_8 but with a slope about a factor 2.5 lower.

A rough qualitative interpretation of results plotted in figure 2 can be proposed looking at the quenching reaction of the nitrogen $A^3\Sigma_u^+$ state. The dissociation of the collision partner with $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ has been observed for several molecules and it has been measured to be the dominant channel for numerous compounds [25, 26–31]. Golde [29] argued that there is only one mechanism for quenching, electronic to electronic energy transfer to an excited state of the collision partner, which can then decompose. For light alkanes, our previous studies [21, 24] have suggested



At 300 K, the corresponding coefficients are $k_1 = 2.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and $k_2 = 1.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [25]. For an unsaturated hydrocarbon like ethene we have suggested [24]



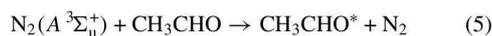
with the same branching ratio (50%) for the two exit channels and with an overall coefficient $k = k_3 + k_4 = 1.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [25]. By the use of a more dedicated experiment, the molecular elimination process (4) has been demonstrated by Umamoto [32], also showing that H and H_2 are both produced following the collision of $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ with ethene. Most probably the collision of the $A^3\Sigma_u^+$ state with CH_3CHO is also a dissociative process. In fact, the bond energies in the acetaldehyde molecule given in table 1 [33] are lower than the energy of the $A^3\Sigma_u^+$ state, 6.17 eV (energy of the $v = 0$ level), except for the double $\text{C}=\text{O}$ bond. Studies about primary processes in the photolysis of acetaldehyde at 300 nm (4.14 eV) and at 157 nm (7.91 eV) have also shown that the molecule can decompose into several products, radicals and molecules [34–36].

Also, energies of the three first electronic excited states (one singlet and two triplets, around 4 to 5 eV) of CH_3CHO

Table 1. Bond energies in acetaldehyde, following calculations performed with the 6-311G(d,p) basic set and using the B3LYP theoretical method [33].

Bond	Energy (eV)
H-methyl	3.388
H-carbonyl	3.185
C-C	2.923
C=O	6.564

are lower than the energy of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [37, 38]. An excitation transfer from nitrogen to acetaldehyde seems plausible, i.e.



followed by



Here, we adopt the same reasoning than for propane [21]. In (6), CH_3CHO^* denotes one of the first electronically excited states.

For propane, the quenching of the nitrogen excited states have been found to be major processes for the conversion of the hydrocarbon molecule in the photo-triggered discharge; other processes such as electron collisions or positive ion charge transfers do not play an important role. Moreover, the production rate of the $A^3\Sigma_u^+$ state does not depend on the type of molecule added in N_2 for low concentration values considered in this work, the electron energy distribution function being insensitive to the pollutant molecule in such N_2/VOC mixtures. The nitrogen excited state density produced should be identical in N_2/C_3H_8 and N_2/CH_3CHO mixtures for C_0 of the order of a few thousands ppm. Therefore, results plotted in figure 2 can be the signature of a much higher coefficient for the reaction of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ with CH_3CHO than the coefficient for reaction with C_3H_8 . A more rigorous interpretation is given below, with the help of the 0D self-consistent discharge and kinetic model. In this model we also consider the quenching for the group of singlets: $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ and $w^1\Delta_u$, with an excitation threshold at 8.4 eV, i.e. higher than the energy of the double C=O bond in CH_3CHO .

4. Species and kinetic data for the modelling

The photo-triggered discharge model used for the kinetic interpretation of the experimental results has been described in detail previously, together with the kinetic scheme adopted for the nitrogen and oxygen molecules [20, 23, 39, 40]. For these molecules, the excited species correspond to effective states clustering real molecular levels. Details about molecular excited states and cross sections taken into account are given in [23, 40, 41] and references therein. The kinetic of the N_2/O_2 mixture includes electron collisions on molecules, negative and positive ions reactions (recombination and charge transfers), Penning collisions, radiative de-excitation and quenchings of excited states, excitation transfers, radical and molecule reactions, v-v and v-T processes of N_2 . See, for example, [21] for important reactions of N_2 excited states. For all compounds of the studied mixture, coefficients for electron collisions

are directly obtained from the solution of the Boltzmann equation. Those for reactions between the heavy species (neutrals and ions) are mostly taken from a critical review of various compilations and from databases [25, 42–45].

Although some works have been published about electron-impact excitation of acetaldehyde in the gas phase, absolute cross sections for the production of the various excited states of this molecule in the 4–10 eV energy range are not known [37, 46]. Therefore, we have taken known data for ethane [47] about processes leading to neutral products (H, CH_3 , HCO and CH_3CO , according to the knowledge on photo-dissociation [34–36]), with a threshold energy of 4 eV [37, 38]. About collisions for ionization, the major product ions are CH_3CHO^+ , CH_3CO^+ , CH_2CO^+ , HCO^+ , and the corresponding partial cross sections are known [48].

In appendix A ions and neutral species taken into account in the kinetic model developed for the N_2/CH_3CHO mixture are listed (except for nitrogen states, see [23]—only the most important ions are given). Reactions for the reduced scheme, as well as complementary reactions for interpretation of experimental results relative to accumulation of current pulses on the same gas mixture (see section 7), are given in appendix B, tables B1 and B2, respectively (neutral species). To these data, data about quenching collisions of the nitrogen metastable states by acetaldehyde and by numerous compounds produced following the dissociation of the molecule and the various reactions occurring in the discharge and in the afterglow (see table 2) must be added.

5. Kinetic analysis for the removal of acetaldehyde

5.1. Species production in pure nitrogen

For a better understanding of results concerning acetaldehyde, we briefly recall here important features of the photo-triggered discharge in pure nitrogen [21]. In figure 3 the predicted time evolutions of the electron density, the N-atom density and the densities of nitrogen excited states are plotted, for the conditions of the experiment.

The maximum electron density is $1.57 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, and the most-populated N_2 states are metastables except at the very beginning of the current pulse. In this figure, $N_2(B)$ denotes the group of states: $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B'^3\Sigma_u^-$, together with the high vibrational levels of $A^3\Sigma_u^+$, $v > 9$, $N_2(C)$ is the $C^3\Pi_u$ state, $N_2(E)$ is the group: $E^3\Sigma_g^+$ together with $a''^1\Sigma_g^+$, and $N_2(a')$ denotes the group of singlets: $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ and $w^1\Delta_u$. The nitrogen atom density is $1.50 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, and it decreases at late time in the afterglow.

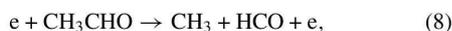
5.2. First kinetic approach for acetaldehyde

A first step kinetic model for acetaldehyde takes into account processes involving electrons and the reactions between CH_3CHO with by-products (ions and radicals) of such electronic collisions, but neglecting dissociation of CH_3CHO by quenching of the nitrogen excited states. Results are displayed in figure 4, together with those obtained by taking into account quenching processes (see section 5.3).

Table 2. Quenching collisions of the nitrogen metastable states on acetaldehyde and molecules included in the kinetic scheme. Numbers in parentheses in the left column refer to a citation in the text. Reaction coefficients are given by the function $K = A \exp(-E/(RT_g))$ where T_g is the gas mixture temperature (in K); A is given in units of $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$; (*): overall coefficient corresponding to that of ethene, $4.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, see text. Data given for acetaldehyde correspond to the case denoted 'F' in the text and figures (best agreement with all experimental results).

	A	$-E/R$	Ref.
<i>Acetaldehyde dissociation reactions</i>			
(22) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO} + \text{N}_2$	1.90 (-11)	0	This work
(25) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{N}_2$	1.25 (-11)	0	This work
(26) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$	7.00(-12)	0	This work
(21) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H} + \text{N}_2$	3.50 (-12)	0	This work
(30) $\text{N}_2(a') + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO} + \text{N}_2$	1.30 (-10)	0	This work
(31) $\text{N}_2(a') + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{N}_2$	8.00 (-11)	0	This work
(32) $\text{N}_2(a') + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2 + \text{N}_2$	5.00 (-11)	0	This work
(29) $\text{N}_2(a') + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H} + \text{N}_2$	2.00 (-11)	0	This work
(27) $\text{N}_2(a') + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{O}({}^3P) + \text{N}_2$	6.00 (-11)	0	This work
(28) $\text{N}_2(a') + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}({}^3P) + \text{N}_2$	6.00 (-11)	0	This work
<i>Dissociation reactions of first step by-products</i>			
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	4.40 (-10)	-3500	[25]
$\text{N}_2(a') + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H} + \text{H}$	2.60 (-11)	0	[52]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3 + \text{N}_2$	1.20 (-10)	-3170	[25]
$\text{N}_2(a') + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3 + \text{N}_2$	3.00 (-10)	0	[52]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H} + \text{N}_2$	2.00 (-10)	0	[25]
$\text{N}_2(a') + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H} + \text{N}_2$	3.00 (-10)	0	[21]
(3) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{N}_2$	5.50 (-11)	0	[24, 25]
$\text{N}_2(a') + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{N}_2$	2.00 (-10)	0	[24, 53]
(4) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$	5.50 (-11)	0	[24, 25]
$\text{N}_2(a') + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2$	2.00 (-10)	0	[24, 53]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$	6.50 (-14)	0	[25]
$\text{N}_2(a') + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{N}_2$	4.00 (-10)	0	*
<i>Dissociation reactions of other by-products</i>			
1) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	1.80 (-10)	-1980	[25]
(23) $\text{N}_2(a') + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	5.00 (-08)	-1980	[24, 25]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 + \text{N}_2$	1.40 (-10)	0	[24, 25]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{N}_2$	1.40 (-10)	0	[21, 25]
$\text{N}_2(a') + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{H} + \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 + \text{N}_2$	1.40 (-10)	0	[21]
$\text{N}_2(a') + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 + \text{N}_2$	1.40 (-10)	0	[21]
(2) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	1.30 (-12)	0	[21]
(23) $\text{N}_2(a') + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	3.00 (-10)	0	[21]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{HCO} + \text{N}_2$	4.70 (-12)	0	[54]
$\text{N}_2(a') + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{HCO} + \text{N}_2$	4.00 (-10)	0	*
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} + \text{N}_2$	1.10 (-10)	0	[25]
$\text{N}_2(a') + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO} + \text{N}_2$	4.00 (-10)	0	[22]
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{HCN} \rightarrow \text{H} + \text{CN} + \text{N}_2$	6.00 (-12)	0	[25]
$\text{N}_2(a') + \text{HCN} \rightarrow \text{H} + \text{CN} + \text{N}_2$	4.00 (-10)	0	*
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CN} + \text{N}_2$	1.30 (-11)	0	[25]
$\text{N}_2(a') + \text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CN} + \text{N}_2$	4.00 (-10)	0	*
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{N}_2$	5.00 (-14)	0	[25]
$\text{N}_2(a') + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H} + \text{N}_2$	3.00 (-10)	0	[40]

Firstly, the molecule can be dissociated by collisions producing neutral species,



where the dissociation channels are taken identical to the main ones known for the photo-dissociation process. At a 300 nm UV illumination, Horowitz *et al* [34] measured branching ratios equal to 6% and 93% for reactions (7) and (8), respectively. Taking an overall excitation cross section identical to the one for ethane [47], we consider only optically forbidden transitions (at the lowest threshold energy of 4 eV [37, 38]) for which the dissociation of the molecule is most

probable. However, partial cross sections for reactions (7) and (8) being unknown, we have considered the two following cases:

- case 1: branching ratios equal to data about photo-dissociation (in this case the methyl radical is the main product),
- case 2: only (7), for maximizing the hydrogen atom production, because H reacts more efficiently with CH_3CHO than CH_3 , see below.

Also, acetaldehyde is ionized during the discharge current pulse and the main processes are as follows, [48]:



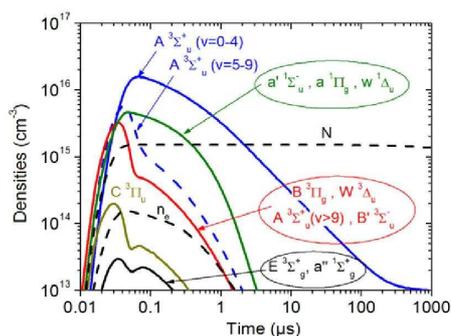


Figure 3. Predicted time evolutions of species created by the UV510 photo-triggered discharge in nitrogen, for a pressure of 460 mbar and an applied voltage of 23 kV [21].

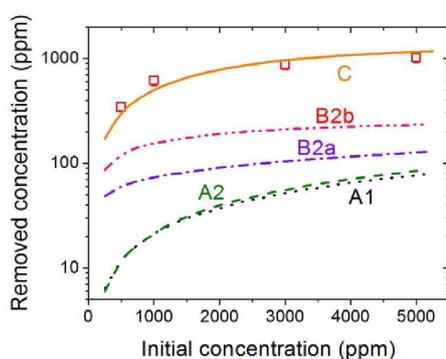
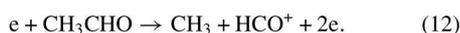


Figure 4. Acetaldehyde concentration removed per current pulse in the discharge volume of the UV510 reactor. Lines correspond to model predictions for different simplified kinetic schemes described in the text.



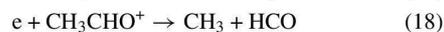
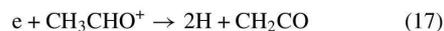
In reaction (11), two exit pathways could be proposed either with the hydrogen molecule or with two hydrogen atoms. We suppose that two atoms are produced instead of H_2 in order to maximize the effect of H on the acetaldehyde removal (as we have done for case 2 mentioned above). In fact, both the hydrogen atom and the methyl radical react with CH_3CHO ,



but reaction (13) is more efficient than (14) at low temperatures. Charge transfer reactions for the four main ions are taken into account, and reactions for the corresponding ionic by-products. Amongst these reactions, two contribute to the conversion of CH_3CHO ,



with coefficients of about $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [45]. Also, in the afterglow, the parent ion recombines with electrons with two dissociative exit channels [49] (with branching ratios equal to 0.28 and 0.72, respectively),



and with an overall coefficient $k_{18} = 1.5 \times 10^{-6} (0.026/u) \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, where u is the mean electron energy, in eV.

The measured removed concentration of acetaldehyde in the discharge volume for one current pulse excitation is plotted in figure 4 versus the initial concentration.

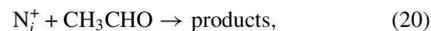
Lines denoted A1 and A2 correspond to cases 1 and 2 respectively. For such cases, all reactions (9)–(18) are taken into account, and the difference between the two is based on reactions (7) and (8), see above. The effect of maximizing the production of the hydrogen atom (case 2, line A2), is very low and in both cases the model largely underestimates the removed concentration.

Thus, for case 2, we add the reaction of acetaldehyde with the nitrogen atom,



with a coefficient $k_{19} = 2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [50]. The corresponding results are plotted as the line named B2a in figure 4. Again, a large underestimation of the removed concentration is obtained although the effect of (19) is not negligible.

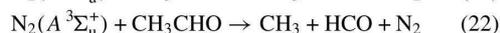
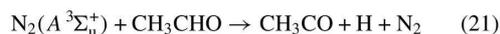
Therefore, we consider another possible loss for CH_3CHO ,



where N_i^+ denotes one of the three most-populated nitrogen ions, $i = 2-4$. To the best of the authors' knowledge, nothing is known in the literature about this charge transfer reaction in particular, but such a process is known for other compounds such as methanol and formaldehyde for which the reaction coefficient does not exceed $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [51]. Thus, we have taken into account (20) with a coefficient equal to this maximum value, and, tentatively, $\text{HCO}^+ + \text{CH}_3$ for products. The corresponding results are plotted as the line denoted B2b in figure 4. Although an important increase in the removed concentration is observed, it is largely insufficient to explain experimental results. As no data exist at present for (20), we neglect such a process in the following. Considering that the reaction coefficient should be lower than the high value taken above, this simplification does not hinder the discussions given below about the effect of the nitrogen metastable state quenching.

5.3. Importance of the nitrogen metastable state quenching

Quenching reactions of the most-populated nitrogen states, see figure 3, are added to the kinetic scheme assuming first that the dissociation products are identical to those coming from electronic collisions, reactions (7) and (8), and with same probabilities (branching ratios of 50%),



and same reactions for the singlet states. The line named C in figure 4 corresponds to overall quenching coefficients $k_5 = k_{21} + k_{22} = 6.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, both for $A^3\Sigma_u^+$ and for singlet states. Good agreement is achieved with experimental results.

Going back to the comparison of the acetaldehyde removal with the removal of propane in the UV-510 reactor (see section 3, and figure 2 about the specific characteristic energy, E_C , measured for these two molecules), it is found that the estimated coefficient given above for CH_3CHO is a factor of 50 higher than the coefficient previously proposed for C_3H_8 , reaction (2) [21]. It is also worth noting that, for a DBD-reactor generating highly filamentary plasma at 1 bar and ambient temperature, we have found [12] that the characteristic energy for the removal of 500 ppm of acetaldehyde diluted in nitrogen is lower than the value measured under the same conditions for ethane, whereas k_5 is a factor of 270 higher than the coefficient for C_2H_6 , $2.4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ at 300 K. It shows that the knowledge of the quenching coefficient of $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ by a VOC can be useful for a qualitative interpretation of experimental results obtained with complex plasmas such as those of DBDs. The higher this coefficient is, the higher will be the removal efficiency of the VOC diluted in nitrogen. The specific characteristic energy depends dramatically upon the value of the quenching coefficient.

Choosing such a coefficient k_5 , we have not tried to explain measurements about molecules produced in the $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ mixture. However, this must be done because the concentrations of by-products are sensitive functions of the chosen exit routes for dissociative reactions of acetaldehyde.

6. By-product analysis and proposals for the dissociation of acetaldehyde

The measurement protocol for determining the concentration of molecules produced per current pulse in the discharge volume of the UV510 reactor has been described in a previous publication about the kinetics of propane [21]. The same method was applied for this work.

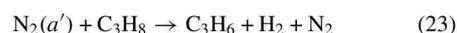
The main compounds produced (concentrations of several hundred ppm) were hydrogen, methane, and CO. At lower concentration values (<100 ppm at $C_0 = 5000$ ppm), three hydrocarbons (C_2H_2 , C_2H_4 and C_2H_6) and acetone were also detected and quantified. Interpretation of these measurements is described below, which leads one to propose the dissociation routes of acetaldehyde given in table 2. In this table data used in our model for the quenching of N_2 metastable states by molecules appearing in the kinetic scheme are also listed. There is little knowledge about quenching of the singlet states, but it has been demonstrated for some hydrocarbons [21, 24, 52, 53] that the corresponding coefficient is higher than the one for $A^3\Sigma_u^+$. Therefore, we have set the unknown coefficients to $4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (for reactions denoted by an asterisk instead of a reference number in table 2), that is the maximum value which can be found in the existing literature concerning aliphatic molecules (ethene) [53].

Model results discussed in this section were obtained using the reduced kinetic scheme including the reactions listed in

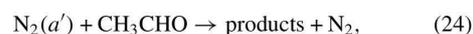
table B1, appendix B. Other reactions listed in table B2 are unnecessary to interpret experimental results for one current pulse in the discharge volume of the UV510 reactor. These complementary reactions are used for the interpretation of results relative to accumulation of current pulses on the same gas mixture, see section 7.

6.1. About the importance of the nitrogen singlet states in the dissociation of acetaldehyde

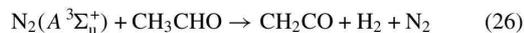
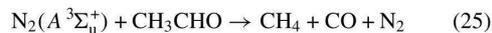
As already mentioned above, some works have demonstrated that the coefficient for the quenching of the singlet states of N_2 by hydrocarbons is much higher than the one for $A^3\Sigma_u^+$. For example, it was proposed for propane [21] that



with $k_{23} = 3.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, i.e. a factor of 230 higher than the coefficient of reaction (2), k_2 . Nevertheless k_2 was previously known from the work by Callear and Wood [55]. For CH_3CHO , no dedicated experiment has been performed up to now to measure precisely the coefficient k_5 for the reaction of $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ with this molecule. Therefore, we have chosen to set the coefficient for the reaction



at the high value known for ethene, $4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Doing so, the predictions for the removed concentration of acetaldehyde are plotted in figure 5, the line denoted E, for an overall $A^3\Sigma_u^+$ quenching coefficient $k_5 = 4.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. In the same figure predictions for the coefficient value mentioned in section 5.3, i.e. $6.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, line D are given. For these two cases, D and E, the following exit channels were chosen for the dissociation of acetaldehyde,



together with reactions (21) and (22). The chosen relative importance of each of the channel was 8% for (21), 45% for (22), 30% for (25) and 17% for (26). As is more precisely described in the following, these percentage values allow explaining the measured concentrations of two of the most important by-products, H_2 and CO (see figure 7). Moreover, the same channels were taken into account for the quenching of $\text{N}_2(a')$.

It can be seen that both cases D and E agree well with measurements. As a result it can be concluded that the value for the quenching coefficient of $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ should be contained between 4.2×10^{-11} and $6.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. A more precise estimation of k_5 cannot be made because it depends upon the value chosen for the quenching coefficient of $\text{N}_2(a')$, i.e. $4.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ or $6.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Reasonably, it can be assumed that the coefficient for $\text{N}_2(a')$ is higher than that for $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ by about one order of magnitude, i.e. $k_{24} = 4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, such that the more realistic value for k_5 is probably $4.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Also in figure 5 the model prediction, line F, for a more complex dissociation kinetics of CH_3CHO is plotted. In fact the energy of $\text{N}_2(a')$ is high enough to induce a break of the C=O double bond. As discussed below, it could lead to the production of acetylene and ethene. Data given

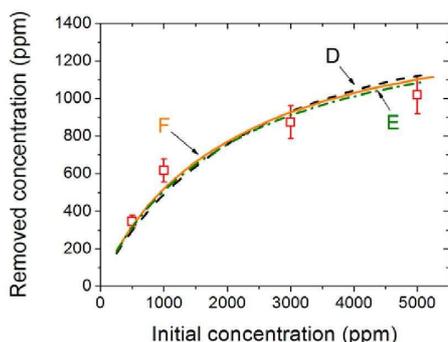


Figure 5. Acetaldehyde concentration removed per current pulse in the discharge volume of the UV510 reactor. Lines correspond to model predictions, see text.

