

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI  
Pierre et Marie CURIE**

Spécialité :  
**GENIE DES PROCÉDÉS ET HAUTE TECHNOLOGIE**

Présentée par  
**Monsieur Axel VINCENT**

Pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS VI**

Sujet de la thèse :

**Conception et simulation d'un réacteur fil-cylindre à décharge couronne  
avec barrière diélectrique adapté au traitement des oxydes d'azote  
dans des effluents marqués par un isotope**

Soutenue le 20 Décembre 2002 devant le jury composé de :

M. J. JULLIEN	(Président)
M. A. DELACROIX	(Rapporteur)
Mme. A. VARDELLE	(Rapporteur)
M. G. DJEGA-MARIADASSOU	(Examineur)
M. M. GOLDMAN	(Examineur)
M. J. AMOUROUX	(Examineur)
Mme. M-F. GONNORD	(Examineur)
M. M. MOSCOSA-SANTILLAN	(Invité)
M. H. MELLOOTTEE	(Invité)

## **Table des matières**

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>11</b>
------------------------------	-----------

**CHAPITRE I**

<p align="center"><b>Caractérisation des principaux polluants atmosphériques– Normes Européennes</b> <b>Techniques de traitement – Cahier des charges</b></p>
---

<b>Introduction</b>	<b>15</b>
<b>I. La pollution atmosphérique, les polluants et leurs origines</b>	<b>16</b>
I.1. Définition de la pollution atmosphérique	16
I.1.1. La pollution locale (en milieu urbain)	16
I.1.2. La pollution régionale	16
I.1.3. La pollution globale ou mondiale	16
I.2. Les principaux polluants automobiles et leurs effets sur la santé	17
I.2.1. Les oxydes de Soufre (SO <sub>2</sub> et SO <sub>3</sub> )	17
I.2.2. Les oxydes d’azote (NO <sub>x</sub> )	18
I.2.3. L’ozone (O <sub>3</sub> )	19
I.2.4. Les oxydes de carbone (CO et CO <sub>2</sub> )	20
I.2.5. Les composés organiques volatils (COV)	21
I.2.6. Les particules en suspension	22
I.2.7. Durée de vie des polluants et variation journalière de leur concentration dans l’atmosphère	23
I.3. Sources d’émission des polluants atmosphériques	25
I.3.1. Les sources naturelles	25
I.3.1.1. Le volcanisme	25
I.3.1.2. La foudre	26
I.3.1.3. Autres sources naturelles de pollution	27
I.3.2. Les sources anthropiques	27
I.3.2.1. Niveau, répartition sectorielle et évolution des émissions polluantes d’origine anthropiques	28
I.3.2.2. Emissions d’échappements moteurs – Cas de l’automobile	29
<b>II. Pollution atmosphérique et réglementation des émissions automobiles</b>	<b>31</b>

<b>III. Techniques de traitement des polluants atmosphériques et cahier des charges de cette étude</b>	<b>34</b>
III.1. Principales techniques de réduction des émissions automobiles polluantes	34
III.1.1. Techniques appliquées en amont de la source	34
III.1.2. Techniques appliquées au niveau de la source	34
III.1.3. Techniques appliquées en aval de la source	34
III.1.3.1. La catalyse	34
III.1.3.2. Les systèmes d'adsorption	36
III.1.3.3. Les filtres à paroi céramique (ou filtres à particules)	36
III.2. Traitement des effluents gazeux par procédés plasma	37
III.2.1. Définition – Généralités sur les plasmas	38
III.2.2. Les décharges électriques	40
III.2.2.1. Les décharges luminescentes (décharges “glow”)	40
III.2.2.2. Les décharges couronne	40
III.2.2.3. Les décharges avec barrière diélectrique, ou décharges silencieuses	41
III.2.3. Autres techniques plasma	44
III.2.3.1. Les plasmas radio-fréquence	44
III.2.3.2. Les plasmas micro-ondes	45
III.2.3.3. Les plasmas par faisceau d'électrons	45
III.3. Cahier des charges de cette étude	46
<b>Conclusion</b>	<b>47</b>
<b>Références Bibliographiques :</b>	<b>48</b>

## **CHAPITRE II**

<b>Mécanismes de la décharge couronne – Réalisation et caractérisation électrique d'un réacteur à décharge couronne avec barrière diélectrique de type fil-cylindre</b>
---

<b>Introduction</b>	<b>53</b>
<b>I. La décharge couronne</b>	<b>53</b>
I.1. Formation des décharges dans les gaz	53
I.1.1. Mécanismes d'activation du gaz et paramètres fondamentaux	53
I.1.2. Décharge de Townsend et critère d'auto-entretien de la décharge	55

I.1.3. Loi de Paschen	56
I.2. Propriétés spécifiques aux décharges couronne	57
I.2.1. Caractéristique courant-tension et régimes de décharge	57
I.2.2. Champ électrique et topographie de la décharge	58
I.2.3. Les décharges filamenteuses	60
I.2.3.1. Décharges pointe positive-plan ou “streamers”	60
I.2.3.2. Décharges pointe négative-plan ou “impulsions de Trichel”	62
I.2.3.3. Décharges alternatives	62
I.3. Vent électrique et conséquences hydrodynamiques	63
<b>II. Réalisation et caractéristiques physiques du réacteur de dépollution par décharge couronne avec barrière diélectrique</b>	<b>65</b>
II.1. Choix du réacteur	65
II.2. Caractéristiques des différentes versions du réacteur “fil-cylindre” réalisées	66
II.2.1. Choix des matériaux	66
II.2.1.1. Matériau du diélectrique	66
II.2.1.2. Matériau des électrodes	68
II.2.2. Caractéristiques physiques du réacteur et des électrodes	69
II.2.2.1. Géométrie du réacteur	69
II.2.2.2. Géométrie des électrodes haute-tension	72
II.2.3. Conditionnement du mélange gazeux	73
II.3. Contrôle électrique de la décharge	75
II.3.1. Mesure des signaux électriques	75
II.3.2. Calcul de la puissance et de la densité d’énergie	75
II.3.3. Courant actif de décharge	76
<b>III. Caractérisation électrique de la décharge et influence de différents paramètres physicochimiques</b>	<b>77</b>
III.1. Principe de la caractérisation électrique	77
III.1.1. Caractérisation des pulses	77
III.1.2. Optimisation du comportement électrique du réacteur fil-cylindre	78
III.1.2.1. Décharge impulsionnelle stable : le cas du réacteur pointe-plan	78
III.1.2.2. Obtention d’une décharge impulsionnelle stable en configuration fil-cylindre et comparaison avec le réacteur pointe-plan	79
III.2. Influence des paramètres physico-chimiques sur le comportement électrique du réacteur	81

III.2.1. Rôle du débit	81
III.2.2. Rôle de la température	82
III.2.3. Rôle de la distance interélectrode	83
III.2.4. Rôle du diélectrique	85
III.2.5. Rôle du matériau de l'électrode haute-tension	86
<b>Conclusion</b>	<b>88</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>89</b>

**CHAPITRE III**

<b>Réactivité chimique dans le réacteur fil-cylindre</b>
--

<b>Introduction</b>	<b>91</b>
<b>I. Formation des espèces actives par la décharge et réactivité chimique dans les décharges couronne</b>	<b>92</b>
I.1. Formation des espèces activées par processus collisionnels	92
I.2. Propriétés physico-chimiques des molécules introduites dans le mélange réactionnel	92
I.2.1. Propriétés des majeurs : N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O	93
I.2.1.1. Cas de N <sub>2</sub>	93
I.2.1.2. Cas de O <sub>2</sub>	94
I.2.1.3. Cas de CO <sub>2</sub> et de H <sub>2</sub> O	95
I.2.2. Propriétés des espèces à faible teneur (polluants) : NO et C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	96
I.3. Fonction de distribution en énergie des électrons et probabilité d'activation du gaz	96
I.3.1. La fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE)	96
I.3.2. Influence du matériau de l'électrode HT et du diélectrique sur la FDEE	98
I.3.3. Influence du mélange plasmagène sur l'énergie moyenne des électrons	100
I.4. Décharges couronne et réactivité chimique	101
I.4.1. Principales réactions chimiques dans le réacteur fil-cylindre à décharges couronnes	101
I.4.2. Mécanismes de formation des NO <sub>x</sub> dans les décharges couronne avec un mélange N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub>	101
<b>II. Comportement chimiques du réacteur fil-cylindre lors du traitement du mélange N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:NO</b>	<b>103</b>

II.1. Identification des produits de décharge lors du traitement du mélange gazeux	103
II.1.1. Identification des produits de décharge obtenus avec le réacteur fil-cylindre	103
II.1.2. Comparaison avec les produits de décharge obtenus en configuration pointe-plan	104
II.2. Influence de différents paramètres physiques ou chimiques sur les réactions en phase homogène avec le réacteur fil-cylindre	106
II.2.1. Influence du débit total de gaz sur les processus d'oxydation	106
II.2.2. Influence de la température en l'absence d'eau sur les phénomènes d'oxydation de NO et C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	107
II.2.3. Influence de l'introduction de 5 ou 10% d'eau dans le mélange gazeux N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> :NO sur les phénomènes d'oxydation de NO et C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	108
II.2.4. Influence de la concentration initiale en NO sur les phénomènes d'oxydation de NO et C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	110
II.2.5. Influence de la densité d'énergie sur les phénomènes d'oxydation de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	113
II.2.6. Influence de la nature des matériaux du diélectrique et de l'électrode HT	116
II.2.6.1. Influence de la nature du diélectrique	116
II.2.6.2. Influence de la nature de l'électrode HT	117
II.3. Bilan de l'étude du comportement du réacteur fil-cylindre	118
<b>III. Proposition d'un schéma réactionnel simplifié</b>	<b>120</b>
<b>Conclusion</b>	<b>124</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>125</b>

#### **CHAPITRE IV**

<b>Détermination des mécanismes réactionnels par marquage isotopique</b>
--

<b>Introduction</b>	<b>129</b>
<b>I. Intérêt et applications du marquage isotopique</b>	<b>130</b>
I.1. Choix du marqueur isotopique utilisé pour cette étude	130
I.1.1. Les isotopes naturels stables	130
I.1.2. Informations apportées par le marquage des molécules du mélange N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> :NO	131
I.1.3. Etat de l'art du marquage isotopique dans les décharges couronne	132

I.1.4. Choix du marqueur	134
I.2. Détection des isotopes stables pour la détermination des mécanismes réactionnels	135
I.2.1. Spectrométrie de masse à basse résolution	135
I.2.2. Spectrométrie de masse à haute résolution	136
I.3. Détermination des mécanismes réactionnels par marquage isotopique	136
I.3.1. Effets attendus du marquage à l'oxygène $^{18}\text{O}$ sur les produits de décharges lors du traitement plasma du mélange réactionnel	137
I.3.2. Détermination de la composition isotopique des espèces lors du marquage	137
I.3.3. Limitations liées à l'utilisation du marquage isotopique et hypothèses de travail	139
I.3.3.1. Influence du marquage isotopique sur les équilibres chimiques	139
I.3.3.2. Influence du marquage isotopique sur les vitesses de réaction	140
I.3.3.3. Contraintes, hypothèses et précautions expérimentales	140
<b>II. Traitement plasma du mélange marqué <math>\text{N}_2:^{18}\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_6:\text{NO}</math> dans le réacteur fil-cylindre</b>	<b>141</b>
II.1. Etablissement des mécanismes réactionnels intervenant lors du traitement du mélange réactionnel par décharge couronne avec barrière diélectrique	141
II.1.1. Mélange introduit et conditions de travail	141
II.1.2. Effet du marquage sur la composition isotopique des produits de décharge	141
II.1.2.1. Identification des espèces marquées	141
II.1.2.2. Quantification des effets du marquage isotopique sur la formation des R- $\text{NO}_x$	142
II.1.2.3. Quantification des effets du marquage isotopique sur la formation des COV par la décharge	145
II.1.3. Proposition de schéma réactionnel pour le traitement du mélange $\text{N}_2:^{18}\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_6:\text{NO}$	148
II.2. Bilan matière	150
II.2.1. Influence de la densité d'énergie sur le marquage isotopique	150
II.2.2. Présence d'oxygène $^{18}\text{O}$ dans les molécules de $\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}$	153
<b>Conclusion</b>	<b>156</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>158</b>



**CHAPITRE V**

**Modélisation du comportement du réacteur fil-cylindre  
comme un réacteur à injections impulsionnelles multiples**

<b>Introduction</b>	<b>161</b>
<b>I. Choix du modèle de comportement du réacteur fil-cylindre</b>	<b>161</b>
I.1. Description du comportement du réacteur fil-cylindre comme un réacteur tubulaire à injection multiple	161
I.2. Description du comportement du réacteur fil-cylindre comme une cascade de réacteurs parfaitement agités avec introduction impulsionnelle de réactifs	164
I.2.1. Justification du choix de modèle de réacteur agité	164
I.2.2. Hydrodynamique dans les réacteurs à décharge couronne	165
I.2.2.1. Phénomènes de recyclage observés dans le réacteur pointe-plan utilisé au laboratoire	165
I.2.2.2. Effets du vent électrique dans les systèmes multiimpulsionnels	165
I.2.2.3. Proposition de comportement hydrodynamique du réacteur fil-cylindre	167
I.2.3. Equation caractéristique décrivant le comportement d'un ensemble de réacteurs parfaitement agités mis en série	167
<b>II. Dimensionnement du réacteur impulsionnel</b>	<b>168</b>
II.1. Dimensionnement chimique du réacteur	168
II.2. Choix du modèle cinétique	169
II.3. Séquençage des événements dans le réacteur fil-cylindre	170
II.4. Dimensionnement physique du réacteur	171
II.5. Dimensionnement électrique du réacteur	172
<b>III. Résultats de la modélisation</b>	<b>174</b>
III.1. Confrontation des résultats de la simulation avec l'expérience	174
III.1.1. Correspondance du modèle avec l'expérience après adaptation des valeurs des constantes apparentes	174
III.1.2. Influence de la concentration de NO introduite	175
III.1.3. Influence de la distance interélectrode	177
III.1.4. Influence du débit	178
III.2. Informations apportées par le modèle	179
<b>Conclusion</b>	<b>183</b>

<b>Références bibliographiques</b>	<b>184</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>187</b>
<b>LISTE DES PUBLICATIONS</b>	<b>191</b>

**ANNEXES DU CHAPITRE III**

<b>I. Niveaux d'énergie des différents états de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub></b>	<b>193</b>
I.1. Etat fondamental et premiers états excités de la molécule N <sub>2</sub>	193
I.2. Etat fondamental et premiers états excités de la molécule O <sub>2</sub>	194
<b>II. Détermination de la fonction de distribution en énergie des électrons d'après l'équation de Boltzmann</b>	<b>195</b>
<b>III. Analyses des gaz en sortie de réacteur</b>	<b>195</b>
III.1. Analyse des NO <sub>x</sub> et du CO	195
III.1.1. L'analyseur de gaz	195
III.1.2. Validation du protocole de mesure	196
III.2. Analyse des COV par GC-MS	197
III.2.1. Introduction des échantillons	198
III.2.2. Caractéristiques des colonnes capillaires et programmes de température utilisés	199
III.2.3. Etalonnage des concentrations mesurées	200
III.2.4. Méthode d'identification des composés par spectrométrie de masse	203
<b>IV. Propriétés acido-basiques dans les décharges couronne</b>	<b>204</b>
<b>V. Influence du chauffage sur le bilan matière du propylène</b>	<b>205</b>
<b>VI. Réactions en phase hétérogène</b>	<b>207</b>
VI.1. Formation de particules, mécanismes de dépôt et de polymérisation	207
VI.2. Influence d'un catalyseur en post-décharge	208
<b>Références bibliographiques</b>	<b>211</b>

**ANNEXES DU CHAPITRE IV**

<b>I. Isotopes stables et isotopes radioactifs</b>	<b>213</b>
<b>II. Utilisation des isotopes en chimie</b>	<b>213</b>
<b>III. Méthodes de détection des isotopes stables autres que la spectrométrie de masse</b>	<b>214</b>
<b>IV. Mode d'interprétation des mécanismes réactionnels par marquage isotopique</b>	<b>215</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>217</b>

**ANNEXES DU CHAPITRE V**

<b>I. Système d'équations différentielles à résoudre pour le modèle cinétique à 3 réactions</b>	<b>219</b>
<b>II. Résolution des équations différentielles par la méthode de Runge-Kutta au quatrième ordre (RK4)</b>	<b>220</b>
<b>III. Programme en fortran utilisé pour la modélisation du comportement du réacteur comme un ensemble réacteurs agités mis en série</b>	<b>220</b>



## **Introduction générale**

## **INTRODUCTION GENERALE**

Les secteurs de l'industrie et des transports sont responsables d'une grande partie des émissions polluantes dans l'atmosphère, aussi bien aux niveaux local que global. En 1992, de nombreux pays se sont engagés, dans le cadre du protocole de Kyoto sur les changements climatiques, à réduire l'ensemble de ces émissions. Ces engagements se sont traduits au niveau européen par la mise en place de nouvelles directives imposant les limites d'émissions autorisées pour de nombreux polluants et le durcissement des normes déjà existantes. Dans le domaine de la pollution automobile, ces directives se présentent sous la forme des normes 2000 et 2005 pour la composition des carburants, et des normes Euro I à IV sur les teneurs des gaz d'échappement en monoxyde de carbone, en hydrocarbures, en oxydes d'azotes et en particules. Ces normes imposent l'amélioration des techniques de traitement déjà existantes ou, si ces dernières ont atteint leurs limites économiques ou technologiques, le développement de nouveaux procédés chimiques propres. Les techniques plasma apparaissent comme une réponse avantageuse à cette problématique.

L'étude que nous allons présenter répond à la nécessité de mise en conformité des émissions d'oxydes d'azotes dans les échappements automobiles vis à vis de la norme Euro V entrant en vigueur le 1<sup>er</sup> janvier 2005. Ce travail, effectué dans le cadre du Programme National de Recherche et d'Innovation dans les Transports Terrestres et mené au sein d'un Groupement d'Intérêt Economique rassemblant établissements publics (ECODEV, laboratoires de recherche Universitaires ou du CNRS) et partenaires industriels (PSA Peugeot-Citroën et Renault), a pour objectif la mise au point d'un procédé de dépollution par plasma hors-équilibre à pression atmosphérique. Un cahier des charges définit les principales caractéristiques et contraintes techniques de cette étude.

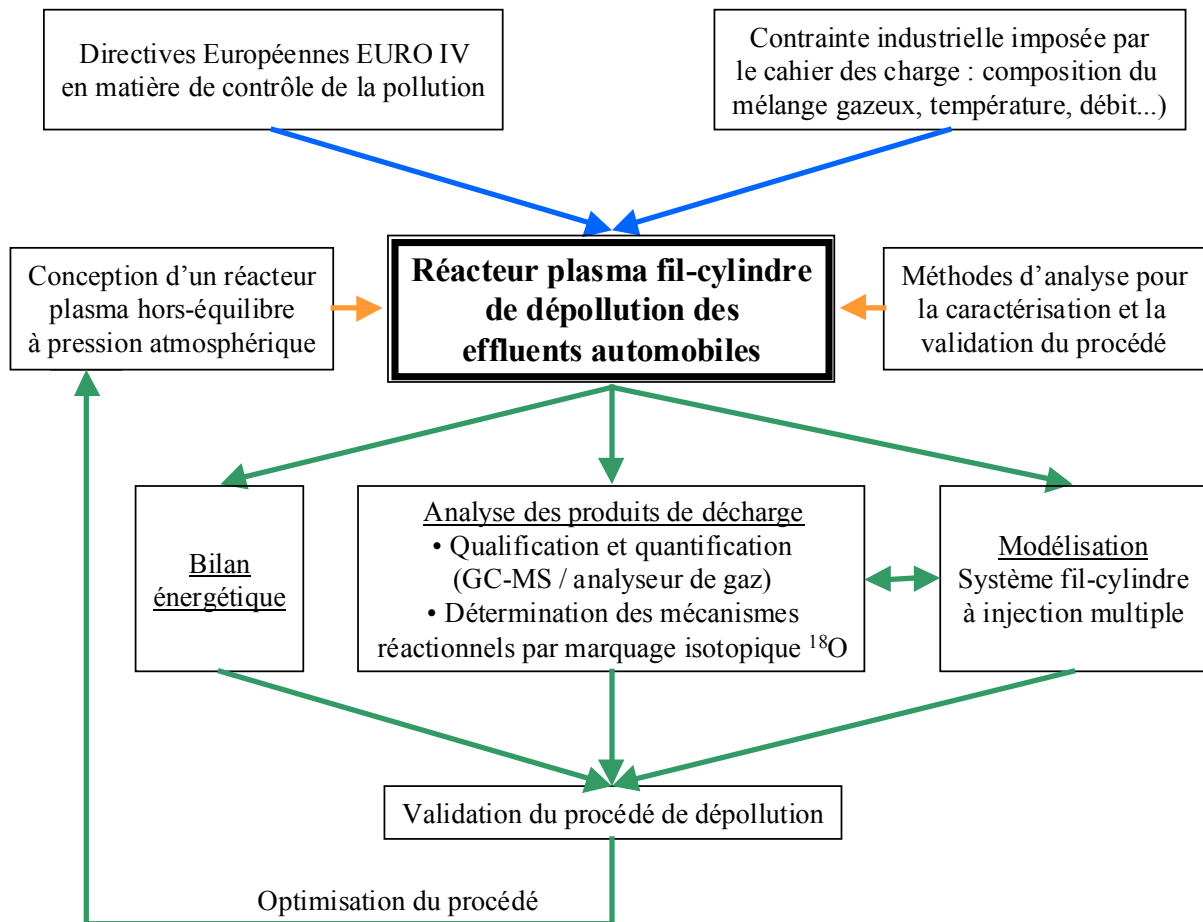
Après avoir présenté les méthodes classiques utilisées pour le traitement des échappements automobiles, nous présenterons les procédés plasma les plus adaptées à la dépollution des effluents gazeux, et notamment les décharges couronne avec barrière diélectrique que nous avons choisi d'utiliser.

Le réacteur développé au laboratoire est de géométrie fil-cylindre, ce qui permet le traitement d'importants débits de gaz, conformément au cahier des charges. Il sera alimenté par un mélange gazeux modèle N<sub>2</sub> (74,5%), O<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%), H<sub>2</sub>O (5,4%), NO (250 à

1000ppm) et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1000 ppmv) simulant un échappement automobile. Nous étudierons l'influence de nombreux paramètres physico-chimiques sur le comportement du réacteur qui sera caractérisé du point de vue physique (débit, température, distance interélectrode), électrique (tension appliquée, intensité, puissance, densité d'énergie, charge électrique) et chimique (nature des matériaux des électrodes et du diélectrique, composition du mélange gazeux en sortie de réacteur). Cette caractérisation, n'est valide que si ces mesures conduisent à l'établissement d'un bilan énergétique et d'un bilan matière. Ce dernier, établi par GC-MS (identification et quantification des composés hydrocarbonés formés par la décharge) et analyseur de gaz (quantification des oxydes d'azote), doit porter sur les espèces majoritaires, mais également sur les espèces minoritaires dont la contribution au bilan matière est négligeable mais dont la contribution au bilan de toxicité est essentielle.

L'établissement d'un bilan matière sur les espèces minoritaires, et notamment la détermination la part d'oxydes d'azotes formés par la décharge, sera effectué par marquage isotopique de l'oxygène moléculaire introduit dans le mélange gazeux. L'utilisation du traceur isotopique <sup>18</sup>O rendra possible la distinction de la part de l'oxygène moléculaire, du dioxyde de carbone et de l'eau dans les processus d'oxydation qui dominent le traitement du mélange gazeux par la décharge. La répartition de l'oxygène <sup>18</sup>O dans les produits de décharge permettra de distinguer de façon univoque les précurseurs réactionnels intervenant dans leur formation. Nous pourrons alors établir un schéma décrivant la réactivité du gaz dans la décharge.

Enfin, l'intégration des résultats électriques, des effets du vent électrique sur l'hydrodynamique d'écoulement et de la réactivité de la décharge permettront la modélisation macroscopique du comportement du réacteur fil-cylindre. Cette simulation sera confrontée aux résultats expérimentaux afin de valider la compréhension que nous avons des phénomènes physico-chimiques intervenant lors du traitement du mélange gazeux.



*Paramètres d'action:*  
*Géométrie, matériaux utilisés, température*

**Organigramme de fonctionnement d'un traitement plasma appliqué au traitement des NO<sub>x</sub> dans des effluents gazeux**





# **CHAPITRE I**

**Caractérisation des principaux polluants atmosphériques**

**Normes Européennes – Techniques de traitement**

**Cahier des charges**

## INTRODUCTION

Depuis quelques décennies, la prise de conscience collective de la pollution atmosphérique et des conséquences environnementales des rejets par l'industrie et les transports, a incité les législateurs des différents pays développés à imposer de nouvelles normes sur les émissions. Les problèmes de pollution atmosphérique ne sont pourtant pas récents puisque le philosophe romain Sénèque l'affirmait il y a 2000 ans : "Dès que j'aurai laissé derrière moi l'oppressant air de la ville et la puanteur des fumantes cheminées qui, une fois leurs feux allumés, vomissent toutes les pestilentes fumées et suies qu'elles contiennent, je me sentirai tout à fait un autre homme". Néanmoins, l'augmentation considérable de la population humaine associée au développement de l'industrie depuis plus de deux siècles ont notablement modifié la donne et les propos anecdotiques de Sénèque ne doivent pas occulter l'importance qu'ont pris les problèmes de pollution à la fin du XX<sup>ème</sup> siècle.

Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps définir la pollution atmosphérique et son champ d'influence, qui peut être local, régional ou global. Nous verrons que les principaux polluants incriminés sont les oxydes de carbone, d'azote ou de soufre, l'ozone, les composés organiques volatils (COV) ou les particules en suspension. Nous pourrions constater leurs effets sur l'environnement et sur la santé. Nous verrons aussi quelles sources, naturelles ou d'origine anthropique, sont responsables de cette pollution, et la part que représente le transport automobile.

La qualification et la quantification des différentes émissions polluantes ont permis à certains organismes, comme l'Organisation Mondiale pour la Santé, de proposer des seuils d'exposition à ne pas dépasser. Les instances européennes ont ainsi mis en place des normes de plus en plus sévères afin de limiter ces rejets. Ces normes peuvent s'appliquer à un traitement en amont ou en aval des sources d'émission (par exemple, restrictions sur la composition des carburants ou abaissement des seuils de rejet autorisés). Nous porterons alors une attention particulière aux nouvelles normes appliquées au secteur automobile.

Nous nous intéresserons ensuite aux différentes techniques utilisées pour réduire les émissions de polluants atmosphériques. Après avoir présenté les techniques traditionnelles appliquées à la dépollution des effluents automobiles (catalyse, "reburning"...), nous passerons en revue les principales applications des plasmas hors-équilibre, et notamment les décharges couronne et les décharges à barrière diélectrique, dans le domaine du traitement des gaz.

Pour finir, le cahier des charges et les objectifs de cette étude seront présentés.

## **I. LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE, LES POLLUANTS ET LEURS ORIGINES**

### **I.1. Définition de la pollution atmosphérique**

L'article premier de la loi sur l'air du 30 décembre 1996 évoque le "droit reconnu à chacun à respirer un air qui ne nuise pas à sa santé", c'est-à-dire un air dans lequel les concentrations de substances éventuellement nuisibles pour la santé humaine et les autres écosystèmes ne dépassent pas les niveaux de référence définis<sup>[1]</sup>. Les niveaux de concentration dans l'air sont significatifs de l'état de l'environnement. Ils dépendent de l'importance des rejets dans l'atmosphère liés aux activités anthropiques (chauffage, transport, activité industrielle...) et aux phénomènes naturels (volcanismes, foudre...) qui constituent des indicateurs de "pression" sur l'environnement.

On distingue trois niveaux de pollutions<sup>[2]</sup>:

#### ***1.1.1. La pollution locale (en milieu urbain)***

Elle est constatée à proximité immédiate des sources de pollution. Elle correspond à la pollution localisée par exemple sur une rue mal ventilée, une artère très fréquentée à l'heure de pointe, ou dans un quartier à l'intérieur d'une même agglomération. Les polluants en jeu sont principalement le monoxyde de carbone (CO), l'ozone (O<sub>3</sub>) produite par les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), les hydrocarbures non méthaniques (HCNM) et les composés organiques volatils (COV). La transformation photochimique de ces gaz en ozone est plus ou moins accentuée selon la situation géographique (vallée encaissée), la situation climatique (ensoleillement, faiblesse des vents) ou encore les activités industrielles. Tous ces gaz sont principalement émis par les véhicules automobiles. Les particules émises surtout par les moteurs diesel sont une autre source de pollution localisée.

#### ***1.1.2. La pollution régionale***

Elle est due à la dilution spatiale, à l'échelle d'une agglomération ou d'une vallée de montagne, des émissions polluantes. Son action dépend largement du régime météorologique (précipitation au sol par la pluie, dispersion par le vent...). Les fortes pollutions au niveau d'une grande agglomération sont essentiellement liées à la présence d'ozone (et donc à la production de NO<sub>x</sub>) et d'hydrocarbures non méthaniques.

#### ***1.1.3. La pollution globale ou mondiale***

Elle correspond à une pollution à l'échelle de la planète. Les polluants responsables de la pollution à très grande échelle, différents de ceux cités précédemment, sont ceux qui

dégradent la couche d’ozone à haute altitude et le CO<sub>2</sub>, responsable à plus de 90% de l’effet de serre. En France, les transports sont responsables pour 30% de l’effet de serre. Ce pourcentage, plus importante en France qu’à l’étranger, s’explique par la part importante que représente l’énergie nucléaire, faible émettrice de CO<sub>2</sub>, dans la production électrique totale.

Le type de pollution observé dépend donc de la nature des polluants, ce que récapitule le Tableau I.1 :

Nature de la pollution	Emission responsable
Acidification	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , HCl, NH <sub>3</sub>
Contamination du sol et des eaux	Métaux lourds, polluants organiques persistants (POPs)
Destruction de la couche d’ozone	CFC
Oxydation phototchimique	NO <sub>x</sub> , COV hors méthane
Effet de serre	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O, SF <sub>6</sub> , HFC, PFC indirectement : CO, COV, NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub>
Impact sur la santé	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , COV, CO, HCl, poussières, métaux lourds, POPs

Tableau I.1 : Impact des substances rejetées dans l’atmosphère

## I.2. Les principaux polluants automobiles et leurs effets sur la santé

### I.2.1. Les oxydes de Soufre (SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub>)

Les émissions oxydes de soufre dans l’atmosphère urbaine proviennent principalement de la combustion de combustibles fossiles. Le soufre est principalement rejeté sous la forme de SO<sub>2</sub> (95%) et de SO<sub>3</sub> (1 à 2%). Environ 2% sont piégés dans les cendres volantes et 1% se retrouve dans les scories<sup>[3]</sup>. Le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) est un gaz incolore plus lourd que l’air, ininflammable et d’odeur piquante, qui irrite les yeux et les voies respiratoires<sup>[4]</sup>. Le SO<sub>2</sub> seul ne présente pas de graves signes pathologiques par rapport aux effets exercés par des couples SO<sub>2</sub>-polluant atmosphérique. Il s’agit alors d’une synergie avec d’autres types de polluants, notamment les particules solides en suspension, qui se trouvent dans l’atmosphère en même temps que le SO<sub>2</sub>. Ce phénomène est connu sous le nom d’ “effet cocktail”.

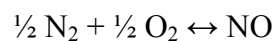
Une étude britannique indique que les concentrations annuelles de SO<sub>2</sub> dans les grandes villes sont nettement inférieures à 35 ppb (10 à 20 ppb en moyenne) mais les maxima horaires, quoique peu fréquents, peuvent atteindre 750 ppb. Les niveaux naturels se situent quant à eux autour de 2 ppb<sup>[5]</sup>. En France, le Ministère du Travail a fixé à 5 ppm la valeur limite d’exposition qui peut être admise dans l’air des locaux de travail.

### *1.2.2. Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)*

Il existe plusieurs oxydes d'azote : le protoxyde (N<sub>2</sub>O), le monoxyde (NO), le dioxyde (NO<sub>2</sub>, connu également sous sa forme dimère, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), le trioxyde (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et le pentoxyde (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). De tous ces oxydes, seuls NO et NO<sub>2</sub> jouent un rôle important dans la pollution atmosphérique et sont désignés sous la forme abrégée NO<sub>x</sub>. Le N<sub>2</sub>O (gaz hilarant), considéré comme inoffensif il y a encore quelques années, est aujourd'hui reconnu comme nocif (puissant gaz à effet de serre).

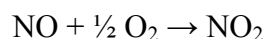
Le NO est un gaz incolore à température ordinaire. Il est peu soluble dans l'eau. Son odeur, douceâtre ou piquante, est perceptible dès 0,3 ppm<sup>[6]</sup>. Le NO<sub>2</sub> ne se présente quant à lui pas comme une espèce moléculaire pure. A des températures inférieures à -11°C, il est polymérisé en dimère N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tandis qu'à des températures supérieures à 158°C, seule la forme monomère subsiste. Aux températures de 27°C, 64°C et 100°C, les proportions N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/NO<sub>2</sub> sont respectivement 80%-20%, 50%-50% et 10%-90%<sup>[6]</sup>.

Les divers bilans d'émission montrent la part croissante des rejets de NO<sub>x</sub> provenant des activités humaines, dont l'importance dépasse celle des ressources naturelles dans l'hémisphère nord depuis une vingtaine d'années. Le NO est essentiellement formé par réaction de l'azote moléculaire avec l'oxygène moléculaire de l'air à haute température par la réaction d'équilibre endothermique suivante :



L'abaissement de la température entraîne la dissociation du NO formé sauf si le refroidissement est très rapide (au moins 20.000°C/s). Le NO subit alors une "trempe" et peut subsister en proportion importante dans l'effluent gazeux. Cette condition est remplie dans les fours ou, bien mieux encore, dans les cylindres des moteurs des véhicules automobiles (100.000°C/s pour un régime moteur de 2.000 tours/min)<sup>[3]</sup>.

La présence du NO<sub>2</sub> dans l'atmosphère est principalement due à l'oxydation directe et lente du NO :



Les expérimentations ont montré que le NO<sub>2</sub> est quatre fois plus toxique que le NO et dix fois plus toxique que le CO. Le mécanisme de l'intoxication par le NO repose sur la réduction de l'oxyhémoglobine en un composé stable (méthémoglobine) et qui n'est plus capable de fixer l'oxygène. Il s'ensuit une diminution de la capacité du sang à transporter l'oxygène ce qui entraîne des cas d'hypoxie. Les doses élevées de méthémoglobine se manifestent par une cyanose dès que 10 à 15% de l'hémoglobine totale est atteinte (les sujets ont alors une coloration bleuâtre caractéristique. Le NO<sub>2</sub> provoque quant à lui une

modification des tissus spécifiques de la structure des poumons. Cette modification est réversible mais peut être un facteur d'emphysème pulmonaire si l'agression est répétée. Les  $\text{NO}_x$  ont aussi un effet nocif sur les végétaux et réagissent avec l'eau de pluie pour former de l'acide nitrique (pluies acides). Il convient de préciser que l'eau de pluie normale (non polluée) possède un pH de 5,6 alors que le pH moyen des pluies d'Europe est inférieur à 4,5.

Les concentrations moyennes annuelles de dioxyde d'azote dans les zones urbaines sont généralement comprises entre 10 et 45 ppb. Les niveaux changent cependant de manière significative tout au long de la journée, avec des maxima se produisant généralement deux fois par jour aux heures de pointe. Les concentrations peuvent alors atteindre 200 ppb.

Il faut enfin noter que la présence d'autres polluants comme les COV peut modifier, par des réactions plus ou moins complexes, le cycle des  $\text{NO}_x$  dans l'atmosphère (Figure I.1).

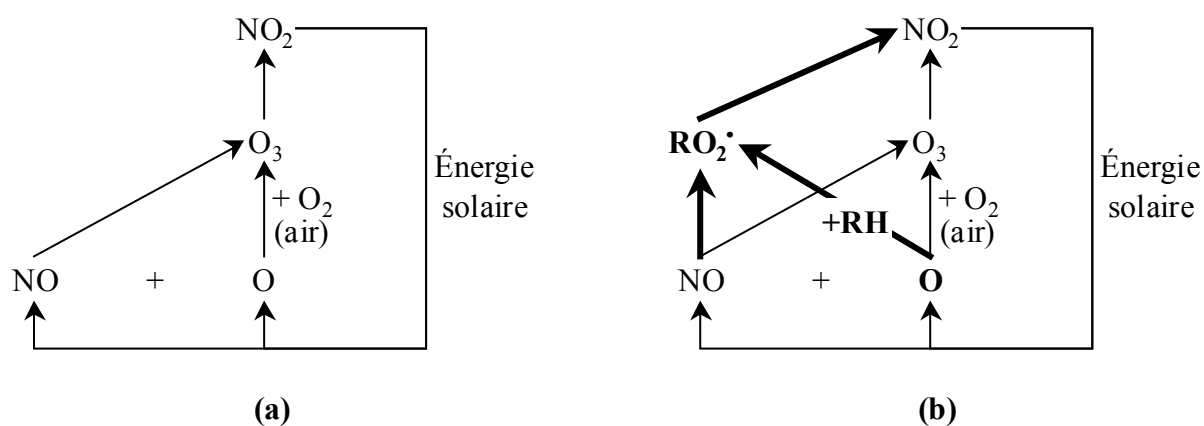


Figure I.1 : Cycle des  $\text{NO}_x$  en atmosphère non polluée (a) et en atmosphère polluée par des hydrocarbures (b)<sup>[3]</sup>.

### I.2.3. L'ozone ( $\text{O}_3$ )

L'ozone est une des variétés stables de l'oxygène. Il joue un rôle important dans l'atmosphère en filtrant les rayonnements solaires ultraviolets ( $240 \text{ nm} < \lambda < 300 \text{ nm}$ ), extrêmement dangereux pour les végétaux et les êtres vivants. Cet ozone stratosphérique est bénéfique et se concentre à 90% à une altitude de 20 à 50 km (avec une concentration maximale de 5 à 6 ppmv à 25 km d'altitude) ou il est responsable du "réchauffement" de l'atmosphère à  $0^\circ\text{C}$  environ. Pour apprécier les quantités d'ozone présentes dans l'atmosphère, deux méthodes sont utilisées en considérant, soit les "concentrations locales", exprimées en pressions partielles, soit les "intégrales verticales de colonnes infinies" exprimées en épaisseur réduite aux conditions normales de température et de pression. L'épaisseur réduite de l'ozone stratosphérique est de 1 à 4 mm. L'ozone stratosphérique se forme à la suite de la dissociation d'une molécule d'oxygène par l'action des radiations

solaires ( $\lambda < 250 \text{ nm}$ ). L'atome O, radical libre ainsi formé, s'associe alors à une molécule d'oxygène<sup>[7]</sup> :



Dans la troposphère, en revanche, la pollution photochimique engendre des niveaux d'ozone qui, bien que contribuant que pour quelques centièmes à l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique, posent divers problèmes sanitaires (irritation des muqueuses à œdèmes pulmonaires suivant la concentration) et environnementaux (effet de serre, effet sur les végétaux...). Cet ozone se forme par oxydation photochimique de CO, CH<sub>4</sub> et d'autres hydrocarbures en présence d'oxydes d'azote.

A pression et à température ambiante, l'ozone est un gaz incolore et de couleur bleutée lorsqu'on l'observe sous une épaisseur suffisante. Son odeur piquante caractéristique est décelable dès 0,01 ppm<sup>[8]</sup>. Toutefois, la présence associée de façon fréquente d'oxydes d'azote masque sa perception. L'ozone est un agent d'oxydation puissant qui peut être la source de réactions violentes avec de nombreux composés minéraux ou organiques.

### ***1.2.4. Les oxydes de carbone (CO et CO<sub>2</sub>)***

Le monoxyde de carbone (CO) est le polluant que l'on trouve en proportion la plus importante dans l'atmosphère urbaine. Il est le résultat d'une combustion de matière organique en présence d'une quantité insuffisante d'oxygène. Le CO est un gaz asphyxiant parce qu'il réagit avec l'hémoglobine du sang, en compétition avec l'oxygène pour former un composé relativement stable, la carboxyhémoglobine, ce qui altère le transport de l'oxygène vers les différents organes. Le sang des habitants d'une grande ville renferme 1 à 2% de carboxyhémoglobine du fait de la respiration d'un air pollué par les véhicules automobile, celui des fumeurs en renferme plus de 4 à 5%.

Le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est, quant à lui, le produit final de la combustion des combustibles fossiles, lorsqu'une quantité d'air suffisante est apportée au foyer. La concentration moyenne en CO<sub>2</sub> dans l'environnement, loin de toute agglomération ou de toute source locale de pollution, est de 300 ppm. Dans les villes, où sont concentrées des sources fixes et mobiles, la teneur en CO<sub>2</sub> peut dépasser 600 ppm. Le CO<sub>2</sub> est un gaz incolore et inodore. Les premières manifestations sur l'homme apparaissent lors de l'inhalation d'une atmosphère contenant 2% de CO<sub>2</sub> (augmentation de l'amplitude respiratoire) et s'aggravent pour des concentrations plus importantes. Toutefois, la principale préoccupation liée au CO<sub>2</sub> en matière de pollution est l'effet de serre qu'il engendre. On considère que le CO<sub>2</sub> est



responsable de la moitié de l'effet de serre, les autres gaz mis en cause étant le méthane ( $\text{CH}_4$ ), le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ), les chlorofluorocarbones (CFC) et l'ozone troposphérique ( $\text{O}_3$ ). Le pouvoir de réchauffement global (PRG) lié à ces gaz est variable et est généralement calculé en prenant comme référence le PRG du  $\text{CO}_2$ . Ainsi, nous avons :

$$\begin{array}{ll} \text{PRG}_{\text{CO}_2} = 1 \text{ par définition} & \text{PRG}_{\text{CH}_4} = 21 \\ \text{PRG}_{\text{N}_2\text{O}} = 310 & \text{PRG}_{\text{SF}_6} = 23.900 \end{array}$$

L'augmentation de l'effet de serre par l'émission massive de  $\text{CO}_2$  notamment, entraîne un réchauffement du climat à l'échelle planétaire, ce qui peut avoir de graves conséquences humaines, socio-économiques et écologiques.

### ***1.2.5. Les composés organiques volatils (COV)***

Les composés organiques volatils (COV) sont des substances dont la tension de vapeur à température ambiante est suffisamment élevée pour être presque totalement à l'état de vapeur. L'Environmental Protection Agency (EPA) précise qu'il s'agit de composés organiques ayant en commun "une tension de vapeur supérieure à 0,13 Pa à 0°C" et "une longévité et une réactivité suffisante avec l'atmosphère pour pouvoir participer à des réactions photochimiques, donc susceptibles d'intervenir dans des phénomènes de smog, de dépérissement forestier et d'effets de serre". En Europe, dans la proposition de directive communautaire sur la réduction des émissions de solvants dans l'atmosphère, le seuil de tension de vapeur au-delà duquel le composé organique est considéré être volatil est 10 Pa à 293,15 K<sup>[9]</sup>. Les définitions américaines et européennes sont donc très différentes et rendent difficile toute comparaison des flux émis dans l'atmosphère ou des réglementations. Cette différence de définition est une source de disparités concurrentielles entre les Etats-Unis et l'Europe.

Plus généralement, trois grandes familles de produits sont discernables en fonction de leur température d'ébullition : les COV ( $T_{\text{Eb}} < 150\text{-}200^\circ\text{C}$ ), les Semi-Volatils ( $200^\circ\text{C} < T_{\text{Eb}} < 500^\circ\text{C}$ ) et les Lourds ( $T_{\text{Eb}} > 500^\circ\text{C}$ )<sup>[3]</sup>. Jusqu'à une date récente, le méthane dont on connaissait mal les sources et les flux était généralement inclus dans la catégorie des COV. Actuellement, du fait de sa concentration non négligeable dans l'atmosphère et de sa forte contribution dans l'effet de serre, le méthane est comptabilisé séparément des COV bien que, du point de vue purement chimique, ce soit réellement un COV. On parle alors maintenant de Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM ou NMVOC en anglais). Dans la liste de l'Union Européenne figurent 118 polluants organiques dont 73 prioritaires. La désignation de ces substances est fondée sur des critères de toxicité, de persistance, de bioaccumulation et d'universalité dans les effluents industriels. Dans les COV, on trouve

donc : solvants, hydrocarbures (HC), ChloroFluoroCarbones (CFC), Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), Composés Organiques Soufrés (COS), Composés Organiques Oxygénés (esters, cétones, alcools), amines, etc.

Les hydrocarbures ne présentent, par exemple, pas d'effets directs particuliers sur l'environnement mais agissent indirectement sur la formation de l'ozone et sont susceptibles, à fortes concentrations d'entraîner des effets sur le système nerveux central. Le 1,3 butadiène et le benzène sont notamment à surveiller.

Les composés organiques oxygénés, qui résultent notamment de l'usage d'additifs ou de carburants oxygénés, sont surtout le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, dont le caractère toxique est bien connu (sécrétions lacrymales et nasale voire action mutagène pour le formaldéhyde). Ces deux composés font l'objet d'une vigilance particulière aux Etats-Unis.

Les HAP sont quant à eux particulièrement redoutés pour les propriétés cancérogènes de certains d'entre eux (benzo(a)pyrène et benzo(a)anthracène). Des recherches sont en cours sur ces substances. Les concentrations des principaux HAP carcinogènes sont environ 4 fois plus élevées au voisinage des rues à fort trafic qu'en milieu urbain peu exposé. L'OMS considère que, dans l'état actuel des connaissances concernant le risque carcinogène lié aux HAP, il n'est pas possible de définir un niveau d'exposition sans danger.

Les COV peuvent se trouver en mélange dans les effluents à caractériser. Leur mesure en continu est possible et aisée à travers la détermination d'un indice global, indice dont la valeur dépendra de la technique d'analyse choisie. Une détermination qualitative et quantitative, quoique plus délicate à mettre au point, est également possible, en semi-continu grâce aux techniques chromatographiques ou en continu par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par spectrométrie d'absorption optique différentielle (DOAS).

Concernant les effets des COV, certains sont photochimiquement réactifs dans l'atmosphère, d'autres peuvent avoir des effets biologiques, être odorants, participer à l'effet de serre, etc. Il est pratiquement impossible d'étudier la toxicologie de tous les composés et d'imposer des normes de qualité de l'air pour chaque composé chimique. Même si l'on disposait d'une telle information, on serait encore confronté au problème d'un mélange complexe et de ses nombreuses interactions possibles (synergies ou additions).

### ***1.2.6. Les particules en suspension***

Les nombreuses études concernant les problèmes de pollution atmosphérique effectuées ces dernières années ont mis en évidence, au côté des polluants gazeux classiques (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>,

Ozone), le rôle important de la fraction particulaire solide et ses effets sur la santé humaine (problèmes respiratoires, cardio-vasculaires et possibilités de cancer). Les effets nocifs des particules chez l'homme sont liés à leur taille et à leur composition chimique :

- Les grosses particules (plus de 10 micromètres) sont retenues par les voies respiratoires supérieures et sont rapidement rejetées.
- Les particules moyennes et fines (de 0,01 à 3 micromètres) pénètrent plus profondément et restent bloquées au niveau alvéolaire. Leur temps d'élimination est 100 fois supérieur à celui des grosses particules.
- Les particules ultra-fines (moins de 1 nanomètre) se comportent comme un gaz et ressortent après inhalation.

Les particules émises par les véhicules à essence avec ou sans catalyseur et les diesels se situent principalement dans le gamme des fines particules de 0,1 à 0,3 microns, dont environ 60% se déposent dans le poumon profond. Le tabac est lui aussi une source importante de particules.

Ces constatations ont amené la CEE à inclure dans la liste des polluants à surveiller, les particules fines (PM10 : particules inférieures à 10  $\mu\text{m}$ ) qui peuvent pénétrer profondément dans les poumons. Sous le nom de particules sont regroupées les poussières, les envols provenant de la combustion, la condensation de vapeurs de métaux, les particules de suie, de goudron, de fumée...

Dans les zones urbaines, les concentrations moyennes de particules mesurées annuellement sont de 10 à 40  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , dans les zones rurales, elles vont de 0 à 10  $\mu\text{g.m}^{-3}$ . Pendant les épisodes de pollution, les niveaux de particules en suspension mesurés peuvent atteindre plusieurs centaines de microgrammes par mètre cube.

### ***1.2.7. Durée de vie des polluants et variation journalière de leur concentration dans l'atmosphère***

La durée de vie des polluants dans l'atmosphère est très variable. Elle dépend des propriétés physico-chimiques des polluants, mais aussi de la météorologie. En effet, les mouvements de l'atmosphère (mouvements horizontaux dus aux vents ou mouvements verticaux dus aux ascendances) et les précipitations (plaquage des particules au sol et dissolution de certains polluants comme le  $\text{NO}_2$  ou le  $\text{SO}_2$  provoquant des pluies acides) contribuent grandement à la dispersion des polluants. Les durées de vie des principaux polluants sont :

Ozone (O <sub>3</sub> ) :	quelques heures
NO <sub>x</sub> :	1,5 jour
Dioxyde de soufre (SO <sub>x</sub> ) :	5 jours
Particules PM10 :	quelques semaines
COV :	½ à 60 jour(s)
Monoxyde de carbone (CO) :	2 mois

Les concentrations en polluants varient aussi au cours de la journée, notamment dans les zones urbaines en raison de la forte activité humaine que l'on y trouve. Les variations quotidiennes de la concentration d'oxydes d'azote dans l'air illustrent parfaitement cette observation. On peut en effet noter un minimum de concentration au milieu de la nuit, lorsque la circulation automobile est pratiquement nulle, et deux maxima vers 8h et entre 16 et 19h. Entre 9h et 16h, la concentration en NO<sub>x</sub> dans l'air est plus faible qu'aux "heures de pointe" mais reste importante.

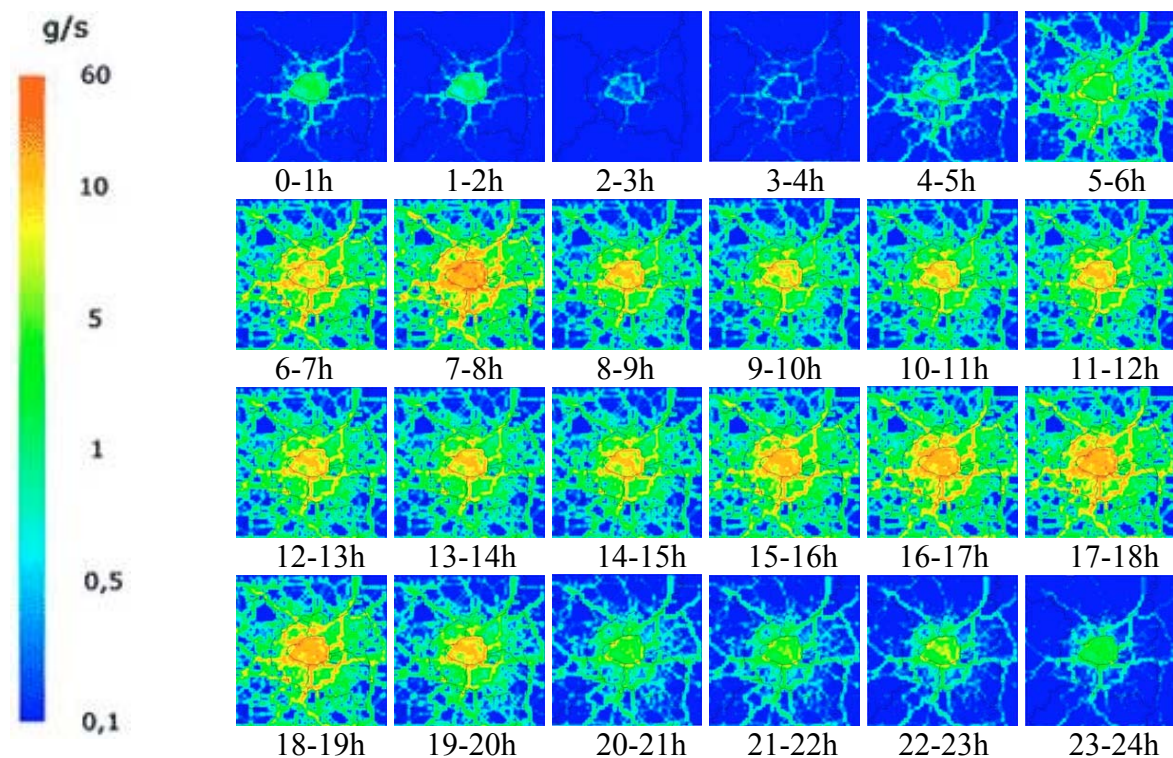


Figure I.2 : Evolution horaire des concentrations de NO<sub>x</sub> pour la région parisienne<sup>[10]</sup>

### I.3. Sources d'émission des polluants atmosphériques

Après avoir défini les principaux polluants et leurs effets sur la santé, il convient de préciser quelles sont les sources responsables de ces émissions. Ces sources peuvent être naturelles ou liées à l'activité humaine, ce qui a une importance certaine sur leur répartition globale autour de la planète. Toutefois, comme l'atmosphère est un système dynamique

extrêmement complexe, et malgré le grand nombre d'études menées sur le sujet, les estimations des émissions à l'échelle de la planète sont parfois divergentes, ce qui rend difficile l'estimation de la part naturelle et de la part anthropique de la pollution. Il est néanmoins évident que cette dernière est beaucoup plus importante à proximité des zones très peuplées.

### *1.3.1. Les sources naturelles*

Ces sources naturelles de pollution sont responsables, selon les estimations du "United Nations Environment Programme" de 1983 de l'émission de 80 à 288 millions de tonnes d'oxyde de soufre par an (contre 79 millions pour les sources anthropiques) et de 20 à 90 millions de tonnes d'oxydes d'azote par an (contre 22 millions pour les sources anthropiques)<sup>[5]</sup>. De plus, 10 à 15% de l'ozone que l'on retrouve au niveau du sol est d'origine stratosphérique où il est formé par réaction photochimique de l'oxygène avec le rayonnement ultraviolet émis par le soleil. Chaque année, environ 400 milliards de tonnes de CO<sub>2</sub> sont dégagées par la respiration, la fermentation ou le volcanisme.

#### *1.3.1.1. Le volcanisme*

L'activité volcanique est responsable du rejet dans l'atmosphère de quantités importantes de cendres, d'oxydes de carbone (CO, CO<sub>2</sub>) ou de soufre (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>). Ainsi, chaque année, 30 millions de tonnes de poussières et d'aérosols sont émises dans l'atmosphère par les volcans. Ces aérosols, dont les gouttelettes mesurent typiquement entre 0,3 et 0,5 µm, se forment généralement par réaction du SO<sub>2</sub> avec l'eau contenue dans l'atmosphère. Ils peuvent alors catalyser des réactions hétérogènes qui affectent la couche d'ozone stratosphérique (conversion de réserves stables de chlore comme HCl et ClONO<sub>2</sub>, en espèces chlorées photochimiquement actives comme Cl<sub>2</sub> ou ClNO<sub>2</sub>). La formation dans la stratosphère d'aérosols sulfatés peut aussi avoir une influence sur le bilan radiatif de la planète, les températures atmosphériques (éruption du Pinatubo : -0,5°C en 1992, éruption d'El Chichón au Mexique en 1982 : -0,3°C) et de surface, la météo régionale, les changements climatiques et la chimie atmosphérique. Lors de l'éruption du Pinatubo (du 12 au 16 juin 1991), les mesures d'émissions d'aérosols et de poussières (entre 8,4 et 10,4 km<sup>3</sup> d'éjectas projetés dans l'atmosphère<sup>[11]</sup>) et leurs effets sur le système climatique de la terre ont permis la validation d'une nouvelle génération de modèles de circulation globale et une meilleure compréhension de la dispersion et de la décomposition de ces aérosols. La figure suivante présente les mesures de densité optique effectuées par le satellite SAGE II

(Stratospheric Aerosol and Gas Experiment II) mettant en évidence l'obscurcissement de l'atmosphère entre avril 1991 (avant l'éruption) et décembre 1993 (plus de deux ans après l'éruption) :

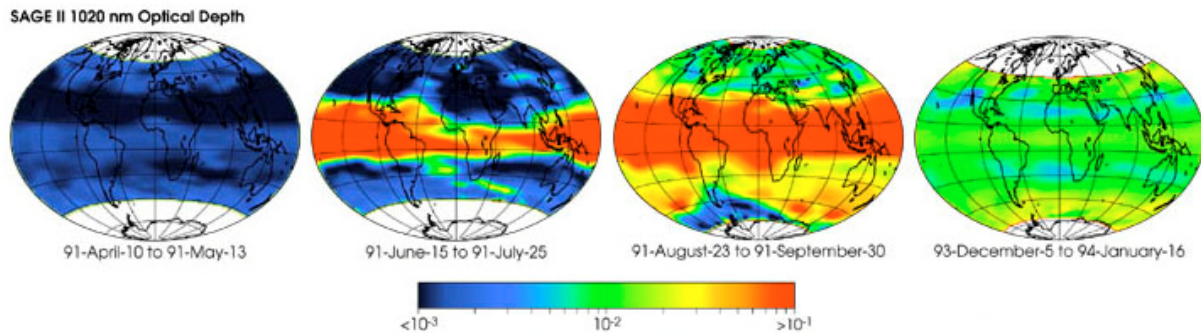


Figure I.3 :Variation de la densité optique de l'atmosphère associée à l'éruption du Pinatubo

### 1.3.1.2. La foudre

La foudre est la principale source d'émission d'oxydes d'azote dans la partie supérieure de la troposphère. Elle est responsable de plus d'un quart de la production mondiale de  $\text{NO}_x$  [12].

La foudre peut apparaître à l'intérieur même d'un nuage ou bien entre un nuage et le sol. En général, un coup de foudre complet dure de 0,01 à 2 secondes. Le coup de foudre commence par le développement d'un système de précurseurs (prédécharges faiblement lumineuses se déplaçant à plus de  $200 \text{ km.s}^{-1}$ ). Lorsque le contact est établi une puissante décharge (arc en retour) remonte alors vers le nuage à plus de  $40.000 \text{ km.s}^{-1}$ . Cet arc est caractérisé par un intense courant impulsionnel de 25.000 ampères en moyenne (valeur crête comprise entre 3.000 et 200.000 ampères) et donne naissance à des phénomènes de couplage électrodynamiques. La phase de courant persistant (quelques centaines d'ampères) qui fait suite au premier arc en retour, provoque des effets thermiques importants : dans le canal ionisé, la température atteint 20.000 à 30.000 K et une violente lumière est émise (plasma thermique). L'élévation de pression explosive due à l'échauffement du canal produit alors une onde de choc acoustique : le tonnerre. La puissance instantanée des décharges électriques nuage-sol est généralement voisine de 20.000 mégawatts.

Les hautes pressions et les hautes températures qui règnent le long du canal provoquent la dissociation des molécules d'azote et d'oxygène dont les fragments se recombinaient pour former des oxydes d'azote. Généralement, plus la décharge est violente, plus la production de  $\text{NO}_x$  est importante. Comme l'apparition de la foudre est souvent associée à la pluie, le  $\text{NO}_2$  produit peut réagir avec l'eau pour former de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). Chaque décharge

nuage-sol produit en moyenne  $7.10^{26}$  molécules de NO (soit environ 30 kg)<sup>[13]</sup>. Si l'on considère que dans le monde, la foudre frappe le sol entre 50 et 100 fois par seconde, la production de NO<sub>x</sub> qui en résulte représente chaque année plus de 100 millions de tonnes.

#### *1.3.1.3. Autres sources naturelles de pollution*

Chaque année, 400 millions de tonnes de poussières et d'aérosols sont émis dans l'atmosphère suite à l'érosion éolienne. A cela s'ajoutent environ un milliard de tonnes de particules minérales transportées dans l'atmosphère à partir des zones arides et semi-arides du Globe, principalement du nord de l'Afrique<sup>[14]</sup>.

Les embruns marins soulevés par le vent (1,2 milliards de tonnes de poussières et d'aérosols dont 40 millions de tonnes de soufre), les incendies naturels (souvent dus à la foudre), la décomposition bactérienne de matières organiques (émission de SO<sub>2</sub> ou de NO) ou les poussières extraterrestres (50.000 à 350.000 tonnes de poussières contenant des métaux lourds) contribuent aussi à la pollution atmosphérique naturelle.

#### *1.3.2. Les sources anthropiques*

Les risques de modification du climat de la planète et la détérioration de l'environnement par l'activité humaine sont désormais bien connus. Tout commence par une constatation qui ne souffre aucune ambiguïté : depuis le début de l'ère industrielle, la composition chimique de l'atmosphère a subi une évolution brutale, sans précédent au cours des derniers milliers d'années. Cette constatation résulte de mesures qui ont été faites soit dans des bulles d'air emprisonnées par les glaciers (pour les climats anciens), soit plus directement à partir d'un réseau planétaire qui est allé en s'étoffant au cours des dernières décennies. La teneur en dioxyde de carbone, dont la valeur au cours des 400.000 dernières années avait oscillé entre 180 ppm et 280 ppm a brusquement dépassé 360 ppm<sup>[15]</sup>. D'après l'UNEP (United Nations Environment Programme), en 1992, les industries des 50 principaux pays émetteurs de CO<sub>2</sub> ont libéré plus de 20 milliards de tonnes de ce gaz dans l'atmosphère (Les Etats-Unis arrivent en tête avec 4,88 milliards de tonnes, la France est en 11<sup>ème</sup> position avec 362 millions de tonnes)<sup>[16]</sup>. Mais les conséquences les plus immédiates de cette pollution anthropique se rencontrent au niveau local et affectent le bien-être d'une grande part de la population mondiale qui vit en milieu urbain.

1.3.2.1. Niveau, répartition sectorielle et évolution des émissions polluantes d'origine anthropiques

Les quantités de polluants émis par l'activité humaine dans le monde varient fortement en fonction de la nature du polluant et du pays concerné (influence du niveau de développement ou de la population). Ainsi, les pays les plus industrialisés sont les plus gros émetteurs de gaz à effet de serre. Les graphiques suivants présentent les principales sources de pollution atmosphérique en France :

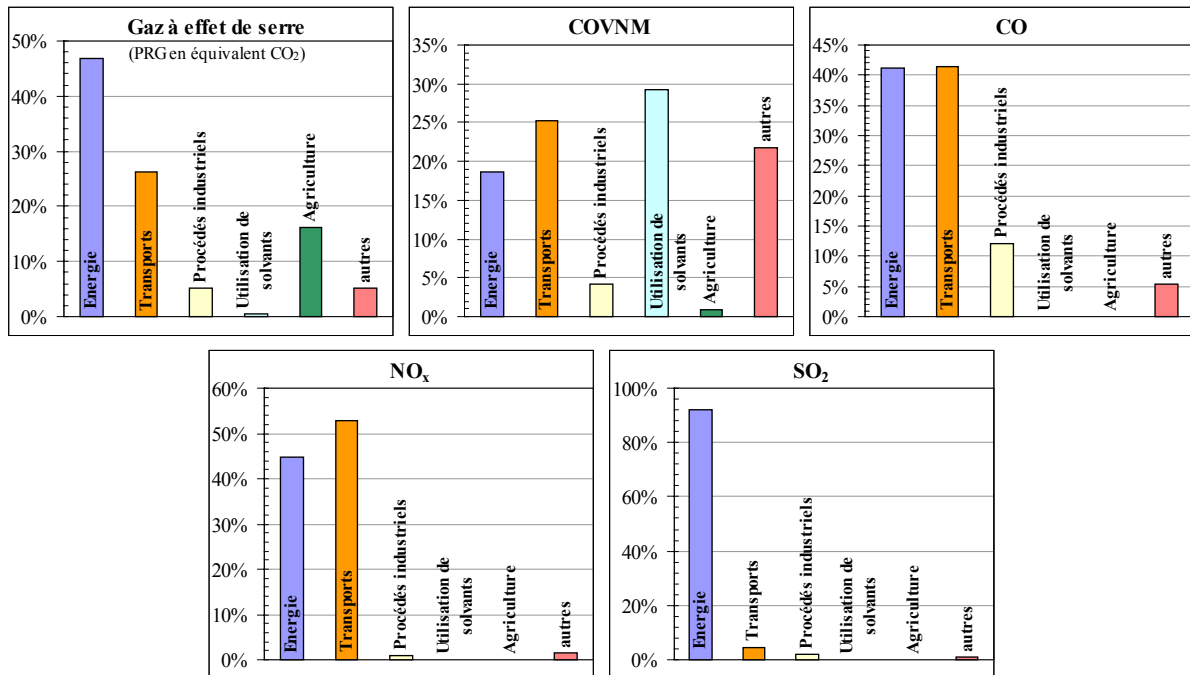


Figure I.4 : Répartition sectorielle des sources d'émissions des principaux polluants atmosphériques en France pour l'année 2001<sup>[17]</sup>

Ces graphiques nous permettent de constater que les principaux polluants atmosphériques sont émis par les secteurs de l'énergie (dans le monde, la production d'électricité est issue à 40,5% du pétrole, à 26,5% du charbon, à 22% du gaz naturel et à 7,5% du nucléaire)<sup>[18]</sup> et du transport. Nous pouvons constater que ces secteurs émettent dans toutes les familles de polluants atmosphériques. Il est au demeurant intéressant de constater que ces secteurs reposent essentiellement sur la combustion (produits pétroliers, gaz naturel, bois, charbon...).

Pour compléter l'aperçu des émissions polluantes d'origine anthropique, il convient de situer les émissions polluantes en France et leur évolution lors de la dernière décennie dans le contexte international (figure suivante).



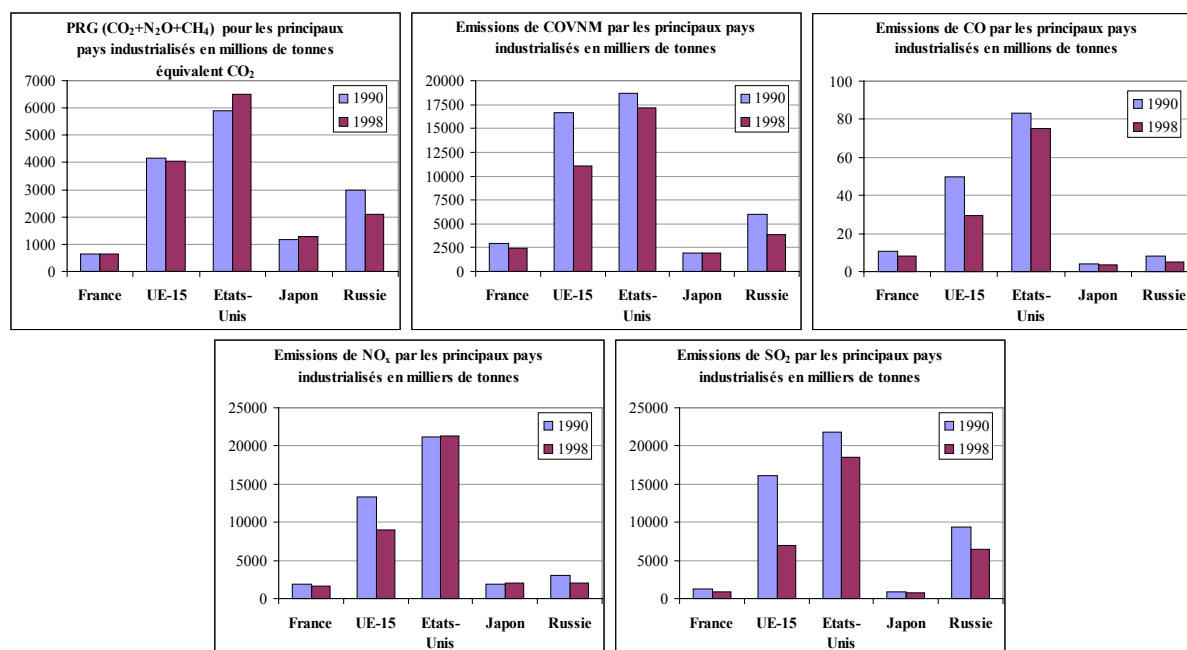


Figure I.5 : Evolution des émissions des principaux polluants atmosphériques pour différents pays industrialisés en 1990 et 1998<sup>[17]</sup>

Ces graphiques nous permettent de constater que les volumes d'émissions des polluants atmosphériques ont globalement diminué ces dernières années, excepté pour le CO<sub>2</sub> qui est, avec l'eau, le produit ultime des procédés de combustion. Cette tendance s'explique par l'instauration, depuis plusieurs années, de réglementations, de normes et de taxes en vue de limiter les émissions polluantes. Malgré l'augmentation des besoins énergétiques de ces pays, les technologies employées ont été rendues de moins en moins polluantes (action corrective : filtrage et lavage des fumées, réduction catalytique ; action préventive : choix de carburants moins polluants, modification de procédés industriels, etc.).

### 1.3.2.2. Emissions d'échappements moteurs – Cas de l'automobile

Le développement de tous les moyens de transport (terrestre, maritime, aérien) a entraîné une pollution spécifique importante. Nous n'aborderons dans cette partie que le cas des moteurs des véhicules terrestres. En France, les véhicules à moteur brûlent plus de 50% du pétrole consommé<sup>[3]</sup> et sont considérés comme les principaux responsables de la pollution atmosphérique urbaine. En 1999, ils ont émis 28.000 tonnes de SO<sub>2</sub>, 728.000 tonnes de NO<sub>x</sub>, 577.000 tonnes de COVNM et 3.071.000 tonnes de CO.

Pour les véhicules équipés de moteurs à essence, les polluants proviennent des gaz d'échappement, des gaz de respiration du carter, de la ventilation des hydrocarbures présents dans le réservoir ou du rejet d'hydrocarbures par le carburateur (élévation de la température sous le capot lors de la demi-heure qui suit l'arrêt du moteur). Les émissions polluantes des

véhicules à moteur diesel ne proviennent quant à elles que des gaz d'échappement. Le fonctionnement normal du moteur à essence conduit à émettre quantité d'imbrûlés tandis que le moteur Diesel émet, lors du fonctionnement en surcharge, des suies provenant du craquage des vapeurs de gazole ou des imbrûlés liquides. Le tableau suivant présente la composition des principaux gaz d'échappement des véhicules routiers :

Polluant (% de	Moteur essence			Moteur Diesel		
	max.	min.	moyenne	max.	min.	moyenne
CO <sub>2</sub>	15,0	2,7	9,0	13,8	0,7	9,0
CO	13,5	0,2	4,0	7,6		0,1
O <sub>2</sub>	17,4	0	4,0	20	0,5	9,0
H <sub>2</sub>	5,8	0	2,0	2,5	0	0,03
HC	4,0	0	0,5	0,5	0	0,02
Aldéhydes	0,03	0	0,004	0,0037	0	0,002
NO <sub>x</sub>	0,20	0	0,06	0,15	0	0,04
SO <sub>2</sub>	0,008	0	0,006	0,03	0,01	0,02

Tableau I.2 : Composition des gaz d'échappement des véhicules routiers<sup>[3]</sup>

Une importante réduction des émissions polluantes dans le cas de l'automobile est observée depuis une décennie. Elle est due à l'application des normes d'émission de polluants de plus en plus sévères qui a conduit à une amélioration des conditions de fonctionnement moteur et au traitement des effluents en sortie de celui-ci. Cette diminution des émissions polluantes se fait toutefois sentir avec retard en raison du délai nécessaire au renouvellement du parc automobile. En effet, sans mesures incitatives, le délai de renouvellement du parc est de l'ordre de 15 à 20 ans. Au 1<sup>er</sup> janvier 2000, l'âge moyen du parc automobile français était de 7,5 ans, le quart de ce parc étant composé de véhicules âgés de plus de 10 ans (donc non soumis aux normes Euro I à leur mise sur le marché), 7% de véhicules âgés de plus de 15 ans et 4% environ de véhicules de plus de 20 ans ; enfin, l'âge moyen de sortie du parc était de 12,6 ans (contre 11,6 en Allemagne). Or, à titre d'exemple, une voiture équipée d'un moteur à essence mise sur le marché il y a quinze ans émet, par rapport à un véhicule neuf actuel, vingt fois plus de monoxyde de carbone et dix à quinze fois plus d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures imbrûlés (quant aux actuels modèles à moteur diesel, ils rejettent cinq fois moins de particules que ceux commercialisés en 1985).

Compte tenu de la structure actuelle du parc automobile français, 20% des véhicules génèrent 60% de la pollution atmosphérique (CO, NO<sub>x</sub> et HC)<sup>[1]</sup>. Le schéma suivant présente l'évolution des émissions de polluants automobiles en France depuis les 60 dernières années (l'aire bleutée en arrière plan des courbes d'émissions représente l'évolution du parc automobile lors de la même période) :

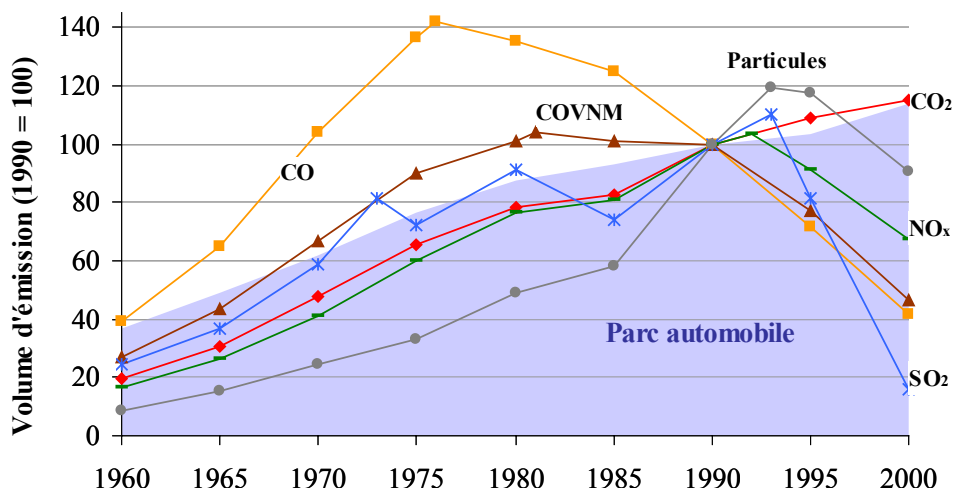


Figure I.6 : Evolution des émissions par le transport routier en France<sup>[17]</sup>

Ces courbes illustrent très bien la corrélation entre l'augmentation des émissions polluantes (hors CO) et l'augmentation du parc automobile français jusque dans les années 80. Après 1990, les émissions des principaux polluants ont fortement diminué en raison de la mise en service de véhicules équipés de pots catalytiques.

L'augmentation accélérée des émissions de particules entre 1985 et 1995 s'explique par la part croissante prise en France par les véhicules diesel dans le parc automobile. La diminution plus tardive de cette pollution est due à la mise en place de la norme Euro I en 1994.

## II. POLLUTION ATMOSPHERIQUE ET REGLEMENTATION DES EMISSIONS AUTOMOBILES

Les réseaux de surveillance de la pollution atmosphérique, que l'on retrouve aujourd'hui dans la plupart des grandes villes européennes, ont permis de déterminer les apports des différents milieux et de proposer des seuils à ne pas dépasser. L'OMS a, par exemple, présenté les recommandations suivantes :

Polluant	Durée d'exposition				
	10-15 minutes	1 heure	8 heures	24 heures	1 année
SO <sub>2</sub>	500 µg.m <sup>-3</sup>	350 µg.m <sup>-3</sup>		50 µg.m <sup>-3</sup>	25 µg.m <sup>-3</sup>
NO <sub>2</sub>			400 µg.m <sup>-3</sup>		150 µg.m <sup>-3</sup>
CO	100 µg.m <sup>-3</sup>	30 µg.m <sup>-3</sup>	10 µg.m <sup>-3</sup>		
O <sub>3</sub>		150 à 200 µg.m <sup>-3</sup>	100 à 120 µg.m <sup>-3</sup>		

Tableau I.3 : Concentrations maximales en polluants recommandées par l'OMS en fonction de la durée d'exposition à ce polluant

Le calcul des normes réglementaires est un acte politique, au sens mise en œuvre d'une politique sanitaire, qui doit tenir compte de contraintes comme la possibilité technique de réduire le risque, le coût de cette réduction ou l'acceptabilité des mesures par le public. Les constats établis ont ainsi permis aux législateurs de mettre en place, ces dernières années, un ensemble de réglementations pour la prévention et la réduction des émissions polluantes. La directive européenne du 23 octobre 2001 fixe les plafonds nationaux d'émissions, à atteindre d'ici 2010, pour certains polluants atmosphériques (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, COV et NH<sub>3</sub>) :

	SO <sub>2</sub> (kilotonnes)	NO <sub>x</sub> (kilotonnes)	COV (kilotonnes)	NH <sub>3</sub> (kilotonnes)
France	375	810	1.050	780
CE 15	3.850	6.519	6.510	3.110

Tableau I.4 : Plafonds d'émission pour la France et l'Union Européenne (15 états membres) pour le SO<sub>2</sub>, les NO<sub>x</sub>, les COV et le NH<sub>3</sub> à atteindre d'ici 2010<sup>[19]</sup>

En France, le principe général encadrant strictement les conséquences environnementales de l'usage de l'automobile est inscrit depuis 1969 dans le code de la route. L'article R.69 indiquait alors que "les véhicules automobiles ne doivent pas émettre de fumées, de gaz toxiques, corrosifs ou odorants, dans des conditions susceptibles d'incommoder la population ou de compromettre la santé et la sécurité publiques". Cette formulation aboutit en fait à une interdiction pure et simple de l'automobile. Il a fallu attendre la loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie pour que soit corrigée cette aberration juridique en insérant dans la partie législative du code de la route, un article 8A moins définitif puisqu'il précise que "les véhicules doivent être construits, commercialisés, exploités, utilisés, entretenus et le cas échéant réparés de façon à (...) minimiser (...) les émissions de substances polluantes".

En fait, ces articles du code de la route n'ont qu'une importance secondaire. Ils permettent surtout d'appliquer sur leur fondement les directives européennes concernant les émissions des voitures particulières. La plus ancienne directive date ainsi du 20 mars 1970 et a fait l'objet, environ tous les trois ans, de modifications visant à limiter plus strictement les rejets des pots d'échappement. Il était toutefois impossible de poursuivre la voie de la "sévérification" sans y associer les industriels de l'automobile et du raffinage.

Au niveau de la normalisation européen, la chronologie des quinze dernières années est jalonnée de décisions constituant autant d'avancées dans la lutte contre la pollution atmosphérique :

- 1985 : commercialisation de l'essence sans plomb
- 1993 : généralisation du pot catalytique
- 1994 : application des normes Euro I
- 1996 : application des normes Euro II
- 1997 : équipement des véhicules diesel en pot d'oxydation
- 1999 : généralisation de l'injection directe
- 2000 : suppression de l'essence plombée
- 2001 : application des normes Euro III

Le programme Auto-oil I, lancé en 1992, est directement à l'origine des normes Euro III, Euro IV, et des nouvelles spécifications applicables aux carburants depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2000 (réduction sensible des teneurs en soufre et en benzène), en application de la directive 98/70/CE. Ces différentes normes sont récapitulées dans le Tableau I.5 et le Tableau I.6.

Norme	Directive	Date d'entrée en vigueur	Emissions maximales autorisées (g.km <sup>-1</sup> )								
			CO		HC		NO <sub>x</sub>		HC + NO <sub>x</sub>		Particules
			Essence	Gazole	Essence	Gazole	Essence	Gazole	Essence	Gazole	Gazole
Euro I	UE 93/59 du 28 juin 1993	01/01/1994	2,72	2,72	-	-	-	-	0,97	0,97	0,14
Euro II	94/12 du 23 mars 1994	01/01/1996	2,2	1,0	-	-	-	-	0,5	0,7* 0,9**	0,08
Euro III	98/69 du 13 octobre 1998	01/01/2001	2,2	0,64	0,2	-	0,15	0,5	-	0,56	0,05
Euro IV	98/69 du 13 octobre 1998	01/01/2005	1,0	0,5	0,1	-	0,08	0,25	-	0,3	0,025

\* Injection directe

\*\* Injection indirecte

Tableau I.5 : Normes européennes appliquées aux émissions automobiles

	Essence		Gazole	
	Soufre	Teneur en benzène	Soufre	Indice de cétone
Normes antérieures	500 ppm	5%	500 ppm	49
Norme 2000	150 ppm	1%	350 ppm	51
Norme 2005	50 ppm	N.D.	50 ppm	N.D.

Tableau I.6 : Normes européennes appliquées à la composition des carburants

L'Union Européenne joue donc un rôle essentiel dans la limitation des pollutions automobiles en imposant, sous forme de directives, des réglementations sur les émissions et sur la composition des carburants. Les échéances à venir sont :

- 2005 : application des normes Euro IV et de nouvelles normes de désulfuration des carburants
- 2008 : application de normes EuroV pour les poids lourds.

**III. TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES ET CAHIER DES CHARGES DE CETTE ETUDE**

**III.1. Principales techniques de réduction des émissions automobiles polluantes**

Le traitement des émissions polluantes dues au transport routier présente des contraintes spécifiques comme le volume limité que peut occuper la chaîne de traitement des gaz ou le faible coût que doit représenter l'unité de traitement pour ne pas trop grever le coût des véhicules. De nombreuses solutions techniques préventives (réduction de la quantité de polluants formés) ou curatives (traitement des polluants au niveau de la ligne d'échappement) ont été proposées<sup>[3,18,20]</sup>.

***III.1.1. Techniques appliquées en amont de la source***

La réduction des émissions polluantes par traitement en amont de la source consiste essentiellement à modifier la composition du carburant utilisé (suppression du plomb, réduction de la teneur en soufre...)

***III.1.2. Techniques appliquées au niveau de la source***

Parmi les nombreuses techniques mises au point par les motoristes pour limiter la production de polluants, nous trouvons notamment :

- L'amélioration de la préparation du mélange air-carburant par le passage de la carburation mécanique à la carburation électronique, la mise au point d'injecteurs multipoints (obtention d'un mélange plus homogène) et l'optimisation de la géométrie de la chambre de combustion
- L'utilisation de moteurs essence à mélange pauvre (fort excès d'air dans le mélange permettant une importante réduction des émissions de NO<sub>x</sub>)
- La recirculation des gaz d'échappement (EGR) permettant de limiter la température de combustion ce qui réduit les émissions de NO<sub>x</sub> sans pénaliser la consommation (-30% à -50% de NO<sub>x</sub> pour un recyclage de 10 à 12%)

***III.1.3. Techniques appliquées en aval de la source***

***III.1.3.1. La catalyse***

- Les catalyseurs déNO<sub>x</sub> : ils font appel aux propriétés structurelles spéciales du revêtement catalytique pour générer un environnement riche en hydrocarbures (issus des gaz d'échappement) afin de réduire les oxydes d'azote en azote alors que la

composition moyenne de ces gaz d'échappement demeure globalement pauvre. D'autres recherches vont dans le sens d'une augmentation de la température de fonctionnement et de l'efficacité de conversion.

- La réduction catalytique sélective (SCR) : elle a trouvé ses premières applications dans les groupes électrogènes et les moteurs stationnaires. Aujourd'hui, cette technique s'utilise aussi sur les véhicules diesel utilitaires lourds, et des travaux sont en cours pour en étendre l'application aux véhicules utilitaires diesel légers. L'ammoniac ou ses précurseurs sont utilisés comme réducteurs sélectifs en présence d'un excès d'oxygène pour convertir plus de 70% des  $\text{NO}_x$  en azote grâce à un système catalytique spécial. Les émissions de particules sont également réduites. Les systèmes SCR montés sur des véhicules utilitaires ont parfaitement fonctionné sur des centaines de milliers de kilomètres.
- La catalyse multifonctionnelle : les hydrocarbures imbrûlés, le CO et les  $\text{NO}_x$  sont éliminés simultanément lorsque la combustion s'effectue pour une richesse du mélange carburé stœchiométrique. Il est alors nécessaire de piloter le carburateur ou le système d'injection par une sonde lambda : si la quantité d'oxygène dans les produits de combustion s'appauvrit, la réaction d'oxydation de CO en  $\text{CO}_2$  est prédominante et il ne reste plus assez d'oxygène pour que la réaction d'hydrolyse des hydrocarbures imbrûlés en  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2$  s'effectue. Lorsque le mélange est riche, les concentrations en oxygène et en oxyde d'azote ne sont plus suffisantes pour obtenir un taux de conversion satisfaisant du CO et des hydrocarbures imbrûlés. En cas de fonctionnement non-stœchiométrique, les réactions de réduction des polluants sont accompagnées de réactions secondaires qui entraînent la formation de substances agressives pour le pot catalytique et l'environnement. La destruction du pot catalytique, dont les normes américaines exigent le fonctionnement durant au moins 80.000 km, est l'un des problèmes les plus importants intervenant dans son utilisation. Elle se produit soit par empoisonnement par le plomb ou d'autres substances (zinc, soufre, calcium, baryum) contenus dans le carburant à l'état de traces, soit par fusion. Cette possibilité résulte de la présence de quantités importantes d'hydrocarbures imbrûlés et de CO en présence d'oxygène dans le cas d'un dysfonctionnement moteur (non-allumage ou extinction prématurée de la flamme dans la chambre de combustion).
- Les systèmes de catalyseurs chauffés électriquement : ils font intervenir un catalyseur d'appoint en amont du catalyseur principal. Le substrat sur lequel repose

le catalyseur est en métal, de sorte que lorsqu'un courant le traverse, il se réchauffe rapidement. Ainsi, le catalyseur est opérationnel en quelques secondes.

### *III.1.3.2. Les systèmes d'adsorption*

- Les systèmes d'adsorption des hydrocarbures incorporent des matières spéciales, comme les zéolites, à l'intérieur du catalyseur ou en amont de celui-ci. Les émissions d'hydrocarbures sont collectées lorsque la température d'émission est trop faible pour un fonctionnement efficace du catalyseur. Les hydrocarbures sont ensuite désorbés à des températures plus élevées lorsque le catalyseur a atteint sa température de fonctionnement et est prêt à recevoir et à détruire les hydrocarbures. Cette technologie est en mesure de réduire les hydrocarbures de plus de moitié par rapport aux niveaux d'émission d'un convertisseur catalytique trois voies.
- Les adsorbants de NO<sub>x</sub> (pièges à NO<sub>x</sub>) représentent une voie prometteuse. En effet, les résultats indiquent que les systèmes fondés sur les adsorbants de NO<sub>x</sub> sont moins limités par les températures de fonctionnement que les catalyseurs déNO<sub>x</sub>. Les pièges à NO<sub>x</sub> adsorbent et stockent les NO<sub>x</sub> qui se dégagent lors de la combustion d'un mélange pauvre. L'approche classique consiste à accélérer la conversion du monoxyde d'azote (NO) en dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) au moyen d'un catalyseur d'oxydation, de telle manière que le NO<sub>2</sub> puisse être rapidement fixé sous forme de nitrate sur des oxydes alcalino-terreux. Un bref retour, pendant une seconde ou deux, à un régime stœchiométrique ou à un mélange riche, suffit pour désorber les NO<sub>x</sub> stockés et créer les conditions permettant à un catalyseur trois voies classique monté en aval de détruire les NO<sub>x</sub>.

### *III.1.3.3. Les filtres à paroi céramique (ou filtres à particules)*

Les filtres à paroi céramique (ou filtres à particules) éliminent plus de 90% du poids total des particules contenues dans les gaz d'échappement des véhicules diesel. Les limites actuelles portent sur la masse (en grammes) de particules au kilomètre. Toutefois, de récents travaux sur les particules ultra-fines (PM 1) générées par les moteurs diesel focalisaient sur la quantité et la taille des particules, indices plus parlants, pense-t-on, quant aux effets possibles des particules sur la santé. Un traitement complémentaire par filtration peut réduire la quantité de particules, y compris les ultra-fines (PM<sub>0,01</sub> à PM<sub>1</sub>), de l'ordre de 99,9%, sinon davantage, dans les conditions de marche du moteur les plus diverses.



Pour éviter que le filtre à paroi céramique ne soit rapidement obstrué par les particules, il convient d'en "régénérer" les propriétés filtrantes en brûlant régulièrement les particules collectées.

Ces dernières années, le perfectionnement des filtres à particules a abouti à la mise au point de filtres traitant à la fois les particules et les  $\text{NO}_x$ <sup>[21]</sup>. Ce type de filtre utilise un support à structure nid d'abeille (la cordiérite) pour piéger temporairement les  $\text{NO}_x$  et oxyder les particules en dioxyde de carbone lors des phase de fonctionnement moteur en mélange pauvre. Lorsque le substrat est saturé, le moteur passe momentanément en mode mélange riche pour éliminer l'excès d'oxygène et réduire les  $\text{NO}_x$  en azote et oxygène actif. L'azote est alors rejeté tandis que l'oxygène est réutilisé pour l'oxydation des particules. Le procédé permet d'éliminer environ 90% des particules et des  $\text{NO}_x$ . La mise en service de ce système est annoncée pour 2003.

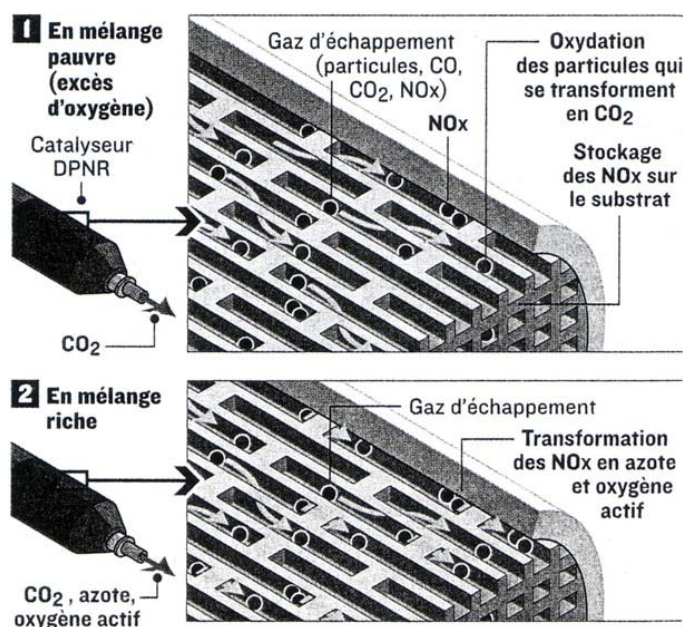


Figure I.7 : Fonctionnement du filtre à  $\text{NO}_x$  et à particules en fonction du mode de fonctionnement moteur<sup>[21]</sup>

### III.2. Traitement des effluents gazeux par procédés plasma

La sévèrisation des normes d'émissions polluantes, les coûts de traitement élevés ou la taxation des rejets poussent les entreprises à améliorer des procédés déjà existants ou à en mettre au point de nouveaux si les techniques traditionnelles s'avèrent insuffisantes. Dans le cas des procédés utilisant la combustion, l'oxydation des composés à traiter est obtenue par l'action d'espèces réactives (radicaux O, OH, H...) dont la production nécessite de hautes températures. Dans le cas d'un traitement par plasma froid, l'essentiel de l'énergie est utilisé pour générer des électrons hautement énergétiques (de 1 à 15 eV) qui conduisent à la

formation de ces espèces actives et non au chauffage du milieu. L'intérêt de ces techniques est évident lorsque l'on cherche à traiter des polluants qui sont fortement dilués dans l'effluent total. De plus, la basse température du gaz réduit le rôle des réactions inverses et permet de conserver des produits formés. Ces raisons ont donc largement participé au développement des procédés de dépollution par voie plasma ces dernières années. Après avoir défini ce qu'est un plasma et ses caractéristiques, nous verrons certaines de ses applications au traitement des effluents gazeux.

### ***III.2.1. Définition – Généralités sur les plasmas***

Un plasma désigne un état physique de la matière qui vient compléter les trois états classiques: l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. Ce milieu, quoique naturellement peu présent dans notre environnement direct, représente 99% de la matière dans l'Univers. Un plasma est un gaz ionisé obtenu en fournissant de l'énergie à la matière par adjonction d'un champ électrique ou magnétique, ou sous forme de chaleur. Bien qu'électriquement neutre d'un point de vue macroscopique, il comprend non seulement des atomes ou des molécules neutres, mais aussi des espèces excitées, des ions et des électrons.

Il existe de nombreux types de plasmas que l'on différencie selon différents critères. Parmi ces critères nous trouvons la densité électronique  $n_e$  et la température électronique  $T_e$  (ou énergie  $kT_e$ ) ou la longueur de Debye  $\lambda_D$ . Cette grandeur, qui définit la distance sur laquelle les effets de champ électrique dus à une charge  $e$  ne sont pas neutralisés par un ensemble de charges de signe opposé, représente aussi la limite de neutralité électrique du plasma : si  $\lambda_D$  est inférieur aux dimensions du plasma, celui-ci sera globalement neutre.  $\lambda_D$  est défini par la relation suivante :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 kT_e}{n_e e^2}}$$

avec  $\varepsilon_0$  (permittivité du vide) =  $8,84 \cdot 10^{-12}$  F.m<sup>-1</sup>

$k$  (constante de Boltzmann) =  $1,3806 \cdot 10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup>.molécule<sup>-1</sup>

La figure suivante récapitule les différents types de plasmas selon les trois critères :  $kT_e$ ,  $n_e$  et  $\lambda_D$  :

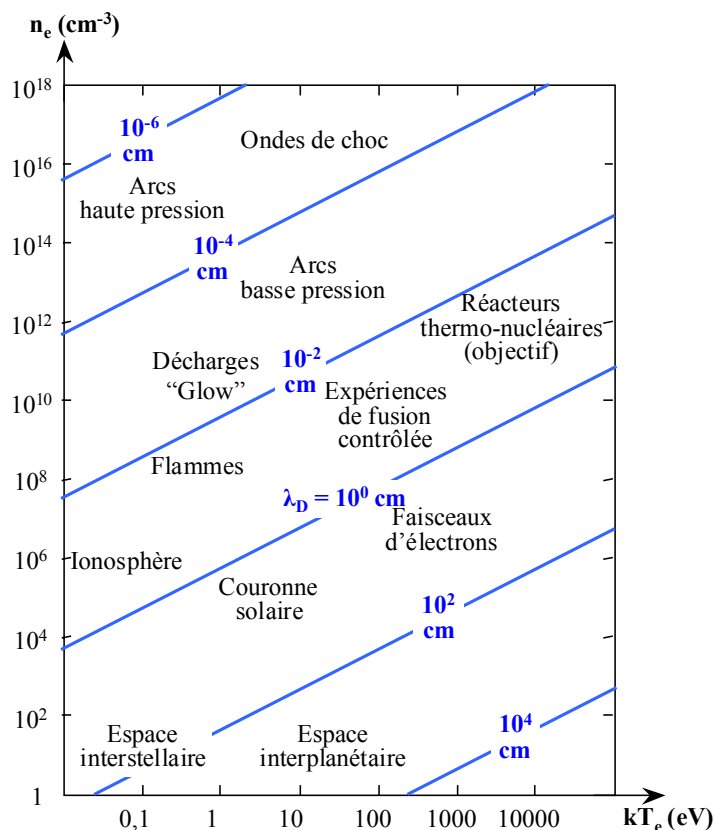


Figure I.8 : Différentiation des plasmas par l'énergie électronique  $kT_e$ , la densité électronique  $n_e$  et la longueur de Debye  $\lambda_D$ <sup>[22]</sup>

Une autre forme de différenciation des plasmas est leur état thermodynamique : on distingue alors les plasmas à l'équilibre thermodynamique (ou plasmas thermiques) des plasmas hors-équilibre (plasmas "froids") suivant que les températures qui les caractérisent (électronique, rotationnelle, vibrationnelle, cinétique) sont égales ou non.

- Les plasmas thermiques sont générés par des torches à plasma ou des arcs. Les températures de ces plasmas sont typiquement comprises entre 5.000 K et 50.000 K. Ces plasmas, dont la puissance varie de quelques kilowatts à quelques mégawatts, nécessitent la mise en jeu de courants importants.
- Les plasmas hors-équilibre sont généralement produits par décharge lumineuse, décharge couronne ou courant inductif radiofréquence. Leur température électronique (1000 K à 10000 K) est très supérieure à la température du gaz, proche de l'ambiante ( $\leq 500$  K). Dans ce type de plasma, la majeure partie de l'énergie n'est pas convertie en chauffage du gaz mais en réactivité chimique par production d'espèces métastables, dissociées et ionisées. Les puissances typiquement mises en jeu pour obtenir un plasma hors-équilibre vont de quelques watts à quelques kilowatts<sup>[23]</sup>.

Dans le cas du traitement des effluents gazeux, la majorité des procédés utilisent des plasmas hors-équilibre issus de décharges électriques.

### **III.2.2. Les décharges électriques**

#### *III.2.2.1. Les décharges luminescentes (décharges “glow”)*

Les décharges luminescentes sont le plus souvent générées à basse pression (inférieure à 10 torrs) entre deux électrodes planes avec des tensions d'alimentation d'une centaine de volts tandis que l'intensité varie de  $10^{-4}$  à  $10^{-1}$  ampère. Ces décharges peuvent aussi être obtenues à pression atmosphérique avec d'autres géométries de réacteur<sup>[24]</sup>. Les tensions d'alimentation sont alors beaucoup plus importantes (plusieurs kV).

Le régime de décharge luminescente, notamment utilisé dans les tubes d'éclairage (tubes néon, tubes fluorescent), est aussi employé pour le traitement de polluants comme les COV (ChloroFluoroCarbones<sup>[24]</sup>, méthane<sup>[25]</sup>) ou les NO<sub>x</sub><sup>[26]</sup>. Ces décharges sont caractérisés par un plasma homogène. A basse pression, la technique permet l'utilisation de faibles champs électriques (de l'ordre de  $10 \text{ V.cm}^{-1}$ ) mais ne doit pas occulter le problème de la limitation du débit massique de gaz à traiter.

#### *III.2.2.2. Les décharges couronne*

Les décharges couronnes sont des décharges électriques pré-disruptives qui se développent dans l'intervalle gazeux entre deux électrodes fortement asymétriques. Parmi les configurations très variées de systèmes d'électrodes utilisés, les plus courantes sont les systèmes pointe/plan, multipointe/plan, couteau/cylindre, fil-cylindre, fil/cylindre ou cylindre/cylindre. La distance interélectrodes est habituellement inférieure au centimètre.



*Pointe/Plan    Multipointe/Plan    Couteau/Cylindre    Fil/Cylindre    Cylindre/Cylindre*

Figure I.9 :Systèmes d'électrodes couramment utilisés pour la production de décharges couronne

Du fait de cette dissymétrie, le champ entre les deux électrodes est hétérogène. Les décharges couronne peuvent s'appliquer à des milieux gazeux variés à des pressions allant de quelques centaines de pascals à quelques atmosphères. En revanche, à ces mêmes pressions,

les plasmas de gaz rares exempts d'impuretés évolueront pratiquement instantanément en arc. En outre, les décharges couronnes ont pour avantage d'être faciles à produire dans de bonnes conditions de stabilité et de reproductibilité. Suivant les applications envisagées, la haute tension, qui est généralement appliquée à l'électrode active, peut être pulsée, alternative ou continue de polarité positive ou négative. L'utilisation d'une alimentation pulsée permet de générer de forts courants pendant des temps très courts (typiquement 500 A pendant 100 ns) et donc d'obtenir, sans passage à l'arc, des électrons de haute énergie, adaptés au traitement de certains polluants. Les tensions de travail habituellement utilisées varient de quelques kilovolts à une trentaine de kilovolts environ tandis que les puissances dépassent rarement quelques kilowatts.

De nombreuses applications des décharges couronne ont vu le jour pour le traitement des effluents gazeux<sup>[27,28,29]</sup>, notamment dans le cas des COV (méthane<sup>[30,31]</sup>, acétaldéhyde<sup>[32,33]</sup>, CFC<sup>[34]</sup>), du CO<sub>2</sub><sup>[35]</sup>, des NO<sub>x</sub><sup>[36]</sup> ou du SO<sub>2</sub><sup>[37]</sup>. Les géométries de réacteur permettant d'obtenir simultanément plusieurs décharges (système multi-impulsionnel) semblent les plus adaptées puisqu'elles autorisent des débits de gaz à traiter plus importants.

### *III.2.2.3. Les décharges avec barrière diélectrique, ou décharges silencieuses*

Ce type de décharges est obtenu par insertion d'un matériau à propriétés diélectriques entre les deux électrodes<sup>[38]</sup>. L'accumulation de charges à la surface de cette barrière diélectrique entraîne une chute de potentiel entre les deux électrodes et évite le passage à l'arc. L'utilisation d'une alimentation alternative est alors indispensable (de quelques Hz à quelques centaines de kHz) pour éviter que l'accumulation excessive des charges électriques à la surface du diélectrique ne neutralise la décharge. Les deux électrodes peuvent être planes<sup>[39]</sup> (géométrie "plan-plan") ou présenter une configuration dissymétrique (décharge couronne). Le système le plus simple pour obtenir des décharges couronne avec barrière diélectrique est le système pointe-plan, qui a largement été décrit dans la littérature<sup>[27,40,41,42]</sup>. Toutefois, le traitement d'importants débits de gaz contenant des COV, des NO<sub>x</sub>, du SO<sub>2</sub> ou des gaz à effet de serre, requiert le passage à des géométries plus adaptées comme les configurations multipointes-plan<sup>[43,44]</sup>, multifils-plan, fil-cylindre<sup>[45]</sup> ou cylindre-cylindre<sup>[46]</sup>. Les processus physico-chimiques qui ont lieu dans les décharges couronne avec barrière diélectrique seront décrites de façon plus approfondies dans les chapitres suivants.

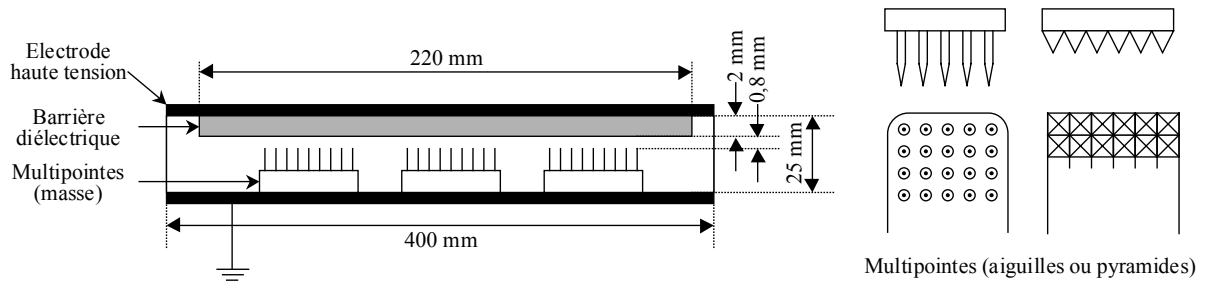


Figure I.10 : Réacteur à décharge couronne de type multipointe-plan avec barrière diélectrique<sup>[43]</sup>

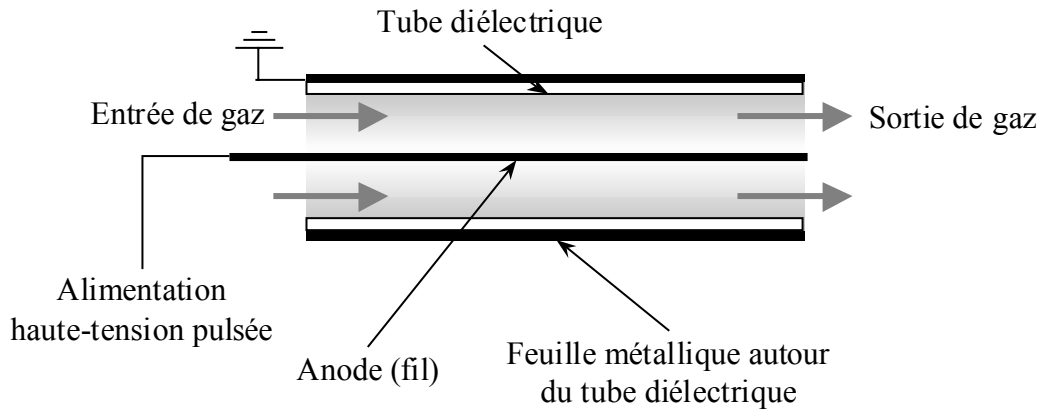


Figure I.11 : Réacteur à décharge couronne de type fil-cylindre avec barrière diélectrique<sup>[47]</sup>

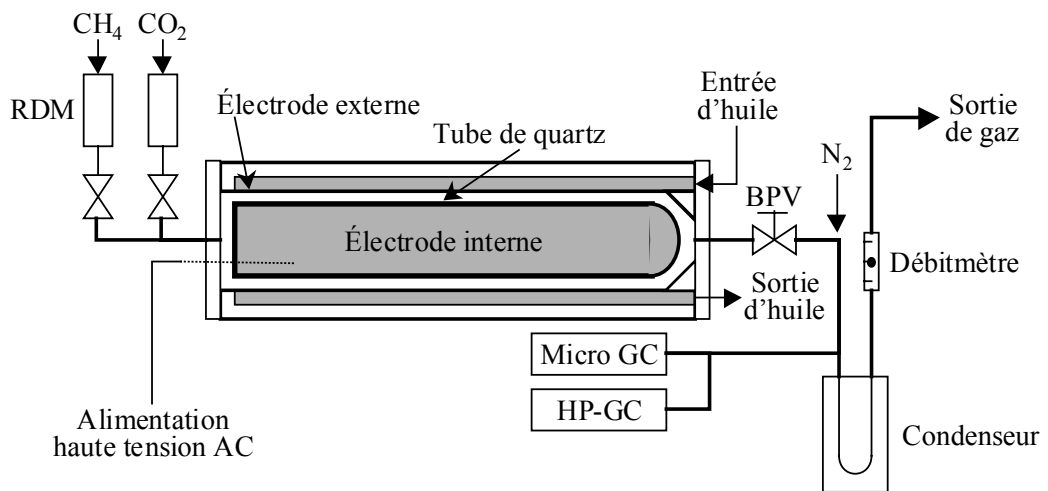


Figure I.12 : Réacteur à décharge couronne de type cylindre-cylindre avec barrière diélectrique<sup>[48]</sup>

Le tableau suivant récapitule différents types de montages utilisés pour le traitement des polluants :

Géométrie	Mélange traité	Débit	Alimentation électrique	Analyse des gaz	Remarque
Multipointes-Plan [44]	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :NO	5 L.min <sup>-1</sup>	3-6 kV <sub>pkpk</sub> 20 kHz (AC)	Analyseur (NO <sub>x</sub> )	Différentes forme de pointe
Cylindre-Cylindre [48]	CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub>	0,1-4 L.min <sup>-1</sup>	< 20 kV <sub>pkpk</sub> 30 kHz (AC)	Micro GC GC-TCD & GC-FID	P <sub>max</sub> : 10 bars
Cylindre-Cylindre [49]	CH <sub>4</sub> :N <sub>2</sub> O:Ar	50 mL.min <sup>-1</sup>	1-7 kV 1 kHz (AC)	Spectrométrie UV-visible	
Fil-Cylindre [45]	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O NO:CH <sub>4</sub>		< 25 kV 20-20.000 Hz (AC)	Chimiluminescence (NO <sub>x</sub> ) Analyseur (O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> )	Ø <sub>électrode</sub> : 0,1-4 mm
Fil-Cylindre [50]	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O NO:C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	60.000 h <sup>-1</sup>	20 kV 200 Hz (pulses)	Analyseur (NO <sub>x</sub> , CO) GC-MS, FTIR	
Fil-Cylindre [51]	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> NO:NO <sub>2</sub>	2-6 L.min <sup>-1</sup>	Haute tension 300 Hz (pulses)	Chimiluminescence (NO <sub>x</sub> ) FTIR	Catalyse en post- décharge
Multifils-Cylindre [36]	NH <sub>3</sub> -air ou NO-air	0,6-1,2 L.min <sup>-1</sup>	Haute tension DC ou AC (50 Hz, 1 ou 3 kHz)	Chimiluminescence (NO <sub>x</sub> ) Tubes colorimétriques	
Plan-Plan [52]	NO:N <sub>2</sub> ou NO:O <sub>2</sub>	0,1-10 L.min <sup>-1</sup>	< 20 kV 50-15.000 Hz (AC)	Spectrométrie d'émission et d'absorption	
Multicellules Plan-Plan [53]	SO <sub>2</sub> :NH <sub>3</sub> :air	360 Nm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	10 kV 60 Hz	Analyseurs UV (SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> )	réacteur de 32 cellules
Couteau-Plan [54]	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :NO		< 20 kV 10-50 kHz (pulses)	Spectrométrie laser	

Tableau I.7 : Exemples de montages utilisés pour le traitement de polluants par décharges avec barrière diélectrique

Les réacteurs peuvent en outre être remplis de billes de diélectrique qui ont souvent des propriétés catalytiques : on obtient alors des décharges de surfaces<sup>[55]</sup>. Cette technique a pour avantage d'offrir une grande surface d'échange entre le catalyseur (lit fixe) et le gaz. En contrepartie, la perte de charge lors du passage du gaz dans le réacteur peut imposer une baisse du débit de gaz à traiter.

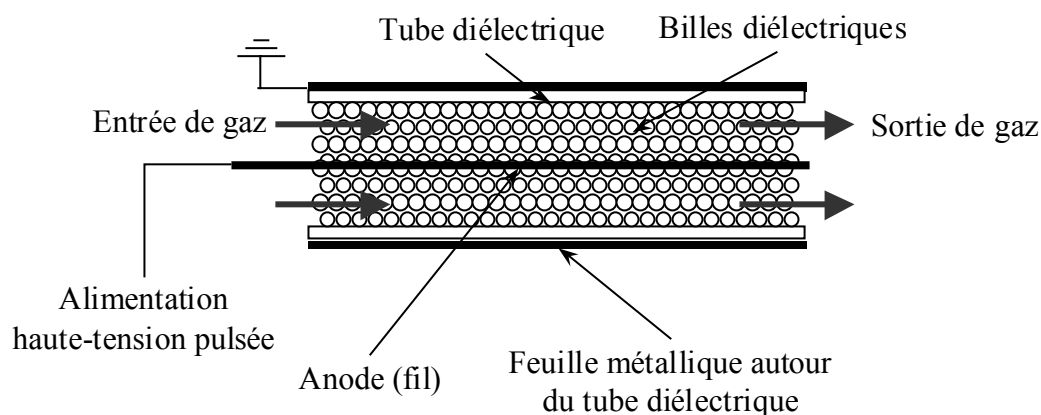


Figure I.13 : Réacteur à décharge couronne de type fil-cylindre avec barrière diélectrique et structure catalytique en lit fixe<sup>[47]</sup>

Le tableau suivant présente quelques exemples de systèmes de dépollution par décharge de surface :

Ref	Nature du lit fixe	Mélange traité	Débit	Alimentation électrique	Analyse des gaz
[56]	CuO, ZnO ou Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :Ar:C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	0,6 NL.min <sup>-1</sup>	15 kV 60-240 Hz	FTIR, GC-TCD & GC-FID
[57]	TiO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : <b>SO<sub>2</sub></b>	1 L.min <sup>-1</sup>	15 kV 60 Hz (pulses)	Analyseur (SO <sub>2</sub> )
[51]	γ-alumine avec ou sans BaTiO <sub>3</sub> ou TiO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> : <b>NO:NO<sub>2</sub></b>	2-6 L.min <sup>-1</sup>	Haute tension 300 Hz (pulses)	Chimiluminescence (NO <sub>x</sub> ) FTIR

Tableau I.8 : Différents types de réacteurs fil-cylindre utilisé pour la dépollution par plasma avec décharges de surface

Nous pouvons noter que dans le cas des décharges avec barrière diélectrique, la nature des matériaux qui composent l'électrode, le diélectrique ou le lit fixe peut avoir une influence catalytique sur les réactions qui interviennent lors du traitement.

### **III.2.3. Autres techniques plasma**

#### *III.2.3.1. Les plasmas radio-fréquence*

Les ensembles dits radio-fréquence fonctionnent avec une alimentation électrique sinusoïdale dont la fréquence est de 13,56 MHz (fondamental) ou une de ses harmoniques (27,12 et 40,68 MHz). Ces systèmes comportent, outre le générateur, un appareil d'adaptation d'impédance et le réacteur. Les générateurs utilisés sont de type amplificateurs (technologie transistorisée pour des puissances restituées jusqu'à 5000 W, utilisation de tubes à vide pour des valeurs supérieures), tandis que l'horloge est pilotée par quartz (grande précision et stabilité de la tenue en fréquence). La géométrie du réacteur dépend quant à elle du procédé de traitement envisagé. Le couplage entre le réacteur et l'alimentation électrique peut être de type capacitif (le gaz à ioniser est situé entre deux électrodes planes ou cylindriques) ou inductif (le réacteur est placé dans l'axe d'un solénoïde). L'adaptation en impédance permet, de son côté, d'optimiser le transfert d'énergie au milieu ionisé en égalisant les impédances de sortie du générateur (50 Ω) et d'entrée du réacteur (qui dépend de la pression, du type de gaz excité ou du type de couplage utilisé).

Les procédés par plasma "RF" peuvent notamment être appliqués au traitement de certains gaz polluants comme les CFC<sup>[58]</sup> ou les mercaptans (CH<sub>3</sub>SH)<sup>[59]</sup>.



### III.2.3.2. Les plasmas micro-ondes

Les techniques plasma micro-ondes ont recours à des générateurs délivrant l'énergie sous la forme de pulses haute tension hyperfréquence (généralement 2,46 GHz). La puissance impulsionnelle va généralement de quelques kilowatts à quelques mégawatts, pour une intensité d'une centaine d'ampères. Plusieurs choix de réacteurs peuvent être faits suivant l'utilisation envisagée (plus la pression est basse, plus le volume plasma est étendu). Les plasmas micro-ondes peuvent être obtenus à des pressions allant de  $10^{-4}$  torr à la pression atmosphérique. A basse pression, le choix du couplage d'énergie doit être fait en fonction de la pressons de travail. Pour augmenter la densité électronique, les parois de l'enceinte peuvent être tapissées d'aimants permanents.

On peut trouver des applications plasma micro-ondes dans le domaine du traitement de polluants comme les perfluorocarbones (PFC<sup>[60]</sup>) ou les NO<sub>x</sub><sup>[61]</sup>.

### III.2.3.3. Les plasmas par faisceau d'électrons

L'Utilisation de faisceaux d'électrons pour le traitement plasma d'effluents gazeux est apparue au Japon dans les années 70 et s'est développée avec notamment la dépollution des oxydes de soufre, d'azote et des COV (HAP, toluène, méthanol, éthylène<sup>[62,63]</sup>). Ce type de plasma utilise des électrons de haute énergie qui permettent d'obtenir de grandes quantités d'espèces actives et donc de traiter de forts débits de gaz.

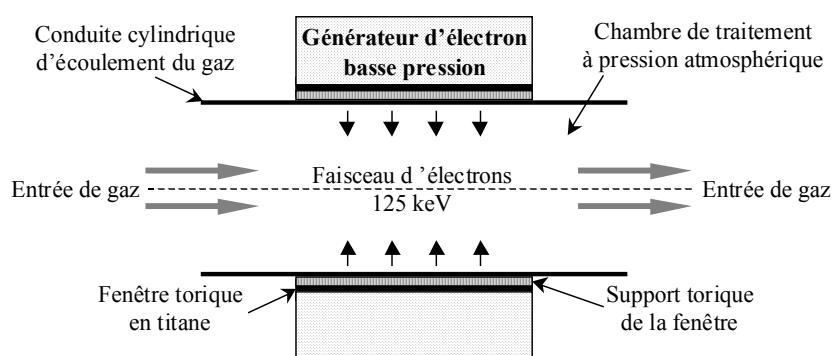


Figure I.14 : Dispositif plasma de traitement d'effluent gazeux par faisceau d'électrons<sup>[62]</sup>

A la différence des techniques plasma par décharge couronne ou avec barrière diélectrique, la nature des électrodes n'a pas d'influence sur la réactivité dans le cas des techniques RF, micro-ondes et par faisceau d'électrons.

### **III.3. Cahier des charges de cette étude**

La présente étude a été menée dans le cadre d'une Action de Recherche Concertée rassemblant le Groupement d'Intérêt Economique PSA Peugeot-Citroën – RENAULT – ECODEV – PREDIT. Elle a pour objet la mise au point d'un procédé de dépollution des oxydes d'azote par voie plasma hors-équilibre, l'objectif étant la mise en conformité des échappements automobiles avec la norme Euro IV (2005). Le cahier des charges de cette ARC, défini par les partenaires industriels de ce projet, a proposé une organisation en trois phases : recherche exploratoire et démonstration, optimisation des performances en réduction des NO<sub>x</sub> et enfin, construction et validation d'un système. Les objectifs de performance de ce système sont de 80% de réduction des NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub>. Pour cela, deux voies ont été envisagées : l'installation d'un catalyseur en post-décharge du réacteur plasma ou la présence d'un catalyseur dans le réacteur plasma. Les objectifs dévolus au pôle ENSCP-Supelec-Ecole Polytechnique sont :

- La démonstration du potentiel de réduction des NO<sub>x</sub> par plasma
- L'étude et l'optimisation des paramètres électriques, physiques et chimiques pour les applications essence et diesel
- L'étude des mécanismes réactionnels avec et sans catalyseur
- La validation du comportement des matériaux en milieu plasmagène

Le cahier des charges impose d'autre part des mélanges modèle dont les compositions sont récapitulées dans le tableau suivant

	Mélange test	Diesel	Essence L-B
O <sub>2</sub>	10%	12%	6%
CO <sub>2</sub>	/	10%	10%
H <sub>2</sub> O	10%	10%	10%
NO	500 ppm	300 ppm	1000 ppmC
HC (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> puis cétane et aromatique type toluène)	1500 ppmC	900 ppmC	3000 ppmC
CO	/	500 ppm	3000 ppm
N <sub>2</sub>	Complément		

Tableau I.9 : Mélanges modèles imposés par le cahier des charges

Les gaz à suivre en sortie de réacteur sont les suivants : NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, les composés carbonés type COV (accompagnés d'un bilan carbone) et les polluants susceptibles de se former (HAP, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, HCN, NH<sub>3</sub>).

La minimisation de la consommation énergétique du procédé de traitement est aussi un critère déterminant afin de ne pas pénaliser de manière excessive la consommation électrique du véhicule.

## CONCLUSION

La pollution de l'air par les émissions industrielles ou par les transports représente une nuisance pour les citoyens mais aussi une source de dégradation de l'environnement à l'échelle de la planète. L'identification des polluants et de leurs sources ainsi que leur suivi quantitatif ont permis à l'Union Européenne de définir les orientations de sa politique environnementale, et de les concrétiser par la mise en place de nouvelles normes, notamment sur les seuils d'émission à l'échappement des véhicules routiers.

Les investissements pour le développement de nouveaux procédés de dépollution par plasma hors-équilibre illustrent parfaitement l'intérêt de ces techniques, qui viennent compléter les techniques traditionnelles (par exemple par association d'un réacteur plasma oxydant le NO en NO<sub>2</sub> avec un catalyseur en post-décharge réduisant le NO<sub>2</sub> et les COV en N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sup>[64]</sup>) ou qui se substituent à elles lorsque celles-ci atteignent leurs limites. Ces procédés propres doivent obéir à de nombreuses contraintes (économiques, techniques ou juridiques).

Notre étude portera donc sur la mise au point d'un réacteur plasma par décharge couronne avec barrière diélectrique multi-impulsionnelle. Ce choix répond à l'obligation de traiter d'importants débits de gaz (compatibles avec un échappement moteur) et à la possibilité d'orienter les réactions chimiques par l'utilisation de matériaux à propriétés catalytiques (matériau des électrodes ou du diélectrique). La qualification électrique du réacteur, l'analyse chimique de l'effluent traité, l'établissement d'un bilan matière et la compréhension des mécanismes réactionnels par marquage isotopique permettront de valider le procédé.

Le prochain chapitre abordera les mécanismes élémentaires de la décharge, la conception d'un réacteur DBD type fil-cylindre, et la caractérisation électrique et chimique de son comportement.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

- [1] Les nuisances environnementales de l'automobile ; rapport d'information 113, **2001-2002** du Sénat (<http://www.senat.fr/rap/r01-113/r01-113.html>)
- [2] La pollution de l'air ; Rapport d'information N° 3088 de l'assemblée nationale, 23 mai **2001**, (<http://www.assemblee-nationale.fr/rap-info/i3088.asp>)
- [3] Analyse et traitement physico-chimique des rejets atmosphériques industriels ; M. Popescu, J-M. Blanchard, J. Carré, ed. Lavoisier Tec&Doc (**1998**)
- [4] Fiche toxicologique N°41 de l'INRS (**1996**)
- [5] Pollution atmosphérique naturelle –  
[http://www.doc.mmu.ac.uk/aric/eae/french/Air\\_Quality/Older/Natural\\_Air\\_Pollution.html](http://www.doc.mmu.ac.uk/aric/eae/french/Air_Quality/Older/Natural_Air_Pollution.html)
- [6] Fiche toxicologique N°133 de l'INRS (**1996**)
- [7] Atlas de la chimie ; Hans Breuer, ed. Le Livre de Poche, **2000**
- [8] Fiche toxicologique N°43 de l'INRS (**1996**)
- [9] Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement ; P. Le Cloirec, ed. Lavoisier, **1998**
- [10] <http://www.airparif.asso.fr/>
- [11] Fire and Mud : eruption and lahars of Mt. Pinatubo - Philippines, C.G. Newhall, R.S. Punongbayan (eds.), **1997**
- [12] Internationella Miljöinstitutet (Sweden), <http://www1 ldc.lu.se/iiiiee/home.html>
- [13] NO<sub>x</sub> production by lightning over continental United States, Journal of geophysical research, **2001**, Vol. 106, D21, pp.27701-27710
- [14] Pour la science, N° 247 mai **1998** (<http://www.pourlascience.com/numeros/pls-247/art-5.htm>)
- [15] L'action de l'homme sur le climat, Hervé Le Treut, Qu'est-ce que l'univers ? ; Université de tous les savoirs, Ed Odile Jacob, **2001**
- [16] World Resources - 1996-97, UNEP, **1996**
- [17] Inventaire des émissions de gaz à effet de serre en France au titre de la convention cadre des Nations Unies sur le changement climatique ; Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, décembre **2001**
- [18] La pollution de l'air, cause, conséquences, solutions ; Philippe Arquès, Ed. Edisud, **1998**
- [19] Directive 2001/81/CE du parlement européen et du conseil ; 23 octobre **2001**
- [20] Association for Emission Control by Catalyst, <http://www.aecc.be/fr>
- [21] Le filtre à particules piège aussi les NO<sub>x</sub>, *L'usine Nouvelle*, N°2819, 4 avril **2002**

- [22] Plasma chemistry, A. Goldman & J. Amouroux, Electrical breakdown and discharges in gases - Part B, NATO ASI series B89-B, **1989**
- [23] Les plasmas dans l'industrie, sous la direction de M. Orfeuil, collection ELECTRA (EDF), ed. Dopee Diffusion, **1991**
- [24] Destruction of freons by the use of high-voltage glow discharges, F-J. Spiess, X. Chen, S.L. Brock, S.L. Suib, Y. Hayashi & H. Matsumoto, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, vol.104, pp.11111-11120
- [25] Methane decomposition and active nitrogen in a N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> glow discharge at low pressures, C.D. Pintassilgo, J. Loureiro, G. Cernogora & M. Touzeau, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1999**, vol.8, pp.463-478
- [26] Efficient Catalytic Plasma Activation of CO<sub>2</sub>, NO, and H<sub>2</sub>O ; S.L. Suib, S.L. Brock, M. Marquez, J. Luo, H. Matsumoto & Y. Hayashi; *J. Phys. Chem. B.*; **1998**; vol.102 (48); pp.9661-9666
- [27] Corona discharge physics and applications, R.S. Sigmond & M. Goldman, Electrical breakdown and discharges in gases - Part B, NATO ASI series B89-B, **1989**
- [28] Depollution processes in non-equilibrium plasmas, S. Robert, F. Genet, E. Francke & J. Amouroux, Proceedings of the 6<sup>th</sup> European Conference on Thermal Plasma processes, Strasbourg **2000**, pp.811-818
- [29] Application of plasma techniques for exhaust aftertreatment, M. Pospisil, I. Viden, M. Simek & S. Pekarek, 9<sup>th</sup> International Symposium "Transport and Air Pollution", Avignon, **2000**, pp.523-528
- [30] A high-efficiency reactor for the pulsed plasma conversion of methane, S.L. Yao, E. Suzuki, N. Meng & A. Nakayama, *Plasma Chem. Plasma Processing*, **2002**, vol.22, n°2, pp.225-237
- [31] Oxidative coupling of methane with AC and DC corona-discharge reactor, C. Liu, A. Marafee, B. Hill, G. Xu, R. Mallinson, L. Lobban, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1996**, vol.35, pp.3295-3301
- [32] Removal of acetaldehyde and skatole in gas by a corona discharge reactor, N. Sano, T. Nagamoto, H. Tamon, T. Suzuki & Morio Okazaki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, vol.36, pp.3783-3791
- [33] Conception d'un réacteur dynamique de dépollution par procédé plasma hors-équilibre à pression atmosphérique à l'aide d'une molécule modèle, S. Robert, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **2001**
- [34] Removal of the chlorofluorocarbon 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane in gas by corona discharge reactor, N. Sano, H. Tamon, M. Okazaki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, vol.37, pp.1428-1434
- [35] The CO<sub>2</sub> reforming of natural gas in a pulsed corona discharge reactor, M.A. Malik & X.Z. Jiang, *Plasma Chem. Plasma Processing*, **1999**, vol.19, n°4, pp.505-512

- [36] Ozone, ammonia and NO<sub>x</sub> destruction in wire type corona discharge coated with ozone catalyst, M. Kogoma, S. Okazaki, K. Tanaka et T. Inomata, *Proceedings of ISPC 14*, Prague **1999**, pp.2569-2574
- [37] The mechanism of SO<sub>2</sub> removal from flue gas by pulsed corona discharge, Y. Zhu, R. Wang & Y. Wu, *Proceedings of ISPC13*, Pékin **1997**, pp.1794-1799
- [38] Dielectric-Barrier Discharges – Principle and Applications, U. Kogelschatz, B. Eliasson & W. Egli, *ICPIG XIII*, Toulouse **1997**
- [39] The influence of ethene on the conversion of NO<sub>x</sub> in a dielectric barrier discharge, W. Niessen, O. Wolf, R. Schruft & M. Nieger, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1998**, vol.31, 542-550
- [40] Hydrodynamic and electrical characterization of a corona discharge plasma reactor, E. Francke, S. Robert, J. Amouroux, *Journal of High Temperature Material Processes*, **1999**, Vol.4, n°1, pp.139-150
- [41] Oxidation and reduction processes during NO<sub>x</sub> removal with corona induced non-thermal plasma, K. Yan, S. Kanazawa, T. Ohkubo & Y. Nomoto, *Plasma Chem. & Plasma Proc.*, **1999**, vol.19, pp.421-443
- [42] Dependence of the oxidation properties of a dielectric barrier discharge in air on the plasma and gas temperature, M. Dhainaut, E. Odic, M. Goldman, A. Goldman & C. Karimi, *accepted paper for 8<sup>th</sup> International symposium on high pressure low temperature plasma chemistry*, July **2002**
- [43] Removal of nitric oxide in flue gases by multipoint to plane dielectric barrier discharge, K. Takaki, M.A. Jani, T. Fujiwara, *IEEE Transactions on Plasma Science*, 27 (4), pp. 1137-1145, 1999
- [44] Removal of NO and NO<sub>x</sub> using a multipoint-type dielectric barrier discharge reactor at a narrow gap, K. Toda, K. Takaki, S. Kato & T. Fujiwara, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2001**, vol.34, 2032-2036
- [45] Nitrogen oxide decomposition by barrier discharge, C.R. McLarnon & V.K. Mathur, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, vol.39, pp.2779-2787
- [46] Direct conversion of greenhouse gases to synthesis gas and C<sub>4</sub> hydrocarbons over zeolite HY promoted by dielectric barrier discharge, K Zhang, B. Eliasson & U Kogelschatz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, vol.41, pp.1462-1468
- [47] Comparison of electrical discharges techniques for nonthermal plasma processing of NO in N<sub>2</sub>, B.M. Penetrante, M.C. Hsiao, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin & P.H. Wallman, *IEEE transactions on plasma science*, **1995**, vol.23, n°4, 679-687
- [48] Nonequilibrium plasma reforming of greenhouse gases to synthesis gas, L.M. Zhou, B. Xue, U. Kogelschatz & B. Eliasson, *Energy & Fuel*, **1998**, vol.12, pp.1191-1199
- [49] Selective oxidation of methane to methanol and formaldehyde with nitrous oxide in a dielectric barrier discharge plasma reactor, H. Matsumoto, S. Tanabe, K. Okitsu, Y. Hayashi & S.L. Suib, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, vol.105, pp.5304-5308

- [50] NO<sub>x</sub> remediation in oxygen-rich exhaust gas using atmospheric pressure non-thermal plasma generated by pulsed nanosecond dielectric barrier discharge, A. Khacef, J-M. Cormier & J-M. Pouvesles, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2002**, vol.35, 1491-1498
- [51] Low-temperature NO<sub>x</sub> reduction processes using combined systems of pulsed corona discharge and catalysts, H.H. Kim, K. Takashima, S. Katsura & A. Mizuno, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2001**, vol.34, 604-613
- [52] Classical absorption and emission spectroscopy of barrier discharges in N<sub>2</sub>/NO and O<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> mixtures, I.P. Vinogradov & K. Wiesemann, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1997**, vol.7, pp.307-316
- [53] Study of SO<sub>2</sub> removal using non-thermal induced by dielectric barrier discharge, H. Ma, P. Chen, M. Zhang, X. Lin & R. Ruan, *Plasma Chem. Plasma Processing*, **2002**, vol.22, n°2, pp.239-254
- [54] Dielectric barrier discharge with steep voltage rise : laser absorption spectroscopy of NO concentrations and temperatures, M. Spaan, J. Leistikow, V. Schulz-von der Gathen & H.F. Döbele, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2000**, vol.9, pp.146-151
- [55] Destruction of gaseous pollutants and air toxics by surface discharge induced plasma chemical process (SPCP) and pulse corona induced plasma chemical process (PPCP), S. Masuda, *NATO ASI Series*, **1993**, vol. G34-B, pp. 199-209
- [56] An atmospheric-pressure plasma process for C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> removal, M.B. Chang & S.J. Yu, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, vol.35, pp.1587-1592
- [57] Development of a new dry-desulfurization process by a non-thermal plasma hybrid reactor, H. Kim, A. Mizuno, Y. Sakagushi, G. Lu & M. Sadakata, *Energy & Fuel*, **2002**
- [58] Reaction mechanisms in both a CHF<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/Ar and CHF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Ar radio frequency plasma environment, Y-F. Wang, W-J. Lee, C-Y. Chen & L-T. Hsieh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**, vol.38, pp.3199-3210
- [59] Decomposition of CH<sub>3</sub>SH in a RF plasma reactor : reaction products and mechanisms, C-H. Tsai, W-J. Lee, C-Y. Chen & W-T. Liao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, vol.40, 2384-2395
- [60] Innovative surface wave plasma reactor technique for PFC abatement, C.L. Hartz, J.W. Bevan, M.W. Jackson & B.A. Wofford, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, vol.32, pp.682-687
- [61] Pulsed microwave discharge at atmospheric pressure for NO<sub>x</sub> decomposition, M. Baeva, H. Gier, A. Pott, J. Uhlenbusch, J. Höschele & J. Steinwandel, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2002**, vol.11, pp.1-9
- [62] Comparison of pulsed corona and electron beam processing of hazardous air pollutants, B.M. Penetrante, M.C. Hsiao, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, A. Kuthi, C.P. Burkhardt & J.R. Bayless, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1997**, vol.2, n°2, pp.299-305
- [63] Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **1997**, vol.6, pp.251-259
- [64] Environmental applications of low-temperature plasmas, B.M. Penetrante, R.M. Brusasco, B.T. Merritt & G.E. Vogtlin, *Pure Appl. Chem.*, **1999**, vol.71, n°10, pp.1829-1835





## **CHAPITRE II**

**Mécanismes de la décharge couronne**

**Réalisation et caractérisation électrique d'un réacteur à décharge  
couronne avec barrière diélectrique de type fil-cylindre**

## **INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous allons présenter, dans le cas des décharges couronne, les processus physiques qui conduisent à la production d'espèces réactives et à leur dispersion. Ces phénomènes, qui ont largement été décrits pour des géométries pointe-plan, peuvent être généralisés à la configuration fil-cylindre que nous avons utilisée lors de cette étude. Tout d'abord, les conditions d'obtention de la décharge couronne, ses différents régimes, le mode de propagation de la décharge filamentaire ou les effets hydrodynamiques du vent électrique seront décrits. Ensuite, la caractérisation physique des différentes évolutions du réacteur fil-cylindre utilisé sera accompagnée d'une caractérisation électrique, par mesure de la tension appliquée à l'électrode à champ fort, du courant actif de décharge et de la puissance. La composante impulsionnelle du courant fera l'objet d'une attention particulière. Les pulses sont en effet la traduction électrique du flux d'électrons qui provoquera, par collision, l'excitation et l'ionisation des espèces présentes dans l'espace interélectrode (les propriétés physico-chimiques de la décharge et les aspects réactionnels qui y sont associés seront détaillés dans le chapitre III). La charge impulsionnelle est donc directement reliée à la quantité d'espèces chimiquement réactives produites dans le réacteur. Nous aborderons enfin l'influence de nombreux paramètres physico-chimiques comme le débit ou la température du mélange gazeux, les matériaux utilisés pour le diélectrique et l'électrode haute-tension ou la distance interélectrode, sur le comportement électrique du réacteur.

## **I. LA DECHARGE COURONNE**

Les gaz ionisés, utilisés pour des réactions chimiques en phase homogène ou hétérogène, sont obtenus, dans la majorité des cas, par les techniques plasmas hors-équilibre et les décharges couronne semblent particulièrement bien adaptées, car aucun autre type de décharge ne permet une localisation et une distribution en énergie des espèces (électrons, molécules neutres ou ions) aussi bien définie.

### **I.1. Formation des décharges dans les gaz**

#### ***1.1.1. Mécanismes d'activation du gaz et paramètres fondamentaux***

La formation d'un gaz ionisé est due à un transfert d'énergie cinétique par collision entre un électron accéléré par un champ électrique et les molécules neutres du gaz. Ces collisions peuvent être de deux types : les collisions élastiques et les collisions inélastiques. Les premières entraînent le transfert d'une certaine quantité de mouvement des électrons vers

les molécules neutres qui se trouvent alors accélérées. Ces collisions ne modifient donc pas l'énergie interne des molécules en question, mais sont responsables de phénomènes thermiques (conduction et diffusion de chaleur au sein du gaz) et hydrodynamiques (vent électrique). Les collisions inélastiques sont quant à elles responsables de la fragmentation des molécules impactées ou de la modification de la distribution de l'énergie (modification de l'état vibrationnel, translationnel ou électronique). Si son énergie cinétique est suffisante, un électron peut, lors d'une collision inélastique, ioniser ou exciter la molécule neutre rencontrée.

Pour obtenir une description plus formelle de ces processus, il est intéressant de déterminer le nombre de chocs que subira l'électron par unité de temps. Nous supposons que la distribution de vitesse des molécules du gaz obéit à la loi de Maxwell-Boltzmann. Si l'on admet que l'électron se déplace à une vitesse moyenne  $v$  pendant le temps  $\delta t$ , il parcourt alors la distance  $v \cdot \delta t$  et balaie un domaine d'espace de volume  $\sigma \cdot v \cdot \delta t$ ,  $\sigma$  représentant la section efficace de collision entre l'électron et une molécule. Le nombre de collision est donc égal à :

$$\sigma \cdot v \cdot \delta t \cdot N$$

avec  $N$  = densité du gaz en nombre de molécules par unité de volume.

Le nombre de collisions par unité de temps se déduit de l'expression précédente :

$$n = \sigma \cdot v \cdot N$$

La notion de libre parcours moyen, qui représente la distance moyenne que peut parcourir un électron entre deux chocs successifs, découle naturellement de la relation précédente<sup>[1]</sup> :

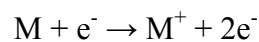
$$\lambda = \frac{v \cdot \delta t}{n \cdot \delta t} = \frac{1}{N \cdot \sigma}$$

Cette notion est intéressante car si l'électron accéléré par le champ électrique acquiert une énergie cinétique suffisante, il pourra alors ioniser ou exciter la molécule neutre rencontrée. La réactivité du milieu plasmagène dépendra donc des paramètres suivants :

- Composition du gaz introduit : la section efficace  $\sigma$  varie en fonction de la nature du gaz et de son niveau d'excitation électronique (pour des molécules dans leur état fondamental, nous avons par exemple  $\sigma_{N_2} = 0,43$  ;  $\sigma_{CO_2} = 0,52$  et  $\sigma_{C_6H_6} = 0,88$ )
- Pression et température du gaz introduit
- Tension appliquée (responsable de l'intensité du champ électrique)
- Géométrie des électrodes (responsable de la forme des lignes de champ)

### 1.1.2. Décharge de Townsend et critère d'auto-entretien de la décharge

Comme nous venons de le voir, l'énergie cinétique d'un électron détermine sa capacité à exciter ou à dissocier les molécules du gaz plasmagène. L'énergie acquise par un électron placé entre deux électrodes dépend de son libre parcours moyen et du champ électrique auquel il est soumis ( $E=V/d$  dans le cas d'un champ uniforme,  $V$  étant la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes tandis que  $d$  représente la distance interélectrode). L'obtention d'un nombre d'électrons suffisant pour exciter le gaz de façon significative exige un mécanisme de multiplication. Si l'énergie d'un électron est supérieure à l'énergie d'ionisation d'une molécule  $M$ , alors un choc inélastique est susceptible de libérer un électron, ce que traduit l'expression suivante :



L'efficacité d'ionisation est estimée à 10 % pour un électron possédant une énergie trois fois supérieure au potentiel d'ionisation de l'espèce considérée (par exemple, les énergies d'ionisations de certains gaz couramment utilisés sont : 15,6 eV pour  $N_2$ , 12,2 eV pour  $O_2$ , 12,6 eV pour  $H_2O$  ou 13,7 eV pour  $CO_2$ ).

Les deux électrons obtenus par ionisation sont alors accélérés par le champ électrique et peuvent à leur tour ioniser de nouvelles molécules. Townsend a proposé en 1914 l'introduire d'un coefficient d'ionisation  $\alpha$  (appelé premier coefficient de Townsend) pour traduire mathématiquement ce phénomène d'ionisation<sup>[2]</sup>. Ce coefficient dépend du champ réduit  $E/N$  (avec  $N$  désignant la densité du gaz) et son inverse  $1/\alpha$  représente le libre parcours moyen d'un électron entre deux collisions ionisantes. L'apparition d'un électron primaire au niveau de la cathode se traduit par l'arrivée de  $e^{\alpha d}$  électrons au niveau de l'anode. Ce processus est appelé "avalanche électronique". La relation de Townsend s'écrit alors :

$$I = I_0 \cdot e^{\alpha d}$$

avec  $I$  : courant (A)

$I_0$  : courant initial dû aux électrons primaires (A)

$d$  : distance interélectrode (m)

$\alpha$  : premier coefficient de Townsend ( $m^{-1}$ )

En dehors de ce mécanisme de multiplication des électrons proposé par Townsend, des électrons secondaires peuvent être émis par impact d'ions positifs  $M^+$  sur la cathode ou par impact de photons (émis par désexcitation radiative après impact électronique :  $M + e^- \rightarrow M^* + e^- \rightarrow M + e^- + h\nu$ ) sur la cathode ou les molécules proches. La probabilité de produire ainsi

des électrons secondaires se traduit par l'introduction d'un second coefficient de Townsend :  $\gamma$ . Le critère d'auto-entretien de la décharge (nombre adimensionnel) s'écrit alors :

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

Comme ce mécanisme est consommateur d'électrons, il est compétitif du mécanisme d'ionisation. Pour prendre en compte ce phénomène, il convient alors d'introduire dans la relation de Townsend une probabilité d'attachement électronique  $\eta$  :

$$I = I_0.e^{(\alpha-\eta)d}$$

Le critère d'auto-entretien de la décharge s'écrit donc :  $\gamma.(e^{(\alpha-\eta)d}-1) = 1$

### ***1.1.3. Loi de Paschen***

La tension d'alimentation minimale pour déclencher la décharge est appelée tension de claquage. Il existe une relation qui lie la valeur de cette tension de claquage à la pression du gaz et de la distance interélectrode : la loi de Paschen. Cette loi est habituellement représentée par la courbe caractéristique  $U_c = f(p.d)$ , où  $p$  est la pression et  $d$  la distance interélectrode, et dépend de la nature du gaz introduit.

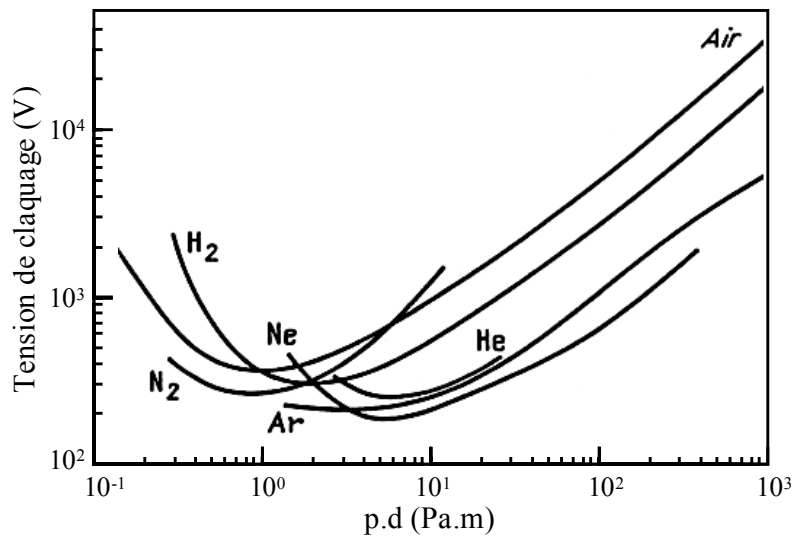


Figure II.1 : Tension de claquage pour différents gaz en fonction du produit  $p.d$ <sup>[3]</sup>

Nous pouvons constater que pour un gaz à pression atmosphérique ( $p = 1,013.10^5$  Pa), les courbes passent par un minimum pour une distance interélectrode d'environ  $10 \mu\text{m}$  ( $p.d = 0,5$  à  $5$  environ). Cela signifie que, pour la production de décharges à pression atmosphérique dans des conditions d'utilisation usuelles ( $d \geq 1$  mm), la tension de claquage est une fonction croissante de la distance interélectrode.

## I.2. Propriétés spécifiques aux décharges couronne

### I.2.1. Caractéristique courant-tension et régimes de décharge

La caractérisation courant-tension de la décharge couronne est obtenue en faisant croître la tension appliquée à l'intervalle gazeux. Différents régimes de décharge sont alors parcourus (Figure II.2).

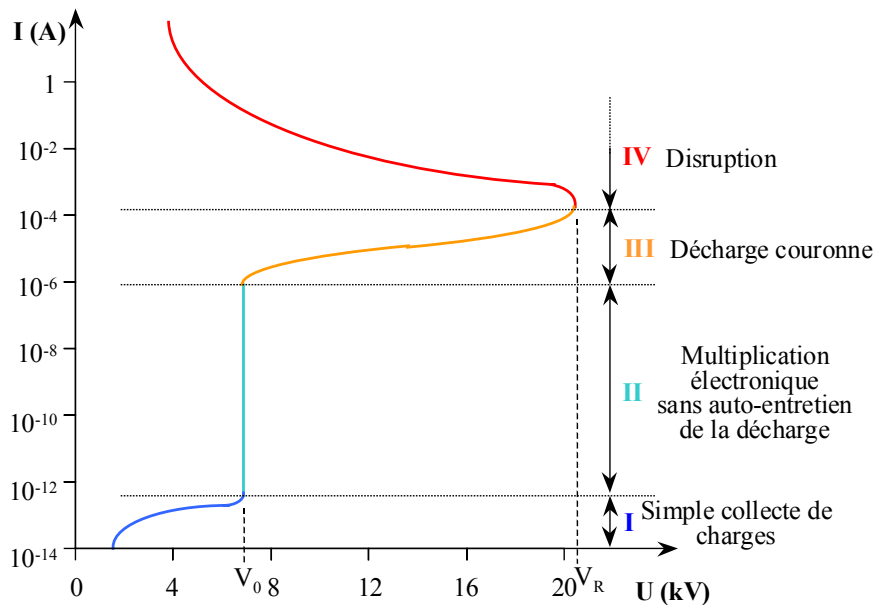


Figure II.2 : Caractéristique courant-tension d'une décharge couronne dans l'air à pression atmosphérique (configuration pointe-plan, distance interélectrode : 13 mm)<sup>[4]</sup>

Le premier régime (I) consiste en la collecte des espèces chargées présentes naturellement dans le milieu. Ces espèces sont produites par l'impact de rayons cosmiques ou de particules issues de la désintégration spontanée de certains atomes (radioactivité naturelle) sur le gaz présent dans l'espace interélectrode.

Le second régime (II), qui se produit à partir d'une tension seuil  $V_0$ , traduit le déclenchement de l'avalanche électronique de Townsend mais ne répond pas encore au critère d'auto-entretien de la décharge. La décharge est qualifiée de non-autonome car elle dépend de processus d'ionisation externes pour donner naissance aux électrons germes. Pour ce régime, le courant augmente très fortement pour une très faible variation de la tension appliquée.

Pour le troisième régime (III), l'ionisation du gaz par la décharge est suffisante pour ne plus nécessiter de phénomènes d'ionisation extérieurs : la décharge est auto-entretenu. C'est le régime de la décharge couronne, où apparaissent les dards (aussi appelés "streamers") responsables de la composante impulsionnelle du courant.

Au-delà d'une tension appliquée  $V_r$ , la température du canal augmente fortement, ce qui provoque la dilatation brutale du gaz. Le champ réduit  $E/N$  est alors suffisamment important pour que les phénomènes d'ionisation deviennent majoritaires par rapport à l'attachement électronique. Le régime d'arc (IV) est atteint, le milieu passe de l'état de plasma hors-équilibre à l'état de plasma thermique.

**1.2.2. Champ électrique et topographie de la décharge**

La dissymétrie des électrodes entraîne la non-homogénéité du champ électrique. Parmi les configurations les plus étudiées, nous retrouvons les configurations pointe-plan et coaxiale (cylindre-cylindre ou fil-cylindre). La distribution spatiale du champ électrique est donnée par les deux relations suivantes :

En géométrie pointe hyperbolique-plan :

$$E(x) = \frac{U}{\left(x + \frac{r}{2}\right) \ln \frac{2d+r}{r}}$$

avec

- $E(x)$  : champ électrique ( $V.m^{-1}$ ),
- $U$  : tension appliquée à la pointe
- $x$  : distance à la pointe sur l'axe pointe-plan (m)
- $r$  : courbure de la pointe à son extrémité (m)
- $d$  : distance interélectrode (m)

En géométrie coaxiale :

$$E(r) = \frac{U}{r \cdot \ln \frac{R_e}{R_i}}$$

avec

- $E(r)$  : champ électrique ( $V.m^{-1}$ ),
- $U$  : tension appliquée à l'électrode centrale
- $r$  : distance radiale du point considéré (m)
- $R_e$  : rayon de l'électrode externe (m)
- $R_i$  : rayon de l'électrode interne (m)

Des simulations ont été effectuées en configuration pointe-plan pour déterminer le champ électrique dans l'espace interélectrode avant ou après passage du streamer<sup>[5]</sup>, pour des petits gaps<sup>[6]</sup> ou en présence d'un diélectrique chargé ou non<sup>[7]</sup>.

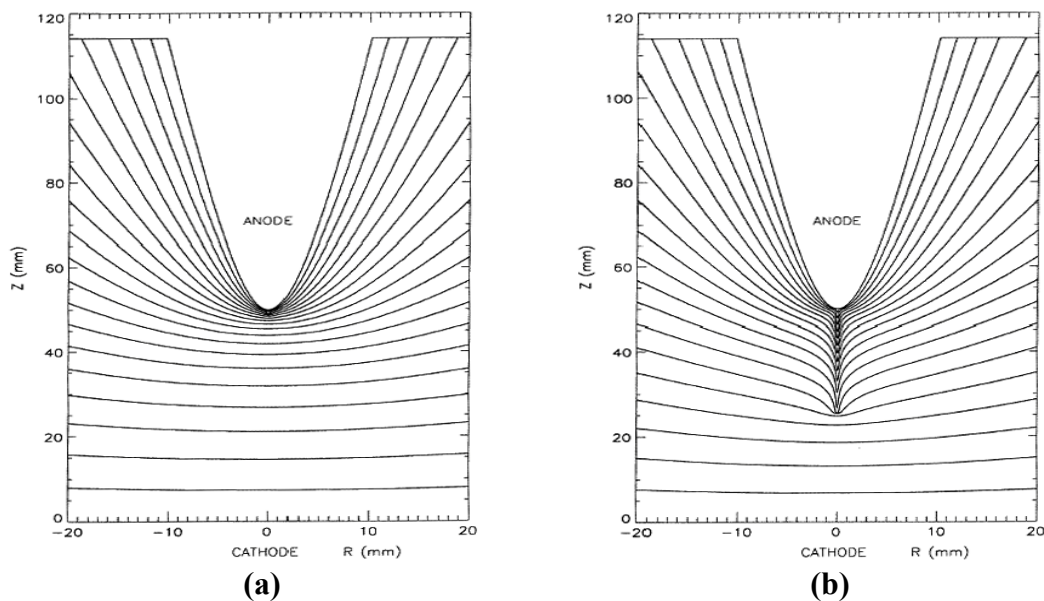


Figure II.3 : Lignes isopotential avant (a) et 10 µs après (b) passage du streamer<sup>[5]</sup>

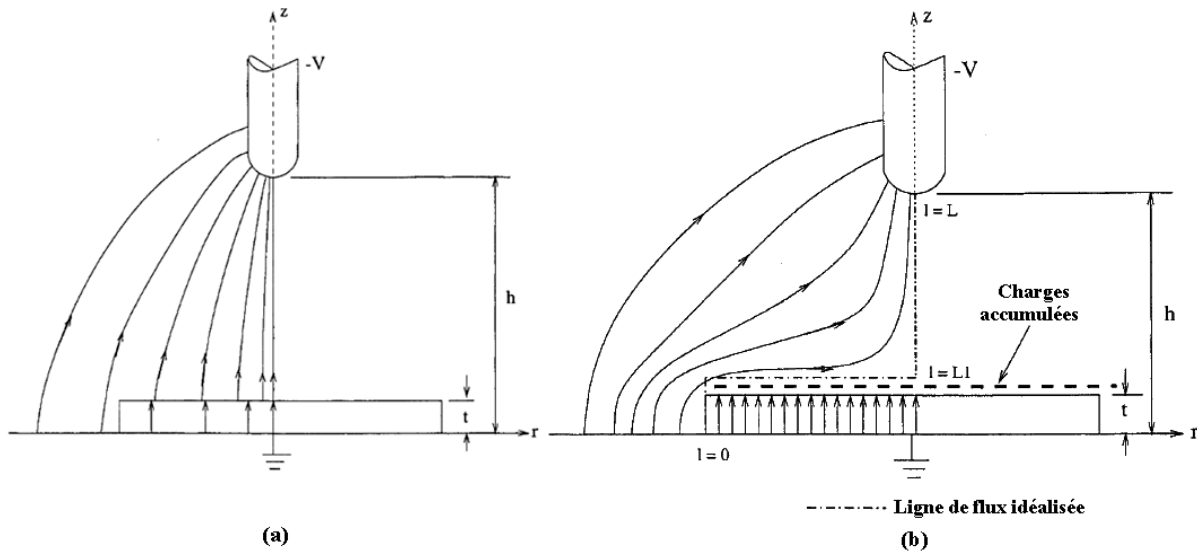


Figure II.4 : Champ électrique dans l'espace interélectrode en présence d'un diélectrique non chargé (a) et totalement chargé (b)<sup>[7]</sup>

Dans le cas d'une géométrie pointe-plan, le champ intense qui règne à proximité de l'électrode active ( $10^{-19} < E/N < 10^{-17} \text{ V.m}^2$ ) permet l'ionisation du gaz. Les ions présents dans cette zone peuvent être positifs ou négatifs. Au-delà de cette région se trouve une zone de dérive ionique où le champ électrique est trop faible pour permettre les réactions d'ionisation ( $10^{-21} < E/N < 10^{-19} \text{ V.m}^2$ ). Des ions négatifs sont alors formés par attachement électronique. Ils sont ensuite entraînés le long des lignes de champ et réagissent avec les molécules rencontrées. La zone de dérive ionique, électriquement passive, est le siège d'une intense activité physico-chimique (dispersion des espèces par le vent électrique, réactions radicalaires...).

A l'interface entre la zone d'ionisation et la zone de dérive ionique, la consommation d'électrons par attachement électronique égale leur libération par impact électronique : les coefficients  $\alpha$  et  $\eta$  sont alors égaux.

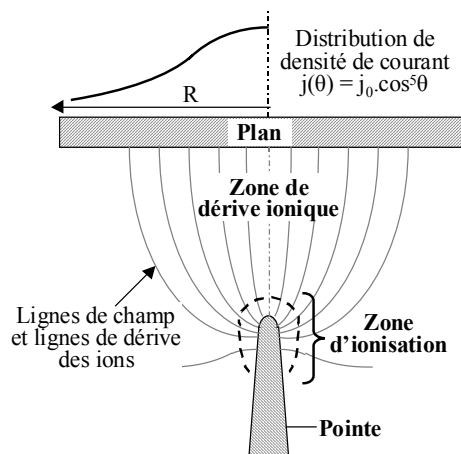


Figure II.5 : Topographie de la décharge couronne en configuration pointe plan<sup>[4]</sup>



### 1.2.3. Les décharges filamenteuses

Les phénomènes élémentaires de développement et de propagation des décharges ont surtout été décrits pour des configurations pointe-plan. Cette géométrie est en effet la plus simple car le système est mono-impulsionnel et permet une parfaite reproductibilité des mesures. On doit alors distinguer deux cas principaux : l'application d'une tension positive ou négative à la pointe. Dans le cas d'une alimentation électrique alternative, les mécanismes élémentaires sont alternativement les mêmes que pour les décharges positives ou négatives, à condition que les charges d'espace aient pu se "diluer" dans le milieu avant l'inversion de la polarité. Nous pourrions enfin admettre que le mécanisme général de propagation du dard et les ordres de grandeur des différents phénomènes observés sont similaires avec d'autres géométries (fil-cylindre, fil-plan), même si des nuances peuvent apparaître, comme par exemple la localisation du point d'ancrage de la décharge ou l'orientation du flux gazeux.

#### 1.2.3.1. Décharges pointe positive-plan ou "streamers"

Townsend a proposé en 1915, un modèle de décharge qui s'applique aux systèmes pointe positive-plan. Dans ce modèle, un électron présent au voisinage de la pointe est accéléré vers celle-ci par le champ électrique. La présence de cet électron est expliquée par la photoionisation d'une molécule du gaz par le rayonnement cosmique. Cet électron, accéléré vers la pointe, subit lors de son trajet des collisions ionisantes, produisant une avalanche d'électrons attirés eux aussi vers la pointe. Après leur collecte par l'anode, ils laissent dans leur sillage des cations qui forment une zone de charges d'espace positive (Figure II.6). Celle-ci modifie localement le champ électrique, prolongeant celui créé par l'anode dans l'espace interélectrode. Le mécanisme de propagation du streamer a été proposé par Loeb<sup>[8]</sup> et Meek<sup>[9]</sup>. Cette théorie du streamer introduit la notion de production d'électrons par photoionisation (les photons venant de la désexcitation, après  $10^{-8}$  s environ, des molécules excitées par impact électronique<sup>[10]</sup>), en amont de la charge d'espace, mais suffisamment proche de celle-ci pour bénéficier d'un champ électrique local important. Ces électrons sont à leur tour accélérés par le champ électrique et engendrent des avalanches secondaires provoquant la propagation du streamer (Figure II.7). Après passage du streamer, il se forme entre celui-ci et l'anode un plasma neutre englobé par une zone de charge positive. Le champ de ce plasma est très faible (de l'ordre de  $5 \text{ kV.cm}^{-1}$ ), favorisant alors les phénomènes d'attachement électronique par les espèces neutres. La chute du champ électrique dans le plasma créé par le passage du streamer, rend les vitesses de diffusion plus importantes que les vitesses de convection liées directement au champ électrique.

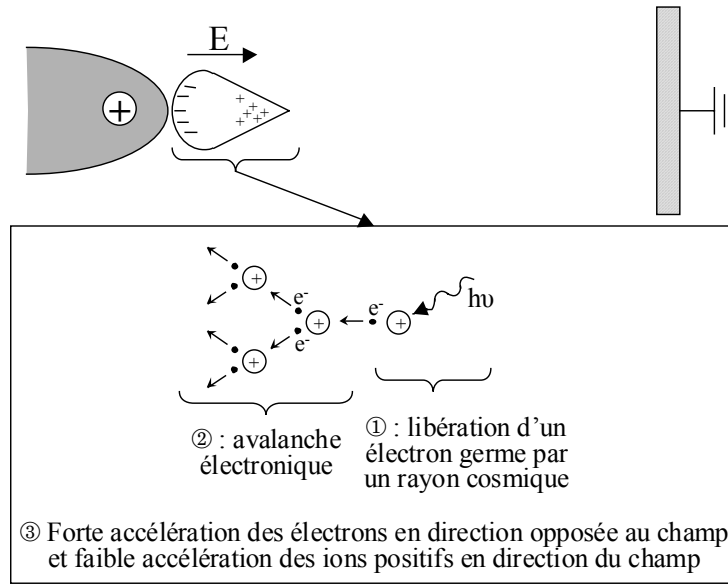


Figure II.6 : Mécanisme de développement du streamer proposé par Townsend

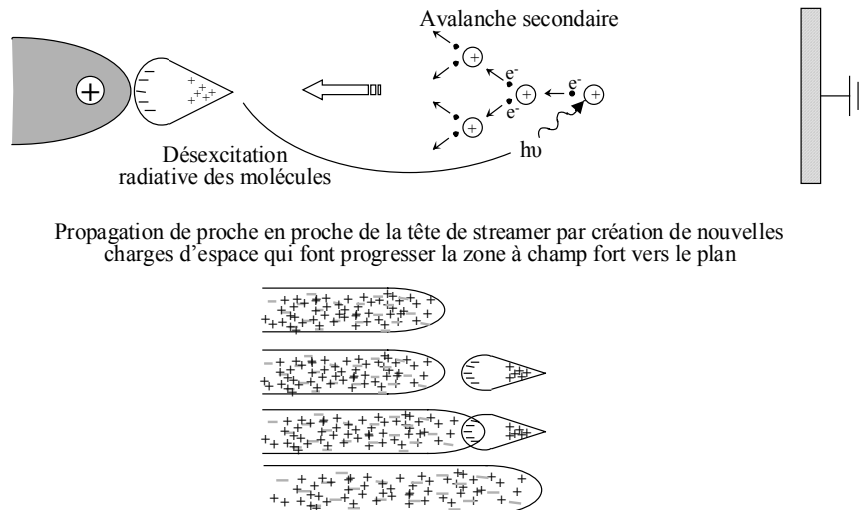


Figure II.7 : Mécanisme de propagation du streamer par photoionisation

Le dard, dont le diamètre mesure environ  $20 \mu\text{m}$ , se propage à une vitesse de  $10^5$  à  $10^6 \text{ m.s}^{-1}$ . La densité électronique en tête de streamer atteint  $10^{15}$ - $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . L'énergie moyenne des électrons y est d'environ 15 eV contre 2 à 4 eV dans le canal filamentaire. La température du canal est de l'ordre de 300 à 350 K<sup>[10]</sup>. L'amplitude de l'impulsion de courant due à l'arrivée des électrons sur le plan peut atteindre quelques centaines de milliampères.

Les mécanismes de propagation du streamer en géométrie pointe-plan ont fait l'objet de nombreuses études et modélisations permettant de définir l'influence de différents paramètres comme la pression de travail<sup>[11]</sup>, la composition du mélange gazeux<sup>[12]</sup> ou la géométrie du réacteur<sup>[13]</sup>. La série d'images suivantes illustre ainsi l'évolution du champ réduit E/N au passage du streamer dans l'espace interélectrode.

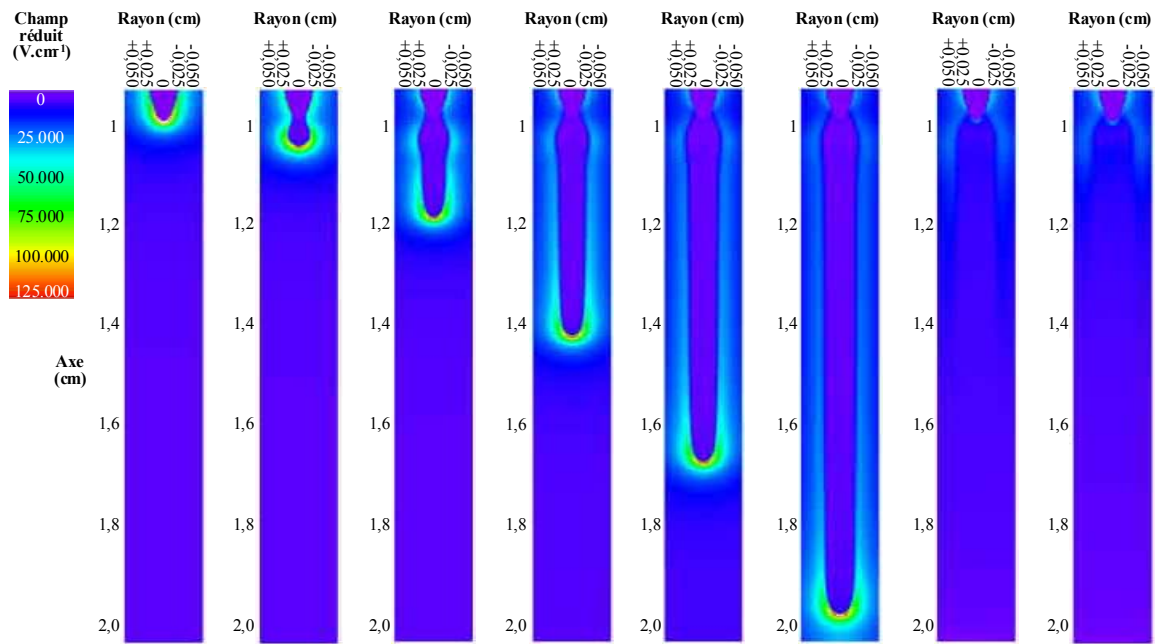


Figure II.8 : Evolution du champ réduit E/N au passage du streamer<sup>[14]</sup>

### 1.2.3.2. Décharges pointe négative-plan ou “impulsions de Trichel”

Dans le cas d’une pointe alimentée par une tension négative (pointe cathodique), l’apparition d’un électron germe à proximité de la pointe peut provoquer une avalanche électronique qui se développe en champ divergent. La cathode accélère alors les ions positifs qui la percutent et lui arrachent des électrons secondaires. Ce phénomène, propre à l’utilisation d’une pointe cathodique, entraîne un abaissement de la tension d’amorçage de la décharge par rapport à la configuration pointe positive-plan. La charge d’espace positive domine dans la zone d’ionisation tandis que la zone de dérive ionique possède une charge d’espace négative, faible ou forte suivant l’importance des processus d’attachement électronique.

Sous l’augmentation du courant moyen pour les décharges couronne négatives dans l’air, l’oxygène ou le dioxyde de carbone, les pulses deviennent plus petits et plus réguliers. La forme de ces impulsions, appelées impulsions de Trichel, est indépendante du courant moyen alors que leur fréquence de répétition est proportionnelle à ce courant.

### 1.2.3.3. Décharges alternatives

Si l’on applique un champ alternatif au gaz plasmagène, alors le comportement du système dépend de la distance interélectrode et de la fréquence de l’alimentation électrique. En effet, si le temps de parcours du gap par le gaz est inférieur au temps d’inversion de la polarité, alors les charges d’espace créées par une décharge auront quitté l’espace

interélectrode avant l'apparition de la décharge suivante. Le comportement élémentaire du système consistera donc en une alternance de décharges positives puis négatives indépendantes.

Si l'on augmente la fréquence du signal électrique, une charge d'espace résiduelle persistera dans l'espace interélectrode, favorisant le déclenchement de la décharge suivante. Ce phénomène peut se traduire par le maintien de la décharge avec une tension d'alimentation légèrement inférieure à la tension de claquage de la décharge. Cette accumulation de charges entraîne aussi une baisse de la tension de passage en régime d'arc.

Le courant de décharge présente trois composantes distinctes : le courant capacitif, le courant synchrone et le courant impulsionnel. Le courant capacitif est observé lorsque le canal conducteur n'est pas établi. Le gaz qui se trouve dans l'espace interélectrode se comporte alors comme un condensateur (ou "capacité" d'où le nom de ce courant). Ce courant est proportionnel à la tension appliquée avec laquelle il est déphasé de  $\pi/2$  ( $I_c = -C.dV/dt$ , où  $C$  désigne la capacité du gaz dans l'espace interélectrode). Le courant synchrone est, comme son nom l'indique, en phase avec la tension. Cette composante, continue et fluctuante, est due à l'afflux d'espèces chargées contre l'électrode lorsque le champ électrique est élevé. Elle peut représenter, suivant la tension appliquée, la moitié du courant total pendant la demi-période positive et pratiquement la totalité du courant pendant la demi-période négative.

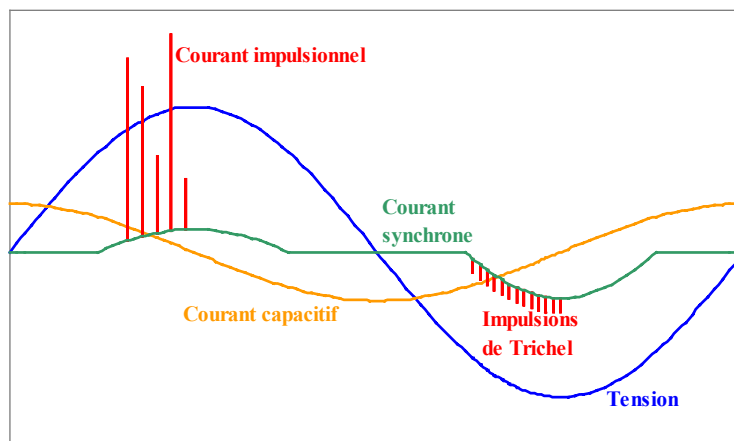


Figure II.9 : Différentes composantes du courant pour une alimentation électrique alternative en géométrie pointe-plan à pression atmosphérique)

### I.3. Vent électrique et conséquences hydrodynamiques

Sous l'action de la décharge, de nombreuses espèces chargées (ions positifs, négatifs ou électrons) sont créés dans l'espace interélectrode. Ces espèces sont accélérées par le champ électrique et entraînées vers la cathode pour les ions positifs, et vers l'anode pour les ions

négatifs et les électrons. En chemin, elles percutent d'autres molécules auxquelles elles transmettent une partie de leur quantité de mouvement. L'accélération du gaz dans l'espace interélectrode, sous l'effet de la décharge, crée un véritable courant qu'on appelle le vent électrique. Il est responsable de la dispersion et du mélange des molécules neutres, excitées ou ionisées. Seule une faible partie de l'énergie consommée par le système est utilisée pour la mise en mouvement des molécules du gaz, les mécanisme de chauffage et d'excitation représentant la majorité du transfert d'énergie. Le caractère impulsionnel de la décharge agit sur l'écoulement comme une série d'ondes de pression dont la fréquence est identique à celle des pulses. La vitesse du vent électrique dépend de la distance interélectrode et du courant de décharge. Là encore, le phénomène a surtout été étudié dans le cas de configurations pointe-plan : dans une géométrie coaxiale, il semble difficile de réaliser des mesures ou de visualiser la décharge car le système est multi-impulsionnel (la décharge ne se produit pas toujours au même point) et le corps du réacteur (électrode ou diélectrique entouré d'une électrode) est généralement opaque. Nous considérerons néanmoins que les mécanismes décrivant les décharges filamenteuses et les ordres de grandeur des phénomènes liés au vent électrique sont les mêmes dans que dans le cas de géométries pointe-plan.