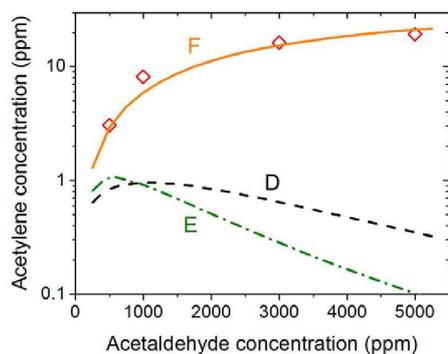


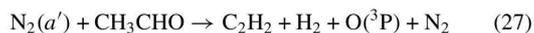
Figure 6. Acetylene concentration produced per current pulse in the discharge volume of the UV510 reactor. Lines correspond to model predictions, see text.

for acetaldehyde in table 2 correspond to this case, with $k_5 = 4.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ and $k_{24} = 4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. It is logically in agreement with measurements concerning the removal of acetaldehyde.

6.2. Production of acetylene and ethene

The C_2H_2 and C_2H_4 molecules are minor compounds detected in the treated gas mixtures. Their respective concentrations do not exceed 20 and 30 ppm for the conditions of the experiment. However, such concentration values give useful information about quenching of the singlet states by acetaldehyde.

The measured concentration of acetylene is given in figure 6, together with model results for cases D and E presented above. As can be seen, such predictions are far from experimental results, the acetylene concentration being largely underestimated by the model. Then, we introduced the following two reactions in the kinetic scheme:



with equal branching ratios, 15% each. Probably reaction (28) occurs via the production of the ethylidene radical, CH_3CH , which quickly undergoes an internal rearrangement to give

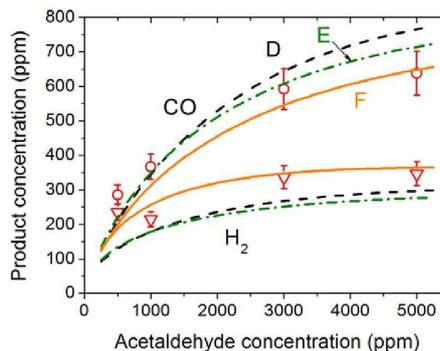


Figure 7. Hydrogen and carbon oxide concentration produced per current pulse in the discharge volume of the UV510 reactor. Lines correspond to model predictions, see text.

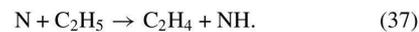
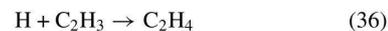
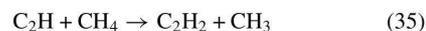
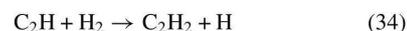
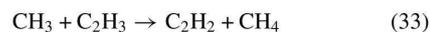
ethene [56]. Ratios for the other reaction paths for quenching of singlets are now 5% for (29), 32.5% for (30), 20% for (31) and 12.5% for (32):



Note that the relative branching ratios of these later reactions (29)–(32) are unchanged with respect to cases D and E.

Predictions of the model for the case F are also plotted in figure 6, in good agreement with measurements.

Reactions listed in table B1, appendix B, constitute a kinetic scheme allowing the computation of all important radicals and molecules formed in the gas mixture energized by the photo-triggered discharge. Then a detailed analysis of model results allows determining the most important processes involved in the production of acetylene and ethene. For an initial acetaldehyde concentration equal to 2500 ppm, three-quarters of the C_2H_2 molecules and nine-tenths of C_2H_4 are coming from reactions (27) and (28), respectively, but the following processes also occur:



A short discussion about reaction (36) is given in section 6.4.

6.3. Main by-products

In figure 7 the experimental and theoretical concentration values of hydrogen and carbon monoxide are plotted. Model predictions for cases D, E and F, discussed above, are given.

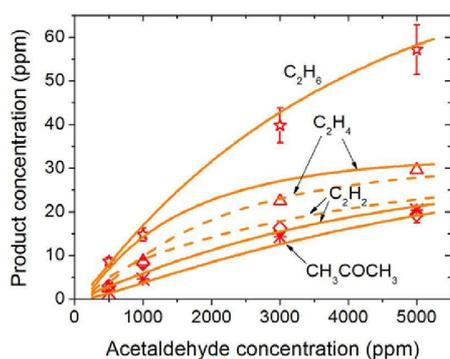


Figure 8. Concentration of acetylene, ethene, ethane, and acetone, produced per current pulse in the discharge volume of the UV510 reactor. Lines correspond to model predictions, see text.

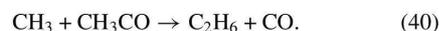
Results for cases D and E are not far from measurements but those for case F are even better, strengthening our proposal for reactions (27) and (28). The other main product is methane, with a concentration in the same range of values as H_2 and CO . Only model predictions for the F case will be presented in the following, unless it is mentioned.

6.4. Overall discussion about minor by-products quantified

Two other minor by-products are ethane and acetone. According to the model, these molecules are produced by recombination of radicals,

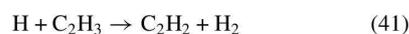


and also, for ethane,



Therefore, the comparison of their measured and predicted concentration values brings a validation of the kinetic scheme (production and loss processes) adopted for the methyl radical, which is an important species coming from the dissociation of CH_3CHO , reactions (22) and (30).

In our model, we have preferentially taken the coefficient given by Fahr *et al* [57] for the addition of H on the vinyl radical to produce ethene, reaction (36), although Baulch *et al* [58] mentioned that the large exothermicity of the hydrogen formation reaction



suggests that there is a negligible probability of forming stabilized C_2H_4 , except under conditions of very high pressure.

Figure 8 presents experimental results for acetylene, ethene, ethane and acetone, compared with the model predictions with (full lines) or without (dotted lines) considering reaction (36); this choice influences concentration values for C_2H_2 and C_2H_4 only. The agreement is quite good for the C_2H_6 and CH_3COCH_3 molecules. For C_2H_2 and C_2H_4 , the measured and predicted values of concentration are different by a factor less than two, but it is worth noting that the agreement is even better without taking into account reaction (36).

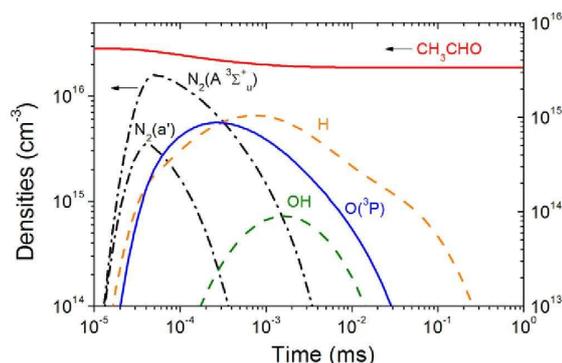
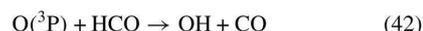


Figure 9. Time evolution of densities predicted by the model, for an initial concentration of acetaldehyde equal to 2500 ppm. The left-hand Y-axis is for the N_2 metastable states and for the acetaldehyde.

7. Balance sheet for acetaldehyde

In figure 9 the time evolution of densities of the nitrogen metastable states, $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ and $N_2(a')$, of acetaldehyde, and of the radicals, $O(^3P)$, H and OH, involved in the conversion of the molecule in the discharge volume is plotted; the chosen CH_3CHO initial concentration is 2500 ppm for this example. The zero time corresponds to the triggering of the pre-ionization pulse. It can be seen that the decrease in the acetaldehyde density arises before $10\ \mu s$ after the discharge current pulse (located before 100 ns). The chemical reactivity of the mixture is finally completed (i.e. constant concentrations of all molecules, no radical species) at a time of 1 ms.

The oxygen atom comes from quenching collisions of the N_2 singlets with CH_3CHO , reactions (27) and (28), and it immediately reacts with the various radicals and molecules produced in the gas mixture. We considered the most important of these reactions, and also the reactions of the hydroxyl radical (see table B1). Four reactions are in competition for the formation of this radical, which are in order of importance,



the dominant one being the oxidation of the formyl radical, (42). However, the production of OH is not efficient enough to ensure important participation of this radical in the conversion of acetaldehyde. On the other hand, the production of the hydrogen atom is much higher, but its reactivity with CH_3CHO is low at low temperatures.

For conditions of figure 9, the time evolution of rates for reactions involved in the conversion of acetaldehyde are plotted in figure 10, and in table 3 the relative importance of these reactions are given. More than 90% of the acetaldehyde conversion is made by quenching collisions of the nitrogen metastable states.

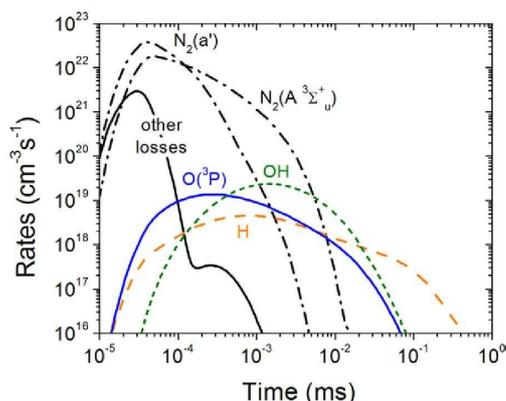


Figure 10. Time evolution of rates for reactions involved in the conversion of CH_3CHO , for an initial concentration of acetaldehyde equal to 2500 ppm.

Table 3. Relative importance of reactions for acetaldehyde conversion in the $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ mixture, for a pollutant concentration of 2500 ppm.

Acetaldehyde loss reactions	%
Electron + $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow$ products	3.4
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow$ products	56.9
$\text{N}_2(a') + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow$ products	35.1
$\text{H} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$	1.7
$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$	0.5
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.7
Other losses	0.8

Two reactions contribute to produce acetaldehyde,



However, it is not efficient enough to have a significant effect, the ratio between the total loss and total production rates for CH_3CHO being about 100.

8. Effect of current pulse accumulation

As already mentioned, the decrease in the acetaldehyde concentration, as well as the concentration of some by-products (H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 and CH_3COCH_3), was measured in the whole volume, V_T , of the experimental device as a function of the number of discharges performed in the $\text{N}_2/\text{CH}_3\text{CHO}$ mixture. The comparison between such measurements and model predictions for a large number of discharges (more than a few hundred) brings a more precise validation of the kinetic scheme adopted (case F, see sections 6.1 and 6.2), in particular as regards the various reactions taken into account for the by-products, see table 2 and appendix B. The reactions listed in table B2 have been added to the kinetic scheme discussed in previous sections for a more accurate description of the accumulation effect of numerous discharges on the same gas mixture, i.e. without renewal of the mixture.

8.1. Modelling

In order to simulate rigorously the closed-looped functioning of the reactor, one should have to put the self-consistent modelling of the photo-triggered discharge in a loop, using for initial condition of the discharge $\#n+1$ the composition of the mixture at the end of the post-discharge $\#n$, and taking into account the dilution of gases contained in the electrode gap volume V_D into the total volume V_T . However, the lack of data concerning the electronic processes of most of the by-products makes this effort useless. Moreover, it has a major drawback: the time required to compute the effect of a large number of discharges (in the experiment, up to 1000) is prohibitive considering the number of reactions that must be taken into account. Therefore, the decoupling the discharge description (electrical parameters, energy of the electrons and electron collisions on molecules) from the chemistry of neutral species in the post-discharge emerges as an advantageous solution in computation time. We consider that, in such a simplified approach, only the balance equations of neutral species during the post-discharge have to be solved iteratively over the successive pulses. This implies that the molecules accumulated over n pulses into the volume V_T are supposed to have no effect on the chemistry induced in the volume V_D during the discharge $\#n+1$, but only during the corresponding post-discharge (for example through dissociation process). However, their presence is taken into account in the balance equations of neutral species.

The variation of initial species densities in the volume V_T between two successive pulses $\#n$ and $\#n+1$ is given by

$$[X_i]_T^{n+1} - [X_i]_T^n = \frac{V_D}{V_T} (\Delta_{\text{DISC}}[X_i]^n + \Delta_{\text{POST}}[X_i]^n) \quad (8.1)$$

where $[X_i]_T^n$ is the density of the species i in V_T after the pulse $\#n$, $\Delta_{\text{DISC}}[X_i]^n$ is the variation of density due to the discharge $\#n$ (on short time) and $\Delta_{\text{POST}}[X_i]^n$ is the variation due to chemical processes in the post-discharge $\#n$, in V_D . We considered that the moment marking the border between the discharge and the post-discharge is 100 ns. In fact, at this point, the electron energy distribution function is almost cooled ($u = 0.17$ eV) and the gain processes of species by electron impact do not exist anymore. This ensures that all the processes involving collisions of electrons for the main species of the mixture are taken into account in $\Delta_{\text{DISC}}[X_i]^n$.

The temporal evolution of the species is supposed to be confined in the volume V_D and gases contained in this volume are supposed to be instantaneously diluted in the total volume at the end of each post-discharge.

We adopted the following method in order to calculate $\Delta_{\text{DISC}}[X_i]^n$. The self-consistent model of the photo-triggered discharge is used for the initial condition, $[X_i]_T^0$, i.e. densities in V_T before the first pulse. It gives the temporal evolutions of the densities $[X_i]^0(t)$ and the evolution of the gas temperature $T_g(t)$ between $t = 0$ and $t = 1$ ms (at this time changes in the chemical composition of the mixture is complete). The density variation in V_D for each species, $\Delta_{\text{DISC}}[X_i]^0$, due to one discharge starting from the initial mixture composition is then

$$\Delta_{\text{DISC}}[X_i]^0 = [X_i]^0(t = 100 \text{ ns}) - [X_i]^0(t = 0 \text{ ns}). \quad (8.2)$$

From this calculation, needing only one run of the self-consistent model, we can estimate the variation of the densities due to the discharge $\#n$, $\Delta_{\text{DISC}}[X_i]^n$, with the initial conditions $[X_i]_T^n$. For the species which include C, H or O atoms, this variation is linked to the density of CH_3CHO before the discharge because it is the main source of those atoms. If we assume that the variations of the species densities during the discharge are mostly proportional to the CH_3CHO density we have

$$\Delta_{\text{DISC}}[X_i]^n = \Delta_{\text{DISC}}[\text{CH}_3\text{CHO}]^n \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]_T^n}{[\text{CH}_3\text{CHO}]_T^0}. \quad (8.3)$$

Similarly, for the species which contain only nitrogen, we have

$$\Delta_{\text{DISC}}[X_i]^n = \Delta_{\text{DISC}}[\text{N}_2]^n \frac{[\text{N}_2]_T^n}{[\text{N}_2]_T^0}. \quad (8.4)$$

In the case of a species coming from the decomposition of CH_3CHO , the correction factor in (8.3) is very important because its density can vary strongly with the number of discharges applied to the mixture, see experimental results below. For a species which only contains nitrogen, the correction factor in (8.4) is almost equal to 1 because the variation of the N_2 density is negligible.

The second term in (8.1), $\Delta_{\text{POST}}[X_i]^n$, is computed for each post-discharge by solving the density balance equations using $T_g(t)$ for the calculation of the reaction coefficients. The initial conditions to obtain the density evolutions $[X_i]_{\text{POST}}^n(t)$ in the post-discharge $\#n$ in V_D are then

$$[X_i]_{\text{iniPOST}}^n = [X_i]_T^n + \Delta_{\text{DISC}}[X_i]^n. \quad (8.5)$$

At the end of the post-discharge we obtain the final densities before dilution in the total volume V_T :

$$[X_i]_{\text{final}}^n = [X_i]_{\text{POST}}^n(t = 1 \text{ ms}) \quad (8.6)$$

and then

$$\Delta_{\text{POST}}[X_i]^n = [X_i]_{\text{final}}^n - [X_i]_T^n - \Delta_{\text{DISC}}[X_i]^n. \quad (8.7)$$

Combining (8.1) and (8.7) the relationship between the densities in V_T , for two successive pulses, is

$$[X_i]_T^{n+1} = [X_i]_T^n + \frac{V_D}{V_T} ([X_i]_{\text{final}}^n - [X_i]_T^n). \quad (8.8)$$

8.2. Results

In figure 11 the results obtained for acetaldehyde at different values of C_0 are plotted. Good agreement is achieved, so that our discharge model and our kinetic scheme describe very correctly the energy efficiency of the photo-triggered discharge for the removal of CH_3CHO in nitrogen.

About by-products, figure 12 gives a general view of results obtained for the four hydrocarbons studied, i.e. methane, acetylene, ethene and ethane.

This figure emphasizes that the best agreement between measurements and predictions is obtained for methane and

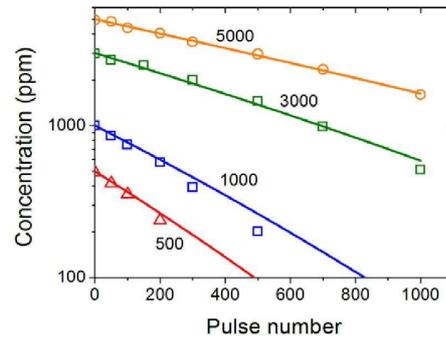


Figure 11. Acetaldehyde concentration measured (symbols) and computed (lines) in the whole volume of the experimental device, for different values of the initial pollutant concentration (indicated on the diagram in ppm).

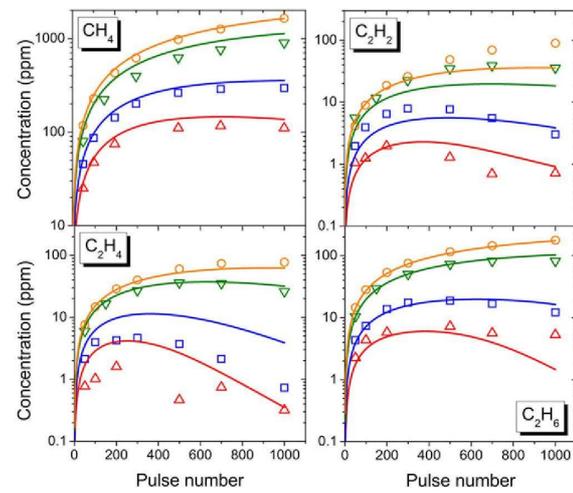


Figure 12. Hydrocarbons concentration measured (symbols) and computed (lines) in the whole volume of the experimental device, for different values of the initial pollutant concentration: up-triangle, 500 ppm; squares, 1000 ppm; down-triangles, 3000 ppm; circles, 5000 ppm.

ethane, again showing that the kinetics of the methyl radical is well described. Some weak discrepancies appear for C_2H_6 at the lowest initial concentration of CH_3CHO studied ($C_0 = 500$ ppm), but in this case the measured concentration of ethane is a few ppm only and the model predictions are in accordance with this value. For C_2H_4 , the model overestimates the concentration for C_0 lower than 2000 ppm, but only by about a factor 2 for a number of current pulses lower than 500. The general trend for a low initial acetaldehyde concentration is explained by the model: there is an increase in the ethene concentration up to a maximum for 300 pulses, and thereafter a decrease. Thus, the C_2H_4 molecules that accumulate in the whole volume of the device are treated by the plasma for a large number of current pulses. This is the case for all hydrocarbons, but the treatment efficiency is the lowest for methane. For acetylene the model overestimates the concentration of the molecule by a maximum of factor 2 for particular values of the

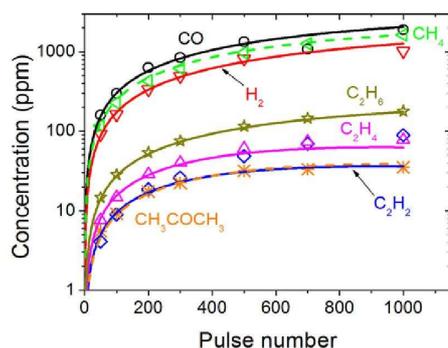


Figure 13. Concentration of studied products in the whole volume of the experimental device, for an initial acetaldehyde concentration equal to 5000 ppm. Lines: model predictions. Symbols: experimental points for hydrogen (down-triangles), methane (left-triangles), acetylene (diamonds), ethene (up-triangles), ethane (stars), carbon monoxide (circles), and acetone (line-stars).

parameters (for example low pulse number at $C_0 = 1000$ ppm, or high pulse number at $C_0 = 5000$ ppm), but again the general trend is explained by the model.

In conclusion we can say that the kinetic scheme proposed following the study of the N_2/CH_3CHO mixture energized by one single current pulse of the photo-triggered discharge is roughly consistent with measurements of hydrocarbon concentrations for a number of current pulses up to 1000, i.e. under such conditions that these by-products of acetaldehyde decomposition which accumulate in the mixture are treated with varying efficiency by the plasma. Such a conclusion is also valid for hydrogen, carbon monoxide and acetone. As a typical example, figure 13 presents all concentrations measured compared with model predictions, for $C_0 = 5000$ ppm.

9. Conclusion

The decomposition of acetaldehyde molecules diluted in nitrogen by a non-thermal plasma was studied using a photo-triggered discharge, at a total pressure of 460 mbar and for an initial concentration of acetaldehyde ranging from 500 up to 5000 ppm. The kinetic mechanisms involved in this decomposition were studied by comparison between measurements of various species concentrations (CH_3CHO , H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO , CH_3COCH_3) and predictions of a self-consistent discharge and plasma kinetic model.

In this study, it is proposed that CH_3CHO decomposes into numerous radicals and molecules owing to quenching collisions of metastable states of the nitrogen molecule, i.e. $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ and the group of singlets $N_2(a')$. The estimated coefficients for the quenching of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ is $4.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ assuming that the coefficient for singlets equals the one previously known for the quenching of $N_2(a')$ by ethene, i.e. $4.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [24, 53]. A minimum value for the quenching coefficient of $N_2(a')$ is $6.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ (taking the same value for $A^3\Sigma_u^+$), in order to explain

the measured removal of CH_3CHO by the photo-triggered discharge.

The main by-products are hydrogen, methane and carbon monoxide. The most probable exit routes (and the branching ratios) for the dissociation process of CH_3CHO are $CH_3 + HCO$ (45%), $CH_4 + CO$ (30%), $CH_2CO + H_2$ (17%) and $CH_3CO + H$ (8%), as regards $A^3\Sigma_u^+$. For singlet states, the break of the double $C=O$ bond by the quenching collision appears as the only explanation for the measured concentration values of acetylene and ethene, and the branching ratios are 15% for both productions of C_2H_2 and C_2H_4 ; the other routes are identical to those for $A^3\Sigma_u^+$ with relative importance unchanged. Good agreement between model predictions and measurements established for the concentrations of ethane and acetone strongly supports the proposed dissociation pathways that lead to the production of methyl and acetyl radicals.

For the conditions of the experiment, the most important reactions involved in the removal of acetaldehyde in the discharge volume for only one current pulse are quenching collisions of the N_2 states, with minor contributions of the electrons, of H- and O-atoms, and of the hydroxyl radical. Also, the kinetic scheme established by this study allows explaining almost all experimental results obtained for a large number of discharges performed without renewal of the mixture in the total volume of the device. It brings a more precise validation of this scheme, in particular as regards the various reactions taken into account for the by-products.

The data discussed in this paper should be useful for the understanding of non-equilibrium plasmas in the N_2/CH_3CHO mixture. In fact, it appears that the experimental results obtained for the treatment of such a mixture by the filamentary plasma of a DBD [12] are very similar to those discussed in this paper for the homogeneous plasma of the photo-triggered discharge (same major and minor by-products). Therefore, the proposed kinetics could be useful for a complete quantitative interpretation of the results for the DBD. This should be the subject of future works. Also, the kinetic scheme proposed constitutes a foundation for studying the effect of a small addition of oxygen (or water vapour) to the binary mixture. We have previously shown [11] that methyl nitrate (CH_3ONO_2) was among the products detected at the exit of a DBD-reactor for the treatment of a $N_2/O_2/CH_3CHO$ mixture containing 2% of oxygen at atmospheric pressure and ambient temperature. The presence of this compound confirms that, even if O_2 is present in the mixture, CH_3CHO is dissociated to produce the methyl radical. In fact, the production of CH_3 should be followed by the formation of CH_3O_2 by addition of oxygen on this radical, and thereafter the formation of CH_3O through several reactions, and finally addition of NO_2 on the methoxy radical. Moreover, H_2 , HCN and CH_4 were also detected having non-negligible concentration values; such species are somewhat the signature of the dissociation of the pollutant molecule. As a result the effect of N_2 state quenching reactions by CH_3CHO cannot be *a priori* ruled out at low oxygen concentrations. It deserves to be more clearly demonstrated using the homogeneous photo-triggered discharge.

Table A1. List of ions and neutral species.

N^+	N	CH_x ($x = 1-4$)	CO
N_2^+	NH	C_2	CO_2
N_3^+	CN	C_2H_x ($x = 1-6$)	HCO
N_4^+	HCN	$CH_2=C=CH$	CH_2O
HCO^+	H_2CN	$CH_2=CHCH_2$	HCOOH
CH_2CO^+	CH_2NH	C_3H_6	HCCO
CH_3CO^+	CH_2CN	C_3H_8	CH_2CO
CH_3CHO^+	CH_3CN	C_4H_2	CH_3CO
$C_2H_5O^+$	$CH_2N_2=CH_2$	C_4H_4	HOCH=CH
			CH_2CHO
			CH_3CHO
			HOCH ₂ CH ₂
			CH_3COCH_2
			CH_3COCH_3
			$CH_3COCOCH_3$

Appendix A.

Ions and neutral species taken into account in the model (except nitrogen molecular excited states, see [23]) are given in table A1.

Appendix B.

Chemical reactions for the reduced kinetic scheme, as well as complementary reactions for interpretation of experimental results relative to accumulation of current pulses on the same gas, are given in appendix B, tables B1 and B2, respectively.

Table B1. Reaction coefficients are given by the Arrhenius function: $K = AT_g^n \exp(-E/(RT_g))$ where T_g is the gas mixture temperature (in K). A is given in units of $cm^3 s^{-1}$ for two body collisions and in $cm^6 s^{-1}$ for three body collisions. (*): coefficient valid for conditions of the experiment. Numbers in parentheses in the left column refer to a citation in the text.

		A	n	$-E/R$
<i>Acetaldehyde loss reactions</i>				
(13)	$H + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + H_2$	6.80 (-15)	1.16	-1210
(45)	$O(^3P) + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + OH$	9.70 (-12)	0	-910
	$OH + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO + H_2O$	3.90 (-14)	0.73	560
(19)	$N + CH_3CHO \rightarrow HCN + H_2 + HCO$	2.00 (-14)	0	0
<i>Acetaldehyde gain reactions</i>				
(46)	$CH_3 + HCO \rightarrow CH_3CHO$	3.00 (-11)	0	0
(47)	$HCO + CH_3CO \rightarrow CH_3CHO + CO$	1.50 (-11)	0	0
<i>Reactions for oxygenated species</i>				
	$H + CO + N_2 \rightarrow HCO + N_2$	5.30 (-34)	0	-370
	$H + HCO \rightarrow CO + H_2$	1.50 (-10)	0	0
	$CH_2 + HCO \rightarrow CH_3 + CO$	3.00 (-11)	0	0
	$CH_3 + HCO \rightarrow CH_4 + CO$	2.00 (-10)	0	0
	$HCO + HCO \rightarrow CH_2O + CO$	5.00 (-11)	0	0
	$HCO + CH_3CO \rightarrow CH_3COCHO$	3.00 (-11)	0	0
	$H + CH_2O \rightarrow HCO + H_2$	2.10 (-16)	1.62	-1090
	$H + CH_2CO \rightarrow CH_3 + CO$	3.00 (-11)	0	-1700
	$CH_2 + CH_2CO \rightarrow C_2H_4 + CO$	2.00 (-10)	0	0
	$H + CH_3CO \rightarrow CH_3 + HCO$	3.57 (-11)	0	0
	$H + CH_3CO \rightarrow CH_2CO + H_2$	1.92 (-11)	0	0
	$CH_3 + CH_3CO \rightarrow CH_2CO + CH_4$	1.01 (-11)	0	0
(40)	$CH_3 + CH_3CO \rightarrow C_2H_6 + CO$	6.29 (-11)	0	0
(39)	$CH_3 + CH_3CO \rightarrow CH_3COCH_3$	6.70 (-09)	-0.8	0
	$CH_3CO + CH_3CO \rightarrow CH_3COCOCH_3$	3.90 (-12)	0	450
<i>Hydrogen and hydrocarbon reactions</i>				
	$H + H + N_2 \rightarrow H_2 + N_2$	1.50 (-29)	-1.30	0
	$H + CH_2 \rightarrow CH + H_2$	1.00 (-11)	0	900
*	$H + CH_3 + N_2 \rightarrow CH_4 + N_2$	2.89 (-26)	-1.15	-175
*	$H + C_2H_2 + N_2 \rightarrow C_2H_3 + N_2$	5.69 (-31)	-0.02	-1120
(41)	$H + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	2.00 (-11)	0	0
(36)	$H + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4$	2.00 (-10)	0	0
*	$H + C_2H_4 + N_2 \rightarrow C_2H_5 + N_2$	4.87 (-27)	-1.12	-1440
	$H + C_2H_5 \rightarrow CH_3 + CH_3$	6.00 (-11)	0	0
	$H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	3.00 (-12)	0	0
	$H + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H_2$	2.40 (-15)	1.50	-3730
	$CH + H_2 \rightarrow CH_2 + H$	1.20 (-10)	0	-1760
	$CH + H_2 \rightarrow CH_3$	1.20 (-10)	0	-1760
	$CH + CH_4 \rightarrow C_2H_4 + H$	5.00 (-11)	0	200
	$CH + C_2H_2 \rightarrow C_3H_2 + H$	3.50 (-10)	0	61
	$CH + C_2H_6 \rightarrow C_3H_6 + H$	1.93 (-11)	0	132

Table B1. (Continued.)

	A	n	-E/R
CH + C ₂ H ₆ → CH ₃ + C ₂ H ₄	8.35 (-11)	0	132
CH ₂ + CH ₂ → C ₂ H ₂ + H ₂	2.00 (-11)	0	-400
CH ₂ + CH ₂ → C ₂ H ₂ + H + H	1.80 (-10)	0	-400
CH ₂ + CH ₃ → C ₂ H ₄ + H	7.00 (-11)	0	0
CH ₂ + C ₂ H ₃ → CH ₃ + C ₂ H ₂	3.00 (-11)	0	0
CH ₂ + C ₂ H ₅ → CH ₃ + C ₂ H ₄	3.00 (-11)	0	0
(38)* CH ₃ + CH ₃ + N ₂ → C ₂ H ₆ + N ₂	1.23 (-27)	-0.78	-310
CH ₃ + C ₂ H → CH ₂ =C=CH + H	4.00 (-11)	0	0
(33) CH ₃ + C ₂ H ₃ → C ₂ H ₂ + CH ₄	3.40 (-11)	0	0
CH ₃ + C ₂ H ₃ → C ₃ H ₆	1.20 (-10)	0	0
CH ₃ + C ₂ H ₅ → CH ₄ + C ₂ H ₄	1.90 (-12)	0	0
CH ₃ + C ₂ H ₅ → C ₃ H ₈	5.60 (-11)	0	0
(34) C ₂ H + H ₂ → C ₂ H ₂ + H	1.80 (-11)	0	-1090
(35) C ₂ H + CH ₄ → C ₂ H ₂ + CH ₃	3.00 (-12)	0	-250
C ₂ H + C ₂ H → C ₂ + C ₂ H ₂	3.00 (-12)	0	0
C ₂ H + C ₂ H → C ₄ H ₂	3.00 (-11)	0	0
C ₂ H + C ₂ H ₂ → C ₄ H ₂ + H	1.50 (-10)	0	0
C ₂ H + C ₂ H ₃ → C ₂ H ₂ + C ₂ H ₂	1.60 (-12)	0	0
C ₂ H + C ₂ H ₃ → C ₄ H ₄	3.00 (-11)	0	0
C ₂ H + C ₂ H ₄ → C ₄ H ₄ + H	2.00 (-11)	0	0
C ₂ H + C ₂ H ₅ → C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄	3.00 (-12)	0	0
C ₂ H + C ₂ H ₅ → CH ₂ =C=CH + CH ₃	3.00 (-11)	0	0
C ₂ H ₃ + C ₂ H ₃ → C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄	1.60 (-12)	0	0
C ₂ H ₃ + C ₂ H ₅ → C ₂ H ₄ + C ₂ H ₄	8.00 (-13)	0	0
C ₂ H ₃ + C ₂ H ₅ → C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄	2.40 (-12)	0	0
C ₂ H ₅ + CH ₂ =CHCH ₂ → C ₂ H ₆ + CH ₂ =C=CH ₂	1.60 (-12)	0	66
C ₂ H ₅ + CH ₂ =CHCH ₂ → C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	4.30 (-12)	0	66
<i>Reactions for H-C-N species</i>			
* H + HCN + N ₂ → H ₂ CN + N ₂	4.84 (-30)	0	-2440
H + H ₂ CN → HCN + H ₂	2.90 (-11)	0.50	0
N + H ₂ CN → HCN + NH	6.70 (-11)	0	0
H ₂ CN + H ₂ CN → CH ₂ N ₂ CH ₂	2.00 (-12)	0	0
H ₂ CN + H ₂ CN → HCN + CH ₂ NH	3.85 (-12)	0	0
N + CH ₃ → HCN + H ₂	3.90 (-11)	0	-420
N + CH ₃ → H ₂ CN + H	3.90 (-10)	0	-420
N + C ₂ H ₄ → HCN + CH ₃	3.30 (-14)	0	-353
(37) N + C ₂ H ₅ → CH ₃ + H ₂ CN	5.50 (-11)	0	0
N + C ₂ H ₅ → C ₂ H ₄ + NH	5.50 (-11)	0	0
<i>Atomic oxygen reactions</i>			
O(³ P) + N + N ₂ → NO + N ₂	1.76 (-31)	-0.50	0
O(³ P) + O(³ P) + N ₂ → O ₂ + N ₂	2.76 (-34)	0	720
(44) O(³ P) + H + N ₂ → OH + N ₂	1.00 (-27)	-1.00	0
O(³ P) + OH → O ₂ + H	2.30 (-11)	0	110
O(³ P) + CH ₂ → CO + H ₂	8.00 (-11)	0	0
O(³ P) + CH ₂ → CO + H + H	1.20 (-10)	0	0
O(³ P) + CH ₃ → CH ₂ O + H	1.40 (-10)	0	0
O(³ P) + HCO → CO ₂ + H	5.00 (-11)	0	0
(42) O(³ P) + HCO → OH + CO	5.00 (-11)	0	0
O(³ P) + CH ₂ O → OH + HCO	6.90 (-13)	0.57	-1390
O(³ P) + CH ₂ CO → CH ₂ O + CO	1.25 (-12)	0	-680
O(³ P) + CH ₂ CO → HCO + HCO	1.25 (-12)	0	-680
O(³ P) + CH ₂ CO → HCO + H + CO	1.25 (-12)	0	-680
(43) O(³ P) + CH ₃ CO → OH + CH ₂ CO	6.40 (-11)	0	0
O(³ P) + CH ₃ CO → CH ₃ + CO ₂	2.56 (-10)	0	0
<i>Hydroxyl radical reactions</i>			
H + OH → H ₂ + O(³ P)	8.10 (-21)	2.80	-1950
H + OH + N ₂ → H ₂ O + N ₂	6.10 (-26)	-2.00	0
OH + H ₂ → H ₂ O + H	1.70 (-16)	1.60	-1660
OH + OH → H ₂ O + O(³ P)	2.50 (-15)	1.14	-50
OH + OH + N ₂ → H ₂ O ₂ + N ₂	1.60 (-23)	-3.00	0
OH + CH ₂ → CH ₂ O + H	3.00 (-11)	0	0
OH + CH ₃ → CH ₂ + H ₂ O	1.20 (-10)	0	-1400
* OH + CH ₃ + N ₂ → CH ₃ OH + N ₂	1.90 (-29)	-0.11	-28
OH + C ₂ H ₄ → C ₂ H ₃ + H ₂ O	3.40 (-11)	0	-2990
* OH + C ₂ H ₄ + N ₂ → HOCH ₂ CH ₂ + N ₂	1.98 (-25)	-1.85	-612

OH + CO → CO ₂ + H	1.05 (-17)	1.50	250
OH + HCO → CO + H ₂ O	1.70 (-10)	0	0
OH + CH ₂ O → HCO + H ₂ O	5.70 (-15)	1.18	225
OH + CH ₂ O → HCOOH + H	2.00 (-13)	0	0
OH + CH ₂ CO → CH ₂ OH + CO	8.50 (-12)	0	0
OH + CH ₂ CO → CH ₂ O + HCO	8.50 (-12)	0	0
OH + CH ₃ CO → CH ₂ CO + H ₂ O	2.00 (-11)	0	0
OH + CH ₃ COCH ₃ → CH ₃ COCH ₂ + H ₂ O	2.80 (-12)	0	-760
OH + HCN → H ₂ O + CN	1.20 (-13)	0	-400

Table B2. Reaction coefficients are given by the Arrhenius function: $K = AT_g^n \exp(-E/(RT_g))$ where T_g is the gas mixture temperature (in K). A is given in units of $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ for two body collisions and in $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ for three body collisions. (*): coefficient valid for conditions of the experiment. Numbers in parentheses in the left column refer to a citation in the text.

	A	n	$-E/R$
<i>Acetaldehyde loss reactions</i>			
(14) CH ₃ + CH ₃ CHO → CH ₃ CO + CH ₄	3.30 (-30)	5.60	-1240
<i>Reactions for oxygenated species</i>			
N + HCO → NH + CO	3.32 (-13)	0.50	-1000
N + HCO → O(³ P) + HCN	1.66 (-10)	0	-1000
CH ₃ + CH ₂ O → CH ₄ + HCO	1.30 (-31)	6.10	-990
<i>Reactions for H-C-N species</i>			
N + CH → CN + H	2.10 (-11)	0	0
N + CH ₂ → CN + H ₂	1.60 (-11)	0	0
N + C ₂ H ₂ → CN + HCN	1.70 (-15)	0	0
N + C ₂ H ₃ → C ₂ H ₂ + NH	1.23 (-11)	0	0
N + C ₂ H ₃ → CH ₂ CN + H	6.16 (-11)	0	0
N + C ₂ H ₃ → CH ₃ CN	3.08 (-12)	0	0
N + C ₃ H ₆ → HCN + C ₂ H ₅	1.94 (-13)	0	-654
<i>Atomic oxygen reactions</i>			
O(³ P) + CH ₄ → OH + CH ₃	1.20 (-15)	1.56	-4270
O(³ P) + C ₂ H ₂ → CO + CH ₂	3.60 (-18)	2.10	-790
O(³ P) + C ₂ H ₂ → HCCO + H	8.40 (-18)	2.10	-790
O(³ P) + C ₂ H ₄ → HCO + CH ₃	1.35 (-17)	1.88	-92
O(³ P) + C ₂ H ₄ → CH ₂ CHO + H	7.87 (-18)	1.88	-92
O(³ P) + C ₂ H ₄ → CH ₂ CO + H ₂	5.62 (-19)	1.88	-92
O(³ P) + C ₂ H ₄ → CH ₂ O + CH ₂	5.62 (-19)	1.88	-92
O(³ P) + C ₂ H ₆ → OH + C ₂ H ₅	1.66 (-15)	1.50	-2920
O(³ P) + CO + N ₂ → CO ₂ + N ₂	1.70 (-33)	0	-1510
O(³ P) + HCN → OH + CN	7.60 (-19)	2.10	-3080
O(³ P) + HCN → CO + NH	7.60 (-19)	2.10	-3080
O(³ P) + HCN → NCO + H	7.60 (-19)	2.10	-3080
<i>Hydroxyl radical reactions</i>			
OH + CH ₄ → H ₂ O + CH ₃	2.60 (-17)	1.83	-1400
OH + C ₂ H ₂ → C ₂ H + H ₂ O	5.00 (-11)	0	-6500
OH + C ₂ H ₂ → CH ₂ CO + H	5.00 (-11)	0	-6500
* OH + C ₂ H ₂ + N ₂ → HOCH=CH + N ₂	3.01 (-29)	-0.55	-855
OH + C ₂ H ₆ → H ₂ O + C ₂ H ₅	1.20 (-17)	2.00	-435
OH + CH ₃ COCOCH ₃ → products	1.12 (-12)	0	-450

References

- [1] Vercaemmen K and Berezin A 1997 *J. Adv. Oxid. Technol.* **2** 312
- [2] Rosocha L and Korzekwa R 1999 *J. Adv. Oxid. Technol.* **4** 247
- [3] Hackam R and Akiyama H 2000 *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **7** 654
- [4] Yan K, van Heesch E, Pemen A and Huijbrechts P 2001 *Plasma Chem. Plasma Proc.* **21** 107
- [5] Mok Y, Nam C, Cho M and Nam I-S 2002 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30** 408
- [6] Kim H-H 2004 *Plasma Process. Polym.* **1** 91
- [7] Vanderbrouke A, Morent R, De Geyter N and Leys C 2011 *J. Hazard. Mater.* **195** 30
- [8] Zlotopol'skii V and Smolenskaya T 1996 *High Energy Chem.* **30** 188
- [9] Kinoshita K, Fujiyama Y, Kim H, Katsura S and Mizuno A 1997 *J. Electrostat.* **42** 83
- [10] Lee H and Chang M 2001 *Plasma Chem. Plasma Proc.* **21** 329
- [11] Koeta O, Blin-Simiand N, Pasquiers S, Bary A, Jorand F and Postel C 2010 *12th Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (Trencianske Teplice, Slovakia)*
- [12] Koeta O, Blin-Simiand N, Faider W, Pasquiers S, Bary A and Jorand F 2012 *Plasma Chem. Plasma Proc.* **12** 991-1023
- [13] Faungnawakij K, Sano N, Yamamoto D, Kanki T, Charinpanitkul T and Tanthapanichakoon W 2004 *Chem. Eng. J.* **103** 115
- [14] Klett C, Touchard S, Vega A, Redolfi M, Duten X and Hassouni K 2011 *Acta Tech.* **56** T43

- [15] Klett C, Touchard S, Vega A, Redolfi M, Bonin X, Hassouni K and Duten X 2012 *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 045001
- [16] Magne L, Pasquiers S, Edon V, Jorand F, Postel C and Amorim J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 3446
- [17] Faider W, Pasquiers S, Blin-Simiand N, Jeanney P, Jorand F and Magne L 2011 *20th Int. Symp. on Plasma Chemistry (Philadelphia, PA)*
- [18] Destailhats H, Maddalena R, Singer B, Hodgson A and McKone T 2008 *Atmos. Environ.* **42** 1371
- [19] Graham L, Belisle S and Baas C-L 2008 *Atmos. Environ.* **42** 4498
- [20] Lacour B, Puech V and Pasquiers S 2003 *Recent Res. Dev. Appl. Phys.* **6** 149
- [21] Moreau N, Pasquiers S, Blin-Simiand N, Magne L, Jorand F, Postel C and Vacher J-R 2010 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** 285201
- [22] Magne L, Blin-Simiand N, Gadonna K, Jeanney P, Jorand F, Pasquiers S and Postel C 2009 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **47** 22816
- [23] Magne L, Pasquiers S, Blin-Simiand N and Postel C 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 3112
- [24] Magne L, Pasquiers S, Gadonna K, Jeanney P, Blin-Simiand N, Jorand F and Postel C 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 165203
- [25] Herron J 1999 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28** 1453
- [26] Meyer J, Klosterboer D and Setser D 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 2084
- [27] Bohmer E and Hack W 1991 *Z. Phys. Chem.* **170** 15
- [28] Clark W and Setser D 1980 *J. Phys. Chem.* **84** 2225
- [29] Golde M 1988 *Int. J. Chem. Kinet.* **20** 75
- [30] Tao W, Golde M, Ho G and Moyle A 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 1045
- [31] Golde M, Ho G, Tao W and Thomas J 1989 *J. Phys. Chem.* **93** 1112
- [32] Umemoto H 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 014304
- [33] Frisch M *et al* 2004 Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT
- [34] Horowitz A, Kershner C and Calvert J 1982 *J. Phys. Chem.* **86** 3094
- [35] Houston P and Kable S 2006 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **103** 16079
- [36] Lee S-H 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 174312
- [37] Walzl K, Koerting C and Kuppermann A 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 3796
- [38] Hadad C, Foresman J and Wiberg K 1993 *J. Chem. Phys.* **97** 4293
- [39] Rozoy M, Postel C and Puech V 1999 *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** 337
- [40] Fresnet F, Baravian G, Magne L, Pasquiers S, Postel C, Puech V and Rousseau A 2002 *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** 152
- [41] Pasquiers S, Postel C, Magne L, Puech V and Lombardi G 2004 *J. Adv. Oxid. Technol.* **7** 108
- [42] Kossyi I, Kostinsky A, Matveyev A and Silakov V 1992 *Plasma Sources Sci. Technol.* **1** 207
- [43] IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation, www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/
- [44] Mallard W, Westley F, Herron J, Hampson R and Frizzell D 1998 *NIST Chemical Kinetics Database* (version 2Q98) (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology) <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>
- [45] Anicich V 1993 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22** 1469
- [46] Szymkowski C 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 055201
- [47] Chouki A 1994 *PhD Thesis* Université Paul Sabatier
- [48] Vacher J-R, Jorand F, Blin-Simiand N and Pasquiers S 2006 *Chem. Phys.* **323** 587
- [49] Vigren E *et al* 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 11670
- [50] Lambert R, Christie M, Golesworthy R and Linnett J 1968 *Proc. R. Soc. A* **302** 167
- [51] Smith D, Adams N and Miller T 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 308
- [52] Piper L 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 1625
- [53] Fresnet F, Baravian G, Magne L, Pasquiers S, Postel C, Puech V, Rousseau A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 4118
- [54] Suzuki S, Shibuya D, Aoyagi M and Itoh H 2009 *29th Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (Cancun, Mexico)*
- [55] Callear A and Wood P 1971 *Trans. Faraday Soc.* **67** 272
- [56] Kakkar R and Walia V 1992 *Int. J. Quantum Chem.* **44** 363
- [57] Fahr A, Laufer A, Klein R and Braun W 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 3218
- [58] Baulch D, Cobos C, Cox R, Esser C, Frank P, Just Th, Kerr J, Pilling M, Troe J, Walker R and Warnatz J 1992 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21** 411

Tableau de réactions pour les mélanges N₂ / CH₃CHO

Les réactions pour les mélanges N₂/CH₃CHO sont détaillées dans l'article présenté dans la partie « Publication » [185].