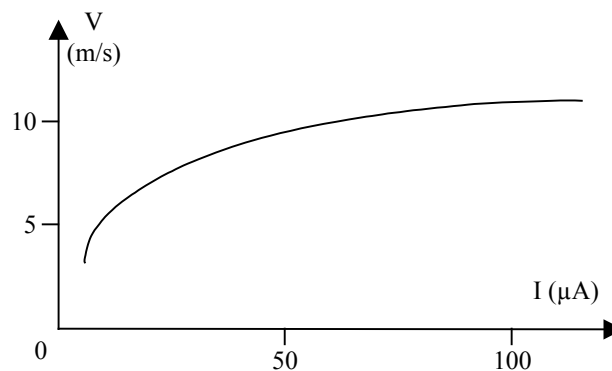


Figure II.10 : Variation de la vitesse du vent électrique en fonction du courant de décharge (tension = 3,8 kV, gap = 4 mm, rayon de courbure de la pointe : 0,05mm)<sup>[15]</sup>

De nombreuses méthodes ont été utilisées pour visualiser les effets du vent électrique sur l'hydrodynamique au sein des systèmes à décharge couronne. Ces techniques vont de l'introduction de particules<sup>[16]</sup>, d'un nébulisât ou de fumée<sup>[17]</sup> dans le réacteur à la mesure des vitesses par interférométrie laser<sup>[18,19]</sup> ou anémométrie Doppler par laser (en anglais : LDA pour Laser Doppler Anemometry) en passant par la simulation<sup>[17,20,21]</sup> :

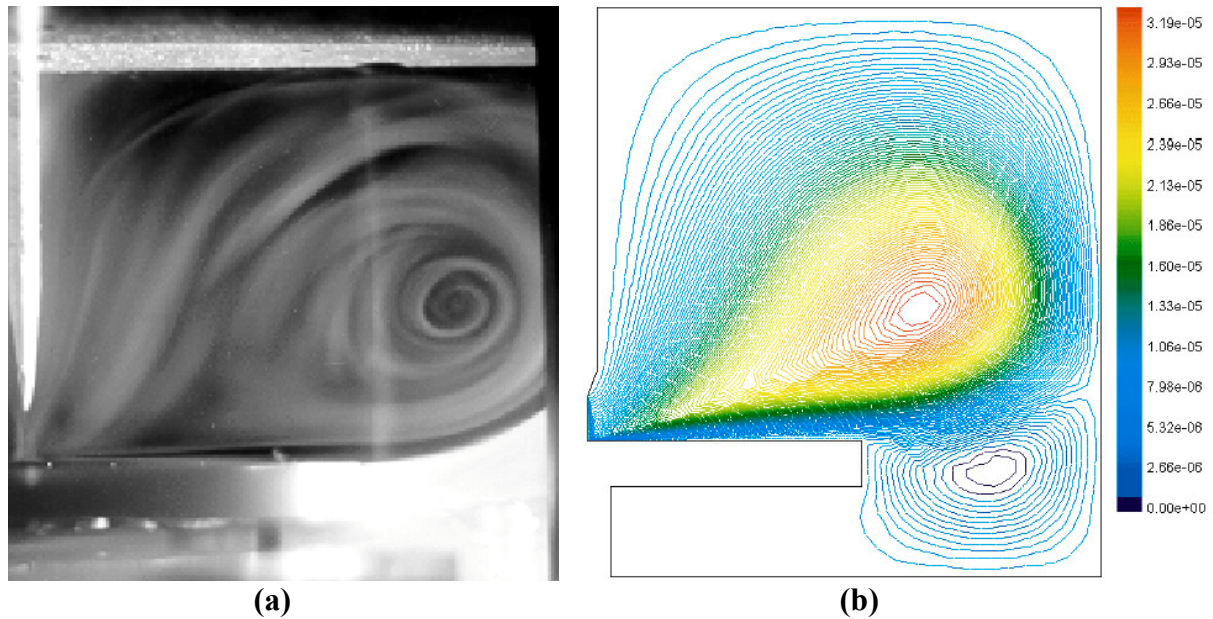


Figure II.11 : Visualisation de l'hydrodynamique par introduction de fumée (a) et par simulation (b)<sup>[17]</sup>

Ces images illustrent parfaitement les phénomènes de recirculation, de transfert de matière et de mélangeage qui ont lieu dans les réacteurs à décharges couronne.

## II. REALISATION ET CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU REACTEUR DE DEPOLLUTION PAR DECHARGE COURONNE AVEC BARRIERE DIELECTRIQUE

### II.1. Choix du réacteur

Nous avons choisi de traiter les effluents gazeux avec un réacteur à décharge couronne car ce type de décharge est facile à mettre en œuvre et permet de travailler à pression atmosphérique, ce qui est indispensable au regard des débits imposés par le cahier des charges. Ce réacteur comprend en outre une barrière diélectrique qui évite le passage en régime d'arc (plasma thermique favorisant la formation des  $\text{NO}_x$ ). Le choix de la géométrie s'est porté sur une configuration de type fil-cylindre car l'écoulement du gaz, hors des effets du vent électrique, est laminaire. Le passage d'un gaz à haute vitesse n'est donc pas entravé par une barrière physique susceptible d'entraîner des surpressions, contrairement à une géométrie pointe-plan où le gaz, lorsqu'il est introduit dans l'axe de la pointe, vient heurter le diélectrique. Le volume de traitement est supérieur à celui d'un réacteur pointe plan et peut être augmenté par allongement du réacteur. Enfin, la multiplication du nombre de décharge accroît la quantité d'espèces réactives formées (ions, radicaux ou espèces excitées). L'alimentation électrique est fournie par un générateur alternatif à haute tension permettant de

faire varier la tension de 0 à plus de 20 kV crête à crête, la fréquence fixe étant de 45 kHz environ (signal sinusoïdal).

### **II.2. Caractéristiques des différentes versions du réacteur “fil-cylindre” réalisées**

#### ***II.2.1. Choix des matériaux***

Nous venons de voir que le choix du type de décharge et de son régime commande les mécanismes de production des espèces actives et peut orienter la nature des produits formés. Le choix des matériaux de l'électrode à champ fort et du diélectrique offre, par leurs propriétés catalytiques ou diélectriques, un degré de liberté supplémentaire dans le contrôle des réactions.

##### *II.2.1.1. Matériau du diélectrique*

Le rôle du diélectrique est multiple : sa constante diélectrique conditionne le comportement électrique du réacteur en modifiant, par exemple, la tension de calquage de la décharge, le courant moyen, le courant impulsionnel ou la puissance consommée. La nature chimique du diélectrique, sa structure (cristalline ou amorphe), et sa surface spécifique peuvent, quant à elles, avoir une grande influence sur les propriétés catalytique de ce support. La température du diélectrique, qui contrôle sa réactivité de surface, est enfin affectée par le comportement électrique du système. Il est aussi possible d'envisager le dépôt d'une fine couche catalytique sur le diélectrique, afin d'exalter la réactivité du diélectrique sans trop en modifier le comportement électrique.

Nous voyons donc la complexité du choix du diélectrique puisqu'il influence, par ces paramètres interdépendants, le comportement du réacteur à tous les niveaux (électrique, catalytique ou thermique).

Dans le cadre de cette étude, nous avons principalement utilisé l'alumine, le verre et la stumatite (une roche naturelle d'aluminosilicate, diélectrique déjà utilisée au laboratoire pour la production de décharges couronne<sup>[22]</sup>). Des observations en microscopie optique de la stumatite et des analyses MEB-RX (microscopie électronique à balayage avec analyse des rayons X) de l'alumine et de la stumatite ont été effectuées afin de connaître leur état de surface et leur composition (mesures semi-quantitatives). Dans le cas de la stumatite, deux types d'échantillons ont été analysés : un échantillon de stumatite crue (matériau brut) et un échantillon de stumatite cuite (rampe de température de l'ambiante à 1250°C en 10 heures, palier d'une heure à 1250°C, puis refroidissement jusqu'à l'ambiante en 10 heures). La

stumatite crue est un matériau gris, très tendre (il se raille à l'ongle), friable, et facilement usinable. La stumatite cuite est quant à elle une céramique de couleur rosée, très dure (inattaquable à la scie à métaux mais usinable à la scie diamantée). On peut toutefois usiner la stumatite crue puis la faire cuire pour obtenir les pièces voulues en stumatite cuite. Les figures suivantes présentent des images d'échantillons de stumatite crue et cuite en microscopie optique (Figure II.12) et d'alumine, de stumatite crue et cuite en microscopie électronique à balayage (Figure II.13).

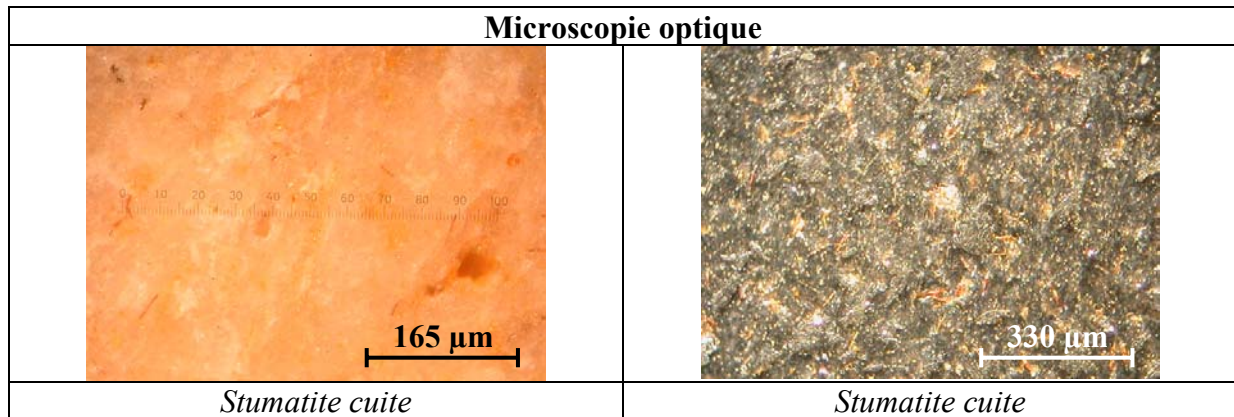


Figure II.12 : Images de stumatite cuite et crue en microscopie optique

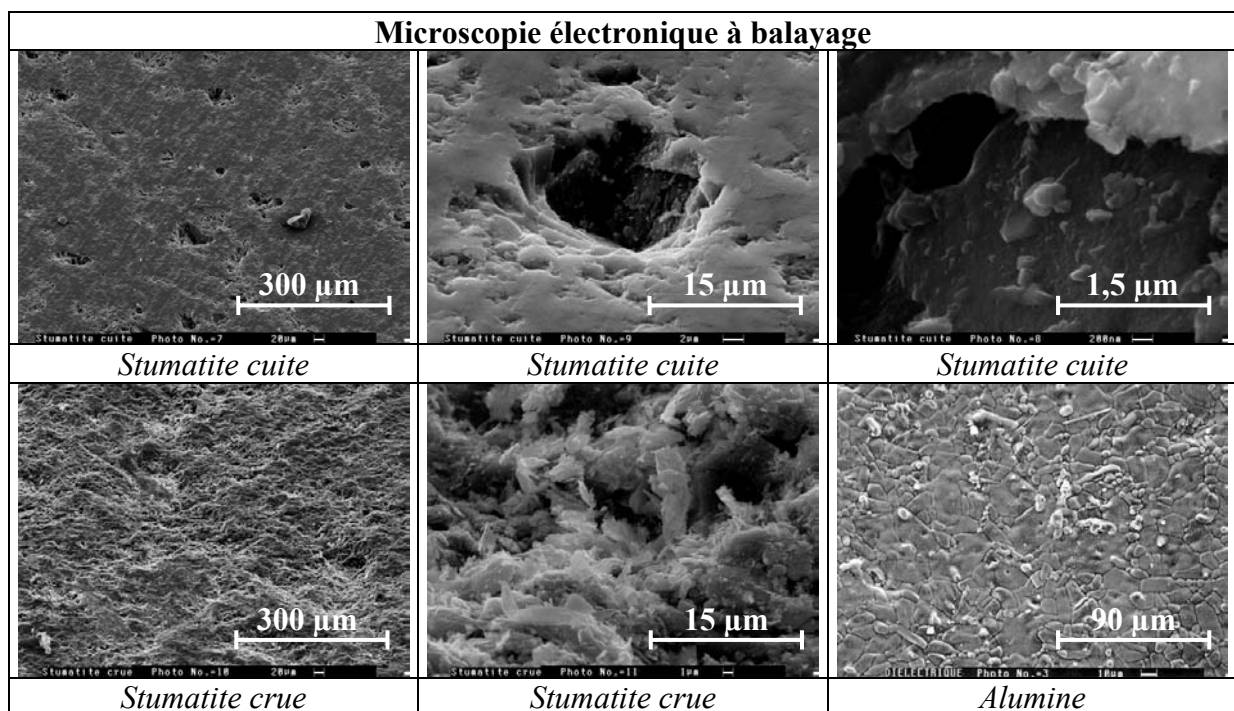


Figure II.13 : Images MEB montrant la structure de l'alumine et de la stumatite crue ou cuite

Les images en microscopie optique et électronique montrent bien la différence de structure des différents matériaux (surface accidentée pour la stumatite crue, surface plane avec des cavités pour la stumatite cuite, surface lisse mais constituée d'un assemblage de



grain arrondis pour l'alumine). L'analyse des rayons X émis lors de l'impact des électrons accélérés par le MEB fournit une information sur la composition atomique du matériau (les atomes légers comme le carbone, l'azote ou l'oxygène, ne sont pas quantifiés avec précision) mais ne permet pas de mesurer les composés à des concentrations inférieures à 0,1 %. Nous avons ainsi pu vérifier que l'alumine était pure (seuls l'aluminium et l'oxygène sont identifiés), tandis que la stumatite contient, outre l'aluminium, le silicium et l'oxygène, des "traces" de fer, de titane, de potassium et de sodium. Une carte de distribution des différents atomes présents (Al, Si, O, Fe, Na, K et Ti) a été obtenue, permettant de localiser les éléments minoritaires au sein de l'échantillon (distribution granulaire ou répartition sur toute la surface). Cette carte est présentée sur la figure suivante :

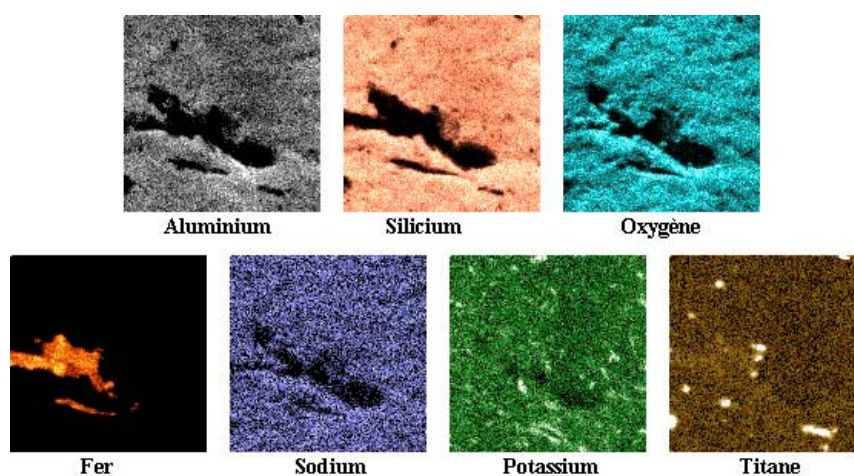


Figure II. 14 : Carte de distribution de l'aluminium, du silicium, de l'oxygène, du fer, du titane, du potassium et du sodium à la surface de l'échantillon de stumatite cuite

Cette carte des distributions nous permet de voir que le fer se concentre dans les lacunes du matériau tandis que le titane et le potassium se trouvent éparpillés sous forme de grains à la surface de la stumatite. La localisation du sodium étant la même que celle de l'aluminium, du silicium et de l'oxygène, ce composé est uniformément réparti dans la matrice.

### II.2.1.2. Matériau des électrodes

La nature de l'électrode haute-tension peut, en fonction du niveau de Fermi de ses atomes, avoir une influence sur la tension de claquage (facilité plus ou moins grande à émettre des électrons secondaires par impact des ions sur les atomes de l'électrode). Des effets catalytiques ou des phénomènes de corrosion peuvent aussi intervenir au niveau des électrodes à champ fort. Pour nos travaux, nous avons utilisé des électrodes usinées dans différents métaux comme l'acier inoxydable, l'aluminium, le cuivre ou un alliage de titane-vanadium. La figure suivante présente les photographies de deux électrodes (cuivre et titane-

vanadium) après quelques dizaines de minutes de fonctionnement dans le réacteur : nous pouvons constater la présence de traces de corrosion sur l'électrode de cuivre (dépôt grisâtre d'oxyde de cuivre) tandis que l'électrode de titane-vanadium semble être intacte.



Figure II.15 : Aspect des électrodes haute-tension de cuivre (à gauche) et de titane-vanadium (à droite) après quelques minutes d'utilisation en régime de décharge

## II.2.2. Caractéristiques physiques du réacteur et des électrodes

### II.2.2.1. Géométrie du réacteur

Plusieurs corps de réacteur ont été utilisés afin de répondre à différentes options opératoires (changement du matériau diélectrique, essais avec différents diamètres de réacteurs ou différentes épaisseurs de diélectrique...) ou pour corriger certains défauts de conception (hydrodynamique peu adaptée, problèmes d'alignement de l'électrode HT dans le réacteur, changement peu aisé de l'électrode haute-tension...). Les schémas et photos suivants présentent les différentes évolutions du réacteur utilisées au cours de cette étude :

#### Réacteur 1 :

Ce réacteur a été peu utilisé car, comme nous le verrons plus loin, son comportement électrique n'était pas satisfaisant (gap trop important). De plus, l'introduction des gaz ne se faisant pas dans l'axe du réacteur, l'utilisation de débits de gaz élevés n'était pas envisageable (problèmes de surpression et de fuites). Ce réacteur nous a toutefois permis d'observer la décharge filamentaire et de constater qu'elle n'était ni rectiligne, ni réparti de façon homogène (photo de la Figure II.16).

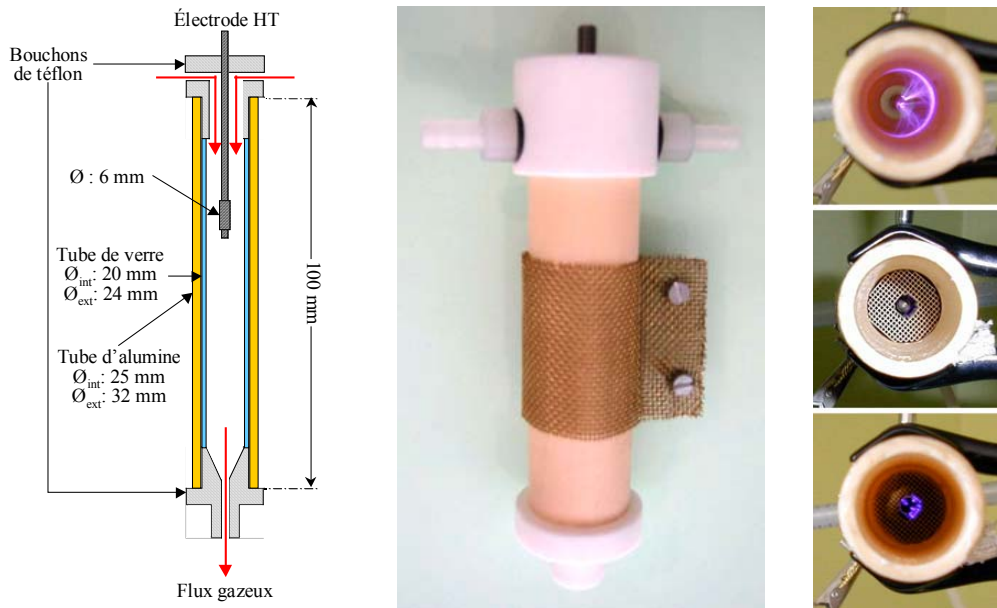


Figure II.16 : Réacteur 1 : réacteur en alumine utilisé pour les premiers essais de décharge en configuration fil-cylindre, avec et sans support catalytique à structure nid d'abeille (cordiérite)

Réacteur 2 :

Ce réacteur a permis d'étudier l'effet de la distance interélectrode sur le comportement électrique de la décharge et de choisir la distance interélectrode la plus favorable au traitement des NO<sub>x</sub> en regard de la consommation énergétique.

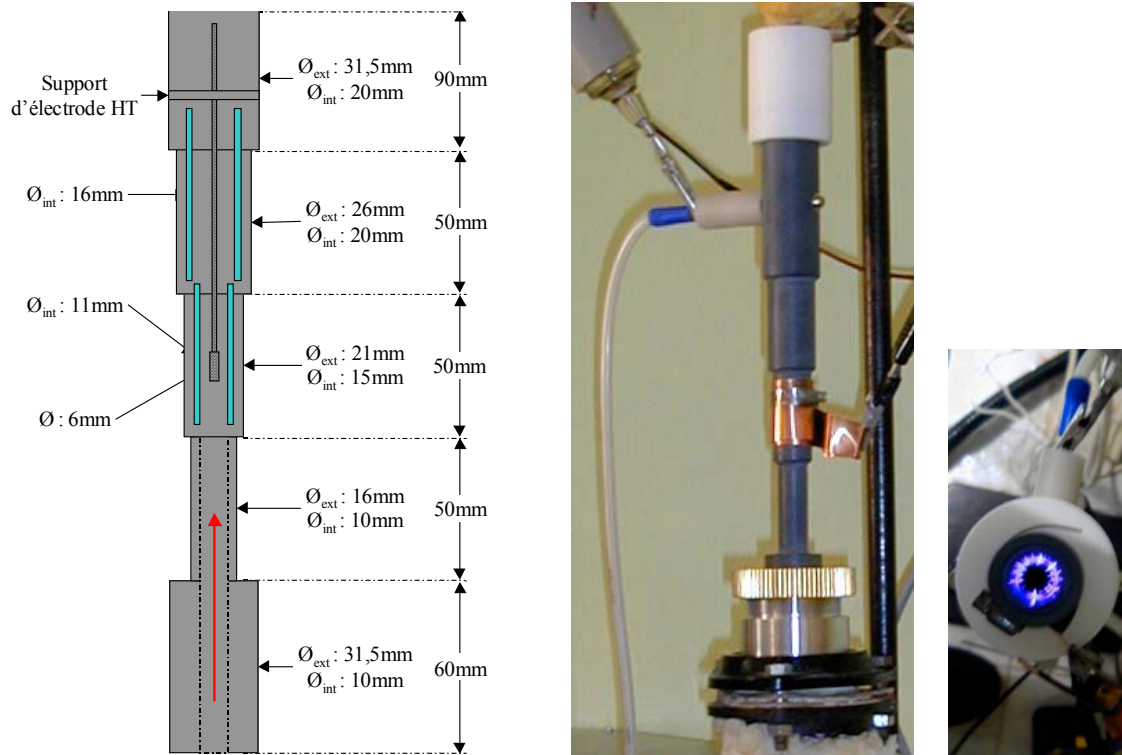


Figure II.17 : Réacteur 2 : réacteur multidiamètre en stumatite et aperçu de la décharge

Réacteur 3 :

Ce réacteur reprend la distance interélectrode jugée la plus favorable par l'étude électrique menée avec le réacteur 2. Il permet l'utilisation de différents diélectriques : corps en stumatite crue ou cuite d'épaisseur variable (3 ou 5 mm), avec ou sans tube de verre à l'intérieur (épaisseur du verre : 2 mm).

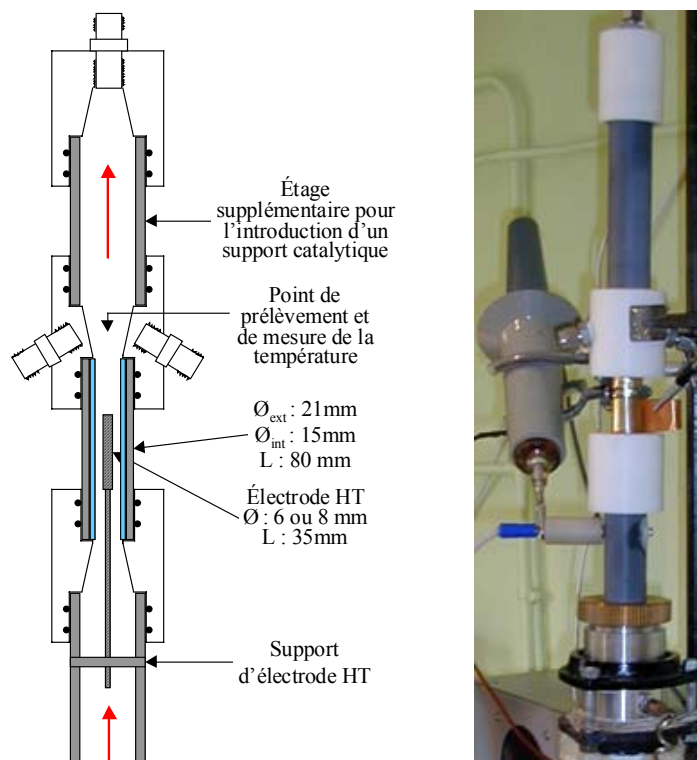


Figure II.18 : Réacteur 3 : réacteur à diélectrique interchangeable

Réacteur 4 :

Les études réalisées avec les précédents réacteurs incitent à la réalisation d'un dernier réacteur autorisant un chauffage plus important du gaz (abandon du téflon) et dont la rigidité mécanique supérieure permet un bon maintien de l'électrode haute-tension dans l'axe du réacteur (pas de jeu au niveau des jonctions de téflon et double point d'ancrage de l'électrode HT). La pièce de jonction entre le réacteur et le tuyau de sortie dispose en outre d'une cellule pouvant accueillir un catalyseur extrudé ou à structure nid d'abeille (cordiérite).

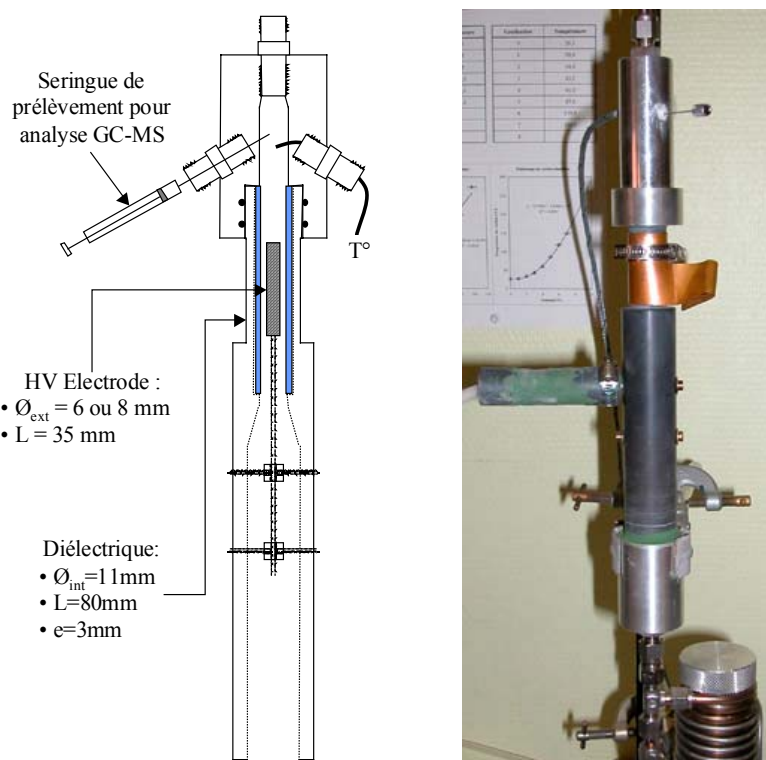


Figure II.19 : Réacteur 4 : réacteur fil-cylindre “optimisé”

### II.2.2.2. Géométrie des électrodes haute-tension

L'électrode utilisée avec le réacteur 1 est une tige d'acier inoxydable d'extrémité arrondie et filetée sur un centimètre de longueur à 5 millimètres de cette extrémité. Nous avons alors pu constater visuellement que la décharge ne se produit qu'en extrémité de tige (voir photo de la Figure II.16) : la décharge “glisse” le long du filetage pour ne trouver de point d'ancrage qu'en fin de filet. Le schéma suivant illustre le phénomène observé :

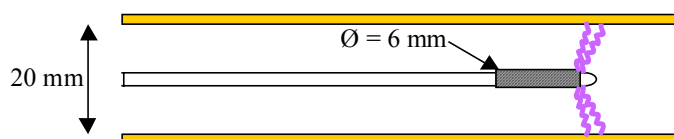


Figure II.20 : Profil de l'électrode utilisée avec le premier réacteur et localisation de la décharge

Ce phénomène réduit l'efficacité de traitement du gaz car celui-ci traverse un faible volume plasma. Le temps de séjour dans la zone de décharge est alors très réduit. Pour remédier à ce problème avec les réacteurs ultérieurement réalisés, nous avons utilisé des tiges filetées à l'extrémité desquelles se visse une bague de métal filetée sur sa face intérieure (jonction avec la tige filetée) et sur sa face extérieure (point de départ des décharges filamenteuses). Pour empêcher la décharge de glisser le long du filet extérieur, nous avons fait usiner des saignées longitudinales, de manière à casser le filet et à créer autant de “pointe” sur

lesquelles vont s'accrocher les décharges. La longueur de ces "bagues" est de 20 mm pour les électrodes du réacteur 2 et de 35 mm pour les réacteurs 3 et 4. Certaines études ont en effet montré que l'allongement de la zone de décharge pouvait favoriser le taux de conversion dans un réacteur cylindre-cylindre<sup>[23]</sup>. La photo suivante montre la forme de la nouvelle électrode :

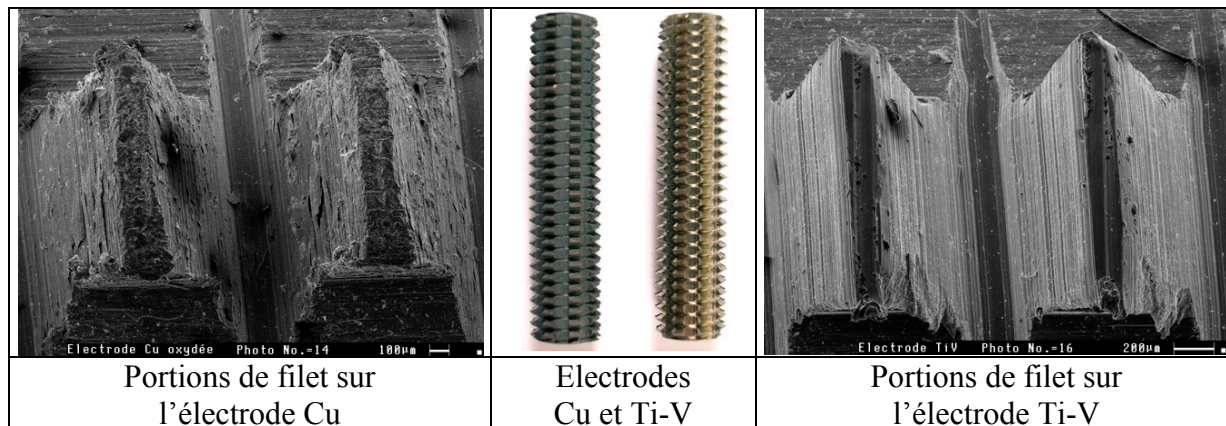


Figure II.21 : Images des électrodes Cu et Ti-V après quelques dizaines de minutes en régime de décharge : vue globale et images MEB des fillets

Outre le phénomène d'oxydation de l'électrode de cuivre visible sur la vue globale (couleur grise au lieu de rose), l'aspect microscopique des deux électrodes diffère. On peut en effet noter la présence de nombreuses irrégularités sur l'électrode de cuivre tandis que la surface de l'électrode de titane-vanadium est beaucoup plus lisse, ce qui peut s'expliquer par la différence de dureté des deux métaux qui ne réagissent pas de la même manière à l'usage.

### II.2.3. Conditionnement du mélange gazeux

L'obtention du mélange défini dans le cahier des charges se fait en deux temps : d'une part, réalisation du mélange sans eau, puis introduction simultanée de ce mélange et de l'eau préalablement vaporisée dans une cartouche chauffante.

Le mélange gazeux sans eau est réalisé au moyen de régulateurs débitmètres massiques de la marque *Instrutec*. Les débits maxima fournis dépendent du gaz introduit. Ils vont de 15 NL.min<sup>-1</sup> pour N<sub>2</sub> à 0,04 NL.min<sup>-1</sup> pour le propylène, NL.min<sup>-1</sup> signifiant "normaux litres par minute" (1 NL.min<sup>-1</sup> = 1 L.min<sup>-1</sup> à pression atmosphérique et à 0°C). Un boîtier de contrôle électronique commande le débit délivré par les différents débitmètres, dans une gamme allant de 5 % à 100 % de la consigne maximale avec une précision inférieure à 1 %. Typiquement, le débit total de gaz à l'entrée du réacteur se fait entre 1 et 13 NL.min<sup>-1</sup>.

Afin de chauffer efficacement un gaz, il faut une grande surface d'échange entre celui-ci et le système chauffant. Nous avons donc eu recours à une cartouche chauffante contenant une résistance chauffante "noyée" dans un lit de billes d'alumine. Les billes d'alumine restituent

au gaz la chaleur transmise par la résistance chauffante. La surface d'échange entre le gaz et l'élément chaud permet ainsi une bonne transmission de la chaleur. La cartouche chauffante contient néanmoins des points chauds où certains constituants du gaz sont susceptibles de subir des réactions en phase hétérogène. Ce problème nous a incité à positionner une arrivée de gaz séparée en aval de la cartouche chauffante pour introduire le propylène et le NO.

L'introduction d'eau se fait au moyen d'un pousse-seringue dans un tuyau en inox de deux mètres de long et de 6,125 mm de diamètre, chauffé à environ 120°C pour vaporiser l'eau. L'extrémité de ce tuyau est introduite au sein de la cartouche chauffante afin que l'eau ne condense pas au contact d'un gaz froid. Le débit d'eau peut être modulé en fonction du débit de gaz fourni par les régulateurs débitmètres, en changeant la seringue (seringues de différents diamètres : 14,50 ; 23,10 ou 26,95 mm) ou la vitesse du moteur du pousse-seringue ( $v_{\text{moteur}}$  : 0,1 ; 0,333 ou 0,5  $\text{tour}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

Les mélanges typiquement utilisés contiennent 10 % d'oxygène, 10 % de dioxyde de carbone, 0 ou 5,4 % de vapeur d'eau, 1000 ppmv de propylène, 250 à 1000 ppmv de monoxyde d'azote et un complément d'azote. La température d'introduction du gaz dans la zone de décharge est généralement comprise entre l'ambiante et 150 °C.

La figure suivante présente le montage du réacteur avec le système d'alimentation en gaz, l'alimentation électrique (contrôlée par un oscilloscope numérique) et l'appareillage d'analyse des produits de décharge par analyseur de gaz et GC-MS (voir annexe).

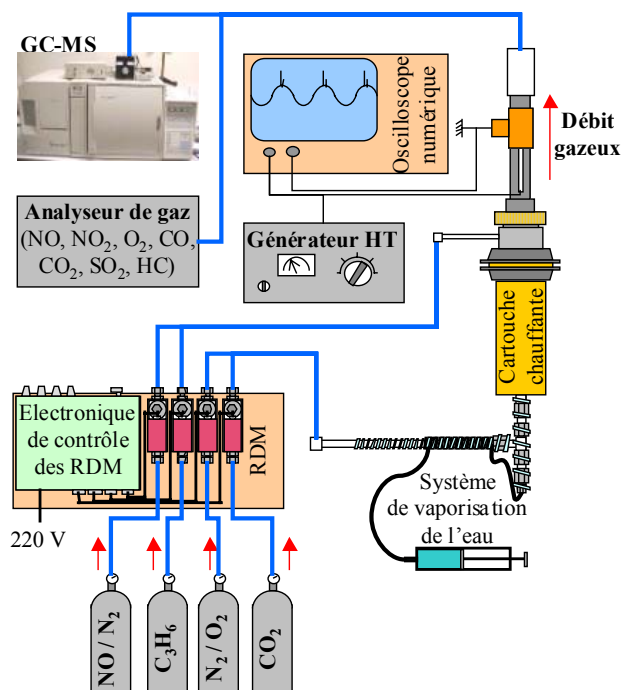


Figure II.22 : Montage expérimental : réacteur fil-cylindre, alimentation en gaz et appareils d'analyse

### II.3. Contrôle électrique de la décharge

Le suivi des paramètres électriques de la décharge est effectué grâce à un oscilloscope numérique 2 voies (LeCroy LT-342) échantillonnant à 500 MHz. Nous pouvons donc effectuer un bilan électrique et mesurer la puissance consommée par le réacteur.

#### II.3.1. Mesure des signaux électriques

La mesure de la tension instantanée appliquée à l'électrode centrale se fait au moyen d'une sonde haute-tension (sonde Tektronix P6015,  $R_e = 100 \text{ M}\Omega$ ,  $C_e = 3 \text{ pF}$ , BP = 75 MHz, réduction du signal : 1/1000) connectée à la voie 1 de l'oscilloscope.

Le courant de décharge instantané est mesuré aux bornes d'une résistance de  $50 \Omega$  connectée à l'électrode de masse par un câble coaxial. L'autre extrémité du câble coaxial est reliée à la voie 2 de l'oscilloscope, une seconde résistance de  $50 \Omega$  joignant la voie 2 à la masse afin d'équilibrer le circuit et de prévenir d'éventuels phénomènes de résonance électrique. Le circuit peut être ainsi schématisé :

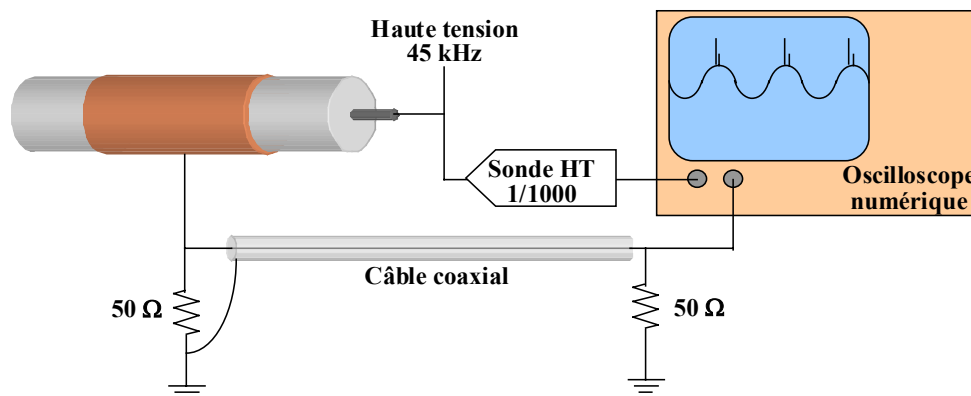


Figure II.23 : Schéma du dispositif de mesure du courant et de la tension dans le réacteur

#### II.3.2. Calcul de la puissance et de la densité d'énergie

Le calcul de la puissance est obtenu en effectuant le produit de la tension d'alimentation par le courant de décharge. Des études ont en effet montré que cette méthode donne des résultats en accord avec la méthode de Lissajous<sup>[24]</sup>. Lorsque le signal est périodique, la puissance est donnée par la relation suivante :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T U(t).I(t).dt$$

avec  $P$  = puissance (W)

$U(t)$  = tension appliquée (V)

$I(t)$  = courant de décharge (A)



Dans le cas de notre configuration expérimentale,  $U(t)$  est la mesure de la voie 1 multipliée par le coefficient de la sonde.  $I(t)$  est obtenu en divisant la mesure de la voie 2 (qui est une tension) par la résistance équivalente du circuit soit  $25 \Omega$  (deux résistances de  $50 \Omega$  disposées en parallèle :  $(1/50+1/50)^{-1} = 25 \Omega$ ). En effet, comme  $U = R.I$ , nous avons :  $I(t)$  (en ampères) = [voie2 (en volts)]/25Ω. Comme la fréquence du signal électrique est de 45 kHz, la mesure de la puissance peut s'exprimer de la façon suivante :

$$P(W) = 45.10^3 \int_0^{\frac{1}{45.10^3}} 1000.[Voie1].\frac{1}{25}[Voie2].dt$$

avec [Voie1] = mesure de la voie 1 (V)

[Voie2] = mesure de la voie 2 (V)

Comme notre oscilloscope dispose de fonctions intégrées, nous pouvons obtenir directement l'affichage d'une puissance moyennée (cumul d'un grand nombre de mesures élémentaires sur une période).

La mesure de la puissance consommée par la décharge ne rend toutefois pas parfaitement compte de la consommation énergétique réelle d'un réacteur puisqu'elle occulte la notion de quantité de matière traitée. Pour cela, nous pouvons introduire une nouvelle unité, la densité d'énergie, qui est le rapport de la puissance consommée sur le débit. Cette unité s'exprime en joules par litre de gaz traité.

### II.3.3. Courant actif de décharge

La puissance calculée par la méthode précédente permet de déduire le courant actif de décharge. En effet, l'on considère que ce courant est égal au rapport de la puissance sur la tension efficace de la décharge ( $U_{eff}$ ). On obtient alors la relation suivante :

$$I_{act} = \frac{P}{U_{eff}} = 2\sqrt{2} \frac{P}{U_{cc}}$$

Avec  $I_{act}$  = courant actif de décharge (A)

$P$  = puissance (W)

$U_{eff}$  = tension efficace (V)

$U_{cc}$  = tension crête à crête (V) mesurée à l'oscilloscope

Le courant actif ne donne pas d'information directe sur les phénomènes impulsionnels mais permet de caractériser le régime de décharge. Le caractère périodique et symétrique de la composante capacitive du courant fait qu'elle n'est pas prise en compte dans la détermination de la puissance et donc du courant actif de décharge. En effet :

$$P = F \int_T U(t).I(t).dt = F \left[ \int_T U(t).I_{\text{capacitif}}(t).dt + \int_T U(t).I_{\text{synchrone}}(t).dt + \int_T U(t).I_{\text{impulsionnel}}(t).dt \right]$$

Comme  $U(t).I_{\text{capacitif}}(t)$  est une fonction périodique impaire, son intégration sur une ou plusieurs période(s) est nulle. Le calcul du courant actif ne dépend donc que des courants synchrone et impulsionnel.

### **III. CARACTERISATION ELECTRIQUE DE LA DECHARGE ET INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES PHYSICOCHEMIS**

Nous venons de voir les deux grandeurs mesurées grâce à l'oscilloscope : la tension appliquée et le courant de décharge instantanés. A partir de ces mesures, il est possible d'obtenir un grand nombre d'informations sur le comportement électrique de la décharge, comme la fréquence effective du signal, la tension crête à crête, l'intensité des pulses, leur durée et leur temps de montée, leur forme, leur nombre à chaque période, leur charge électrique, la puissance de décharge ou la densité d'énergie. Le comportement électrique du système peut ensuite être optimisé par modification du réacteur, introduction d'additifs chimiques dans le mélange à traiter ou amélioration du système d'alimentation haute-tension<sup>[25,26]</sup>. Pour ce travail, nous ne nous intéresserons qu'à l'adaptation du réacteur.

#### **III.1. Principe de la caractérisation électrique**

##### ***III.1.1. Caractérisation des pulses***

La caractérisation des pulses est très importante puisqu'elle est le reflet quantitatif du nombre d'espèces réactives créés par la décharge. En effet, ces composés sont tous issus, directement ou indirectement, des impacts entre électrons et molécules. La charge impulsionnelle représente le nombre d'électrons qui, créés lors des avalanches électroniques, sont recueillis ou émis (suivant la polarité) au niveau de l'électrode de masse. Comme une intensité définit le nombre de charges électriques traversant un système par unité de temps, la charge impulsionnelle est l'intégration, sur la durée du pulse, de l'intensité :

$$Q = \int_{\Delta t_{\text{pulse}}} I(t).dt$$

La détermination de l'aire des pulses d'intensité nous donne donc la charge impulsionnelle. Cette mesure a été effectuée à différentes puissances de décharge et nous avons ainsi pu constater une variation linéaire de la charge en fonction de la puissance (Figure II.24) :

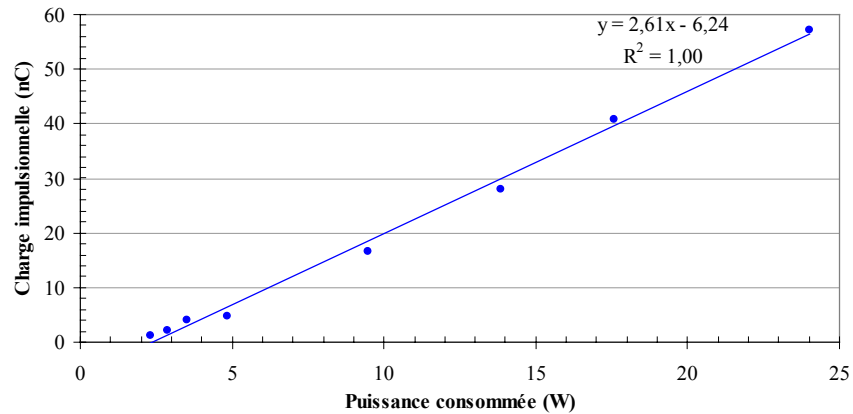


Figure II.24 : Caractérisation charge impulsionnelle-puissance pour le réacteur fil-cylindre (stumatite crue+verre  $\varnothing_{int}=11$  mm, électrode Ti-V  $\varnothing=8$  mm, L=35 mm, gap=2,5 mm) pour un mélange  $N_2/O_2/CO_2/H_2O$  (74,6:10:10:5,4) à 150°C ; débit=12,9 NL.min<sup>-1</sup>

Cette relation entre charge et puissance signifie que la quantité d'espèces actives produites par la décharge dépend linéairement de la puissance.

### III.1.2. Optimisation du comportement électrique du réacteur fil-cylindre

#### III.1.2.1. Décharge impulsionnelle stable : le cas du réacteur pointe-plan

Comme nous l'avons vu précédemment, la décharge couronne en configuration pointe-plan a été largement étudiée, notamment en raison de sa grande stabilité et de sa reproductibilité. Nous avons donc choisi de comparer le comportement électrique de notre réacteur fil-cylindre avec celui d'un réacteur pointe-plan. Pour cela, nous avons effectué une caractérisation électrique de référence avec le réacteur pointe-plan mis au point par S. Robert au laboratoire<sup>[22]</sup>. Cette comparaison est d'autant plus intéressante que la source électrique est la même (alimentation sinusoïdale à 45 kHz). La caractérisation courant-tension effectuée avec le réacteur pointe-plan est présentée sur la figure suivante :

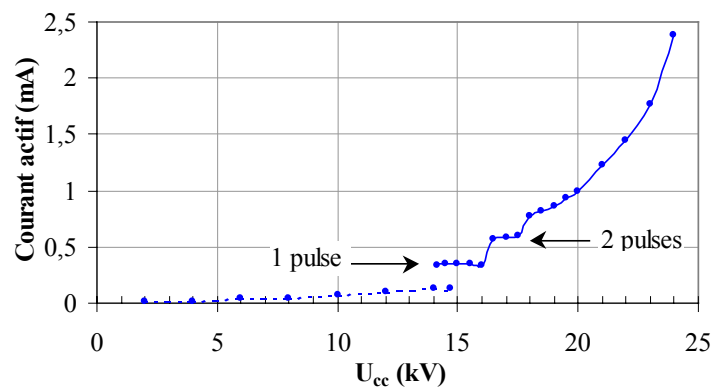


Figure II.25 : Caractérisation courant-tension du réacteur pointe-plan pour un mélange  $N_2/O_2/CO_2$  (80:10:10) à température ambiante (débit=1 NL.min<sup>-1</sup>, gap=4 mm)

Il est possible de distinguer quatre domaines sur cette courbe : la partie en pointillé est obtenu pour des tensions inférieure à la tension de claquage de la décharge (régime de collecte de charges) tandis que le reste de la courbe est obtenu en régime de décharge couronne. La transition entre ces deux états se traduit par une augmentation brutale du courant actif de décharge. On remarque ensuite la présence de deux paliers (courant constant) traduisant un régime de décharge mono-impulsionnel stable (premier palier) puis bi-impulsionnel (second palier). Le quatrième domaine de la courbe présente une croissance continue du courant en fonction de la tension appliquée. Cela s'explique par le fait qu'au delà d'une certaine tension, le nombre moyen de pulses observés à chaque période n'évolue plus de façon discrète mais continue. L'allure des oscillogrammes caractérisant le comportement électrique du réacteur pointe-plan est présentée sur la figure suivante :

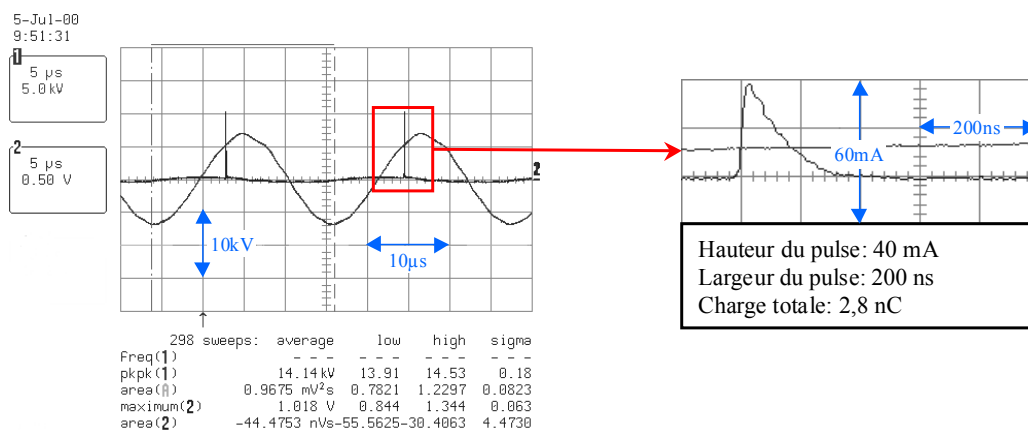


Figure II.26 : Aspect des courbes de tension et d'intensité instantanées sur deux périodes et pour un pulse

### III.1.2.2. Obtention d'une décharge impulsionnelle stable en configuration fil-cylindre et comparaison avec le réacteur pointe-plan

L'utilisation d'un réacteur fil-cylindre non optimisé (réacteur 1 : diélectrique d'alumine de trop grand diamètre, matériau inadapté...) se traduit par l'affichage à l'oscilloscope d'une courbe de courant mal définie, avec des pulses très larges (jusqu'à 4  $\mu$ s) et de faible amplitude (30 à 50 mA), et par une consommation énergétique élevée (50 W). L'introduction d'un tube de verre à l'intérieur du réacteur (initialement disposé afin de recueillir d'éventuels dépôts) améliore fortement le comportement électrique (pulses de 0,2 à 0,5  $\mu$ s pour 10 à 40 mA d'amplitude, puissance = 15 W). Ce changement, qui peut s'expliquer par la réduction du gap de 9,5 mm à 7 mm et par la modification des propriétés du diélectrique (passage de l'alumine à un diélectrique composite d'alumine et de verre), nous a incité à mettre en place une série d'expériences en faisant varier différents paramètres afin de déterminer les conditions idéales

de fonctionnement. Cette étude multiparamétrique fera l'objet du III.2. La figure suivante illustre l'amélioration du comportement électrique (mesures de courant et de tension) du réacteur fil-cylindre et l'obtention d'un régime multi-impulsionnel stable par changement du matériau diélectrique et réduction du gap.

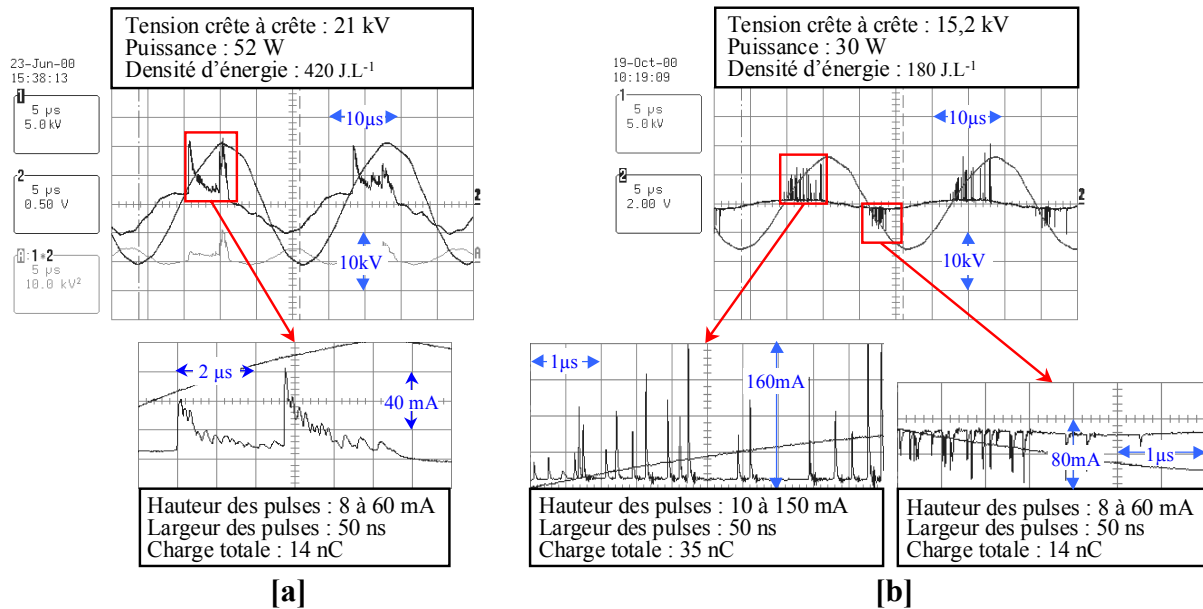


Figure II.27 : Mesures de tension et de courant pour un mélange  $N_2/O_2/CO_2$  (80:10:10) à température ambiante avec le réacteur fil-cylindre: **[a]** réacteur d'alumine, gap=9,5 mm, débit=7 NL.min<sup>-1</sup> ; **[b]** réacteur en stumatite crue+verre, gap=2,5 mm, débit=6,5 NL.min<sup>-1</sup>)

Nous voyons sur la Figure II.27-b que les pulses sont aussi bien définis que ceux obtenus en configuration pointe-plan. Le nombre de pulses par période est toutefois beaucoup plus important ce qui autorise le traitement de débit plus élevés. Afin de rendre compte du coût énergétique réel des deux types de réacteurs, nous avons exprimé la densité énergétique en fonction de la tension appliquée.

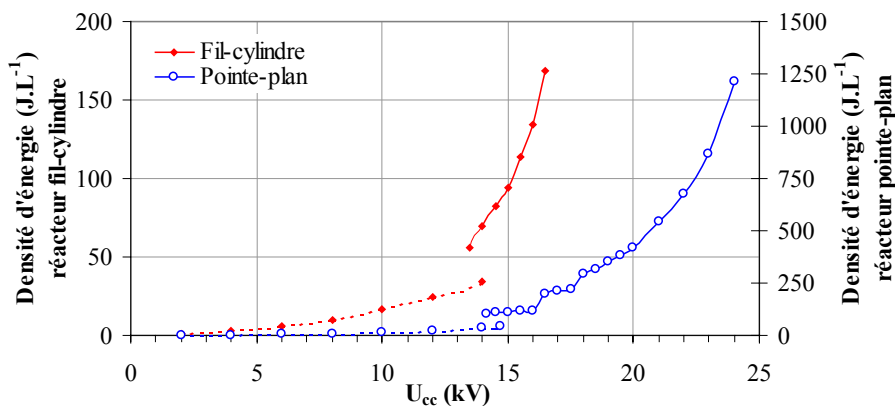


Figure II.28 : Comparaison de la consommation énergétique entre les réacteurs pointe-plan (débit=1 NL.min<sup>-1</sup>, gap=4 mm) et fil-cylindre (débit=10 NL.min<sup>-1</sup>, gap=2,5 mm) pour un mélange  $N_2/O_2/CO_2$  (80:10:10) à température ambiante.

Nous pouvons constater que, dans ces conditions, le réacteur fil-cylindre est beaucoup plus intéressant en terme de consommation énergétique. Même si l'intervalle de tension utilisable est plus réduit qu'avec le réacteur pointe-plan, cela ne représente pas un inconvénient majeur, un domaine de tension de 3 kV autorisant encore un bon contrôle du régime de décharge.

### III.2. Influence des paramètres physico-chimiques sur le comportement électrique du réacteur

Comme nous venons de l'évoquer, le comportement électrique du réacteur fil-cylindre dépend de nombreux paramètres physiques ou chimiques (distance interélectrode, débit, nature et épaisseur du diélectrique, métal utilisé pour l'électrode haute-tension). Dans cette partie, nous allons donc présenter l'étude de l'influence de ces paramètres. Les critères déterminants sur lesquels nous nous baserons pour déterminer la configuration électrique la plus favorable sont la maximisation de la charge impulsionnelle (et donc de la capacité à traiter le gaz), et la minimisation de la consommation énergétique (réduction du coût de traitement). Cette étude électrique n'est cependant pas suffisante pour choisir le meilleur réacteur. Elle sera complétée, dans le chapitre IV, par l'analyse chimique du mélange gazeux en sortie de réacteur et l'étude de l'efficacité de traitement des oxydes d'azote. Il sera alors possible de déterminer la configuration expérimentale permettant le meilleur compromis entre capacité de conversion et coût énergétique.

#### III.2.1. Rôle du débit

L'effet du débit sur la caractérisation courant-tension est illustré par la Figure II.29.

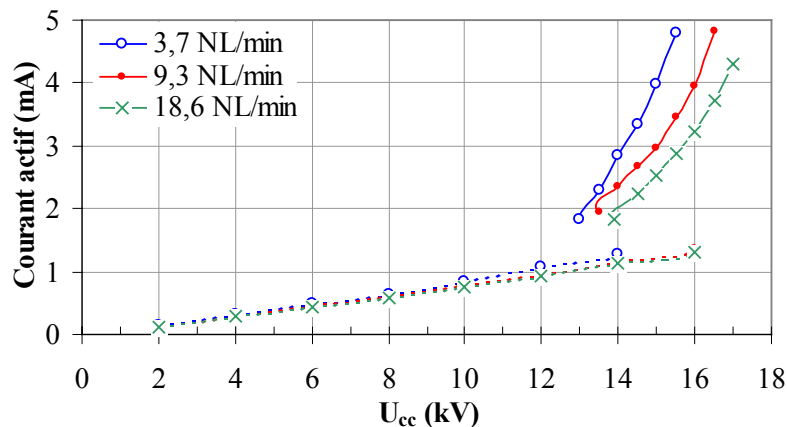


Figure II.29 : Caractérisation courant-tension du réacteur fil-cylindre (stumatite crue+verre,  $\varnothing_{\text{int}}=11$  mm, électrode Ti-V  $\varnothing=6$  mm, L=15 mm, gap=2,5 mm) pour un mélange  $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$  (80:10:10) à 20°C

Nous remarquons que le débit a une faible influence sur la caractérisation courant-tension. Nous pouvons noter que l'abaissement du débit favorise légèrement le déclenchement de la décharge. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à faible débit, certaines espèces chargées n'ont pas le temps de quitter la zone plasma entre deux décharges successives, augmentant ainsi la conductivité électrique du gaz. La faible augmentation de la puissance consommée à haut débit (décalage de la courbe vers la droite) est cependant largement compensée lorsque l'on considère le volume de gaz traitée avec cette quantité d'énergie (réduction de la densité d'énergie d'un facteur 5 environ par passage d'un débit de 4 à 20 L.min<sup>-1</sup>).

### III.2.2. Rôle de la température

Le chauffage du gaz favorise l'ionisation en augmentant l'énergie cinétique des molécules présentes dans l'espace interélectrode. Cela se traduit par une baisse, à courant actif égal, de la tension d'alimentation et une réduction de la tension de claquage.

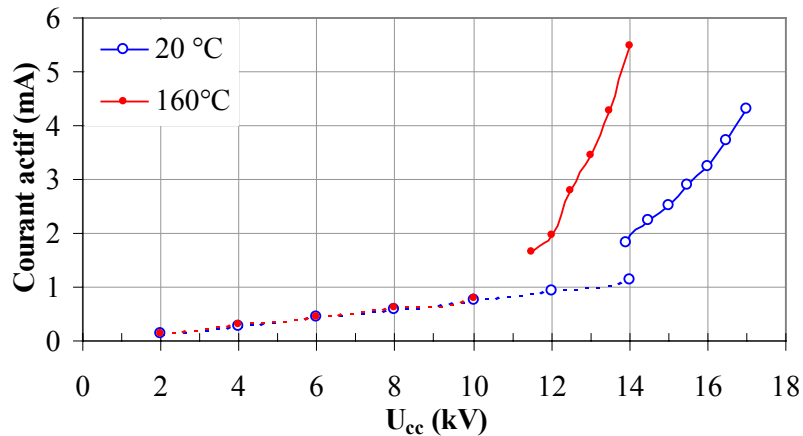


Figure II.30 : Caractérisation courant-tension du réacteur fil-cylindre (stumatite crue+verre,  $\varnothing_{\text{int}}=11$  mm, électrode Ti-V  $\varnothing=6$  mm, L=15 mm, gap=2,5 mm) pour un mélange N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (80:10:10) à 20 et 160°C, débit=10 L.min<sup>-1</sup>

Au chauffage préalable du gaz dans la cartouche chauffante s'ajoute une élévation de la température sous l'effet de la décharge :

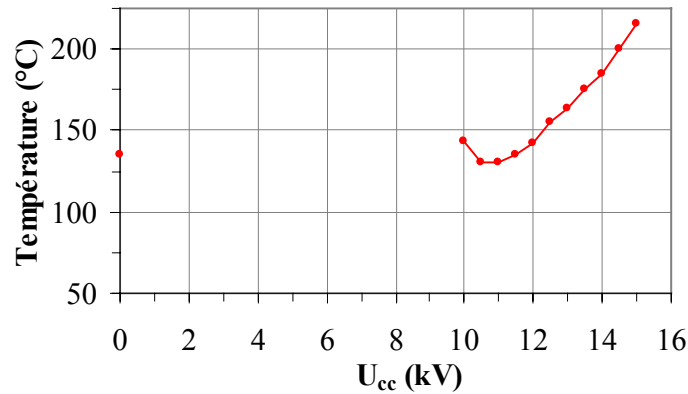


Figure II.31 : Effet de la décharge sur la température du gaz : réacteur fil-cylindre (stumatite crue+verre,  $\varnothing_{\text{int}}=11$  mm, électrode Ti-V  $\varnothing=6$  mm, L=15 mm, gap=2,5 mm) pour un mélange  $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$  (80:10:10) ; débit=12,9 NL.min<sup>-1</sup>

Sur la figure précédente, le point affiché pour  $U_{\text{cc}} = 0$  désigne la température du gaz avant déclenchement de la décharge.

Outre le phénomène de chauffage du gaz par la décharge, nous avons constaté que la tension de claquage était abaissée lorsque le réacteur vient d'être utilisé depuis quelques minutes. Cela peut s'expliquer par la restitution au gaz de la chaleur emmagasinée par le diélectrique sous l'effet de la décharge.

### III.2.3. Rôle de la distance interélectrode

Le rôle de la distance interélectrode a été étudié grâce au réacteur 2 (diélectrique de différents diamètres internes mais d'épaisseur et de composition identiques) et au réacteur 4 (changement du diamètre externe des électrodes haute-tension). L'obtention d'un régime impulsionnel stable impose de ne pas avoir recours à des gaps trop importants. Toutefois, la réduction excessive du gap entraîne une diminution de la section de passage du gaz, une augmentation de sa vitesse dans le réacteur et donc l'abaissement de son temps de séjour moyen dans la zone de décharge. Le choix de la distance interélectrode idéale est donc un compromis entre le comportement électrique d'une part, et le temps de séjour du gaz dans le réacteur d'autre part. L'influence du diamètre intérieur du diélectrique (réacteur 2) est présentée sur la figure suivante :



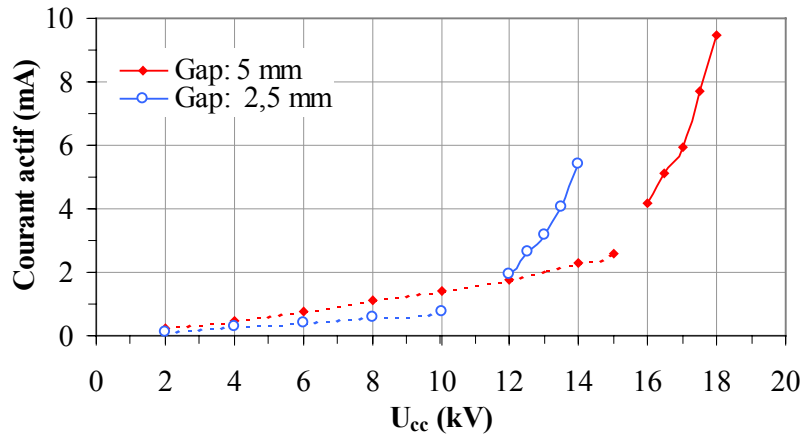


Figure II.32 : Caractérisation courant-tension du réacteur fil-cylindre (stumatite crue+verre,  $\varnothing_{int}=16$  ou  $11$  mm, électrode Ti-V  $\varnothing=6$  mm,  $L=15$  mm, gap= $5$  ou  $2,5$  mm) pour un mélange  $N_2/O_2/CO_2$  ( $80:10:10$ ) à  $150^\circ C$ ; débit= $10$  L.min<sup>-1</sup>

Cette figure montre que, conformément à la loi de Paschen, la tension de claquage décroît avec la diminution de la distance interélectrode. Le domaine d'utilisation de la décharge est d'au moins  $2$  kV dans chaque cas alors que la consommation électrique est moindre lorsque le gap est plus faible. L'utilisation du réacteur semble plus adaptée avec le réacteur en stumatite + verre de  $11$  mm de diamètre intérieur. Pour le débit considéré ( $10$  L.min<sup>-1</sup>), la vitesse du gaz dans l'espace interélectrode est de  $2,5$  m.s<sup>-1</sup> et le temps de séjour moyen dans la zone de décharge est de  $6$  ms avec le gap de  $2,5$  mm, contre  $1$  m.s<sup>-1</sup> et  $16$  ms avec le gap de  $5$  mm.

La variation du gap peut aussi être obtenue par changement du diamètre de l'électrode haute-tension (réacteur 4). Dans ce cas, l'étude de l'évolution de la charge électrique en fonction de la puissance a alors complété à la caractérisation courant-tension :

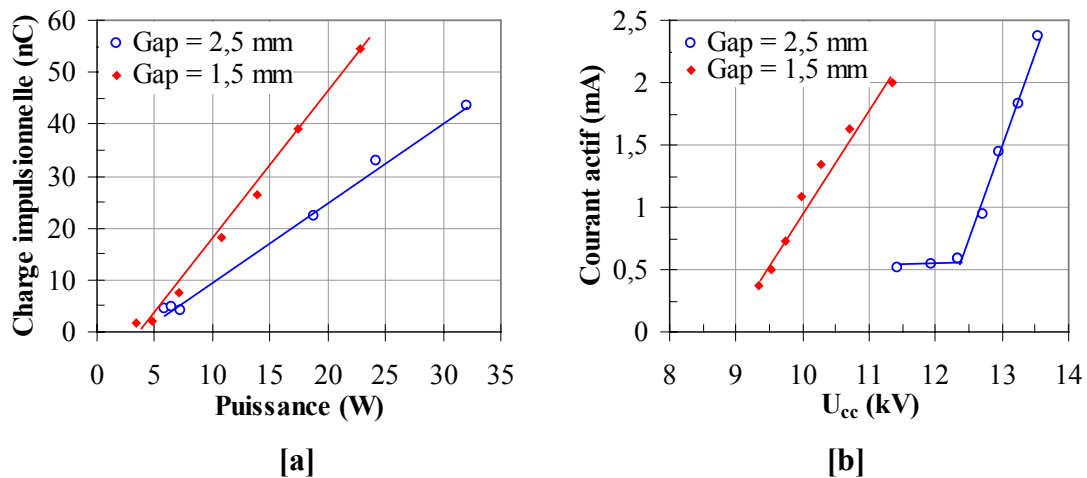


Figure II.33 : Caractérisation courant-tension [a] et charge-puissance [b] : (réacteur en stumatite crue+verre,  $\varnothing_{int}=11$  mm, électrode Cu  $\varnothing=6$  ou  $8$  mm,  $L=35$  mm, gap= $2,5$  ou  $1,5$  mm) pour un mélange  $N_2/O_2/CO_2/H_2O$  ( $74,6:10:10:5,4$ ) à  $150^\circ C$ ; débit:  $12,9$  NL.min<sup>-1</sup>

Ces mesures nous confirment la réduction de la consommation électrique avec la diminution de la distance interélectrode (la portion de courbe relative au régime de collecte de charges ne présentant pas un grand intérêt pour notre étude, elle n'a donc pas été reportée sur la Figure II.33-a). L'augmentation de la longueur de l'électrode haute-tension permet d'accroître le volume de décharge afin de compenser la réduction de la section de passage du gaz. Pour un débit de  $12,9 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$  (soit  $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ), les vitesses et temps de séjour du mélange à traiter sont respectivement de  $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $7 \text{ ms}$  pour un gap de  $2,5 \text{ mm}$  et de  $7,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $4,7 \text{ ms}$  pour un gap  $1,5 \text{ mm}$ . Il est néanmoins intéressant de noter qu'à puissance égale, la charge impulsionnelle, et donc la quantité d'espèces actives produite est d'autant plus grande que le gap est faible. Nous pouvons donc en conclure que la configuration électriquement la plus favorable au traitement du gaz a recours à un corps diélectrique de diamètre intérieur de  $11 \text{ mm}$  et un gap de  $1,5 \text{ mm}$  (électrode haute-tension de  $\varnothing = 8 \text{ mm}$ ).

### III.2.4. Rôle du diélectrique

Le comportement électrique du réacteur dépend fortement de la nature du diélectrique. Ce paramètre joue à la fois sur les propriétés physiques et chimiques du système (changement de la constante diélectrique en fonction du matériau, présences d'interfaces dans le cas de diélectrique constitué de deux tubes l'un dans l'autre, structure amorphe ou cristalline du matériau...). Cette étude a été menée avec le réacteur 3 qui permet un changement aisé du corps du réacteur. Les tubes ont tous le même diamètre intérieur ( $11 \text{ mm}$ ) et ont été testés avec la même électrode afin de s'affranchir des variations de distance interélectrode. Les différents matériaux testés sont la stumatite crue ou cuite de  $3$  ou  $5 \text{ mm}$  d'épaisseurs, avec ou sans tube de verre à l'intérieur :

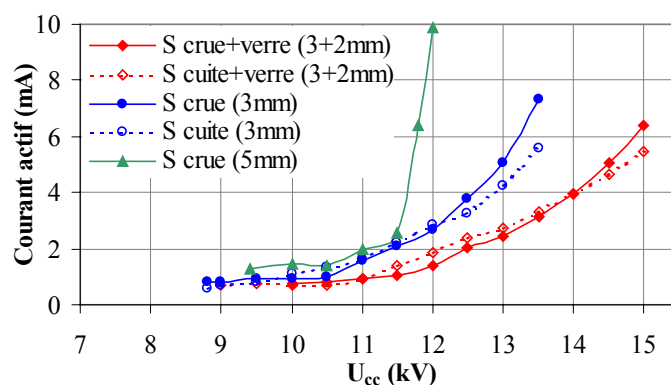


Figure II.34 : Caractérisation courant-tension du réacteur fil-cylindre pour différents diélectriques ( $\varnothing_{\text{int}} = 11 \text{ mm}$ , électrode Cu  $\varnothing = 6 \text{ mm}$ ,  $L = 35 \text{ mm}$ , gap =  $2,5 \text{ mm}$ , S désignant la stumatite dans la légende), mélange  $\text{O}_2(10\%)$ ,  $\text{CO}_2(10\%)$ ,  $\text{H}_2\text{O}(5,4\%)$ ,  $\text{NO}(500\text{ppm})$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6(1000\text{ppm})$ ,  $\text{N}_2(\text{complément})$  à  $150^\circ\text{C}$ ; débit =  $12,9 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$

Sur ces courbes, nous remarquons que la cuisson de la stumatite ne semble pas avoir beaucoup d'effets sur le comportement électrique du réacteur. En revanche, à épaisseur égale, un diélectrique composé de stumatite seule ne permet pas un réglage aisé du régime de décharge (très forte variation de courant actif de décharge avec la tension). Le matériau le plus favorable semble être un diélectrique de stumatite de 3 mm d'épaisseur. En effet, la courbe courant-tension est plus régulière qu'avec la stumatite crue de 5 mm d'épaisseur et, à courant actif égal, les tensions d'alimentation sont plus faibles qu'avec un matériau composite (abaissement de la puissance consommée).

### III.2.5. Rôle du matériau de l'électrode haute-tension

En dehors du diamètre des électrodes, nous avons aussi étudié le rôle du matériau les composant. Pour cela, nous avons mené nos expériences avec des électrodes de cuivre et de titane-vanadium. La Figure II.35-a indique que la tension de claquage est inférieure avec l'électrode Ti-V. Cependant, au delà d'un tension crête à crête de 9 kV, la différence de comportement électrique entre ces deux métaux est faible.

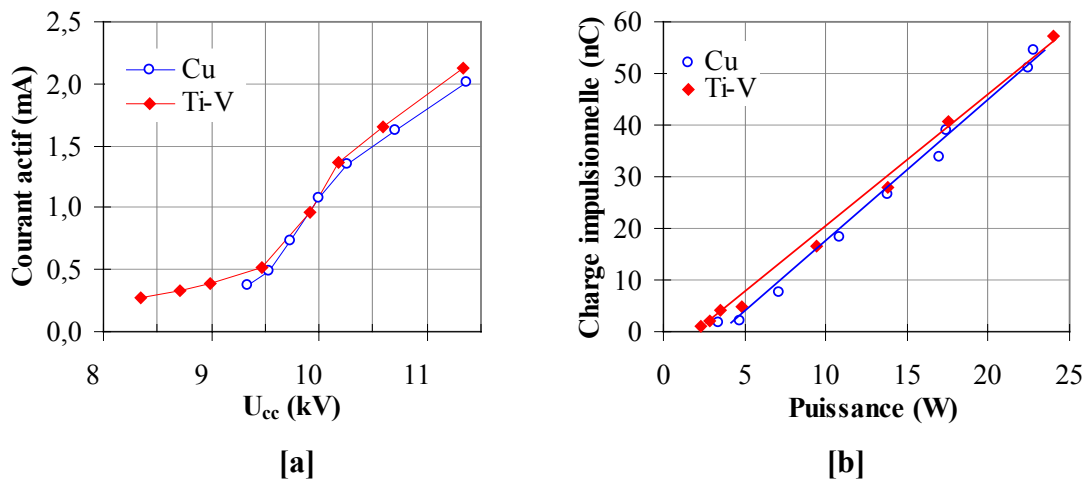


Figure II.35 : Caractérisation courant-tension [a] et charge-puissance [b] : (réacteur en stumatite crue+verre,  $\varnothing_{int}=11$  mm, électrode Cu ou Ti-V  $\varnothing=8$  mm, L=35 mm, gap=1,5 mm) pour un mélange  $N_2/O_2/CO_2/H_2O$  (74,6:10:10 :5,4) à 150°C; débit: 12,9 NL.min<sup>-1</sup>

Après la séquence de manipulations expérimentales ayant conduit à ces mesures, le démontage de l'électrode de cuivre nous a toutefois montré sa forte altération (changement de couleur du rose à un gris terne et mat après quelques dizaines de minutes d'utilisation en régime de décharge : voir photo de la Figure II.15). Ce phénomène n'a pas été observé avec l'électrode de titane-vanadium. L'analyse MEB-RX de l'électrode de cuivre a montré que sa surface contenait une importante proportion d'oxygène, attestant de la formation d'une couche superficielle d'oxyde de cuivre. Le ponçage de cette couche semi-conductrice a

entraîné, lors de l'essai qui a suivi, un abaissement de la tension de déclenchement de la décharge à un niveau proche de celui obtenu avec l'électrode Ti-V. Ces constatations nous incitent donc à préconiser l'utilisation de l'électrode Ti-V dont le fonctionnement est beaucoup plus stable.

### CONCLUSION

Les mécanismes de développement de l'avalanche électronique et de propagation des décharges filamenteuses (streamers et impulsions de Trichel) ont été décrits. Les électrons accélérés par le champ électrique entrent en collision avec les molécules neutres présentes dans l'espace interélectrode et conduisent à l'excitation et à l'ionisation du gaz. Le flux d'électrons, quantifié par mesure de la charge impulsionnelle, est directement relié au flux d'espèces chimiquement actives. Celles-ci sont alors dispersées par le vent électrique qui modifie fortement l'hydrodynamique d'écoulement dans le réacteur. Nous pouvons considérer que ces mécanismes, qui ont surtout été décrits dans la littérature pour des configurations pointe-plan, peuvent être étendus à la géométrie fil-cylindre que nous avons adoptée.

Le choix de cette géométrie s'est imposé en réponse aux impératifs de débit évoqués dans le cahier des charges. Un réacteur fil-cylindre permet en effet un écoulement rapide du gaz (pas d'obstacles matériels au passage du gaz), le système est multi-impulsionnel (plus grande quantité de réactifs créée) et le volume de traitement peut être accru par allongement du réacteur. La caractérisation électrique du réacteur, qui est indispensable à la compréhension de son fonctionnement et à la quantification de sa capacité de formation des réactifs chimiques (espèces excitées, ions et radicaux), a été menée en prêtant attention à de nombreux paramètres comme le débit et la température du gaz, la distance interélectrode et la nature des matériaux utilisés pour le diélectrique et l'électrode haute-tension.

Nous avons d'abord constaté l'existence d'une relation linéaire entre la charge impulsionnelle et la puissance de la décharge ce qui signifie que la formation d'espèces actives par la décharge est directement reliée à la quantité d'énergie introduite dans le réacteur. Nous avons aussi pu noter qu'à puissance égale, l'abaissement de la distance interélectrode se traduisait par l'augmentation de la charge impulsionnelle. De plus, la réduction du gap, à l'instar du chauffage du gaz, entraîne une diminution de la tension de déclenchement de la décharge. L'accroissement débit de gaz dans le réacteur n'entraîne quant à lui qu'une faible augmentation de la puissance consommée. La composition et l'épaisseur du diélectrique ont enfin une forte influence sur le comportement électrique du réacteur. Nous pouvons enfin préciser que le choix du métal de l'électrode haute-tension, s'il n'a pas nécessairement d'effets importants sur la caractérisation électrique (cas du cuivre et de l'alliage de titane-vanadium), doit être fait au regard de leur altération plus ou moins rapide par la décharge (forte oxydation de la surface de l'électrode de cuivre après quelques dizaines de minutes d'utilisation).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 
- [1] *Éléments de physique statistique*, B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer & B. Roulet, ed. Hermann (Paris), **1989**
- [2] *Electricity in gases*, J.S. Townsend, Oxford University Press, **1914**
- [3] *Gas discharge physics*, Y.P. Raizer, ed. Springer-Verlag, **1991**
- [4] *Corona discharge physics and applications*, R.S. Sigmond & M. Goldman, *Electrical breakdown and discharges in gases - Part B*, NATO ASI series B89-B, **1989**
- [5] *Streamer propagation in air*, R Morrow and J.J. Lowke, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1997**, vol.30, pp. 614-627
- [6] *The theory of short-gap breakdown of needle point-plane gaps in air using finite-difference and finite-element methods*, G.E. Georgiou, R Morrow & A.C. Metaxas, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1999**, vol.32, pp. 1370-1385
- [7] *Effect of the dielectric barrier on discharges in non-uniform electric fields*, M. Abdel-Salam, H. Singer & A. Ahmed, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2001**, vol.34, pp. 1219-1234
- [8] *Electrical discharge in air at atmospheric pressure*, L.B. Loeb & A.F. Kip, *J. Appl. Phys.*, **1939**, vol.10, p. 142
- [9] *A theory of spark discharge*, J.M. Meek, *Phys. Rev.*, **1940**, vol.57, p.722
- [10] *Les décharges électriques continues et transitoires induites par streamer sous pression atmosphérique pour la destruction des composés organiques volatils*, Thèse de Z. Machala, Université Paris XI, **2000**
- [11] *Pressure effects on the development of an electric discharge in non-uniform fields*, P. Tardiveau, E. Marode, A. Agneray & M. Cheaib, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2001**, vol.34, pp. 1690-1696
- [12] *Microdischarge behaviour in the silent discharge of nitrogen-oxygen and water-air mixtures*, Z. Falkenstein and J. Coogan, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1997**, vol.30, pp. 817-825
- [13] *Numerical simulations of corona discharge and reactive species generation in wire-cylinder and wire-plate reactors for flue gas cleaning*, Y.H. Kim, S.H. Hong, Y.S. Hwang & Y.H. Song, 14<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry, Prague, **1999**
- [14] Thèse de P. Dessante, LPGP
- [15] *Etude du vent électrique, contribution à l'étude et à la réalisation d'un détecteur de pollution*, P. Ballereau, Thèse de troisième cycle, Université Paris-Sud (Orsay), **1980**
- [16] *Movement of atmospheric dust in a point-grid corona discharge*, Y. Teisseyre, R. Haug & P. Ballereau, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1982**, vol.15, pp. 1231-1242
- [17] *Hydrodynamical simulation of the electric wind in a cylindrical vessel with positive point-to-plane device*, J. Batina, F. Noël, S. Lachaud, R. Peyrous & J-F. Loiseau, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2001**, vol.34, pp. 1510-1524

- [18] Laser interferometry of SF<sub>6</sub> coronas, D.W. Lamb & G.A. Woolsey, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1995**, vol.28, pp. 2077-2082
- [19] Hydrodynamic and electrical characterization of a corona discharge plasma reactor, E. Francke, S. Robert, J. Amouroux, *Journal of High Temperature Material Processes*, **1999**, Vol.4, n°1, pp.139-150
- [20] Hydrodynamical simulation of the electric wind by successive streamers in a point-to-plane reactor, J-F. Loiseau, J. Batina, F. Noël & R. Peyrous, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2002**, vol.35, pp. 1020-1031
- [21] Electrodynamica flow associated with unipolar charge current due to corona discharge from a wire enclosed in a rectangular shield, J.Q. Feng, *J. Appl. Phys.*, **1999**, vol.86, n°5, pp. 2412-2418
- [22] Conception d'un réacteur dynamique de dépollution par procédé plasma hors-équilibre à pression atmosphérique à l'aide d'une molécule modèle, S. Robert, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **2001**
- [23] Experimental study of ozone synthesis, A.A. Garamoon, F.F. Elakshar, A.M. Nossair & E.F. Kotp, *Plasma Sources Sci. Techol.*, **2002**, vol.11, pp.254-259
- [24] Etude d'un procédé de traitement d'air chargé en composés organiques volatils par décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique : mécanismes mis en œuvre et recherche d'optimisation, L. Parissi, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **1999**
- [25] Study on reduction of energy consumption in pulsed corona discharge process for NO<sub>x</sub> removal, J-W. Chung, M-H Cho, B-H. Son, Y-S Mok & W. Namkung, *Plasma chemistry and plasma processing*, **2000**, vol.20, n°4, pp. 495-509
- [26] Electrical characterization of a barrier discharge plasma device, J.W. Hoard, L. Worsley & W.C. Follmer, *Society of automotive engineers*, **1999**, pp.23-36

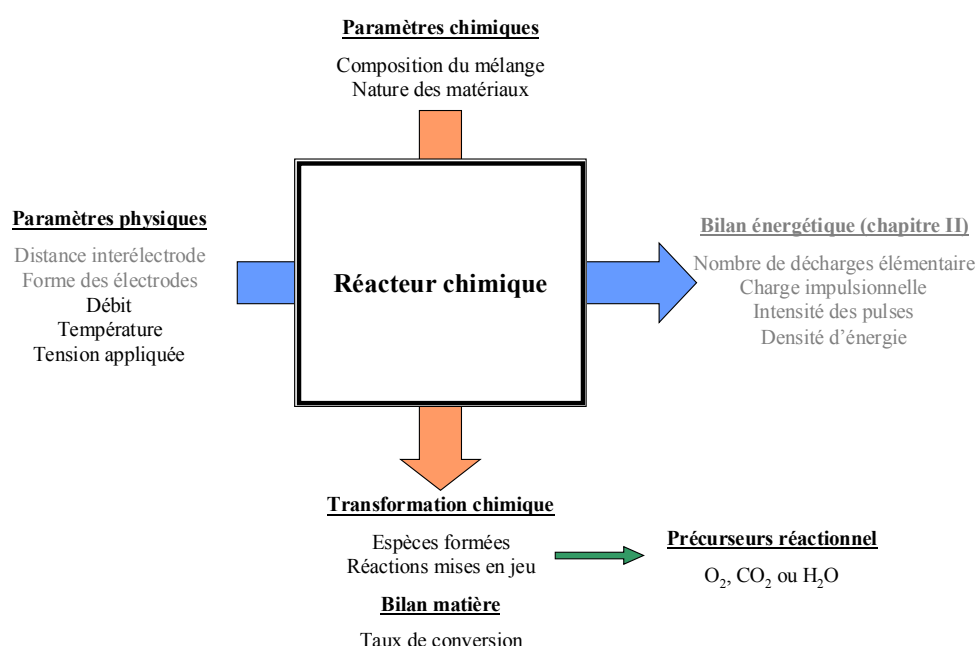
## **CHAPITRE III**

**Réactivité chimique dans le réacteur fil-cylindre**



INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les mécanismes physiques intervenant dans les décharges couronne et nous avons aussi caractérisé le comportement électrique du réacteur fil-cylindre que nous avons utilisé. Un bilan énergétique a ainsi été obtenu dont le prolongement logique est l'établissement d'un bilan matière qui viendra compléter l'étude du fonctionnement du réacteur. Cette démarche doit nous permettre de valider le comportement du réacteur et de définir le rôle des différents paramètres qui sont à notre disposition (paramètres physiques, nature des matériaux du diélectrique et des électrodes) afin d'améliorer les conditions de fonctionnement lors du traitement d'effluents gazeux.

Organigramme présentant la stratégie de l'étude chimiques du réacteur

Dans ce chapitre, nous allons aborder l'étude du comportement chimique du réacteur fil-cylindre. Après avoir décrit les mécanismes de formation d'espèces chimiquement réactives par la décharge (influence de l'énergie des électrons sur l'activation des principales espèces en fonction de leurs propriétés, réactions entre espèces excitées, caractère acido-basique ou oxydo-réducteur de la décharge...), nous identifierons les espèces stables présentes en sortie du réacteur. Nous aborderons enfin l'étude du comportement chimique du réacteur fil-cylindre en fonction de nombreux paramètres physiques ou chimiques (rôle du débit, de la température et de la composition du mélange gazeux, de la puissance ou des réactions en phase hétérogène avec différentes natures de matériaux de l'électrode haute tension et du diélectrique) et présenterons un schéma réactionnel simplifié décrivant les mécanismes chimiques observés.

**I. FORMATION DES ESPECES ACTIVES PAR LA DECHARGE ET REACTIVITE CHIMIQUE DANS LES DECHARGES COURONNE**

**I.1. Formation des espèces activées par processus collisionnels**

L'activation du gaz par la décharge se produit par des processus de collision électrons molécules de type élastiques ou inélastiques. Les collisions élastiques consistent en un transfert de quantité de mouvement sans modification de la distribution de leur énergie interne mais qui se traduit par une élévation de la température des espèces gazeuses. Les collisions inélastiques se traduisent par une modification de la distribution de l'énergie interne de la molécule impactée et peut conduire à son ionisation, à sa dissociation ou à son excitation électronique.

Dans les mélanges de gaz réactifs, les transferts d'excitation entre espèces actives du plasma viennent s'ajouter aux collisions électroniques dans la décharge. Ces mécanismes deviennent prépondérants en post-décharge, lorsque le champ électrique n'est plus suffisamment intense pour donner aux électrons l'énergie nécessaire à l'activation des molécules. Dans le gaz, l'espèce active dominante est alors un état métastable comme  $O_2$  dans les états  $a^1\Delta_g$  et  $b^1\Sigma_g^+$  ou  $N_2$  dans l'état  $A^3\Sigma_u^+$ , ou un radical, c'est à dire une espèce qui contient un ou plusieurs électrons non appariés, comme NO ou  $NO_2$ . Les transferts d'énergie lors des collisions entre molécules peuvent consister en des transferts de charge, des transferts d'excitation, des désexcitations, des recombinaisons ou des réactions chimiques.

**I.2. Propriétés physico-chimiques des molécules introduites dans le mélange réactionnel**

La chimie des plasmas dépend des états atomiques et moléculaires excités et la réactivité chimique d'un composé dépend de son état électronique. Ainsi nous allons présenter certaines propriétés des espèces introduites dans le mélange réactionnel et activées (excitées, dissociées, ionisées...) par la décharge. Ces espèces sont séparées en deux catégories : les majeurs, qui désignent les espèces présente en forte proportion dans l'effluent gazeux ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ ) et les mineurs que l'on trouve en faible quantité dans le mélange mais qui font l'objet du traitement de dépollution (NO et  $C_3H_6$ ).

### I.2.1. Propriétés des majeurs : $N_2$ , $O_2$ , $CO_2$ et $H_2O$

#### I.2.1.1. Cas de $N_2$

Les états excités de l'azote produits par impact électronique résultent du passage d'électrons sur les orbitales anti-liantes  $\pi^*$  (voir annexe III.I). Les espèces dans l'état triplet sont caractérisées par une forte polarisabilité et une réactivité liée au peuplement de l'orbitale antiliante  $\pi^*$  qui permet d'envisager des réactions de nitruration par addition. Parmi ces états triplet,  $A^3\Sigma_u^+$  est le plus réactif en raison de sa longue durée de vie radiative ( $\tau_{1/2} = 12$  s). Il est essentiellement produit par cascades radiatives depuis les états  $B^3\Pi_g$  ( $\tau_{1/2} < 10^{-5}$  s) et  $C^3\Pi_u$ . En effet, les sections efficaces de ces deux derniers états vis à vis d'un impact électronique sont très supérieures à celle de l'état  $A^3\Sigma_u^+$ . C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de représenter l'état  $C^3\Pi_u$  qui n'est pas l'état excité de plus basse énergie sur la Figure III.1 qui présente les sections efficaces de différents états de  $N_2$  :

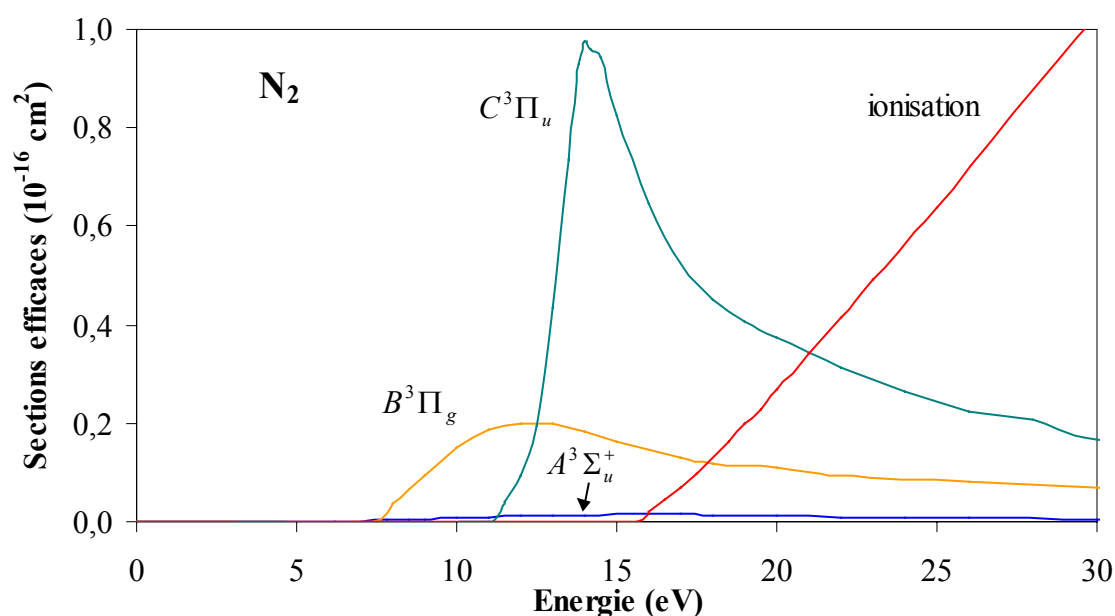


Figure III.1 : Sections efficaces des premiers états excités et ionisé de  $N_2$  par impact électronique<sup>[1]</sup>

L'activation de la molécule d'azote permet la formation d'oxydes d'azote à partir des états excités ( $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$  et  $C^3\Pi_u$ ) ou dissocié.

1.2.1.2. Cas de  $O_2$

La molécule d'oxygène dans l'état fondamental  $X^3\Sigma_g^-$  est un biradical avec deux électrons sur l'orbitale antiliante  $\pi^*$  ( tableau AIII.1 de l'annexe). Notons que les états réactionnels O et  $O_3$  sont responsables des phénomènes d'oxydation directe. L'état  $O_2^-$  et les états excités  $a^1\Delta_g$  et  $b^1\Sigma_g^+$  de  $O_2$  permettent quant à eux d'aborder une chimie plus spécifique. Notre objectif consistera à qualifier l'importance de ces processus dans les mécanismes d'oxydation en vue de la destruction des COV.

Les deux premiers états excités ( $a^1\Delta_g$  et  $b^1\Sigma_g^+$ ) de la molécule d'oxygène sont fortement métastables et proches de l'état fondamental ( $X^3\Sigma_g^-$ ). Leurs durées de vie radiative sont respectivement de 3900 et 14 secondes pour des énergies de 0,977 et 1,627 eV au-dessus du niveau fondamental. Pratiquement toute la fonction de distribution en énergie des électrons va donc agir pour peupler ces états métastables. La molécule d'oxygène se dissocie facilement dans les décharges couronne ce qui permet d'avoir une importante population d'atomes d'oxygène dans les états fondamental  $O^3P$  ou excités  $O^1D$  et  $^1S$ . Ces états excités sont métastables et de durées de vie radiatives de 110 s et 0,78 s respectivement, ce qui leur assure un rôle prédominant par rapport aux autres espèces présentes dans le réacteur.

La figure suivante présente les sections efficaces des premiers états excités, dissociés et ionisés de  $O_2$  :

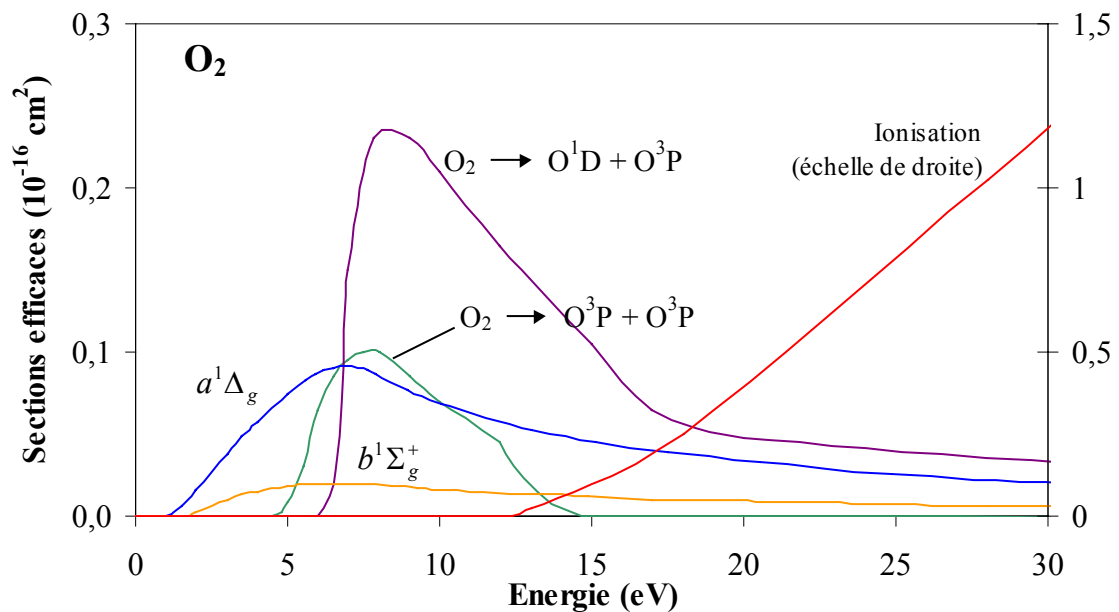


Figure III.2 : Sections efficaces des premiers états excités, dissociés et ionisé de  $O_2$  par impact électronique<sup>[1]</sup>

1.2.1.3. Cas de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O

Les diagrammes d'énergie potentielle du dioxyde de carbone et de l'eau (Figure III.3) nous présentent les premiers états excités de ces molécules.

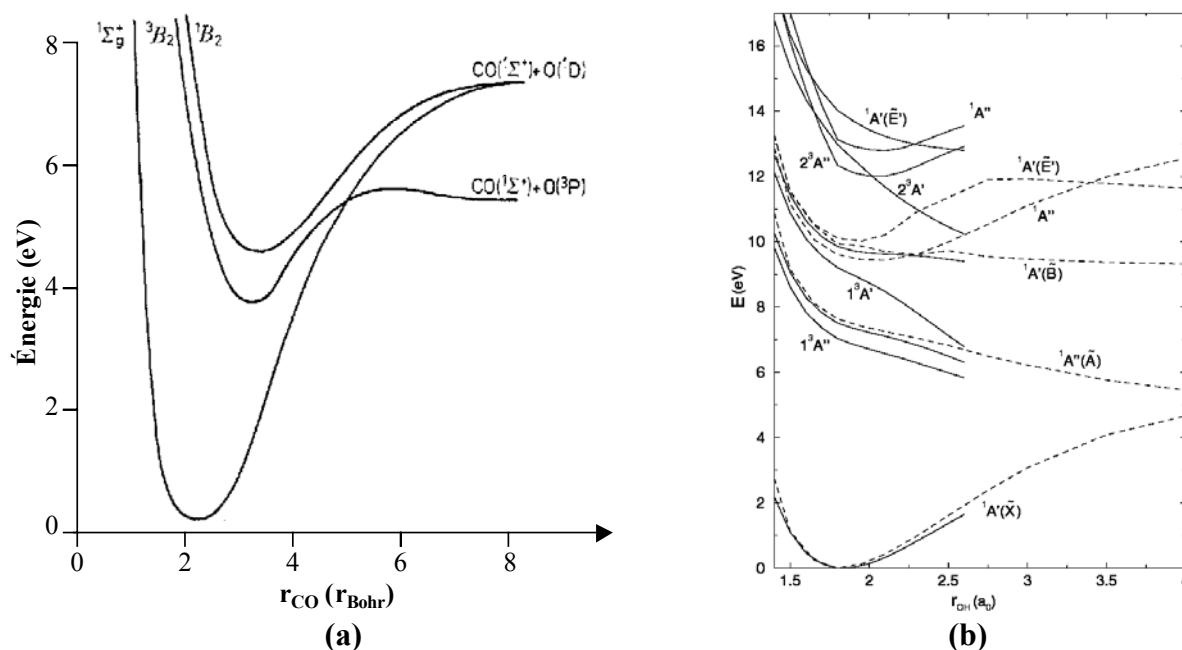


Figure III.3 : Diagrammes d'énergie potentielle du dioxyde de carbone (a)<sup>[2]</sup> et de l'eau (b)<sup>[3]</sup>

Ces espèces se dissocient lors d'impacts avec des électrons d'énergie peu supérieure à 5 eV (5,453 eV pour le CO<sub>2</sub> et 5,11 eV pour H<sub>2</sub>O), c'est à dire dans la même plage d'énergie que la molécule d'oxygène. Sous l'effet de la décharge, ces espèces libéreront des radicaux H<sup>•</sup>, OH<sup>•</sup>, CO<sup>•</sup> et O<sup>•</sup> dans différents états excités. Ces espèces primaires viendront compléter celles issues d'impacts électroniques sur N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

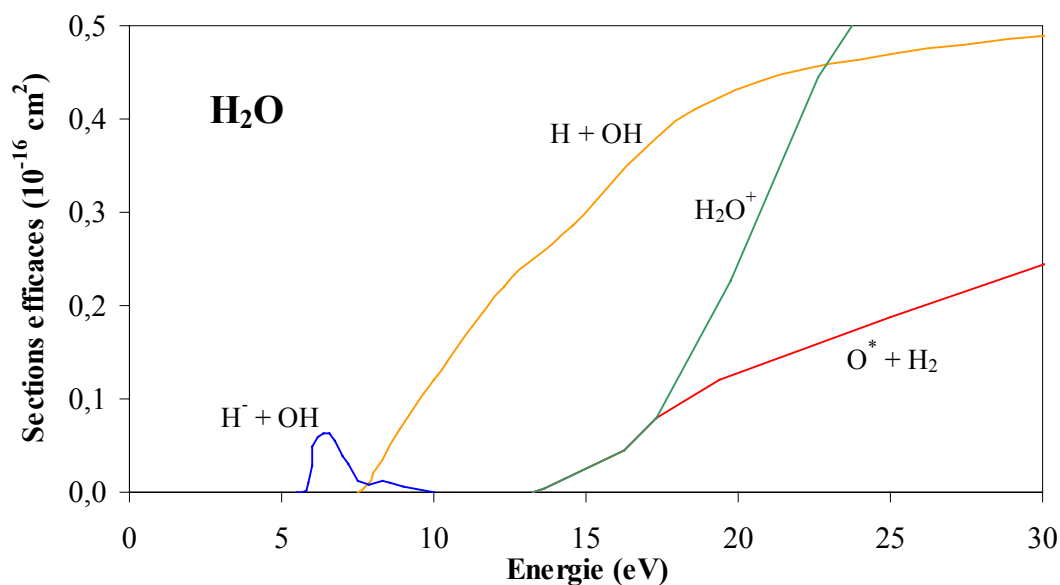


Figure III.4 : Sections efficaces de dissociation de H<sub>2</sub>O par impact électronique<sup>[1]</sup>

**I.2.2. Propriétés des espèces à faible teneur (polluants) : NO et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>**

Nous pouvons constater que les sections efficaces d'excitation ou d'ionisation de NO, (Figure III.5) sont du même ordre de grandeur que celles de N<sub>2</sub>. Or NO est présent en quantité très faible (1000 ppmv) dans un effluent pollué, son excitation ou son ionisation ne modifieront pas les propriétés essentielles des décharges. Par contre, son degré d'excitation permet de développer des réactions secondaires avec formation de R-NO<sub>x</sub>. En revanche, le propylène présente une section efficace d'ionisation beaucoup plus importante que N<sub>2</sub> (près de 50 fois plus élevé) qui apparaît pour de faibles énergies (inférieures à 1 eV). Les processus primaires auxquels il participera viendront donc compléter la liste des espèces actives directement formées par la décharge.

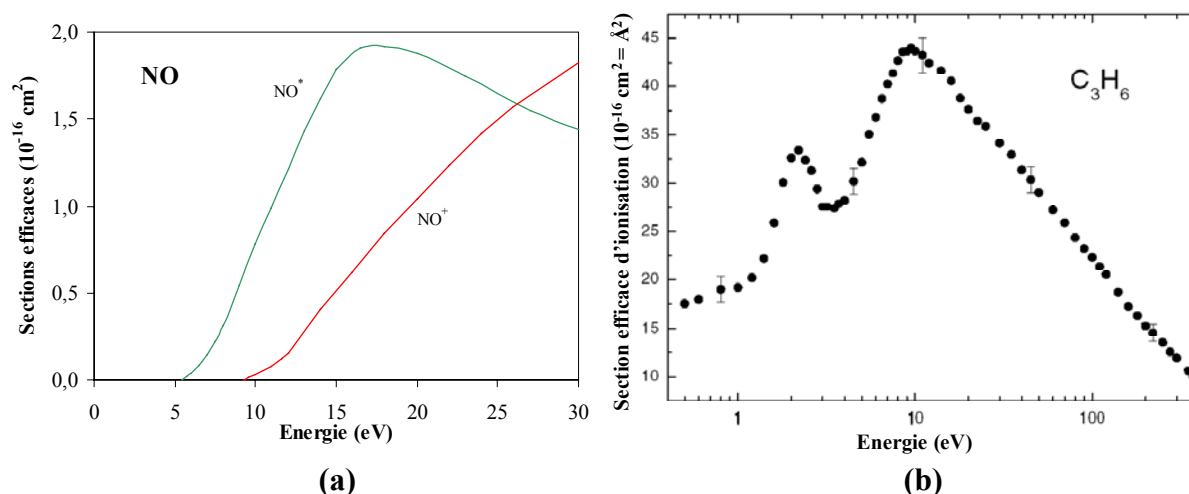


Figure III.5 : Sections efficaces d'ionisation et d'excitation électronique de NO (a) <sup>[1]</sup> et d'ionisation de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (b) <sup>[4]</sup> par impact électronique

**I.3. Fonction de distribution en énergie des électrons et probabilité d'activation du gaz**

Les sections efficaces des différentes molécules présentées précédemment mettent en évidence l'importance de l'énergie des électrons qui conditionne les phénomènes d'excitation, de dissociation et d'ionisation. La FDEE est une caractéristique de chaque avalanche électronique intervenant dans l'espace interélectrode. Il s'agit là d'un aspect déterminant du processus de transfert d'énergie dont nous avons vu précédemment les caractéristiques électriques.

**I.3.1. La fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE)**

Lors de la décharge, la vitesse atteinte par les électrons accélérés par le champ électrique au moment de leur collision avec une molécule dépend de la distance qu'ils peuvent parcourir avant l'impact. Cette distance dépend de la nature du gaz (par le truchement

de leur section efficace), de sa pression ou encore de la forme et de l'intensité du champ électrique qu'ils subissent. Ce champ électrique est très dissymétrique en raison de la forme des électrodes et varie fortement dans le temps, notamment lors du passage du streamer. Tous les électrons ne sont donc pas soumis à la même accélération. La répartition de cette population d'électrons suivant leur énergie est appelée fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE).

Une représentation de la FDEE dans une décharge faiblement ionisée consiste à considérer les électrons comme un gaz de fermions. La statistique de Fermi-Dirac<sup>[5]</sup> nous dit alors que le nombre moyen de particules occupant l'état d'énergie E est donné par la relation suivante (Eq. III.1) :

$$\bar{n}^{FD} = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \quad (\text{Eq. III.1})$$

avec  $\beta = 1/kT$ , T = température (K), k = constante de Boltzmann ( $1,381.10^{-23} \text{ J.K}^{-1} = 8,617.10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$ )  
 E = énergie de l'électron (eV)  
 $\mu$  = potentiel chimique (eV)

d'où, le nombre total d'électrons par unité de volume :

$$\frac{N}{V} = A \int_{E=0}^{+\infty} \int_{r,p} \bar{n}^{FD} . dr . dp . dE = A \int_{E=0}^{+\infty} E^{1/2} . f(E) . dE = A \int_{E=0}^{+\infty} G_E(E) . dE \quad (\text{Eq. III.2})$$

avec  $G_E(E) = \text{FDEE intégrée sur tout l'espace} = \frac{E^{1/2}}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \approx \text{cte} . E^{1/2} . e^{-\frac{E}{kT}}$  pour une température électronique de quelques eV ( $e^{\beta(E-\mu)} \gg 1$ ).  
 A = constante

La Figure III.6 représente trois FDEE calculées d'après le modèle d'un gaz de Fermion : les deux premières sont obtenues pour deux températures différentes (maximum de la courbe pour  $E = kT/2$ ) tandis que la troisième est une combinaison de deux premières. La distribution peut parfois être une combinaison de deux distributions élémentaires avec chacune sa propre température électronique (par exemple en tête et en queue de streamer, la différence d'intensité du champ électrique induit deux températures électroniques différentes).

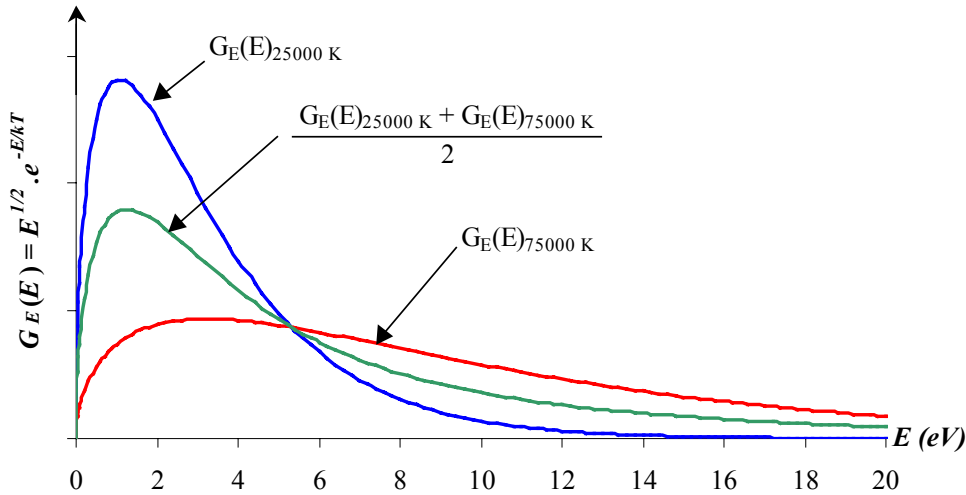
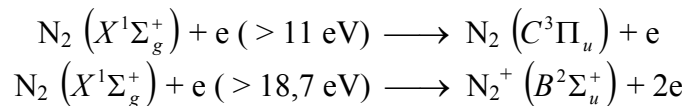


Figure III.6 : FDEE dans un gaz faiblement ionisé (gaz de fermions) pour deux températures électroniques et pour une combinaison des deux distributions

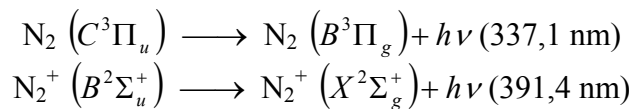
La représentation de la FDEE suivant la statistique de Fermi-Dirac (valable pour un gaz faiblement ionisé<sup>[6]</sup>) ne tient toutefois pas compte du champ électrique environnant qui a une influence importante sur la vitesse des électrons. De façon plus générale, sous champ électrique, la fonction de distribution en énergie des électrons à trois dimensions peut être décrite par l'équation de Boltzmann (voir en annexe).

Expérimentalement, la température électronique peut être déterminée dans certains cas à partir des intensités des raies émises par les états électroniquement excités. Cette méthode peut notamment être efficacement appliquée à l'azote en comparant les intensités des bandes de  $N_2^+$  et de  $N_2$ , dans le cas d'une excitation de ces états par collisions électroniques directes :

1- Excitation du niveau fondamental vers un état excité avec ou sans ionisation<sup>[7]</sup> :



2 -Puis transition radiative :



Nous pouvons toutefois remarquer que, même si la notion de la FDEE dans les décharges couronne ou les décharges avec barrière diélectrique est fréquemment mentionnée dans la littérature, de telles études expérimentales ne sont pas très courantes.

### 1.3.2. Influence du matériau de l'électrode HT et du diélectrique sur la FDEE

Une partie des électrons traversant la décharge sont arrachés de la surface de l'électrode haute tension ou du diélectrique par l'impact d'ions accélérés par le champ électrique.



Le nombre d'électrons extraits d'un métal dépend de leur énergie d'extraction de ce métal et donc de son niveau de Fermi. On peut en effet considérer qu'un métal est un cristal d'ions positifs dans lequel circule un gaz d'électrons. A une température  $T$ , la probabilité d'occupation d'un niveau énergétique  $E$  du métal par un électron est donnée par la distribution de Fermi-Dirac (Eq. III.1) dans laquelle on remplace le potentiel chimique  $\mu$  du gaz de fermions par le niveau de Fermi  $E_F$  du métal). Pour une température nulle, le niveau de Fermi  $E_F$  définit le plus haut niveau d'énergie occupé par les électrons du métal, tous les niveaux d'énergie inférieure à  $E_F$  étant occupés et tous les niveaux d'énergie supérieure étant libres. Pour des températures non nulles, certains niveaux d'énergie inférieure à  $E_F$  sont dépeuplés au profit des niveaux d'énergie supérieure.

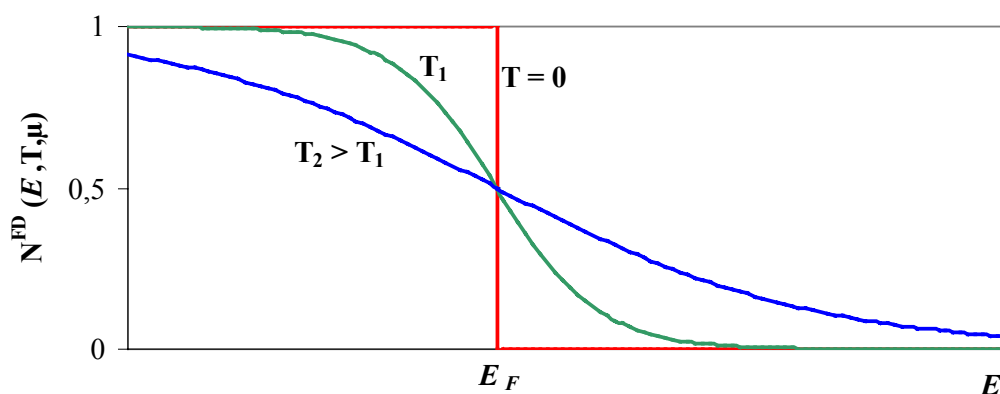


Figure III.7 : Probabilité d'occupation d'un état d'énergie pour un électron du métal en fonction de la température ( $E_F$  = niveau de Fermi défini pour  $T=0$ )

L'énergie qu'il faut fournir à un électron pour l'arracher au métal dépend donc de  $E_F$  et est appelée travail d'extraction. Le tableau suivant récapitule l'énergie d'extraction d'un électron pour différents métaux :

Métal	Li	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	Ag	Cd	Cs	W	Pt	Au	Pb
Energie d'extraction (eV)	2,3	2,5	3,6	4,5	4,8	2,8	4,3	4,7	4,6	3,3	4,5	4,2	1,9	4,6	5,7	5,3	4,3

Tableau III.1 : Energie d'extraction des électrons pour différents métaux

Les métaux présents dans les diélectriques sous forme d'oxydes ou de nitrures auront la même influence. Ainsi, la surface d'un diélectrique qui contiendra des atomes de sodium ou de calcium favorisera-t-elle la décharge par rapport à la surface qui contiendra de l'aluminium ou du silicium. La faible différence d'énergie d'extraction de certains métaux comme l'aluminium, le cuivre, le titane ou le fer ne devrait en revanche pas entraîner d'effet significatif sur la tension de claquage de la décharge.

**I.3.3. Influence du mélange plasmagène sur l'énergie moyenne des électrons**

Dans l'étude qui nous concerne, la décharge couronne est appliquée au traitement d'un gaz simulant un échappement automobile. De nombreuses études ont été menées à travers le monde sur cette problématique, avec divers mélanges (gaz de simulation<sup>[8,9]</sup> ou sortie d'échappement moteur<sup>[10,11]</sup>) et qui contiennent le plus souvent les molécules suivantes : N<sub>2</sub> (70 à 80 %), O<sub>2</sub> (5 à 15 %), CO<sub>2</sub> (5 à 15%) et H<sub>2</sub>O (5 à 10%). A ces composés s'ajoutent généralement des NO<sub>x</sub> (NO et/ou NO<sub>2</sub>) et des COV. Ces variations de composition du mélange plasmagène n'ont toutefois pas d'influence significative sur l'énergie moyenne des électrons en fonction du champ électrique, comme le montre la figure suivante :

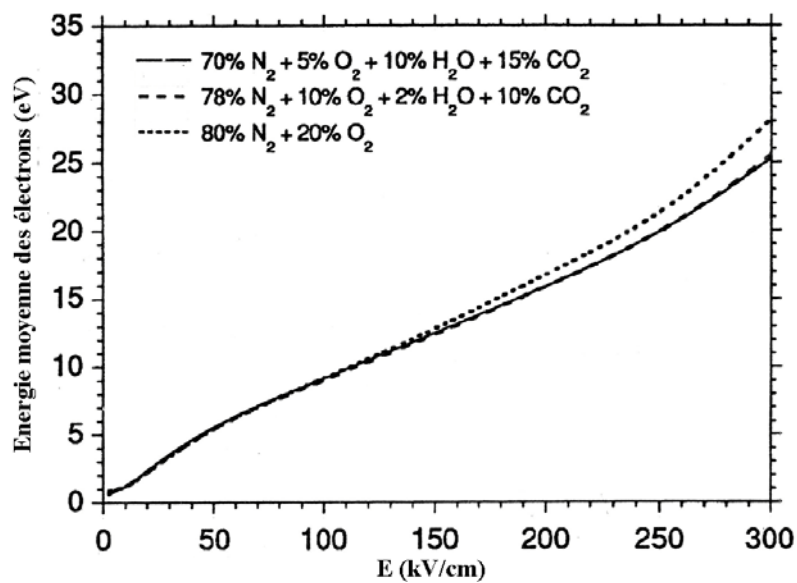


Figure III.8 : Energie moyenne des électrons dans une décharge pour différents mélanges gazeux à pression atmosphérique et à 300K<sup>[8]</sup>

## I.4. Décharges couronne et réactivité chimique

### I.4.1. Principales réactions chimiques dans le réacteur fil-cylindre à décharges couronnes

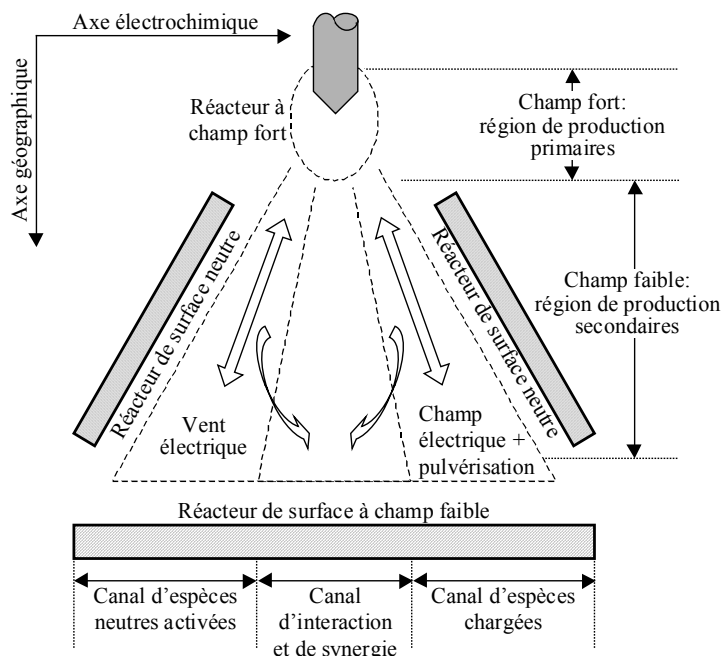


Figure III.9 : Diagramme illustrant les principales régions de réaction et les canaux de réaction d'une décharge couronne considérée comme un réacteur électrochimique<sup>[12]</sup>

Le fonctionnement du réacteur à décharge couronne présenté sur la Figure III.9 (réacteur pointe-plan) peut être transposé à notre réacteur de géométrie fil-cylindre, les réactions de surface ayant alors essentiellement lieu au niveau du diélectrique. La région à champ faible est le cœur du réacteur chimique tandis que la région à champ fort joue le rôle de source d'espèces réactives. Les phénomènes convectifs décrits dans la thèse de S. Robert<sup>[13]</sup> expliquent le mélange entre espèces excitées et flux principal de gaz à traiter.

### I.4.2. Mécanismes de formation des $NO_x$ dans les décharges couronne avec un mélange $N_2:O_2$

Lors des décharges dans l'air sec, les principaux mécanisme de production d'espèces primaires concernent les impacts électroniques sur les molécules  $O_2$  et  $N_2$ <sup>[14,15]</sup>. Ces espèces primaires peuvent être classées en trois catégories :

- Ions atomiques ou moléculaires :  $O^+$ ,  $N^+$ ,  $O^-$ ,  $O_2^+$ ,  $N_2^+$ ,  $O_2^-$ ,  $O_3^-$
- Atomes et molécules excités :  $O^*(^1D)$ ,  $N(^2D, ^2P)$ ,  $O_2(^1\Delta_g)$ ,  $N_2(^4\Sigma)$
- Radicaux :  $N^*(^4S, ^2D, ^2P)$ ,  $O^*(^3P, ^1D)$

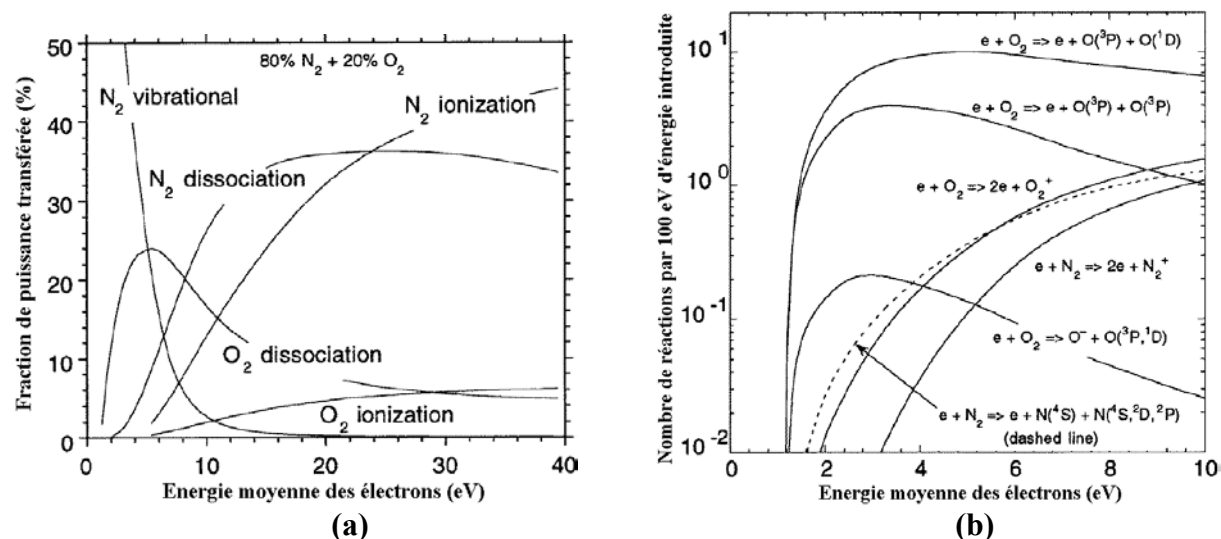
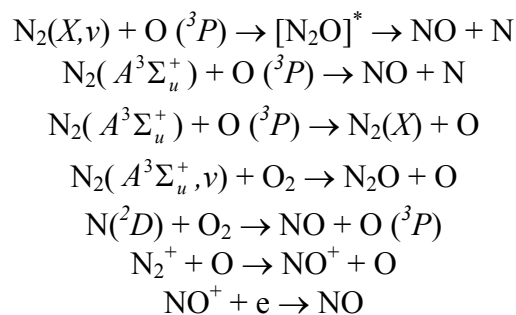


Figure III.10 : Importance des principaux modes d'activation du gaz (a) et principales réactions mises en jeu (b) en fonction de l'énergie des électrons pour les décharges dans l'air sec à pression atmosphérique et à 300K<sup>[16]</sup>

Pour les décharges dans l'air humide, aux espèces précédemment citées s'ajoutent les radicaux  $OH^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$  et  $H^\bullet$ .

Toutes ces espèces sont des intermédiaires réactionnels très réactifs qui réagissent avec les autres molécules neutres présentes et conduisent à la formation des produits finaux de décharge observés en sortie de réacteur. Parmi ces espèces stables, on trouve diverses formes d'oxydes d'azote (N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), les acides nitreux et nitrique (HNO<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub>) et l'ozone (O<sub>3</sub>). Les mécanismes de formation de ces différentes espèces sont très complexes et dépendent de nombreux paramètres (champ électrique appliqué, géométrie et nature des électrodes, température du gaz...). Nous n'allons pas présenter en détail ces réactions qui ont déjà été largement étudiées<sup>[17,18]</sup> et nous ne mentionnerons que les principales réactions susceptibles, dans la décharge, de conduire à la formation d'oxydes d'azotes par réaction de l'azote moléculaire excité et de l'azote atomique avec l'oxygène (atomique ou moléculaire)<sup>[19]</sup> :



L'excitation de l'azote ou sa dissociation par des électrons suffisamment énergétiques conduisent donc à la formation de NO<sub>x</sub>.

## II. COMPORTEMENT CHIMIQUES DU REACTEUR FIL-CYLINDRE LORS DU TRAITEMENT DU MELANGE $N_2:O_2:CO_2:H_2O:C_3H_6:NO$

### II.1. Identification des produits de décharge lors du traitement du mélange gazeux

L'identification et la quantification des différentes espèces observées en sortie de réacteurs ont été effectuées grâce à un analyseur de gaz ( $NO$ ,  $NO_2$  et  $CO$ ) et à un GC-MS (composés hydrocarbonés). Ces techniques d'analyses ainsi que les protocoles opératoires utilisés sont présentés en annexe de ce chapitre.

#### II.1.1. Identification des produits de décharge obtenus avec le réacteur fil-cylindre

Les principaux produits de la décharge identifiés par GC-MS sont représentés sur le chromatogramme de la Figure III.11. Pour mieux faire ressortir les pics, ce chromatogramme reprend le TIC (courant ionique total = Chromatogrammes correspondant à une sélection de masses allant de  $m/z = 10$  à  $m/z = 100$ ) auquel nous avons soustrait les masses  $m/z = 16$  à  $19$ ,  $28$ ,  $32$  et  $44$  issues de la fragmentation des majeurs ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  et  $CO_2$ ) qui introduisent un bruit important.

En plus des pics présentés sur ce chromatogramme, nous avons noté pour  $m/z = 26$  la présence de pics (éthylène et acétylène) pratiquement noyés dans le pied du pic du  $CO_2$ .

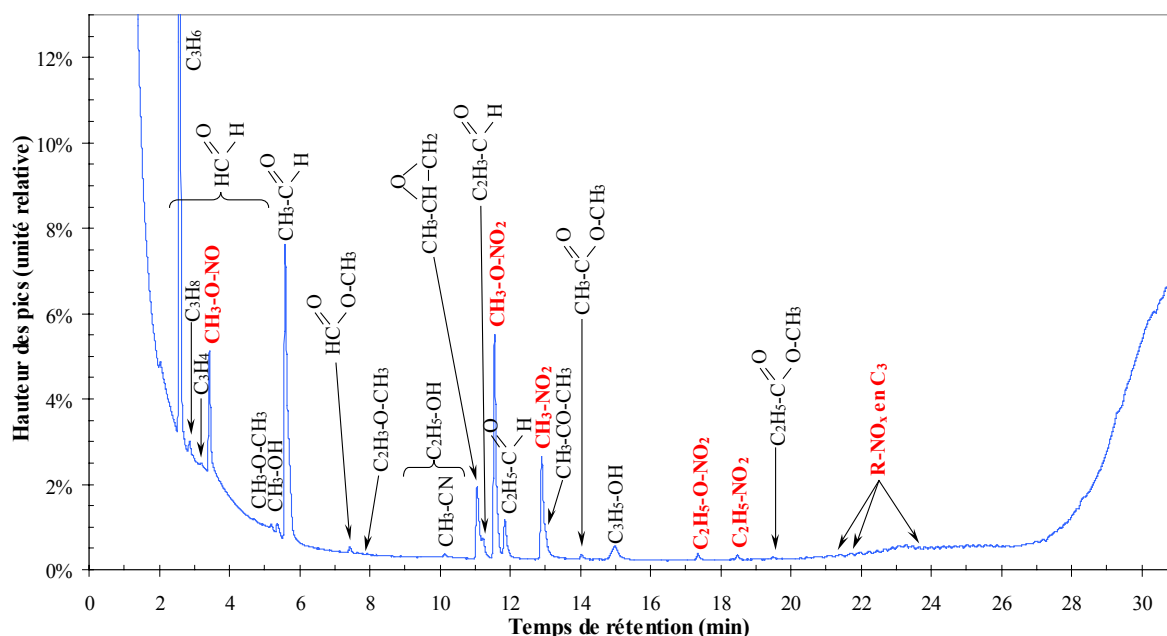


Figure III.11 : Chromatogramme présentant les différentes espèces issues de la décharge dans un mélange  $N_2$  (79,8%),  $O_2$  (10%),  $CO_2$  (10%),  $H_2O$  (5,4%),  $C_3H_6$  (1000ppmv) et  $NO$  (500ppmv),  $T=150^\circ C$ , Réacteur fil-cylindre, diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm,  $\varnothing_{int} = 11$  mm), électrode Ti-V, gap = 1,5 mm,  $P=38W$ ,  $D=12,9 NL.min^{-1}$

Tout d'abord, nous pouvons remarquer le grand nombre d'espèces formées par la décharge (plus d'une vingtaine de nouvelles molécules hydrocarbonées identifiées en sortie de réacteur à partir de 1000 ppmv propylène introduit). Le chromatogramme de la Figure III.11 présente les familles chimiques suivantes :

- Aldéhydes, époxydes, Cétones
- R-NO<sub>x</sub>
- Alcools
- Ethers, esters
- Hydrocarbures insaturés (le pic de propane juste après le pic du propylène ne doit en effet pas être considéré comme un produit de décharge car c'est une impureté présente dans la bouteille de propylène et introduite avec le mélange)

Il faut noter qu'une partie des NO<sub>x</sub> (formés par la décharge ou issus du NO introduit, oxydé ou non en NO<sub>2</sub>) est piégée par les radicaux carbonés sous la forme de R-NO<sub>x</sub> dont certains ont déjà été observés au laboratoire par S. Robert lors du traitement par décharge couronne d'un mélange air-acétaldéhyde<sup>[13]</sup>.

Nous pouvons aussi noter que la plupart de ces composés sont des produits d'oxydation issus du propylène. Certains d'entre eux, comme les aldéhydes, sont d'ailleurs présents dans les échappements automobiles et sont le résultat d'une combustion incomplète des hydrocarbures<sup>[20]</sup>.

En principe, les composés hydrocarbonés sont susceptibles d'être traités par les décharges avec barrière diélectrique<sup>[21]</sup>. Leur oxydation par les atomes d'oxygène permet, si le temps de séjour est suffisant, la formation des produits de combustion : CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sup>[22]</sup>. Parmi les espèces identifiées, nombreuses sont celles (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, R-NO<sub>x</sub>...) qui ont déjà été mentionnée dans la littérature pour le traitement des COV dans l'air<sup>[13,38,23]</sup> ou des échappements automobiles (gaz réel ou de simulation)<sup>[9,10,24]</sup>.

#### ***II.1.2. Comparaison avec les produits de décharge obtenus en configuration pointe-plan***

Les espèces formées avec notre réacteur fil-cylindre sont les mêmes que celle obtenues lors du traitement du même mélange avec un réacteur pointe-plan équipé du même générateur haute-tension (Figure III.12) :

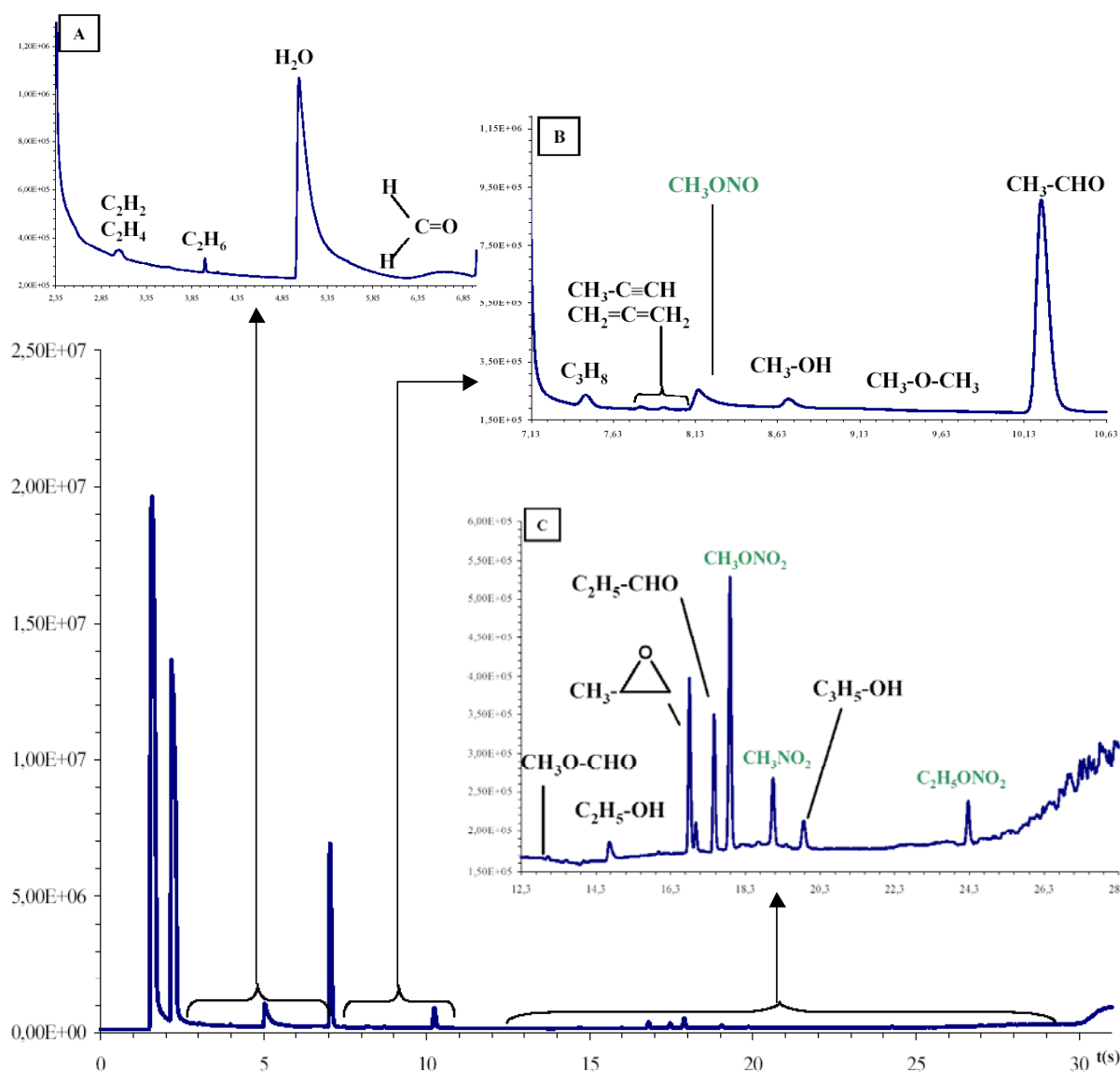


Figure III.12 : Traitement plasma du mélange  $N_2$  (79,8%),  $O_2$  (10%),  $CO_2$  (10%),  $H_2O$  (5,4%)  $C_3H_6$  (2300ppmv) et  $NO$  (900ppmv) avec un réacteur pointe-plan<sup>[25]</sup>, diélectrique = stumate crue (ép. 4 mm), pointe en inox,  $D = 1 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $P = 10 \text{ W}$

Cette observation permet d'affirmer que la géométrie du réacteur ne modifie pas la nature des espèces formées ce qui signifie que les réactions mises en jeu sont semblables bien que leur importance relative dans les mécanismes réactionnels puisse être différente, en raison notamment de différences de temps de séjour ou de matériau diélectrique utilisé.

## II.2. Influence de différents paramètres physiques ou chimiques sur les réactions en phase homogène avec le réacteur fil-cylindre

### II.2.1. Influence du débit total de gaz sur les processus d'oxydation

A partir du mélange type, la variation du débit conduit à une modification du temps de passage du gaz dans le réacteur (2,1 ms pour un débit de 12,9 NL.min<sup>-1</sup> à 135°C et 4,3 ms pour un débit de 6,5 NL.min<sup>-1</sup> à 120°C). La Figure III.13 traduit ainsi l'évolution du bilan en NO<sub>x</sub> :

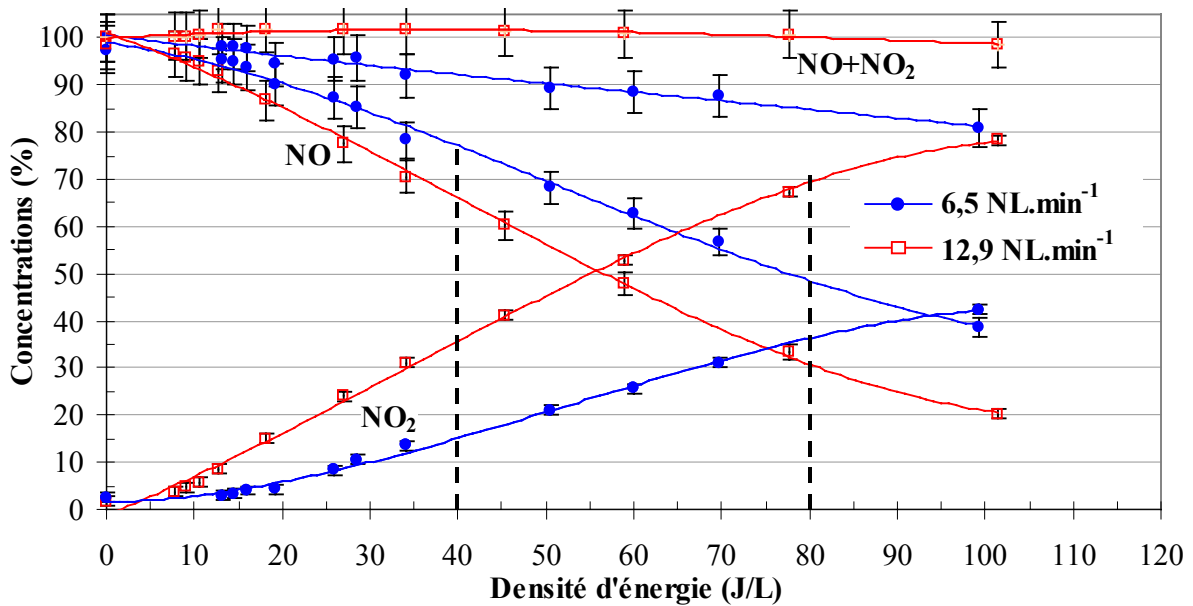


Figure III.13 : Influence du débit sur la conversion de NO, mélange N<sub>2</sub> (74,5%), O<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%), H<sub>2</sub>O (5,4%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (500ppmv), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø<sub>int</sub> = 11 mm), électrode Cu, gap = 2,5 mm, T (sans plasma) = 120 à 135°C

Nous pouvons constater que le traitement du mélange gazeux dans le réacteur DBD fil-cylindre conduit essentiellement à une oxydation du NO en NO<sub>2</sub> (symétrie des courbes de destruction de NO et de formation de NO<sub>2</sub>). L'augmentation du débit s'accompagne d'une diminution de l'énergie disponible en J.L<sup>-1</sup> et les comparaisons entre les valeurs obtenues pour 40 J.L<sup>-1</sup> et 80 J.L<sup>-1</sup> indiquent que le temps de passage global du gaz (environ 6 ms pour un débit de 12,9 NL.min<sup>-1</sup> contre 12 ms à 6,5 NL.min<sup>-1</sup>) n'est pas un paramètre important en raison des phénomènes de recyclage décrits dans les études antérieures (Chapitre II). En revanche, l'énergie moyenne disponible est le paramètre de contrôle du phénomène d'oxydation.



### II.2.2. Influence de la température en l'absence d'eau sur les phénomènes d'oxydation de NO et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

Le chauffage du mélange gazeux anhydre augmente le phénomène d'oxydation du mélange. Ainsi, le passage de la température de 25°C à 150°C conduit par exemple à une réduction de la consommation de 70 J.L<sup>-1</sup> à 38 J.L<sup>-1</sup> pour un taux d'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> de 30 %.

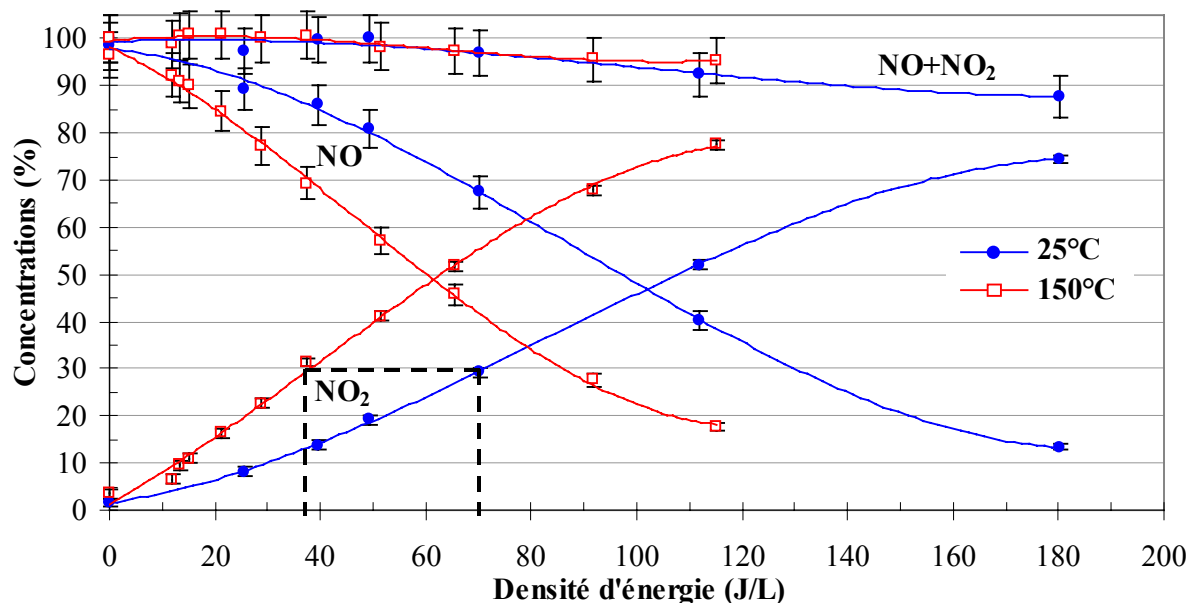


Figure III.14 : Influence du chauffage du gaz sur la conversion de NO dans un mélange N<sub>2</sub> (79,9%), O<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (500ppmv), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø<sub>int</sub> = 11 mm), électrode Cu, gap = 2,5 mm, D=12,9 NL.min<sup>-1</sup>

Cette étude a été complétée par l'analyse des COV par GC-MS. Les chromatogrammes présentés ci-dessous à la même échelle, ont été obtenus pour une même puissance du plasma et attestent de la faible incidence du chauffage sur la nature des composés carbonés oxydés en absence d'eau dans le mélange étudié. Le bilan matière total sera établi ultérieurement.

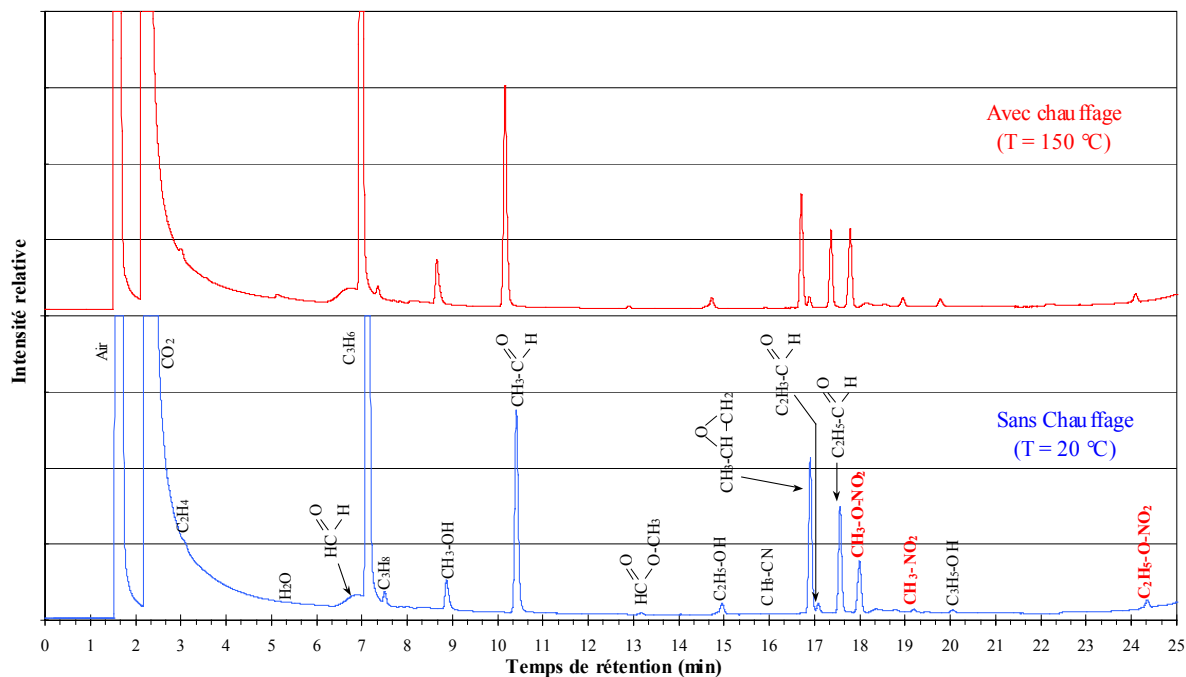


Figure III.15 : Influence du chauffage du mélange plasmagène sur la formation des produits de décharge, mélange  $N_2$  (79,9%),  $O_2$  (10%),  $CO_2$  (10%),  $C_3H_6$  (1000ppmv), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm,  $\varnothing_{int} = 11$  mm), électrode Ti-V, gap = 2,5 mm,  $P=30W$ ,  $D=6,5$  NL.min<sup>-1</sup>

### II.2.3. Influence de l'introduction de 5 ou 10% d'eau dans le mélange gazeux $N_2:O_2:CO_2:C_3H_6:NO$ sur les phénomènes d'oxydation de NO et $C_3H_6$

L'introduction d'eau dans le mélange réactionnel favorise la conversion de NO par réactions avec les radicaux  $OH^\bullet$ , issus de la dissociation des molécules d'eau par impact électronique, pour former de l'acide nitreux<sup>[9,26,27,28]</sup>. Une étude menée par Doraï & al.<sup>[29]</sup> indique que lors du traitement d'un mélange  $N_2$  (79%),  $O_2$  (8%),  $CO_2$  (7%),  $H_2O$  (6%),  $C_3H_6$  (500ppmv),  $C_3H_8$  (175ppmv), CO (400ppmv) et NO (260ppmv), 10 à 20 % des oxydes d'azote présents conduisent à la formation de  $HNO_2$  et  $HNO_3$ .

L'évolution du bilan matière en oxydes d'azote en présence d'eau souligne, pour une formation de  $NO_2$  constante, une baisse de la teneur en  $NO_x$ . Ce déficit traduit la quantité de  $HNO_2$  et  $HNO_3$  produits (mais non dosés) pour nos conditions de travail. Globalement, l'introduction de la molécule d'eau entraîne une décroissance du taux de  $NO_x$  résiduel.

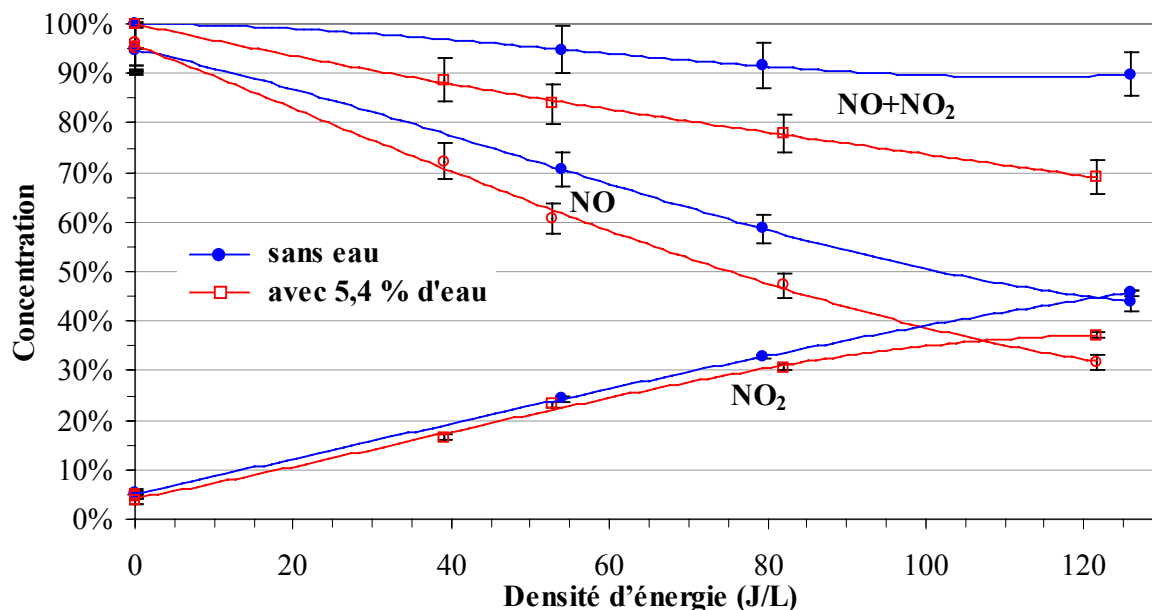


Figure III.16 : Influence de l'hydratation du gaz sur la conversion de NO dans un mélange O<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%), H<sub>2</sub>O (0 ou 5,4%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (1000ppmv), N<sub>2</sub> (complément), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø<sub>int</sub> = 11 mm), électrode Cu, gap = 2,5 mm, T = 90°C, D = 12,9 NL.min<sup>-1</sup>

La figure suivante présente une comparaison des chromatogrammes obtenus pour une même puissance du plasma (30 W) illustrant l'influence de la molécule d'eau sur la formation des produits de décharge :

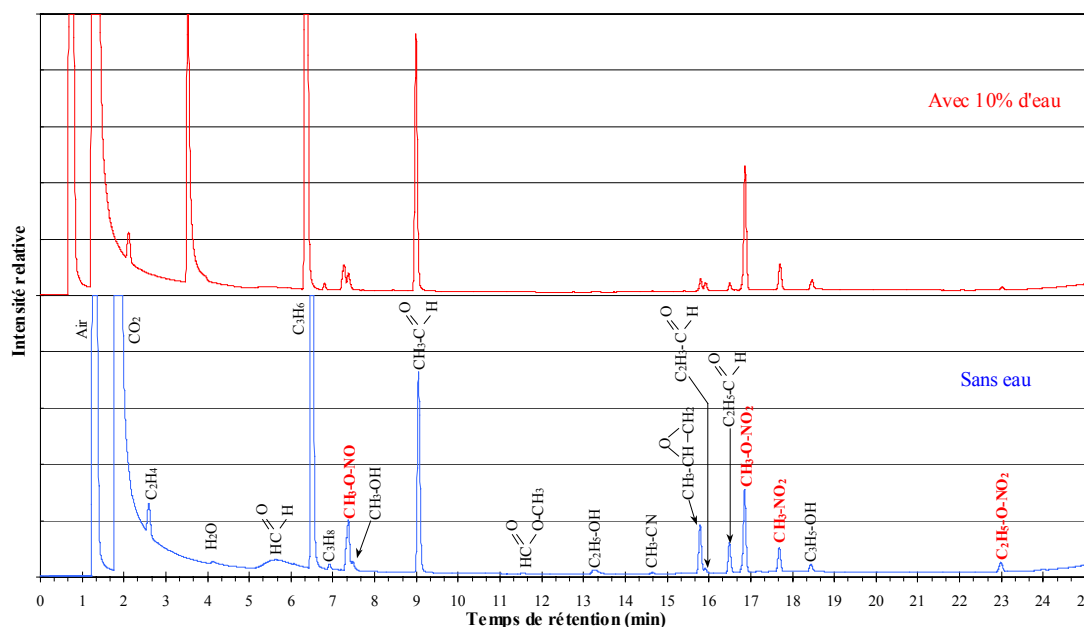


Figure III.17 : Influence de l'introduction de 10 % d'eau dans le mélange plasmagène sur la formation des produits de décharge, mélange O<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%), H<sub>2</sub>O (0 ou 10%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (900ppmv), N<sub>2</sub> (complément), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3 +2 mm, Ø<sub>int</sub> = 11 mm), électrode Ti-V, gap = 2,5 mm, T = 150°C, P = 30W, D = 6,5 NL.min<sup>-1</sup>

Sur cette figure, nous pouvons noter la présence d'un important pic d'éthylène qui provient de la décomposition du propylène dans la cartouche chauffante (bilan matière sur le propylène présenté dans l'annexe de ce chapitre). Une modification ultérieure du système d'alimentation en gaz a permis d'introduire le propylène et le NO en aval du bloc chauffant afin d'éviter cet inconvénient. La Figure III.18 présente l'évolution du bilan matière des différentes espèces en présence et en absence de la molécule d'eau dans le mélange gazeux.

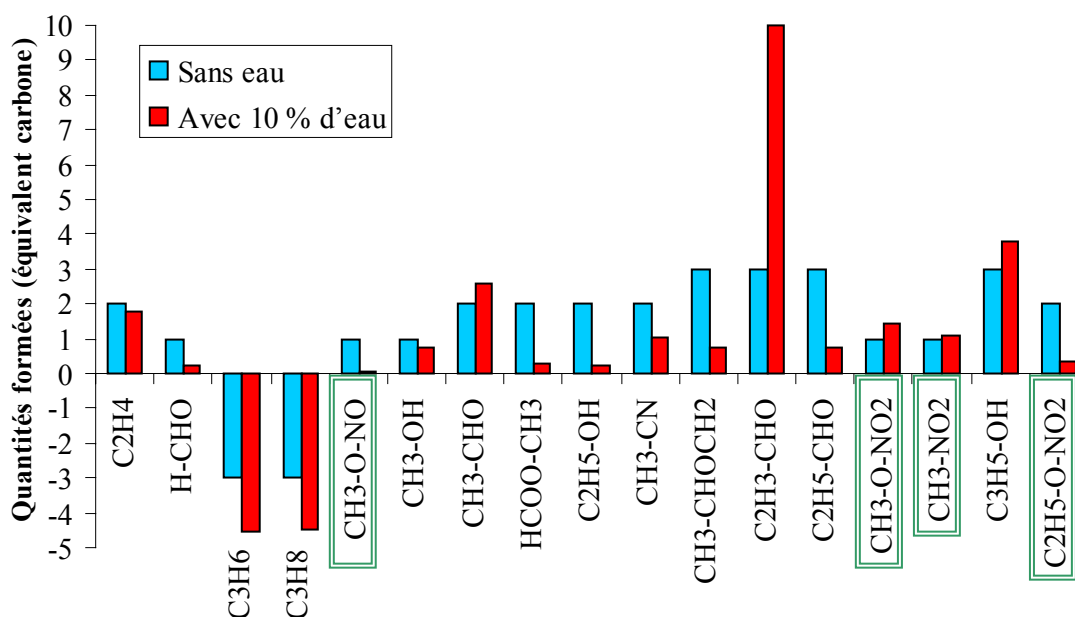


Figure III.18 : Evolution des quantités de produits de décharge formés, mélange O<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%), H<sub>2</sub>O (0 ou 10%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (900ppmv), N<sub>2</sub> (complément), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø<sub>int</sub> = 11 mm), électrode Ti-V, gap = 2,5 mm, T = 150°C, P = 30W, D = 6,5 NL.min<sup>-1</sup>

L'introduction d'eau réduit le taux de conversion du propylène lors du traitement du mélange réactionnel (-80 % de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> avec le mélange sans eau contre -70 % avec le mélange hydraté). La teneur de la majorité des produits formés décroît excepté pour l'acétaldéhyde, le propénal ou le nitrate de méthyle qui sont au demeurant les composés les plus abondamment émis par la décharge.

#### II.2.4. Influence de la concentration initiale en NO sur les phénomènes d'oxydation de NO et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

La Figure III.19 représente la conversion de NO en NO<sub>2</sub> dans le réacteur pour trois concentrations initiales en NO : 250 ppmv (252 ppmv mesurés), 500 ppmv (477 ppmv mesurés) et 1000 ppmv (949 ppmv mesurés).

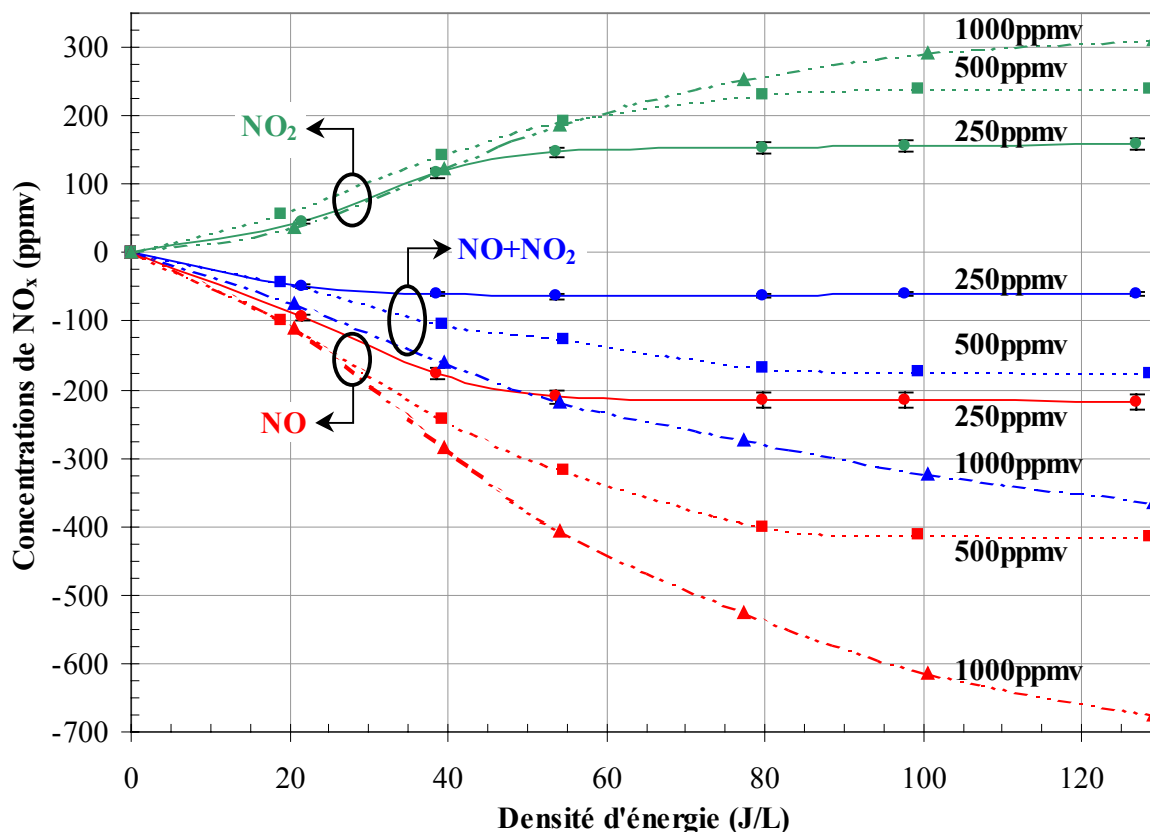


Figure III.19 : Evolution des concentrations de NO et NO<sub>2</sub> en fonction de la densité d'énergie pour différentes concentrations initiales de NO, mélange N<sub>2</sub> (74,5%), O<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%), H<sub>2</sub>O (5,4%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (250, 500 & 1000 ppmv), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø<sub>int</sub> = 11 mm), électrode Cu, gap = 2,5 mm, T=150°C, D=12,9 NL.min<sup>-1</sup>

Les bilans matière en oxydes d'azote font apparaître une oxydation croissante avec l'énergie et la teneur croissante en NO initiale. Ainsi, il faut respectivement 40 J.L<sup>-1</sup>, 55 J.L<sup>-1</sup> et 125 J.L<sup>-1</sup> pour convertir 75 % des 250, 500 et 1000 ppmv de NO introduits. La littérature fournit des exemples de comportements analogues, où le traitement de concentrations croissantes de NO exige un accroissement de la tension appliquée et donc de la quantité d'énergie introduite<sup>[30]</sup>.

Notons enfin que le bilan manquant d'oxydes d'azote (NO + NO<sub>2</sub>), qui est d'environ 25 à 35 % en fin d'expérience, doit être attribué soit à la formation d'acides (HNO<sub>2</sub> et HNO<sub>3</sub>), soit à la formation de R-NO<sub>x</sub>, soit à la décomposition de NO en N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>.

Le chromatogramme suivant (Figure III.20) illustre l'effet de l'introduction de NO dans le mélange.

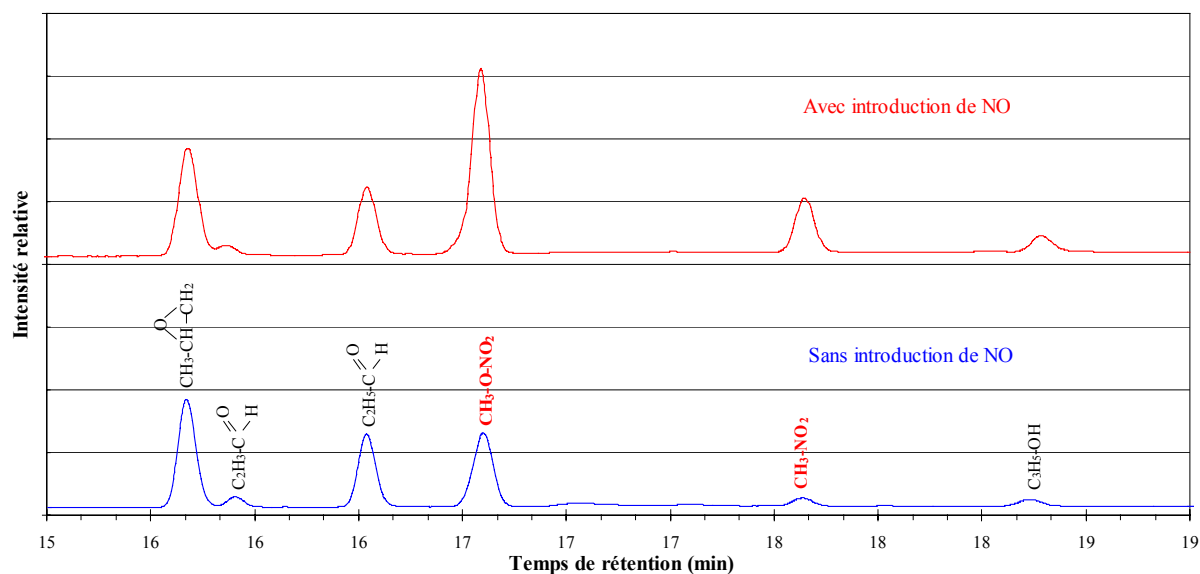


Figure III.20 : Influence de l'introduction de NO dans le mélange plasmagène : N<sub>2</sub> (79,9%), O<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (0 ou 900ppmv), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø<sub>int</sub> = 11 mm), électrode Ti-V, gap = 2,5 mm, T=150°C, P=30W, D=6,5 NL.min<sup>-1</sup>

Il convient de préciser qu'une représentation du chromatogramme pour  $m/z = 46$  et  $61$  (significatifs des ions  $\text{NO}_2^+$  et  $\text{CH}_3\text{-O-NO}^+$ ) met en évidence la disparition du pic de  $\text{CH}_3\text{-O-NO}$  pour le traitement d'un mélange plasmagène ne contenant pas de NO. Ce  $\text{R-NO}_x$  est donc exclusivement produit à partir du NO introduit tandis que les autres  $\text{R-NO}_x$ , déjà présents sur le chromatogramme sans NO, sont en partie formés par la décharge (mécanismes de productions des  $\text{NO}_x$  par la décharge décrits dans le paragraphe I.4.3) et renforcés par l'introduction du NO dans le mélange plasmagène : deux chemins réactionnels différents et compétitifs conduisent donc à leur formation. Ces chemins réactionnels ne pourront toutefois être élucidés que par la présence dans les molécules formées par la décharge de traceurs isotopique issus de précurseurs réactionnels marqués.

Une étude quantitative a aussi été menée afin de déterminer le rôle de la concentration de NO sur la formation des principaux produits de décharge. Selon la procédure de la Figure III.18, la quantification relative de chaque espèce formée est exprimée à partir de la quantité produite avec 250 ppm de NO, laquelle est arbitrairement fixée au nombre de carbones dans la molécule considérée. Les quantités mesurées pour 500 et 1000 ppm de NO introduit sont alors exprimées en fonction des valeurs obtenues pour 250 ppm. Seule la mesure de la concentration en propylène est exprimée en taux de conversion.

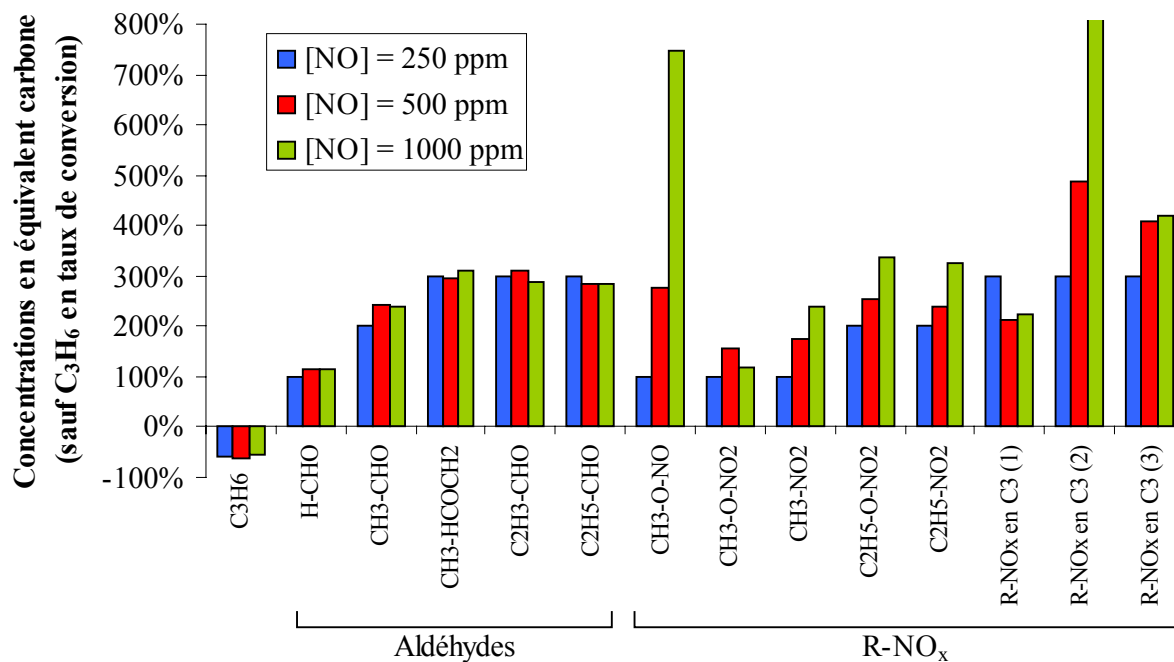


Figure III.21 : Propylène et principaux produits de décharge (aldéhydes, cétones & R-NO<sub>x</sub>), mélange N<sub>2</sub> (74,5%), O<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%), H<sub>2</sub>O (5,4%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (250, 500 & 1000 ppmv), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø<sub>int</sub> = 11 mm), électrode Cu, gap = 1,5 mm, T=150°C, D=12,9 NL.min<sup>-1</sup>

Nous pouvons constater que la concentration initiale en NO n'affecte pas la conversion du propylène ni la formation des aldéhydes (l'oxyde de propylène, qui est un époxyde, a été regroupé avec les aldéhydes car sa structure est proche de celle du propanal), contrairement au cas des R-NO<sub>x</sub>. En effet, la formation de la plupart des R-NO<sub>x</sub> augmente avec la concentration de NO, avec une exception majeure pour CH<sub>3</sub>-O-NO<sub>2</sub> qui est un des principaux produits de décharge formés. Nous pouvons aussi remarquer que la formation de cette espèce a souvent été observée lors du traitement de mélanges air / COV par décharges couronne <sup>[31,32]</sup>.

### II.2.5. Influence de la densité d'énergie sur les phénomènes d'oxydation de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

Les résultats présentés précédemment (II.1 à II.5) illustrent bien le rôle de la densité d'énergie dans l'oxydation du NO en NO<sub>2</sub>. Afin de compléter l'étude de l'influence de ce paramètre, nous avons déterminé le taux de conversion du propylène pour des densités d'énergie allant de 0 à 120 J.L<sup>-1</sup> () et nous avons quantifié les principaux produits de décharge pour trois densités d'énergie : 30, 55 et 80 J.L<sup>-1</sup> (quantification relative).

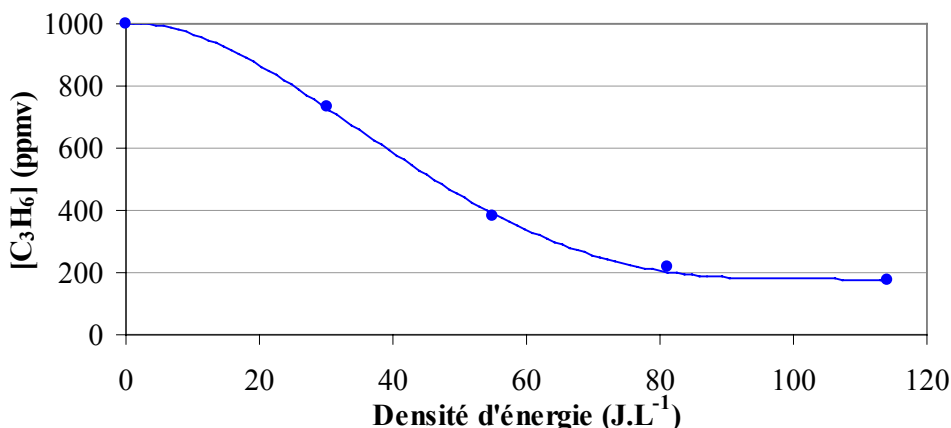


Figure III. 22: Evolution de la concentration du propylène dans le mélange  $N_2$  (74,5%),  $O_2$  (10%),  $CO_2$  (10%),  $H_2O$  (5,4%),  $C_3H_6$  (1000ppmv) et  $NO$  (500ppmv) en fonction de la densité d'énergie, diélectrique = stumatite + verre (ép. 3 + 2 mm,  $\varnothing_{int} = 11$  mm), électrode Ti-V, gap = 1,5 mm

La quantification des produits de décharge est exprimée à partir de la quantité produite avec la densité d'énergie la plus faible (30  $J.L^{-1}$ ), laquelle est arbitrairement fixée au nombre de carbones dans la molécule considérée soit 100%, 200% et 300% pour les composés en  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ . Seules les mesures des concentrations en propylène et en propane sont exprimées en taux de conversion.