Tableau de réactions pour les mélanges N_2 / O_2

Les réactions pour les mélanges N_2/O_2 sont détaillées dans les travaux effectués par M. Rozoy [60,169].

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

« i » est l'indice du coefficient de réaction. Le coefficient de réaction dépend de l'indice « i » dans le tableau et est sous la forme :

i=0	$K=A$ ou $K=K(E/N)$
i=1	$K(T)=A \cdot (T/B)^C$
i=2	$K(T)=A \cdot \exp(B/T)$
i=3	$K(T)=A \cdot T^B \cdot \exp(C/T)$

Les indices 4, 5, 31 et 99 sont des formes plus compliquées qu'il ne semble pas utile de développer. Les espèces sont présentées aux tableaux 3 et 4 de la thèse.

« XC3 » et « XC4 » correspondent aux hydrocarbures à 3 ou 4 atomes de carbone, respectivement, dont la cinétique réactionnelle n'est pas développée. **Les coefficients de réaction sont en m³.s⁻¹ pour les réactions à 2 corps et en m⁶.s⁻¹ pour les réactions à 3 corps.** Dans le tableau de réaction 1.5(-2) signifie 1.5 10⁻².

Un grand nombre des réactions incluses dans ce tableau ont été étudié par F. Fresnet lors de ces travaux de thèse [163].

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

N	i	Réactifs	→	Produits	A	B	C
Collisions électroniques de l'acétaldéhyde							
1		e ⁻ + CH ₃ CHO	→	e ⁻ + CH ₃ CO + H	k(E/N)	0	0
2		e ⁻ + CH ₃ CHO	→	e ⁻ + CH ₃ + HCO	k(E/N)	0	0
3		e ⁻ + CH ₃ CHO	→	2 e ⁻ + CH ₃ CHO ⁺	k(E/N)	0	0
4		e ⁻ + CH ₃ CHO	→	2 e ⁻ + CH ₃ CO ⁺ + H	k(E/N)	0	0
5		e ⁻ + CH ₃ CHO	→	2 e ⁻ + CH ₂ CO ⁺ + H + H	k(E/N)	0	0
6		e ⁻ + CH ₃ CHO	→	2 e ⁻ + HCO ⁺ + CH ₃	k(E/N)	0	0
Cinétique des ions							
7	4	N ₄ ⁺ + N ₂	→	N ₂ ⁺ + 2N ₂	1	-1.46(1)	3.6(-3)
8	0	N ⁺ + N + N ₂	→	N ₂ ⁺ + N ₂	1.0(-41)	0	0
9	0	N ₄ ⁺ + N	→	N ⁺ + 2N ₂	1.0(-17)	0	0
10	1	N ₂ ⁺ + N	→	N ⁺ + N ₂	2.4(-21)	1	1
11	2	N ₂ ⁺ + N + N ₂	→	N ₃ ⁺ + N ₂	9.0(-42)	4.0(2)	0
12	2	N ⁺ + 2N ₂	→	N ₃ ⁺ + N ₂	9.0(-42)	4.0(2)	0
13	0	N ₂ ⁺ + N ₂ (A1)	→	N ₃ ⁺ + N	1.5(-16)	0	0
14	0	N ₂ ⁺ + N ₂ (A2)	→	N ₃ ⁺ + N	1.5(-16)	0	0
15	0	N ₃ ⁺ + N	→	N ₂ ⁺ + N ₂	6.6(-17)	0	0
16	0	N ₂ ⁺ + 2N ₂	→	N ₄ ⁺ + N ₂	5.0(-41)	0	0
17	0	N ₂ ⁺ + O(³ P)	→	O ⁺ + N ₂	9.8(-18)	0	0
18	0	N ₂ ⁺ + O ₂	→	O ₂ ⁺ + N ₂	5.0(-17)	0	0
19	0	N ₃ ⁺ + O(³ P)	→	O ⁺ + N ₂ + N	9.8(-18)	0	0
20	0	N ₄ ⁺ + O(³ P)	→	O ⁺ + N ₂ + N ₂	9.8(-18)	0	0
21	0	N ₄ ⁺ + O ₂	→	O ₂ ⁺ + N ₂ + N ₂	2.5(-16)	0	0
22	0	N ₂ ⁺ + H ₂ O	→	H ₂ O ⁺ + N ₂	1.9(-15)	0	0
23	0	N ₂ ⁺ + H ₂ O	→	N ₂ H ⁺ + OH	5.0(-16)	0	0
24	0	N ₂ ⁺ + H ₂	→	N ₂ H ⁺ + H	2.1(-15)	0	0
25	0	N ₂ ⁺ + CH ₄	→	CH ₂ ⁺ + H ₂ + N ₂	1.03(-16)	0	0
26	0	N ₂ ⁺ + CH ₄	→	CH ₃ ⁺ + H + N ₂	1.04(-15)	0	0
27	0	N ₂ ⁺ + CH ₂ O	→	HCO ⁺ + N ₂ H	2.52(-15)	0	0
28	0	N ₂ ⁺ + CH ₂ O	→	H ₂ CO ⁺ + N ₂	3.77(-16)	0	0
29	0	N ₂ ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ ⁺ + OH + N ₂	1.11(-15)	0	0
30	0	N ₂ ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₂ OH ⁺ + H + N ₂	1.68(-16)	0	0
31	0	N ₂ ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ OH ⁺ + N ₂	1.26(-16)	0	0
32	0	N ₃ ⁺ + H ₂ O	→	H ₂ O ⁺ + N ₂ + N	1.9(-15)	0	0
33	0	N ₃ ⁺ + H ₂ O	→	H ₂ NO ⁺ + N ₂	3.3(-16)	0	0
34	0	N ₃ ⁺ + H ₂	→	N ₂ H ⁺ + NH	2.0(-19)	0	0
35	0	N ₃ ⁺ + CH ₄	→	HCNH ⁺ + H ₂ + N ₂	4.8(-17)	0	0
36	0	N ₃ ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ O ⁺ + NH + N ₂	2.8(-16)	0	0
37	0	N ₃ ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ OH ⁺ + N + N ₂	5.0(-16)	0	0
38	0	N ₃ ⁺ + CH ₃ OH	→	NO ⁺ + CH ₄ + N ₂	2.2(-16)	0	0

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

39	0	N ₄ ⁺ + H ₂ O	→	H ₂ O ⁺ + N ₂ + N ₂	3.0(-15)	0	0
40	0	N ₄ ⁺ + H ₂ O	→	N ₂ H ⁺ + OH + N ₂	5.0(-16)	0	0
41	0	N ₄ ⁺ + H ₂	→	N ₂ H ⁺ + N ₂ + H	5.8(-18)	0	0
42	0	N ₄ ⁺ + CH ₄	→	CH ₄ ⁺ + N ₂ + N ₂	1.0(-15)	0	0
43	0	N ₄ ⁺ + CH ₂ O	→	HCO ⁺ + H + N ₂ + N ₂	5.04(-16)	0	0
44	0	N ₄ ⁺ + CH ₂ O	→	H ₂ CO ⁺ + N ₂ + N ₂	1.3(-15)	0	0
45	0	N ₄ ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ O ⁺ + H + N ₂ + N ₂	7.7(-16)	0	0
46	0	N ₄ ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ OH ⁺ + N ₂ + N ₂	1.43(-15)	0	0
47	0	O ₂ ⁺ + CH ₄	→	CH ₃ O ₂ ⁺ + H	6.0(-18)	0	0
48	0	O ₂ ⁺ + C ₂ H ₆	→	C ₂ H ₆ ⁺ + O ₂	1.2(-15)	0	0
49	0	O ₂ ⁺ + CH ₂ O	→	H ₂ CO ⁺ + O ₂	2.07(-15)	0	0
50	0	O ₂ ⁺ + CH ₂ O	→	HCO ⁺ + H + O ₂	2.3(-16)	0	0
51	0	O ₂ ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₂ OH ⁺ + HO ₂	5.0(-16)	0	0
52	0	O ₂ ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ OH ⁺ + O ₂	5.0(-16)	0	0
53	0	O ₂ ⁺ + CH ₃ CHO	→	CH ₃ CHO ⁺ + O ₂	1.27(-15)	0	0
54	0	O ₂ ⁺ + CH ₃ CHO	→	CH ₃ CO ⁺ + H + O ₂	1.04(-15)	0	0
55	0	H ₂ O ⁺ + H ₂	→	H ₃ O ⁺ + H	7.6(-16)	0	0
56	0	H ₂ O ⁺ + CH ₄	→	H ₃ O ⁺ + CH ₃	1.12(-15)	0	0
57	0	H ₂ O ⁺ + C ₂ H ₆	→	H ₃ O ⁺ + C ₂ H ₅	1.33(-15)	0	0
58	0	H ₂ O ⁺ + C ₂ H ₆	→	C ₂ H ₄ ⁺ + H ₂ O + H ₂	1.9(-16)	0	0
59	0	H ₂ O ⁺ + C ₂ H ₆	→	C ₂ H ₅ ⁺ + H ₂ O + H	1.6(-17)	0	0
60	0	H ₂ O ⁺ + C ₂ H ₆	→	C ₂ H ₆ ⁺ + H ₂ O	6.4(-17)	0	0
61	0	H ₂ O ⁺ + N	→	HNO ⁺ + H	9.5(-17)	0	0
62	0	H ₂ O ⁺ + H ₂ O	→	H ₃ O ⁺ + OH	1.85(-15)	0	0
63	0	H ₂ O ⁺ + O ₂	→	O ₂ ⁺ + H ₂ O	3.3(-16)	0	0
64	0	H ₂ O ⁺ + HCN	→	H ₃ O ⁺ + CN	1.05(-15)	0	0
65	0	H ₂ O ⁺ + HCN	→	HCNH ⁺ + OH	1.05(-15)	0	0
66	0	H ₂ O ⁺ + CO	→	HCO ⁺ + OH	4.25(-16)	0	0
67	0	H ₃ O ⁺ + HCN	→	HCNH ⁺ + H ₂ O	3.8(-15)	0	0
68	0	H ₃ O ⁺ + CH ₂ O	→	CH ₂ OH ⁺ + H ₂ O	3.0(-15)	0	0
69	0	H ₃ O ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ OH ₂ ⁺ + H ₂ O	2.5(-15)	0	0
70	0	H ₃ O ⁺ + CH ₂ CO	→	CH ₃ CO ⁺ + H ₂ O	2.0(-15)	0	0
71	0	H ₃ O ⁺ + CH ₃ CHO	→	C ₂ H ₅ O ⁺ + H ₂ O	3.55(-15)	0	0
72	0	C ₂ H ₄ ⁺ + H	→	C ₂ H ₃ ⁺ + H ₂	3.0(-16)	0	0
73	0	C ₂ H ₄ ⁺ + C ₂ H ₆	→	XC ₃ ⁺ + CH ₄	3.6(-19)	0	0
74	0	C ₂ H ₄ ⁺ + C ₂ H ₆	→	XC ₃ ⁺ + CH ₃	4.79(-18)	0	0
75	0	C ₂ H ₄ ⁺ + CH ₃ OH	→	C ₂ H ₅ + CH ₂ OH ⁺	1.44(-15)	0	0
76	0	C ₂ H ₅ ⁺ + H ₂ O	→	H ₃ O ⁺ + C ₂ H ₄	1.86(-15)	0	0
77	0	C ₂ H ₅ ⁺ + CH ₂ O	→	CH ₂ OH ⁺ + C ₂ H ₄	3.1(-15)	0	0
78	0	C ₂ H ₅ ⁺ + H	→	C ₂ H ₄ ⁺ + H ₂	1.0(-17)	0	0
79	0	C ₂ H ₅ ⁺ + CH ₄	→	XC ₃ ⁺ + H ₂	9.0(-20)	0	0
80	0	C ₂ H ₅ ⁺ + C ₂ H ₆	→	XC ₃ ⁺ + CH ₄	5.48(-18)	0	0

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

81	0	C ₂ H ₅ ⁺ + C ₂ H ₆	→	XC ₄ ⁺ + H ₂	3.35(-17)	0	0
82	0	C ₂ H ₆ ⁺ + H	→	C ₂ H ₅ ⁺ + H ₂	1.0(-16)	0	0
83	0	C ₂ H ₆ ⁺ + C ₂ H ₆	→	XC ₃ ⁺ + CH ₃	1.1(-17)	0	0
84	0	C ₂ H ₆ ⁺ + C ₂ H ₆	→	XC ₃ ⁺ + CH ₄	7.98(-18)	0	0
85	0	C ₂ H ₆ ⁺ + H ₂ O	→	H ₃ O ⁺ + C ₂ H ₅	2.95(-15)	0	0
86	0	N ₂ H ⁺ + O(³ P)	→	OH ⁺ + N ₂	1.4(-16)	0	0
87	0	N ₂ H ⁺ + H ₂ O	→	H ₃ O ⁺ + N ₂	2.6(-15)	0	0
88	0	N ₂ H ⁺ + CH ₄	→	CH ₄ ⁺ + H + N ₂	8.9(-16)	0	0
89	0	N ₂ H ⁺ + C ₂ H ₆	→	C ₂ H ₅ ⁺ + N ₂ + H ₂	1.3(-15)	0	0
90	0	N ₂ H ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ ⁺ + N ₂ + H ₂ O	1.87(-16)	0	0
91	0	N ₂ H ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₂ OH ⁺ + N ₂ + H ₂	1.19(-16)	0	0
92	0	N ₂ H ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ OH ₂ ⁺ + N ₂	1.39(-15)	0	0
93	0	N ₂ H ⁺ + CO	→	HCO ⁺ + N ₂	8.8(-16)	0	0
94	0	N ₂ H ⁺ + CO ₂	→	HCO ₂ ⁺ + N ₂	1.07(-15)	0	0
95	0	N ₂ H ⁺ + CH ₂ O	→	CH ₂ OH ⁺ + N ₂	3.3(-15)	0	0
96	0	CH ₃ CHO ⁺ + CH ₃ CHO	→	C ₂ H ₅ O ⁺ + CH ₃ CO	3.0(-15)	0	0
97	0	HCO ⁺ + H ₂ O	→	H ₃ O ⁺ + CO	2.6(-15)	0	0
98	0	HCO ⁺ + CH ₂ O	→	CH ₃ O ⁺ + CO	3.2(-15)	0	0
99	0	HCO ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ OH ⁺ + H + CO	2.4(-15)	0	0
100	0	HCO ⁺ + CH ₂ CO	→	CH ₃ CO ⁺ + CO	1.8(-15)	0	0
101	0	HCO ⁺ + CH ₃ CHO	→	C ₂ H ₅ O ⁺ + CO	3.3(-15)	0	0
102	0	HCO ⁺ + C ₂ H ₆	→	C ₂ H ₆ ⁺ + H + CO	1.2(-16)	0	0
103	0	HCO ⁺ + HCN	→	HCNH ⁺ + CO	3.5(-15)	0	0
104	0	CH ₃ O ⁺ + H ₂ O	→	H ₃ O ⁺ + CH ₂ O	3.0(-17)	0	0
105	0	CH ₃ O ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ OH ⁺ + H + CH ₂ O	1.9(-15)	0	0
106	0	CH ₂ OH ⁺ + H ₂ O	→	H ₃ O ⁺ + CH ₂ O	2.3(-16)	0	0
107	0	CH ₂ OH ⁺ + CH ₃ OH	→	CH ₃ OH ₂ ⁺ + CH ₂ O	1.9(-15)	0	0
108	0	CH ₂ OH ⁺ + HCN	→	HCNH ⁺ + CH ₂ O	1.3(-15)	0	0
109	0	CH ₂ CO ⁺ + CH ₂ CO	→	XC ₃ ⁺ + CO	5.9(-16)	0	0
110	0	CH ₃ CO ⁺ + CH ₃ CHO	→	CH ₂ CO + CH ₃ CO ⁺ + H ₂	7.14(-16)	0	0
111	0	HCNH ⁺ + H ₂ O	→	H ₃ O ⁺ + HCN	8.8(-19)	1.34(2)	0
112	1	O ⁻ + O ₂ ⁺	→	O(³ P) + O ₂	2.0(-13)	3.0(2)	-5.0(-1)
113	0	O ⁻ + O ₂ ⁺	→	O(³ P) + O(³ P) + O(³ P)	1.0(-13)	0	0
114	1	O ⁻ + O ₂ ⁺ + N ₂	→	O(³ P) + O ₂ + N ₂	2.0(-37)	3.0(2)	-2.5
115	1	O ⁻ + O ₂ ⁺ + O ₂	→	O(³ P) + O ₂ + O ₂	2.0(-37)	3.0(2)	-2.5
116	1	O ⁻ + O ₂ ⁺ + N ₂	→	O ₃ + N ₂	2.0(-37)	3.0(2)	-2.5
117	1	O ⁻ + O ₂ ⁺ + O ₂	→	O ₃ + O ₂	2.0(-37)	3.0(2)	-2.5
118	0	O ⁻ + N ₄ ⁺	→	O(³ P) + 2N ₂	1.0(-13)	0	0
119	31	N ₄ ⁺ + e ⁻	→	N ₂ (C) + N ₂	2.6(-12)	5.0(-1)	0
120	31	N ₃ ⁺ + e ⁻	→	N ₂ + N	2.0(-13)	5.0(-1)	0
121	31	O ⁺ + e ⁻	→	O(³ P)	2.0(-13)	5.0(-1)	0
122	31	O ₂ ⁺ + e ⁻	→	O(³ P) + O(³ P)	2.0(-13)	5.0(-1)	0

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

123	31	OH ⁺ + e ⁻	→	OH	5.0(-13)	5.0(-1)	0
124	31	H ₂ O ⁺ + e ⁻	→	H ₂ O	5.0(-13)	5.0(-1)	0
125	31	H ₃ O ⁺ + e ⁻	→	H ₂ O + H	5.0(-13)	5.0(-1)	0
126	31	CH ₃ CHO ⁺ + e ⁻	→	CH ₃ CHO	5.0(-13)	5.0(-1)	0
127	31	CH ₃ CO ⁺ + e ⁻	→	CH ₃ CO	5.0(-13)	5.0(-1)	0
128	31	CH ₂ CO ⁺ + e ⁻	→	CH ₂ CO	5.0(-13)	5.0(-1)	0
129	31	HCO ⁺ + e ⁻	→	HCO	5.0(-13)	5.0(-1)	0
130	31	H ₂ CO ⁺ + e ⁻	→	CH ₂ O	5.0(-13)	5.0(-1)	0
131	31	HCO ₂ ⁺ + e ⁻	→	Produits	5.0(-13)	5.0(-1)	0
132	31	CH ₃ O ⁺ + e ⁻	→	CH ₃ O	5.0(-13)	5.0(-1)	0
133	31	CH ₂ OH ⁺ + e ⁻	→	CH ₂ OH	5.0(-13)	5.0(-1)	0
134	31	CH ₃ OH ⁺ + e ⁻	→	CH ₃ OH	5.0(-13)	5.0(-1)	0
135	31	CH ₃ OH ₂ ⁺ + e ⁻	→	CH ₃ OH + H	5.0(-13)	5.0(-1)	0
136	31	CH ₃ O ₂ ⁺ + e ⁻	→	CH ₃ O ₂	5.0(-13)	5.0(-1)	0
137	31	C ₂ H ₅ O ⁺ + e ⁻	→	C ₂ H ₅ O	5.0(-13)	5.0(-1)	0
138	31	CH ₂ ⁺ + e ⁻	→	CH ₂	5.0(-13)	5.0(-1)	0
139	31	CH ₃ ⁺ + e ⁻	→	CH ₃	5.0(-13)	5.0(-1)	0
140	31	CH ₄ ⁺ + e ⁻	→	CH ₄	5.0(-13)	5.0(-1)	0
141	31	C ₂ H ₃ ⁺ + e ⁻	→	C ₂ H ₃	8.7(-13)	5.0(-1)	0
142	31	C ₂ H ₄ ⁺ + e ⁻	→	C ₂ H ₄	7.5(-13)	5.0(-1)	0
143	31	C ₂ H ₅ ⁺ + e ⁻	→	C ₂ H ₅	7.5(-13)	5.0(-1)	0
144	31	C ₂ H ₆ ⁺ + e ⁻	→	C ₂ H ₆	7.5(-13)	5.0(-1)	0
145	31	XC ₃ ⁺ + e ⁻	→	XC ₃	8.2(-13)	5.0(-1)	0
146	31	XC ₄ ⁺ + e ⁻	→	XC ₄	8.2(-13)	5.0(-1)	0
147	31	NO ⁺ + e ⁻	→	N + O(³ P)	4.2(-13)	8.5(-1)	0
148	31	HNO ⁺ + e ⁻	→	HNO	5.0(-13)	5.0(-1)	0
149	31	H ₂ NO ⁺ + e ⁻	→	HNO + H	5.0(-13)	5.0(-1)	0
150	31	N ₂ H ⁺ + e ⁻	→	N ₂ H	5.0(-13)	5.0(-1)	0
151	31	HCNH ⁺ + e ⁻	→	H + HCN	5.0(-13)	5.0(-1)	0
Cinétique des espèces neutres et excitées							
152	2	N + O ₂ A1	→	NO + O(³ P)	2.0(-20)	-6.0(2)	0
153	0	N ₂ (A1) + O(³ P)	→	NO + N	7.0(-18)	0	0
154	0	N ₂ (A2) + O(³ P)	→	NO + N	7.0(-18)	0	0
155	0	N ₂ (A1) + O ₃	→	NO + NO + O(³ P)	8.4(-18)	0	0
156	0	N ₂ (A2) + O ₃	→	NO + NO + O(³ P)	8.4(-18)	0	0
157	0	N ₂ (A1) + NO ₂	→	N ₂ + NO + O(³ P)	1.3(-17)	0	0
158	0	N ₂ (A2) + NO ₂	→	N ₂ + NO + O(³ P)	1.3(-17)	0	0
159	2	N ₂ (A1) + N ₂ O	→	N ₂ + N + NO	9.3(-18)	-1.2(2)	0
160	2	N ₂ (A2) + N ₂ O	→	N ₂ + N + NO	9.3(-18)	-1.2(2)	0
161	0	O(¹ D) + N ₂ O	→	NO + NO	6.7(-17)	0	0
162	0	N ₂ (a') + NO	→	N ₂ + O(³ P) + N	3.3(-16)	0	0
163	0	O(¹ D) + NO	→	N + O ₂	1.7(-16)	0	0

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

164	0	N ₂ (A1) + O ₂	→	N ₂ O + O(³ P)	4.0(-20)	0	0
165	0	N ₂ (A2) + O ₂	→	N ₂ O + O(³ P)	4.0(-20)	0	0
166	0	O(¹ D) + N ₂ O	→	N ₂ + O ₂	4.9(-17)	0	0
167	0	N ₂ (A1) + NO	→	N ₂ + NO	7.0(-17)	0	0
168	0	N ₂ (A2) + NO	→	N ₂ + NO	7.0(-17)	0	0
169	0	N ₂ (a') + N ₂ O	→	N ₂ + N ₂ O	1.7(-16)	0	0
170	2	N + N + N ₂	→	N ₂ (A1) + N ₂	1.38(-46)	5.0(2)	0
171	2	N + N + N ₂	→	N ₂ (A2) + N ₂	1.38(-46)	5.0(2)	0
172	0	N + N + N ₂	→	N ₂ (B) + N ₂	2.4(-45)	0	0
173	2	N + N + O ₂	→	N ₂ (A1) + O ₂	1.38(-46)	5.0(2)	0
174	2	N + N + O ₂	→	N ₂ (A2) + O ₂	1.38(-46)	5.0(2)	0
175	0	2N ₂ (A1)	→	N ₂ (E) + N ₂	1.0(-17)	0	0
176	0	2N ₂ (A1)	→	N ₂ (C) + N ₂	1.5(-16)	0	0
177	0	2N ₂ (A1)	→	N ₂ (B) + N ₂	2.0(-16)	0	0
178	0	N ₂ (A1) + N ₂	→	N ₂ + N ₂	3.0(-22)	0	0
179	0	N ₂ (A2) + N ₂	→	N ₂ + N ₂	3.0(-22)	0	0
180	0	N ₂ (A2) + N ₂	→	N ₂ (A1) + N ₂	1.0(-17)	0	0
181	0	N ₂ (A1) + O(³ P)	→	N ₂ + O(³ P)	2.0(-17)	0	0
182	0	N ₂ (A2) + O(³ P)	→	N ₂ + O(³ P)	2.0(-17)	0	0
183	0	N ₂ (A1) + O ₂	→	N ₂ + 2O(³ P)	2.54(-18)	0	0
184	0	N ₂ (A1) + O ₂	→	N ₂ + O ₂ A1	1.0(-18)	0	0
185	0	N ₂ (A1) + O ₂	→	N ₂ + O ₂ B1	1.0(-18)	0	0
186	0	N ₂ (A2) + O ₂	→	N ₂ + 2O(³ P)	2.54(-18)	0	0
187	0	N ₂ (A2) + O ₂	→	N ₂ + O ₂ A1	1.0(-18)	0	0
188	0	N ₂ (A2) + O ₂	→	N ₂ + O ₂ B1	1.0(-18)	0	0
189	0	N ₂ (B) + O ₂	→	N ₂ + O(³ P) + O(³ P)	3.0(-16)	0	0
190	0	N ₂ (A1) + O ₃	→	N ₂ + O ₂ + O(³ P)	3.36(-17)	0	0
191	0	N ₂ (A2) + O ₃	→	N ₂ + O ₂ + O(³ P)	3.36(-17)	0	0
192	99	N ₂ (B)	→	N ₂ (A1)	1.1(5)	0	0
193	0	N ₂ (B) + N ₂	→	N ₂ (A2) + N ₂	2.0(-17)	0	0
194	0	N ₂ (a') + N ₂	→	N ₂ (B) + N ₂	2.4(-19)	0	0
195	0	N ₂ (a') + O ₂	→	N ₂ + 2O(³ P)	2.8(-17)	0	0
196	99	N ₂ (C)	→	N ₂ (B)	2.8(7)	0	0
197	0	N ₂ (C) + N ₂	→	N ₂ (a') + N ₂	1.0(-17)	0	0
198	0	N ₂ (C) + N ₂	→	N ₂ (B) + N ₂	8.2(-17)	0	0
199	0	N ₂ (C) + O ₂	→	N ₂ + 2O(³ P)	3.0(-16)	0	0
200	0	N ₂ (E) + N ₂	→	N ₂ (C) + N ₂	1.0(-17)	0	0
201	2	O(¹ D) + N ₂	→	O(³ P) + N ₂	1.8(-17)	1.07(2)	0
202	0	O(¹ D) + O(³ P) + N ₂	→	O ₂ + N ₂	9.9(-45)	0	0
203	2	O(¹ D) + O ₂	→	O(³ P) + O ₂	6.4(-18)	6.7(1)	0
204	0	O(¹ D) + O ₃	→	2O(³ P) + O ₂	1.2(-16)	0	0
205	0	O(¹ D) + O ₃	→	2O ₂	1.2(-16)	0	0
206	2	O(¹ D) + O ₂	→	O(³ P) + O ₂ A1	2.6(-17)	6.7(1)	0
207	0	O(¹ D) + O ₃	→	O ₂ A1 + O ₂	2.65(-16)	0	0

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

208	99	O ₂ A1	→	O ₂	2.58(-4)	0	0
209	0	O ₂ A1 + N ₂	→	O ₂ + N ₂	3.0(-27)	0	0
210	1	O ₂ A1 + O ₂	→	2O ₂	2.2(-24)	3.0(2)	8.0(-1)
211	0	2O ₂ A1	→	O ₂ + O ₂ B1	1.85(-23)	0	0
212	0	2O ₂ A1 + O ₂	→	2O ₃	1.0(-43)	0	0
213	2	O ₂ A1 + O ₃	→	2O ₂ + O(³ P)	9.7(-19)	-1.56(3)	0
214	99	O ₂ B1	→	O ₂	1.45(-1)	0	0
215	2	O ₂ B1 + N ₂	→	O ₂ A1 + N ₂	4.9(-21)	-2.53(2)	0
216	0	O ₂ B1 + O(³ P)	→	O ₂ A1 + O(³ P)	8.0(-20)	0	0
217	3	O ₂ B1 + O ₂	→	O ₂ A1 + O ₂	4.3(-28)	2.4	-2.41(2)
218	0	O ₂ B1 + O ₃	→	2O ₂ + O(³ P)	1.8(-17)	0	0
219	0	O ₂ C ₃ + N ₂	→	O ₂ B1 + N ₂	3.0(-19)	0	0
220	0	O ₂ C ₃ + O(³ P)	→	O ₂ B1 + O(¹ D)	9.0(-18)	0	0
221	0	O ₂ C ₃ + O ₂	→	O ₂ B1 + O ₂ B1	2.9(-19)	0	0
222	0	N ₂ (a') + N ₂ (A1)	→	N ₄ ⁺ + e-	5.0(-17)	0	0
223	0	N ₂ (a') + N ₂ (A2)	→	N ₄ ⁺ + e-	5.0(-17)	0	0
224	0	N ₂ (B) + N ₂ (B)	→	N ₄ ⁺ + e-	2.0(-16)	0	0
225	0	2N ₂ (a')	→	N ₄ ⁺ + e-	2.0(-16)	0	0
226	0	O- + N	→	NO + e-	2.4(-16)	0	0
227	0	NO + O-	→	NO ₂ + e-	2.6(-16)	0	0
228	0	O- + N ₂ (A1)	→	O(³ P) + N ₂ + e-	2.2(-15)	0	0
229	0	O- + N ₂ (A2)	→	O(³ P) + N ₂ + e-	2.2(-15)	0	0
230	0	O- + N ₂ (B)	→	O(³ P) + N ₂ + e-	1.9(-15)	0	0
231	0	O- + O(³ P)	→	O ₂ + e-	1.4(-16)	0	0
232	0	O- + O ₂ A1	→	e- + O ₃	3.0(-16)	0	0
233	0	O- + O ₂ B1	→	O(³ P) + O ₂ + e-	6.9(-16)	0	0
234	1	N + O(³ P) + N ₂	→	N ₂ + NO	1.76(-43)	1	-5.0(-1)
235	1	N + O(³ P) + O ₂	→	O ₂ + NO	1.76(-43)	1	-5.0(-1)
236	3	N + O ₂	→	O(³ P) + NO	1.1(-20)	1	-3.15(3)
237	0	N + O ₃	→	O ₂ + NO	1.0(-22)	0	0
238	0	NO + N	→	N ₂ + O(³ P)	3.0(-17)	0	0
239	3	NO + O(³ P)	→	O ₂ + N	3.0(-21)	1	-1.95(4)
240	5	NO + O(³ P) + N ₂	→	NO ₂ + N ₂	1	1.8(3)	7.2(3)
241	3	NO + NO + O ₂	→	NO ₂ + NO ₂	3.3(-51)	0	5.3(2)
242	3	NO + NO ₂ + N ₂	→	N ₂ O ₃ + N ₂	7.82(-27)	-7.81	-6.0(1)
243	3	NO + NO ₃	→	NO ₂ + NO ₂	1.8(-17)	0	1.1(2)
244	2	NO + O ₃	→	NO ₂ + O ₂	4.3(-18)	-1.56(3)	0
245	0	NO ₂ + N	→	N ₂ + 2O(³ P)	9.1(-19)	0	0
246	0	NO ₂ + N	→	N ₂ + O ₂	7.0(-19)	0	0
247	0	NO ₂ + N	→	NO + NO	9.0(-18)	0	0
248	0	NO ₂ + N	→	N ₂ O + O(³ P)	1.2(-17)	0	0
249	1	NO ₂ + O(³ P)	→	O ₂ + NO	1.13(-17)	1.0(3)	1.8(-1)
250	6	NO ₂ + O(³ P) + N ₂	→	NO ₃ + N ₂	1	1.3(3)	5.2(3)
251	0	NO ₂ + O(¹ D)	→	O ₂ + NO	2.5(-16)	0	0

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

252	2	NO ₂ + O ₃	→	NO ₃ + O ₂	1.2(-19)	-2.45(3)	0
253	3	NO ₂ + NO ₂ + N ₂	→	N ₂ O ₄ + N ₂	1.23(-35)	-3.97	-1.51(2)
254	3	NO ₂ + NO ₃ + N ₂	→	N ₂ O ₅ + N ₂	2.12(-39)	-1.69	-1.2(1)
255	0	NO ₃ + O(³ P)	→	NO ₂ + O ₂	1.7(-17)	0	0
256	3	N ₂ O ₃ + N ₂	→	NO + NO ₂ + N ₂	8.01(8)	-8.72	-4.83(3)
257	3	N ₂ O ₄ + N ₂	→	NO ₂ + NO ₂ + N ₂	4.08(-2)	-3.83	-6.47(3)
258	3	N ₂ O ₅ + N ₂	→	NO ₃ + NO ₂ + N ₂	4.93(-9)	-9.88(-1)	-1.07(4)
259	2	N + N + N ₂	→	N ₂ + N ₂	1.38(-46)	5.0(2)	0
260	2	N + N + O ₂	→	N ₂ + O ₂	1.38(-46)	5.0(2)	0
261	2	O(³ P) + O(³ P) + N ₂	→	O ₂ + N ₂	2.76(-46)	7.2(2)	0
262	1	O(³ P) + O(³ P) + O ₂	→	O ₂ + O ₂	2.41(-43)	1	-6.3(-1)
263	1	O(³ P) + O ₂ + N ₂	→	O ₃ + N ₂	6.2(-46)	3.0(2)	-2
264	3	O(³ P) + O ₂ + O ₂	→	O ₃ + O ₂	5.17(-39)	-2.8	0
265	2	O(³ P) + O ₃	→	2O ₂	2.0(-17)	-2.3(3)	0
266	2	O ₃ + N ₂	→	O ₂ + O(³ P) + N ₂	7.3(-16)	-1.14(4)	0
267	0	O ₂ V	→	O ₂	1.0(+10)	0	0
268	0	N + OH	→	H + NO	4.7(-17)	0	0
269	3	N + HNO	→	NH + NO	1.7(-17)	0	-1.0(3)
270	0	HNO + O(³ P)	→	OH + NO	3.0(-17)	0	0
271	3	HNO + O ₂	→	HO ₂ + NO	5.25(-18)	0	-1.51(3)
272	3	HNO + OH	→	H ₂ O + NO	5.2(-23)	1.88	4.81(2)
273	3	HNO + H	→	H ₂ + NO	3.0(-17)	0	-5.0(2)
274	3	HNO + HCO	→	CH ₂ O + NO	1.0(-18)	0	-1.0(3)
275	3	NO + HO ₂	→	NO ₂ + OH	3.4(-18)	0	2.7(2)
276	0	NO + HCO	→	HNO + CO	1.2(-17)	0	0
277	0	NO + HCOOH	→	CH ₂ O + NO ₂	7.0(-18)	0	0
278	3	NO + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ O + NO ₂	2.8(-18)	0	2.85(2)
279	3	NO + CH ₃ CO ₃	→	CH ₃ CO ₂ + NO ₂	7.8(-18)	0	3.0(2)
280	3	NO + H + N ₂	→	HNO + N ₂	2.26(-40)	-1.31	-3.67(2)
281	3	NO + OH + N ₂	→	HNO ₂ + N ₂	3.33(-36)	-2.63	-2.06(2)
282	0	NO + HO ₂ + N ₂	→	HNO ₃ + N ₂	5.6(-45)	0	0
283	3	NO + CH ₃ + N ₂	→	CH ₃ NO + N ₂	1.14(-28)	-4.69	-1.74(3)
284	3	NO + CH ₃ O	→	CH ₂ O + HNO	2.17(-16)	-7.0(-1)	0
285	3	NO + CH ₃ O + N ₂	→	CH ₃ ONO + N ₂	1.23(-34)	-2.9	-4.29(2)
286	0	NO + CH ₂ OH	→	CH ₂ OHNO	2.5(-17)	0	0
287	0	NO + CH ₃ CO ₂	→	Produits	4.4(-17)	0	0
288	3	HNO ₂ + H	→	H ₂ + NO ₂	2.0(-17)	0	-3.7(3)
289	3	HNO ₂ + O(³ P)	→	OH + NO ₂	2.0(-17)	0	-3.0(3)
290	3	HNO ₂ + OH	→	H ₂ O + NO ₂	2.1(-20)	1	-6.8(1)
291	3	HNO ₂ + HCO	→	CH ₂ O + NO ₂	2.0(-27)	2.37	-1.94(3)
292	3	HNO ₄ + N ₂	→	HO ₂ + NO ₂ + N ₂	3.43(-11)	0	-1.09(4)
293	3	HNO ₄ + OH	→	H ₂ O + O ₂ + NO ₂	7.5(-19)	0	3.6(2)
294	3	CH ₃ O ₂ NO ₂ + N ₂	→	CH ₃ O ₂ + NO ₂ + N ₂	6.12(-11)	0	-1.01(4)
295	3	CH ₃ CO ₃ NO ₂ + N ₂	→	CH ₃ CO ₃ + NO ₂ + N ₂	6.32(-8)	-5.56(-1)	-1.34(4)
296	3	NO ₂ + H	→	OH + NO	1.4(-16)	0	0

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

297	0	NO ₂ + CH ₃	→	CH ₃ O + NO	2.5(-17)	0	0
298	3	NO ₂ + HNO	→	HNO ₂ + NO	1.0(-18)	0	-1.0(3)
299	3	NO ₂ + HCO	→	H + CO ₂ + NO	1.4(-14)	-7.5(-1)	-9.7(2)
300	0	NO ₂ + CH ₃ CO	→	CO ₂ + CH ₃ + NO	2.5(-17)	0	0
301	3	NO ₂ + OH	→	HO ₂ + NO	3.0(-17)	0	-3.36(3)
302	3	NO ₂ + OH + N ₂	→	HNO ₃ + N ₂	5.53(-29)	-5.12	-7.78(2)
303	3	NO ₂ + HO ₂ + N ₂	→	HNO ₄ + N ₂	5.37(-34)	-3.55	-6.35(2)
304	0	NO ₂ + CH ₃	→	CH ₂ O + HNO	5.4(-18)	0	0
305	3	NO ₂ + CH ₃	→	CH ₃ NO ₂	1.05(-15)	-6.0(-1)	0
306	3	NO ₂ + CH ₃	→	CH ₃ ONO	5.53(-17)	-6.0(-1)	0
307	3	NO ₂ + CH ₃ O	→	CH ₂ O + HNO ₂	2.17(-16)	-7.0(-1)	0
308	3	NO ₂ + CH ₃ O + N ₂	→	CH ₃ ONO ₂ + N ₂	5.34(-31)	-4	-1.17(3)
309	0	NO ₂ + CH ₂ OH	→	HOCH ₂ NO ₂	2.2(-17)	0	0
310	3	NO ₂ + CH ₃ O ₂ + N ₂	→	CH ₃ O ₂ NO ₂ + N ₂	6.65(-28)	-5.63	-1.04(3)
311	3	NO ₂ + CH ₃ CO ₃ + N ₂	→	CH ₃ CO ₃ NO ₂ + N ₂	1.03(-19)	-6.01	-1.55(3)
312	3	HNO + HNO	→	H ₂ O + N ₂ O	1.4(-21)	0	-1.56(3)
313	3	N ₂ O + OH	→	HNO + NO	7.0(-18)	0	-5.0(3)
314	3	N ₂ O + H	→	N ₂ + OH	1.16(-16)	0	-7.6(3)
315	3	N ₂ O + OH	→	HO ₂ + N ₂	7.0(-18)	0	-5.0(3)
316	3	N ₂ O + CO	→	N ₂ + CO ₂	5.3(-19)	0	-1.02(4)
317	0	HNO ₃ + O(³ P)	→	OH + NO ₃	1.3(-20)	0	0
318	3	HNO ₃ + OH	→	H ₂ O + NO ₃	7.2(-21)	0	7.85(2)
319	3	HNO ₄ + OH	→	H ₂ O ₂ + NO ₃	7.5(-19)	0	3.6(2)
320	0	NO ₃ + OH	→	HO ₂ + NO ₂	2.0(-17)	0	0
321	0	NO ₃ + HO ₂	→	OH + O ₂ + NO ₂	2.0(-18)	0	0
322	0	NO ₂ + HCOOH	→	CH ₂ O + NO ₃	7.0(-19)	0	0
323	3	NO ₃ + CH ₃ OH	→	HNO ₃ + CH ₂ OH	9.4(-19)	0	-2.65(3)
324	0	NO ₃ + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ O + O ₂ + NO ₂	1.3(-18)	0	0
325	0	NO ₃ + HO ₂	→	O ₂ + HNO ₃	2.0(-18)	0	0
326	0	NO ₃ + CH ₂ O	→	HNO ₃ + HCO	5.8(-22)	0	0
327	3	NO ₃ + CH ₃ CHO	→	HNO ₃ + CH ₃ CO	1.4(-18)	0	-1.86(3)
328	3	N + H + N ₂	→	NH + N ₂	5.5(-43)	-5.0(-1)	0
329	0	N + HO ₂	→	NH + O ₂	2.2(-17)	0	0
330	3	H + H + N ₂	→	H ₂ + N ₂	1.5(-41)	-1.3	0
331	3	O(³ P) + H + N ₂	→	OH + N ₂	1.0(-39)	-1	0
332	3	O(³ P) + H ₂	→	OH + H	8.5(-26)	2.67	-3.16(3)
333	3	O(³ P) + OH	→	O ₂ + H	2.3(-17)	0	1.1(2)
334	3	O(³ P) + H ₂ O	→	OH + OH	2.5(-20)	1.14	-8.68(3)
335	3	O(³ P) + HO ₂	→	OH + O ₂	2.7(-17)	0	2.24(2)
336	3	O(³ P) + H ₂ O ₂	→	OH + HO ₂	1.1(-18)	0	-2.0(3)
337	3	O ₂ + H	→	OH + O(³ P)	1.62(-16)	0	-7.47(3)
338	3	O ₂ + H + N ₂	→	HO ₂ + N ₂	1.85(-39)	-1.86	0
339	3	O ₃ + H	→	OH + O ₂	1.4(-16)	0	-4.8(2)
340	3	O ₃ + OH	→	HO ₂ + O ₂	1.9(-18)	0	-1.0(3)
341	3	O ₃ + HO ₂	→	OH + O ₂ + O ₂	1.4(-20)	0	-6.0(2)