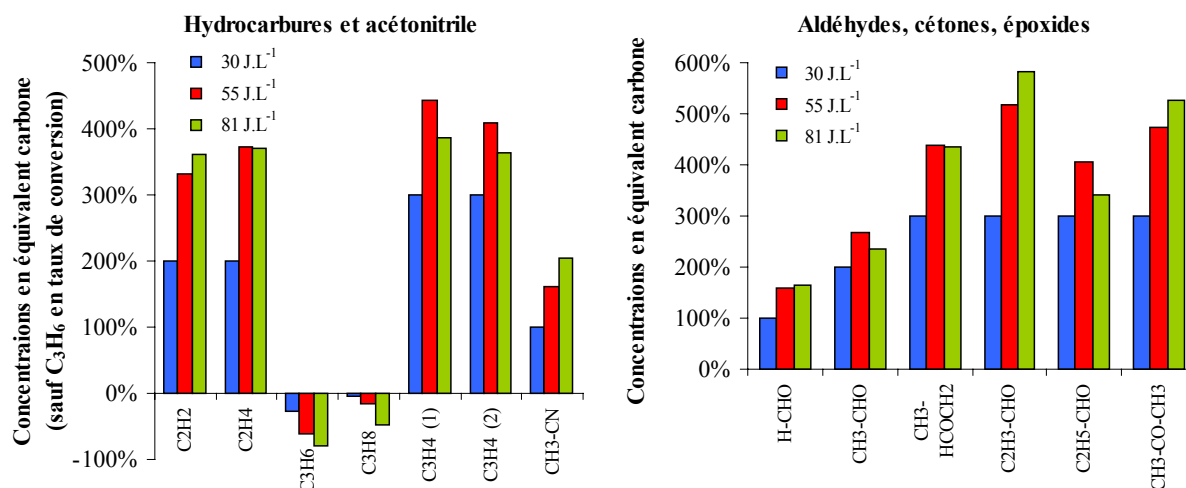


Figure III.23 : Quantification relative des hydrocarbures, aldéhydes, cétones et époxydes formés en fonction de la densité d'énergie, mélange  $N_2$  (74,5%),  $O_2$  (10%),  $CO_2$  (10%),  $H_2O$  (5,4%),  $C_3H_6$  (1000ppmv) et  $NO$  (500ppmv), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm,  $\varnothing_{int} = 11$  mm), électrode Ti-V, gap = 1,5 mm,  $T = 150^\circ C$ ,  $D = 12,9 NL.min^{-1}$



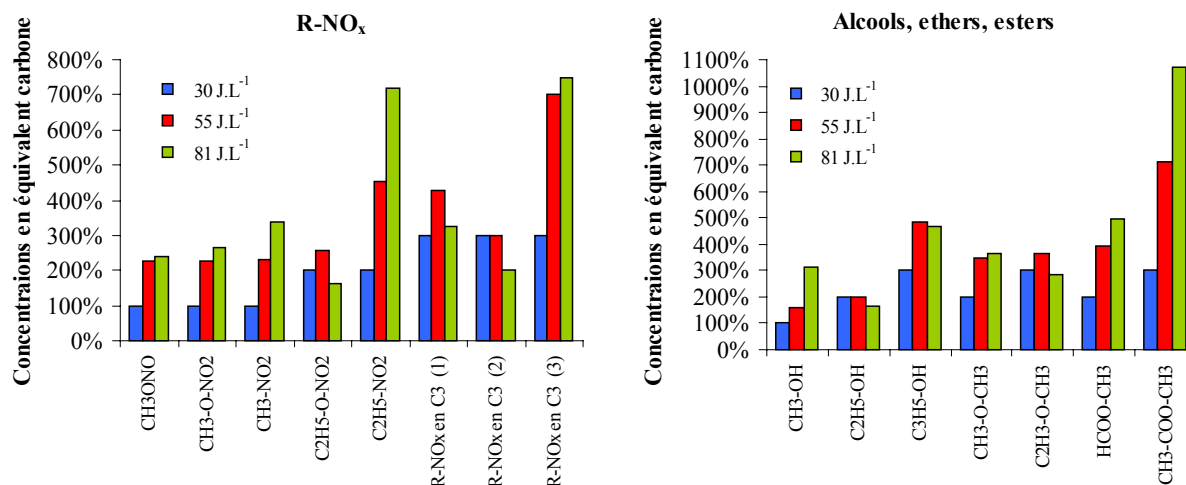


Figure III.24 : Quantification relative des R-NO<sub>x</sub>, alcools, éthers et esters formés en fonction de la densité d'énergie, mélange N<sub>2</sub> (79,8%), O<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%), H<sub>2</sub>O (5,4%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (500ppmv), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3 + 2 mm, Ø<sub>int</sub> = 11 mm), électrode Ti-V, gap = 1,5 mm, T = 150°C, D = 12,9 NL.min<sup>-1</sup>

Nous pouvons constater sur ces graphes que la formation de la majorité des produits de décharge augmente avec la densité d'énergie. Cette remarque est cependant à nuancer car dans une même famille chimique, nous pouvons noter des comportements différents. En première approche, nous pouvons avancer deux hypothèses pour expliquer ces phénomènes :

- Tous les composés contenant un atome d'oxygène ont O<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub> comme précurseurs réactionnels possibles. Or, l'excitation ou la dissociation de ces deux molécules lors d'un impact électronique dépend de la fonction de distribution en énergie des électrons qui. Le décalage de la FDEE vers de plus hautes énergies lorsque l'on augmente la puissance augmente la teneur en espèces excitées et réactives (O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO dans divers degrés d'excitation) issues de O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> mais pas nécessairement dans les mêmes proportions.
- Plus la densité énergétique est élevée, plus la quantité de propylène diminue, notamment par fragmentation par impacts électroniques directs ou par réaction avec l'oxygène atomique. Dans le cas d'une fragmentation, l'obtention de molécules contenant une racine propylénique (chaîne carbonée en C<sub>3</sub>) diminue.

Les différentes origines de l'oxygène excité exigent de comparer le rôle respectif joué par O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, ces trois espèces étant capables, comme l'indique ce début de chapitre (paragraphe I.2.1), de former les atomes et radicaux O (<sup>1</sup>D et <sup>3</sup>P) et OH•. La détermination des modes d'oxydation mis en jeu lors de la formation des produits de décharge ne peut être établie que par emploi de molécules marquées.

### *II.2.6. Influence de la nature des matériaux du diélectrique et de l'électrode HT*

Les réactions se produisant en surface du matériau diélectrique et des électrodes (métal<sup>[33]</sup> ou couche d'oxydes ou de nitrures les recouvrant<sup>[34,35]</sup>) modifient les processus réactionnels et conduisent à des réactions catalytiques (oxydation, complexation...).

Dans un plasma hors-équilibre, les réactions catalytiques de surface sont essentiellement caractérisées par la chimisorption<sup>[36]</sup>, l'excitation vibrationnelle des espèces par impact électronique et leur polarisation par le champ électrique favorisant les phénomènes d'adsorption. L'excitation vibrationnelle de la phase gazeuse se transmet sur la vibration des liaisons solide-espèces adsorbées. La diffusion des espèces sur la surface augmente et la réaction chimique de surface croît avec la mobilité des espèces chimisorbées<sup>[37]</sup>.

Les réactions de surface dans les décharges couronne avec barrière diélectrique dépendent du rôle des orbitales HOMO et LUMO, c'est à dire des phénomènes d'échange électronique qui caractérisent les processus d'oxydation.

Enfin, un effet catalytique par l'abaissement de l'énergie d'extraction d'électrons pour certains métaux présents à la surface de l'électrode ou du diélectrique (phénomène abordé dans le paragraphe I.3.2) constitue un effet spécifique aux processus d'avalanche électronique (modification de la tension de claquage de la décharge et de la fonction de distribution en énergie des électrons).

#### *II.2.6.1. Influence de la nature du diélectrique*

Dans le réacteur fil-cylindre étudié, le matériau diélectrique est constitué de tubes concentriques de stumatite (aluminosilicate) de 3 mm d'épaisseur et de verre de 2 mm d'épaisseur. Les configurations de réacteur avec stumatite avec ou sans tube de verre sont analysées sur la Figure III.25. Ainsi, pour une énergie de  $80 \text{ J.L}^{-1}$ , la conversion de NO en NO<sub>2</sub> passe de 47 à 70 % (soit une augmentation de 50 %) par la modification des propriétés diélectriques (stumatite + verre au lieu de stumatite seule d'épaisseur égale) et catalytiques (présence de sodium et de calcium à la surface du verre qui favorisent l'extraction d'électrons).

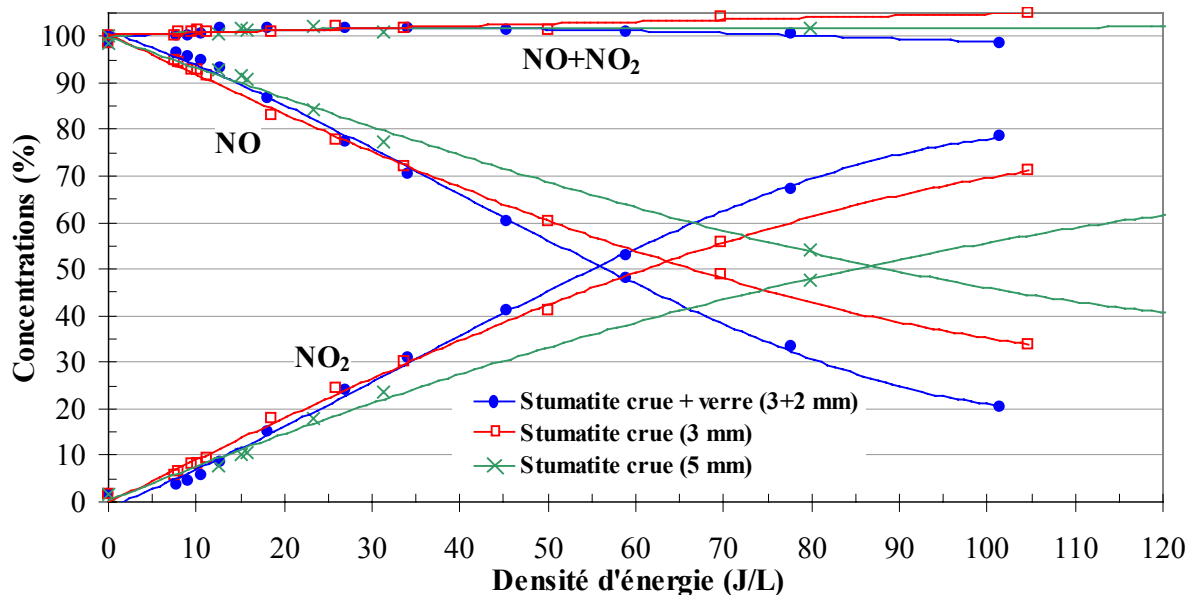


Figure III.25 : Influence de la nature du diélectrique sur la conversion de NO dans un mélange  $N_2$  (74,5%),  $O_2$  (10%),  $CO_2$  (10%),  $H_2O$  (5,4%),  $C_3H_6$  (1000ppmv) et NO (500ppmv),  $T = 150^\circ C$ ,  $D = 12,9 \text{ NL.min}^{-1}$ , électrode Cu, gap = 2,5 mm

### II.2.6.2. Influence de la nature de l'électrode HT

L'influence du métal de l'électrode haute tension sur la capacité de dépollution du réacteur est présentée sur la Figure III.26.

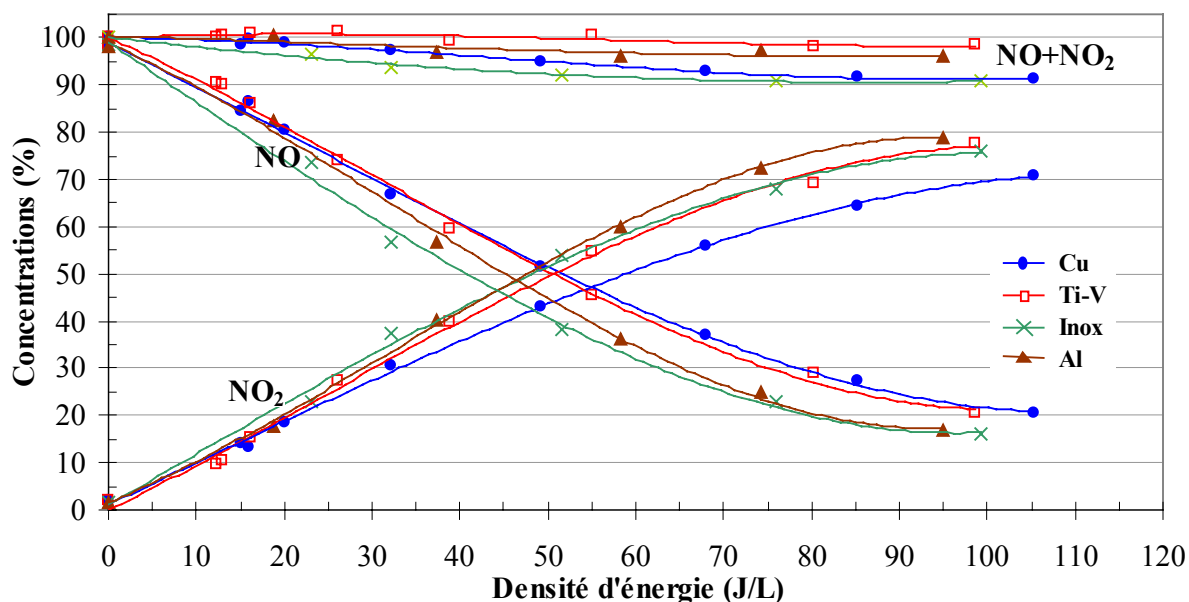


Figure III.26 : Influence de la nature du diélectrique sur la conversion de NO dans un mélange  $N_2$  (74,5%),  $O_2$  (10%),  $CO_2$  (10%),  $H_2O$  (5,4%),  $C_3H_6$  (1000ppmv) et NO (500ppmv), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3 + 2 mm,  $\varnothing_{int} = 11 \text{ mm}$ ), gap = 2,5 mm,  $T=150^\circ C$ ,  $D=12,9 \text{ NL.min}^{-1}$

Les résultats indiquent une variation de l'ordre de 10 % de la concentration en NO selon la nature de l'électrode haute-tension employée dans le réacteur fil-cylindre. Il faut noter que cette variation pour  $80 \text{ J.L}^{-1} \text{ s}$  s'accompagne d'effets complémentaires tels l'oxydation de l'électrode de cuivre et la modification taux de conversion de NO (77 à 70 %). Nous pouvons aussi constater que les matériaux à oxydation lente comme l'acier inoxydable donnent des résultats de  $\text{dÉNO}_x$  plus élevés que les métaux à oxydation rapide comme le cuivre. On peut en conclure que les métaux à fort coefficient de recombinaison de l'oxygène atomique ont une influence sur la distribution des espèces actives formées par la décharge.

#### **II.3. Bilan de l'étude du comportement du réacteur fil-cylindre**

Afin de trier les informations issues de cette étude du comportement chimique du réacteur fil-cylindre, nous avons récapitulé les données concernant le bilan matière en oxydes d'azote en fonction des différents paramètres expérimentaux dans le Tableau III.2 :

Paramètres expérimentaux		Bilan NO <sub>x</sub> à 60 J.L <sup>-1</sup>					
		NO+NO <sub>2</sub>	NO		NO <sub>2</sub>		NO
Fixes	Variables	%	ppm	%	ppm	%	ppm.L.J <sup>-1</sup>
N <sub>2</sub> (74,5%), O <sub>2</sub> (10%), CO <sub>2</sub> (10%), H <sub>2</sub> O (5,4%), C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (500ppmv), électrode Cu, diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø <sub>int</sub> = 11 mm), gap = 2,5 mm	D = 6,5 NL.min <sup>-1</sup> (T = 120°C)	-12%	-166	-38%	116	26%	2,8
	D = 12,9 NL.min <sup>-1</sup> (T = 135°C)	1%	-225	-53%	233	54%	3,7
N <sub>2</sub> (79,9%), O <sub>2</sub> (10%), CO <sub>2</sub> (10%), C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (500ppmv), électrode Cu, diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø <sub>int</sub> = 11 mm), gap = 2,5 mm, D = 12,9 NL.min <sup>-1</sup>	T = 25°C	-3%	-115	-27%	104	24%	1,9
	T = 150°C	-1%	-202	-49%	205	48%	3,4
O <sub>2</sub> (10%), CO <sub>2</sub> (10%), C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (1000ppmv), N <sub>2</sub> (complément), électrode Cu, diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø <sub>int</sub> = 11 mm), T = 90°C, gap = 2,5 mm, D = 12,9 NL.min <sup>-1</sup>	[H <sub>2</sub> O] = 0 %	-6%	-304	-33%	261	27%	5,1
	[H <sub>2</sub> O] = 5,4 %	-18%	-368	-42%	220	24%	6,1
N <sub>2</sub> (74,5%), O <sub>2</sub> (10%), CO <sub>2</sub> (10%), H <sub>2</sub> O (5,4%), C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (1000ppmv), électrode Cu, diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø <sub>int</sub> = 11 mm), T = 150°C, gap = 2,5 mm, D = 12,9 NL.min <sup>-1</sup>	[NO] = 250 ppm	-33%	-230	-92%	150	60%	3,8
	[NO] = 500 ppm	-31%	-340	-73%	200	42%	5,7
	[NO] = 1000 ppm	-26%	-440	-48%	210	22%	7,3
N <sub>2</sub> (74,5%), O <sub>2</sub> (10%), CO <sub>2</sub> (10%), H <sub>2</sub> O (5,4%), C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (500ppmv), électrode Cu, T = 150°C, gap = 2,5 mm, D = 12,9 NL.min <sup>-1</sup>	diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø <sub>int</sub> = 11 mm)	1%	-225	-53%	233	54%	3,7
	diélectrique = stumatite crue (ép. 3 mm, Ø <sub>int</sub> = 11 mm)	2%	-190	-47%	201	49%	3,2
	diélectrique = stumatite crue (ép. 5 mm, Ø <sub>int</sub> = 11 mm)	1%	-152	-37%	159	38%	2,5
N <sub>2</sub> (74,5%), O <sub>2</sub> (10%), CO <sub>2</sub> (10%), H <sub>2</sub> O (5,4%), C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (500ppmv), diélectrique = stumatite crue + verre (ép. 3+2 mm, Ø <sub>int</sub> = 11 mm), T = 150°C, gap = 2,5 mm, D = 12,9 NL.min <sup>-1</sup>	Electrode : Cu	-6%	-267	-57%	243	51%	4,4
	Electrode : Ti-V	-2%	-255	-59%	251	57%	4,3
	Electrode : Inox	-8%	-299	-67%	268	59%	5,0
	Electrode : Al	-4%	-290	-66%	278	62%	4,8
Référence [9] de la littérature, résultats obtenus à 15 J.L <sup>-1</sup>		-10%	-250	-53%	200	43%	16

Tableau III.2 : Récapitulatif du bilan matière en oxydes d'azote pour les différentes conditions expérimentales étudiées pour une densité d'énergie de 60 J.L<sup>-1</sup>

Ce tableau permet de comparer de l'influence des différents paramètres expérimentaux pour une même densité d'énergie et donc, pour un même coût de fonctionnement. Pour des raisons de corrosion rapide du cuivre (formation en surface d'une couche semi-conductrice d'oxydes de cuivre), il convient d'éviter d'utiliser ce matériau. L'étude électrique présentée

dans le chapitre II nous indique d'autre part qu'un gap de 1,5 mm est plus favorable à l'obtention d'une charge impulsionnelle pour une tension appliquée plus faible.

Nous pouvons aussi constater que la présence de 5,4% d'eau dans le mélange réactionnel favorise l'oxydation de NO (+25%) et plus encore le piégeage du NO<sub>2</sub> (formation d'HNO<sub>3</sub>). L'augmentation du débit de 6,5 NL.min<sup>-1</sup> à 12,9 NL.min<sup>-1</sup> accroît le taux d'oxydation de NO (70% contre 52% respectivement) et limite le piégeage des NO<sub>x</sub> sous la forme d'acides nitrique et/ou nitreux. Enfin, pour une même densité d'énergie, le taux de conversion de NO dans le réacteur dépend de la quantité de NO introduite.

Les expériences menées avec le réacteur fil-cylindre présentent les meilleurs résultats de traitement pour les paramètres suivants :

- Diélectrique : tube de stumatite (épaisseur = 3 mm) contenant un tube de verre (épaisseur = 2 mm, Ø<sub>int</sub> = 11 mm)
- Electrode haute-tension : Inox
- Gap : 1,5 mm
- Débit élevé ( $\geq 12,9$  NL.min<sup>-1</sup>), ce qui conduit à un temps de passage du gaz inférieur à 10 ms et réduit l'importance des phénomènes de recyclage
- Chauffage du gaz à au moins 150°C, ce qui réduit l'importance des phénomènes de chimisorption de l'eau et des perturbations réactionnelles qui en découlent

Nous pouvons aussi noter que :

- L'introduction d'eau entraîne la formation d'acides nitrique et nitreux en partie piégés sur les parois des conduites et du réacteur
- A iso-taux de conversion du NO, la consommation énergétique du réacteur augmente avec la concentration de NO introduite

### III. PROPOSITION D'UN SCHEMA REACTIONNEL SIMPLIFIE

Les résultats que nous venons de présenter illustrent le caractère prépondérant des réactions d'oxydation dans les décharges couronne. Nous savons maintenant que le NO introduit dans le réacteur s'oxyde en NO<sub>2</sub>. Nous ne savons toutefois pas quel est le précurseur réactionnel qui fournit l'oxygène surnuméraire (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>O). L'eau aura tendance, lors des impacts électroniques dans la zone de décharge, à se dissocier pour former des radicaux H<sup>•</sup> et OH<sup>•</sup> et conduit à la formation d'acides. La présence R-NO<sub>x</sub> formés dans un mélange ne contenant initialement pas de NO<sub>x</sub> indique qu'une partie des oxydes d'azote s'est formée dans la décharge par réactions à partir de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>.

En ce qui concerne la formation des produits de décharge carbonés, leur structure présente dans tous les cas des fonctions CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> et atteste de la prééminence des mécanismes de fragmentation du propylène par la décharge. Seul l'origine propylénique du formaldéhyde, qui peut s'être formé par addition de deux protons sur un groupement CO issu de la dissociation de CO<sub>2</sub>, est incertaine.

L'absence de composés à longue chaîne (supérieure à C<sub>3</sub>) semble exclure des réactions de dimérisation ou de polymérisation du propylène ou de ses fragments (le seul composé observé contenant plus de 3 atomes de carbone est le C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-COO-CH<sub>3</sub>).

Ces différentes considérations nous permettent donc de proposer le schéma réactionnel suivant :

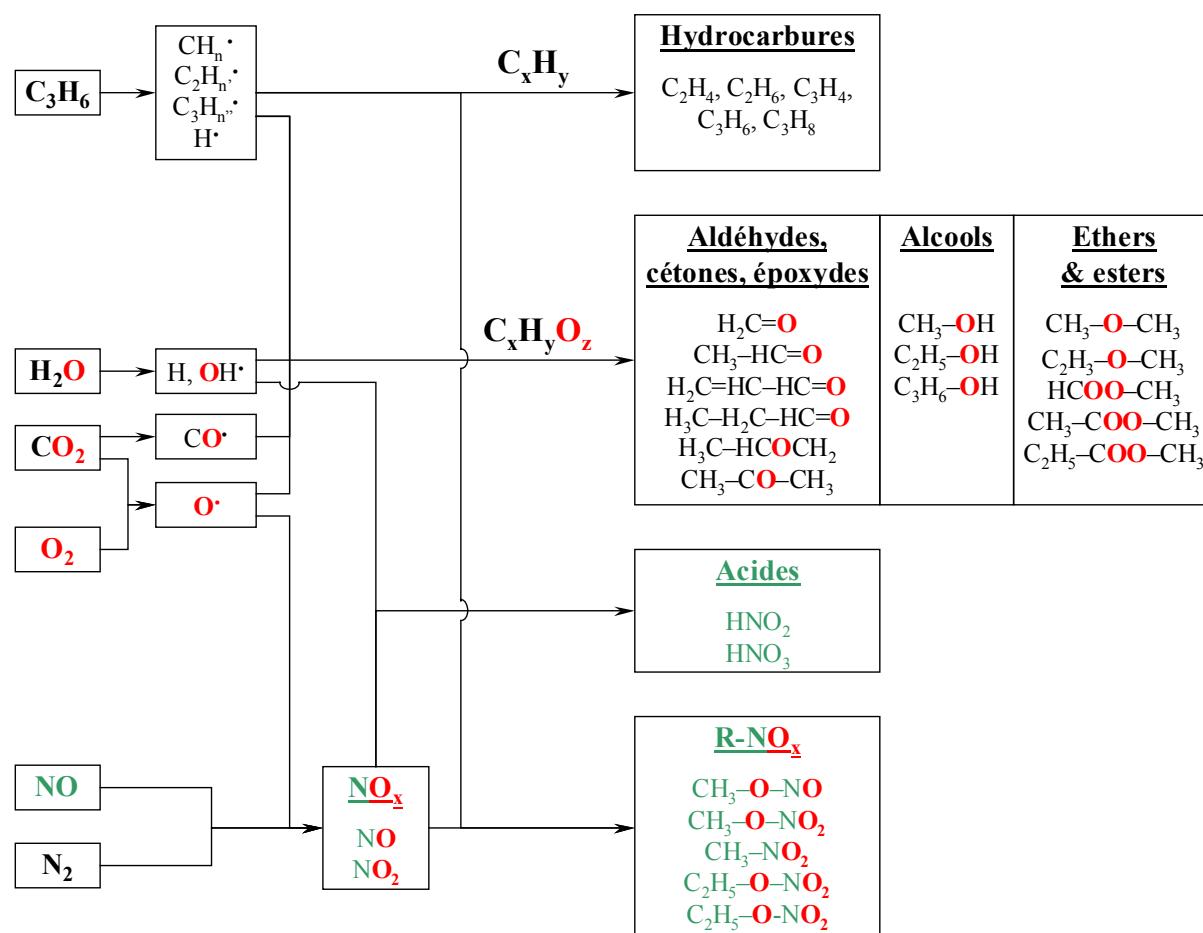


Figure III.27 : Proposition de schéma réactionnel simplifié pour le traitement d'un mélange N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/NO par décharge couronne avec barrière diélectrique

La formation des molécules carbonées présentant une fonction -C=O (aldéhydes, cétones ou esters) peut s'expliquer soit par la réaction des fragments du propylène créés par la décharge avec le CO<sub>2</sub> ou son fragment CO, soit par l'addition d'oxygène (O<sub>2</sub> ou O· issu de la dissociation de O<sub>2</sub> ou de CO<sub>2</sub>) sur la double liaison du propylène suivie d'un réarrangement

de la molécule. La formation des esters (groupement  $-\text{COO}-$ ) ou du propanal (double liaison  $\text{C}=\text{C}$  issue du propylène intacte) semble quant à elle plus probablement obéir au mécanisme proposé dans la première hypothèse (réaction à partir de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CO}$ ). En revanche, pour la formation de l'oxyde de propylène (époxyde), l'addition d'un atome d'oxygène sur la double liaison du propylène semble plus vraisemblable.

De nombreuses études font état des processus d'excitation, de dissociation et d'ionisation des principaux gaz introduits dans des mélanges réactionnels proches de celui que nous avons utilisé (voir les Figure III.28 et 29) et qui conduisent à l'oxydation du  $\text{NO}$  (Figure III.30-a) et à la formation des composés hydrocarbonés (Figure III.30-b), des  $\text{R-NO}_x$  et des acides nitriques et nitreux<sup>[9,10,13,38]</sup>.

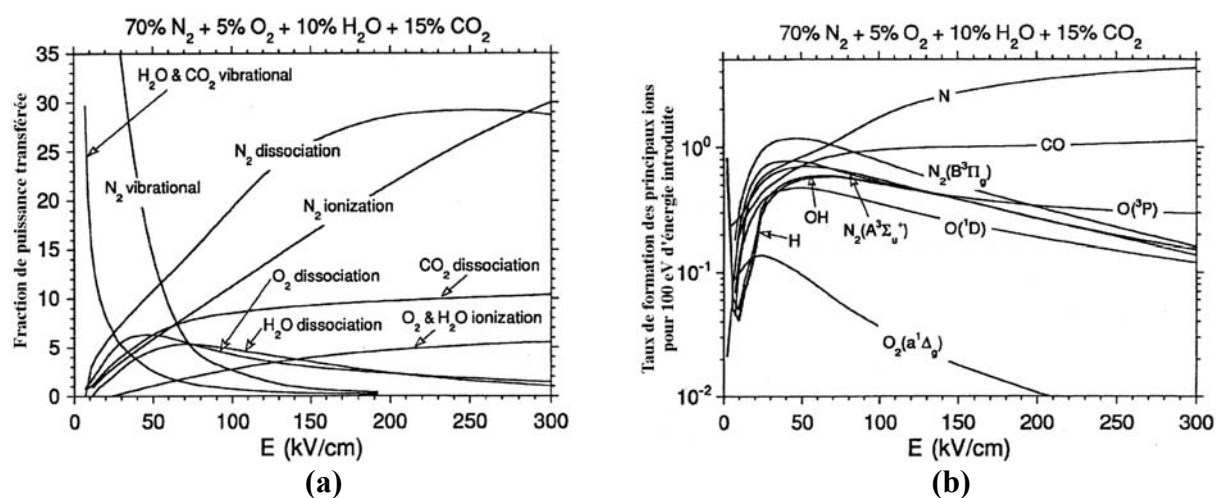


Figure III.28 : Importance des phénomènes de dissociation ou d'ionisation par impact électronique (a) et principaux produits de dissociation (b) en fonction de l'énergie moyenne des électrons pour les décharges dans un mélange  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  (70:5:10:15) à pression atmosphérique et à 300K<sup>[8]</sup>

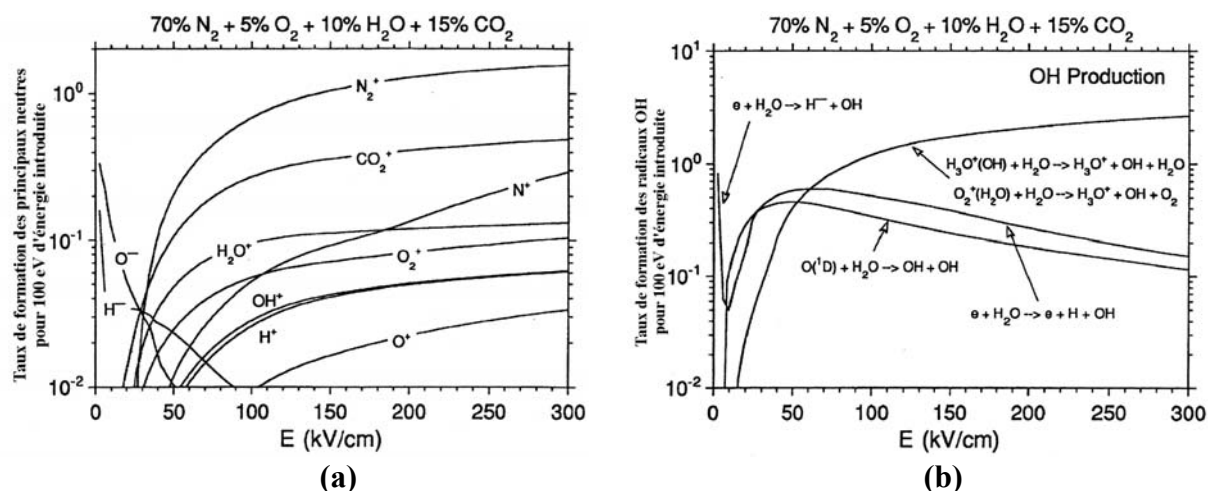


Figure III.29 : Principaux ions (a) et radicaux hydroxyles (b) formés en fonction de l'énergie moyenne des électrons pour les décharges dans un mélange  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  (70:5:10:15) à pression atmosphérique et à 300K<sup>[8]</sup>



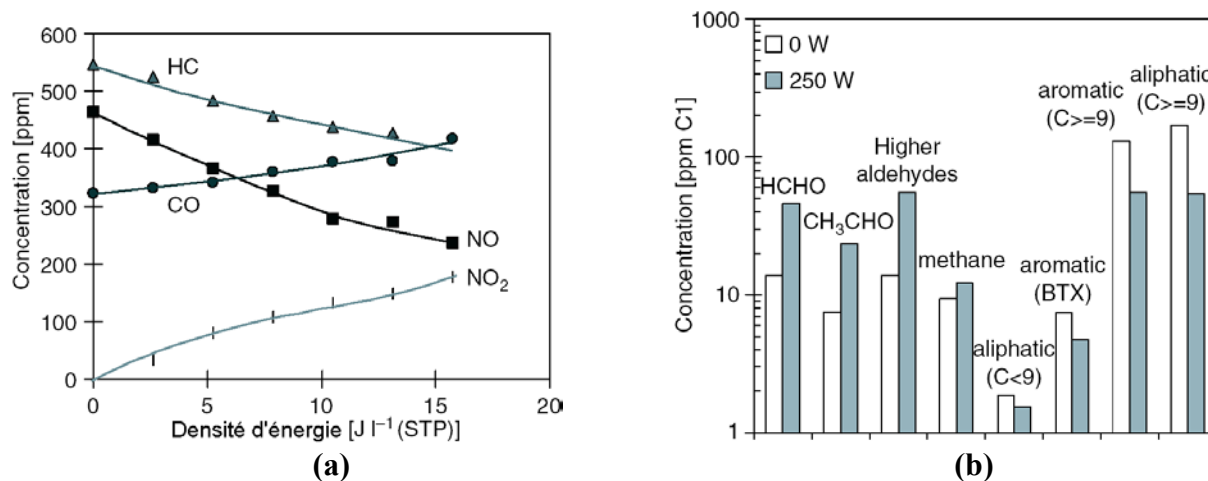


Figure III.30 : Conversion de NO **(a)** et des HC **(b)** dans un échappement diesel (moteur monocylindre 4 temps à 2900 tours.min<sup>-1</sup>, charge = 2kW, débit = 540 NL.min<sup>-1</sup>, T = 190°C)<sup>[10]</sup>

Les Figure III.28 et 29 mettent en évidence la formation de nombreux ions et radicaux par la décharge. En effet, outre les différentes espèces issues de l'oxygène et de l'azote ( $O_2^+$ ,  $O^*$ ,  $O^-$ ,  $O^+$ ,  $O_3$ ,  $N_2^+$ ,  $N_2^*$ ,  $N^+$ ,  $N$ ) s'ajoutent  $CO_2^+$ ,  $CO$ ,  $H_2O^+$ ,  $OH^+$ ,  $OH$ ,  $H^+$ ,  $H^-$ . Cependant, nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'étude permettant de connaître l'implication de chacun des oxydants potentiels ( $O_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ ) dans les mécanismes d'oxydation observés.

L'identification univoque des précurseurs réactionnels pour chaque molécule identifiée exige d'avoir recours à la technique de substitution isotopique par l'oxygène  $^{18}O$  pour comprendre le rôle respectif de  $O_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$  puisque ces trois espèces peuvent intervenir dans l'oxydation de NO et la formation des COV observés.

#### CONCLUSION

Après avoir décrit les mécanismes qui conduisent à la formation d'espèces réactives par la décharge et à leur réaction avec les molécules présentes dans l'espace interélectrode, nous avons étudié le comportement chimique de notre réacteur fil-cylindre. L'utilisation de différentes techniques d'analyse du mélange gazeux en sortie de réacteur nous a permis un suivi quantitatif des oxydes d'azote et des produits de décharge hydrocarbonés identifiés. Ces derniers sont essentiellement des aldéhydes et des R-NO<sub>x</sub> (oxydes d'azote piégés par des radicaux carbonés issus de la fragmentation du propylène par la décharge) mais on trouve aussi des époxydes, cétones, alcools, éthers et autres esters. L'influence favorable de l'augmentation du débit ou de la température sur la consommation énergétique ont été démontrés. Le rôle de l'eau est quant à lui plus ambigu car si son introduction entraîne un abaissement des concentrations de NO et NO<sub>2</sub> mesurées, la contrepartie en est la formation d'acides nitreux et nitriques. Nous avons aussi observé que, pour un taux de conversion constant, le traitement de quantités croissantes de NO exige une augmentation de la tension appliquée et donc de la quantité d'énergie consommée.

Les matériaux utilisés pour l'électrode haute-tension et le diélectrique ont aussi une influence sur le comportement chimique du réacteur, soit en abaissant la consommation énergétique (diélectrique composé de stumatite crue + verre plus favorable qu'un diélectrique de même épaisseur mais en stumatite crue seule), soit en résistant mieux à la corrosion qui dégrade légèrement la conversion des espèces par la décharge (électrode HT en titane-vanadium plus favorable).

Le comportement du réacteur fil-cylindre ayant été largement caractérisé, tant du point de vue physique, électrique (chapitre II) que chimique. Un bilan matière ainsi qu'un schéma réactionnel simplifié ont été établis mais la détermination de la part de NO<sub>x</sub> formés par la décharge, l'élucidation de certains mécanismes réactionnels et l'identification univoque des précurseurs réactionnels exige d'avoir recours à la méthode de marquage des molécules par substitution isotopique (marquage avec <sup>18</sup>O), ce que nous allons aborder dans le chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sections efficaces de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O, N, N<sub>2</sub>(a), N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, & Ar, Kinema Research & Software, <http://www.kinema.com/download.htm>
- [2] Afterglows, M.F. Golde and B.A. Thrush, *Rep. Prog. Phys.*, **1973**, vol.36, n°10, pp.1285-1364
- [3] Electron impact dissociative excitation of water within the adiabatic nuclei approximation, J.D. Gorfinkiel, L.A. Morgan & J. Tennyson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **2002**, vol.35, pp.543–555
- [4] Electron scattering on C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> isomers, C. Szmytkowski & S. Kwitnewski, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **2002**, vol.35, pp.2613–2623
- [5] Eléments de physique statistique, B. Diu, ed. Hermann, **1989**
- [6] Principle of plasma discharges and material processing, M.A. Lieberman & A.J. Lichtenbeg, Wiley-Interscience publication, **1994**
- [7] Measurements of electron energy by emission spectroscopy in pulsed corona and dielectric barrier discharge, Y-H. Kim, S.H. Hong, M.S. Cha, Y-H Song & S.J. Kim, *3<sup>rd</sup> International Symposium on Nonthermal Plasma Technology for Pollution Control*, 23-27 avril **2001**, Cheju, Korea
- [8] Plasma chemistry and power consumption in non-thermal deNO<sub>x</sub>, B.M. Penetrante, NATO ASI series. Vol. G 34, Part A : Non-thermal plasma techniques for pollution control, **1993**, edited by B.M. Penetrante & S.E. Schultheis, Springer-Verlag
- [9] Consequences of propene and propane on plasma remediation of NO<sub>x</sub>, Rajesh Dorai & Mark J. Kushner, *Journal of Applied Physics*, **2000**, vol.88, pp.3739-3747
- [10] Non-thermal plasma application to the adatement of noxious emissions in automotive exhaust gases, T. Hammer, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2002, vol.11, pp.196-201
- [11] Simultaneous removal of NO<sub>x</sub>, CO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> and soot in diesel engine exhaust, K. Fujii, M. Higashi & N. Suzuki, NATO ASI series. Vol. G 34, Part A : Non-thermal plasma techniques for pollution control, **1993**, edited by B.M. Penetrante & S.E. Schultheis, Springer-Verlag
- [12] The corona discharge, its properties and specific uses, M. Goldman, A. Goldman & R.S. Sigmond, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, Vol.57, n°9, pp.1353-1362
- [13] Conception d'un réacteur dynamique de dépollution par procédé plasma hors-équilibre à pression atmosphérique à l'aide d'une molécule modèle, S. Robert, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **2001**
- [14] Les décharges électriques continues et transitoires induites par streamer sous pression atmosphérique pour la destruction des composés organiques volatils, Thèse de Z. Machala, Université Paris XI, **2000**
- [15] Modelling of plasma chemical processes in pulsed corona discharge, G.V. Naidis, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **1997**, vol.30, pp.1214-1218

- [16] Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing, 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 Sci. Technol.*, **1997**, vol.6, n°3, pp.251-259
- [17] D.L. Baulch, R.A. Cox, P.J. Crutzen, R.F. Hampson, J.A. Jerr, J. Troe & R.T. Watson, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1982**, vol.11, pp.1259
- [18] R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, J.A. Jerr, J. Troe, *Phys. Chem. Ref. Data*, **1992**, vol.21, pp.1125
- [19] Analyse et modélisation de la synthèse des oxydes d'azote dans différents réacteurs plasmas – Rôle de la catalyse et des phénomènes hors-équilibre, S. Cavvadias, Thèse de Doctorat Es Sciences de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **1987**
- [20] Analyse et traitement physico-chimique des rejets atmosphériques industriels ; M. Popescu, J-M. Blanchard, J. Carré, ed. Lavoisier Tec&Doc (**1998**)
- [21] Decomposition of complex molecules using silent discharge plasma processing, W.C. Neely, E.I. Newhouse, E.J. Clothiaux, C.A. Gross, NATO ASI Series, Vol.G34, Part B, Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, **1993**
- [22] Photocatalytic and thermal catalytic oxidation of acetaldehyde on Pt/TiO<sub>2</sub>, J.L. Falconer, K.A. Magrini-Bair, *Journal of Catalysis*, **1998**, vol.179, pp.171-178
- [23] Selective oxidation of methane to methanol and formaldehyde with nitrous oxide in a dielectric-barrier discharge plasma reactor, H. Matsumoto, S. Tanabe, K. Okitsu, Y. Hayashi & S.L. Suib, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, vol.105, pp.5304-5308
- [24] Removal of NO and formation of byproducts in a positive-pulsed corona discharge reactor, Y.S. Mok, J.H. Kim, I-S. Nam & S.W. Ham, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, vol.39, pp.3938-3944
- [25] Identification des produits de décomposition du mélange gazeux industriel chauffé et hydraté et étude de l'évolution des R-NO<sub>x</sub> en fonction des gaz traités et du diélectrique, F. Daou, A. Vincent, S. Robert, E. Franke, S. Cavadias, J. Amouroux, ARC GIE PSA-Renault-ECODEV, 24 octobre **2000**, Supelec
- [26] The influence of ethene on the conversion of NO<sub>x</sub> in a dielectric barrier discharge, W. Niessen, O. Wolf, R. Schruft & M. Neiger, *J. Phys. D : Appl Phys.*, **1998**, vol.31, pp.542-550
- [27] FTIR spectroscopic investigation of the mechanism and kinetics of the heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> with soot, U. Kirchner, V. Scheer & R. Vogt, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, vol.104, pp.8908-8915
- [28] Heterogeneous reaction of NO<sub>2</sub> on hexane soot : a Knudsen cell and FT-IR study, H.A. Al-Abadleh & V.H. Grassian, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, vol.104, pp.11926-11933
- [29] Interaction between soot particles and NO<sub>x</sub> during dielectric barrier discharge plasma remediation of simulated diesel exhaust, R. Dorai, K. Hassouni & M.J. Kushner, *J. Appl. Phys.*, **2000**, vol.88, n°10, pp.6060-6071

- [30] Decomposition of NO<sub>x</sub> with low-temperature plasmas at atmospheric pressure : neat and in the presence of oxidants, reductants, water, and carbon dioxide, J.Luo, S.L. Suib, M. Marquez, Y. Hayashi & H. Matsumoto, *J. Phys. Chem. A*, **1998**, vol.102, pp.7954-7963
- [31] Gas-phase removal of acetaldehyde via packed-bed dielectric barrier discharge reactor, H.M. Lee & M.B. Chang, *Plasma Chemistry & Plasma processing*, **2001**, vol.21, n°3, pp.329-343
- [32] Role of methyl nitrate in plasma exhaust treatment, J.W. Hoard, T.J. Wallington, J.C. Ball, M.D. Hurley, K. Wodzisz & M.L. Balmer, *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, vol.33, pp.3427-3431
- [33] Reduction of nitric oxide in flue gases by point to plane corona discharge with catalytical coating on the plane electrode, H. Suhr & G. Weddigen, *Combust. Sci. and Tech.*, **1990**, vol.72, pp.101-115
- [34] Intermediate in the selective reduction of NO by propene over Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts : Transient in-situ FTIR study, K-I. Shimizu, H. Kawabata, H. Maeshima & T. Hattori, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, vol.104, pp.2885-2893
- [35] NO chemisorption and reactions on metal surfaces : a new perspective, W.A. Brown & D.A. King, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, vol.104, pp.2578-2595
- [36] Procédé plasma de désorption des molécules organochlorées piégées dans des cendres volantes industrielles – Modélisation et contrôle analytique du réacteur, F. Genet, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **2000**
- [37] Plasma chemistry, A. Goldman & J. Amouroux, Electrical breakdown and discharges in gases, Part B, Nato ASI series, B89b, **1983**, pp.293-346
- [38] Etude d'un procédé de traitement d'air chargé en composés organiques volatils par décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique : mécanismes mis en œuvre et recherche d'optimisation, L. Parissi, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **1999**



## **CHAPITRE IV**

**Détermination des mécanismes réactionnels  
par marquage isotopique**

## INTRODUCTION

Le chapitre précédent a permis de définir les principaux processus d'oxydation initiés par les impacts électrons-molécules. Cependant, trois espèces oxydantes sont introduites en proportions voisines ( $O_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ ), ce qui ne permet pas de définir le rôle respectif des atomes d'oxygène issus de ces trois espèces. Enfin, le substrat diélectrique de stumatite + verre calcosodique constitue une dernière source d'oxydation. Il s'agit donc de distinguer les phénomènes en phase homogène et en phase hétérogène. Nous allons donc procéder au marquage isotopique de l'oxygène de qui servira de traceur dans l'un des oxydants introduits.

Cette procédure de travail, déjà utilisée par S. Robert avec le marquage au deutérium pour les réactions faisant intervenir  $D_2O$  et  $CD_3-CHO$  dans les décharges couronne, permet de discriminer les réactions de combustion des réactions initiées par impact électronique et de distinguer des chemins réactionnels compétitifs.

Dans ce chapitre, il s'agit de présenter l'intérêt de cette méthode pour identifier les différentes réactions en sachant que le choix de marquage peut se porter sur l'un des quatre éléments présents dans les molécules introduites : N, O, C et H. Le traceur le mieux adapté à notre objectif est l'oxygène  $^{18}O$ . Le marquage de l'oxygène moléculaire introduit permet alors de qualifier le rôle des mécanismes d'impact électronique sur cette molécule et d'identifier les processus réactionnels qui en découlent.

Nous présenterons alors les résultats des expériences de marquage isotopique et nous déterminerons la part des différents mécanismes d'oxydation dans la formation des produits de décharge. L'étude de la distribution isotopique des différents  $R-NO_x$  nous permettra alors de déduire la part d'oxydes d'azotes formée par la décharge et d'effectuer une quantification relative des mécanismes liés à la dissociation de  $CO_2$  et de  $O_2$  par impact électronique direct. Nous proposerons ensuite des mécanismes réactionnels décrivant la formation ou la destruction des COV ainsi qu'un schéma présentant de façon univoque les chemins réactionnels conduisant des réactifs aux produits.

Enfin, nous étudierons l'influence de la densité d'énergie sur les mécanismes de formation des oxydes d'azote par la décharge en établissant un lien entre l'énergie moyenne des électrons dans la décharge et les phénomènes d'excitation et de dissociation de l'azote moléculaire, responsables de la formation des  $NO_x$ .



## **I. INTERET ET APPLICATIONS DU MARQUAGE ISOTOPIQUE**

Dans cette étude, nous aurons recours au marquage isotopique pour identifier les mécanismes réactionnels qui ont lieu dans notre réacteur fil-cylindre lors du traitement par décharge couronne avec barrière diélectrique du mélange  $N_2:O_2:CO_2:H_2O:C_3H_6:NO$ . On appelle mécanisme réactionnel l'ensemble des étapes qui concourent au déroulement d'une réaction chimique. Un mécanisme réactionnel est une hypothèse qui doit tenir compte de l'ensemble des observations relatives à la réaction (stœchiométrie, loi de vitesse, intermédiaires réactionnels identifiés...). L'utilisation de marqueurs pertinents doit permettre de connaître les précurseurs réactionnels de chaque composé formé lors du traitement plasma, et de compléter le bilan matière en calculant la part relative de chaque réactif dans le mécanisme global.

### **I.1. Choix du marqueur isotopique utilisé pour cette étude**

Il existe deux types de marqueurs isotopiques : les marqueurs stables et les marqueurs radioactifs. Dans notre cas, nous cherchons à identifier les mécanismes réactionnels qui conduisent à la formation des différents produits de décharge. Nous utiliserons donc des marqueurs stables. Il convient alors de choisir le marqueur le plus adapté à cet objectif.

#### ***I.1.1. Les isotopes naturels stables***

Les abondances naturelles des principaux atomes que l'on rencontre en chimie organique sont présentées dans le Tableau IV.1. Le terme abondance désigne les proportions relatives de chacun des isotopes stables ou radioactifs naturels primaires dans un échantillon donné.

Isotope	Masse	Abondance naturelle
$^1H$	1,00782	99,985%
$^2H$	2,01410	0,015%
$^{12}C$	12,00000	98,892%
$^{13}C$	13,00335	1,108%
$^{14}N$	14,00307	99,634%
$^{15}N$	15,00010	0,366%
$^{16}O$	15,99491	99,763%
$^{17}O$	16,99913	0,037%
$^{18}O$	17,99916	0,200%
$^{19}F$	18,99840	100,000%
$^{35}Cl$	34,96885	75,770%
$^{37}Cl$	36,96590	24,230%
$^{79}Br$	78,91839	50,690%
$^{81}Br$	80,91642	49,310%
$^{127}I$	126,90447	100,000%

Tableau IV.1 : Abondances et masse des principaux isotopes stables en chimie organique

Le mélange gazeux utilisé pour cette étude contient les espèces suivantes :  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $C_3H_6$  et  $NO$ . Nous pouvons constater que les éléments constitutifs de ces molécules sont au nombre de quatre : H, C, N et O. Les marqueurs utilisables sont donc le deutérium  $^2H$  (encore noté D), le carbone  $^{13}C$ , l'azote  $^{15}N$  et l'oxygène  $^{18}O$  (isotope plus abondant que l'oxygène  $^{17}O$  donc un peu moins coûteux).

### ***1.1.2. Informations apportées par le marquage des molécules du mélange $N_2:O_2:CO_2:H_2O:C_3H_6:NO$***

Suivant le type de réaction que nous voulons élucider, plusieurs possibilités de marquage existent :

Suivi des oxydes d'azote : le marquage peut être effectué sur les molécules de  $NO$  introduites (marquage  $^{15}N^{16}O$ ,  $^{14}N^{18}O$  ou  $^{15}N^{18}O$ ), sur ses oxydants potentiels  $O_2$  et  $CO_2$  ( $H_2O$  n'intervenant que sur la formation des acides nitreux et nitrique non-détectés par GC-MS), et sur l'azote moléculaire dont l'excitation et la dissociation par la décharge entraîne la formation de  $NO_x$ .

Suivi des réactions d'oxydation : les trois principaux composés impliqués dans l'oxydation du propylène et du  $NO$  par la décharge sont  $O_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ . L'eau intervenant essentiellement dans la formation des acides et peut-être des alcools, son rôle dans les mécanismes d'oxydation semble plus limité que celui de  $O_2$  et de  $CO_2$  dont le marquage est possible sous les formes  $^{18}O^{18}O$  et  $C^{18}O^{18}O$ .

Etablissement d'un bilan carbone : seuls le propylène et le dioxyde de carbone sont susceptibles de fournir des atomes de carbone. Le marquage total au carbone  $^{13}C$  sur le propylène ( $^{13}CH_3-^{13}CH=^{13}CH_2$ ) ou sur le  $CO_2$  ( $^{13}CO_2$ ) donnerait des informations sur la fragmentation de la molécule de propylène, sur les réactions radicalaires entre les fragments du propylène et le  $CO_2$  (dissocié ou non) et sur la formation de dioxyde de carbone par combustion du propylène. Le marquage du propylène semble plus intéressant pour des raisons de coût car il est introduit en concentration 100 fois moindre (33 fois moindre en équivalent carbone) dans le mélange réactionnel.

Rôle de l'eau : l'intérêt du marquage de l'eau réside essentiellement dans la mise en évidence de la participation aux processus réactionnels des protons issus de sa dissociation et sur son rôle dans la formation des alcools. Les marquages envisageables sont donc  $D_2^{16}O$  et  $D_2^{18}O$ .

Suivi des mécanismes de fragmentation du propylène : le marquage partiel au carbone  $^{13}\text{C}$  ou au deutérium ( $^{13}\text{CH}_3\text{-}^{12}\text{CH}=\text{}^{12}\text{CH}_2$ ,  $^{13}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}=\text{}^{12}\text{CH}_2$ ,  $^{12}\text{CD}_3\text{-}^{12}\text{CH}=\text{}^{12}\text{CH}_2$ ,  $^{12}\text{CD}_3\text{-}^{12}\text{CD}=\text{}^{12}\text{CH}_2$ ) peut permettre d'identifier les différents processus de fragmentation du propylène et leur redistribution dans les molécules formées. Le marquage total au deutérium ( $\text{CD}_3\text{-CD}=\text{CD}_2$ ) permettrait de distinguer l'origine des protons ( $\text{C}_3\text{H}_6$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ) dans les produits de décharge.

### *1.1.3. Etat de l'art du marquage isotopique dans les décharges couronne*

Le marquage isotopique est couramment utilisé pour la détermination des mécanismes réactionnels dans les domaines de la biochimie ou de la catalyse<sup>[1,2,3]</sup>. Dans ce dernier cas, il est intéressant de constater certaines similitudes avec les traitements plasma puisque dans un cas, on observe la dissociation de l'oxygène moléculaire sur les sites actifs d'un catalyseur<sup>[4]</sup> tandis que dans l'autre cas, cette dissociation intervient suite aux impacts électroniques directs.

La littérature ne présente en revanche que de rares études concernant le marquage isotopique appliqué aux mélanges gazeux traités par décharges couronne. Les expériences de marquage isotopique étant très coûteuses, ces études vont nous aider à définir le marquage le plus pertinent pour l'objectif que nous nous sommes fixé : la compréhension des mécanisme réactionnel.

Le cas du marquage de l'eau avec  $\text{D}_2\text{O}$  a été abordé par S. Robert<sup>[5]</sup> dans le cas du traitement d'un mélange  $\text{N}_2:\text{O}_2:\text{D}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{-CHO}$  par décharge couronne avec barrière diélectrique (réacteur pointe-plan). Celui-ci a mis en évidence les échanges protoniques entre l'eau et l'hydrogène de la fonction aldéhyde de l'acétaldéhyde ainsi que la présence de protons venant des molécules d'eau dans les hydrocarbures et les fonctions alcool (Figure IV.1).

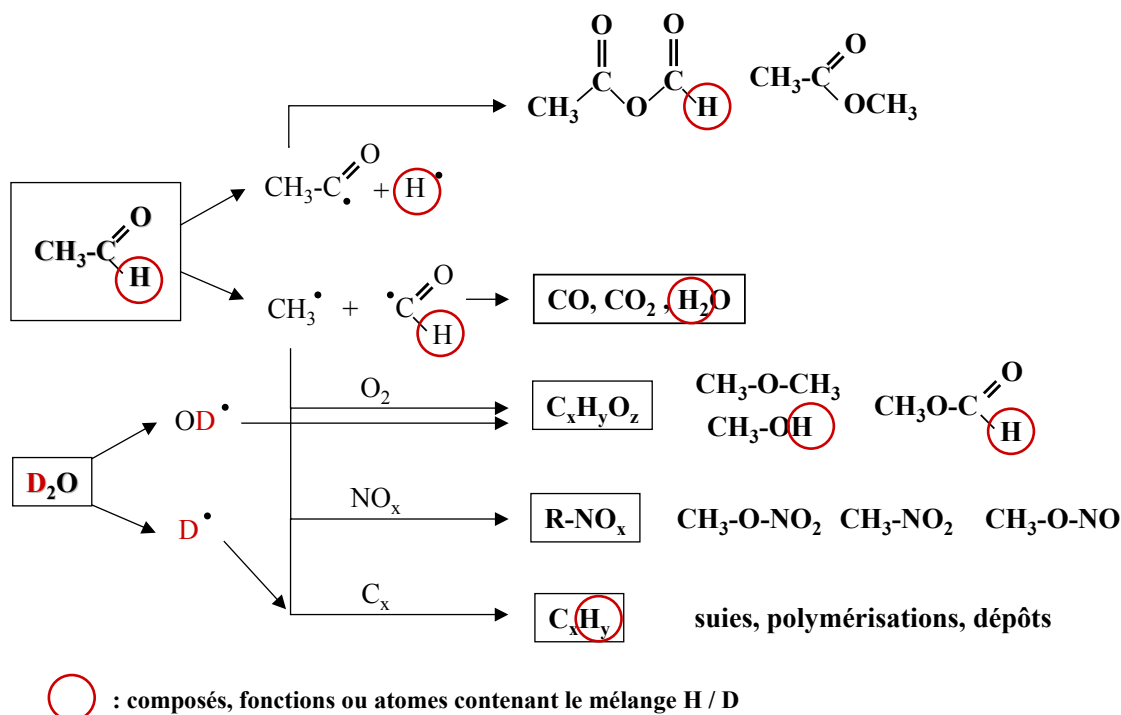


Figure IV.1 : Principaux chemins réactionnels lors du traitement d'un mélange  $\text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{D}_2\text{O}$  + acétaldéhyde (1,5%) par décharge DBD, débit =  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , distance interélectrodes = 6 mm<sup>[5]</sup>

Nous pouvons aussi remarquer la stabilité du groupement méthyle dans la décharge puisque celui-ci ne présente aucune trace de marquage, la dissociation de l'acétaldéhyde se faisant par rupture de la liaison C-C (les énergies de liaison C-C et C-H sont respectivement de  $350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $410 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  environ, soit 3,6 et 4,2 eV). Par analogie, nous pouvons supposer que la fragmentation du propylène se fait préférentiellement sur la liaison C-C et que le groupement méthyle reste intact.

Une autre étude particulièrement intéressante concerne le marquage du NO introduit dans un mélange  $\text{N}_2:\text{O}_2:\text{NO}$  (298 K, 1 bar) traité par décharge couronne avec barrière diélectrique dans un réacteur tubulaire (alimentation haute tension alternative)<sup>[6]</sup>. Les expériences ont été menées avec du NO marqué ( $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ , 99,5% de  $^{15}\text{N}$  et 99,0% de  $^{18}\text{O}$ ) à des concentrations de 0,04% (400 ppmv) et 1,02% (10200 ppmv) et les analyses ont été effectuées en ligne par spectrométrie de masse (Figure IV.2). Cette étude indique que la destruction de  $\text{NO}_x$  dans les mélanges azote/oxygène s'accompagne toujours de la formation de nouvelles molécules d'oxydes d'azote par la décharge.

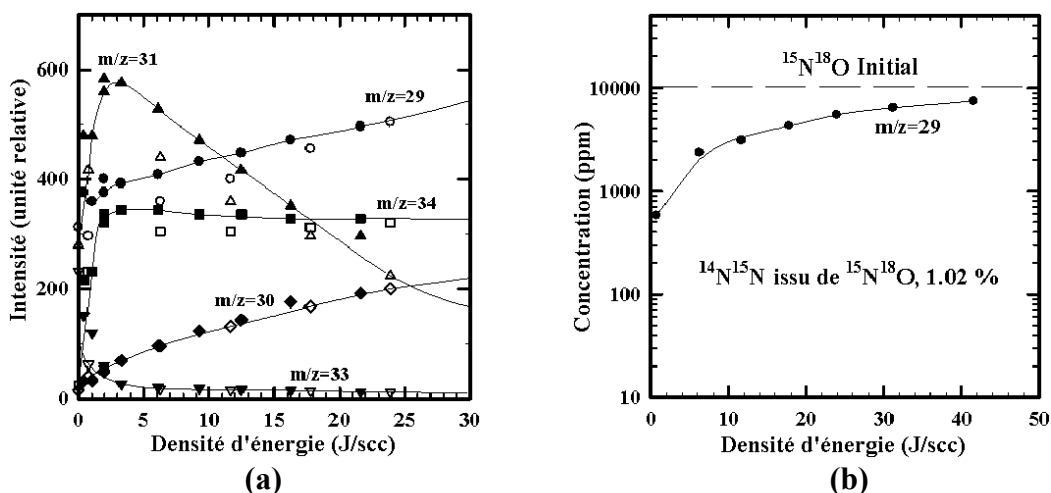


Figure IV.2 : Destruction de  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  (1,02 % dans l'air) par décharge couronne en fonction de l'énergie déposée, débit = 16 mL.min<sup>-1</sup> (points expérimentaux évidés) ou 32 mL.min<sup>-1</sup> (points expérimentaux pleins) (a) et formation d'azote moléculaire  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  (m/z = 29) à partir de  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  (b)<sup>[6]</sup>

Dans cette étude, la technique du marquage isotopique a donc permis, malgré la présence d'un très large excès de N<sub>2</sub> de détecter simultanément la formation de N<sub>2</sub> par réduction du NO et la formation de NO<sub>x</sub> par la décharge.

#### 1.1.4. Choix du marqueur

Le Tableau IV.2 récapitule les différentes possibilités de substitution isotopique appliquées au mélange réactionnel et les informations que l'on peut en tirer. Nous allons ainsi pouvoir choisir le marquage le plus adapté à l'étude des mécanismes réactionnels :

Molécule	Marquage	Type d'information						Ref
		Formation des NO <sub>x</sub>	Oxydation du NO	Réactions d'oxydation	Bilan carbone	Fragmentation du C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Origine des protons	
NO	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non	
	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non	
	$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non	[8]
N <sub>2</sub>	$^{15}\text{N}^{15}\text{N}$	Oui	Non	Non	Non	Non	Non	
O <sub>2</sub>	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non	
CO <sub>2</sub>	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non	
	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	Non	Non	Non	Oui	Non	Non	
	$^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$^{13}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}=\text{}^{13}\text{CH}_2$	Non	Non	Non	Oui	Non	Non	
	$^{13}\text{CH}_3\text{-}^{13}\text{CH}=\text{}^{12}\text{CH}_2$	Non	Non	Non	Non	Oui	Non	
	$^{13}\text{CH}_3\text{-}^{12}\text{CH}=\text{}^{12}\text{CH}_2$	Non	Non	Non	Non	Oui	Non	
	$^{12}\text{CD}_3\text{-}^{12}\text{CH}=\text{}^{12}\text{CH}_2$	Non	Non	Non	Non	Oui	Non	
	$^{12}\text{CD}_3\text{-}^{12}\text{CD}=\text{}^{12}\text{CH}_2$	Non	Non	Non	Non	Oui	Non	
H <sub>2</sub> O	$\text{D}_2\text{}^{16}\text{O}$	Non	Non	Non	Non	Non	Oui	[7]
	$\text{D}_2\text{}^{18}\text{O}$	Non	Non	Non	Non	Non	Oui	

Tableau IV.2 : Nature des informations obtenues par marquage en fonction de la substitution isotopique effectuée sur les réactifs introduits (mélange N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O:C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:NO)

Ce tableau nous permet de constater que les meilleurs choix pour obtenir le maximum d'information d'une expérience de marquage isotopique est un marquage de l'oxygène moléculaire ( $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ) ou du  $\text{CO}_2$  ( $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  ou  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ). Nous avons retenu le choix du marquage de l'oxygène moléculaire car sa dissociation sous l'effet de la décharge fournit deux atomes d'oxygène contre un seul pour  $\text{CO}_2$  et que les effets de ce marquage sur la formation de  $\text{NO}_x$  par la décharge (piégés dans les R- $\text{NO}_x$ ) seront plus évidents.

## I.2. Détection des isotopes stables pour la détermination des mécanismes réactionnels

Le suivi des isotopes radioactifs s'effectue le plus souvent par détection des rayonnements émis lors de leur désintégration. Pour la détection des isotopes stables, on a généralement recours à d'autres méthodes basées sur les légères différences de propriétés physiques des isotopes (effets liés à leur différence de masse, de températures d'ébullition, de vitesse de diffusion...). Nous ne présenterons ici que la spectrométrie de masse, les autres techniques de suivi des isotopes étant présentées en annexe de ce chapitre.

### I.2.1. Spectrométrie de masse à basse résolution

Les spectromètres de masse comme celui qui équipe notre GC-MS sont des spectromètres de masse à basse résolution. Les différents fragments sont analysés suivant leur masse dans un quadripôle dont la sensibilité varie inversement à la résolution. L'étude des mécanismes de fragmentation est grandement facilitée par l'utilisation du marquage isotopique. Les valeurs de masses des différents fragments (déplacement d'une ou plusieurs unité(s) de masse dans les spectres des produits froid et marqué) fournissent des renseignements structuraux lorsqu'on connaît les positions de marquage<sup>[7,8]</sup>.

Dans certains cas toutefois, les spectres de masse de certains composés présentent des forêts de pics dont certains ont pour origine plusieurs fragments différents. Ainsi, pour le spectre de masse du propanal, le pic majoritaire à  $m/z = 29$  provient des fragments  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  et  $\text{CHO}^+$ . En cas de marquage partiel de la fonction CHO avec de l'oxygène  $^{18}\text{O}$ , il n'est pas possible de déterminer la part résiduelle de  $\text{CH}^{16}\text{O}$  dans ce pic car on ne connaît pas le rapport initial  $\text{C}_2\text{H}_5^+ / \text{CHO}^+$ .

Il faut noter que la spectrométrie de masse à basse résolution peut aussi être employée pour l'analyse SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) de la surface des matériaux.

**I.2.2. Spectrométrie de masse à haute résolution**

Certains problèmes d'indétermination que l'on peut rencontrer en spectrométrie à basse résolution peuvent être résolus par l'emploi de spectromètres de masse à haute résolution. Ceux-ci offrent une résolution en masse avec des valeurs atteignant 3 ou 4 décimales significatives ce qui permet de déterminer avec certitude la composition d'une molécule ou d'un de ses fragments. Dans ces conditions, une composition élémentaire peut être calculée à partir des masses atomiques exactes des principaux éléments constituant les produits organiques. Le Tableau IV.3 illustre pour quelques molécules simples et pour les fragments CHO et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> du propanal l'intérêt analytique de la spectrométrie de masse à haute résolution. Ce type d'appareil est toutefois moins répandu que les spectromètres de masse à basse résolution en raison de l'investissement beaucoup plus important qu'il représente.

Isotope naturel	Abondance (%)	Masse exacte	Masse mesurée en spectrométrie de masse	
			Haute résolution	Basse résolution
N <sub>2</sub>	99,2613	28,006148	28,006	28
CO	98,6626	27,994915	27,995	28
<sup>•</sup> CHO	98,6527	29,002740	29,003	29
<sup>•</sup> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	97,7632	29,039125	29,039	29
CO <sub>2</sub>	98,4258	43,989830	43,990	44
N <sub>2</sub> O	99,0231	44,001063	44,001	44
H <sub>2</sub> CO	98,6429	30,010565	30,011	30
NO	99,3908	29,997989	29,998	30

Tableau IV.3 : Exemples d'isotopes naturels de molécules organiques d'identification univoque en spectrométrie de masse haute résolution et équivoque en spectrométrie de masse à basse résolution

**I.3. Détermination des mécanismes réactionnels par marquage isotopique**

Le marquage isotopique permet la compréhension des mécanismes réactionnels par l'identification des précurseurs réactionnels, par la mise en évidence de plusieurs réactions compétitives conduisant à la formation d'un même composé, ou par la détermination des processus de fragmentation d'une molécule lors du marquage localisé d'une de ses fonctions (groupement méthyle, fonction aldéhyde...) et des réarrangements ou réactions entre intermédiaires réactionnels. Quelques exemples tirés de la littérature présentant le mode d'interprétation des mécanismes réactionnels par marquage isotopiques sont présentés en annexe de ce chapitre.

### ***1.3.1. Effets attendus du marquage à l'oxygène $^{18}\text{O}$ sur les produits de décharges lors du traitement plasma du mélange réactionnel***

Le chapitre III nous a permis d'identifier un grand nombre d'espèces formées par la décharge à partir des six espèces introduites ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  et  $\text{NO}$ ). Le marquage de l'oxygène moléculaire avec  $^{18}\text{O}_2$  entraîne les possibilités de marquage des produits de décharge oxydés suivantes :

- $\text{NO}_x \rightarrow \text{N}^{16}\text{O}, \text{N}^{18}\text{O}, \text{N}^{16}\text{O}^{16}\text{O}, \text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}, \text{N}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$
- $\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}, \text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}, \text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2^{16}\text{O}, \text{H}_2^{18}\text{O}$
- aldéhydes, cétones, époxydes, alcools, esters, éthers :  
 $\rightarrow \text{C}_x\text{H}_y^{16}\text{O}, \text{C}_x\text{H}_y^{18}\text{O}, \text{C}_x\text{H}_y^{16}\text{O}^{16}\text{O}, \text{C}_x\text{H}_y^{16}\text{O}^{18}\text{O}, \text{C}_x\text{H}_y^{18}\text{O}^{18}\text{O}$
- $\text{R-NO}_x \rightarrow \text{R-}^{16}\text{O-N}^{16}\text{O}, \text{R-}^{16}\text{O-N}^{18}\text{O}, \text{R-}^{18}\text{O-N}^{16}\text{O}, \text{R-}^{18}\text{O-N}^{18}\text{O}$   
 $\text{R-N}^{16}\text{O}^{16}\text{O}, \text{R-N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}, \text{R-N}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$   
 $\text{R-}^{16}\text{O-N}^{16}\text{O}^{16}\text{O}, \text{R-}^{16}\text{O-N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}, \text{R-}^{16}\text{O-N}^{18}\text{O}^{18}\text{O},$   
 $\text{R-}^{18}\text{O-N}^{16}\text{O}^{16}\text{O}, \text{R-}^{18}\text{O-N}^{16}\text{O}^{18}\text{O}, \text{R-}^{18}\text{O-N}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$

Nous pouvons noter que les  $\text{R-NO}_x$  totalement marqués sont le reflet de la formation des oxydes d'azote par la décharge, les  $\text{R-NO}_x$  mixtes (contenant à la fois  $^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ ) sont significatifs du piégeage des  $\text{NO}_x$  issus de l'oxydation par l'oxygène atomique du  $\text{NO}$  introduit et les  $\text{R-NO}_x$  totalement non marqués traduisent l'oxydation du  $\text{NO}$  introduit par de l'oxygène atomique exclusivement issu de la dissociation du  $\text{CO}_2$ .

### ***1.3.2. Détermination de la composition isotopique des espèces lors du marquage***

Le spectre de masse d'une molécule présente ses fragmentations caractéristiques par impact électronique (dans notre spectromètre de masse, les électrons sont accélérés jusqu'à une énergie de 70 eV). Pour les différents composés oxydés identifiés en sortie de traitement plasma, nous pouvons donc prévoir ce que deviendra chaque fragment en cas de marquage isotopique. Il sera alors possible, en sélectionnant leurs masses, de vérifier si l'atome marqué y est présent ou non.

Nous allons donc prendre l'exemple d'une des principales molécules oxygénées formées par la décharge : le nitrate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{-O-NO}_2$ ). Le spectre de masse de ce composé est présenté sur la Figure IV.3.



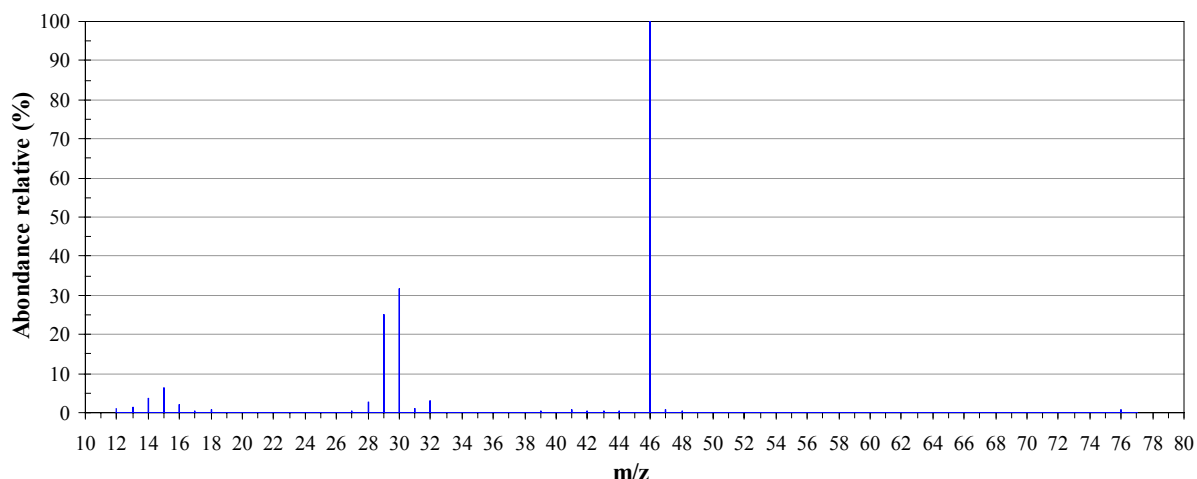


Figure IV.3 : Spectre de masse du nitrate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{-O-NO}_2$ )<sup>[9]</sup>

Nous pouvons d'abord constater que le pic majoritaire est de loin le pic à  $m/z = 46$ . Ce pic correspond au fragment  $\text{NO}_2^+$ . Le pic de l'ion parent à  $m/z = 76$  ( $\text{CH}_2\text{-O-NO}_2^+$ ) ne représente en intensité que 0,5 % du pic majoritaire. Nous pouvons déjà en déduire que la fragmentation préférentielle du nitrate de méthyle par impact électronique se produit au niveau de la liaison entre les groupements  $\text{CH}_3\text{-O}$  et  $\text{NO}_2$ . Nous pouvons aussi noter la présence d'un faible pic à  $m/z = 47$  qui est dû à la présence naturelle de l'isotope  $^{15}\text{N}$  dans la molécule (0,37 % d'abondance naturelle).

La présence d'un atome d'oxygène  $^{18}\text{O}$  dans la fonction  $\text{NO}_2$  se traduit par l'apparition d'un pic pour  $m/z = 48$  tandis que la présence de deux atomes d'oxygène marqué se traduit par la présence d'un pic pour  $m/z = 50$ . La présence simultanée des deux types de marquages indiquerait la présence de plusieurs mécanismes réactionnels compétitifs conduisant à la formation de  $\text{NO}_2$ .

L'application du même raisonnement aux fragments  $\text{CH}_3\text{-O}$  et à l'ion parent permet, par recoupements, de connaître les différents isotopes issus de la formation de cette molécule ainsi que leur teneurs relatives.

Le tableau suivant (Tableau IV.4) présente une sélection des différentes masses à examiner pour déterminer la composition isotopique exacte du nitrate de méthyle lors du marquage isotopique.

Fragment	m/z	
	sans marquage	avec marquage
CH <sub>3</sub>	15	15
CH <sub>3</sub> -O	29	29
CH <sub>3</sub> - <sup>18</sup> O		31
NO <sub>2</sub>	46	46
N <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O		48
N <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O		50
CH <sub>3</sub> -NO <sub>3</sub>	76	76
CH <sub>3</sub> -N <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O		78
CH <sub>3</sub> -N <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O		80
CH <sub>3</sub> -N <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O		82

Tableau IV.4 : Changements possibles de la masse de certains fragments caractéristiques du nitrate de méthyle lors du marquage avec <sup>18</sup>O

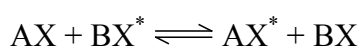
Le couplage de l'analyse GC-MS et du marquage isotopique permet donc, par comparaison des spectres de masse des composés froid et marqué de déduire la localisation exacte des marquages dans une molécule ainsi que sa distribution isotopique. La détermination de la part de chaque précurseur réactionnel dans la formation des produits de décharge permet alors l'élucidation des mécanismes réactionnels.

### ***1.3.3. Limitations liées à l'utilisation du marquage isotopique et hypothèses de travail***

Le recours à la substitution isotopique exige un certain nombre d'hypothèses théoriques<sup>[[10,11]]</sup> et expérimentales directement liées aux phénomènes réactionnels ou à l'interprétation des résultats obtenus.

#### ***1.3.3.1. Influence du marquage isotopique sur les équilibres chimiques***

Les écarts de masse des noyaux entraînent des différences dans les fréquences de vibration et de rotation des molécules non identiques isotopiquement. Si l'on considère les réactions chimiques réversibles d'échange d'atomes d'un même élément entre deux molécules<sup>[[10,12]]</sup>, les proportions des divers produits sont directement liées aux énergies de vibration et de rotation des molécules donc aux fréquences correspondantes. Pour deux isotopes du même élément X et X\*, la réaction d'équilibre se note sous la forme :



Sa constante d'équilibre  $K = \frac{[AX^*].[BX]}{[AX].[BX^*]}$  n'est pas égale à 1. Elle en est même d'autant

plus différente que l'effet de masse est important. Sa valeur est donc maximale dans le cas de l'hydrogène. La valeur mesurée pour l'équilibre  ${}^2\text{HH}_{(\text{gaz})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{gaz})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{gaz})} + {}^2\text{HOH}_{(\text{gaz})}$  à 25°C est ainsi égale à 3,2<sup>[9]</sup>. De telles différences vont à l'encontre de la notion généralement admise d'identité chimique des isotopes mais les effets observés deviennent rapidement très faibles quand la masse atomique des éléments augmente.

En phase plasma, à ces effets isotopiques peut s'ajouter une légère modification de la réactivité, notamment en raison des modifications d'énergie cinétique et d'inertie des espèces soumises au vent électrique<sup>[13]</sup>. Nous devons aussi supposer que, comme dans le cas du couple  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ <sup>[14]</sup>, le marquage de l'oxygène moléculaire avec  ${}^{18}\text{O}$  n'a pas une influence significative sur sa section efficace de dissociation et par conséquent, que la quantité et le niveau d'excitation des atomes d'oxygène réagissant sont inchangés.

### *1.3.3.2. Influence du marquage isotopique sur les vitesses de réaction*

Des effets isotopiques beaucoup plus importants sont observés lorsque l'on considère les vitesses de réaction. L'interprétation exacte de ces phénomènes repose sur des considérations de mécanique statistique et, souvent, les mécanismes des réactions chimiques ne sont pas suffisamment bien connus pour permettre une explication détaillée. Ces effets de modification des cinétiques réactionnelles restreignent les applications possibles des isotopes à des fins d'études cinétiques pour lesquelles on suppose souvent que le comportement chimique de l'isotope introduit comme traceur est le reflet de celui de l'élément. En revanche, la mesure des effets isotopiques sur la vitesse d'une réaction chimique donnée peut être appliquée à l'étude du mécanisme de cette réaction<sup>[4]</sup>.

### *1.3.3.3. Contraintes, hypothèses et précautions expérimentales*

Les premières hypothèses concernant le suivi des isotopes par GC-MS est que les l'élution des composés par la colonne chromatographique a le même rendement pour le composé froid et le composé marqué.

Cependant, lorsque nous devons comparer l'aire de deux pics chromatographiques d'un même composé à deux valeurs de m/z différentes, nous devons supposer que la réponse du spectromètre de masse est identique pour ces deux masses.

Parmi les nombreuses contraintes expérimentales qui limitent l'interprétation des phénomènes de marquage des produits de décharge, nous pouvons noter le bruit de fond

important rencontré pour certaines masses et qui peut noyer certains pics significatifs de la molécule étudiée ou le fait qu'un pic obtenu pour une valeur de  $m/z$  donnée peut être significatif de deux fragments différents dont l'un contenant de l'oxygène (par exemple, le pic à  $m/z = 29$  du propanal qui est caractéristique des fragments  $C_2H_5$  et  $CHO$ ). Ces phénomènes entraînent donc des incertitudes dans la quantification des distributions isotopiques.

## **II. TRAITEMENT PLASMA DU MELANGE MARQUE $N_2:^{18}O_2:CO_2:H_2O:C_3H_6:NO$ DANS LE REACTEUR FIL-CYLINDRE**

Nous allons maintenant analyser les résultats du traitement par le réacteur fil cylindre du mélange réactionnel marqué à l'oxygène  $^{18}O_2$ .

### **II.1. Etablissement des mécanismes réactionnels intervenant lors du traitement du mélange réactionnel par décharge couronne avec barrière diélectrique**

#### ***II.1.1. Mélange introduit et conditions de travail***

Le coût très important et le faible volume d'oxygène marqué disponible dans la bouteille commercialisée (1 L de mélange  $N_2$ -80 % /  $^{18}O_2$ -20 % à une pression de 19 bars soit l'équivalent de 3,5 L d'oxygène marqué pur utilisables à pression atmosphérique) nous ont contraints à réduire fortement le débit d'alimentation du réacteur fil-cylindre (4 NL.min<sup>-1</sup>) pour cette expérience. Cela se traduit par une forte consommation énergétique du traitement (360 J.L<sup>-1</sup> pour une puissance appliquée de 24W). De plus, pour améliorer la détection des pics chromatographiques, la concentration en propylène a été portée à 2000 ppmv. Le mélange utilisé est donc le suivant :  $N_2$  (74,7%),  $^{18}O_2$  (10%),  $CO_2$  (10%),  $H_2O$  (5,4%),  $C_3H_6$  (2000 ppmv) et  $NO$  (1000 ppmv).

#### ***II.1.2. Effet du marquage sur la composition isotopique des produits de décharge***

##### ***II.1.2.1. Identification des espèces marquées***

L'observation qualitative des spectres de masses des différents composés révèle la présence d'atomes  $^{18}O$  dans pratiquement toutes les molécules formées par la décharge. Seul le formaldéhyde ne présente aucune trace de marquage. La teneur en oxygène marqué diffère toutefois sensiblement suivant la nature de l'espèce considérée. Ainsi, tous les  $R-NO_x$  sont-ils fortement marqués comme le montre les spectres de masse comparés du nitrate de méthyle froid et marqué (Figure IV.4).

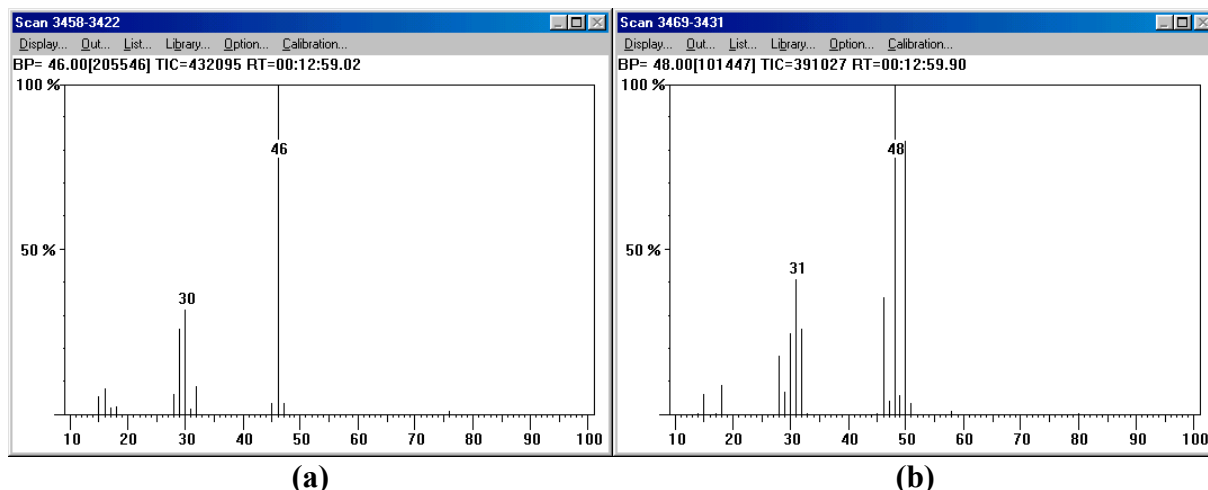


Figure IV.4 : Spectres de masse du nitrate de méthyle ( $\text{CH}_3\text{-O-NO}_2$ ) froid (a) et marqué (b)

Le bilan du marquage peut cependant être assez contrasté au sein d’une même famille comme dans le cas des aldéhydes. La plupart semblent en effet faiblement marqués (voir les spectres de masse de l’acétaldéhyde froid et marqué : Figure IV.5) excepté le 2-propenal. Ce phénomène semble traduire l’existence de différents modes de formation des aldéhydes.