342	3	H + OH	→	H ₂ + O(³ P)	8.1(-27)	2.8	-1.95(3)
343	3	H + OH + N ₂	→	H ₂ O + N ₂	6.1(-38)	-2	0
344	3	H + H ₂ O	→	OH + H ₂	7.5(-22)	1.6	-9.27(3)
345	3	H + HO ₂	→	H ₂ + O ₂	7.1(-17)	0	-7.1(2)
346	3	H + HO ₂	→	OH + OH	2.8(-16)	0	-4.4(2)
347	3	H + HO ₂	→	H ₂ O + O(³ P)	5.0(-17)	0	-8.66(2)
348	3	H + H ₂ O ₂	→	OH + H ₂ O	1.7(-17)	0	-1.8(3)
349	3	H + H ₂ O ₂	→	H ₂ + HO ₂	2.8(-18)	0	-1.89(3)
350	3	OH + H ₂	→	H ₂ O + H	1.7(-22)	1.6	-1.66(3)
351	3	OH + OH	→	H ₂ O + O(³ P)	2.5(-21)	1.14	-5.0(1)
352	3	OH + OH + N ₂	→	H ₂ O ₂ + N ₂	1.6(-35)	-3	0
353	3	OH + HO ₂	→	H ₂ O + O ₂	4.8(-17)	0	2.5(2)
354	3	OH + H ₂ O ₂	→	HO ₂ + H ₂ O	1.3(-17)	0	-6.7(2)
355	3	HO ₂ + HO ₂	→	H ₂ O ₂ + O ₂	2.2(-19)	0	6.0(2)
356	3	HO ₂ + HO ₂ + N ₂	→	H ₂ O ₂ + O ₂ + N ₂	1.9(-45)	0	9.8(2)
357	3	HO ₂ + HO ₂ + O ₂	→	H ₂ O ₂ + O ₂ + O ₂	1.6(-45)	0	9.8(2)
358	0	NO + NH	→	H + N ₂ O	1.67(-17)	0	0
359	0	NO + NH	→	N ₂ H + O(³ P)	1.67(-17)	0	0
360	0	NO + NH	→	N ₂ + OH	1.67(-17)	0	0
361	3	NO + NH ₂	→	N ₂ + H ₂ O	1.8(-18)	0	6.5(2)
362	3	N + NH	→	N ₂ + H	1.05(-18)	5.0(-1)	0
363	0	H + NH ₂	→	NH + H ₂	1.0(-17)	0	0
364	3	NH + NH	→	NH ₂ + N	3.3(-19)	5.0(-1)	-1.0(3)
365	3	NH + NH	→	H + N ₂ H	1.32(-18)	5.0(-1)	-5.0(2)
366	3	NH + NH ₂	→	H + N ₂ H ₂	5.25(-17)	0	-5.0(2)
367	3	NH ₂ + NH ₂	→	H ₂ + N ₂ H ₂	6.6(-17)	0	-6.0(3)
368	3	NH ₂ + NH ₂	→	NH + NH ₃	8.3(-17)	0	-5.03(3)
369	0	NH ₂ + NH ₂	→	N ₂ H ₄	8.0(-17)	0	0
370	0	NH + O(³ P)	→	H + NO	1.5(-16)	0	0
371	0	NH + OH	→	H ₂ + NO	4.0(-17)	0	0
372	0	NH + OH	→	H ₂ O + N	4.0(-17)	0	0
373	3	NH + O ₂	→	OH + NO	6.5(-20)	0	-7.7(2)
374	3	NH + O ₂	→	H + NO ₂	6.5(-20)	0	-7.7(2)
375	3	O(³ P) + NH ₂	→	NH + OH	2.1(-14)	-5.0(-1)	0
376	3	O(³ P) + NH ₂	→	HNO + H	1.05(-15)	-5.0(-1)	0
377	3	OH + NH ₂	→	O(³ P) + NH ₃	3.3(-20)	4.05(-1)	-2.5(2)
378	3	N ₂ (A1) + H ₂	→	N ₂ + 2H	4.4(-16)	0	-3.5(3)
379	3	N ₂ (A2) + H ₂	→	N ₂ + 2H	4.4(-16)	0	-3.5(3)
380	0	N ₂ (a') + H ₂	→	N ₂ + H + H	2.6(-17)	0	0
381	0	N ₂ (A1) + H ₂ O	→	N ₂ + H + OH	5.0(-20)	0	0
382	0	N ₂ (A2) + H ₂ O	→	N ₂ + H + OH	5.0(-20)	0	0
383	0	N ₂ (a') + H ₂ O	→	OH + H + N ₂	3.0(-16)	0	0
384	0	N ₂ (A1) + H ₂ O ₂	→	N ₂ + OH + OH	5.0(-20)	0	0
385	0	N ₂ (A2) + H ₂ O ₂	→	N ₂ + OH + OH	5.0(-20)	0	0
386	0	N ₂ (a') + H ₂ O ₂	→	OH + OH + N ₂	3.0(-16)	0	0

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

387	3	O ₂ A1 + H	→	OH + O(³ P)	1.83(-19)	0	-1.55(3)
388	0	N ₂ (A1) + CH ₃ CHO	→	CH ₃ + HCO + N ₂	1.9(-17)	0	0
389	0	N ₂ (A2) + CH ₃ CHO	→	CH ₃ + HCO + N ₂	1.9(-17)	0	0
390	0	N ₂ (A1) + CH ₃ CHO	→	CH ₂ CO + H ₂ + N ₂	7.0(-18)	0	0
391	0	N ₂ (A2) + CH ₃ CHO	→	CH ₂ CO + H ₂ + N ₂	7.0(-18)	0	0
392	0	N ₂ (A1) + CH ₃ CHO	→	CH ₄ + CO + N ₂	1.25(-17)	0	0
393	0	N ₂ (A2) + CH ₃ CHO	→	CH ₄ + CO + N ₂	1.25(-17)	0	0
394	0	N ₂ (A1) + CH ₃ CHO	→	CH ₃ CO + H + N ₂	3.5(-18)	0	0
395	0	N ₂ (A2) + CH ₃ CHO	→	CH ₃ CO + H + N ₂	3.5(-18)	0	0
396	0	N ₂ (a') + CH ₃ CHO	→	CH ₃ + HCO + N ₂	1.3(-16)	0	0
397	0	N ₂ (a') + CH ₃ CHO	→	CH ₂ CO + H ₂ + N ₂	5.0(-17)	0	0
398	0	N ₂ (a') + CH ₃ CHO	→	CH ₄ + CO + N ₂	8.0(-17)	0	0
399	0	N ₂ (a') + CH ₃ CHO	→	CH ₃ CO + H + N ₂	2.0(-17)	0	0
400	0	N ₂ (a') + CH ₃ CHO	→	C ₂ H ₂ + O(³ P) + H ₂ + N ₂	6.0(-17)	0	0
401	0	N ₂ (a') + CH ₃ CHO	→	C ₂ H ₄ + O(³ P) + N ₂	6.0(-17)	0	0
402	3	H + CH ₃ CHO	→	H ₂ + CH ₃ CO	6.8(-21)	1.16	-1.21(3)
403	3	CH ₃ + CH ₃ CHO	→	CH ₄ + CH ₃ CO	3.3(-36)	5.6	-1.24(3)
404	3	HO ₂ + CH ₃ CHO	→	H ₂ O ₂ + CH ₃ CO	5.0(-18)	0	-6.0(3)
405	3	H + HCN + N ₂	→	H ₂ CN + N ₂	4.84(-42)	0	-2.44(3)
406	0	N + H ₂ CN	→	HCN + NH	6.7(-17)	0	0
407	3	H + H ₂ CN	→	HCN + H ₂	2.9(-17)	5.0(-1)	0
408	0	H ₂ CN + H ₂ CN	→	CH ₂ N ₂ CH ₂	2.0(-18)	0	0
409	0	H ₂ CN + H ₂ CN	→	HCN + CH ₂ NH	3.85(-18)	0	0
410	0	N + CH	→	CN + H	2.1(-17)	0	0
411	0	N + CH ₂	→	H ₂ + CN	1.6(-17)	0	0
412	3	N + CH ₃	→	HCN + H ₂	3.9(-17)	0	-4.2(2)
413	3	N + CH ₃	→	H ₂ CN + H	3.9(-16)	0	-4.2(2)
414	0	N + C ₂ H ₂	→	CH + HCN	2.7(-21)	0	0
415	3	N + C ₂ H ₃	→	C ₂ H ₂ + NH	1.23(-17)	0	0
416	3	N + C ₂ H ₃	→	CH ₂ CN + H	6.16(-17)	0	0
417	3	N + C ₂ H ₃	→	CH ₃ CN	3.08(-18)	0	0
418	3	N + C ₂ H ₄	→	HCN + CH ₃	3.3(-20)	0	-3.53(2)
419	3	N + C ₂ H ₅	→	CH ₃ + H ₂ CN	5.5(-17)	0	0
420	3	N + C ₂ H ₅	→	C ₂ H ₄ + NH	5.5(-17)	0	0
421	3	N + C ₃ H ₆	→	HCN + C ₂ H ₅	1.94(-19)	0	-6.54(2)
422	0	CN + CH ₃ + N ₂	→	CH ₃ CN + N ₂	5.0(-41)	0	0
423	3	CN + H ₂	→	HCN + H	3.2(-26)	2.87	-8.2(2)
424	3	CN + CH ₄	→	HCN + CH ₃	1.5(-25)	2.64	1.5(2)
425	3	CN + C ₂ H ₂	→	HCN + C ₂ H	5.29(-15)	-5.2(-1)	-1.9(1)
426	3	CN + C ₂ H ₄	→	HCN + C ₂ H ₃	1.1(-14)	-6.9(-1)	-3.1(1)
427	3	CN + C ₂ H ₄	→	H + C ₂ H ₃ CN	2.74(-15)	-6.9(-1)	-3.1(1)
428	3	CN + C ₂ H ₆	→	HCN + C ₂ H ₅	1.04(-20)	1.26	2.08(2)
429	3	CN + HCN	→	H + NCCN	2.5(-23)	1.71	-7.7(2)
430	3	CN + CH ₃ CN	→	Produits	6.46(-17)	0	-1.19(3)
431	0	CN + HCO	→	HCN + CO	1.0(-16)	0	0
432	3	N + HCO	→	NH + CO	3.32(-19)	5.0(-1)	-1.0(3)

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

433	3	N + HCO	→	O(³ P) + HCN	1.66(-16)	0	-1.0(3)
434	3	O(³ P) + CH ₃ CHO	→	OH + CH ₃ CO	9.7(-18)	0	-9.1(2)
435	0	O(¹ D) + CH ₃ CHO	→	OH + CH ₃ CO	1.5(-16)	0	0
436	0	O(¹ D) + CH ₃ CHO	→	CH ₃ + HCO + O(³ P)	1.5(-16)	0	0
437	0	O(³ P) + CH ₃	→	CH ₂ O + H	1.4(-16)	0	0
438	3	O(³ P) + CH ₄	→	OH + CH ₃	1.2(-21)	1.56	-4.27(3)
439	3	O(³ P) + CO + N ₂	→	CO ₂ + N ₂	1.7(-45)	0	-1.51(3)
440	0	O(³ P) + HCO	→	CO ₂ + H	5.0(-17)	0	0
441	0	O(³ P) + HCO	→	OH + CO	5.0(-17)	0	0
442	3	O(³ P) + CH ₂ CO	→	CH ₂ O + CO	1.25(-18)	0	-6.8(2)
443	3	O(³ P) + CH ₂ CO	→	HCO + H + CO	1.25(-18)	0	-6.8(2)
444	3	O(³ P) + CH ₂ CO	→	HCO + HCO	1.25(-18)	0	-6.8(2)
445	0	O(³ P) + CH ₃ CO	→	OH + CH ₂ CO	6.4(-17)	0	0
446	0	O(³ P) + CH ₃ CO	→	CH ₃ + CO ₂	2.56(-16)	0	0
447	0	O(³ P) + CH ₂	→	CO + H ₂	8.0(-17)	0	0
448	0	O(³ P) + C ₂ H ₃	→	CH ₂ CO + H	5.5(-17)	0	0
449	0	O(³ P) + CH ₂	→	CO + H + H	1.2(-16)	0	0
450	3	O(³ P) + C ₂ H ₆	→	C ₂ H ₅ + OH	1.66(-21)	1.5	-2.92(3)
451	3	O(³ P) + C ₂ H ₂	→	CO + CH ₂	6.78(-22)	1.5	-8.68(3)
452	3	O(³ P) + CH ₂ O	→	OH + HCO	6.9(-19)	5.7(-1)	-1.39(3)
453	3	O(³ P) + HCN	→	OH + CN	7.59(-25)	2.1	-3.08(3)
454	3	O(³ P) + HCN	→	CO + NH	7.59(-25)	2.1	-3.08(3)
455	3	O(³ P) + HCN	→	NCO + H	7.59(-25)	2.1	-3.08(3)
456	0	O(¹ D) + H ₂	→	OH + H	1.1(-16)	0	0
457	0	O(¹ D) + H ₂ O	→	OH + OH	2.2(-16)	0	0
458	0	O(¹ D) + H ₂ O	→	H ₂ + O ₂	2.2(-18)	0	0
459	3	O(¹ D) + HO ₂	→	OH + O ₂	2.7(-17)	0	2.24(2)
460	0	O(¹ D) + CH ₄	→	CH ₃ + OH	1.13(-16)	0	0
461	0	O(¹ D) + CH ₄	→	CH ₄ + O(³ P)	1.13(-18)	0	0
462	0	O(¹ D) + CH ₄	→	CH ₃ OH	4.98(-17)	0	0
463	0	O(¹ D) + CH ₄	→	CH ₂ O + H ₂	1.5(-17)	0	0
464	0	O(¹ D) + CH ₄	→	CH ₃ O + H	3.0(-17)	0	0
465	0	O(¹ D) + C ₂ H ₆	→	C ₂ H ₅ + OH	6.3(-16)	0	0
466	0	O(¹ D) + C ₂ H ₄	→	C ₂ H ₃ + OH	2.2(-16)	0	0
467	0	O(¹ D) + C ₂ H ₂	→	C ₂ H + OH	3.1(-16)	0	0
468	0	O(¹ D) + CH ₃ OH	→	C ₂ H + OH	3.1(-16)	0	0
469	0	O(¹ D) + NH ₃	→	NH ₂ + OH	3.1(-16)	0	0
470	0	O(¹ D) + CO	→	CO ₂	8.0(-17)	0	0
471	3	OH + CH ₃ CHO	→	H ₂ O + CH ₃ CO	3.9(-20)	7.3(-1)	5.6(2)
472	3	OH + CH ₃	→	H ₂ O + CH ₂	1.2(-16)	0	-1.4(3)
473	3	OH + CH ₃ + N ₂	→	CH ₃ OH + N ₂	1.9(-41)	-1.12(-1)	-2.76(1)
474	3	OH + CH ₄	→	H ₂ O + CH ₃	2.6(-23)	1.83	-1.4(3)

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

475	3	OH + CO	→	H + CO ₂	1.05(-23)	1.5	2.5(2)
476	0	OH + HCO	→	H ₂ O + CO	1.7(-16)	0	0
477	0	OH + CH ₂ CO	→	CH ₂ OH + CO	8.5(-18)	0	0
478	0	OH + CH ₂ CO	→	CH ₂ O + HCO	8.5(-18)	0	0
479	0	OH + CH ₃ CO	→	CH ₂ CO + H ₂ O	2.0(-17)	0	0
480	3	OH + C ₂ H ₂	→	C ₂ H + H ₂ O	5.0(-17)	0	-6.5(3)
481	3	OH + C ₂ H ₂	→	CH ₂ CO + H	5.0(-17)	0	-6.5(3)
482	3	OH + C ₂ H ₂ + N ₂	→	HOCHCH + N ₂	3.01(-41)	-5.5(-1)	-8.55(2)
483	3	OH + C ₂ H ₄	→	C ₂ H ₃ + H ₂ O	3.4(-17)	0	-2.99(3)
484	3	OH + C ₂ H ₄	→	CH ₂ O + CH ₃	3.3(-18)	0	-4.83(2)
485	3	OH + C ₂ H ₄ + N ₂	→	HOCH ₂ CH ₂ + N ₂	1.98(-37)	-1.85	-6.12(2)
486	0	OH + CH ₂	→	CH ₂ O + H	3.0(-17)	0	0
487	3	OH + C ₂ H ₆	→	H ₂ O + C ₂ H ₅	1.2(-23)	2	-4.35(2)
488	3	OH + CH ₂ O	→	H ₂ O + HCO	5.7(-21)	1.18	2.25(2)
489	0	OH + CH ₂ O	→	HCOOH + H	2.0(-19)	0	0
490	3	OH + CH ₃ COCH ₃	→	H ₂ O + CH ₃ COCH ₂	2.8(-18)	0	-7.6(2)
491	3	OH + DCH ₃ CO	→	Produits	1.12(-18)	0	-4.5(2)
492	3	OH + HCN	→	H ₂ O + CN	1.2(-19)	0	-4.0(2)
493	3	H + CO + N ₂	→	HCO + N ₂	5.3(-46)	0	-3.7(2)
494	0	H + HCO	→	H ₂ + CO	1.5(-16)	0	0
495	0	CH ₂ + HCO	→	CH ₃ + CO	3.0(-17)	0	0
496	0	CH ₃ + HCO	→	CH ₄ + CO	2.0(-16)	0	0
497	0	HCO + CH ₃	→	CH ₃ CHO	3.0(-17)	0	0
498	0	HCO + HCO	→	CH ₂ O + CO	5.0(-17)	0	0
499	0	HCO + CH ₃ CO	→	CH ₃ CHO + CO	1.5(-17)	0	0
500	0	HCO + CH ₃ CO	→	CH ₃ COCHO	3.0(-17)	0	0
501	3	H + CH ₂ O	→	H ₂ + HCO	2.1(-22)	1.62	-1.09(3)
502	3	CH ₃ + CH ₂ O	→	CH ₄ + HCO	1.3(-37)	6.1	-9.9(2)
503	3	H + CH ₂ CO	→	CH ₃ + CO	3.0(-17)	0	-1.7(3)
504	0	CH ₂ + CH ₂ CO	→	C ₂ H ₄ + CO	2.0(-16)	0	0
505	0	H + CH ₃ CO	→	CH ₃ + HCO	3.57(-17)	0	0
506	0	H + CH ₃ CO	→	CH ₂ CO + H ₂	1.92(-17)	0	0
507	0	CH ₃ + CH ₃ CO	→	CH ₂ CO + CH ₄	1.01(-17)	0	0
508	0	CH ₃ + CH ₃ CO	→	C ₂ H ₆ + CO	6.29(-17)	0	0
509	3	CH ₃ + CH ₃ CO	→	CH ₃ COCH ₃	6.7(-15)	-8.0(-1)	0
510	3	CH ₃ CO + CH ₃ CO	→	DCH ₃ CO	3.9(-18)	0	4.5(2)
511	3	H + CH ₂	→	H ₂ + CH	1.0(-17)	0	9.0(2)
512	3	H + CH ₃ + N ₂	→	CH ₄ + N ₂	2.89(-38)	-1.15	-1.75(2)
513	3	H + C ₂ H ₂ + N ₂	→	C ₂ H ₃ + N ₂	5.69(-43)	-2.14(-2)	-1.12(3)
514	0	H + C ₂ H ₃	→	C ₂ H ₂ + H ₂	2.0(-17)	0	0
515	0	H + C ₂ H ₃	→	C ₂ H ₄	2.0(-16)	0	0
516	3	H + C ₂ H ₄ + N ₂	→	C ₂ H ₅ + N ₂	4.87(-39)	-1.12	-1.44(3)
517	0	H + C ₂ H ₅	→	CH ₃ + CH ₃	6.0(-17)	0	0
518	0	H + C ₂ H ₅	→	C ₂ H ₆	7.5(-17)	0	0
519	0	H + C ₂ H ₅	→	C ₂ H ₄ + H ₂	3.0(-18)	0	0
520	3	H + C ₂ H ₆	→	H ₂ + C ₂ H ₅	2.4(-21)	1.5	-3.73(3)

521	3	CH + H ₂	→	CH ₂ + H	1.2(-16)	0	-1.76(3)
522	3	CH + H ₂	→	CH ₃	1.2(-16)	0	-1.76(3)
523	3	CH + CH ₄	→	C ₂ H ₄ + H	5.0(-17)	0	2.0(2)
524	3	CH + C ₂ H ₂	→	H + C ₃ H ₂	3.5(-16)	0	6.1(1)
525	3	CH + C ₂ H ₆	→	H + C ₃ H ₆	5.32(-17)	0	1.32(2)
526	3	CH + C ₂ H ₆	→	CH ₃ + C ₂ H ₄	2.27(-16)	0	1.32(2)
527	3	CH ₂ + CH ₂	→	C ₂ H ₂ + H ₂	2.0(-17)	0	-4.0(2)
528	3	CH ₂ + CH ₂	→	C ₂ H ₂ + H + H	1.8(-16)	0	-4.0(2)
529	0	CH ₂ + CH ₃	→	C ₂ H ₄ + H	7.0(-17)	0	0
530	0	CH ₂ + C ₂ H ₃	→	CH ₃ + C ₂ H ₂	3.0(-17)	0	0
531	0	CH ₂ + C ₂ H ₅	→	CH ₃ + C ₂ H ₄	3.0(-17)	0	0
532	3	CH ₃ + CH ₃ + N ₂	→	C ₂ H ₆ + N ₂	1.23(-39)	-7.84(-1)	-3.1(2)
533	0	CH ₃ + C ₂ H	→	CH ₂ CCH + H	4.0(-17)	0	0
534	0	CH ₃ + C ₂ H ₃	→	C ₂ H ₂ + CH ₄	3.4(-17)	0	0
535	0	CH ₃ + C ₂ H ₃	→	C ₃ H ₆	1.2(-16)	0	0
536	0	CH ₃ + C ₂ H ₅	→	CH ₄ + C ₂ H ₄	1.9(-18)	0	0
537	0	CH ₃ + C ₂ H ₅	→	C ₃ H ₈	5.6(-17)	0	0
538	3	C ₂ H + H ₂	→	C ₂ H ₂ + H	1.8(-17)	0	-1.09(3)
539	3	C ₂ H + CH ₄	→	C ₂ H ₂ + CH ₃	3.0(-18)	0	-2.5(2)
540	0	C ₂ H + C ₂ H	→	C ₂ + C ₂ H ₂	3.0(-18)	0	0
541	0	C ₂ H + C ₂ H	→	C ₄ H ₂	3.0(-17)	0	0
542	0	C ₂ H + C ₂ H ₂	→	C ₄ H ₂ + H	1.5(-16)	0	0
543	0	C ₂ H + C ₂ H ₃	→	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₂	1.6(-18)	0	0
544	0	C ₂ H + C ₂ H ₃	→	C ₄ H ₄	3.0(-17)	0	0
545	0	C ₂ H + C ₂ H ₄	→	C ₄ H ₄ + H	2.0(-17)	0	0
546	0	C ₂ H + C ₂ H ₅	→	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄	3.0(-18)	0	0
547	0	C ₂ H + C ₂ H ₅	→	CH ₂ CCH + CH ₃	3.0(-18)	0	0
548	0	C ₂ H ₃ + C ₂ H ₃	→	C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄	1.6(-18)	0	0
549	0	C ₂ H ₃ + C ₂ H ₅	→	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₄	8.0(-19)	0	0
550	0	C ₂ H ₅ + C ₂ H ₅	→	C ₂ H ₆ + C ₂ H ₄	2.4(-18)	0	0
551	3	C ₂ H ₅ + CH ₂ CHCH ₂	→	C ₂ H ₆ + CH ₂ CCH ₂	1.6(-18)	0	6.6(1)
552	3	C ₂ H ₅ + CH ₂ CHCH ₂	→	C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	4.3(-18)	0	6.6(1)
553	3	N ₂ (A1) + CH ₄	→	H + CH ₃ + N ₂	1.2(-16)	0	-3.17(3)
554	3	N ₂ (A2) + CH ₄	→	H + CH ₃ + N ₂	1.2(-16)	0	-3.17(3)
555	0	N ₂ (a') + CH ₄	→	H + CH ₃ + N ₂	3.0(-16)	0	0
556	0	N ₂ (A1) + C ₂ H ₂	→	H + C ₂ H + N ₂	2.0(-16)	0	0
557	0	N ₂ (A2) + C ₂ H ₂	→	H + C ₂ H + N ₂	2.0(-16)	0	0
558	0	N ₂ (a') + C ₂ H ₂	→	H + C ₂ H + N ₂	3.0(-16)	0	0
559	3	N ₂ (A1) + C ₂ H ₆	→	C ₂ H ₄ + H ₂ + N ₂	1.8(-16)	0	-1.98(3)
560	3	N ₂ (A2) + C ₂ H ₆	→	C ₂ H ₄ + H ₂ + N ₂	1.8(-16)	0	-1.98(3)
561	3	N ₂ (a') + C ₂ H ₆	→	C ₂ H ₄ + H ₂ + N ₂	5.0(-14)	0	-1.98(3)
562	0	N ₂ (A1) + C ₂ H ₄	→	H + C ₂ H ₃ + N ₂	5.5(-17)	0	0
563	0	N ₂ (A2) + C ₂ H ₄	→	H + C ₂ H ₃ + N ₂	5.5(-17)	0	0
564	0	N ₂ (a') + C ₂ H ₄	→	H + C ₂ H ₃ + N ₂	2.0(-16)	0	0
565	0	N ₂ (A1) + C ₂ H ₄	→	H ₂ + C ₂ H ₂ + N ₂	5.5(-17)	0	0
566	0	N ₂ (A2) + C ₂ H ₄	→	H ₂ + C ₂ H ₂ + N ₂	5.5(-17)	0	0

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

567	0	N ₂ (a') + C ₂ H ₄	→	H ₂ + C ₂ H ₂ + N ₂	2.0(-16)	0	0
568	0	N ₂ (A1) + C ₃ H ₆	→	H + CH ₂ CHCH ₂ + N ₂	1.4(-16)	0	0
569	0	N ₂ (A2) + C ₃ H ₆	→	H + CH ₂ CHCH ₂ + N ₂	1.4(-16)	0	0
570	0	N ₂ (A1) + C ₃ H ₆	→	CH ₃ + C ₂ H ₃ + N ₂	1.4(-16)	0	0
571	0	N ₂ (A2) + C ₃ H ₆	→	CH ₃ + C ₂ H ₃ + N ₂	1.4(-16)	0	0
572	0	N ₂ (a') + C ₃ H ₆	→	H + CH ₂ CHCH ₂ + N ₂	1.4(-16)	0	0
573	0	N ₂ (a') + C ₃ H ₆	→	CH ₃ + C ₂ H ₃ + N ₂	1.4(-16)	0	0
574	0	N ₂ (A1) + C ₃ H ₈	→	C ₃ H ₆ + H ₂ + N ₂	1.3(-18)	0	0
575	0	N ₂ (A2) + C ₃ H ₈	→	C ₃ H ₆ + H ₂ + N ₂	1.3(-18)	0	0
576	0	N ₂ (a') + C ₃ H ₈	→	C ₃ H ₆ + H ₂ + N ₂	3.0(-16)	0	0
577	0	N ₂ (A1) + CH ₂ O	→	H + HCO + N ₂	4.7(-18)	0	0
578	0	N ₂ (A2) + CH ₂ O	→	H + HCO + N ₂	4.7(-18)	0	0
579	0	N ₂ (a') + CH ₂ O	→	H + HCO + N ₂	4.7(-18)	0	0
580	0	N ₂ (A1) + CH ₂ CO	→	CH ₂ + CO + N ₂	6.5(-20)	0	0
581	0	N ₂ (A2) + CH ₂ CO	→	CH ₂ + CO + N ₂	6.5(-20)	0	0
582	0	N ₂ (a') + CH ₂ CO	→	CH ₂ + CO + N ₂	6.5(-20)	0	0
583	0	N ₂ (A1) + CH ₃ COCH ₃	→	CH ₃ + CH ₃ CO	1.1(-16)	0	0
584	0	N ₂ (A2) + CH ₃ COCH ₃	→	CH ₃ + CH ₃ CO	1.1(-16)	0	0
585	0	N ₂ (a') + CH ₃ COCH ₃	→	CH ₃ + CH ₃ CO	1.1(-16)	0	0
586	0	N ₂ (A1) + HCN	→	H + CN + N ₂	6.0(-18)	0	0
587	0	N ₂ (A2) + HCN	→	H + CN + N ₂	6.0(-18)	0	0
588	0	N ₂ (a') + HCN	→	H + CN + N ₂	4.0(-16)	0	0
589	0	N ₂ (A1) + CH ₃ CN	→	CH ₃ + CN + N ₂	1.3(-17)	0	0
590	0	N ₂ (A2) + CH ₃ CN	→	CH ₃ + CN + N ₂	1.3(-17)	0	0
591	0	N ₂ (a') + CH ₃ CN	→	CH ₃ + CN + N ₂	1.3(-17)	0	0
592	0	OH + CH ₃ O	→	CH ₂ O + H ₂ O	3.0(-17)	0	0
593	0	OH + CH ₂ OH	→	CH ₂ O + H ₂ O	1.6(-17)	0	0
594	3	OH + CH ₃ OH	→	H ₂ O + CH ₂ OH	4.53(-26)	2.5	4.83(2)
595	3	OH + CH ₃ OH	→	H ₂ O + CH ₃ O	6.45(-26)	2.5	4.83(2)
596	0	OH + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ OH + O ₂	1.0(-16)	0	0
597	0	O ₂ + CH ₃ CO	→	CH ₃ CO ₃	3.2(-18)	0	0
598	0	HO ₂ + CH ₃ CO	→	CH ₃ + CO ₂ + OH	5.0(-17)	0	0
599	3	O ₂ + CH ₃	→	CH ₂ O + OH	5.5(-19)	0	-4.5(3)
600	3	O ₂ + CH ₃ + N ₂	→	CH ₃ O ₂ + N ₂	9.94(-38)	-2.21	-4.94(2)
601	3	O ₃ + CH ₃	→	CH ₃ O + O ₂	5.1(-18)	0	-2.1(2)
602	3	H + CH ₃	→	H ₂ + CH ₂	1.0(-16)	0	-7.6(3)
603	3	CH ₃ + H ₂	→	CH ₄ + H	1.14(-26)	2.74	-4.74(3)
604	0	HO ₂ + CH ₃	→	OH + CH ₃ O	3.0(-17)	0	0
605	0	HO ₂ + CH ₃	→	CH ₄ + O ₂	6.0(-18)	0	0
606	3	H ₂ O ₂ + CH ₃	→	CH ₄ + HO ₂	2.0(-20)	0	3.0(2)
607	3	HO ₂ + CH ₃ CO ₃	→	O ₂ + CH ₃ CO ₃ H	3.16(-19)	0	1.04(3)
608	3	HO ₂ + CH ₃ CO ₃	→	O ₃ + CH ₃ COOH	1.14(-19)	0	1.04(3)
609	3	CH ₃ CO ₃ + CH ₃ CO ₃	→	CH ₃ CO ₂ + CH ₃ CO ₂ + O ₂	2.9(-18)	0	5.0(2)
610	3	O ₂ + CH ₂	→	CO + H ₂ O	8.2(-18)	0	-7.5(2)
611	3	O ₂ + CH ₂	→	CO + H + OH	8.2(-18)	0	-7.5(2)
612	3	O ₂ + CH ₂	→	CO ₂ + H + H	8.2(-18)	0	-7.5(2)

613	3	O ₂ + CH ₂	→	CO ₂ + H ₂	8.2(-18)	0	-7.5(2)
614	3	O ₂ + CH ₂	→	CH ₂ O + O(³ P)	8.2(-18)	0	-7.5(2)
615	3	O ₂ + HCO	→	CO + HO ₂	3.5(-18)	0	1.4(2)
616	0	O ₂ + HCO	→	OH + CO ₂	1.05(-18)	0	0
617	0	O(³ P) + CH ₃ O	→	OH + CH ₂ O	3.0(-18)	0	0
618	0	O(³ P) + CH ₃ O	→	O ₂ + CH ₃	2.2(-17)	0	0
619	3	O ₂ + CH ₃ O	→	CH ₂ O + HO ₂	7.2(-20)	0	-1.08(3)
620	0	O(³ P) + CH ₂ OH	→	CH ₂ O + OH	7.0(-17)	0	0
621	3	O ₂ + CH ₂ OH	→	CH ₂ O + HO ₂	1.7(-17)	0	-3.6(3)
622	3	O(³ P) + CH ₃ OH	→	CH ₂ OH + OH	6.44(-25)	2.5	-1.55(3)
623	0	O(³ P) + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ O + O ₂	6.0(-17)	0	0
624	0	HO ₂ + CH ₂	→	Produits	3.0(-17)	0	0
625	3	CH ₂ + CO ₂	→	CH ₂ O + CO	1.83(-19)	0	-5.0(2)
626	0	CH ₂ + CH ₃ O	→	CH ₃ + CH ₂ O	3.0(-17)	0	0
627	0	CH ₂ + CH ₂ OH	→	CH ₃ + CH ₂ O	2.0(-18)	0	0
628	0	CH ₂ + CH ₂ OH	→	C ₂ H ₄ + OH	4.0(-17)	0	0
629	0	CH ₂ + CH ₃ O ₂	→	CH ₂ O + CH ₃ O	3.0(-17)	0	0
630	3	H + CH ₄	→	H ₂ + CH ₃	2.2(-26)	3	-4.05(3)
631	3	CH ₃ + C ₂ H ₆	→	CH ₄ + C ₂ H ₅	2.5(-37)	6	-3.04(3)
632	0	HO ₂ + HCO	→	OH + H + CO ₂	5.0(-17)	0	0
633	0	HCO + CH ₃ O	→	CH ₃ OH + CO	1.5(-16)	0	0
634	0	HCO + CH ₂ OH	→	CH ₃ OH + CO	2.0(-16)	0	0
635	0	HCO + CH ₂ OH	→	CH ₂ O + CH ₂ O	3.0(-16)	0	0
636	3	HCO + CH ₃ OH	→	CH ₂ OH + CH ₂ O	1.6(-26)	2.9	-6.6(3)
637	0	HCO + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ O + H + CO ₂	5.0(-16)	0	0
638	3	HO ₂ + CH ₂ O	→	H ₂ O ₂ + HCO	5.0(-18)	0	-6.58(3)
639	3	HO ₂ + CH ₂ O	→	HOCH ₂ OO	9.7(-21)	0	6.25(2)
640	3	CH ₃ O + CH ₂ O	→	CH ₃ OH + HCO	1.7(-19)	0	-1.5(3)
641	3	CH ₂ O + CH ₂ OH	→	CH ₃ OH + HCO	9.1(-27)	2.8	-2.95(3)
642	3	CH ₂ O + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ OOH + HCO	3.3(-18)	0	-5.8(3)
643	0	H + CH ₃ O	→	CH ₂ O + H ₂	3.3(-17)	0	0
644	0	HO ₂ + CH ₃ O	→	CH ₃ OH + O ₂	1.8(-17)	0	0
645	0	HO ₂ + CH ₃ O	→	CH ₂ O + H ₂ O ₂	5.0(-19)	0	0
646	0	CH ₃ + CH ₃ O	→	CH ₂ O + CH ₄	4.0(-17)	0	0
647	0	CH ₃ + CH ₃ O	→	CH ₃ OCH ₃	2.0(-17)	0	0
648	3	CO + CH ₃ O	→	CH ₃ + CO ₂	2.6(-17)	0	-5.94(3)
649	0	CH ₃ O + CH ₂ OH	→	CH ₃ OH + CH ₂ O	4.0(-17)	0	0
650	0	CH ₃ O + CH ₃ O	→	CH ₃ OOCH ₃	3.0(-18)	0	0
651	0	CH ₃ O + CH ₃ O	→	CH ₃ OH + CH ₂ O	1.0(-16)	0	0
652	3	CH ₃ O + CH ₃ OH	→	CH ₂ OH + CH ₃ OH	5.0(-19)	0	-2.05(3)
653	0	CH ₃ O + CH ₃ O ₂	→	CH ₂ O + CH ₃ OOH	5.0(-19)	0	0
654	0	CH ₃ O + CH ₃ CO	→	CH ₃ OH + CH ₂ CO	1.0(-17)	0	0
655	0	CH ₃ O + CH ₃ CO	→	CH ₂ O + CH ₃ CHO	1.0(-17)	0	0
656	0	CH ₃ CO ₂ + CH ₃ O	→	Produits	7.26(-17)	0	0
657	0	H + CH ₂ OH	→	CH ₃ + OH	1.6(-16)	0	0
658	0	H + CH ₂ OH	→	CH ₂ O + H ₂	1.0(-17)	0	0

Tableau de réactions pour les mélanges N₂/O₂/CH₃CHO

659	0	HO ₂ + CH ₂ OH	→	CH ₂ O + H ₂ O ₂	2.0(-17)	0	0
660	0	CH ₃ + CH ₂ OH	→	C ₂ H ₅ OH	2.0(-17)	0	0
661	0	CH ₃ + CH ₂ OH	→	CH ₄ + CH ₂ O	4.0(-18)	0	0
662	0	CH ₂ OH + CH ₂ OH	→	CH ₃ OH + CH ₂ O	8.9(-18)	0	0
663	0	CH ₂ OH + CH ₂ OH	→	HOC ₂ H ₄ OH	1.6(-17)	0	0
664	0	CH ₂ OH + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ O + OH + CH ₂ O	2.0(-17)	0	0
665	0	CH ₂ OH + CH ₃ CO	→	Produits	2.0(-17)	0	0
666	3	H + CH ₃ OH	→	CH ₃ O + H ₂	7.05(-24)	2.1	-2.45(3)
667	3	H + CH ₃ OH	→	CH ₂ OH + H ₂	2.82(-23)	2.1	-2.45(3)
668	3	CH ₃ OH + CH ₃ CO	→	CH ₂ OH + CH ₃ CHO	8.06(-27)	3	-6.21(3)
669	0	H + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ O + OH	1.6(-16)	0	0
670	3	HO ₂ + CH ₃ O ₂	→	O ₂ + CH ₃ OOH	4.1(-19)	0	7.9(2)
671	3	H ₂ O ₂ + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ OOH + HO ₂	4.0(-18)	0	-5.0(3)
672	0	CH ₃ + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ O + CH ₃ O	4.0(-17)	0	0
673	3	CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ OH + CH ₂ O + O ₂	3.7(-20)	0	3.65(2)
674	3	CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ O + CH ₃ O + O ₂	3.7(-20)	0	3.65(2)
675	3	CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂	→	CH ₃ OOCH ₃ + O ₂	3.7(-20)	0	3.65(2)
676	0	CH ₃ O ₂ + CH ₃ CO	→	CH ₃ + CO ₂ + CH ₃ O	4.0(-17)	0	0
677	3	CH ₃ O ₂ + CH ₃ CO ₃	→	CH ₃ O + CH ₃ CO ₂ + O ₂	9.0(-19)	0	5.0(2)
678	3	CH ₃ O ₂ + CH ₃ CO ₃	→	CH ₃ COOH + CH ₂ O + O ₂	9.0(-19)	0	5.0(2)
679	1	O(¹ D) + N ₂ + N ₂	→	N ₂ O + N ₂	2.8(-48)	3.0(2)	-6.0(-1)

Bibliographie

- [1] D. Grange, S. Host, and I. Gremy, *Les Composés Organiques Volatils (COV)* (Paris, 2007).
- [2] L. Serveau and J. Fontelle, *Inventaire Des Émissions De Polluants Atmosphériques Et De Gaz à Effet De Serre En France Series Sectorielles Et Analyses Étendues* (Paris, France, 2011).
- [3] A. Lagoudi, M. Loizidou, and D. Asimakopoulos, *Indoor and Built Environment* **5**, 341-347 (1996).
- [4] Q. L. Yu and H. J. H. Brouwers, *Applied Catalysis B: Environmental* **92**, 454-461 (2009).
- [5] B. Wolverton and J. D. Wolverton, *Journal of the Mississippi Academy of Sciences* **38**, 11-15 (1993).
- [6] B. C. Wolverton, E. A. Watkins, N. Aeronautics, P. American, and W. Services, *New York* **38**, 224-228 (1984).
- [7] R. Magnusson and C. Nilsson, *Fuel* **90**, 1145-1154 (2011).
- [8] A. K. Agarwal, *Progress in Energy and Combustion Science* **33**, 233-271 (2007).
- [9] L. Wei-Bin and G. Hao, *Acta Physico-chimica Sinica* **26**, 885-895 (2010).
- [10] F. I. Khan and A. Kr. Ghoshal, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **13**, 527-545 (2000).
- [11] H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, M. B. Chang, S. J. Yu, and S. N. Li, *Environmental Science & Technology* **43**, 2216-27 (2009).
- [12] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, *Pure and Applied Chemistry* **71**, 1819-1828 (1999).
- [13] K. Hassouni, F. Massines, and J.-M. Pouvesle, *Plasmas Hors-équilibre à Des Pressions Atmosphériques, Plasmas Froids: Génération, Caractérisation, Et Technologies* (Publications de l'Université de Saint-Étienne, 2004).
- [14] Y. D. Korolev and G. A. Mesyats, U.R.O Press (1998).

- [15] R. S. Sigmond, *Journal of Applied Physics* **56**, 1355 (1984).
- [16] R. Papoular and P. Grivet, *Phénomènes Électriques Dans Les Gaz*, Dunod (1963).
- [17] V. Rohani, G. Bauville, B. Lacour, V. Puech, F. Duminica, and E. Silberberg, *Surface and Coatings Technology* **203**, 862-867 (2008).
- [18] S. Rakovsky, M. Anachkov, and G. Zaikov, *Chemical Technology* **3**, (2009).
- [19] P. von Allmen, S. T. McCain, N. P. Ostrom, B. a. Vojak, J. G. Eden, F. Zenhausern, C. Jensen, and M. Oliver, *Applied Physics Letters* **82**, 2562 (2003).
- [20] P. Tardiveau, N. Moreau, S. Bentaleb, C. Postel, and S. Pasquiers, *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 175202 (2009).
- [21] A. Y. Starikovskii, N. B. Anikin, I. N. Kosarev, E. I. Mintoussov, M. M. Nudnova, A. E. Rakitin, and D. V. Roupasov, *Physics* 1-30 (n.d.).
- [22] F. Auzas, P. Tardiveau, V. Puech, M. Makarov, and a Agneray, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 495204 (2010).
- [23] F. Ouni, a. Khacef, and J. M. Cormier, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **29**, 119-130 (2009).
- [24] J. Luche, O. Aubry, A. Khacef, and J.-M. Cormier, *Chemical Engineering Journal* **149**, 35-41 (2009).
- [25] H.-H. Kim, *Plasma Processes and Polymers* **1**, 91-110 (2004).
- [26] U. Kogelschatz, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **23**, 1-46 (2003).
- [27] B. M. Penetrante, M. C. Hsiao, J. N. Bardsley, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin, A. Kuthi, C. P. Burkhart, and J. R. Bayless, *Plasma Sources Science and Technology* **6**, 251-259 (1997).
- [28] B. M. Penetrante, J. N. Bardsley, and M. C. Hsiao, *Japanese Journal of Applied Physics* **36**, 5007-5017 (n.d.).
- [29] *Energie Plus* N°271 1-3 (2001).
- [30] J. Jarrige and P. Vervisch, *Applied Catalysis B: Environmental* **90**, 74-82 (2009).
- [31] J. Jarrige and P. Vervisch, *Journal of Applied Physics* **99**, 113303 (2006).