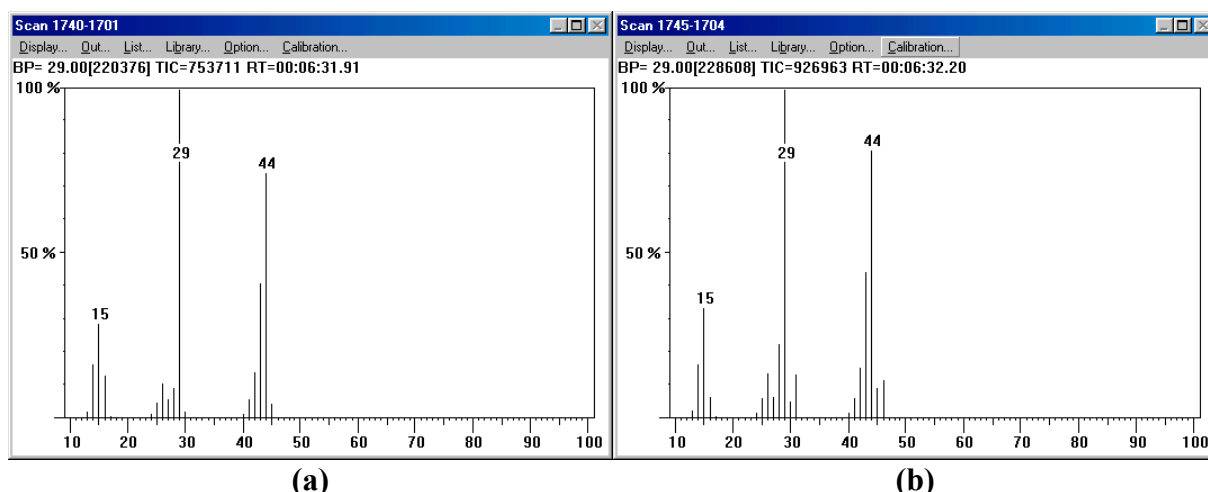


Figure IV.5 : Spectres de masse de l’acétaldéhyde ( $\text{CH}_3\text{-CHO}$ ) froid (a) et marqué (b)

Nous avons enfin constaté que les esters, que nous supposons formés par réaction de radicaux carbonés sur les molécules de dioxyde de carbone sont en fait fortement marqués. Cela signifie que leur formation fait majoritairement intervenir l’oxygène atomique et non la molécule de  $\text{CO}_2$  non dissociée.

#### II.1.2.2. Quantification des effets du marquage isotopique sur la formation des $R\text{-NO}_x$

Une interprétation plus précise des résultats de cette expérience de marquage exige cependant de quantifier la part de chaque isotope marqué d’une même molécule. Pour cela,

nous devons comparer les aires des pics chromatographiques pour chaque valeur de  $m/z$  sélectionnée selon la méthode décrite dans le paragraphe I.4.3.

Les sélections de masse sur le chromatogramme du nitrate de méthyle illustrent les effets du marquage sur les concentrations des différents isotopes (Figure IV.6) :

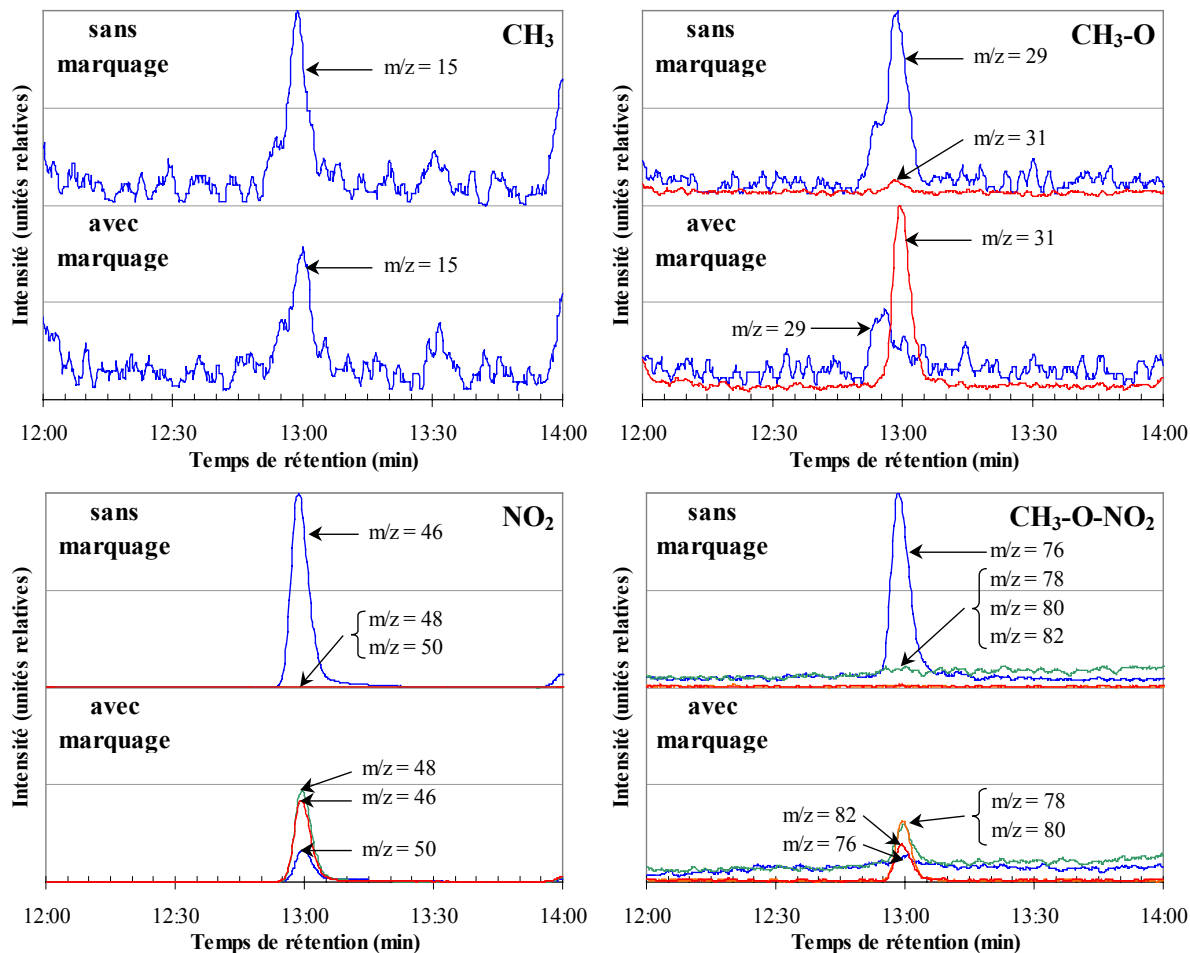


Figure IV.6 : Chromatogrammes présentant les effets du marquage avec  $^{18}\text{O}$  sur le pic de nitrate de méthyle pour différentes valeurs de  $m/z$

Les résultats complets de cette étude quantitative pour les  $\text{R-NO}_x$  sont récapitulés dans le Tableau IV.5 :

Espèce	m/z	Isotope ou fragment	Proportion	Source d'oxygène
CH <sub>3</sub> -O-NO	61	CH <sub>3</sub> - <sup>16</sup> O-N <sup>16</sup> O	15%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub> & NO
	63	CH <sub>3</sub> - <sup>18</sup> O-N <sup>16</sup> O	60%	
	65	CH <sub>3</sub> - <sup>18</sup> O-N <sup>18</sup> O	25%	
CH <sub>3</sub> -O-NO <sub>2</sub>	76	CH <sub>3</sub> -N <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	20%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub> et de NO
	78	CH <sub>3</sub> -N <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	25%	
	80	CH <sub>3</sub> -N <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O	35%	
	82	CH <sub>3</sub> -N <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O	20%	
	46	N <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	20%	
	48	N <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	45%	
	50	N <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O	35%	
CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	46 & 61	CH <sub>3</sub> -N <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	20%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub> et de NO
	48 & 63	CH <sub>3</sub> -N <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	40%	
	50 & 65	CH <sub>3</sub> -N <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O	40%	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-NO <sub>2</sub>	76	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -N <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	10%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub> et de NO
	78	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -N <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	20%	
	80	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -N <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O	45%	
	82	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -N <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O	25%	
	46	N <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	20%	
	48	N <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	45%	
	50	N <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O	35%	
R-NO <sub>x</sub> en C <sub>3</sub> (1)	46	N <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	20%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub> et de NO
	48	N <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	45%	
	50	N <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O	35%	
R-NO <sub>x</sub> en C <sub>3</sub> (2)	46	N <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O	20%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub> et de NO
	48	N <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O	45%	
	50	N <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O	35%	

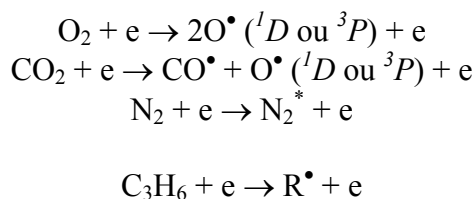
Tableau IV.5 : Effets du marquage de l'oxygène introduit sur la formation de R-NO<sub>x</sub> lors du traitement du mélange N<sub>2</sub> (74,7%), <sup>18</sup>O<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%), H<sub>2</sub>O (5,4%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (2000 ppmv) et NO (1000 ppmv) par décharge couronne avec barrière diélectrique

Ce tableau nous permet de constater que la distribution du marquage de la fonction NO<sub>2</sub> présente dans la majorité de R-NO<sub>x</sub> est indépendante du composé considéré : environ 20 % de N<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O (m/z = 46), 40 % de N<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O (m/z = 48) et 40 % de N<sup>18</sup>O<sup>18</sup>O (m/z = 50). Cela signifie que le mode de formation de tous ces R-NO<sub>x</sub> est identique : les radicaux carbonés viennent réagir soit avec les molécules de NO<sub>2</sub> issues de l'oxydation de NO soit avec celles formées par la décharge. Les R-NO<sub>x</sub> pour lesquels on note la présence d'isotopes marqués sur tous les atomes d'oxygène (CH<sub>3</sub>-O-NO, CH<sub>3</sub>-NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-O-NO<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-NO<sub>2</sub>) nous indiquent d'autre part que plus de 25 % des NO<sub>x</sub> sont produits par la décharge, c'est à dire par

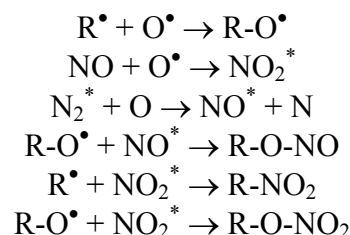
réaction de  $N_2$  excité avec l'oxygène atomique ou moléculaire. Nous devons souligner que la présence des composés  $CH_3-O-NO_2$  et  $C_2H_5-O-NO_2$  traduisant la formation des  $NO_x$  par la décharge a déjà été observée par d'autres équipes, notamment lors du traitement par décharge couronne avec barrière diélectrique d'un mélange air / éthane ( $[C_3H_8] = 12$  à  $10000$  ppm)<sup>[15]</sup>.

Nous pouvons aussi remarquer que la présence non négligeable (20 à 30 %) d'isotopes doublement ou triplement non marqués pour chaque espèce de  $R-NO_x$  contenant la fonction  $NO_2$ . Cette part de non marquage s'explique par l'oxydation du  $NO$  initialement introduit par des atomes d'oxygène issus de la dissociation du  $CO_2$ . Nous pouvons donc en déduire que 20 à 30 % de l'oxygène atomique formé par la décharge vient du  $CO_2$ . Comme chaque molécule de  $CO_2$  ne libère qu'un atome d'oxygène contre deux pour la molécule  $O_2$ , nous pouvons dire que la part de la dissociation des molécules de  $CO_2$  par impact électronique est de 35 à 45 % contre 65 à 55 % pour la dissociation de  $O_2$ . Nous pouvons maintenant proposer les mécanismes suivants pour décrire la formation des différents  $R-NO_x$  :

Réactions d'excitation et de dissociation des espèces majoritaire et du propylène par impact électronique



Réactions secondaires de recombinaison des espèces excitées



### II.1.2.3. Quantification des effets du marquage isotopique sur la formation des COV par la décharge

De la même manière que pour les  $R-NO_x$ , la comparaison des pics chromatographiques pour des masses spécifiques (Figure IV.7) permet de quantifier les effets du marquage sur la formation des COV

(



Espèce	m/z	Isotope ou fragment	Proportion	Source d'oxygène
H <sub>2</sub> C=O	30	H <sub>2</sub> C <sup>16</sup> O	100%	O ou CO totalement issu de CO <sub>2</sub>
	31	H <sub>2</sub> C <sup>18</sup> O	0%	
CH <sub>3</sub> -CHO	43 & 44	CH <sub>3</sub> -CH <sup>16</sup> O	75 à 85%	O ou CO essentiellement issu de CO <sub>2</sub>
	45 & 46	CH <sub>3</sub> -CH <sup>18</sup> O	15 à 25%	
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -CHO	55 & 56	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -CH <sup>16</sup> O	30%	O majoritairement issu de O <sub>2</sub>
	57 & 58	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -CH <sup>18</sup> O	70%	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CHO	57 & 58	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH <sup>16</sup> O	80 à 90%	O ou CO issu de CO <sub>2</sub>
	59 & 60	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH <sup>18</sup> O	10 à 20%	
CH <sub>3</sub> -CHOCH <sub>2</sub>	57 & 58	CH <sub>3</sub> -CH <sup>16</sup> OCH <sub>2</sub>	10%	O issu de O <sub>2</sub>
	59 & 60	CH <sub>3</sub> -CH <sup>18</sup> OCH <sub>2</sub>	90%	
CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	43 & 58	CH <sub>3</sub> -C <sup>16</sup> O-CH <sub>3</sub>	50 à 60%	O ou CO issu de O <sub>2</sub> et de CO <sub>2</sub>
	45 & 60	CH <sub>3</sub> -C <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	40 à 50%	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OH	45 & 46	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - <sup>16</sup> OH	< 25%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub>
	47 & 48	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - <sup>18</sup> OH	> 75%	
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -OH	57 & 58	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> - <sup>16</sup> OH	15%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub>
	59 & 60	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> - <sup>18</sup> OH	85%	
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	43 & 58	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> - <sup>16</sup> O-CH <sub>3</sub>	0%	O totalement issu de O <sub>2</sub>
	45 & 60	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> - <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	100%	
HCOO-CH <sub>3</sub>	60	HC <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O-CH <sub>3</sub>	0%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub>
	62	HC <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	15%	
	64	HC <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	85%	
CH <sub>3</sub> -COO-CH <sub>3</sub>	59 & 74	CH <sub>3</sub> -C <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O-CH <sub>3</sub>	0%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub>
	61 & 76	CH <sub>3</sub> -C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	15 à 25%	
	63 & 78	CH <sub>3</sub> -C <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	75 à 85%	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -COO-CH <sub>3</sub>	57	CH <sub>3</sub> -C <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O-CH <sub>3</sub>	0%	O issu de O <sub>2</sub> et de CO <sub>2</sub>
	59	CH <sub>3</sub> -C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	100%	
	61	CH <sub>3</sub> -C <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>		

Tableau IV.6).

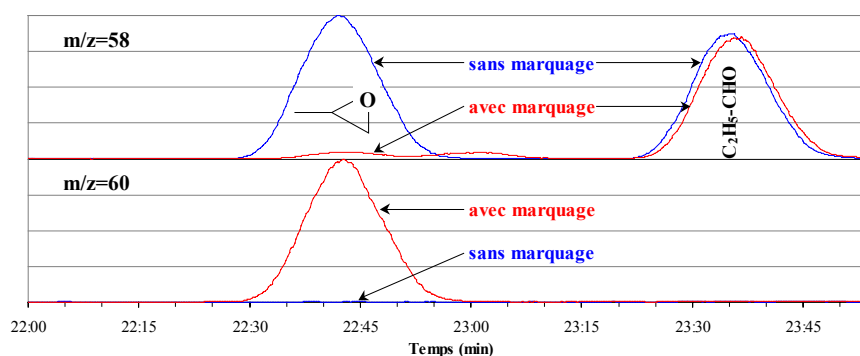


Figure IV.7 : Chromatogrammes illustrant le marquage à l'oxygène <sup>18</sup>O de l'oxyde de propylène et l'absence de marquage du propanal pour m/z = 58 et 60

Espèce	m/z	Isotope ou fragment	Proportion	Source d'oxygène
H <sub>2</sub> C=O	30	H <sub>2</sub> C <sup>16</sup> O	100%	O ou CO totalement issu de CO <sub>2</sub>
	31	H <sub>2</sub> C <sup>18</sup> O	0%	
CH <sub>3</sub> -CHO	43 & 44	CH <sub>3</sub> -CH <sup>16</sup> O	75 à 85%	O ou CO essentiellement issu de CO <sub>2</sub>
	45 & 46	CH <sub>3</sub> -CH <sup>18</sup> O	15 à 25%	
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -CHO	55 & 56	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -CH <sup>16</sup> O	30%	O majoritairement issu de O <sub>2</sub>
	57 & 58	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -CH <sup>18</sup> O	70%	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CHO	57 & 58	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH <sup>16</sup> O	80 à 90%	O ou CO issu de CO <sub>2</sub>
	59 & 60	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -CH <sup>18</sup> O	10 à 20%	
CH <sub>3</sub> -CHOCH <sub>2</sub>	57 & 58	CH <sub>3</sub> -CH <sup>16</sup> OCH <sub>2</sub>	10%	O issu de O <sub>2</sub>
	59 & 60	CH <sub>3</sub> -CH <sup>18</sup> OCH <sub>2</sub>	90%	
CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	43 & 58	CH <sub>3</sub> -C <sup>16</sup> O-CH <sub>3</sub>	50 à 60%	O ou CO issu de O <sub>2</sub> et de CO <sub>2</sub>
	45 & 60	CH <sub>3</sub> -C <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	40 à 50%	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -OH	45 & 46	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - <sup>16</sup> OH	< 25%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub>
	47 & 48	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> - <sup>18</sup> OH	> 75%	
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> -OH	57 & 58	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> - <sup>16</sup> OH	15%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub>
	59 & 60	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> - <sup>18</sup> OH	85%	
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> -O-CH <sub>3</sub>	43 & 58	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> - <sup>16</sup> O-CH <sub>3</sub>	0%	O totalement issu de O <sub>2</sub>
	45 & 60	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> - <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	100%	
HCOO-CH <sub>3</sub>	60	HC <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O-CH <sub>3</sub>	0%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub>
	62	HC <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	15%	
	64	HC <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	85%	
CH <sub>3</sub> -COO-CH <sub>3</sub>	59 & 74	CH <sub>3</sub> -C <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O-CH <sub>3</sub>	0%	O essentiellement issu de O <sub>2</sub>
	61 & 76	CH <sub>3</sub> -C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	15 à 25%	
	63 & 78	CH <sub>3</sub> -C <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	75 à 85%	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -COO-CH <sub>3</sub>	57	CH <sub>3</sub> -C <sup>16</sup> O <sup>16</sup> O-CH <sub>3</sub>	0%	O issu de O <sub>2</sub> et de CO <sub>2</sub>
	59	CH <sub>3</sub> -C <sup>16</sup> O <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>	100%	
	61	CH <sub>3</sub> -C <sup>18</sup> O <sup>18</sup> O-CH <sub>3</sub>		

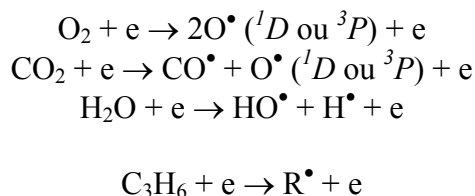
Tableau IV.6 : Effets du marquage de l'oxygène introduit sur la formation des COV par la décharge couronne

Le faible marquage sur les aldéhydes saturés (formaldéhyde, acétaldéhyde et propanal) et la présence majoritaire d'oxygène <sup>18</sup>O sur le propenal indiquent que les premiers se sont formés par réaction de radicaux carbonés sur un radical CO (issu de la dissociation de CO<sub>2</sub> par la décharge) tandis que le propenal s'est formé par réaction avec l'oxygène atomique comme en atteste la proportion de marquage (nous venons en effet de voir avec l'étude du

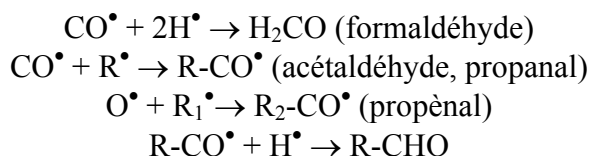
marquage des R-NO<sub>x</sub> que 20 à 30 % de l'oxygène atomique provenait de CO<sub>2</sub> contre 70 à 80 % venant de O<sub>2</sub>, proportion que nous retrouvons au niveau du propène).

Nous pouvons proposer les mécanismes suivants pour expliquer la formation des aldéhydes :

Réactions d'excitation et de dissociation des espèces majoritaire et du propylène par impact électronique

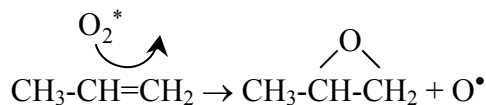


Réactions secondaires de recombinaison des espèces excitées



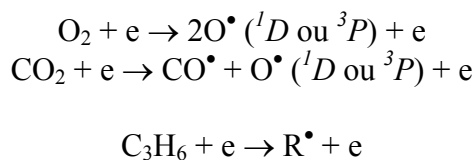
Il est intéressant de constater que la formation de formaldéhyde ne fait pas intervenir le propylène. Cela explique pourquoi des expériences menées avec des mélanges ne contenant pas de CO<sub>2</sub> ne permettent pas d'observer ce composé<sup>[15]</sup>.

La formation de l'oxyde de propylène (CH<sub>3</sub>-CHOCH<sub>2</sub>) fait pour sa part essentiellement intervenir l'oxygène moléculaire (molécule presque entièrement marquée) :

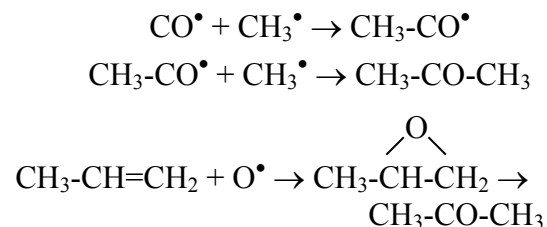


La part légèrement plus importante de l'isotope non marqué de l'acétone indique quant à elle que la formation de cette molécule suit deux voies distinctes et compétitives : la réaction de deux groupements méthyle avec un radical CO ou l'attaque de la double liaison du propylène par l'oxygène suivie de la réorganisation des liaisons :

Réactions d'excitation et de dissociation des espèces majoritaire et du propylène par impact électronique

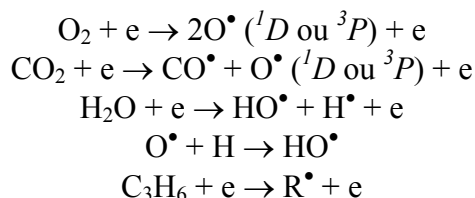


Réactions secondaires de recombinaison des espèces excitées

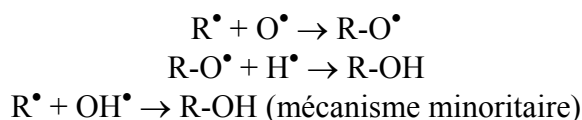


La quantification du marquage sur les alcools (éthanol et propanol) montre une prédominance de l'isotope marqué sur l'isotope froid. Nous pouvons donc proposer les mécanismes suivant pour expliquer la formation des alcools :

Réactions d'excitation et de dissociation des espèces majoritaire et du propylène par impact électronique



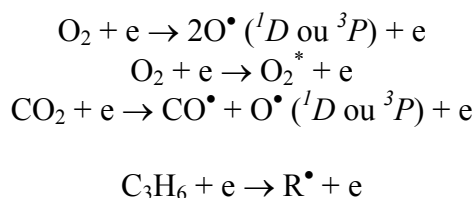
Réactions secondaires de recombinaison des espèces excitées



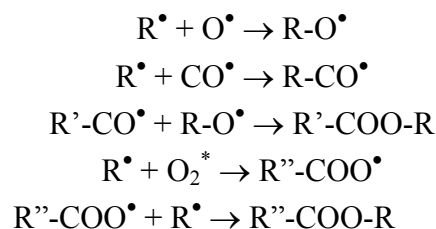
Dans cette étude, la formation des alcools à partir des radicaux  $\text{HO}^\bullet$  issus de la dissociation de l'eau n'a pas pu être démontrée. De plus, le rapport des concentrations des deux isotopes correspondant à peu près au rapport des concentrations d'oxygène atomique venant de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{O}_2$ , la formation des alcools à partir de  $\text{HO}^\bullet$  semble donc être un mécanisme nettement minoritaire. Une expérience de marquage menée avec de l'eau marquée ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ou  $\text{D}_2^{18}\text{O}$ ) permettrait de définir précisément la part de ce mécanisme.

Pour finir, la composition isotopique des différents esters permet de proposer plusieurs mécanismes compétitifs pour expliquer leur formation :

Réactions d'excitation et de dissociation des espèces majoritaire et du propylène par impact électronique



Réactions secondaires de recombinaison des espèces excitées



### II.1.3. Proposition de schéma réactionnel pour le traitement du mélange $\text{N}_2:^{18}\text{O}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_6:\text{NO}$

La détermination de la part de chaque précurseur réactionnel dans la formation des différents produits de décharge nous permet de proposer un schéma réactionnel (Figure IV.8) récapitulant les réactions qui ont lieu dans les décharges couronne avec barrière diélectrique lors du traitement d'un mélange simulant un échappement automobile.

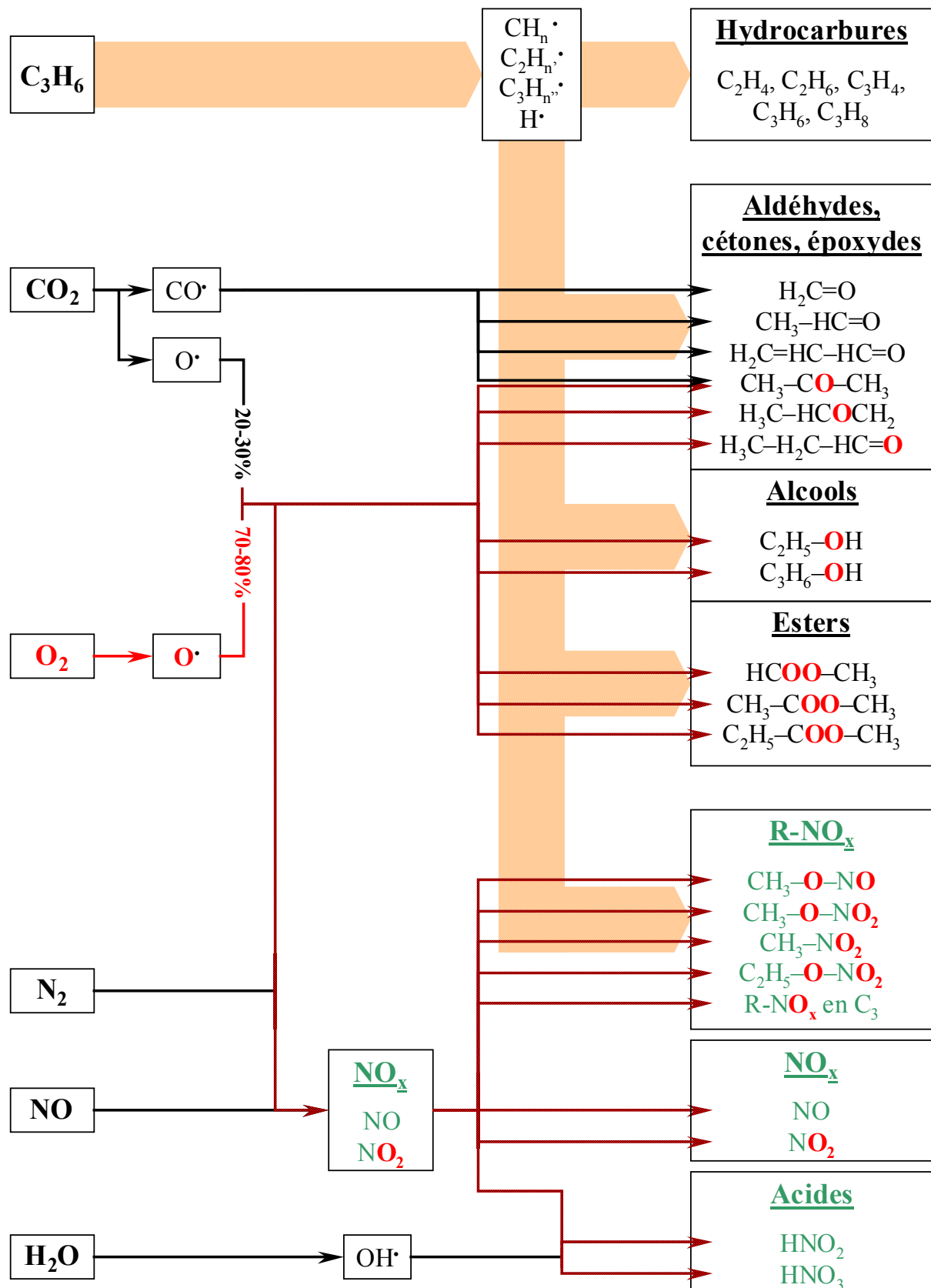


Figure IV.8 : Schéma réactionnel indiquant les chemins préférentiels menant à la formation des différents produits de décharge lors du traitement plasma d'un mélange  $\text{N}_2$ ,  $^{18}\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  et  $\text{NO}$  dans un réacteur fil-cylindre avec barrière diélectrique

## II.2. Bilan matière

### II.2.1. Influence de la densité d'énergie sur le marquage isotopique

Une autre expérience de marquage isotopique, effectuée à plus forte densité d'énergie ( $900 \text{ J.L}^{-1}$ ) avec un mélange  $\text{N}_2$  (74,7%),  $^{18}\text{O}_2$  (10%),  $\text{CO}_2$  (10%),  $\text{C}_3\text{H}_6$  (4000 ppmv) et  $\text{NO}$  (1000 ppmv), a permis de révéler l'influence de ce paramètre sur la formation des  $\text{NO}_x$  par la décharge au travers des distribution isotopiques du  $\text{CH}_3\text{-O-NO}_2$ , du  $\text{CH}_3\text{-NO}_2$  et du  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-NO}_2$  (Tableau IV.7).

Densité d'énergie ( $\text{J.L}^{-1}$ )	Composé	Molécule				Fonction $\text{NO}_2$		
		Marquage				Marquage		
		Aucun	Simple	Double	Triple	Aucun	Simple	Double
360	$\text{CH}_3\text{-O-NO}_2$	20%	25%	35%	20%	20%	45%	35%
	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	20%	40%	40%		20%	40%	40%
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-NO}_2$	10%	20%	45%	25%	20%	45%	35%
900	$\text{CH}_3\text{-O-NO}_2$	30%		20%	50%	5%	30%	75%
	$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	5 à 20%	5 à 20%	80%		5 à 20%	5 à 20%	80%
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-NO}_2$	0%	0%	20%	80%	0%	5%	95%

Tableau IV.7 : Effets de la densité d'énergie sur le marquage des  $\text{R-NO}_x$  lors du traitement des mélanges  $\text{N}_2$  (74,7%),  $^{18}\text{O}_2$  (10%),  $\text{CO}_2$  (10%),  $\text{H}_2\text{O}$  (5,4%),  $\text{C}_3\text{H}_6$  (2000 ppmv) et  $\text{NO}$  (1000 ppmv) à  $360 \text{ J.L}^{-1}$  et  $\text{N}_2$  (74,7%),  $^{18}\text{O}_2$  (10%),  $\text{CO}_2$  (10%),  $\text{C}_3\text{H}_6$  (4000 ppmv) et  $\text{NO}$  (1000 ppmv) à  $900 \text{ J.L}^{-1}$

Nous devons préciser que la présence d'eau n'intervenant pas sur la formation des  $\text{R-NO}_x$ , nous supposons que son absence dans l'expérience menée à  $900 \text{ J.L}^{-1}$  n'affecte pas les processus d'oxydation de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  ni la distribution isotopique des  $\text{R-NO}_x$ . Nous supposons aussi que la différence de concentration initiale en propylène n'a pas d'effets sur les mécanismes de formation des  $\text{R-NO}_x$  ni sur la part de  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$  dans ces mécanismes d'oxydation.

L'étude du Tableau IV.7 met en évidence une augmentation importante avec la densité d'énergie de la proportion d'isotopes totalement marqués à l'oxygène  $^{18}\text{O}$ . Cela signifie que l'accroissement de la densité d'énergie entraîne une nette augmentation de la formation de  $\text{NO}_x$  par la décharge (plus de 2,5 fois plus de  $\text{NO}_x$  formés). Les mécanismes d'oxydation de  $\text{NO}$  en  $\text{NO}_2$  deviennent minoritaires devant la formation des  $\text{NO}_x$  à partir de  $\text{N}_2$  et  $\text{O}_2$ . Ce phénomène qui trahit l'augmentation de l'importance des phénomènes d'excitation et de

dissociation de l'azote moléculaire par rapport aux mécanismes de dissociation de l'oxygène moléculaire.

Notre objectif étant de traiter les oxydes d'azote issus des échappements automobiles, nous voyons donc l'importance de la minimisation de la consommation énergétique sur le procédé de dépollution.

La diminution sensible de la teneur en isotopes totalement non marqués dans les R-NO<sub>x</sub> traduit un autre phénomène : la modification du rapport entre les processus de dissociation du dioxyde de carbone et de l'oxygène moléculaire  $\left( \frac{Dissociation(CO_2)}{Dissociation(O_2)} \right)$  qui passe de 35-45% / 65-55% pour une densité d'énergie de 360 J.L<sup>-1</sup> à 10-35% / 90-65% pour une densité d'énergie de 900 J.L<sup>-1</sup>.

Ces deux phénomènes révélés par l'augmentation de la densité d'énergie (augmentation de l'excitation et de la dissociation de l'azote et diminution de la dissociation du dioxyde de carbone par rapport à la dissociation de l'oxygène) peuvent s'expliquer par une augmentation de l'énergie moyenne des électrons de la décharge.

L'excitation des molécules du gaz par collisions inélastiques peut en effet être décrite par la réaction suivante :



où A<sub>0</sub> et A<sub>j</sub> désignent l'espèce A dans ses états fondamental (0) et excité (j)

La probabilité d'excitation de A dans un état donné par impact électronique dépend de l'énergie de l'électron incident (et donc de la FDEE) et de la section efficace d'excitation ou de dissociation de la molécule lors de la collision. Si l'énergie de l'électron est inférieure à l'énergie d'excitation de la molécule, la réaction ne peut pas avoir lieu, la section efficace  $\sigma_0^j$  de la réaction d'excitation est nulle. Ce sont donc les électrons les plus énergétiques, ceux de la queue de la fonction de distribution  $f(E)$ , qui sont responsable de l'excitation. Le taux d'excitation par collision électronique s'écrit :

$$\frac{dn_j}{dt} = k.n_0.n_e \quad (\text{Eq. III.2})$$

avec  $n_j$  = densité d'état  $j$  excité à la suite des collisions électroniques (cm<sup>3</sup>)

$k$  = coefficient de collisions électroniques (cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>)

$n_e$  et  $n_0$  = densité des électrons et des neutres

On a alors : 
$$k = \langle \sigma_0^j v_e \rangle = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_0^\infty \sigma_0^j(E) \cdot G_E(E) \cdot dE \quad (\text{Eq. III.3})$$

avec  $E$  = énergie cinétique des électrons (eV)  
 $m_e$  = masse de l'électron (kg)  
 $G_E(E)$  = fonction de distribution en énergie des électrons  
 $\sigma_0^j(E)$  = section efficace d'excitation d'une molécule de l'état fondamental vers l'état excité  $j$  par impact électronique ( $\text{m}^2$ )

A titre d'illustration, les Figure IV.9 et 10 présentent les probabilités d'excitation de  $\text{N}_2$  de l'état fondamental ( $X^1\Sigma_g^+$ ) vers l'état excité ( $C^3\Pi_u^+$ ) et de dissociation de  $\text{O}_2$  à l'état fondamental ( $X^3\Sigma_g^-$ ) en  $\text{O}$  à l'état fondamental ( $^3P$ ) +  $\text{O}$  dans l'état métastable ( $^1D$ ). Ces probabilités ont été calculées à partir de deux FDEE de températures électroniques différentes (les FDEE ont été calculées en considérant les électrons comme un gaz de fermions : voir chapitre III, paragraphe I.3.1).

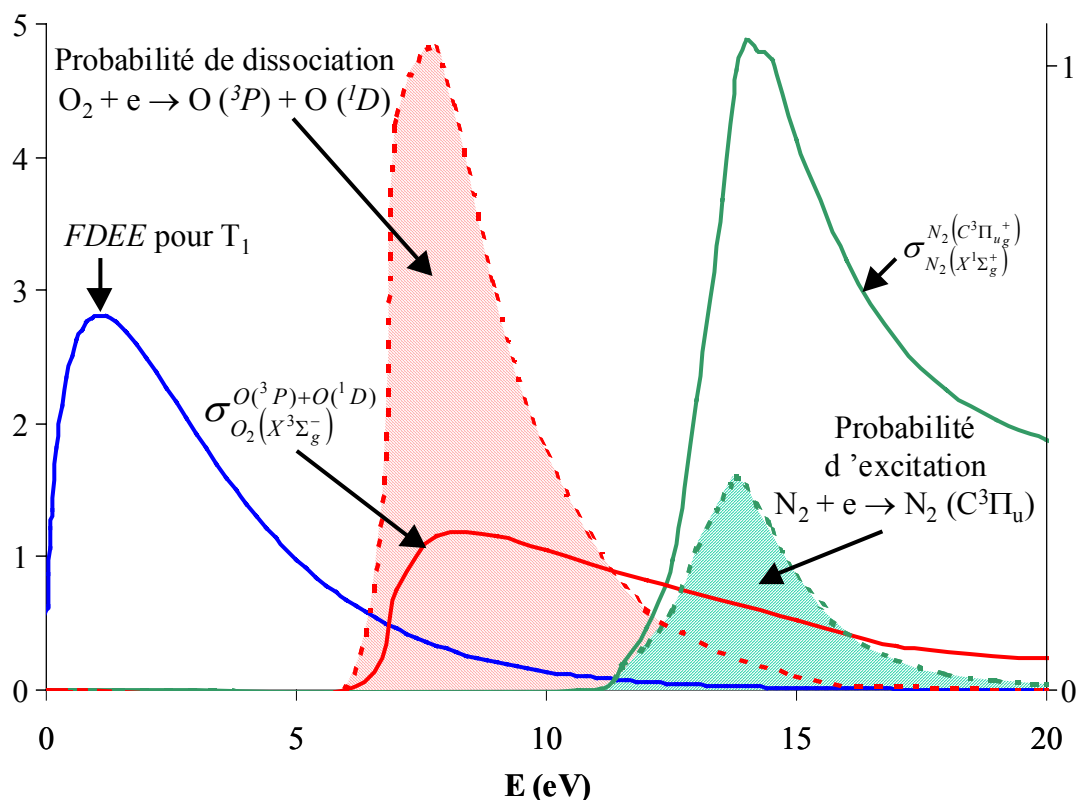


Figure IV.9 : FDEE (échelle relative de gauche), sections efficaces<sup>[16,17]</sup> (échelle relative de gauche) et probabilités (aires hachurées, échelle relative de droite) d'excitation de  $\text{N}_2$  et de dissociation de  $\text{O}_2$  pour une température électronique  $T_1 = 25000 \text{ K}$



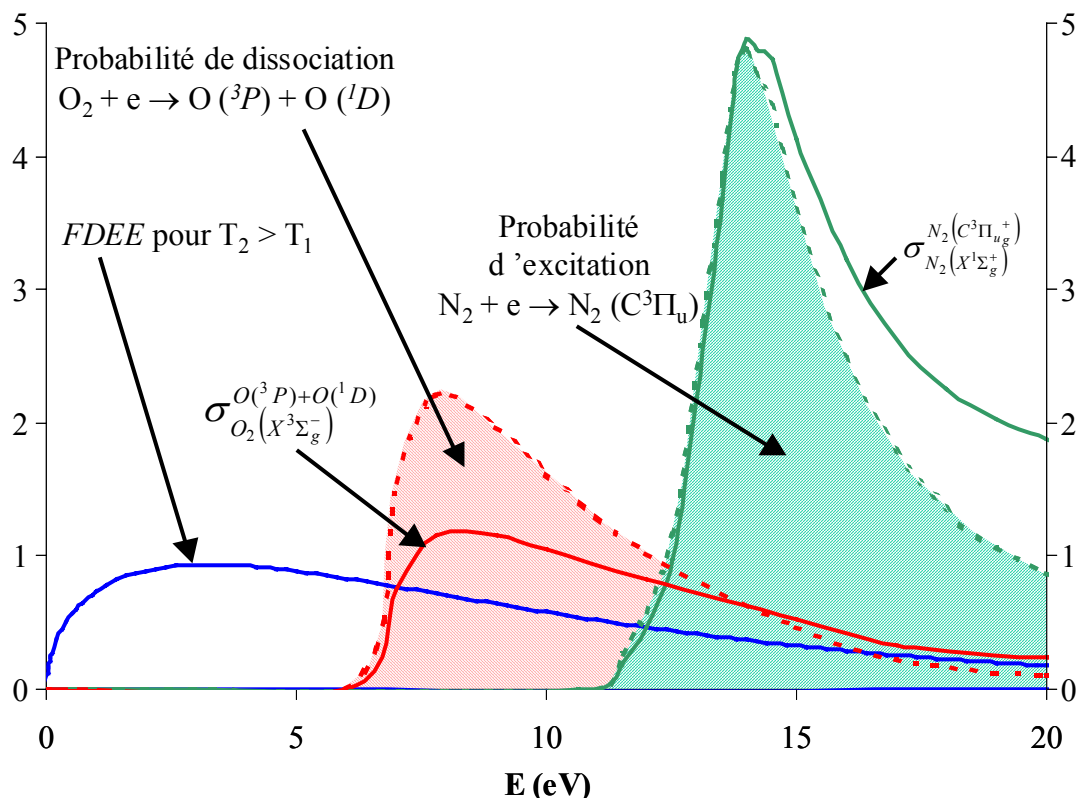


Figure IV.10 : FDEE (échelle relative de gauche), sections efficaces<sup>[18,19]</sup> (échelle relative de gauche) et probabilités (aires hachurées, échelle relative de droite) d'excitation de  $N_2$  et de dissociation de  $O_2$  pour une température électronique  $T_2 = 75000$  K

Ces figures nous montrent l'influence de la FDEE sur les probabilités d'excitation de  $N_2$  et de dissociation de  $O_2$ . Nous pouvons notamment constater le rôle de la température électronique sur ces probabilités : pour la température  $T_1$ , la probabilité de dissociation de  $O_2$  est beaucoup plus importante que la probabilité d'excitation de  $N_2$  malgré la section efficace  $\sigma_{N_2(X^1\Sigma_g^+)}^{N_2(C^3\Pi_u^+)}$  très supérieure à  $\sigma_{O_2(X^3\Sigma_g^-)}^{O(^3P)+O(^1D)}$ , tandis qu'à plus forte température, la probabilité d'excitation de  $N_2$  est la plus importante.

Les expériences de marquage isotopique obtenues pour  $360 \text{ J.L}^{-1}$  et  $900 \text{ J.L}^{-1}$  sont donc la signature de l'augmentation la température électronique avec la quantité d'énergie apportée au gaz.

### II.2.2. Présence d'oxygène $^{18}\text{O}$ dans les molécules de $\text{CO}_2$ et $\text{H}_2\text{O}$

La présence de faibles quantités de dioxyde de carbone et d'eau naturellement marqués ( $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) peut être notée dans leurs pics chromatographiques lors de l'introduction du mélange réactionnel non marqué. Les concentrations de ces espèces dans le mélange gazeux sont en effet suffisamment importantes (10 % de  $\text{CO}_2$  et 5,4 % d'eau) pour

que ces isotopes naturels présentent un signal quantifiable malgré la faible abondance naturelle de l'oxygène  $^{18}\text{O}$  (0,200 %). La substitution de l'oxygène moléculaire introduit par son isotope  $^{18}\text{O}_2$  entraîne alors une augmentation significative des pics des isotopes  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . La quantification de cette augmentation est présentée sur le Tableau IV.8 pour les deux expériences réalisées (à  $360 \text{ J.L}^{-1}$  et  $900 \text{ J.L}^{-1}$ ).

Densité d'énergie	Molécule	m/z	Isotope ou fragment	Taux d'augmentation
$360 \text{ J.L}^{-1}$	$\text{CO}_2$	46	$\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	x 2
		48	$\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	x 17
	$\text{H}_2\text{O}$	20	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	x 7
$900 \text{ J.L}^{-1}$	$\text{CO}_2$	46	$\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	x 3,3
		48	$\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	x 38

Tableau IV.8 : Evolution des quantités de  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  lors du traitement des mélanges  $\text{N}_2$  (74,7%),  $^{18}\text{O}_2$  (10%),  $\text{CO}_2$  (10%),  $\text{H}_2\text{O}$  (5,4%),  $\text{C}_3\text{H}_6$  (2000 ppmv) et  $\text{NO}$  (1000 ppmv) à  $360 \text{ J.L}^{-1}$  et  $\text{N}_2$  (74,7%),  $^{18}\text{O}_2$  (10%),  $\text{CO}_2$  (10%),  $\text{C}_3\text{H}_6$  (4000 ppmv) et  $\text{NO}$  (1000 ppmv) à  $900 \text{ J.L}^{-1}$

Si nous supposons que les pics chromatographiques obtenus avec le mélange non marqué pour  $m/z = 46$  ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ),  $48$  ( $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ) et  $20$  ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) sont exclusivement dus aux abondances naturelles de ces composés en  $^{18}\text{O}$ , nous pouvons alors calculer leurs concentrations. En effet, comme l'abondance naturelle de l'oxygène  $^{16}\text{O}$  est de 99,762 %, celle de  $^{18}\text{O}$  est de 0,200 % et celle du carbone  $^{12}\text{C}$  est de 98,892 %, alors les abondances naturelles de  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  sont respectivement de 0,197 % ( $0,98892 \times 0,99762 \times 0,00200$ ) et de  $3,96 \cdot 10^{-6}$  ( $0,98892 \times 0,00200 \times 0,00200$ ). Etant donné que nous introduisons 10 % de  $\text{CO}_2$  dans notre mélange, les abondances naturelles en  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  et  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  sont donc de 197 et 0,4 ppm environ. En procédant de même pour l'eau, nous trouvons que la concentration naturelle de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  dans le mélange réactionnel est de 108 ppm.

Nous pouvons donc établir le bilan matière suivant (Tableau IV.9) :

Densité d'énergie	Molécule	m/z	Isotope ou fragment	Quantité formée
$360 \text{ J.L}^{-1}$	$\text{CO}_2$	46	$\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	250 ppm
		48	$\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	6 ppm
	$\text{H}_2\text{O}$	20	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	600 ppm
$900 \text{ J.L}^{-1}$	$\text{CO}_2$	46	$\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	450 ppm
		48	$\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	15 ppm

Tableau IV.9 : Bilan de la formation de  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  lors du traitement des mélanges  $\text{N}_2$  (74,7%),  $^{18}\text{O}_2$  (10%),  $\text{CO}_2$  (10%),  $\text{H}_2\text{O}$  (5,4%),  $\text{C}_3\text{H}_6$  (2000 ppmv) et  $\text{NO}$  (1000 ppmv) à  $360 \text{ J.L}^{-1}$  et  $\text{N}_2$  (74,7%),  $^{18}\text{O}_2$  (10%),  $\text{CO}_2$  (10%),  $\text{C}_3\text{H}_6$  (4000 ppmv) et  $\text{NO}$  (1000 ppmv) à  $900 \text{ J.L}^{-1}$

L'augmentation de la concentration des isotopes  $C^{16}O^{18}O$ ,  $C^{18}O^{18}O$  et  $H_2^{18}O$  peut avoir les origines suivantes :

- Echanges d'atomes d'oxygène entre les molécules d'oxygène et de dioxyde de carbone : de tels échanges, déjà observés en catalyse entre des molécules de dioxyde de carbone et surfaces de  $TiO_2$ <sup>[20]</sup>, peuvent se produire à la surface du diélectrique par adsorption de  $^{18}O$  et/ou  $^{18}O_2$  puis réaction avec  $CO$  et/ou  $CO_2$  adsorbé(s) (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood) ou en phase gazeuse (mécanisme de Eley-Rideal).
- Formation d'eau marquée par réaction entre l'oxygène atomique issu de la dissociation de  $O_2$  et des protons
- Formation d'eau et de dioxyde de carbone marqués par combustion complète du propylène sous l'effet de la décharge (la formation de  $CO_2$  simplement et doublement marqué a déjà été observée lors de la réaction d'hydrocarbures sur des supports catalytiques<sup>[4]</sup>). Nous devons souligner que les concentrations initiales en propylène sont de 4000 ppmv pour l'expérience menée à  $900 J.L^{-1}$  et de 2000 ppmv pour l'expérience menée à  $360 J.L^{-1}$ , ce qui doit être pris en compte pour toute interprétation du rôle des mécanismes de combustion.

Ces différents mécanismes sont probablement tous impliqués dans la formation de dioxyde de carbone et d'eau marqués à l'oxygène  $^{18}O$ . Les données dont nous disposons ne nous permettent toutefois pas de déterminer la part respective de chacun dans le mécanisme global.

**CONCLUSION**

Le recours à la substitution isotopique de l'oxygène moléculaire introduit par  $^{18}\text{O}_2$  nous a permis d'identifier les mécanismes réactionnels mis en jeu dans les décharges couronne avec barrière diélectrique lors du traitement du mélange simulant un échappement automobile (mélange  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  et  $\text{NO}$ ).

Nous avons ainsi pu constater que la distribution des différents isotopes de la fonction  $\text{NO}_2$  ( $\text{N}^{16}\text{O}^{16}\text{O} / \text{N}^{16}\text{O}^{18}\text{O} / \text{N}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ) dans différents R- $\text{NO}_x$  ( $\text{CH}_3\text{-O-NO}_2$ , le  $\text{CH}_3\text{-NO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-NO}_2$  et les R- $\text{NO}_x$  en  $\text{C}_3$ ) est pratiquement identique. Ces composés sont donc les traceurs de l'oxydation du  $\text{NO}$  et de la formation des  $\text{NO}_x$  dans la décharge. Nous avons ainsi montré que pour une densité d'énergie de  $360 \text{ J.L}^{-1}$ , plus de 25 % des oxydes d'azote piégés dans les R- $\text{NO}_x$  sont formés par la décharge et que cette part augmente avec la densité d'énergie. De même, le traitement du mélange à  $360 \text{ J.L}^{-1}$  indique que 20 à 30 % de l'oxygène atomique provient de la dissociation de  $\text{CO}_2$  par impact électronique contre 60 à 70 % pour la dissociation de  $\text{O}_2$ . De plus, la part de la dissociation de  $\text{CO}_2$  par rapport à celle de  $\text{O}_2$  diminue avec l'augmentation de la densité d'énergie.

L'étude des autres produits de décharge (COV) atteste de modes de formation variés. Ainsi, l'étude de la composition isotopique des aldéhydes indique qu'ils peuvent se former par réaction des radicaux  $\text{CO}$  issues de la dissociation de  $\text{CO}_2$  avec des protons (formaldéhyde) ou avec des radicaux carbonés (acétaldéhyde, propanal) ou par réaction d'atomes d'oxygène issus de la dissociation de  $\text{O}_2$  et de  $\text{CO}_2$  avec des radicaux carbonés (propène). Le méthyl-oxirane (oxyde de propylène) semble quant à lui formé par réaction d'oxygène moléculaire excité sur la double liaison du propylène. L'acétone présente un comportement intermédiaire entre les aldéhydes et l'oxyde de propylène puisqu'elle peut se former selon deux mécanismes compétitifs : par réaction de deux groupements méthyle avec un radical  $\text{CO}$  ou par réaction de l'oxygène moléculaire ou atomique sur la double liaison du propylène puis réarrangement des liaisons. Le marquage isotopique a enfin révélé que les alcools et les esters sont essentiellement formés par réaction de l'oxygène atomique (issu de  $\text{O}_2$  et de  $\text{CO}_2$ ) sur les radicaux carbonés.

Nous avons aussi pu noter la formation de dioxyde de carbone et d'eau marqués ( $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) à des concentrations respectives de 250 ppm, 6 ppm et 600 ppm environ lors de l'introduction du mélange contenant l'oxygène  $^{18}\text{O}$ . Ces isotopes peuvent s'être formés soit par échange d'atomes avec l'oxygène moléculaire introduit (formation de  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  et  $\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ), soit par réaction de l'oxygène atomique avec des protons (formation de

$\text{H}_2^{18}\text{O}$ ), soit par combustion d'une partie du propylène (formation de  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  et  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ).

Ces expériences de marquage isotopique nous ont donc permis de compléter la validation du fonctionnement du réacteur plasma par la compréhension des phénomènes d'oxydation qui s'y déroulent et par l'établissement d'un bilan matière plus complet.

Dans le chapitre suivant, nous aurons recours à la modélisation du comportement impulsionnel du réacteur fil-cylindre pour comprendre les spécificités de ce mode de fonctionnement et le rôle des phénomènes de recyclage dus au vent électrique sur l'oxydation du NO en  $\text{NO}_2$ .

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Transient isotopic labeling studies using  $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$  over alkali-promoted molybdate catalysts in the oxidative coupling of methane, S.A. Driscoll, D.K. Gardner & U.S. Ozkan, *Catalysis letters*, **1994**, vol.25, pp.191-199
- [2] Investigation of the reaction pathways in selective catalytic reduction of NO with  $\text{NH}_3$  over  $\text{V}_2\text{O}_5$  catalysts : isotopic studies using  $^{18}\text{O}_2$ ,  $^{15}\text{NH}_3$ ,  $^{15}\text{NO}$  and  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ , U.S. Ozkan, Y.Cai & M.W. Kumthekar, *Journal of Catalysis*, **1994**, vol.149, pp.390-403
- [3] Isotopic tracer studies of propane reactions on H-ZSM5 zeolite, J.A. Biscardi & E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 9284-9289
- [4] Isotopic tracer studies of reaction pathways for propane oxidative dehydrogenation on molybdenum oxide catalysts, K. Chen, E. Iglesia & A.T. Bell, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, vol.105, pp.646-653
- [5] Conception d'un réacteur dynamique de dépollution par procédé plasma hors-équilibre à pression atmosphérique à l'aide d'une molécule modèle, S. Robert, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **2001**
- [6] Destruction of isotopically enriched nitric oxide,  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ , in corona discharge, L.G. Krishtopa & L.N. Krasnoperov, 5th International Conference on Chemical Kinetics, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 16 - 20 July **2001**, [http://www.cstl.nist.gov/div838/kinetics2001/agenda/l\\_session/l18/l18.htm](http://www.cstl.nist.gov/div838/kinetics2001/agenda/l_session/l18/l18.htm)
- [7] Méthodes chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse, J. De Graeve, F. Berthou & M. Prost, **1986**, ed. Masson
- [8] Mass spectrometry for chemists and biochemists, M.E. Rose & R.A.W. Johnstone, **1987**, Cambridge University Press
- [9] NIST Standard Reference Database Number 69 - July 2001 Release, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [10] Isotopes, R. Bimbot, R. Letolle, M. Pascaud & M. Tubina, Dictionnaire de la physique – atomes et particules, Encyclopaedia Universalis, ed. Albin Michel, **2000**
- [11] Isotope effects in chemical reactions, C.J. Collins & N.S. Bowman, ACS monograph 167, **1970**
- [12] Isotope effects on reaction rates, L. Melander, Ronald Press Compagny, **1960**
- [13] Haeffner effect in a binary isotopic dilute plasma, R.E. Robson, B.V. Paranjape & N.H. March, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **1994**, vol.36, pp.635-640
- [14] Isotope effects in the electron impact break-up of water, W. Kedzierski, J. Derbyshire, C. Malone & J.W. McConkey, *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, **1998**, vol.31, pp.5361-5368
- [15] Destruction of Ethane in Corona Discharge: Experiment and Modeling, A.A. Chernova, L.G. Krishtopa, O.P. Korobeinicheva & L.N. Krasnoperov, 5th International Conference on Chemical Kinetics, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 16 - 20 July **2001**, [http://www.cstl.nist.gov/div838/kinetics2001/agenda/l\\_session/l29/l29.htm](http://www.cstl.nist.gov/div838/kinetics2001/agenda/l_session/l29/l29.htm)

[16] Sections efficaces de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O, N, N<sub>2</sub>(a), N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, & Ar, Kinema Research & Software, <http://www.kinema.com/download.htm>

[17] Sections efficaces électroniques, coefficients macroscopiques – 2 (vapeurs métalliques et gaz moléculaires), P. Laborie, J-M. Rocard & J.A. Rees, **1971**, ed. Dunod

[18] Sections efficaces de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O, N, N<sub>2</sub>(a), N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>, & Ar, Kinema Research & Software, <http://www.kinema.com/download.htm>

[19] Sections efficaces électroniques, coefficients macroscopiques – 2 (vapeurs métalliques et gaz moléculaires), P. Laborie, J-M. Rocard & J.A. Rees, **1971**, ed. Dunod

[20] FTIR study of adsorption and photoassisted oxygen isotopic exchange of carbon monoxide, carbonyl oxide, carbonate and formate on TiO<sub>2</sub>, L-F. Liao, C-F. Lien, D-L. Shieh, M.T. Chen & J-L. Lin, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, vol.106, pp.11240-11245

## **CHAPITRE V**

**Modélisation du comportement du réacteur fil-cylindre  
comme un réacteur à injections impulsionnelles multiples**



## **INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous allons aborder la modélisation du comportement du réacteur fil-cylindre. A partir d'un modèle cinétique simplifié pour décrire l'évolution des différents composés introduits dans le réacteur, les constantes cinétiques seront remplacées par des constantes apparentes pour rendre compte des résultats expérimentaux. Ces constantes apparentes prendront implicitement en compte les spécificités physico-chimiques des réactions en phase plasma (phénomènes de transport, gradients thermiques, chimie des états excités...) qui traduisent l'évolution des bilans matière selon une approche de type génie chimique. Le choix du modèle cinétique utilisé résulte de la réduction d'un schéma cinétique complexe par l'identification des mécanismes réactionnels (mise en évidence par marquage isotopique du rôle prééminent de l'oxygène atomique dans les réactions d'oxydation observées).

Les caractéristiques physiques de l'électrode haute tension du réacteur fil-cylindre permettent une répartition des décharges, et donc une introduction de réactif (oxygène atomique), sur toute la longueur du réacteur. La géométrie du réacteur préconise l'utilisation d'un modèle comportemental de type réacteur tubulaire avec injection multiple. Cependant, la présence du vent électrique responsable des processus de convection et du mélangeage des espèces dans le réacteur (comportement de réacteur agité) s'oppose à l'utilisation de ce type de modèle. Aussi devons nous choisir une modélisation de type cascade de réacteurs parfaitement agités à marche continue pour aborder l'interprétation des résultats expérimentaux.

Après avoir défini la valeur des constantes apparentes et présenté le dimensionnement chimique (choix du mélange réactionnel simplifié, taux de conversion...), physique (découpage en réacteurs élémentaires, calcul de leur volume et du temps de séjour du gaz...) et électriques (calcul de la quantité de réactif injectée dans chaque réacteur élémentaire à partir de la caractérisation électrique du chapitre II), nous confronterons le modèle aux résultats expérimentaux du chapitre III afin de valider son fonctionnement.

**I. CHOIX DU MODELE DE COMPORTEMENT DU REACTEUR FIL-CYLINDRE**

**I.1. Description du comportement du réacteur fil-cylindre comme un réacteur tubulaire à injection multiple**

La conception d'un réacteur à injection multiple n'est pas fréquente dans le cas d'un réacteur à décharge DBD. Les espèces réactives produites par impact électronique se forment le long de l'électrode haute-tension cylindrique. Le flux de ces espèces dépend de l'intensité des collisions entre les électrons accélérés par le champ électrique dans l'espace interélectrode et les molécules qui s'y trouvent. Dans un réacteur plasma, les réactifs sont donc produits in situ et dans notre réacteur fil-cylindre, ils sont produits tout le long de l'axe du réacteur. En effet, l'électrode haute tension utilisée dans notre réacteur est une vis de 35 mm de longueur avec un pas de 1 mm environ et disposant de 8 saignées longitudinales sur toute sa longueur afin d'éviter que les décharges glissent le long du filet jusqu'à son extrémité. Les décharges se répartissent donc de façon aléatoire sur les "pointes" de l'électrode haute tension qui se comportent comme autant d'injecteurs de réactifs.

La géométrie du réacteur fil-cylindre incite naturellement à aborder sa modélisation comme celle d'un réacteur tubulaire. Pour tenir compte des spécificités liées à la formation des réactifs tout le long du réacteur, nous pouvons donc envisager un système d'injections multiples<sup>[1]</sup>. Le flux de gaz à traiter entre par la face avant du réacteur tandis que le réactif est introduit sur  $n$  points d'injection uniformément répartis sur toute la longueur du réacteur ( $F_1$  à  $F_n$  avec  $F_{Réactif} = \sum_{i=1}^n F_i$ ). La Figure V.1 illustre le principe d'alimentation d'un réacteur à injection multiple :

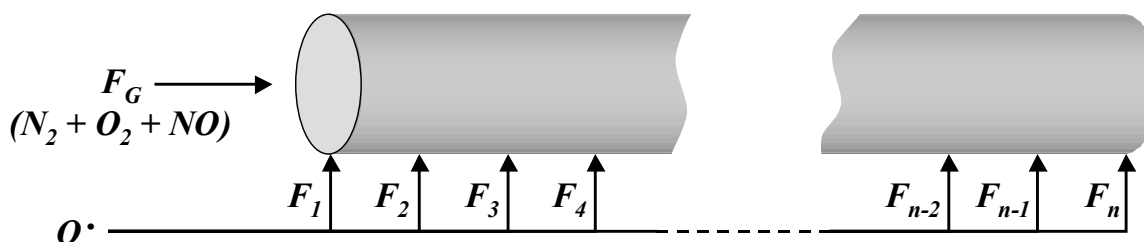


Figure V.1 : Modélisation du réacteur fil-cylindre comme un réacteur tubulaire à injections multiples

Le tableau suivant récapitule les principales caractéristiques physiques de notre réacteur fil-cylindre en vue de l'établissement du modèle.

Débit		20 L.min <sup>-1</sup>
Longueur du réacteur		35 mm
Diamètre interne du diélectrique		11 mm
Diamètre de l'électrode HT		8 mm
Distance interélectrodes		1,5 mm
Volume du réacteur		2,2 ml
Vitesse du gaz		5,4 m.s <sup>-1</sup>
Temps de séjour macroscopique		7 ms
Dard	Vitesse	10 <sup>5</sup> à 10 <sup>6</sup> m.s <sup>-1</sup>
	Temps de franchissement du gap	< 15 ns
Ions négatifs	Vitesse	60 à 180 m.s <sup>-1</sup>
	Temps de franchissement du gap	< 25 μs
Vent électrique	Vitesse	5 à 10 m.s <sup>-1</sup>
	Temps de franchissement du gap	< 300 μs

Figure V.2 : Caractéristiques physiques du réacteur fil-cylindre et de propagation des espèces dans la décharge<sup>[2,3]</sup> utilisées pour la modélisation

Le comportement d'un réacteur tubulaire incluant convection et diffusion est décrit par l'équation suivante<sup>[4]</sup> :

$$v \frac{dC_i}{dz} - D \frac{d^2 C_i}{dz^2} + k_i C_i^n = 0 \quad (\text{Eq. V.1})$$

avec  $v$  = vitesse d'écoulement [m.s<sup>-1</sup>]

$z$  = position dans le réacteur [m]

$C_i$  = concentration du composé  $i$  [mol.L<sup>-1</sup>]

$D$  = coefficient de diffusion du réactif limitant [m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>]

$k_i$  = constante cinétique pour la réaction  $i$  [(mol.L<sup>-1</sup>) <sup>$n$</sup> .s<sup>-1</sup>]

$n$  = ordre de la réaction

Nous pouvons alors constater certaines limites liées à ce choix de modèle. En effet, une des caractéristiques essentielles des décharges couronne, est la présence d'un important vent électrique responsable de la dispersion des espèces dans le réacteur (voir chapitre II). Suivant leur nature (électrons, ions ou composés neutres), les espèces présentes dans le plasma subissent des accélérations différentes. La prise en compte, dans notre modèle de réacteur tubulaire, du phénomène de brassage très rapide des réactifs créés dans le sillage du dard

exige l'introduction d'un très important coefficient de diffusion des réactifs dans l'équation V.I. Comme la vitesse des réactifs peut atteindre plusieurs dizaines de fois la vitesse macroscopique d'écoulement du gaz, ce phénomène d'agitation devient trop important pour que l'on puisse continuer de considérer le réacteur fil-cylindre comme un réacteur tubulaire.

A cela s'ajoute la difficulté de prise en compte du comportement impulsionnel de l'alimentation en réactifs. L'équation V.I. est en effet indépendante du temps. Elle décrit donc le comportement du réacteur à l'état stationnaire. L'introduction de la variable temporelle devrait se faire au niveau des concentrations  $[C_i(z,t)]$  ce qui exige la résolution d'un système à  $2n$  équations différentielles aux dérivées partielles où  $n$  est le nombre de réactions chimiques, avec la difficulté supplémentaire de définir certaines conditions aux limites.

Ces raisons nous ont imposé d'aborder l'étude comportementale du réacteur en appliquant un modèle de réacteur agité à marche continue. La prise en compte des différents points d'injection peut alors se faire en considérant un ensemble de réacteurs agités mis en série.

### **1.2. Description du comportement du réacteur fil-cylindre comme une cascade de réacteurs parfaitement agités avec introduction impulsionnelle de réactifs**

#### ***1.2.1. Justification du choix de modèle de réacteur agité***

Les décharges se produisent de façon régulière le long de l'électrode haute-tension dans l'espace cylindrique entre celle-ci et la surface interne du diélectrique. Un cône de plasma se crée, d'angle d'ouverture de  $60^{\circ[5]}$  et de volume élémentaire de  $1,2 \mu\text{L}$  pour un gap de  $1,5 \text{ mm}$  ou de  $5,5 \mu\text{L}$  pour un gap de  $2,5 \text{ mm}$ . La multiplication des décharges permet d'accroître le volume actif du réacteur et d'améliorer sa capacité de traitement<sup>[6]</sup>. L'électrode HT comprend 8 rangées de 35 pointes, soit 280 pointes au total, sur lesquelles se répartissent 3 à 20 décharges élémentaires par période électrique suivant la puissance. Le volume plasma total varie donc de  $3,6 \mu\text{L}$  à  $24 \mu\text{L}$  pour un volume total de réacteur de  $1,6$  ou  $2,3 \text{ mL}$  avec des gaps de  $1,5$  ou  $2,5 \text{ mm}$  respectivement. Nous pouvons constater que le volume effectif de plasma est très inférieur (trois ordres de grandeur) au volume de réacteur. De plus, le fonctionnement du système est impulsionnel : le cône plasma n'est "allumé" que pendant une courte durée devant une période électrique. L'efficacité du réacteur plasma vient donc de la très grande concentration en espèces actives dans le plasma, et de leur mélange avec les réactifs par le vent électrique.

### ***1.2.2. Hydrodynamique dans les réacteurs à décharge couronne***

#### *1.2.2.1. Phénomènes de recyclage observés dans le réacteur pointe-plan utilisé au laboratoire*

Au laboratoire, S. Robert a expérimentalement mis en évidence les phénomènes de recyclage dus au vent électrique en mesurant les vitesses de gaz dans un réacteur pointe-plan par anémométrie laser par effet Doppler-Fizeau<sup>[7,8]</sup>. Il a ainsi pu démontrer que le flux de gaz à traiter passait en moyenne 6 fois dans la zone plasma où il subissait à chaque fois 17 décharges. Le temps de séjour réel du mélange gazeux dans le réacteur est donc beaucoup plus long que le temps de séjour macroscopique calculé en divisant le volume du réacteur par le débit moyen de gaz qui le traverse. Ce taux de recyclage explique donc pourquoi un réacteur qui crée de si faibles quantités de réactifs présente néanmoins un taux de conversion élevé.

#### *1.2.2.2. Effets du vent électrique dans les systèmes multiimpulsionnels*

L'étude des effets hydrodynamiques du vent électrique dans les systèmes multiimpulsionnels a été modélisée au laboratoire pour décrire le comportement du réacteur multipointes-plan mis au point par F. Daou<sup>[9]</sup>. Chaque pointe définit alors un réacteur élémentaire séparé des réacteurs élémentaires voisins par des parois virtuelles comparables à celles observées dans les structures convectives de type Bénard-Marangoni.

Une équipe coréenne a d'autre part étudié la distribution spatiale et temporelle des espèces réactives formées dans un réacteur de dépollution de géométries fil-cylindre et fil(s)-plan par modélisation de la propagation des streamers<sup>[10]</sup>. Le système fils-plan a notamment permis de caractériser les interférences du champ électrique entre un fil et les fils adjacents en fonction de la distance qui les sépare. Cette étude ne prend cependant en compte ni la longueur du réacteur qui est un paramètre déterminant, ni l'évolution temporelle du système dont le fonctionnement est discontinu.

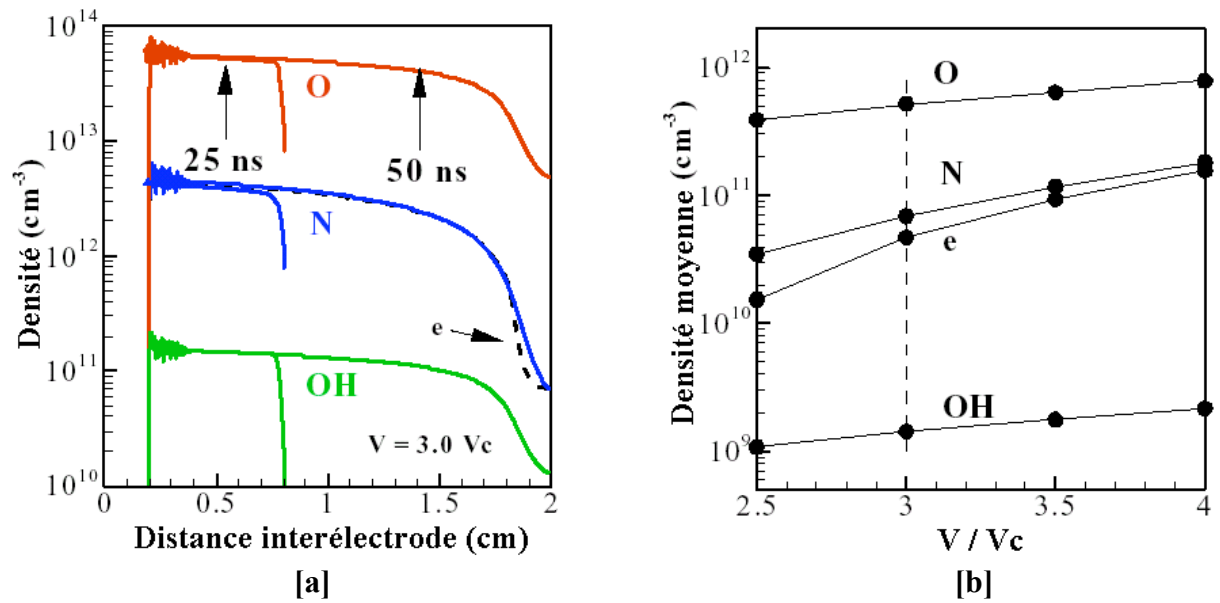


Figure V.3 : Distribution des densités [a] et densité moyenne [b] des espèces réactives formées par les décharges dans un réacteur fil-cylindre<sup>[10]</sup>

Une dernière simulation, effectuée avec un réacteur tubulaire de section carrée<sup>[11]</sup>, nous apporte enfin des informations sur les phénomènes de recirculation qui interviennent dans notre réacteur fil-cylindre. La structure carrée du réacteur fil-tube à section carrée entraîne l'apparition des streamers suivant des orientations radiales. Un phénomène comparable peut être observé dans le réacteur fil-cylindre en raison des orientations privilégiées de décharges imposées par la géométrie de notre électrode haute-tension.

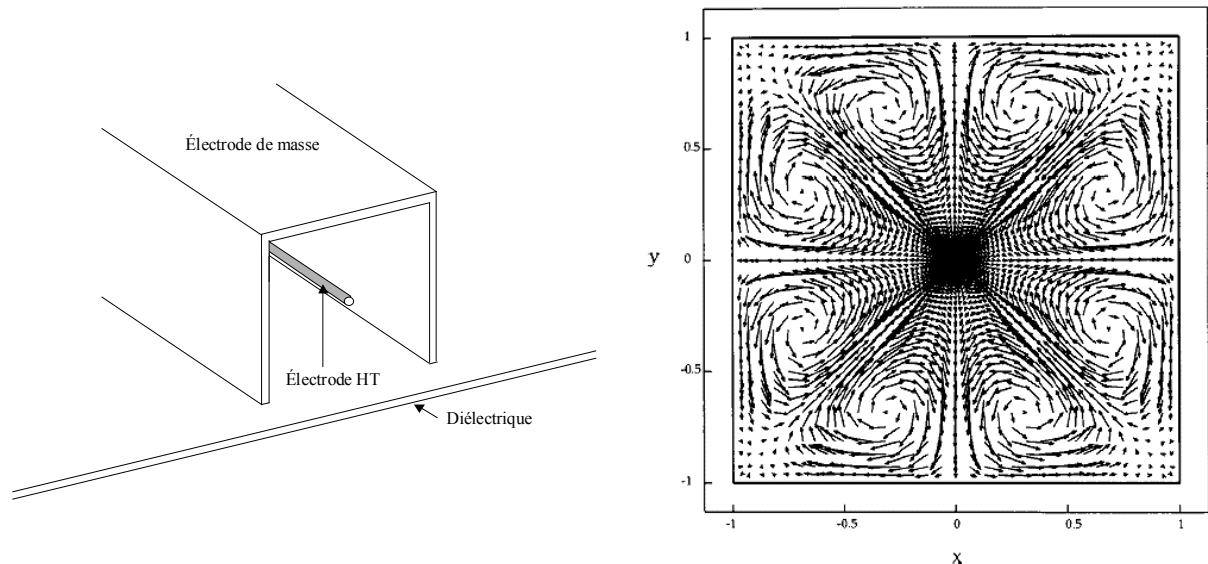


Figure V.4 : Modélisation hydrodynamique du flux gazeux dans un réacteur à décharge couronne de section carrée avec un fil comme électrode haute tension<sup>[11]</sup>

*1.2.2.3. Proposition de comportement hydrodynamique du réacteur fil-cylindre*

La prise en compte des spécificités de notre électrode haute-tension (Figure V.5) et l'extrapolation du profil hydrodynamique de la Figure V.4 à une géométrie cylindrique nous permet de proposer le schéma suivant pour illustrer le comportement hydrodynamique dans notre réacteur fil-cylindre :

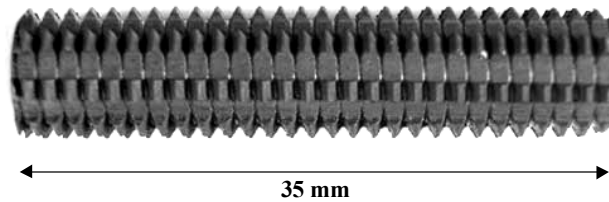


Figure V.5 : Profil de l'électrode haute-tension

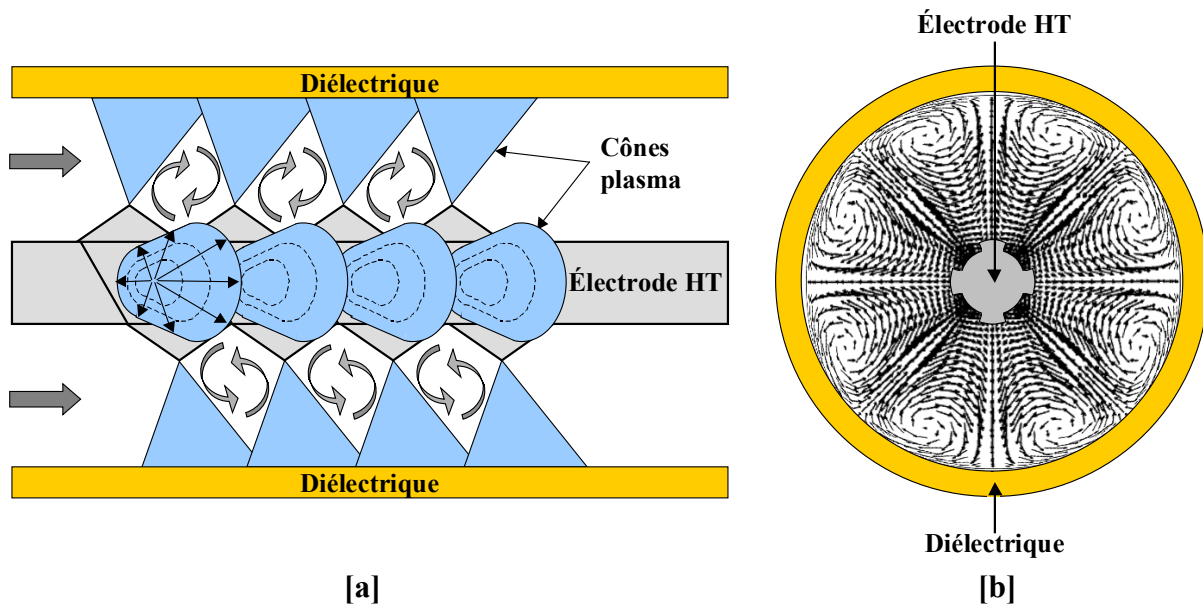


Figure V.6 : Coupes transverse [a] et radiale [b] présentant les zones de recirculation hydrodynamique dans le réacteur fil-cylindre

Ce schéma hydrodynamique illustre les phénomènes de convection et de cisaillement que subit le gaz lorsqu'il traverse le réacteur et justifie le choix d'un modèle comportemental basé sur une description de type réacteur agité à marche continue.

*1.2.3. Equation caractéristique décrivant le comportement d'un ensemble de réacteurs parfaitement agités mis en série*

L'équation qui gouverne l'évolution des espèces dans un système dynamique de plusieurs réacteurs parfaitement agités mis en série est :

$$\frac{d(C_{jS}^k V^k)}{dt} = F_E^k C_{jE}^k - F_S^k C_{jS}^k + r_j^k V^k \quad (\text{Eq. V.2})$$

avec  $C_{jE}^k$  = concentration de l'espèce  $j$  en entrée du réacteur  $k$  [mol.L<sup>-1</sup>]  
 $C_{jS}^k$  = concentration de l'espèce  $j$  en sortie du réacteur  $k$  [mol.L<sup>-1</sup>]  
 $F_E^k$  = débit en entrée du réacteur  $k$  [L.s<sup>-1</sup>]  
 $F_S^k$  = débit en sortie du réacteur  $k$  [L.s<sup>-1</sup>]  
 $V^k$  = volume du réacteur  $k$  = volume d'un réacteur élémentaire = 6,3.10<sup>-5</sup> L  
 $t$  = temps [s]  
 $r_j^k$  = vitesse de réaction de l'espèce  $j$  dans le réacteur  $k$  [mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>]

Comme le volume des réacteurs élémentaires est constant et que le débit d'entrée dans un réacteur est égal au débit de sortie (la variation du nombre de moles dans le mélange est très inférieure au nombre de moles total), alors nous pouvons simplifier l'équation V.2 :

$$\frac{dC_{jS}^k}{dt} = \frac{1}{\tau} C_{jE}^k - \frac{1}{\tau} C_{jS}^k + r_j^k \quad (\text{Eq. V.3})$$

avec  $C_{jE}^k$  = concentration de l'espèce  $j$  en entrée du réacteur  $k$  [mol.L<sup>-1</sup>]  
 $C_{jS}^k$  = concentration de l'espèce  $j$  en sortie du réacteur  $k$  [mol.L<sup>-1</sup>]  
 $t$  = temps [s]  
 $\tau$  = temps de séjour moyen dans un réacteur élémentaire [s]  
 $r_j^k$  = vitesse de réaction de l'espèce  $j$  dans le réacteur  $k$  [mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>]

## **II. DIMENSIONNEMENT DU REACTEUR IMPULSIONNEL**

Dans cette partie, nous allons dimensionner notre réacteur modèle à partir des caractéristiques chimiques (choix d'un mélange réactionnel simplifié, nature du réactif injecté dans chaque réacteur élémentaire, taux de conversion...), physiques (découpage en réacteurs élémentaires, calcul de leur volume et du temps de séjour du gaz...) et électriques (calcul de la quantité de réactif injectée dans chaque réacteur en fonction de la densité d'énergie, du gap, de la charge électrique...) définies expérimentalement dans les chapitres II à IV. Nous pourrons alors proposer un schéma réactionnel simplifié qui sera utilisé pour simuler le comportement du réacteur.

### **II.1. Dimensionnement chimique du réacteur**

L'étude chimique présentée dans le chapitre III a montré que les réactions lors du traitement du mélange N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, NO par décharge couronne sont gouvernées par les mécanismes d'oxydation (formation du NO<sub>2</sub>, des R-NO<sub>x</sub> et des COV). Les expériences de marquage isotopique du chapitre IV ont d'autre part permis de préciser la nature des



précurseurs réactionnels et mis en évidence l'importance des phénomènes d'oxydation et le rôle prépondérant de l'oxygène atomique issu de la dissociation de  $O_2$  et de  $CO_2$  par la décharge. Le réactif introduit dans le réacteur modèle sera donc l'oxygène atomique. L'oxydation du NO en  $NO_2$  a été quantifiée en fonction de nombreux paramètres comme le débit ou la concentration initiale en NO. La confrontation de ces expériences avec les prédictions du modèle devrait alors nous permettre de vérifier sa cohérence.

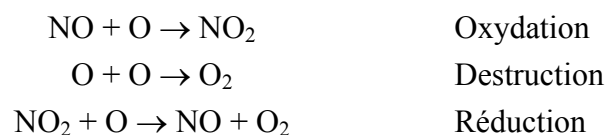
Comme le modèle développé est un modèle comportemental, nous avons choisi de réduire le système au traitement d'un mélange  $N_2$  (89,9 %),  $O_2$  (10 %), NO (250 à 1000ppm). Le dimensionnement des quantités introduites dans chaque réacteur élémentaire est effectué à partir des données issues du bilan électrique (chapitre II) et sera présenté dans le paragraphe II.5.

Le système réactionnel permettant de décrire l'oxydation de NO est un schéma cinétique à trois réactions que nous allons maintenant présenter.

## II.2. Choix du modèle cinétique

Pour cette simulation, les espèces introduites dans le réacteur sont  $N_2$ ,  $O_2$ , NO et O. La littérature propose de très nombreux modèles cinétiques pour décrire les réactions des  $NO_x$  dans l'air. Les modèles cinétiques utilisés prennent alors en compte quelques dizaines de réactions (réaction des  $NO_x$  dans les décharges couronne<sup>[12]</sup>) à plus de 1000 réactions (modèle de combustion de Konnov comprenant des hydrocarbures). On peut alors réduire le schéma cinétique par différentes approches : empirique, chimique ou mathématique. La première approche consiste à approximer de façon empirique le modèle cinétique par une réaction globale à une étape. Les approches chimique et mathématique reposent quant à elles sur une analyse des temps caractéristiques des schémas détaillés suivie d'une décomposition en étapes lentes et rapides. Le marquage isotopique nous ayant permis de déterminer les mécanismes réactionnels dans notre réacteur, nous avons donc utilisé l'approche chimique.

Dans notre étude, nous avons considéré le modèle cinétique suivant<sup>[13,14]</sup> :



Ces réactions suivent des cinétiques élémentaires du type :

$$r_1 = k_1 \cdot P_{NO} \cdot P_O$$

$$r_2 = k_2 \cdot P_O^2$$

$$r_3 = k_3 \cdot P_{NO_2} \cdot P_O$$

avec  $r_i$  = vitesse de la réaction  $i$

$k_i$  = constantes cinétiques de la réaction  $i$

$P_j$  = pression partielle du composé  $j$

Les valeurs des constantes cinétiques que l'on trouve dans la littérature<sup>[15,16]</sup> sont :

$$k_1 = 3,27 \cdot 10^{16} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = 1,02 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_3 = 5,84 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Les valeurs de ces constantes indiquent que la première réaction est de loin la plus rapide. En première approche, pour ce modèle cinétique, le rapport  $k_1/k_3$  définit le taux de conversion de NO en sortie de réacteur. L'utilisation de ces valeurs de constantes cinétiques ne permet donc pas de décrire convenablement les résultats observés expérimentalement.

Comme nous avons utilisé la réduction du schéma cinétique par une approche chimique, le schéma réactionnel réel est plus complexe que celui que nous avons utilisé. De plus, le modèle utilisé n'étant pas un modèle explicatif, il ne tient pas compte des spécificités physico-chimiques des réactions en phase plasma (phénomènes de transport, niveaux d'excitation, gradients thermiques...). Ces spécificités doivent être implicitement introduites dans le modèle par le biais des constantes de réaction.

Nous avons alors dû optimiser ces paramètres. Dans notre système à trois réactions, les constantes cinétiques doivent être remplacées par des constantes apparentes pour rendre compte des résultats observés expérimentalement. Nous pouvons schématiser la situation en disant que les constantes apparentes peuvent être optimisées en jouant sur le rapport  $k_1/k_3$  pour définir le taux de conversion final tandis que la réaction de destruction de l'oxygène joue le rôle de modérateur par le truchement de la constante  $k_2$  qui permet d'accélérer ou de ralentir le mécanisme global. Les constantes apparentes utilisées au cours de la simulation sont :

$$k_{1_{app}} = 2,2 \cdot 10^9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{2_{app}} = 1,0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{3_{app}} = 3,8 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

### II.3. Séquençage des évènements dans le réacteur fil-cylindre

Les durées caractéristiques des évènements qui se succèdent dans le réacteur sont très différentes, qu'il s'agisse de la durée des impulsions électriques, de leur fréquence, de la durée de vie des espèces excitées, métastables ou stables, ou du temps de séjour du gaz dans le réacteur. Le schéma suivant présente le chronogramme du fonctionnement du réacteur fil-cylindre :

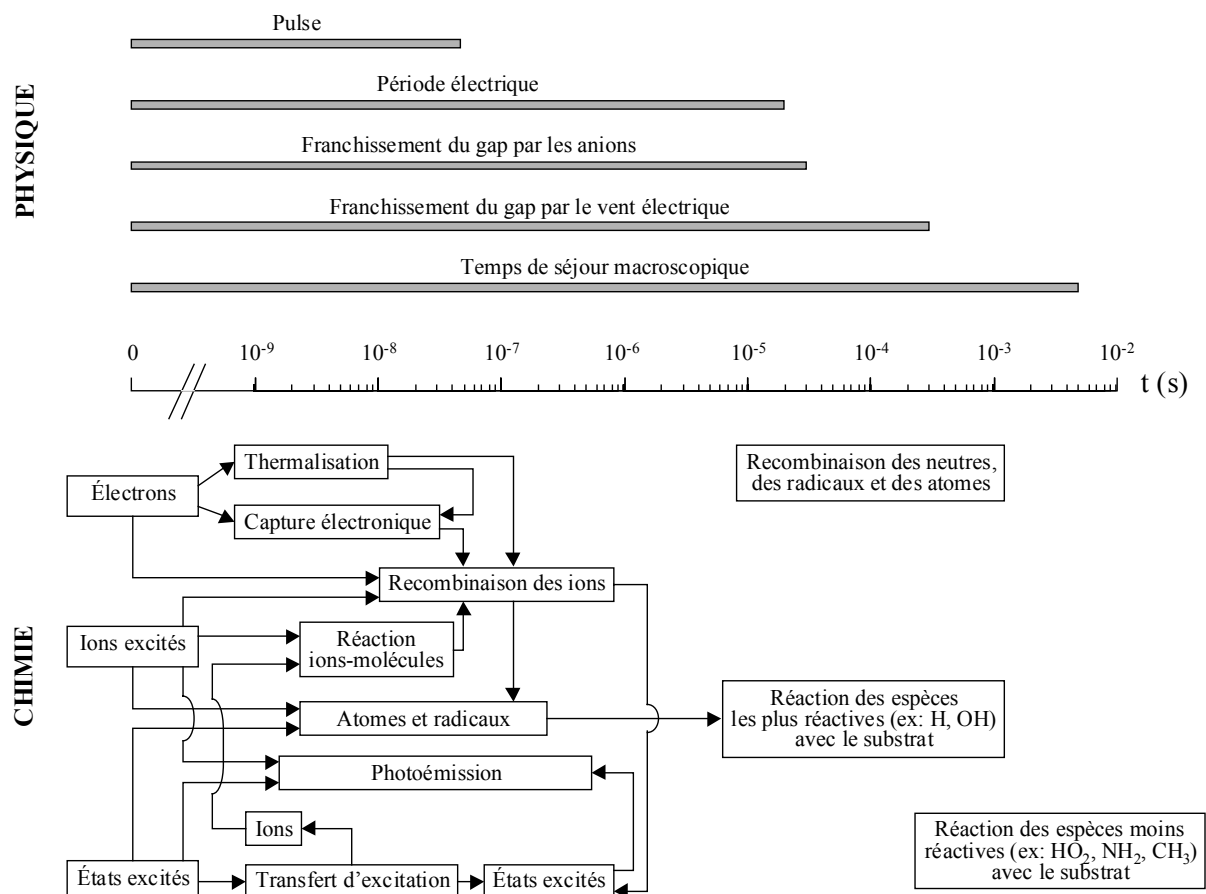


Figure V.7 : Chronogramme des différents événements physiques et chimiques qui interviennent dans le réacteur fil-cylindre

Cette figure nous montre que la durée caractéristique de formation des espèces actives dans la décharge est nettement inférieure à la période électrique. Les réactifs les plus rapides franchissent le gap en un temps comparable à la durée d’une période électrique ce qui signifie que ces espèces parcourent une distance de l’ordre de 1 mm avant qu’une nouvelle “bouffée” de réactifs ne soit introduite par l’impulsion suivante. Cela se traduit par l’homogénéisation très rapide des réactifs dans le mélange gazeux (comportement caractéristique des réacteurs parfaitement agités à marche continue).

#### II.4. Dimensionnement physique du réacteur

Les caractéristiques physiques du réacteur ont été rappelées sur la Figure V.2. Pour la simulation du comportement du réacteur fil-cylindre, nous supposons que les décharges injectent les réactifs en 35 “points” distants les uns des autres de 1 mm. Le réacteur sera donc “découpé” en 35 réacteurs élémentaires parfaitement agités mis en série. Chaque réacteur élémentaire a un volume de  $6,3 \cdot 10^{-5}$  L (temps de séjour macroscopique  $\tau \approx 0,2$  ms pour un

débit de  $12,9 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ , température de travail =  $150^\circ\text{C}$ ) et reçoit  $1/35^\circ$  du débit (discontinu) total d'oxygène atomique créé par la décharge :

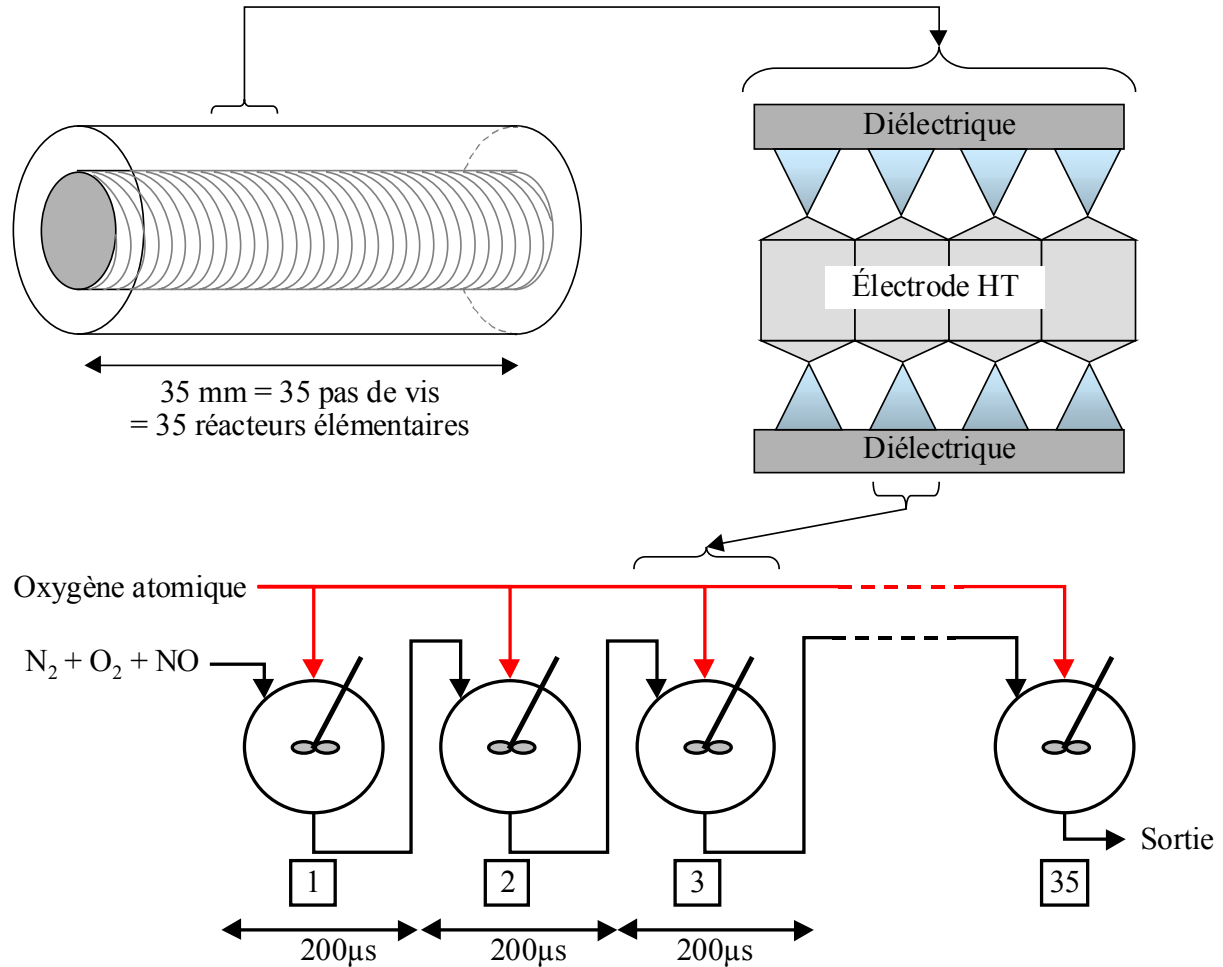


Figure V.8 : Simulation du comportement du réacteur fil-cylindre comme une cascade de 35 réacteurs élémentaires mis en série

## II.5. Dimensionnement électrique du réacteur

Le point de départ des réactions chimiques dans notre réacteur est la formation par la décharge d'espèces susceptibles de réagir entre elles. La concentration en espèces réactives produite par la décharge est donc directement reliée au débit d'électrons dans le réacteur tandis que leur nature dépend de la composition du mélange gazeux, du type de collision mis en jeu et de la quantité d'énergie transférée lors de la collision.

Pour chaque période électrique, le nombre d'électrons collectés ou émis au niveau de l'électrode de masse (suivant la polarité) est égal à :

$$N_{e^-} = \frac{Q}{q_{e^-}} \quad [\text{Eq. V.4}]$$

avec  $N_{e^-}$  : nombre d'électrons émis par la décharge à chaque période électrique

$Q$  : charge impulsionnelle par période électrique [C]

$q_{e^-}$  : charge de l'électron [ $1,6022 \cdot 10^{-19}$  C]

Le débit molaire d'électrons est donc donné par la relation suivante :

$$D_{e^-} = \frac{F \cdot N_{e^-}}{N_A} = \frac{F \cdot Q}{N_A \cdot q_{e^-}} \approx 0,46 \cdot Q \quad [\text{Eq. V.5}]$$

avec  $D_{e^-}$  : débit molaire d'électrons émis par la décharge [ $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$F$  : fréquence électrique [45 kHz]

$N_A$  : nombre d'Avogadro [ $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ]

Pour les charges impulsionnelles couramment observées avec le réacteur fil-cylindre (2 à 70 nC), le débit molaire d'électrons est de  $8,9 \cdot 10^{-10}$  à  $3,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Le tableau suivant récapitule le dimensionnement du débit de réactif à partir des mesures électriques présentées dans le chapitre II (débit =  $12,9 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $T^\circ = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , diélectrique = stumatite crue + verre, électrode Ti-V, gap = 1,5 mm).

Fréquence électrique (période électrique)	45 kHz (22 $\mu\text{s}$ )				
Débit total de gaz ( $\text{NL} \cdot \text{min}^{-1}$ )	12,9				
$[\text{NO}]_{\text{introduit}}$ (ppm)	1000				
Nombre de moles de NO à traiter à chaque période électrique	$2,1 \cdot 10^{-10}$				
Densité d'énergie ( $\text{J} \cdot \text{L}^{-1}$ )	9	15	28	42	72
Charge impulsionnelle par période électrique (nC)	2	5	17	28	57
Nombre de moles d'électrons émis à chaque période électrique	$2,1 \cdot 10^{-14}$	$5,2 \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$2,9 \cdot 10^{-13}$	$5,9 \cdot 10^{-13}$
Rapport du débit molaire de NO sur le débit molaire d'électrons	10288	4115	1210	735	361

Tableau V.1 : Débits d'électrons formés par la décharge et de NO entrant dans le réacteur sur une durée d'une période électrique (calculs effectués à partir des caractéristiques expérimentales définies dans le chapitre II)

Nous observons toutefois expérimentalement que le taux de conversion du NO est de près de 80 % pour une densité d'énergie allant de 60 à  $130 \text{ J} \cdot \text{L}^{-1}$  suivant la concentration initiale en NO (250 à 1000 ppm), ce qui signifie que les mécanismes secondaires sont

responsables d'une multiplication de la quantité d'espèces actives formées lors du traitement plasma. Pour la simulation, nous considérerons donc que la quantité d'oxygène atomique introduite dans le réacteur est proportionnelle au débit d'électrons dû aux avalanches électroniques (et par conséquent est proportionnel à la charge électrique). Cette hypothèse est confortée par l'étude de M. Dhainaut & al.<sup>[17]</sup> qui met en évidence une relation linéaire entre charge impulsionnelle et concentration d'ozone dans un réacteur à décharge couronne avec barrière diélectrique de géométrie pointe-plan. Comme nous avons montré dans le chapitre II (paragraphe III.2) que la charge électrique varie linéairement avec la puissance ( $Q = 2,6.P - 6,2$ , diélectrique = stumatite crue + verre, électrode Ti-V de  $\varnothing = 8$  mm, débit =  $12,9 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T = 150^\circ\text{C}$ ), nous considérerons alors que l'augmentation de la puissance (et donc de la densité d'énergie) se traduit par une augmentation linéaire de la quantité de réactifs (oxygène atomique) introduite dans le réacteur.

### **III. RESULTATS DE LA MODELISATION**

Dans cette partie, nous allons simuler le comportement du réacteur et confronter les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux (conversion du NO) présentés dans le chapitre III. Pour le modèle cinétique à trois réactions, la résolution du système d'équations différentielles tiré de l'équation V.3 a été effectuée par la méthode de Runge-Kutta au quatrième ordre (RK4). Le développement mathématique du système d'équations différentielles ainsi que le programme utilisé sont présentés en annexe de ce chapitre.

#### **III.1. Confrontation des résultats de la simulation avec l'expérience**

##### ***III.1.1. Correspondance du modèle avec l'expérience après adaptation des valeurs des constantes apparentes***

L'optimisation des constantes apparentes a permis de faire correspondre modèle et expérience pour une concentration de NO introduite de 250 ppm ( $D = 12,9 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T = 150^\circ\text{C}$ ) :

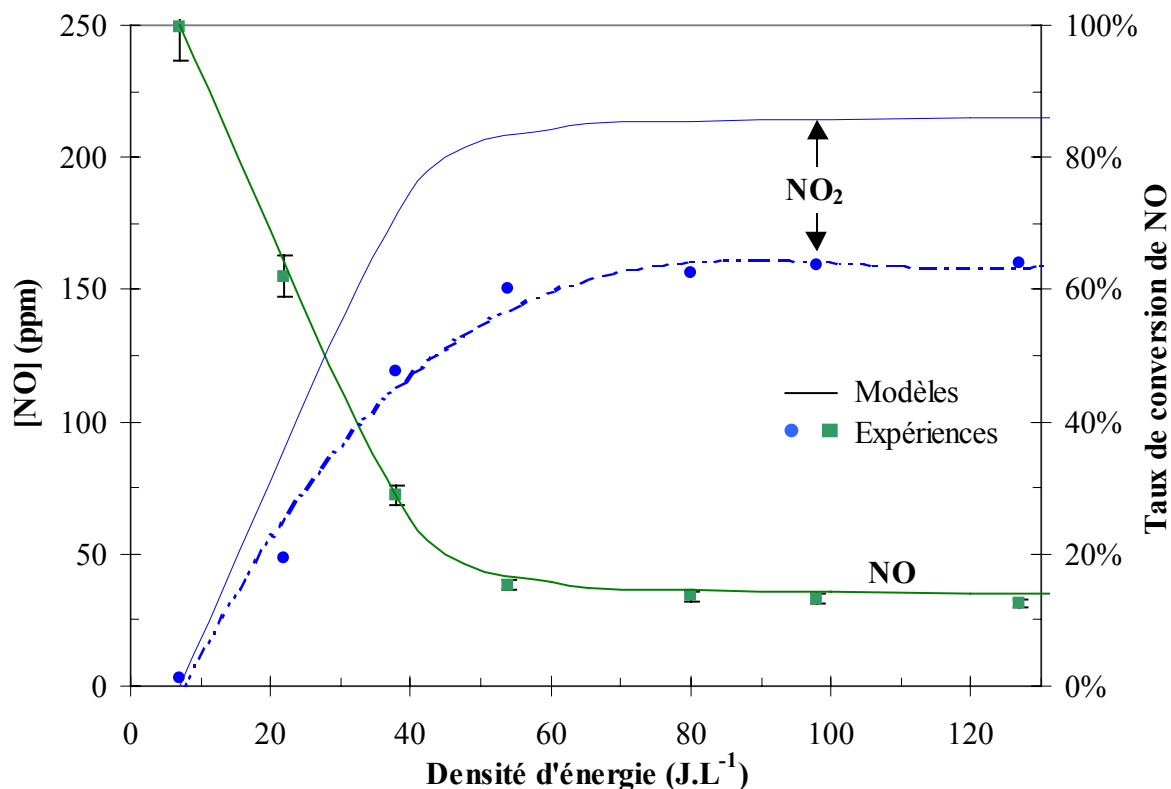


Figure V.9 : Correspondance entre le modèle et l'expérience après ajustement des constantes apparentes pour une concentration initiale en NO de 250 ppm ( $D = 12,9 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T = 150^\circ\text{C}$ , électrode Ti-V,  $\text{gap} = 1,5 \text{ mm}$ )

Nous pouvons voir à partir de la Figure V.9 que l'ajustement des constantes apparentes par rapport au dimensionnement du système effectué précédemment permet de décrire convenablement l'évolution de la concentration en NO dans le réacteur. La modélisation de l'évolution de la concentration de  $\text{NO}_2$  ne tient pas compte de la formation d'acide nitrique par réaction avec l'eau et condensation aux parois. La modélisation simule uniquement les réactions en phase homogène.

### III.1.2. Influence de la concentration de NO introduite

Le modèle ayant été paramétré, nous avons effectué des simulations pour des concentrations initiales en NO de 500 ppm et 1000 ppm. La comparaison entre modèle et expérience est présentée sur les figures suivantes :

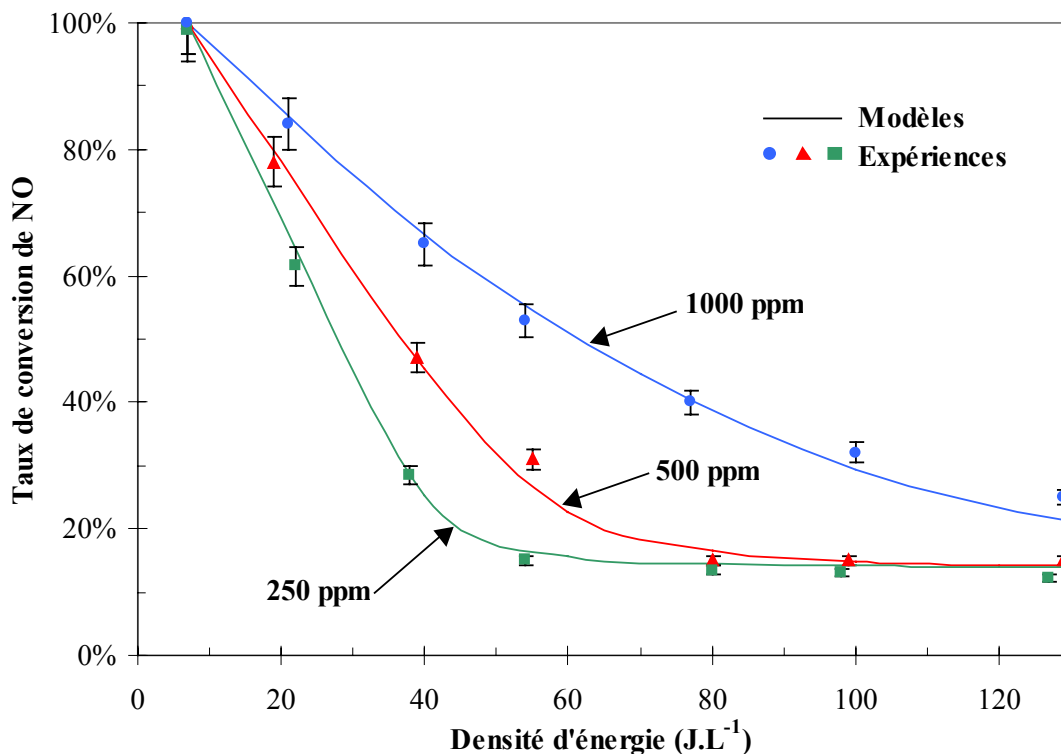


Figure V.10 : Comparaison entre le modèle et l'expérience pour l'évolution du taux de conversion de NO en fonction de la concentration initialement introduite dans le réacteur ( $D = 12,9 \text{ NL.min}^{-1}$ ,  $T = 150^\circ\text{C}$ , électrode Ti-V, gap = 1,5 mm)

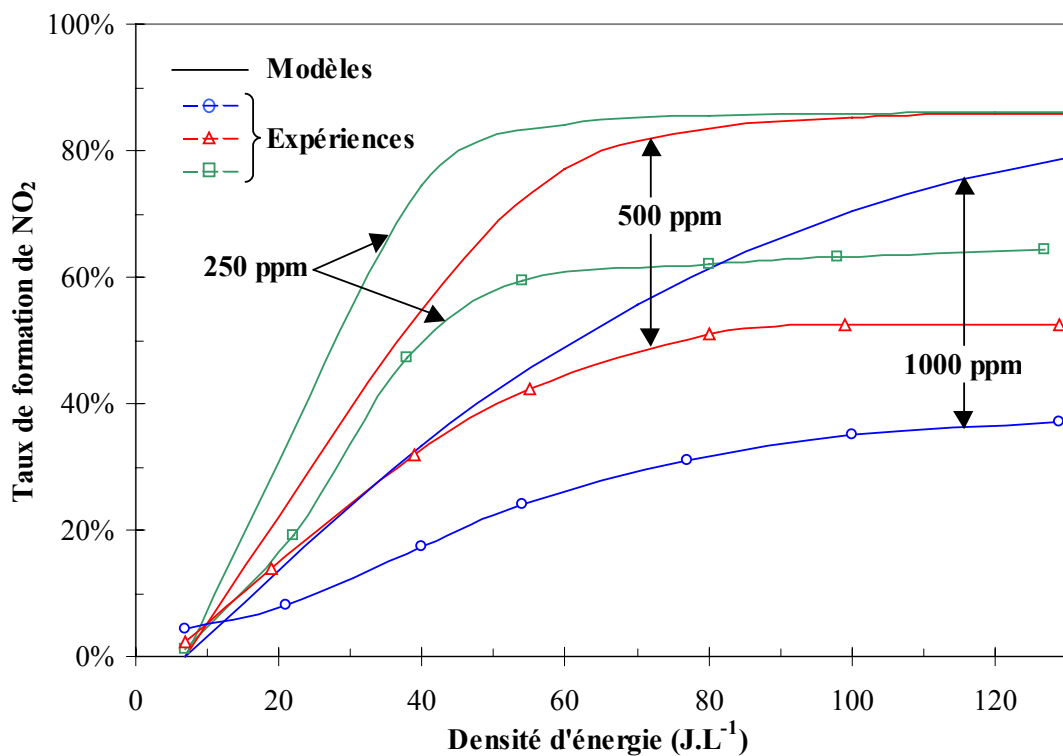


Figure V.11 : Comparaison entre le modèle et l'expérience pour l'évolution du taux de formation de NO<sub>2</sub> en fonction de la concentration initialement introduite dans le réacteur ( $D = 12,9 \text{ NL.min}^{-1}$ ,  $T = 150^\circ\text{C}$ , électrode Ti-V, gap = 1,5 mm)



Nous devons préciser que les points expérimentaux figurant sur ces courbes sont ceux issus des mesures présentées dans le paragraphe II.2.4 du chapitre III (*Influence de la concentration initiale en NO sur les phénomènes d'oxydation de NO et C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>*). Nous pouvons constater une bonne correspondance entre le modèle et l'expérience pour des concentrations initiales en NO qui vont de 250 ppm à 1000 ppm, ce qui valide notre choix de modèle comportemental : un ensemble de réacteurs parfaitement agités mis en série avec introduction impulsionnelle de réactif dans chaque réacteur élémentaire. Pour les courbes présentant le taux de formation de NO<sub>2</sub>, nous pouvons noter l'importance croissante de la part de NO<sub>2</sub> déficitaire. Ce déficit est dû à un piégeage du NO<sub>2</sub> par l'eau (formation d'acide nitrique) ou par les hydrocarbures (formation de R-NO<sub>x</sub>). La part de chacune de ces formes de piégeage ne peut cependant pas être déterminée par cette simulation qui ne tient pas compte des réactions secondaires qui font intervenir le NO<sub>2</sub>. La différence de taux de formation de NO<sub>2</sub> entre le modèle et l'expérience ne traduit donc pas une difficulté de représentation du modèle mais le fait que le schéma cinétique ne décrive que les réactions primaires d'oxydation des NO<sub>x</sub>. Seules les courbes présentant l'évolution du taux de conversion de NO peuvent être utilisées pour valider le modèle comportemental choisi dans le cas du schéma cinétique à trois réactions considéré.

### ***III.1.3. Influence de la distance interélectrode***

Notre modèle a ensuite été testé en faisant varier la distance interélectrode. Les résultats expérimentaux pour un gap de 2,5 mm ( $[\text{NO}]_{\text{ini}} = 500$  ppm) ayant été obtenus avec une électrode de cuivre de 6 mm de diamètre, nous avons donc utilisé la relation entre la charge électrique impulsionnelle et la puissance consommée correspondant à ces conditions expérimentales :  $Q = 1,5.P - 5$  (Figure II.33 (a) du chapitre II). Les courbes expérimentales et simulées pour le gap de 1,5 mm ( $[\text{NO}]_{\text{ini}} = 500$  ppm) sont celles de la Figure V.10.

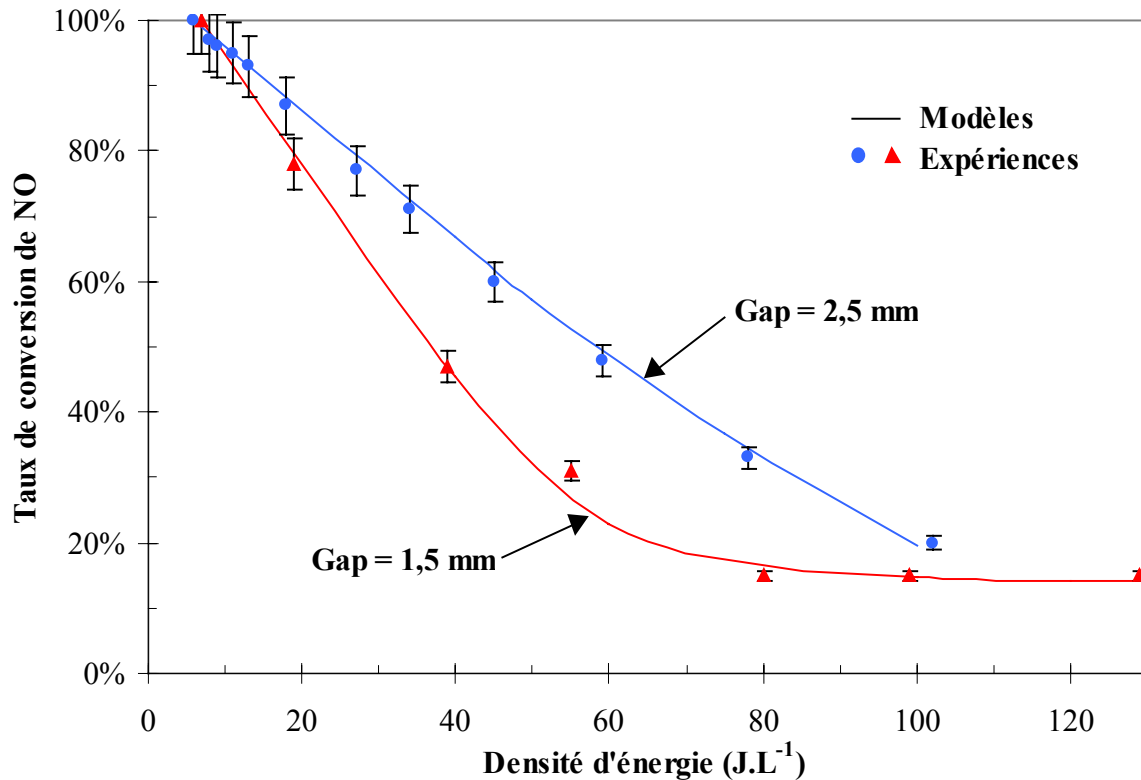


Figure V.12 : Comparaison entre le modèle et l'expérience pour l'évolution du taux de conversion de NO en fonction du débit total de gaz dans le réacteur ( $D = 12,9 \text{ NL.min}^{-1}$ ,  $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NO}]_{\text{ini}} = 500 \text{ ppm}$ )

La bonne correspondance entre modèle et expérience nous permet de constater qu'une fois les constantes apparentes optimisées, l'utilisation des paramètres électriques expérimentaux permet d'obtenir une description de l'évolution quantitative des réactions d'oxydation de NO.

#### III.1.4. Influence du débit

Pour compléter la validation du modèle comportemental du réacteur fil-cylindre, nous avons comparé ses prédictions avec l'expérience pour différents débits (Figure V.13) :

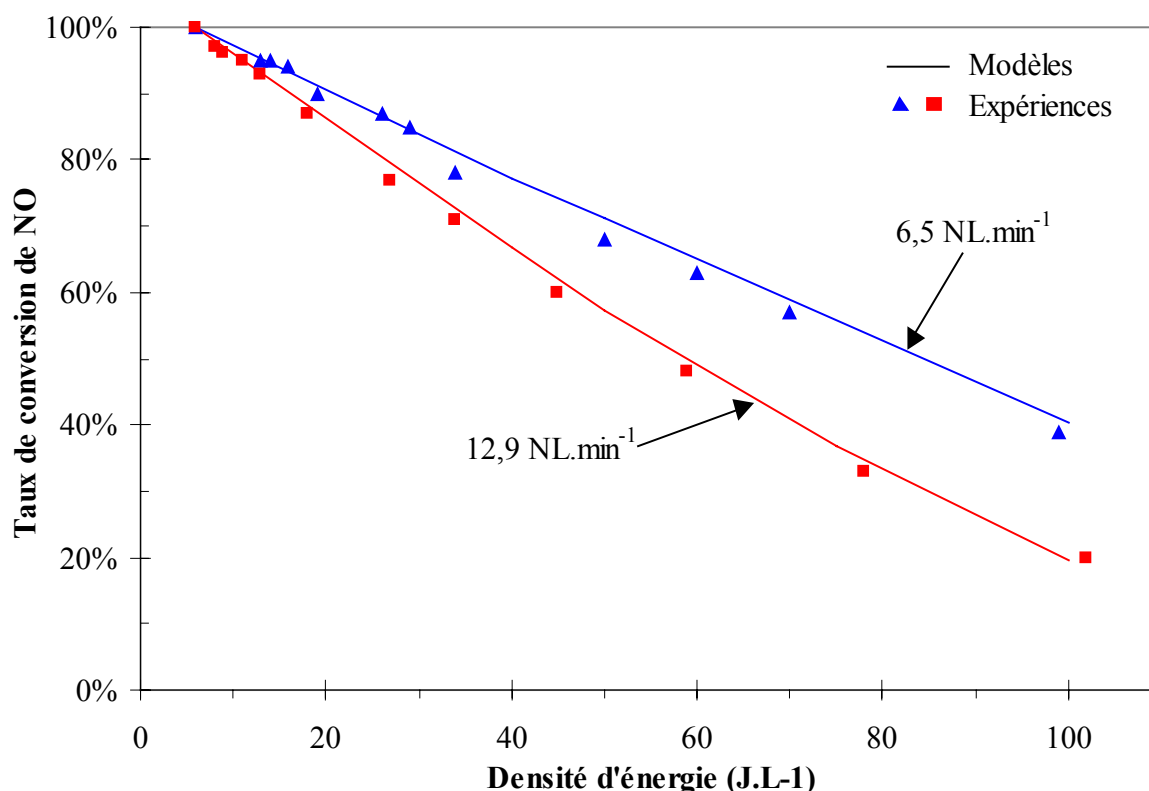


Figure V.13 : Comparaison entre le modèle et l'expérience pour l'évolution du taux de conversion de NO en fonction du débit total de gaz dans le réacteur ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ , électrode Cu, gap = 2,5 mm,  $[\text{NO}]_{\text{ini}} = 500$  ppm)

Cette figure confirme la validité du modèle comportemental utilisé par rapport aux résultats expérimentaux.

La description de l'évolution quantitative des réactions d'oxydation de NO pour différents paramètres physiques (distance interélectrode, débit) ou chimiques (concentration initiale en NO) confirme donc la pertinence de la description du comportement du réacteur fil-cylindre comme un ensemble de réacteurs parfaitement agité à marche continue mis en série avec une alimentation impulsionnelle de chaque réacteur élémentaire en oxygène atomique.

### III.2. Informations apportées par le modèle

Les prédictions du modèle avec le schéma cinétique à trois réactions ayant été validées par l'expérience pour différents paramètres physiques ou chimiques, il est à présent intéressant de voir les informations que peut nous apporter le modèle sur l'évolution des concentrations dans le temps ou la longueur de réacteur nécessaire pour atteindre l'état pseudo-stationnaire.

La modélisation du réacteur a nécessité son découpage en 35 réacteurs élémentaires mis en série. Ce modèle étant un modèle dynamique, nous pouvons suivre les concentrations

instantanées en NO et en oxygène atomique en sortie de chaque réacteur élémentaire et déterminer la durée nécessaire à l'obtention du régime pseudo-stationnaire. La figure suivante présente l'évolution des concentrations pour une échelle de temps (quelques périodes électriques) permettant de faire apparaître le caractère impulsionnel de l'introduction de réactifs dans le premier réacteur élémentaire :

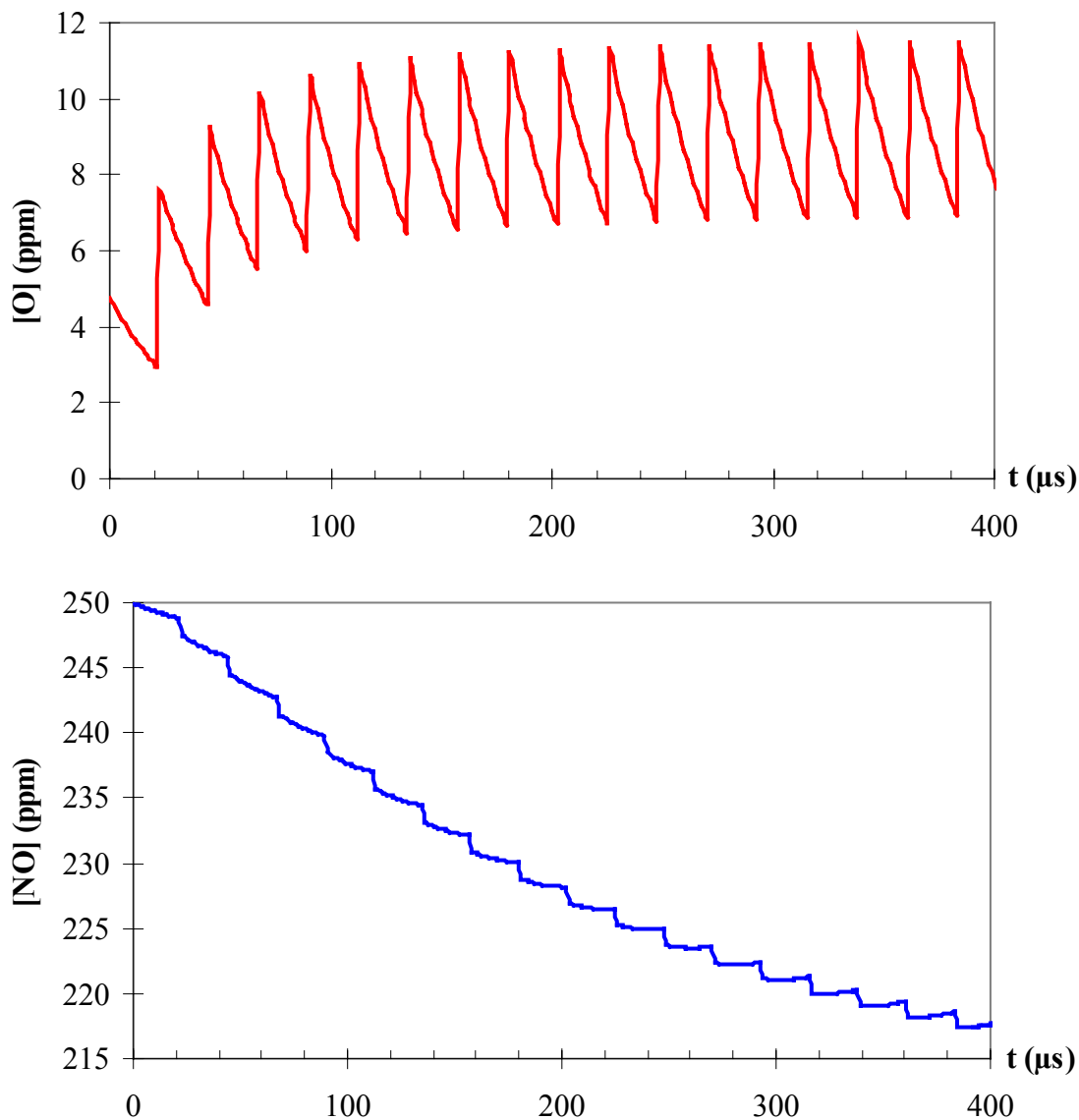


Figure V.14 : Evolution des concentrations en oxygène atomique (en haut) et en NO (en bas) en fonction du temps en sortie du 1<sup>er</sup> réacteur élémentaire ( $D = 12,9 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NO}]_{\text{ini}} = 1000 \text{ ppm}$ , Densité d'énergie =  $130 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ )

Si l'on observe l'évolution des concentrations sur des durées de l'ordre de quelques millisecondes, on peut remarquer l'apparition d'un régime pseudo-stationnaire en sortie de chaque réacteur élémentaire. Nous pouvons alors déterminer le nombre de réacteurs élémentaires (et donc la longueur de réacteur) requis pour traiter efficacement la quantité de

NO introduite. La figure suivante présente l'évolution des concentrations en NO, NO<sub>2</sub> et O en sortie du premier et du dernier réacteur élémentaire, ainsi que tout le long du réacteur :

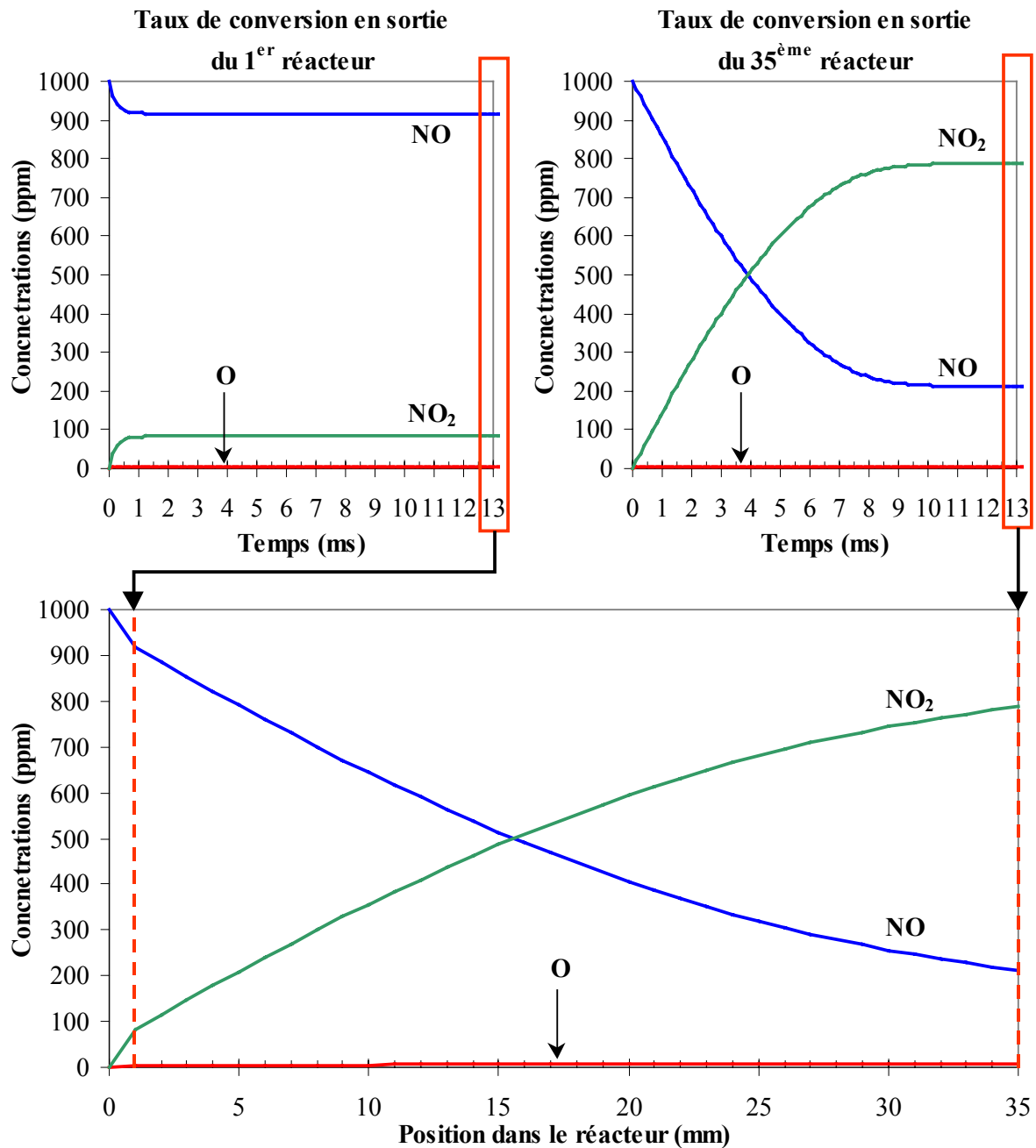


Figure V.15 : Concentrations instantanées en NO, NO<sub>2</sub> et en oxygène atomique en sortie du 1<sup>er</sup> et du 35<sup>ème</sup> réacteur élémentaire (respectivement en haut à gauche et en haut à droite) et évolution des concentrations en fonction de la position dans le réacteur (en bas) :  $D = 12,9 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NO}]_{\text{ini}} = 1000 \text{ ppm}$ , Densité d'énergie =  $130 \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$

Nous pouvons constater que la durée nécessaire à l'établissement d'un régime pseudo-stationnaire varie en fonction du réacteur élémentaire (1 ms pour le premier réacteur contre 10 ms pour le 35<sup>ème</sup>). La mesure du taux de conversion des différentes espèces en sortie de

chaque réacteur élémentaire après établissement du régime pseudo-stationnaire permet de d'afficher la variation du taux de conversion de NO en NO<sub>2</sub> en fonction de la distance dans le réacteur (courbe du bas).

Nous pouvons alors constater que pour une concentration initiale de NO de 1000 ppm et une densité d'énergie de 130 J.L<sup>-1</sup>, la quantité d'oxygène atomique introduite dans le réacteur est insuffisante pour atteindre le taux de conversion maximal (environ 85 %). En revanche, pour la même densité d'énergie, le taux de conversion maximal sera atteint dès le milieu du réacteur (entre le 15<sup>ème</sup> et le 20<sup>ème</sup> réacteur élémentaire) lors du traitement de 250 ppm de NO introduits, comme le montre la Figure V.16.

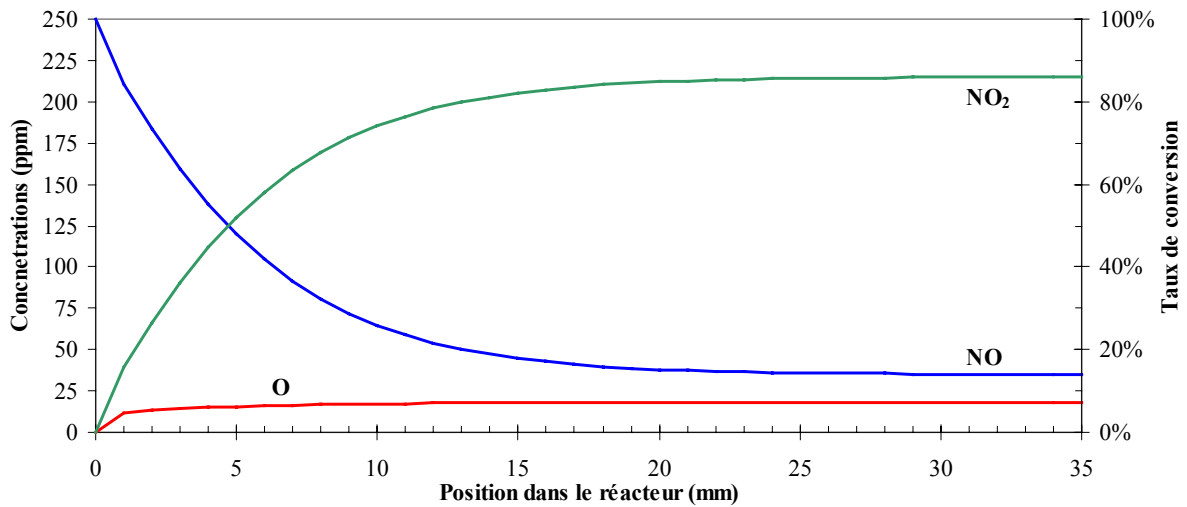


Figure V.16 : Evolution des concentrations en NO, NO<sub>2</sub> et en oxygène atomique en fonction de la position dans le réacteur pour une concentration initiale en NO de 250 ppm (D = 12,9 NL.min<sup>-1</sup>, T = 150°C, Densité d'énergie = 130 J.L<sup>-1</sup>)

L'étude que nous venons de présenter pourrait être élargie par l'introduction dans l'effluent d'eau et de COV qui viendraient piéger une partie du NO<sub>2</sub> sous forme d'acide nitrique (réaction avec l'eau condensée sur les parois) et de R-NO<sub>x</sub> (réaction avec des radicaux carbonés introduits en même temps que l'oxygène lors des impulsions). L'introduction de COV serait aussi responsable de l'apparition d'une réaction compétitive de consommation de l'oxygène atomique conduisant à la formation de CO<sub>2</sub>.

## CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons simulé le comportement du réacteur. Cette modélisation a pour but de valider la compréhension du fonctionnement du réacteur fil-cylindre et le rôle des paramètres liés à la formation de l'oxygène atomique.

Le caractère impulsionnel de la décharge et les effets importants du vent électrique sur l'hydrodynamique dans le réacteur fil-cylindre nous ont incité à proposer un modèle macroscopique basé sur un ensemble de 35 réacteurs élémentaires parfaitement agités en régime dynamique mis en série. Un flux impulsionnel d'oxygène atomique est introduit dans chaque réacteur élémentaire pour traduire la formation d'espèces actives par la décharge.

Le modèle utilisé a été testé sur un système cinétique représentant les processus majoritaires de formation de l'oxygène atomique et d'oxydation de NO. La connaissance des mécanismes réactionnels, acquise par marquage isotopique, nous a permis de proposer un modèle macroscopique à trois réactions. Le mélange simplifié utilisé pour la simulation est donc un mélange N<sub>2</sub> (89,9 %) O<sub>2</sub> (10 %) et NO (250 à 1000 ppm), le réactif introduit dans chaque réacteur élémentaire étant l'oxygène atomique. Les spécificités physico-chimiques des réactions en phase plasma (phénomènes de transport, niveaux d'excitation, gradients thermiques...) ont été implicitement prises en compte dans le modèle par l'utilisation de constantes apparentes différentes de celles proposées dans la littérature. Toutefois, le rôle de l'eau n'est pas introduit ce qui interdit l'approche des bilans par la formation d'acides nitreux et nitrique.

Après avoir dimensionné physiquement le réacteur (volume des réacteurs élémentaires, du temps de séjour du gaz...) et électriques (calcul du débit d'oxygène atomique injecté dans chaque réacteur élémentaire en fonction de la densité d'énergie, du gap, de la charge électrique...), nous avons pu constater, pour de nombreux paramètres expérimentaux, la bonne correspondance entre modèle et expérience qui valide le modèle. Nous avons alors pu déterminer, grâce à ces simulations, le temps d'établissement d'un régime pseudo-stationnaire (10 ms environ) et l'évolution de la concentration des espèces NO, NO<sub>2</sub> et O en fonction de la concentration initiale en NO et le long de la trajectoire des gaz dans le réacteur.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

- [1] Simulation d'un réacteur tubulaire isotherme à injection multiple pour l'étude des réactions d'oxydes d'azote, F. Rousseau & E. Lemaire, projet de calcul de réacteurs du DEA de Chimie Appliquée et Génie des Procédés Industriels (Université Paris VI), **2002**
- [2] E. Odic, Thèse de doctorat de l'Université Pierre & Marie Curie (Paris VI), **1998**
- [3] Hydrodynamical simulation of the electric wind by successive streamers in a point-to-plane reactor, J-F. Loiseau, J. Batina, F. Noël & R. Peyrous, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2002**, vol.35, pp. 1020-1031
- [4] Cours de calcul de réacteurs du Professeur J. Amouroux, Université Paris VI
- [5] The corona discharge, its properties and specific uses, M. Goldman, A. Goldman & R.S. Sigmond, *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, Vol.57, n°9, pp.1353-1362
- [6] Experimental study of ozone synthesis, A.A. Garamoon, F.F. Elakshar, A.M. Nossair & E.F. Kotp, *Plasma Sources Sci. Techol.*, **2002**, vol.11, pp.254-259
- [7] Hydrodynamic and electrical characterization of a corona discharge plasma reactor, E. Francke, S. Robert, J. Amouroux, *Journal of High Temperature Material Processes*, **1999**, Vol.4, n°1, pp.139-150
- [8] Conception d'un réacteur dynamique de dépollution par procédé plasma hors-équilibre à pression atmosphérique à l'aide d'une molécule modèle, S. Robert, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **2001**
- [9] Hydrodynamic modeling and reactionnal study by isotopic labeling on a de-NO<sub>x</sub> DBD processing, F. Daou, J. Roussel, A Vincent & J. Amouroux, article soumis à *Energy and Fuels*
- [10] Numerical Simulations of Corona Discharge and Reactive Species Generation in Wire-Cylinder and Wire-Plate Reactors for Flue Gas Cleaning, Y-H. Kim, S.H. Hong, Y-S. Hwang & Y-H. Song, 14<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry, 2-6 Août **1999**, Prague (République Chèque)
- [11] Electrohydrodynamic flow associated with unipolar charge current due to corona discharge from a wire enclosed in a rectangular shield, J.Q. Feng, *Journal of Applied Physics*, **1999**, vol.86, n°5, pp.2412-2418
- [12] Effects of process variables on NO<sub>x</sub> conversion by pulsed corona discharge process, D-J. Kim, Y. Choi & K-S. Kim
- [13] Simulation d'un réacteur plasma, E. Santirso, Rapport de stage de microthèse, ENSCP, **2002**
- [14] Experimental and simulation study of NO<sub>x</sub> removal with a DBD wire-cylinder reactor, A. Vincent, F. Daou, E. Santirso, M. Mosciosa & J. Amouroux, E-MRS Symposium G : TPP 7, Strasbourg, june 18-21, **2002**



[15] R. Atkinson, D. L. Baulch, R.A. Costa, R.F. Hampson, J.A Kerr & J. Troe, *J. Physical and Chemical reference data*, **1997**, vol.26, pp.521

[16] Kinetic Modeling Study on the potential of Staged Combustion in Gas turbines for the reduction of nitrogen oxide emissions from biomass IGCC plants, E.C. Zabetta, P. Kilpinen & M. Hupa, *Energy and Fuels*, **2000**, vol.14, pp.751-761

[17] Dependence of the oxidation properties of a dielectric barrier discharge in air on the plasma and gas temperatures, M. Dhainaut, E. Odic, M. Goldman, A. Goldman & C. Karimi, 8<sup>th</sup> International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, July 21<sup>st</sup> to 25<sup>th</sup>, **2002**, Pühajärve (Estonia)



## **Conclusion générale**

## CONCLUSION GENERALE

La dépollution des oxydes d'azotes dans un mélange contenant des COV a été abordée par la conception d'un réacteur à décharge impulsionnelle en configuration fil-cylindre. Ce choix technique permet en effet d'envisager le traitement d'importants débits gazeux par la multiplication des réacteurs élémentaires de dépollution qui peuvent alors être disposées en parallèle.

Le choix d'une configuration fil-cylindre exigeait de disposer d'une série de décharges électriques réparties de façon régulière le long de l'axe du réacteur. Ces décharges ont dû être électriquement qualifiées de manière à obtenir le bilan électrique du procédé. La nature du matériau diélectrique employé joue par ailleurs un rôle important sur le rendement énergétique de la décharge et les réactions de surface en raison de ses propriétés électriques et catalytiques. Enfin, les caractéristiques physiques de l'électrode haute-tension (profil, diamètre) qui permettent de reprendre un concept d'électrode multipointe (géométrie favorisant la réalisation des zones de décharge) sont associées les propriétés chimiques du métal utilisé.

A partir de cette base technique, la première phase de la caractérisation du réacteur de dépollution a consisté en une étude électrique de la décharge impulsionnelle. Les mesures de fréquence, de tension de claquage ou d'énergie élémentaire de la décharge ont ainsi permis de quantifier, pour une électrode métallique à niveau de fermi connu, le flux impulsionnel d'électrons responsable de la création des radicaux à l'origine du processus de dépollution dans l'espace interélectrode. Cet espace est par ailleurs marqué par d'importants phénomènes convectifs se traduisant par une hydrodynamique de mélange caractérisée par la vitesse de l'impulsion électrique ( $10^5$  à  $10^6$  m.s<sup>-1</sup>) et de la fréquence des phénomènes impulsionnels (45 kHz). Les spécificités des phénomènes élémentaires, tant au niveau électrique qu'hydrodynamique et chimique représentent donc la base de travail définissant le réacteur élémentaire. De la multiplication des décharges le long de l'axe de l'électrode haute-tension découle ainsi une structure de type pseudo-réacteur tubulaire à régime impulsionnel.

La deuxième étape de cette étude avait pour but de qualifier le moteur réactionnel de la décharge. Les bilans matière effectués par les voies classiques (GC-MS) ont montré à la fois le principe de l'oxydation du NO en NO<sub>2</sub> mais également la formation des R-NO<sub>x</sub>, du CO<sub>2</sub> et d'espèces hydrocarbonées produites par association radicalaire. En choisissant d'interpréter les phénomènes d'oxydation à partir de l'oxygène actif produit, nous avons cherché à savoir quel oxydant, de O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ou CO<sub>2</sub>, était à l'origine de la formation des différentes espèces produites à partir du couple COV (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) / NO, et par quels mécanismes.

Le marquage isotopique de l'oxygène moléculaire ouvre la voie à une distinction entre oxygène atomique issu de O<sub>2</sub>, de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O et valide la compréhension des processus réactionnels initiés par les impacts électrons-molécules. Dès lors, l'identification des chemins réactionnels devient plus cohérente et permet d'approcher la part respective de chacun des radicaux primaires produits par la décharge. Cette approche démontre, outre l'intérêt majeur du marquage isotopique, le rôle joué par l'oxygène atomique produit par <sup>18</sup>O<sub>2</sub> et C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>.

Cette notion de bilan matière réactionnel étant acquise, il nous est devenu possible d'aborder la modélisation macroscopique du réacteur tubulaire impulsif. L'approche de type multiréacteurs agités en régime dynamique répond bien à la description hydrodynamique et réactionnelle tel que nous avons pu en définir les bases dans les approches électriques et chimiques. Peu de travaux avaient abordé une telle étude, et le choix d'une modélisation globale selon une analyse basée sur les caractéristiques impulsives de phénomènes électriques a constitué une phase importante du travail afin de valider sur le couple NO-NO<sub>2</sub> les mécanismes contrôlant le fonctionnement du réacteur. Les processus radicalaires peuvent dès lors être couplés à l'intensité du flux impulsif, même si certaines incertitudes demeurent en matière d'efficacité de transfert d'énergie lors des impacts électrons-molécules.

Nous noterons que la représentation du réacteur global comme une série de réacteurs parfaitement agités, qui permet de considérer la succession de décharges élémentaires subies par le gaz à traiter, décrit bien le comportement du réacteur expérimental pour différents paramètres opératoires et témoigne de la bonne approche du modèle NO / NO<sub>2</sub>. L'écart observé entre le modèle et l'expérience pour le bilan matière en NO<sub>2</sub> traduit enfin le rôle de la formation de HNO<sub>3</sub> et des R-NO<sub>x</sub> dans le piégeage d'une partie des NO<sub>x</sub>.

L'étude engagée constitue donc un outil bien adapté à la compréhension des phénomènes élémentaires en décharge impulsionnelle à barrière diélectrique.



## Liste des publications



**Publications internationales :**

- 1- Electrical characterization of DBD wire-cylinder reactor: influence of operating parameters and by-products analysis, A. Vincent, F. Daou, S. Robert, E. Francke, S. Cavadias & J. Amouroux, Proceedings of 15th International Symposium on Plasma Chemistry, Vol. 7 (2001), pp.3141-3147
- 2- Removal of nitric oxide by point to plane and multipoint to plane DBD in exhaust vehicle gases, F. Daou, A. Vincent, S. Robert, E. Francke, S. Cavadias & J. Amouroux, Proceedings of 15th International Symposium on Plasma Chemistry, Vol. 7 (2001), pp.3023-3029
- 3- Isotopic GC/MS study to identify the mechanism of acetaldehyde decomposition in a dielectric barrier discharge, S. Robert, A. Vincent, F. Daou, E. Francke, S. Cavadias, M.F. Gonnord, J. Amouroux, Proceedings of 15th International Symposium on Plasma Chemistry
- 4- Characterization of the chemical behavior of a DBD wire-cylinder reactor for NO<sub>x</sub> removal – Determination of reactional pathways by isotopic labeling, A. Vincent, F. Daou & J. Amouroux, Accepté par le comité de lecture du *Journal of High Temperature and Material Processing*
- 5- Point and multipoint to plane barrier discharge process for removal of NO<sub>x</sub> from engine exhaust gases – Understanding of the reactional mechanism by isotopic labeling, F. Daou, A. Vincent, E. Francke, S. Cavadias & J. Amouroux, Accepté par le comité de lecture de *Plasma Chemistry & Plasma Processing*
- 6- Experimental and simulation study of NO<sub>x</sub> removal with a DBD wire-cylinder reactor, A. Vincent, F. Daou, E. Santirso, M. Moscova & J. Amouroux, E-MRS Symposium G : TPP 7, Strasbourg, June 18-21, 2002
- 7- Removal of NO<sub>x</sub> from simulated exhaust gas in DBD reactors – Understanding of the reactional mechanisms by isotopic labeling, F. Daou, A. Vincent & J. Amouroux, E-MRS Symposium G : TPP 7, Strasbourg, June 18-21, 2002

**Présentation orale lors d'un congrès :**

- 1- Experimental and simulation study of NO<sub>x</sub> removal with a DBD wire-cylinder reactor A. Vincent, F. Daou, E. Santirso, M. Moscova & J. Amouroux E-MRS Symposium G : TPP 7 (Strasbourg, June 18-21, 2002)

**Publications nationales :**

- 1- Développement d'un protocole analytique pour la qualification du procédé plasma, A. Vincent, S. Robert, F. Daou, M-F. Gonnord, J. Amouroux, S. Cavadias, E. Franke, ARC GIE PSA-Renault-ECODEV, 28 mars 2000, Ecole Polytechnique
- 2- Mise en place et caractérisation d'un réacteur de type fil-cylindre, analyse par GC-MS des produits de décharge du mélange industriel avec 10% d'eau et à température de 150°C, A. Vincent, F. Daou, S. Robert, E. Franke, S. Cavadias, M-F. Gonnord, J. Amouroux, ARC GIE PSA-Renault-ECODEV, 24 octobre 2000, Supélec

- 3- Identification des produits issus du traitement par une décharge impulsionnelle du mélange gazeux industriel chauffé et hydraté. Etude de l'évolution des  $\text{RNO}_x$  en fonction des gaz traités et du diélectrique, F. Daou, A. Vincent, S. Robert, E. Franke, S. Cavadias, J. Amouroux, ARC GIE PSA-Renault-ECODEV, 24 octobre 2000, Supelec
- 4- Rôle de l'oxygène marqué  $^{18}\text{O}$  dans l'identification des mécanismes réactionnels S. Robert, F. Daou, A. Vincent, E. Franke, S. Cavadias, J. Amouroux, ARC GIE PSA-Renault-ECODEV, 24 octobre 2000, Supelec
- 5- Mise en place et caractérisation d'un réacteur de dépollution par procédé plasma hors équilibre à pression atmosphérique, A. Vincent, F. Daou, J. Amouroux, Journées de l'école doctorale "Génie des Procédés et Haute Technologie", 22-24 janvier 2001, ENSCP
- 6- Optimisation du réacteur Fil-Cylindre avec le mélange industriel – Analyse des composés carbonés issus de la décharge par GC-MS – Analyse des  $\text{NO}_x$  et du CO par analyseur de gaz, A. Vincent, F. Daou, S. Robert, E. Franke, S. Cavadias, M-F. Gonnord, J. Amouroux, ARC GIE PSA-Renault-ECODEV, 07 février 2001, Supelec
- 7- Identification des produits de décomposition du mélange gazeux industriel chauffé et hydraté. Etude de l'évolution des  $\text{NO}_x$  en fonction de la puissance de la décharge et du diélectrique, F. Daou, A. Vincent, S. Robert, E. Franke, S. Cavadias, J. Amouroux, ARC GIE PSA-Renault-ECODEV, 07 février 2001, Supelec
- 8- Influence de différents paramètres physiques sur le comportement électrique et sur l'efficacité d'un réacteur fil-cylindre adapté au traitement des  $\text{NO}_x$  – Détermination des mécanismes réactionnels par substitution isotopique avec  $^{18}\text{O}$ , A. Vincent, F. Daou, E. Franke, S. Cavadias, M-F. Gonnord, J. Amouroux, ARC GIE PSA-Renault-ECODEV, 06 septembre 2001, Supelec
- 9- Mise au point et utilisation de réacteurs plasma type DBD au traitement des  $\text{NO}_x$  dans un mélange gazeux simulant un échappement automobile, A. Vincent, F. Daou, E. Franke, S. Cavadias, M-F. Gonnord, J. Amouroux, ARC GIE PSA-Renault-ECODEV, 30 avril 2002, CORIA, Rouen
- 10- Conception et caractérisation d'un réacteur DBD de dépollution des gaz des échappements automobiles à mélange pauvre. (Configuration pointe/plan et multipointes/plan), F. Daou, A. Vincent, S. Robert, E. Franke, S. Cavadias, J. Amouroux, ARC GIE PSA-Renault-ECODEV, 30 avril 2002, CORIA, Rouen

## **Annexes du chapitre III**

## I. NIVEAUX D'ENERGIE DES DIFFERENTS ETATS DE N<sub>2</sub> ET O<sub>2</sub>

### I.1. Etat fondamental et premiers états excités de la molécule N<sub>2</sub>

Dans son état fondamental, la molécule d'azote peut être représentée par son diagramme d'orbitales moléculaires (Figure AIII.1-a) tandis qu'un diagramme d'énergie potentielle fait apparaître les énergies de ses premiers états excités (Figure AIII.1-b) :

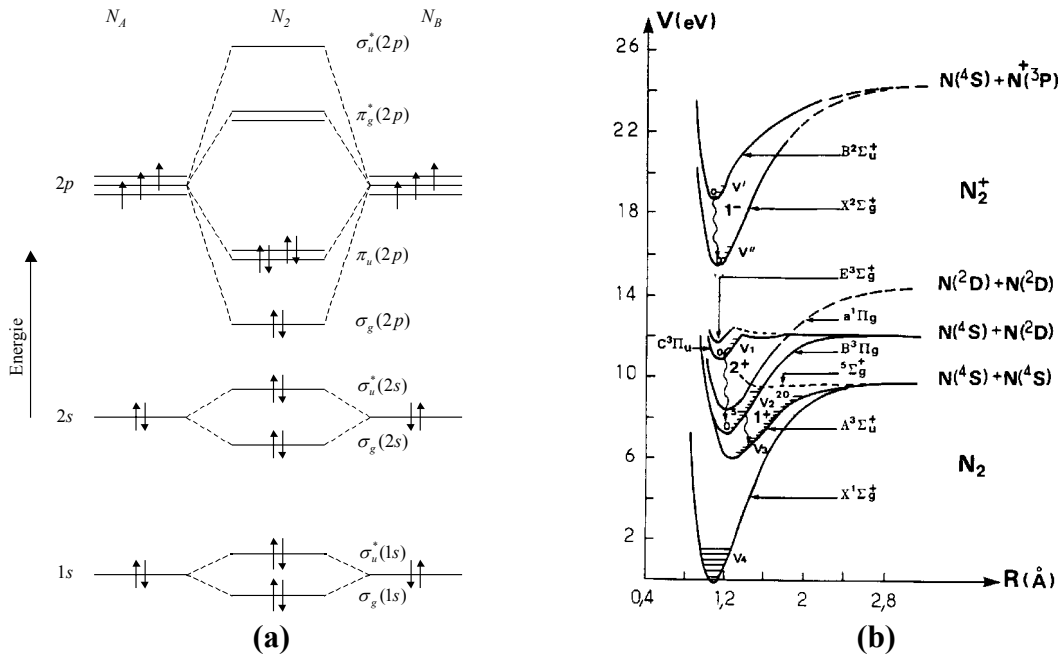


Figure AIII.1 : Diagrammes de niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de l'azote<sup>[9]</sup> (a) et d'énergie potentielle de N<sub>2</sub> et N<sub>2</sub><sup>+</sup> [1] (b)

N		N <sup>+</sup>		N <sub>2</sub>		N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
Niveau	E(eV)	Niveau	E(eV)	Niveau	E(eV)	Niveau	E(eV)
fondamental <sup>4</sup> S	0	fondamental <sup>3</sup> P	0	fondamental X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	0	fond X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	0
métastable <sup>2</sup> D	2,38	métastable <sup>1</sup> D	1,90	1 <sup>er</sup> rot. J=0, J=1	5.10 <sup>-4</sup>	1 <sup>er</sup> rot. J=0, J=1	5.10 <sup>-4</sup>
métastable <sup>2</sup> P	3,57	métastable <sup>1</sup> S	4,05	1 <sup>er</sup> vibr. v=0, v=1	0,287	1 <sup>er</sup> vibr. v=0, v=1	0,267
1 <sup>er</sup> radiatif <sup>4</sup> P	10,3	1 <sup>er</sup> radiatif <sup>5</sup> S	5,85	métastable a <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup>	7,5	radiatif B <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	3,16
ionisation	14,54	ionisation	29,60	radiatif A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	6,22	radiatif C <sup>2</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	8,01
				radiatif B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>	7,39	radiatif A <sup>2</sup> Π <sub>u</sub>	16,71
				radiatif C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub>	11,05	ionisation	27,1
				ionisation	15,7	dissociation	8,72
				dissociation	9,76		

Tableau AIII.1 : Energies des différents états de l'azote<sup>[2]</sup>

### I.2. Etat fondamental et premiers états excités de la molécule O<sub>2</sub>

Dans son état fondamental, la molécule d'oxygène peut être représentée par son diagramme d'orbitales moléculaires (Figure AIII.2-a) tandis qu'un diagramme d'énergie potentielle fait apparaître les énergies de ses premiers états excités (Figure AIII.2-b) :

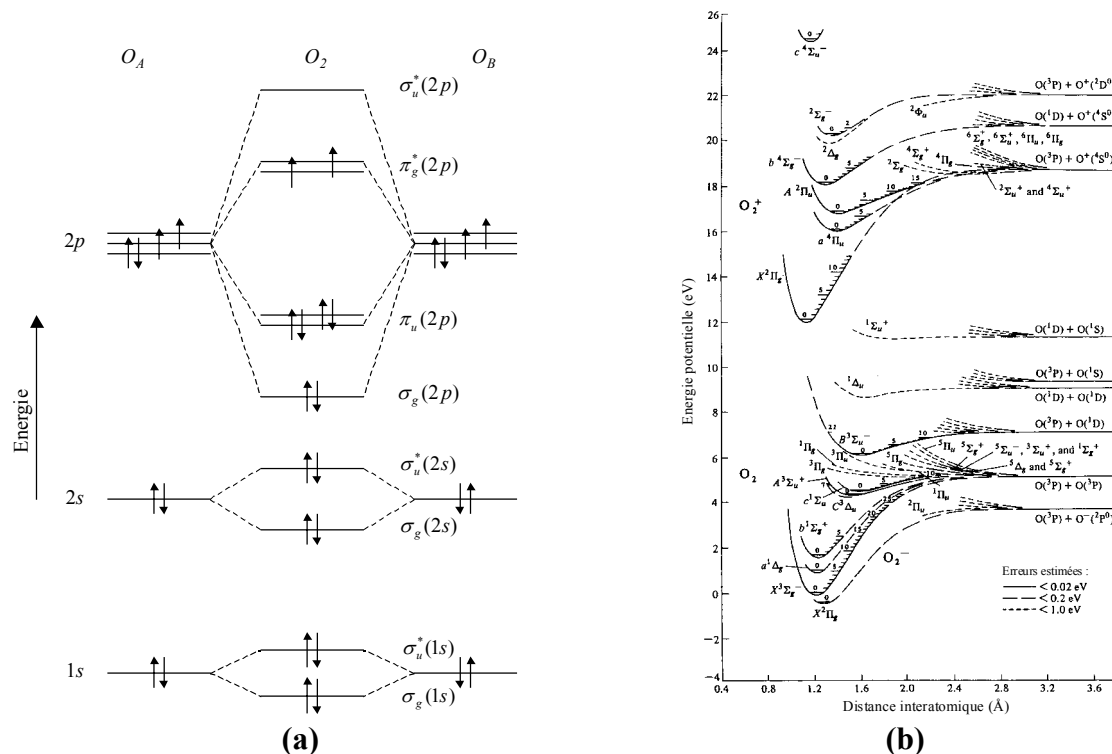


Figure AIII.2 : Diagrammes de niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de l'oxygène (a) et d'énergie potentielle de O<sub>2</sub> et O<sub>2</sub><sup>+</sup> (b)

O		O <sup>+</sup>		O <sub>2</sub>		O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	
Niveau	E(eV)	Niveau	E(eV)	Niveau	E(eV)	Niveau	E(eV)
fondamental <sup>3</sup> P	0	fondamental <sup>4</sup> S	0	fondamental X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup>	0	fondamental X <sup>2</sup> Π <sub>g</sub>	0
métastable <sup>1</sup> D	1,97	métastable <sup>2</sup> D	3,32	1 <sup>er</sup> rot. J=0, J=1	4.10 <sup>-4</sup>	1 <sup>er</sup> rot. J=0, J=1	4.10 <sup>-4</sup>
métastable <sup>1</sup> S	4,19	métastable <sup>2</sup> P	5,01	1 <sup>er</sup> vibr. v=0, v=1	0,191	1 <sup>er</sup> vibr. v=0, v=1	0,226
1 <sup>er</sup> radiatif <sup>5</sup> S	9,14	1 <sup>er</sup> radiatif <sup>4</sup> P	14,8	métastable a <sup>1</sup> Δ <sub>g</sub>	0,98	métastable a <sup>4</sup> Π <sub>u</sub>	3,97
ionisation	13,61	ionisation	35,14	radiatif b <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	1,63	radiatif A <sup>2</sup> Π <sub>u</sub>	4,81
				radiatif A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	4,47	radiatif b <sup>4</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup>	6,01
				radiatif B <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup>	6,7	ionisation	23,7
				ionisation	12,2	dissociation	6,48
				dissociation	5,11		

Tableau AIII.2 : Energies des différents états de l'oxygène<sup>[2]</sup>

## II. DETERMINATION DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION EN ENERGIE DES ELECTRONS D'APRES L'EQUATION DE BOLTZMANN

Sous champ électrique, la fonction de distribution en énergie des électrons à trois dimensions peut être décrite par l'équation de Boltzmann suivante :

$$\frac{\partial f(r, v, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla_r f(r, v, t) + \mathbf{a} \cdot \nabla_v f(r, v, t) = \left. \frac{\partial f(r, v, t)}{\partial t} \right|_{\text{collision}}$$

avec  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  = fonction de distribution en énergie des électrons dans l'espace des phases à 6 dimensions (3 de position et 3 de vitesse).

$\mathbf{r}$  = vecteur position

$\mathbf{v}$  = vecteur vitesse de l'électron

$\mathbf{a}$  = vecteur accélération =  $\mathbf{F}/m_e$  avec  $\mathbf{F}$  = force de Lorentz =  $q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \wedge \mathbf{B})$  où  $q$  est la charge de l'électron,  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{B}$  sont respectivement les vecteurs champs électrique et magnétique appliqués à l'électron

$\nabla_r = (\hat{x}\partial/\partial x + \hat{y}\partial/\partial y + \hat{z}\partial/\partial z)$

$\nabla_v = (\hat{x}\partial/\partial v_x + \hat{y}\partial/\partial v_y + \hat{z}\partial/\partial v_z)$

A pression atmosphérique, la FDEE dépend essentiellement du champ réduit  $E/N^{[3]}$ , et peut être déterminée grâce à des code de calcul :

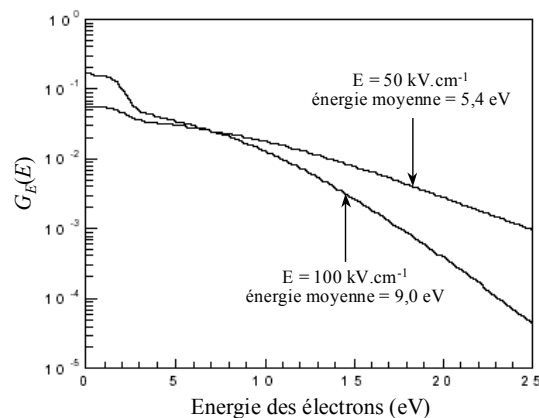


Figure III.1 : FDEE calculée pour une décharge dans l'air à pression atmosphérique avec différentes valeurs de champ électrique<sup>[4]</sup>

## III. ANALYSES DES GAZ EN SORTIE DE REACTEUR

### III.1. Analyse des NO<sub>x</sub> et du CO

#### III.1.1. L'analyseur de gaz

La mesure des concentrations en NO<sub>x</sub> (NO et NO<sub>2</sub>) et du CO ont été faites en ligne grâce à un analyseur de gaz (Quintox Kane-May) qui permet les mesures simultanées des concentrations en NO, NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et HC. Les mesures sont effectuées à raison d'environ une mesure toutes les deux secondes. Le gaz est prélevé au moyen d'une canne de

prélèvement reliée à l'analyseur par un tuyau de 5 mètres de longueur non chauffé. Dans le cadre de cette étude, nous n'avons considéré que les mesures de NO, NO<sub>2</sub> et CO car les concentrations de CO<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub> ne variaient pas de manière significative et les mesures de HC (méthane) et de SO<sub>2</sub> étaient sans objet. Le tableau suivant récapitule le domaine de validité et la précision des mesures de concentration pour les différents gaz mesurables :

Gaz analysé	Gamme d'utilisation	Précision	Résolution
O <sub>2</sub>	0-25 %	0,1 à 0,2 %	0,1 %
CO	0-10000 ppm	20 ppm pour [CO] < 400 ppm 5 % pour [CO] < 2000 ppm 10 % pour [CO] > 2000 ppm	1 ppm
	0,1-10 %	+/- 5 %	0,01 %
NO	0-5000 ppm	5 ppm pour [NO] < 100 ppm 5 % pour [NO] > 100 ppm	1 ppm
NO <sub>2</sub>	0-1000 ppm	+/- 5 ppm	1 ppm
SO <sub>2</sub>	0-5000 ppm	5 %	1 ppm
CO <sub>2</sub>	0-10 %	+/- 0,3 %	0,1 %
Hydrocarbures (HC)	0-5 % (méthane)	5 %	0,01 %

*Débit minimum: 2 L/min - Mesure de la température du gaz: 0 à 1000°C (+/- 1 à 3°C)*

Tableau AIII.3 : Gamme d'utilisation et précision des mesures avec l'analyseur de gaz

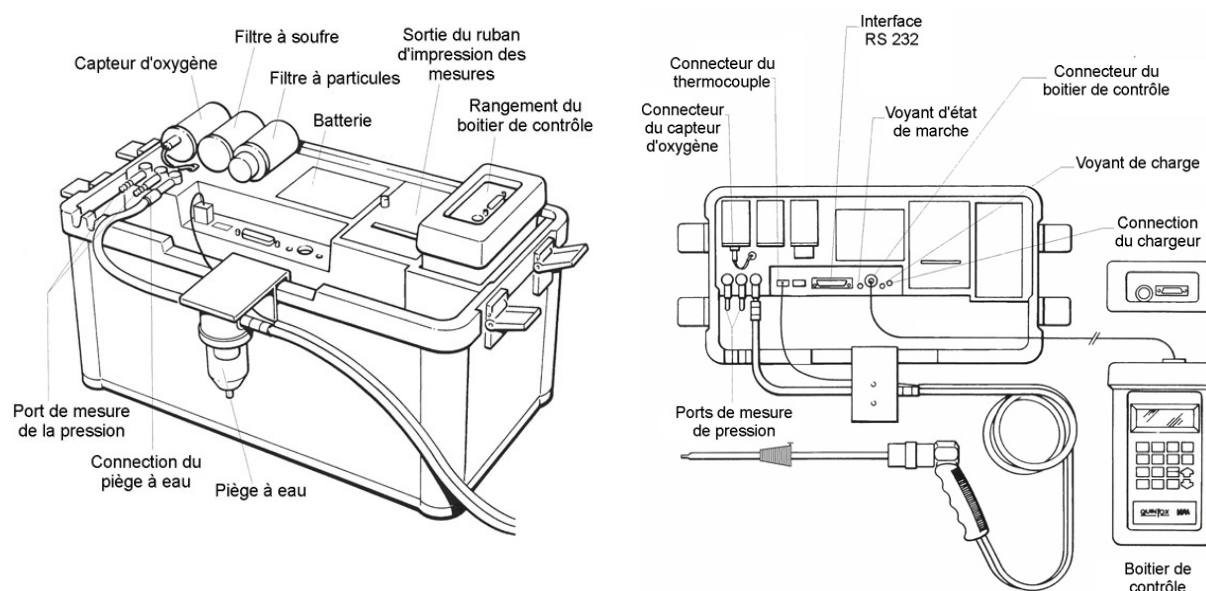


Figure AIII.3 : Analyseur de gaz Quintox / Kane-May

### III.1.2. Validation du protocole de mesure

Les mesures de concentration de NO effectuées à l'aide de l'analyseur de gaz ont été validées par mesure directe en sortie de bouteille de gaz (bouteille Air Liquide livrée avec

certificat d'étalonnage : NO 1800 ppm  $\pm$  30 ppm dans N<sub>2</sub>) ou après dilution dans N<sub>2</sub> et comparées aux mesures obtenues avec des tubes colorimétriques normalisés de la marque Gastec (quantification des NO<sub>x</sub> dans un intervalle allant de 50 à 2500 ppm avec une précision de lecture de l'ordre de 10 %). La dilution d'un facteur deux du NO dans N<sub>2</sub> a été réalisée au moyen des régulateurs-débitmètres massiques (précision :  $\pm$  1 %).



Figure AIII.4 : Tubes colorimétriques normalisés et pompe de prélèvement Gastec pour les mesures de concentration des NO<sub>x</sub> (50 à 2500 ppm) et de CO (0,1 à 5 %)

	<b>Bouteille de NO (Air Liquide)</b> (1800 ppm $\pm$ 30 ppm)	<b>Dilution d'un facteur 2</b> (900 ppm $\pm$ 25 ppm)
<b>Tube Dräger</b>	1900 ppm $\pm$ 200 ppm	950 $\pm$ 100 ppm
<b>Analyseur de gaz</b>	1750 ppm $\pm$ 90 ppm	850 $\pm$ 40 ppm

Tableau AIII.4 : Validation croisée de la quantification des NO<sub>x</sub> par analyseur de gaz et par tubes colorimétriques

L'utilisation de l'analyseur de gaz en sortie de réacteur pose toutefois un problème majeur : comme le tuyau conduisant les gaz de la canne de prélèvement à l'analyseur fait cinq mètres de longueur et qu'il n'est pas chauffé, la vapeur d'eau en sortie de réacteur peut se condenser, piégeant ainsi une partie du NO<sub>2</sub> susceptible d'être produit par oxydation de NO sous l'effet de la décharge.

### III.2. Analyse des COV par GC-MS

Des techniques modernes comme la GC-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) permettent d'analyser un grand nombre de composés contenus dans un échantillon et à des quantités extrêmement faibles à détecter. C'est un atout certain dans le cas lors de l'étude des polluants atmosphériques pour lesquels il n'est pas rare de vouloir identifier et quantifier un seul produit présent à l'état de traces (quelques ppm à quelques ppb de l'échantillon total) dans le mélange.

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode d'analyse par séparation s'appliquant aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans



décomposition qui semble particulièrement bien adaptée à ces exigences. La colonne chromatographique retarde sélectivement la progression des solutés qui débouchent à la sortie de la colonne en ordre successif. Si la chromatographie permet de séparer correctement les différents constituants d'un mélange, il est néanmoins délicat de se livrer à une interprétation structurale permettant une identification certaine, car les paramètres déduits de la rétention sélective des solutés au travers de la colonne sont souvent lourds à manier. L'apport d'une deuxième dimension analytique par couplage entre la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse est une solution extrêmement efficace pour l'identification et la quantification des composés de l'analyte.

Le GC-MS dont nous disposons permet l'identification des composés par comparaison des spectres de masse obtenus avec une bibliothèque de 62.000 spectres de masses. La limite de détection est de l'ordre du ppm en mode "full scan" (balayage d'un grand intervalle de masses : typiquement de  $m/z = 10$  à 200) et de l'ordre du ppb en mode "SIR" (sélection d'une masse particulière).

### **III.2.1. Introduction des échantillons**

Suivant son état (liquide ou gazeux), un échantillon est introduit dans la colonne capillaire au moyen d'un injecteur à septum ou d'une vanne d'injection pour les gaz (vanne 6 voies). Dans cette étude, nous n'avons effectué des analyse GC-MS qu'avec les gaz prélevés en sortie de réacteur (utilisation d'une vanne 6 voies Valco).

Les vannes rotatives sont composées d'une partie (stator) sur laquelle se raccordent les 6 arrivées de gaz, et une partie mobile creusée de six gorges, qui peut tourner de 60° autour de son axe (rotor). Lorsque la vanne est en position balayage (ou remplissage), l'échantillon remplit une boucle externe. En position injection, le contenu de la boucle est transféré dans la colonne.

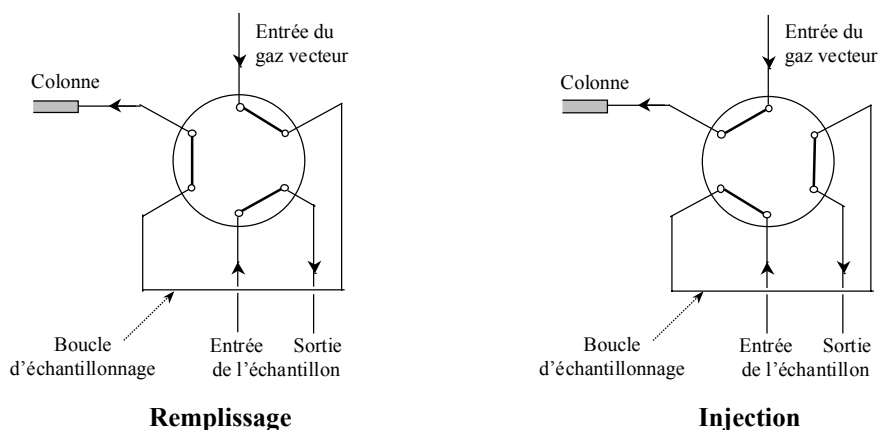


Figure AIII.5 : Vanne d'injection 6 voies en positions remplissage ou injection

La reproductibilité de la quantité injectée inférieure à 1 %, à condition que la température et la pression demeurent constantes dans la boucle d'échantillonnage avant l'injection. Si l'injection est faite à pression atmosphérique, celle-ci peut varier de plus de 1 % au cours d'une journée. De même, si la boucle est à température ambiante, une variation de température de l'ordre de 3°C provoque une variation de la quantité injectée d'environ 1 %.