- [32] O. Motret, L. Robin, P. Vervisch, M. Leflamand, J.-M. Pouvesle, and J.-M. Cormier, in *12th Colloque National De La Recherche En IUT* (Brest, 2006).
- [33] O. Aubry and J.-M. Cormier, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **29**, 13-25 (2008).
- [34] J. M. Cormier, O. Aubry, and A. Khacef, *Plasma Assisted Decontamination of Biological and Chemical Agents* 1-10 (2008).
- [35] L. Magne, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, and C. Postel, *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 3112-3127 (2007).
- [36] S. Pasquiers, *The European Physical Journal Applied Physics* **28**, 319-324 (2004).
- [37] N. Blin-Simiand, F. Jorand, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, and J.-R. Vacher, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **28**, 429-466 (2008).
- [38] M. Redolfi, N. Aggadi, X. Duten, S. Touchard, S. Pasquiers, and K. Hassouni, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **29**, 173-195 (2009).
- [39] C. Klett, M. Redolfi, A. Vega, S. Touchard, X. Duten, and K. Hassouni, (2010).
- [40] A. Silvestre de Ferron, T. Reess, L. Pécastaing, A. Gibert, P. Domens, and P. Pignolet, *The European Physical Journal Applied Physics* **43**, 103-109 (2008).
- [41] O. Guaitella, F. Thevenet, E. Puzenat, C. Guillard, and a Rousseau, *Applied Catalysis B: Environmental* **80**, 296-305 (2008).
- [42] O. Guaitella, F. Thevenet, C. Guillard, and a Rousseau, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 2964-2972 (2006).
- [43] N. Mericam-Bourdet, M. J. Kirkpatrick, F. Tuvache, E. Odic, and D. Frochot, in *Proceedings of the 30th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG 2011)* (Belfast, 2011), pp. 28-31.
- [44] G. Lombardi, N. Blin-Simiand, F. Jorand, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, and J.-R. Vacher, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **27**, 414-445 (2007).
- [45] T. Hammer, *Plasma Sources Science and Technology* **196**, (2002).
- [46] R. Morent and C. Leys, *Ozone : Science & Engineering* **27**, 239-245 (2005).

- [47] S. Lovascio, N. Blin-Simiand, L. Magne, S. Pasquiers, N. Mericam-Bourdet, M. J. Kirkpatrick, E. Odic, and D. Frochot, in *Poster, XII è Congrès De La Division Plasma* (2012).
- [48] M. Uddi, Non-equilibrium Kinetic Studies of Repetitively Pulsed Nanosecond Discharge Plasma Assisted Combustion, The Ohio State University, 2008.
- [49] N. Aggadi, X. Duten, P. Marteau, M. Rédolfi, and K. Hassouni, *The European Physical Journal Applied Physics* **36**, 165-175 (2006).
- [50] P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, I. Sisrova, and V. Janda, *Plasma Sources Science and Technology* **20**, 034011 (2011).
- [51] N. Sano, T. Kawashima, J. Fujikawa, T. Fujimoto, T. Kitai, and T. Kanki, *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 5906-5911 (2002).
- [52] E. a Filimonova, R. H. Amirov, H. T. Kim, and I. H. Park, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**, 1716-1727 (2000).
- [53] U. Kogelschatz, *Plasma Physics and Controlled Fusion* **46**, B63-B75 (2004).
- [54] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, *Pure and Applied Chemistry* **71**, 1819-1828 (1999).
- [55] R. Barni, P. Esena, and C. Riccardi, *Journal of Applied Physics* **97**, 073301 (2005).
- [56] A. Khacef, J. M. Cormier, and J. M. Pouvesle, *Journal of Physics D: Applied Physics* **35**, 1491-1498 (2002).
- [57] A. S. Chiper, N. Blin-Simiand, M. Heninger, H. Mestdagh, P. Boissel, F. Jorand, J. Lemaire, J. Leprovost, S. Pasquiers, G. Popa, and C. Postel, *The Journal of Physical Chemistry. A* **114**, 397-407 (2010).
- [58] M. P. Cal and M. Schluep, in *Air and Waste Management Association's 2000* (2000), pp. 1-13.
- [59] J. I. Levatter and S.-C. Lin, *Journal of Applied Physics* **51**, 210 (1980).
- [60] M. Rozoy, Thèse, Etude D'une Décharge Photo Déclenchée Dans L'air Application Au Traitement Des Effluents Gazeux, Paris XI, 1997.

- [61] H. Brunet, B. Lacour, J. Rocca Serra, M. Legentil, S. Mizzi, S. Pasquiers, and V. Puech, *Journal of Applied Physics* **68**, 4474 (1990).
- [62] B. Lacour, S. Pasquiers, C. Postel, and V. Puech, **299**, 289-299 (2001).
- [63] L. Richeboeuf, S. Pasquiers, F. Doussiet, M. Legentil, C. Postel, and V. Puech, *Applied Physics B: Lasers and Optics* **68**, 45-53 (1999).
- [64] M. Legentil, S. Pasquiers, V. Puech, and R. Riva, *Journal of Applied Physics* **72**, 879 (1992).
- [65] F. Fresnet, G. Baravian, S. Pasquiers, C. Postel, V. Puech, A. Rousseau, and M. Rozoy, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**, 1315-1322 (2000).
- [66] F. Fresnet, G. Baravian, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, V. Puech, and A. Rousseau, *Plasma Sources Science and Technology* **11**, 152-160 (2002).
- [67] F. Fresnet, G. Baravian, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, and V. Puech, *Applied Physics Letters* **4118**, 1-4 (2000).
- [68] N. Blin-Simiand, F. Jorand, L. Magne, S. Pasquiers, and C. Postel, in *Hakone XI* (Oleron Island, 2008).
- [69] L. Magne, S. Pasquiers, V. Edon, F. Jorand, C. Postel, and J. Amorim, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, 3446-3450 (2005).
- [70] L. Magne, S. Pasquiers, K. Gadonna, P. Jeanney, N. Blin-Simiand, F. Jorand, and C. Postel, *Journal of Physics D: Applied Physics* **42**, 165203 (2009).
- [71] L. Magne, N. Blin-Simiand, K. Gadonna, P. Jeanney, F. Jorand, S. Pasquiers, and C. Postel, *The European Physical Journal Applied Physics* **47**, 22816 (2009).
- [72] N. Moreau, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, L. Magne, F. Jorand, C. Postel, and J.-R. Vacher, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 285201 (2010).
- [73] L. Magne and S. Pasquiers, *Comptes Rendus Physique* **6**, 908-917 (2005).
- [74] W. Faider, S. Pasquiers, P. Jeanney, L. Magne, N. Blin-Simiand, and F. Jorand, in *GEC 2010* (GEC 2010, Paris, France, 2010), p. 1.
- [75] W. Faider, P. Jeanney, L. Magne, and S. Pasquiers, in (ESCAMPIG XXth, Novi Sad, Serbia, 2010), p. 1.

- [76] H. Kim, *Journal of Electrostatics* **55**, 25-41 (2002).
- [77] G. Dilecce, P. F. Ambrico, and S. D. Benedictis, *Plasma Sources Science and Technology* **16**, S45-S51 (2007).
- [78] M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets, and A. I. Osipov, *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases* (Springer series on atomic, optical and plasma physics 31, 2000).
- [79] M. Simek, S. DeBenedictis, G. Dilecce, V. Babický, M. Clupek, and P. Sunka, *Journal of Physics D: Applied Physics* **35**, 1981-1990 (2002).
- [80] G. D. Stancu, F. Kaddouri, D. a Lacoste, and C. O. Laux, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 124002 (2010).
- [81] G. Dilecce, P. F. Ambrico, and S. D. Benedictis, *Journal of Physics: Conference Series* **133**, 012018 (2008).
- [82] J. T. Herron, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **28**, 1453 (1999).
- [83] B. Eliasson and U. Kogelschatz, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **19**, 1241-1247 (1986).
- [84] J. T. Herron and D. S. Green, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **21**, (2001).
- [85] M. Uddi, N. Jiang, E. Mintusov, I. V. Adamovich, and W. R. Lempert, *Proceedings of the Combustion Institute* **32**, 929-936 (2009).
- [86] T. Oda, Y. Yamashita, K. Takezawa, and R. Ono, *Thin Solid Films* **506-507**, 669-673 (2006).
- [87] R. Ono, Y. Yamashita, K. Takezawa, and T. Oda, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, 2812-2816 (2005).
- [88] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz, *Journal of Physics D: Applied Physics* **20**, 1421-1437 (1987).
- [89] J. M. Thomas and F. Kaufman, *The Journal of Chemical Physics* **83**, 2900 (1985).
- [90] M. E. Fraser and L. G. Piper, *The Journal of Physical Chemistry* **93**, 1107-1111 (1989).

- [91] I. a Kossyi, a Y. Kostinsky, a a Matveyev, and V. P. Silakov, *Plasma Sources Science and Technology* **1**, 207-220 (1992).
- [92] J. T. Herron, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **21**, 581–609 (2001).
- [93] T. Clavel, M. Falcy, A. Hesbert, and D. Jargot, *Fiche Toxicologique INRS FT43*, (1997).
- [94] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, and M. J. Rossi, *Group I*, 1461-1738 (2004).
- [95] D. H. Stedman and H. Niki, *Environmental Letters* **4**, 303-310 (1973).
- [96] M. ab R. Azri, *European Journal of Scientific Research* **24**, 463-467 (2008).
- [97] a. Gervasini, G. C. Vezzoli, and V. Ragaini, *Catalysis Today* **29**, 449-455 (1996).
- [98] Z. Hao, D. Cheng, Y. Guo, and Y. Liang, *Applied Catalysis B: Environmental* **33**, 217-222 (2001).
- [99] W. Li and S. T. Oyama, *Journal of the American Chemical Society* **120**, 9047-9052 (1998).
- [100] N. Bonnard, M. Brondeau, D. Jargot, D. Lafon, and O. Schneider, *Fiche Toxicologique INRS FT 267*, (2007).
- [101] X. Hu, *Fuel* **81**, 1259-1268 (2002).
- [102] K. J. Jardine, *The Exchange of Acetaldehyde Between Plants and the Atmosphere : Stable Carbon Isotope and Flux Measurements A Dissertation Presented By, Stony Brook University, 2008.*
- [103] K. Na and D. R. Cocker, *Environmental Research* **108**, 7-14 (2008).
- [104] S. Wen, Y. Feng, Y. Yu, X. Bi, X. Wang, G. Sheng, J. Fu, and P. Peng, *Environmental Science & Technology* **39**, 6202-7 (2005).
- [105] J. M. Price, J. a. Mack, G. V. Helden, X. Yang, and a. M. Wodtke, *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 1791-1795 (1994).
- [106] C. M. Hadad, J. B. Foresman, and K. B. Wiberg, *The Journal of Physical Chemistry* **97**, 4293-4312 (1993).

- [107] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, and G. E. Scuseria, *Gaussian 03 Revision* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004).
- [108] D. Guo and L. Goodman, *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 12540-12545 (1996).
- [109] L. Goodman, T. Kundu, and J. Leszczynski, *Journal of the American Chemical Society* **117**, 2082-2088 (1995).
- [110] R. Dressler and M. Allan, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **41**, 275-287 (1986).
- [111] Michael and Allan, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **48**, 219-351 (1989).
- [112] R. F. Egerton, *Reports on Progress in Physics* **72**, 016502 (2009).
- [113] K. N. Walzl, C. F. Koerting, and A. Kuppermann, *The Journal of Chemical Physics* **87**, 3796 (1987).
- [114] R. Dressler, *Chemical Physics Letters* **118**, 93-96 (1985).
- [115] A. Horowitz, C. J. Kershner, and J. G. Calvert, *The Journal of Physical Chemistry* **86**, 3094-3105 (1982).
- [116] V. A. Nadtochenko, O. M. Sarkisov, and V. I. Vedeneev, *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science* **28**, 605-607 (1979).
- [117] Y. Tang, L. Zhu, L. Chu, and B. Xiang, *Chemical Physics* **330**, 155-165 (2006).
- [118] D. Levko, A. Shchedrin, V. Chernyak, S. Olszewski, and O. Nedybaliuk, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**, 145206 (2011).
- [119] I. a Soloshenko, V. V. Tsiolko, S. S. Pogulay, a G. Terent'yeva, V. Y. Bazhenov, a I. Shchedrin, a V. Ryabtsev, and a I. Kuzmichev, *Plasma Sources Science and Technology* **16**, 56-66 (2007).
- [120] D. N. Shigorin, A. D. Filyugina, and V. K. Potapov, *Theoretical and Experimental Chemistry* **2**, 417-420 (1968).
- [121] K. Gluch, J. Cytawa, and L. Michalak, *International Journal of Mass Spectrometry* **273**, 20-23 (2008).

- [122] J. R. Vacher, F. Jorand, N. Blin-Simiand, and S. Pasquiers, *Chemical Physics* **323**, 587-594 (2006).
- [123] D. N. Shigorin, G. V. Plotnikov, and V. K. Potapov, *Russian Journal of Physical Chemistry* **40**, 97-101 (1966).
- [124] V. K. Potapov, D. N. Shigorin, A. D. Filyugina, and V. V. Sikorin, *Russian Journal of Physical Chemistry* **40**, 1256-1257 (1966).
- [125] L. G. PIPER, *The Journal of Chemical Physics* **87**, 1625-1629 (n.d.).
- [126] T. J. Dillon, A. Horowitz, and J. N. Crowley, *Chemical Physics Letters* **443**, 12-16 (2007).
- [127] E. J. Dunlea and a. R. Ravishankara, *Physical Chemistry Chemical Physics* **6**, 2152 (2004).
- [128] D. S. Baulch, D. L. C. T. Bowman, C. J. Cobos, R. A. Cox, Th. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling and J. W. Troe, J. W. Tsang, R. W. Walker, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **34**, 757 (2005).
- [129] Keith and Schofield, *Journal of Photochemistry* **9**, 55-68 (1978).
- [130] J. Wang, H. Chen, G. P. Glass, and R. F. Curl, *The Journal of Physical Chemistry A* **107**, 10834-10844 (2003).
- [131] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. a. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe, *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**, 3625-4055 (2006).
- [132] O. Koeta, N. Blin-Simiand, W. Faider, S. Pasquiers, A. Bary, and F. Jorand, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **32**, 991-1023 (2012).
- [133] A. S. Chiper, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. Pasquiers, G. Popa, and C. Postel, *Journal of Optoelectronics and Adavnced Materials* **8**, 208-211 (2006).
- [134] J. Chaichanawong, W. Tanthapanichakoon, T. Charinpanitkul, A. Eiad-ua, N. Sano, and H. Tamon, *Science and Technology of Advanced Materials* **6**, 319-324 (2005).
- [135] N. Sano, T. Nagamoto, H. Tamon, T. Suzuki, and M. Okazaki, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **36**, 3783-3791 (1997).

- [136] C. Klett, S. Touchard, A. Vega, M. Redolfi, X. Duten, and K. Hassouni, *Acta Technica* **56**, 43-55 (2011).
- [137] C. Klett, S. Touchard, a Vega-Gonzalez, M. Redolfi, X. Bonnin, K. Hassouni, and X. Duten, *Plasma Sources Science and Technology* **21**, 045001 (2012).
- [138] A. M. Vandenbroucke, R. Morent, N. De Geyter, and C. Leys, *Journal of Hazardous Materials* **195**, 30-54 (2011).
- [139] J. Van Durme, J. Dewulf, C. Leys, and H. Van Langenhove, *Applied Catalysis B: Environmental* **78**, 324-333 (2008).
- [140] H.-H. Kim, A. Ogata, and S. Futamura, *Applied Catalysis B: Environmental* **79**, 356-367 (2008).
- [141] H. M. Lee and M. B. Chang, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **21**, 329-343 (2001).
- [142] T. Sano, N. Negishi, E. Sakai, and S. Matsuzawa, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **245**, 235-241 (2006).
- [143] J. M. Williamson, D. D. Trump, P. Bletzinger, and B. N. Ganguly, *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 4400-4406 (2006).
- [144] A. S. Chiper, N. Blin-Simiand, F. Jorand, S. PASQUIERS, G. PopA, and C. Postel, in *17 Th ISPC 7-14/08/2005* (Toronto, 2005).
- [145] j Jarrige, N. Blin-simiand, F. Jorand, L. Magne, S. Pasquiers, and C. Postel, in *ISPC 17th Toronto 7-14/08/2005* (2005).
- [146] S. Liu and M. Neiger, *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, 1632-1638 (2001).
- [147] K. Okazaki, *Pure and Applied Chemistry* **74**, 447-452 (2002).
- [148] J. Chen and J. H. Davidson, *Energy* **22**, 199-224 (2002).
- [149] J. Chen and J. H. Davidson, *Plasma Chemistry and Plasma* **23**, 501-518 (2003).
- [150] M. Abdel-Salam, A. Hashem, A. Yehia, A. Mizuno, A. Turky, and A. Gabr, *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, 252-260 (2003).

- [151] K. Takaki, Y. Hatanaka, K. Arima, S. Mukaigawa, and T. Fujiwara, *Vacuum* **83**, 128-132 (2008).
- [152] M. A. Jani, K. Toda, K. Takaki, and T. Fujiwara, *Journal of Physics D: Applied Physics* **33**, 3078-3082 (2000).
- [153] R. D. Morrison and D. M. Hopstock, *Journal of Electrostatics* **6**, 349-360 (1979).
- [154] N. Aggadi, M. Redolfi, X. Duten, A. Michau, and K. Hassouni, *Plasma Processes and Polymers* **6**, 347-359 (2009).
- [155] R. Ono and T. Oda, *Journal of Physics D: Applied Physics* **40**, 176-182 (2007).
- [156] S. Kanazawa, M. Kogoma, and T. Moriwaki, *Journal of Physics D*: **21**, 2-4 (1988).
- [157] T. Yokoyama, M. Kogoma, S. Kanazawa, and T. Moriwaki, *Current* **23**, 374-377 (1990).
- [158] Y. Nakai, A. Takashi, N. Osawa, and Y. Yoshioka, ISPC 20th (2011).
- [159] M. Kogoma and S. Okazaki, *Journal of Physics D: Applied Physics* **27**, 1985-1987 (1994).
- [160] R. Brandenburg, V. A. Maiorov, Y. B. Golubovskii, H.-e Wagner, J. Behnke, and J. F. Behnke, *Journal of Physics D: Applied Physics* **38**, 2187-2197 (2005).
- [161] G. Dilecce, P. F. Ambrico, and S. D. Benedictis, *Plasma Sources Science and Technology* **16**, 511-522 (2007).
- [162] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, and P. Ségur, *The European Physical Journal Applied Physics* **47**, 22805 (2009).
- [163] F. Fresnet, These, Traitement Par Plasma Non-thermique Des Effluents Issus D'un Moteur Fonctionnant Dans Des Conditions D'excès D'air, Université Paris XI, 2001.
- [164] D. L. Baulch, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **34**, 757 (2005).
- [165] R. Atkinson, R. a. Cox, J. N. Crowley, and R. F. Hampson, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry 1-16 (2006).

- [166] J. Jánský, P. Le Delliou, F. Tholin, P. Tardiveau, A. Bourdon, and S. Pasquiers, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**, 335201 (2011).
- [167] P. Segur and M.-C. Bordage, in *19th International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, edited by J. Labat (Beograd: University of Beograd, 1989), p. 86.
- [168] M. J. Kushner, in *Plenum Press NEW YORK*, edited by M. Capitelli and J. N. Bardsley (1990), pp. 425-432.
- [169] M. Rozoy, C. Postel, and V. Puech, *Plasma Sources Science and Technology* **8**, 337-348 (1999).
- [170] J. Loureiro and C. M. Ferreira, *Journal of Physics D: Applied Physics* **19**, 17 (1986).
- [171] IUPAC, *Evaluation* **2009**, (2009).
- [172] W. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. Hampson, and D. Frizzell, *NIST Chemical Data Base* (1998).
- [173] J. T. Herron, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1988).
- [174] S. P. Sander, R. R. Friedl, D. M. Golden, M. J. Kurylo, R. E. Huie, V. L. Orkin, G. K. Moortgat, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb, M. J. Molina, P. H. Wine, S. Diego, and L. Jolla, *Cross Sections* (2003).
- [175] R. Atkinson, D. Baulch, R. Cox, R. Hampsonjr, J. Kerr, and J. Troe, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **26**, 1187-1230 (1992).
- [176] W. Tsang, *Chemical Kinetic Data Base* (1987).
- [177] E. G. Estupiñán, J. M. Nicovich, J. Li, D. M. Cunnold, and P. H. Wine, *The Journal of Physical Chemistry A* **106**, 5880-5890 (2002).
- [178] P. Tardiveau, C. Boyer, F. Jorand, C. Postel, and S. Pasquiers, *IEEE Transactions on Plasma Science* **33**, 314-315 (2005).
- [179] R. Atkinson, *Atmospheric Environment* **34**, (2000).
- [180] E. Odic, «Etude D'une Décharge Moyenne Fréquence Avec Barrière Diélectrique, Ainsi Que De La Réactivité Chimique Du Plasma Généré. Application Au Traitement D'effluents Gazeux Chargés En Composés Organiques Volatils», Thèse Paris VI, 1998.

- [181] C. Gmachl, F. Capasso, D. L. Sivco, and A. Y. Cho, Reports on Progress in Physics **64**, 1533-1601 (2001).
- [182] Herzberg G, Molecular Spectra and Molecular Structure:I. Spectra of Diatomic Molecules, New York: Van-Nostrand Reinhold (1950).
- [183] J. Luque and D. Crosley, LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5) SRI International Report MP 99-009 (1999).
- [184] H.-P. Dorn, R. Neuroth, and A. Hofzumahaus, Journal of Geophysical Research **100**, 7397-7409 (1995).
- [185] W. Faider, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, and L. Magne, Journal of Physics D: Applied Physics **46**, 105202 (2013).

}}