### III.2.2. Caractéristiques des colonnes capillaires et programmes de température utilisés

La colonne chromatographique est le cœur du chromatographe. Les colonnes capillaires sont aujourd'hui les plus utilisées car elles permettent l'obtention de pics plus étroits que les colonnes remplies, ce qui améliore sensiblement la séparation des constituants physiquement voisins. Les faibles débits de gaz qu'elles autorisent sont parfaitement compatibles avec la qualité de vide nécessaire au bon fonctionnement du spectromètre de masse. Leur diamètre intérieur est généralement compris entre 0,1 et 0,6 mm, leur longueur va de 10 à 100 m et l'épaisseur du film varie de 0,1 à 5 µm. Le tableau suivant récapitule les principales caractéristiques physiques des colonnes capillaires :

	Colonnes capillaires				
Diamètre intérieur (mm)	0,20	0,25	0,32	0,53	0,75
Capacité limite d'échantillon injecté (ng)	5 à 30	50 à 100	400 à 500	1000 à 2000	10000 à 15000
Épaisseur du film (µm)	0,1 à 0,8	0,1 à 1	0,1 à 1,5	0,1 à 2,0	0,1 à 3,0
Efficacité (plateaux théoriques/m)	5000	4170	3330	1670	1170
Débit optimal (ml/min)	0,4	0,7	1,4	2,5	5,0

Tableau AIII.5 : Caractéristiques physiques des colonnes capillaires<sup>[5]</sup>

Le temps de rétention d'un composé est extrêmement sensible aux variations de la température de la colonne. Celle-ci doit donc être soigneusement contrôlée. On utilise généralement un thermostat à bain d'air qui permet soit de fixer la température, soit de la programmer en fonction du temps. Lorsqu'on analyse un échantillon dont les composants sont de volatilités très différentes, les produits légers sortent très tôt et mal séparés tandis que les plus lourds sortent de la colonne au bout d'un temps excessivement long. L'établissement d'un programme de température permet de pallier ces difficultés.

Au cours de cette étude, nous avons essentiellement utilisé deux modèles de colonnes capillaires :

- Colonne CP-PoraPlot Q (Varian-Chrompack) : 25 m – 0,32 mm – 10 µm, gaz vecteur : He, P = 0,5 à 1 kg.cm<sup>-2</sup>, T<sub>max</sub> = 250 °C, phase stationnaire : microbilles de

polystyrène divinyl-benzène, détection des composés volatils et semi-volatils jusqu'à C<sub>6</sub>

- Colonne CP-PoraBond Q (Varian-Chrompack) : 25 m – 0,32 mm – 5 μm, gaz vecteur : He, P = 0,5 à 1 kg.cm<sup>-2</sup>, T<sub>max</sub> = 320 °C, phase stationnaire : film de polystyrène divinyl-benzène, détection des composés volatils et semi-volatils jusqu'à C<sub>12</sub>

Nous pouvons noter que la colonne PoraBond est une version améliorée de la PoraPlot (phase stationnaire identique mais sous forme d'un film autorisant une température maximale supérieure afin de permettre l'analyse de composés plus lourds). L'ordre de sortie des composés est donc assez semblable avec toutefois quelques différences : pics de formaldéhyde, de méthanol et d'éthanol moins bien définis et sortie des R-NO<sub>x</sub> un peu plus précoce par rapport aux autres composés avec la colonne PoraBond.

Ces colonnes ne permettent toutefois pas la séparation des gaz très légers. Ainsi, il est impossible de séparer N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO et NO<sub>2</sub> qui sortiront dans le même pic (pic de l'air).

Les programmes de température utilisés avec ces deux colonnes sont les suivants :

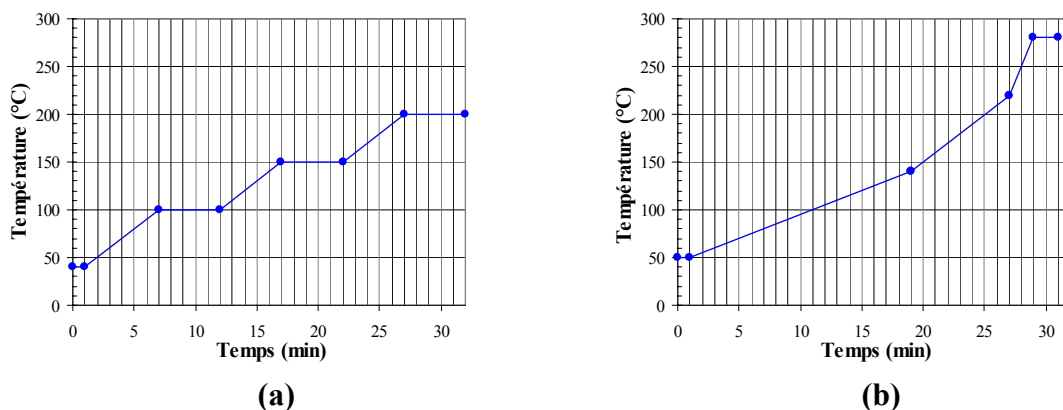


Figure AIII.6 : Programmes de température utilisés avec les colonnes PoraPlot (a) et PoraBond (b)

### *III.2.3. Etalonnage des concentrations mesurées*

La détermination de la quantité de matière d'un composé C présent dans un mélange repose sur la proportionnalité entre l'aire du pic de ce composé et la quantité de matière introduite. Dans le cas de la GC-MS, le chromatogramme affiché par le logiciel d'acquisition correspond à la somme des chromatogrammes obtenus pour chacune des valeurs de m/z "scannée". Ce chromatogramme est désigné par le logiciel sous l'appellation "TIC", signifiant courant ionique total. Pour quantifier le composé C, il convient alors de sélectionner une

valeur particulière de  $m/z$  qui soit caractéristique de ce composé (par exemple  $m/z = 41$  ou  $42$  pour les fragments  $C_3H_5^+$  ou  $C_3H_6^+$  du propylène : voir Figure AIII.7).

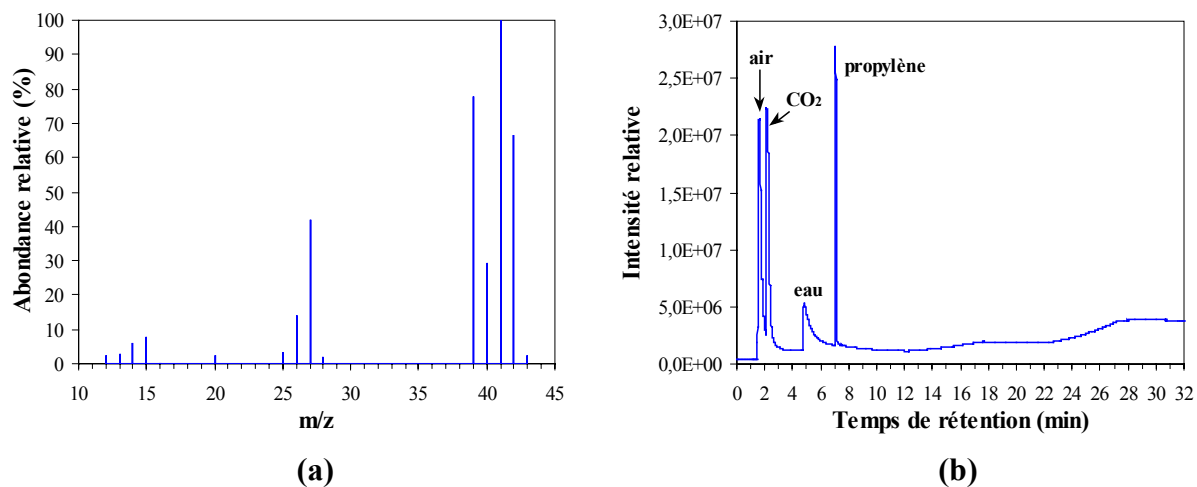


Figure AIII.7 : Spectre de masse du propylène (a) et chromatogramme du mélange  $N_2$  (79,8%),  $O_2$  (10%),  $CO_2$  (10%),  $C_3H_6$  (1000ppmv) et  $NO$  (1000ppmv) obtenu avec la colonne PoraPlot Q (b)

La relation de proportionnalité s'exprime alors de la façon suivante :

$$A_C = K_C \times m_C$$

avec  $A_C$  = aire du pic du composé C

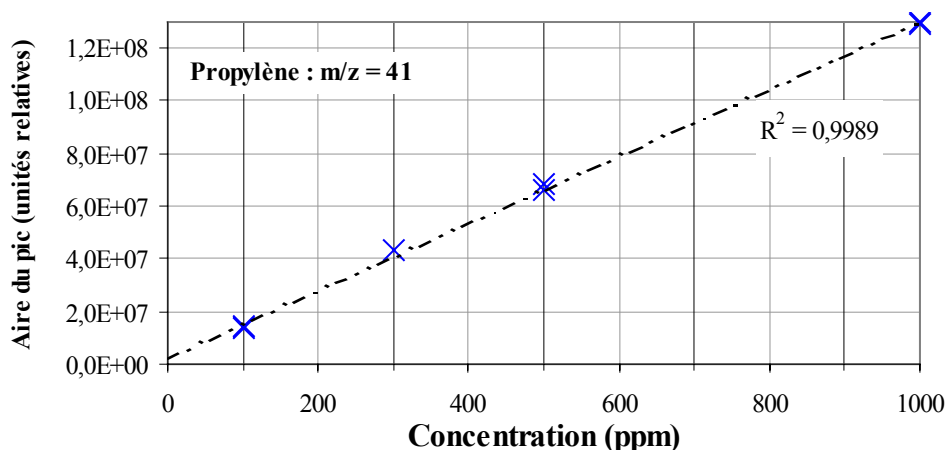
$K_C$  = coefficient de proportionnalité

$m_C$  = masse de C introduite

Le coefficient  $K_C$  est lié à la réponse de l'appareil pour chaque composé et dépend des paramètres opératoires suivants :

- Injection : variation de la quantité de matière injectée (pression exercée sur le piston de la seringue pour introduire l'échantillon dans la vanne, température de l'échantillon au moment de l'injection...)
- Séparation : dépend des propriétés intrinsèques de la colonne
- Détection : dépend des paramètres de réglage du spectromètre de masse (tension appliquée aux lentilles de la source ou au détecteur), de la propreté de la source (variation de l'efficacité d'ionisation par impact électronique)...

La détermination de la concentration d'un composé nécessite donc un étalonnage soigneux par mesures des aires de pics pour différentes concentrations connues du composé C introduit. On obtient ainsi une droite d'étalonnage (Figure AIII.8) sur laquelle on reporte l'aire du pic du composé C issu l'échantillon pour en connaître la concentration.

Figure AIII.8 : Droite d'étalonnage pour le propylène à  $m/z = 41$ 

Pour l'établissement de la droite d'étalonnage du propylène présentée ci-dessus, toutes les concentrations introduites ont fait l'objet de deux mesures excepté pour 300 ppm. Nous pouvons remarquer la très bonne reproductibilité de la méthode qui se traduit par un coefficient de corrélation de la droite très proche de 1.

Les étalons sont préparés par introduction de propylène pur (prélevé à l'aide d'une seringue à gaz en sortie de bouteille Air Liquide) dans une ampoule de dilution d'un litre remplie d'azote. La comparaison des aires de pics requiert d'utiliser la même méthode de prélèvement pour l'échantillon et pour les étalons. C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour un prélèvement par seringue à gaz en sortie de réacteur et non une analyse en ligne. Une conduite de gaz pour l'analyse en ligne favoriserait de surcroît les phénomènes d'adsorption, biaisant ainsi les bilans matière.

Il faut ajouter que toutes les mesures par GC-MS imposent de faire un "blanc" (injection d'air ou d'azote) entre deux injections successives d'échantillon ou d'étalon afin de nettoyer la colonne et de s'assurer que l'aire mesurée n'est pas la superposition du pic de l'échantillon avec un pic résiduel dû à la mesure précédente.

L'étalonnage de la plupart des produits de décharge pose toutefois de sérieux problèmes concernant l'établissement d'un protocole opératoire car ceux-ci ne sont pas toujours disponibles sur le marché (composés instables) ou se trouvent à l'état liquide (impossibilité de comparer les aires de pics entre un composé en faible concentration introduit à l'état gazeux par la vanne 6 voies et le même composé étalon dilué dans un solvant et introduit dans la colonne grâce à un injecteur pour liquides).

### III.2.4. Méthode d'identification des composés par spectrométrie de masse

L'analyse GC-MS d'un échantillon de gaz traité par la décharge et prélevé en sortie de réacteur permet d'obtenir un chromatogramme sur lequel sont représentés de nombreux pics chromatographiques. Il est alors possible d'afficher le spectre de masse du composé en question (Figure AIII.9) qui sera identifié, comme nous l'avons évoqué précédemment, par comparaison avec les nombreux spectres de masse issus de la base de donnée du logiciel d'exploitation du GC-MS (Figure AIII.10) :

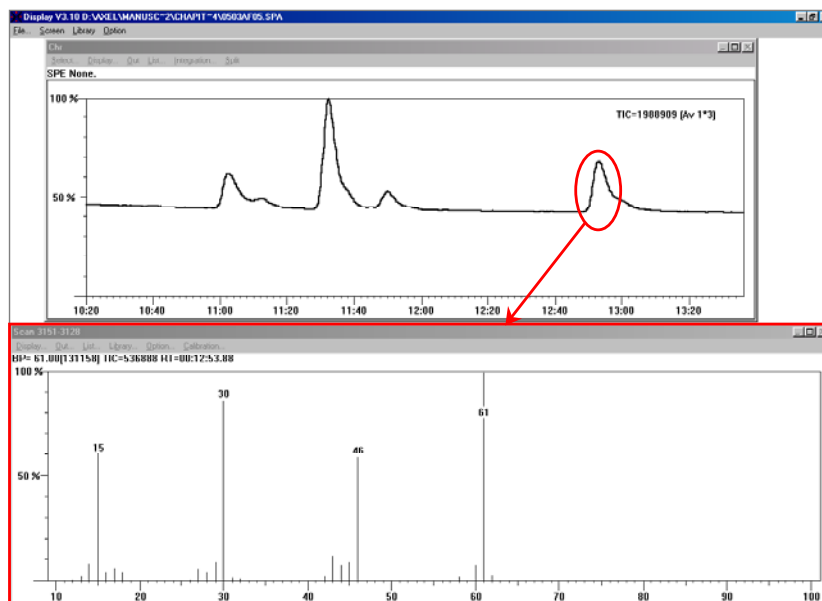


Figure AIII.9 : Saisie d'écran présentant une partie de chromatogramme et le spectre de masse d'un des composés

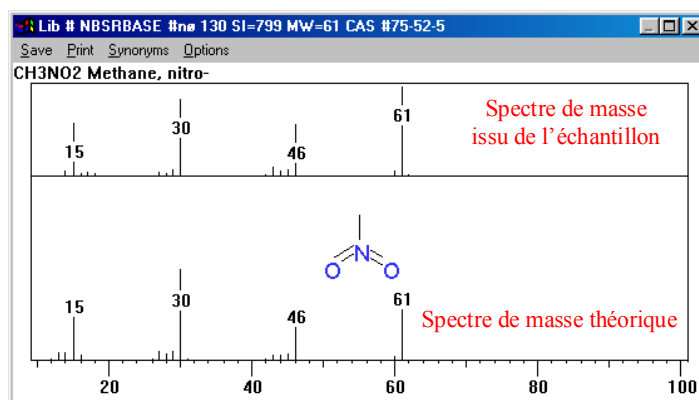


Figure AIII.10 : Identification du composé par comparaison avec la bibliothèque de spectres du logiciel

Pour certaines espèces présentes en trop faibles quantités, les pics chromatographiques sont invisibles sur le chromatogramme présentant le courant ionique total car ils sont noyés dans le bruit de fond. En affichant le chromatogramme correspondant à certaines masses, il est toutefois possible de déceler ces pics. L'identification est toutefois délicate car le bruit de

fond général perturbe le spectre de masse du composé en question. Le logiciel peut alors proposer des molécules “aberrantes” (présence d’atomes non introduits dans le mélange gazeux, masse moléculaire trop élevée pour que le composé puisse être séparé avec la colonne utilisée, temps de rétention incompatible avec ceux observés pour les pics de composés de la même famille...). Ces molécules sont cependant présentes en trop faibles quantités pour être prises en compte au niveau du bilan matière ou pour leur caractère polluant.

#### **IV. PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DANS LES DECHARGES COURONNE**

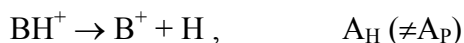
Plusieurs définitions du concept acide-base peuvent être données dont nous ne retiendrons que deux : le concept de Lewis, qui définit le comportement acide-base en terme de donneur ou d’accepteur d’une paire d’électrons, et le concept de Brønsted qui suggère qu’acide et base sont respectivement des donneur et accepteur de proton.

En phase gazeuse, le concept de Brønsted propose de mesurer la force d’une base B par son affinité protonique. Cette quantité ( $A_P$ ) est définie comme l’opposé de l’enthalpie standard de la réaction de rupture hétérolytique d’une liaison :



$A_P$  est donc une mesure d’acidité de l’acide conjugué  $BH^+$  (acidité de Bronsted).

Il est aussi possible de définir une affinité envers l’hydrogène pour une réaction de rupture homolytique de la liaison :



La différence entre deux bases peut s’exprimer en terme d’énergie d’orbitales : la différence d’affinité protonique ou électronique dépend non seulement de la capacité de recouvrement des orbitales HOMO (plus haute orbitale occupée) et LUMO (plus basse orbitale inoccupée) des deux intervenants, mais aussi de l’énergie qui les sépare<sup>[6]</sup>. Pearson a ainsi traduit le caractère dur ou mou des acides et des bases à partir des niveaux d’énergies des orbitales moléculaires HOMO et LUMO<sup>[7]</sup>.

En phase plasma, notamment dans les décharges couronne, les espèces actives formées possèdent une certaine affinité protonique qui peut être interprétée en terme d’acido-basicité. Des études ont été menées pour définir le comportement acido-basique des espèces gazeuses activées non-chargées dans les décharges couronne de type pointe-plan<sup>[8]</sup>. Ces espèces, séparées des ions par interposition d’une grille collectrice entre les deux électrodes, sont

piégées dans un gel hydrorétenteur contenant un indicateur coloré (bleu de bromothymol) disposé sur l'électrode de masse. L'évolution colorimétrique de la surface de ce gel révèle les propriétés chimiques des espèces qui l'atteignent. Sous l'effet de la décharge dans l'air synthétique ( $N_2 + O_2$ ) à pression atmosphérique, une tache circulaire apparaît sur la cible, centrée sur l'axe de la pointe, traduisant le caractère acide des espèces excitées neutres formées dans le plasma.

La comparaison entre les différentes bases peut être faite à partir des valeurs d'affinités protoniques appropriées. Ces valeurs peuvent être trouvées dans la littérature pour des centaines de molécules<sup>[9]</sup>. Parmi les espèces susceptibles de se former dans les décharges couronne, nous pouvons trouver les acides et bases suivants :

Acides			Bases		
Durs	Intermédiaires	Mous	Durs	Intermédiaires	Mous
H <sup>+</sup> CO <sub>2</sub> RCO <sup>+</sup> N <sup>3+</sup>	R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup> NO <sup>+</sup> SO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> Carbènes Pi-accepteurs HO <sup>+</sup> RO <sup>+</sup> O N RO• RO <sub>2</sub> •	H <sub>2</sub> O OH <sup>-</sup> O <sub>2</sub> <sup>-</sup> ROH RO <sup>-</sup> R <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	N <sub>3</sub> <sup>-</sup> N <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>-</sup> R <sup>-</sup> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> CN <sup>-</sup> RNC CO

Tableau AIII.6 : Classification d'acides et de base durs et mous<sup>[9]</sup>

## V. INFLUENCE DU CHAUFFAGE SUR LE BILAN MATIERE DU PROPYLENE

Pour les premières versions du réacteur fil-cylindre mises au point, l'ensemble du flux de gaz à traiter était introduit dans le réacteur après passage dans le système de chauffage. La présence de points chauds à l'intérieur de la cartouche chauffante entraînait toutefois une combustion partielle du propylène se traduisant par l'émission d'éthylène et de CO<sub>2</sub>, comme le montrent les chromatogrammes suivants :



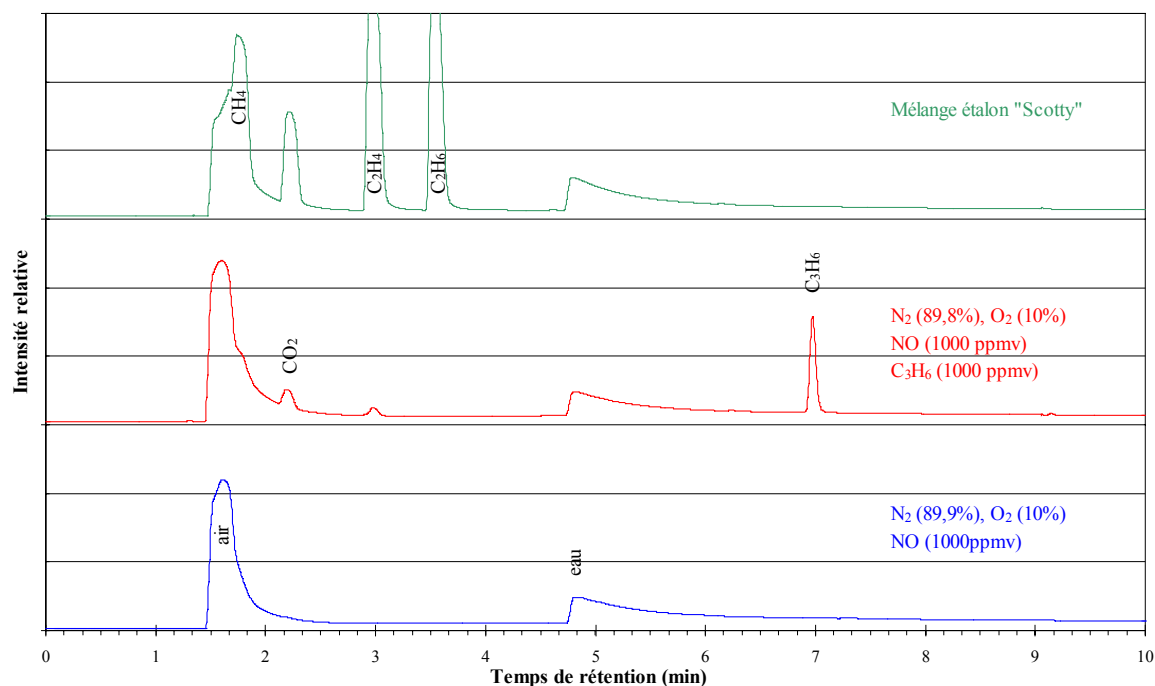


Figure AIII.11 : Chromatogramme mettant en évidence la combustion partielle du propylène dans la cartouche chauffante ( $T = 150^{\circ}\text{C}$ , débit =  $6,5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), mélange étalon "Scotty":  $1 \pm 0,02 \%$  de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , méthane, acétylène, éthylène et éthane dans  $\text{N}_2$ , diélectrique = stumatite + verre (ép.  $3+2 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{int}} = 11 \text{ mm}$ ), électrode Ti-V, gap =  $1,5 \text{ mm}$

L'effet du chauffage sur le bilan matière (bilan sur les atomes de carbone) est présenté sur la figure suivante (le mélange ne contient pas le  $\text{CO}_2$  habituellement introduit car il serait alors impossible de déceler la faible augmentation de sa concentration due à la combustion du propylène dans la cartouche chauffante) :

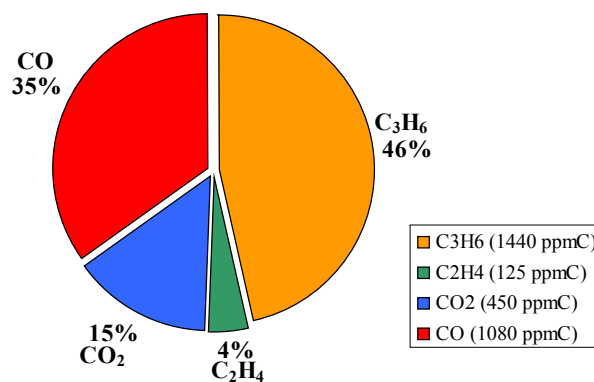


Figure AIII.12 : Bilan matière sur le carbone traduisant la combustion d'une partie du propylène dans la cartouche chauffante : mélange  $\text{N}_2$  (79,8%),  $\text{O}_2$  (10%),  $\text{C}_3\text{H}_6$  (1050 ppmv = 3150 ppmC), diélectrique = stumatite + verre (ép.  $3 + 2 \text{ mm}$ ,  $\varnothing_{\text{int}} = 11 \text{ mm}$ ), électrode Ti-V, gap =  $1,5 \text{ mm}$ ,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $D = 8 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$

Pour prévenir le crackage du propylène dans la cartouche chauffante et permettre un bilan matière plus précis, nous avons donc modifié le système d'alimentation des gaz de façon

à l'introduire en aval de celle-ci. La conversion du propylène en fonction de la densité d'énergie du traitement plasma est alors présentée sur la figure suivante :

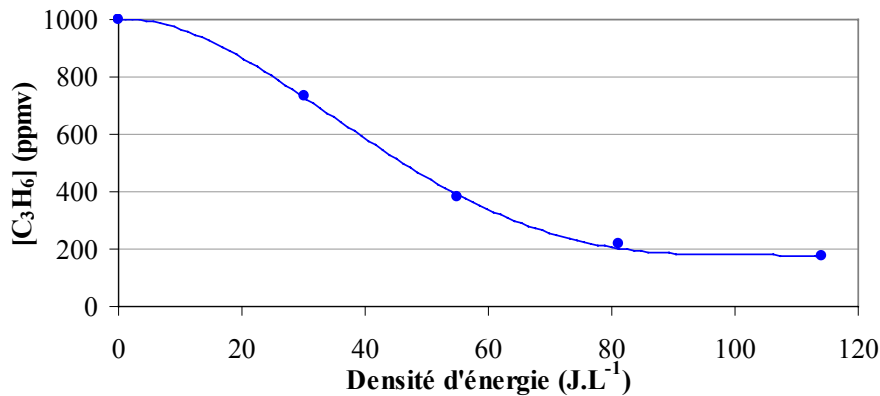


Figure AIII.13 : Evolution de la concentration du propylène dans le mélange N<sub>2</sub> (74,5%), O<sub>2</sub> (10%), CO<sub>2</sub> (10%), H<sub>2</sub>O (5,4%), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (1000ppmv) et NO (500ppmv) en fonction de la densité d'énergie, diélectrique = stumatite + verre (ép. 3 + 2 mm, Ø<sub>int</sub> = 11 mm), électrode Ti-V, gap = 1,5 mm

## VI. REACTIONS EN PHASE HETEROGENE

### **VI.1. Formation de particules, mécanismes de dépôt et de polymérisation**

Le traitement de gaz par décharge couronne avec barrière diélectrique peut provoquer la formation de particules, notamment lors de l'introduction d'un mélange gazeux contenant des composés cycliques. Un dépôt brunâtre, semblable à ceux observés lors du traitement thermique du toluène, peut alors pu être observé. Le mécanisme de formation de ces suies a pour origine une séquence de réactions de polymérisation en phase gazeuse qui va produire des molécules hydrocarbonées de poids moléculaire croissant. Lorsque ces macromolécules atteignent une pression de vapeur saturante minimale, des particules de suie peuvent se former par le mécanisme physique de nucléation. Si une partie de ces suies se dépose sur des parois froides, une autre partie se retrouve sous forme de particules en suspension ( $\varnothing = 0,1$  à  $1 \mu\text{m}$ ) qui contiennent des HAP<sup>[10]</sup>. La production de ces particules est le résultat de l'interaction du plasma avec la surface céramique du diélectrique qui recouvre l'électrode de masse et est considérablement amplifiée ( $\times 10^4$ ) par la présence de vapeur d'eau en raison de la formation d'ions hydratés lourds<sup>[11]</sup>.

Des réactions de surface entre molécules du gaz et particules (formées par le plasma ou inévitablement introduite avec les effluents moteurs) peuvent aussi se produire<sup>[12,13,14]</sup>. L'utilisation de codes de calcul cinétique pour la modélisation des réactions d'oxydation de la surface des particules par les radicaux O et OH et l'interaction NO<sub>x</sub>-suies (Figure AIII.14)

semble indiquer que cette chimie conduit à la réduction du NO par modification du rapport NO/NO<sub>2</sub> dans le plasma<sup>[12]</sup>. De plus, les réactions en phase hétérogène augmenteraient aussi la production de monoxyde de carbone, de formaldéhyde et d'acétaldéhyde.

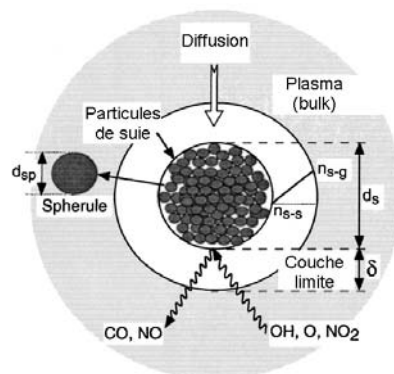


Figure AIII.14 : Modèle d'interaction en phase hétérogène utilisé pour modéliser les interactions entre NO<sub>x</sub>, CO, radicaux O et OH avec les particules de suie automobiles<sup>[12]</sup>

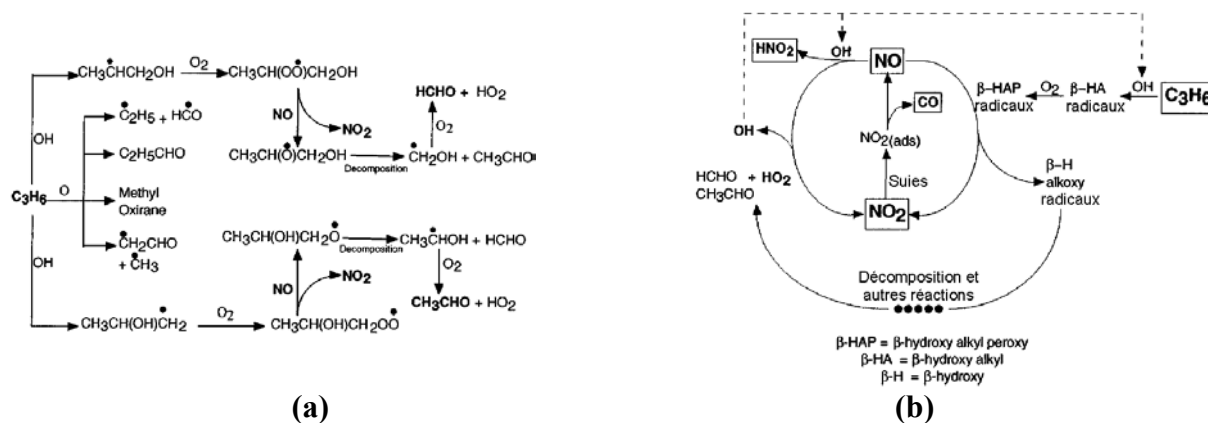


Figure AIII.15 : Mécanisme réactionnel pour les NO<sub>x</sub> en présence de propène (a) et influence des suies (b)<sup>[12]</sup>

## VI.2. Influence d'un catalyseur en post-décharge

Nous avons aussi effectué une série d'expériences avec un catalyseur (aimablement fourni par l'équipe du Professeur G. Djéga-Mariadassou au Laboratoire de Réactivité de Surface) installé en post-décharge. Afin d'éviter tout problème de stockage au niveau du catalyseur, celui-ci a été saturé en NO<sub>x</sub> par passage d'un flux de NO à 4000 ppmv dans N<sub>2</sub> jusqu'à ce que la mesure de la concentration de NO soit identique en amont et en aval du catalyseur, opération qui a nécessité environ une heure avec un débit de 5 NL.min<sup>-1</sup>.

Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

- Masse de catalyseur : 4,72 g
- Volume de catalyseur : 3,7 cm<sup>3</sup> environ

- Débit de gaz lors du traitement :  $2,5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Température du gaz (hors décharge) :  $120^\circ\text{C}$
- Température du gaz en post-décharge :  $160^\circ\text{C}$  environ
- Puissance de la décharge :  $23,4 \text{ W}$
- Mélange anhydre pour éviter la formation d'acide nitrique

Les résultats des mesures de concentration des  $\text{NO}_x$  et des produits de décharge sont présentés ci-dessous mettent en évidence les mécanismes de réduction au niveau du catalyseur qui annulent le travail d'oxydation effectué par la décharge :

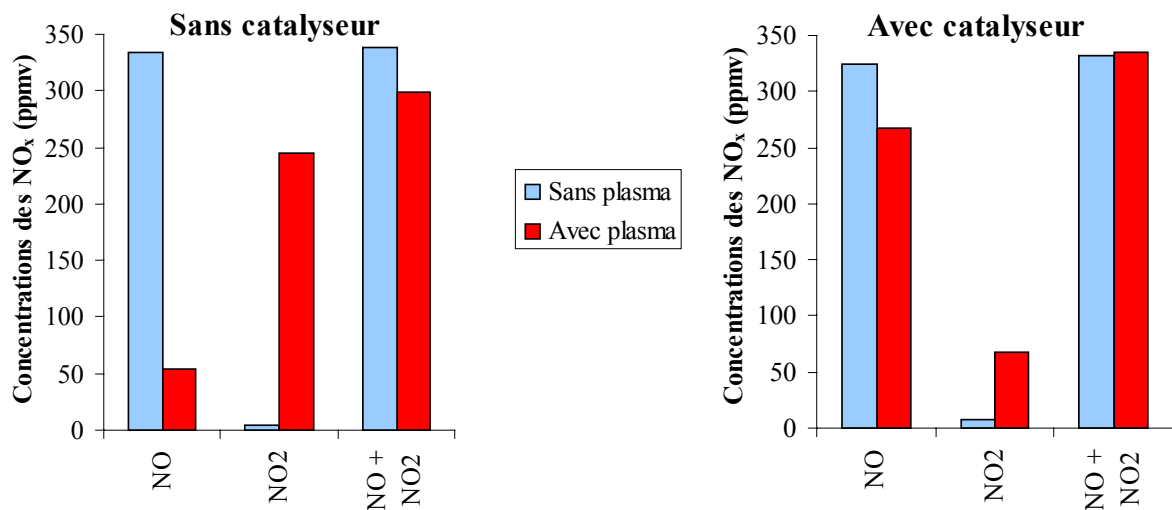


Figure AIII.16 : Mesure des concentrations de  $\text{NO}$  et de  $\text{NO}_2$  en sortie de réacteur avec ou sans catalyseur en post décharge, mélange  $\text{N}_2$  (79,9%),  $\text{O}_2$  (10%),  $\text{CO}_2$  (10%),  $\text{C}_3\text{H}_6$  (1000ppmv) et  $\text{NO}$  (500ppmv), diélectrique = stumatite + verre (ép. 3 + 2 mm,  $\varnothing_{\text{int}} = 11 \text{ mm}$ ), électrode Ti-V, gap = 1,5 mm,  $T^\circ = 60^\circ\text{C}$ ,  $D = 2,5 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$

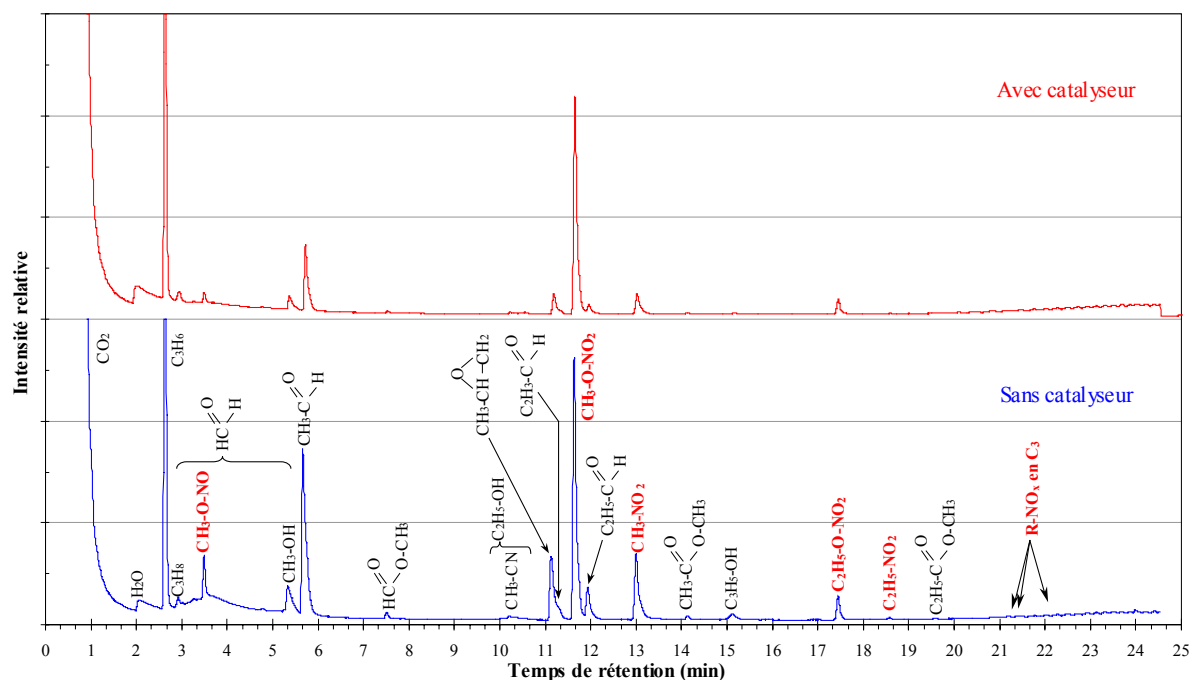


Figure AIII.17 : Chromatogrammes obtenus pour un traitement plasma avec et sans catalyseur en post-décharge, mélange  $N_2$  (79,9%),  $O_2$  (10%),  $CO_2$  (10%),  $C_3H_6$  (1000ppmv) et  $NO$  (500ppmv), diélectrique = stumatite + verre (ép. 3 + 2 mm,  $\varnothing_{int} = 11$  mm), électrode Ti-V, gap = 1,5 mm,  $T^\circ = 60^\circ C$ ,  $D = 2,5$  NL.min<sup>-1</sup>

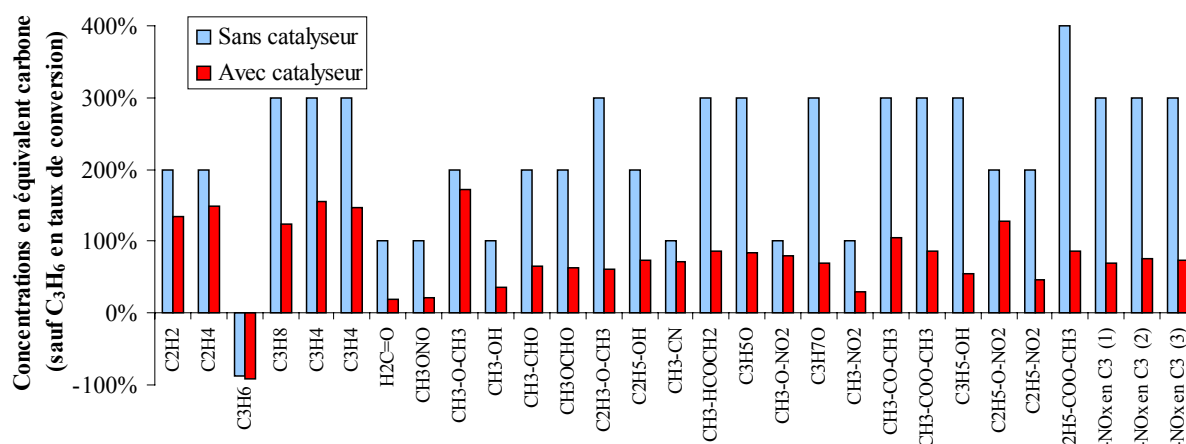


Figure AIII.18 : Influence du catalyseur sur les quantités de produits de décharge formés, mélange  $N_2$  (79,9%),  $O_2$  (10%),  $CO_2$  (10%),  $C_3H_6$  (1000ppmv) et  $NO$  (500ppmv), diélectrique = stumatite + verre (ép. 3 + 2 mm,  $\varnothing_{int} = 11$  mm), électrode Ti-V, gap = 1,5 mm,  $T^\circ = 60^\circ C$ ,  $D = 2,5$  NL.min<sup>-1</sup>

Nous pouvons constater que les quantités de produits de décharge mesurées en post-traitement sont beaucoup plus faibles en présence du catalyseur, sauf dans le cas de l'acétaldéhyde et du nitrate de méthyle qui sont parmi les produits de décharge les plus abondants. Ce traitement catalytique en post-décharge semble donc intéressant pour réduire les émissions de COV formés par la décharge. Concernant le traitement des oxydes d'azote, nous ne pouvons pas conclure sur les performances effectives du catalyseur pour le traitement

en post-décharge puisqu'il a été utilisé dans des conditions de température très inférieure à sa température optimale de fonctionnement (supérieure à 300°C). Le couplage plasma-catalyse devrait donc faire l'objet d'études beaucoup plus ciblées afin d'optimiser une utilisation conjointe de ces deux techniques de dépollution.

#### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Plasmas réactifs, A. Ricard, ed. SFV, **1995**
- [2] Sections efficaces électroniques, coefficients macroscopiques – 2 (vapeurs métalliques et gaz moléculaires), P. Laborie, J-M. Rocard & J.A. Rees, **1971**, ed. Dunod
- [3] Production of chemically active species in the air by a single positive streamer in nonuniform field, A.A. Kulikovsky, *IEEE Trans. Plasma science*, **1997**, Vol.25, n°3, pp.439-446
- [4] Measurements of electron energy by emission spectroscopy in pulsed corona and dielectric barrier discharge, Y-H. Kim, S.H. Hong, M.S. Cha, Y-H Song & S.J. Kim, *3<sup>rd</sup> International Symposium on Nonthermal Plasma Technology for Pollution Control*, 23-27 avril **2001**, Cheju, Korea
- [5] Manuel pratique de chromatographie – 4<sup>ème</sup> édition, J. Tranchant, **1995**
- [6] Chemical reactivity of the gaseous species in a plasma discharge in air : an acid-base study, J-L. Brisset, A. Doubla, J. Amouroux, J. Lelièvre & M. Goldman, *Applied Surface Science*, **1989**, vol.36, pp.530-538
- [7] Hard and soft acids and bases, R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, vol.85, n°22, pp.3533-3539
- [8] Acido-basicité et effet corona : caractérisation à l'aide d'indicateurs colorés, J-L. Brisset, J. Lelièvre, A. Doubla & J. Amouroux, *Analisis*, **1990**, vol.18, pp.185-191
- [9] Inorganic chemistry – Principles of structure and reactivity, 3<sup>rd</sup> édition, J.E. Huheey, **1993**, Harper & Row publishers
- [10] Etude d'un procédé de traitement d'air chargé en composés organiques volatils par décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique : mécanismes mis en œuvre et recherche d'optimisation, L. Parissi, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **1999**
- [11] Electrical discharge regimes and aerosol production in point-to-plane DC high-pressure cold plasmas : aerosol production by electrical discharges, J.P. Borra, A. Goldman, M. Goldman & D. Boulaud, *J. Aerosol Sci.*, **1998**, vol.29, n°5/6, pp.661-674
- [12] Interaction between soot particles and NO<sub>x</sub> during dielectric barrier discharge plasma remediation of simulated diesel exhaust, R. Dorai, K. Hassouni & M.J. Kushner, *J. Appl. Phys.*, **2000**, vol.88, n°10, pp.6060-6071

[13] Heterogeneous reaction of NO<sub>2</sub> on diesel soot particles, F. Arens, L. Gutzwiller, U. Baltensperger, H. Gaggeler & M. Ammann, *Environ. Sci. & Technol.*, **2001**; vol.35, n°11, pp.2191-2199

[14] FTIR spectroscopic investigation of the mechanism and kinetics of the heterogeneous reactions of NO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub> with soot, U. Kirchner, V. Scheer & R. Vogt, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, vol.104, pp.8908-8915

## **Annexes du chapitre IV**



## **I. ISOTOPES STABLES ET ISOTOPES RADIOACTIFS**

Le noyau atomique est composé de  $Z$  protons et de  $N$  neutrons et possède une masse  $A = Z+N$  en unité atomique. Le nombre  $Z$  définit la charge électrique du noyau atomique et caractérise l'élément. Un même élément peut néanmoins présenter plusieurs isotopes de noyaux différents par leur nombre de neutrons mais qui se classent dans la même case du tableau périodique des éléments de Mendeleïev. L'isotope de masse 18 de l'élément oxygène, de numéro atomique 8 est noté symboliquement  ${}^{18}_8\text{O}$  ou  ${}^{18}\text{O}$ . Il résulte de leur définition que les isotopes d'un même élément ont des propriétés chimiques quasi identiques puisque leur nombre d'électron est le même. Les petites différences observées proviennent des petits écarts entre les masses des atomes, qui peuvent avoir un léger effet sur les vitesses de réaction et les constantes d'équilibre.

Pour chaque élément, on distingue d'une part les isotopes stables ( ${}^2\text{H}$ ,  ${}^{12}\text{C}$ ,  ${}^{16}\text{O}$ ,  ${}^{18}\text{O}$ ...) dont le noyau ne subit aucune modification au cours du temps en l'absence de bombardement ou d'irradiation de forte énergie, et d'autre part les isotopes radioactifs comme le  ${}^{60}\text{Co}$ , dont le noyau se transforme spontanément en un autre noyau en émettant un rayonnement ou une particule.

## **II. UTILISATION DES ISOTOPES EN CHIMIE**

La substitution isotopique est une technique très puissante pour l'étude des mécanismes réactionnels. Son principal atout réside dans le fait que la nature chimique du composé marqué ne change pas. Sa réactivité est donc pratiquement identique à celle de l'élément naturel. Un autre avantage est la facilité de détection d'un atome marqué dans un large excès d'isotope naturel. Les principales utilisations des isotopes en chimie<sup>[1]</sup> sont :

Le marquage des molécules : c'est la principale utilisation des isotopes en chimie. Le principe de l'utilisation des traceurs en chimie est l'identité chimique des isotopes. Pour suivre l'évolution d'un élément ou d'une fonction chimique donné(e) au cours d'une ou de plusieurs réactions chimiques, on substitue un ou plusieurs isotope(s) aux éléments d'une molécule du mélange initial. La détection du traceur peut se faire tout au long du processus réactionnel (notamment dans le cas des traceurs radioactifs) ou sur les produits finaux de la réaction. Le marquage des molécules est particulièrement utilisé en biologie, en biochimie ou en catalyse.

Le dosage d'un échantillon : la mesure du rayonnement émis par le noyau de l'isotope est utilisée comme méthode de dosage, méthode qui a l'intérêt d'être très rapide, quelle que soit la forme chimique de l'élément. On peut ainsi mesurer les vitesses de réaction et le rendement de séparations chimiques. Il est aussi possible d'introduire en quantité connue l'isotope d'une molécule (marquage d'un ou plusieurs atomes) dans un échantillon afin de comparer la teneur de cet isotope à celle du produit naturel : c'est la technique du dosage par étalon interne<sup>[2]</sup>.

Chimie nucléaire : l'étude des réactions nucléaires doit être réalisée avec des espèces isotopiquement pures et les produits de réactions doivent être identifiés totalement (éléments et isotopes).

Détermination de l'origine d'un échantillon : la mesure de la teneur en isotopes de certains solides (ex. : roches, minerais...), liquides (ex. : eau d'une rivière ou d'un mer) ou gaz (ex. : gaz en solution ou emprisonnés dans un substrat) peut permettre de connaître l'origine géographique d'un échantillon.

La datation d'un échantillon : la mesure de la teneur en isotope radioactif d'un échantillon permet, par calcul à partir de sa concentration initiale et de sa période de demi-vie, de déterminer l'âge d'un échantillon. Cette application est surtout utilisée en géochimie et en archéologie.

### **III. METHODES DE DETECTION DES ISOTOPES STABLES AUTRES QUE LA SPECTROMETRIE DE MASSE**

Distillation : Cette technique est basée sur la différence de température d'ébullition entre deux isotopes. Ainsi, à pression atmosphérique, la température d'ébullition de D<sub>2</sub>O est de 101,42°C contre 100°C pour H<sub>2</sub>O. La distillation fractionnée appliquée à H<sub>2</sub><sup>18</sup>O ou au C<sup>18</sup>O liquide (abondance naturelle de <sup>18</sup>O = 0,200 %) dans des colonnes géantes de 15 mètres de haut (3000 plateaux théoriques) permet ainsi d'obtenir <sup>18</sup>O<sub>2</sub> à l'état pur (enrichissement =  $(1,024)^{3000} = 1,4 \cdot 10^{32}$ )<sup>[3]</sup>.

Diffusion gazeuse : la loi de Graham indique que le facteur de séparation de deux isotopes est égal à la racine carrée du rapport de leurs masses. Dans le cas du couple hydrogène/deutérium, le facteur de séparation est ainsi de 1,41.

Centrifugation : cette technique utilise la différence d'inertie des isotopes pour les séparer. Ainsi, la séparation de deux isotopes est-elle liée à la différence de masse des

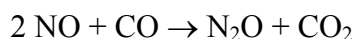
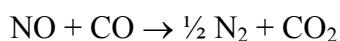
espèces et non à leur rapport. Cette technique reste donc efficace pour les molécules de masse importante.

Spectrométrie infrarouge et Raman : ces techniques permettent de mesurer les fréquences de vibrations d'une liaison chimique qui dépendent de la masse des atomes qu'elle relie. La substitution isotopique peut alors être détectée par les modifications de fréquence de vibration qu'elle induit.

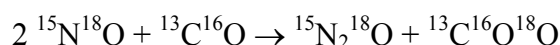
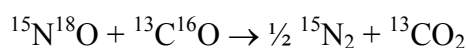
Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) : Utilise les propriétés résonantes des noyaux atomiques (surtout le  $^{13}\text{C}$ ) lors de l'application de champs magnétiques intenses pour identifier des intermédiaires réactionnels.

#### IV. MODE D'INTERPRÉTATION DES MÉCANISMES RÉACTIONNELS PAR MARQUAGE ISOTOPIQUE

Nous allons ici présenter quelques exemples de la bibliographie illustrant le mode d'interprétation des mécanismes réactionnels par utilisation de traceurs isotopiques dans un mélange réactionnel. Un premier exemple est l'étude de la formation de dioxyde de carbone par réaction de NO et CO sur un catalyseur (oxydes de rhodium et de cérium)<sup>[4]</sup>. Deux chemins réactionnels sont envisageables :



Le marquage avec  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  et  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  et l'analyse des produits de réaction par spectrométrie de masse permet de différencier les chemins réactionnels :



Un autre exemple de détermination de mécanisme réactionnel est donné par l'étude des cinétiques de formation d'oxyde nitreux ( $\text{N}_2\text{O}$ ) et d'échange d'atomes d'oxygène entre la surface d'un catalyseur ( $\text{Pd}/\text{TiO}_2$ ) et un mélange de NO à 1780 ppm dans He après commutation entre les alimentations en  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  et en  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ <sup>[5]</sup> (Figure IV.1).

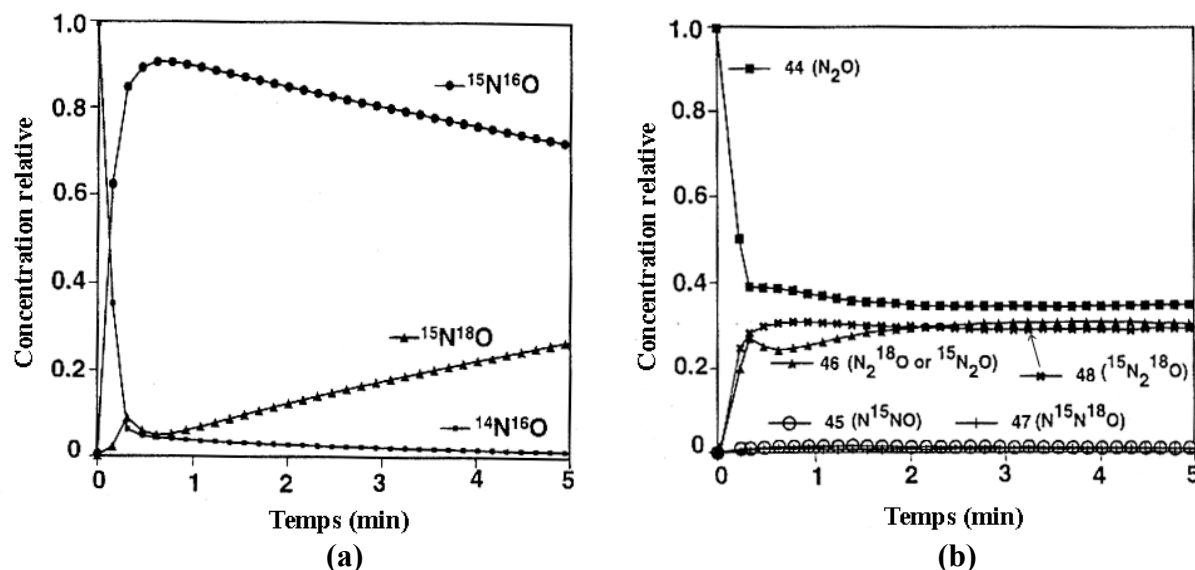


Figure IV.1 : Effet de la commutation de l'alimentation de NO ( $^{14}\text{N}^{16}\text{O} \rightarrow ^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ ) sur les concentrations des différents isotopes du NO (a) et du  $\text{N}_2\text{O}$  (b) par réaction sur un catalyseur Pd/TiO<sub>2</sub> (analyses en ligne effectuées par spectrométrie de masse)<sup>[5]</sup>

Cette expérience apporte de nombreuses informations sur le rôle des réactions en phase hétérogène. Ainsi, la rapidité du temps de montée du signal de  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  immédiatement après la commutation suivie d'une lente décroissance atteste de substantiels échanges d'oxygènes entre le catalyseur et la molécule de NO. La variété des isotopes de  $\text{N}_2\text{O}$  observés indique d'autre part que la surface oxydée du catalyseur est capable de combiner deux molécules de NO pour former une molécule de  $\text{N}_2\text{O}$  :

- persistance 5 minutes après la commutation de 40% de  $^{14}\text{N}_2\text{O}$  ( $m/z = 44$ )
- pas de formation de  $\text{N}_2\text{O}$  dont le marquage est mixte au niveau de l'azote ( $m/z = 45$  pour  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  et  $m/z = 47$  pour  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ )
- pas d'interprétation possible du signal à  $m/z = 46$  car il caractérise deux isotopes :  $^{15}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  et  $^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{18}\text{O}$

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

- [1] Isotopes in chemistry, J.F. Duncan & G.B. Cook, Oxford University Press, **1968**
- [2] Procédé plasma de désorption des molécules organochlorées piégées dans des cendres volantes industrielles – Modélisation et contrôle analytique du réacteur, F. Genet, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), **2000**
- [3] Isotopes, R. Bimbot, R. Letolle, M. Pascaud & M. Tubina, Dictionnaire de la physique – atomes et particules, Encyclopaedia Universalis, ed. Albin Michel, **2000**
- [4]  $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$  differentiated from  $2\text{NO} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{CO}_2$  over rhodia / ceria catalysts using  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  and  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  reactants or time-resolution of products, J. Cunningham, N.J. Hickey, F. Farrell, M. Bowker & C. Weeks, *Catalysis and automotive pollution control IV, Studies in Surface Science and Catalysis*, **1998**, vol.116, pp.409-418
- [5] Nitric oxide reduction with methane over Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts – Part II : isotopic labeling studies using N-15, O-18, and -13, M.W. Kumthekar & U.S. Ozkan, *Journal of Catalysis*, **1997**, vol.171, pp.54-66



**Annexes du chapitre V**

**I. SYSTEME D'EQUATIONS DIFFERENTIELLES A RESOUDRE POUR LE MODELE CINETIQUE A 3****REACTIONS**

Système d'équations différentielles à résoudre pour le modèle cinétique à 3 réactions

Nous avons l'équation différentielle décrivant le comportement d'un réacteur parfaitement agité à marche continue avec un débit volumique constant :

$$\frac{dC_{jS}^k}{dt} = \frac{1}{\tau} C_{jE}^k - \frac{1}{\tau} C_{jS}^k + r_j^k \quad (\text{Eq. V.1})$$

avec  $C_{jE}^k$  = concentration de l'espèce  $j$  en entrée du réacteur  $k$

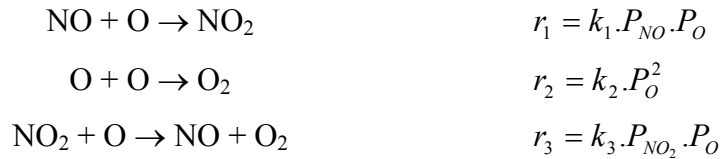
$C_{jS}^k$  = concentration de l'espèce  $j$  en sortie du réacteur  $k$

$t$  = temps (s)

$\tau$  = temps de séjour moyen dans un réacteur élémentaire

$r_j^k$  = vitesse de réaction de l'espèce  $j$  dans le réacteur  $k$

Or, le modèle cinétique à 3 réactions est :



D'où :

$$r_{\text{NO}} = -K_1 \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}} + K_3 \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot C_{\text{O}}$$

$$r_{\text{O}} = -K_1 \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}} - K_2 \cdot (C_{\text{O}})^2 - K_3 \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot C_{\text{O}}$$

$$r_{\text{NO}_2} = K_1 \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{O}} - K_3 \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot C_{\text{O}} = -r_{\text{NO}}$$

Nous obtenons donc le système d'équations différentielles suivant :

$$\frac{dC_{\text{NO}}^{k+1}}{dt} = \frac{1}{\tau} C_{\text{NO}}^k - \frac{1}{\tau} C_{\text{NO}}^{k+1} - K_1 \cdot C_{\text{NO}}^{k+1} \cdot C_{\text{O}}^{k+1} + K_3 \cdot C_{\text{NO}_2}^{k+1} \cdot C_{\text{O}}^{k+1}$$

$$\frac{dC_{\text{O}}^{k+1}}{dt} = \frac{1}{\tau} C_{\text{O}}^k - \frac{1}{\tau} C_{\text{O}}^{k+1} - K_1 \cdot C_{\text{NO}}^{k+1} \cdot C_{\text{O}}^{k+1} - K_2 \cdot (C_{\text{O}}^{k+1})^2 - K_3 \cdot C_{\text{NO}_2}^{k+1} \cdot C_{\text{O}}^{k+1}$$

$$\frac{dC_{\text{NO}_2}^{k+1}}{dt} = \frac{1}{\tau} C_{\text{NO}_2}^k - \frac{1}{\tau} C_{\text{NO}_2}^{k+1} + K_1 \cdot C_{\text{NO}}^{k+1} \cdot C_{\text{O}}^{k+1} - K_3 \cdot C_{\text{NO}_2}^{k+1} \cdot C_{\text{O}}^{k+1}$$



**II. RESOLUTION DES EQUATIONS DIFFERENTIELLES PAR LA METHODE DE RUNGE-KUTTA AU QUATRIEME ORDRE (RK4)**

La méthode de Runge-Kutta est une méthode itérative de résolution des équations différentielles.

Soit l'équation différentielle suivante :

$$y' = \frac{dy}{dx} = f(x, y)$$

$$y(x_0) = y_0$$

Si la variation de  $y$  est pratiquement linéaire sur un petit intervalle de longueur  $h$ , nous avons :

$$x_{n+1} = x_n + h$$

$$y_{n+1} = y_n + hk_n$$

avec  $k_n$  = pente moyenne de la courbe sur l'intervalle  $[x_n, x_{n+1}]$

La méthode RK4 consiste à obtenir quatre évaluations de  $k_n$  et à faire une moyenne pondérée de ces valeurs ( $L_1$  à  $L_4$ ).  $L_1$  représente la pente en  $x_n$ ,  $L_2$  est la pente en  $\left(x_n + \frac{h}{2}\right)$  calculée en partant de  $x_n$  avec la pente  $L_1$ ,  $L_3$  est la pente en  $\left(x_n + \frac{h}{2}\right)$  calculée en partant de  $x_n$  mais en prenant la valeur  $L_2$  de la pente calculée précédemment (= correction par rapport à  $L_2$  de la valeur de la pente en  $x_n + h/2$ ) et  $L_4$  est la pente en  $x_{n+1}$  calculée à partir de  $L_3$ .

$$L_1 = f(x_n, y_n) = \text{pente en } [x_n, y_n]$$

$$L_2 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}L_1\right)$$

$$L_3 = f\left(x_n + \frac{h}{2}, y_n + \frac{h}{2}L_2\right)$$

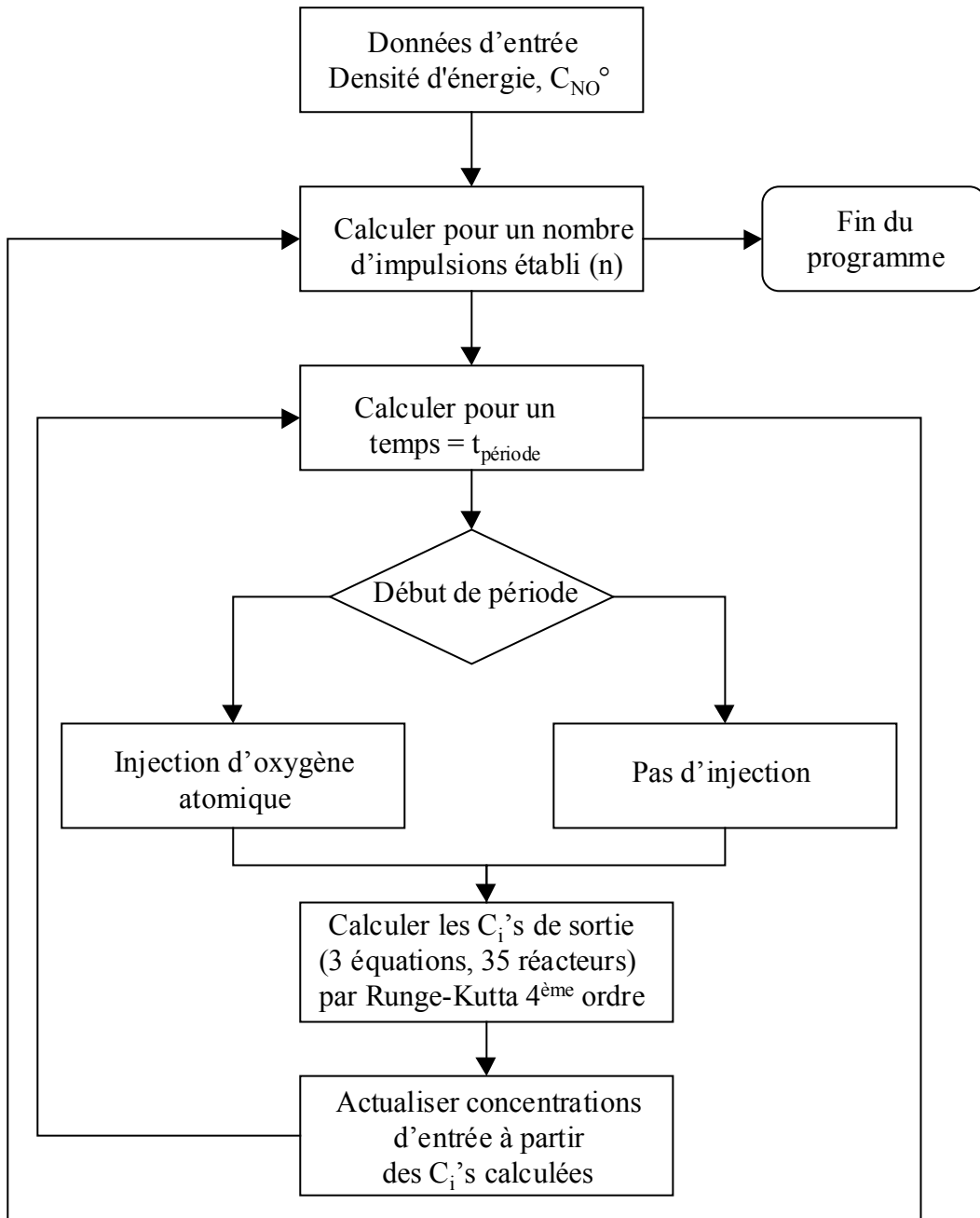
$$L_4 = f(x_n + h, y_n + hL_3)$$

Nous prenons alors la pente moyenne  $k_n = \frac{1}{6}(L_1 + 2L_2 + 2L_3 + L_4)$ .

**III. PROGRAMME EN FORTRAN UTILISE POUR LA MODELISATION DU COMPORTEMENT DU REACTEUR COMME UN ENSEMBLE REACTEURS AGITES MIS EN SERIE**

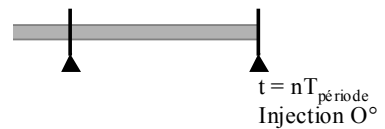
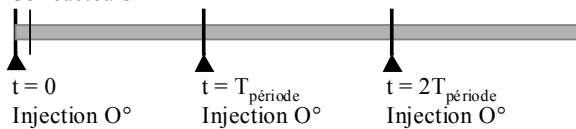
L'organigramme de calcul suivant présente le principe de fonctionnement du programme fortran utilisé :

## Organigramme de calcul



## Chronogramme

$\Delta t = 1/20 T_{\text{période}}$   
Calcul 3 Eq. Diff.  
35 réacteurs



**Programme Fortran:**

```
! Module contenant les concentrations à la sortie des réacteurs
module concen
REAL :: cfin(21,10),centr(10)
end module

PROGRAM WISK_EXAMPLE
USE WINTERACTER
IMPLICIT NONE
INTERFACE
  SUBROUTINE DrawGraph(temps,resultat,m)
    IMPLICIT NONE
    REAL :: temps(0:40000),resultat(0:40000,10,0:40)
    INTEGER :: m

    END SUBROUTINE DrawGraph
END INTERFACE
!
! Programme principal
!
INTEGER, PARAMETER :: IDD_dialog001 = 00101
! menu principal
INTEGER, PARAMETER :: IDR_MENU1 = 30001
INTEGER, PARAMETER :: ID_parametres = 40001
INTEGER, PARAMETER :: ID_conversion = 40003
INTEGER, PARAMETER :: ID_evolution = 40004
INTEGER, PARAMETER :: ID_graphiques = 40002
INTEGER, PARAMETER :: ID_donnees = 40007
INTEGER, PARAMETER :: ID_exit = 40005
! options
INTEGER, PARAMETER :: IDF_defaut = 1005
INTEGER, PARAMETER :: IDF_utilisateur = 1006
! variables
INTEGER, PARAMETER :: IDF_NO = 1001
INTEGER, PARAMETER :: IDF_densite = 1003
INTEGER, PARAMETER :: IDF_denergie = 1004
CHARACTER (LEN=24) :: option
CHARACTER (LEN=7), DIMENSION(2) :: chark
! définition des paramètres graphiques
TYPE(WIN_STYLE) :: MAIN_WINDOW
TYPE(WIN_MESSAGE) :: MESSAGE
INTEGER :: ITYPE,I,k,ioption,m,ninj,j,cno,denerg
REAL :: temps(0:40000),resultat(0:40000,10,0:40),xd,nimpul,react
CALL WInitialise(' ') ! Initialise Winteracter
MAIN_WINDOW%FLAGS = SysMenuOn + MinButton + MaxButton
MAIN_WINDOW%X = -1.2 ! Centre la fenêtre à
l'horizontale
MAIN_WINDOW%Y = -1 ! Centre la fenêtre à la
verticale
MAIN_WINDOW%WIDTH = 0 ! Taille de la fenêtre par
défaut
MAIN_WINDOW%HEIGHT = 0 !
MAIN_WINDOW%MENUID = IDR_MENU1 ! Barre de menu
MAIN_WINDOW%TITLE = 'Reactions d''oxydes d''azotes' ! Titre de la
fenêtre
CALL WindowOpen(MAIN_WINDOW) ! Ouvre la fenêtre
! Charge en memoire les boîtes de dialogues
CALL WDialogLoad(IDD_dialog001)
! Boucle principale active jusqu'à ce que l'opérateur appuie sur exit
```

```

DO
CALL WMessage(ITYPE, MESSAGE)
SELECT CASE (ITYPE)
CASE (MenuSelect)
SELECT CASE (MESSAGE%VALUE1)
CASE (ID_parametres)
CALL WDialogSelect(IDD_dialog001)
CALL WDialogShow(-1,-1,0,Modal)
CALL WDialogGetRadioButton(IDF_defaut,ioption)
IF (ioption==1) THEN
option='option par defaut'
! initialisation des valeurs par défaut
chark(1)='1000'
chark(2)='40'
! introduit les valeurs par défaut
CALL WDialogPutString(IDF_NO,chark(1))
CALL WDialogPutString(IDF_densite,chark(2))
ELSE
option='option utilisateur'
CALL WDialogGetString(IDF_NO,chark(1))
CALL WDialogGetString(IDF_densite,chark(2))
END IF

CALL istringtointeger(chark(1),cno)
CALL istringtointeger(chark(2),denerg)
! Affiche l'option utilisée
CALL WMessageBox(OKOnly,NOIcon,CommonOK,'Vous      avez
sélectionné '//option,'Option')

CASE (ID_conversion)
CALL Igrareaclear()
DO i=1,4000
do j=1,3
resultat(i,j,35)=0.
END DO
temps(i)=0.
END do
CALL cstr(temps,resultat,denerg,cno)
CALL drawgraph1(temps,resultat,denerg,cno)
CALL legendel()

CASE (ID_donnees)
call igrAreaClear()
call simcstr()

CASE (ID_evolution)
CALL Igrareaclear()
DO i=1,35
DO j=1,3
resultat(1000,j,i)=0
end do
END do
CALL cstr(temps,resultat,denerg,cno)
CALL drawgraph2(temps,resultat)
CALL legende2()

CASE (ID_exit)
EXIT
END SELECT

! Traitement des boutons ok et cancel

```

```
CASE (PushButton)
  IF (MESSAGE%VALUE1 == IDOK .OR. &
      MESSAGE%VALUE1 == IDCANCEL) THEN
    CALL WDialogSelect(MESSAGE%WIN)
    CALL WDialogHide()
  END IF

CASE (CloseRequest)
  EXIT
END SELECT
END DO
CALL WindowClose()
STOP
END PROGRAM WISK_EXAMPLE

SUBROUTINE DrawGraph1(temps,resultat,denerg,cno)
! Dessine l'évolution des Ci's par rapport au temps dans le 35ème
réacteur
USE WINTERACTER
IMPLICIT NONE
REAL :: temps(0:40000),resultat(0:40000,10,0:40)
CHARACTER (LEN=4) :: STR
REAL :: XMIN,XMAX,YMIN,YMAX,XLEN,YLEN,XPOS,YPOS,XETI,YETI
INTEGER :: IX,ISTART,i,m
! Calcul intervals X et Y
  XMIN = 0.0
  XMAX= MAXVAL(temps)
  YMIN = 0.0
  YMAX =MAXVAL(resultat)
  XLEN = XMAX - XMIN
  YLEN = YMAX - YMIN
CALL IGrUnits(XMIN-0.1*XLEN,YMIN-0.1*YLEN, &
              XMAX+0.1*XLEN,YMAX+0.1*YLEN)
! Dessine les axes
CALL IGrMoveTo(XMIN,YMAX)
CALL IGrLineTo(XMIN,YMIN)
CALL IGrLineTo(XMAX,YMIN)
! Graphes
DO i=1,3
  XPOS=temps(1)
  YPOS=resultat(1,i,35)
  CALL IGrMoveTo(XPOS,YPOS)
  CALL IGrColourN(25+i*40)
  DO ix=2,4000
    XPOS=temps(ix)
    YPOS=resultat(ix,i,35)
    CALL IGrLineTo(XPOS,YPOS)
  END DO
END DO
! Graduation des axes
call IGrCharSize(0.7,0.5)
CALL IGrCharJustify('C')
DO ix=1,10
  XETI = XMAX/10*ix
  CALL IGrMoveTo(XETI,YMIN)
  CALL igrlineto(XETI,YMIN-YLEN*0.015)
  WRITE (STR,'(F4.2)') (XETI*1000)
  ISTART = Ilocatechar(STR)
  CALL IGrCharOut(XETI,YMIN-YLEN*0.06,STR(ISTART:))
  YETI=YMAX/10*ix
  CALL igrmoveto(XMIN,YETI)
```

```

CALL igrlneto(XMIN-YLEN*0.015,YETI)
WRITE (STR,'(F4.2)') (YETI*100000)
ISTART = ilocatechar(STR)
CALL igrcharout(XMIN-YLEN*0.03,YETI,STR(ISTART:))
END DO
END SUBROUTINE

subroutine legendel()
  real      :: z(4), t(4)

  !      Impression informations
  call IGrCharSet(' ')
  call IGrArea(0.0,0.0,1.0,1.0)
  call IGrUnits(0.0,0.0,1.0,1.0)

  call IGrCharSize(0.7,0.8)
  call IGrColourN(25)
  call IGrCharOut(0.40,0.85,'Evolution des concentrations des
differentes especes')
  call IGrCharSize(0.7,0.6)
  call IGrColourN(65)
  call IGrCharOut(0.75,0.70,'Evolution de NO')
  call IGrColourN(105)
  call IGrCharOut(0.75,0.65,'Evolution de O')
  call IGrColourN(185)
  call IGrCharOut(0.75,0.6,'Evolution de NO2')

  call IGrColourN(25)
  z(1) = 0.60
  z(2) = 0.90
  z(3) = 0.90
  z(4) = 0.60
  t(1) = 0.56
  t(2) = 0.56
  t(3) = 0.72
  t(4) = 0.72
  call IGrLineType(shortDash)
  call IGrPolygonComplex(z,t,4)
! Etiquettes des axes
  call IGrColourN(160)
  call IGrCharOut(0.85,0.07,'temps (milisec)')
  call IGrCharOut(0.15,0.95,'concentration (mol/L) x10e5')
  call IGrCharSize(1.5,1.0)
  call IGrCharOut(0.07,0.07,'0')
end subroutine legendel

SUBROUTINE DrawGraph2(react,resultat)
! Dessine graphe Ci's en fonction des réacteurs
USE WINTERACTER
IMPLICIT NONE
REAL :: react(35),resultat(0:40000,10,0:40)
CHARACTER (LEN=4) :: STR
REAL      :: XMIN,XMAX,YMIN,YMAX,XLEN,YLEN,XPOS,YPOS,XETI,YETI
INTEGER   :: IX,ISTART,i,m
! Calcul intervals X et Y
  XMIN = 0.0
  XMAX = 35
  YMIN = 0.0
  YMAX =MAXVAL(resultat)
  XLEN = XMAX - XMIN
  YLEN = YMAX - YMIN

```

```
CALL IGrUnits(XMIN-0.1*XLEN,YMIN-0.1*YLEN, &
              XMAX+0.1*XLEN,YMAX+0.1*YLEN)
! Dessine les axes
CALL IGrMoveTo(XMIN,YMAX)
CALL IGrLineTo(XMIN,YMIN)
CALL IGrLineTo(XMAX,YMIN)
! Dessine les graphes
DO i=1,3
  XPOS=0
  YPOS=resultat(0,i,0)
  CALL IGrMoveTo(XPOS,YPOS)
  CALL IGrColourN(25+i*40)
  DO ix=1,35
    XPOS=ix
    YPOS=resultat(2000,i,ix)
    CALL IGrLineTo(XPOS,YPOS)
  END DO
END DO
! Ajoute les graduations sur les axes
call IGrCharSize(0.7,0.5)
CALL IGrCharJustify('C')
DO ix=1,7
  XETI = xmax/7*ix
  CALL IGrMoveTo(XETI,YMIN)
  CALL igrmlineto(XETI,YMIN-YLEN*0.015)
  WRITE (STR,'(F4.1)') XETI
  ISTART = ilocatechar(STR)
  CALL IGrCharOut(XETI,YMIN-YLEN*0.06,STR(ISTART:))
  YETI=YMAX/7*ix
  CALL igrmoveto(XMIN,YETI)
  CALL igrmlineto(XMIN-YLEN*0.015,YETI)
  WRITE (STR,'(F4.2)') (YETI*100000)
  ISTART = ilocatechar(STR)
  CALL igrcharout(XMIN-YLEN*0.03,YETI,STR(ISTART:))
END DO
END SUBROUTINE

subroutine legende2()
  real          :: z(4), t(4)

! Titres du graphe
  call IGrCharSet(' ')
  call IGrArea(0.0,0.0,1.0,1.0)
  call IGrUnits(0.0,0.0,1.0,1.0)

  call IGrCharSize(0.7,0.8)
  call IGrColourN(25)
  call IGrCharOut(0.40,0.85,'Evolution des concentrations des
differentes especes dans le diferents reacteurs')
  call IGrCharSize(0.7,0.6)
  call IGrColourN(65)
  call IGrCharOut(0.75,0.7,'Evolution de NO')
  call IGrColourN(105)
  call IGrCharOut(0.75,0.65,'Evolution de O')
  call IGrColourN(185)
  call IGrCharOut(0.75,0.6,'Evolution de NO2')

  call IGrColourN(25)
  z(1) = 0.60
  z(2) = 0.90
  z(3) = 0.90
```

```

z(4) = 0.60
t(1) = 0.56
t(2) = 0.56
t(3) = 0.72
t(4) = 0.72

call IGrLineType(shortDash)
call IGrPolygonComplex(z,t,4)
! Etiquettes des axes
call IGrColourN(160)
call IGrCharOut(0.85,0.07,'Réacteurs')
call IGrCharOut(0.15,0.95,'concentration (mol/L) x10e5')
call IGrCharSize(1.5,1.0)
call IGrCharOut(0.07,0.07,'0')

end subroutine legende2

subroutine simcstr
! Impression des résultats dans un fichier de données
IMPLICIT NONE
INTEGER :: i,j,k,nimpul
REAL:: temps(0:40000),resultat(0:40000,10,0:40)
call cstr(temps,resultat)
OPEN (9,FILE='result.dat',STATUS='unknown')
do i=0,4000
write (9,*)(resultat(i,k,35),k=1,3),temps(i)
end do
CLOSE (9)
end subroutine

subroutine cstr(temps,resultat,denerg,cno)
! Paramètres de sortie :
! temps vecteur d'évolution du temps
! résultat matrice d'évolution des espèces
USE concen
INTEGER :: nimpul,calc
REAL
m,impul,concNO,tperiode,resultat(0:40000,10,0:40),temps(0:40000)
REAL :: t(21),denerg,cno
impul=(denerg-6.2)/8.0e8 !calcul de la concentration d'oxygène
atomique par rapport a la densité d'énergie
concNO=cno/34.7e6 !concentration initiale de NO 1000ppm
transformée en mol/l=28.79e-6
resultat(0,1,0)=0
resultat(0,2,0)=concNO
resultat(0,3,0)=0
nimpul=200
DO i=1,35
resultat(0,1,i)=impul !concentration initiale d'oxygène
resultat(0,2,i)=concNO !concentration initiale de NO
resultat(0,3,i)=0 !concentration initiale de NO2
END DO
temps(0)=0
do i=1,nimpul
do j=1,20 ! on va faire 20 pas entre chaque impulsions
if (j.ne.20) then
do k=1,35
cfin(1,1)=resultat(20*(i-1)+j-1,1,k)
cfin(1,2)=resultat(20*(i-1)+j-1,2,k)
cfin(1,3)=resultat(20*(i-1)+j-1,3,k)

```



```

        centr(1)=resultat(20*(i-1)+j-1,1,k-1)
        !la concentration d'entrée est la concentration de sortie
du réacteur précédent
        if (k.eq.1) then
            centr(2)=resultat(0,2,k-1)
        else
            centr(2)=resultat(20*(i-1)+j-1,2,k-1)
        end if
        centr(3)=resultat(20*(i-1)+j-1,3,k-1)
        call rk4 (3,0,11.3e-7,1,1,h,t,cfin,calc)
        do l=1,3
            resultat(20*(i-1)+j,l,k)=cfin(2,l)
        end do
    end do
    else
    do k=1,35
        cfin(1,1)=resultat(20*(i-1)+j-1,1,k)
        cfin(1,2)=resultat(20*(i-1)+j-1,2,k)
        cfin(1,3)=resultat(20*(i-1)+j-1,3,k)
        centr(1)=resultat(20*(i-1)+j-1,1,k-1)
        !la concentration d'entrée est la concentration de sortie
du réacteur précédent
        centr(2)=resultat(20*(i-1)+j-1,2,k-1)
        centr(3)=resultat(20*(i-1)+j-1,3,k-1)
        call rk4 (3,0,11.3e-7,1,1,h,t,cfin,calc)
        !on introduit dix pulse dans chaque temps de séjour du
réacteur.
        resultat(20*(i-1)+j,1,k)=cfin(2,1)+impul
        !on ajoute l'impulsion d'oxygène
        resultat(20*(i-1)+j,2,k)=cfin(2,2)
        resultat(20*(i-1)+j,3,k)=cfin(2,3)
    end do
    end if
    temps(20*(i-1)+j)=temps(20*(i-1)+j-1)+11.3e-7
    !experimentally 11.3e-7 le temps entre chaque impulsion est de 226
micros=20*11.3e-7
    end do
END do
end subroutine

SUBROUTINE RK4 (n,a,b,m,ifrec,h,t,w,calc)
!
! Subroutine RK4
!
! Propos : Approcher la solution d'un systeme de n équations
!          différentielles ordinaires du premier ordre avec
!          l'algorithme de Runge-Kutta de 4ème ordre
!
! Paramètres d'entrée :
!
! n      nombre d'équations (max 10)
! a      valeur initiale de la variable indépendante
! b      valeur finale de la variable indépendante
! m      nombre d'intervalles
! ifrec  fréquence de stockage des valeurs calculées
!
! Paramètres de sortie :
!
! h      pas d'intégration
! t      vecteur des valeurs de la variable indépendante
! w      matrice des valeurs des variables dépendantes
```

```

! calc quantité de valeurs a stocker dans la matrice resultat
! Paramètres externes :
!
! balance subroutine qui décrit le système d'équations
!
DOUBLE PRECISION ks(4,10)
INTEGER cont,calc
DIMENSION var(10),f(10),w(21,10),t(21),aux(10)
h=(b-a)/m
t(1)=a
calc=m/ifrec
IF(MOD(m,ifrec).ne.0)then
  calc=calc+1
END if
do i=1,calc
  do k=0,(ifrec-1)
    if (k.eq.0) then      ! Initialise le vecteur auxiliaire à i
      do l=1,n
        aux(l)=w(i,l)
      end do
    end if
    x=t(i)+h*k           ! Calcule les constantes k1's
    do il=1,n
      var(il)=aux(il)
    end do
    call balance (f,var,x)
    do il=1,n
      ks(1,il)=h*f(il)
    end do
    x=t(i)+h*(k+1/2)    ! Calcule les constantes k2's
    do il=1,n
      var(il)=aux(il)+0.5*ks(1,il)
    end do

    call balance (f,var,x)
    do il=1,n
      ks(2,il)=h*f(il)
    end do
    do il=1,n           ! Calcule les constantes k3's
      var(il)=aux(il)+0.5*ks(2,il)
    end do
    call balance (f,var,x)
    do il=1,n
      ks(3,il)=h*f(il)
    end do
    x=t(i)+h*(k+1)     ! Calcule les constantes k4's
    do il=1,n
      var(il)=aux(il)+ks(3,il)
    end do
    call balance (f,var,x)
    do il=1,n
      ks(4,il)=h*f(il)
    end do
    do il=1,n           ! Actualise les valeurs des fonctions a
      i+1
      aux(il)=aux(il)+1./6.*(ks(1,il)+2*(ks(2,il)+ks(3,il))+ks(4,il))
    end do
    do l=1,n           ! Stocke les valeurs dans la matrice
      resultat

```

```
        w(i+1,1)=aux(1)
    end do
    t(i+1)=t(i)+h*k           ! Avance dans la longueur du reacteur
end do
END SUBROUTINE rk4

subroutine balance(f,var,x)
! Fonctions représentant le système d'EDO à résoudre
use concen
REAL:: tau,k1,k2,k3,impul
DIMENSION var(10),f(10)
tau=2.26E-4                 ! Temps de séjour dans chaque réacteur
k1=2.2E9
k2=1.0e10
k3=3.8e8
f(1)=1/tau*centr(1)-1/tau*var(1)-k1*var(1)*var(2)-2*k2*var(1)**2-
k3*var(3)*var(1)
!bilan de matière pour l'O
f(2)=1/tau*centr(2)-1/tau*var(2)-k1*var(1)*var(2)+k3*var(3)*var(1)
!bilan de matière pour le NO
f(3)=1/tau*centr(3)-1/tau*var(3)+k1*var(1)*var(2)-k3*var(3)*var(1)
!bilan de matière pour le NO2
end subroutine
```

**Résumé :** L'objectif de notre travail a été la conception, la réalisation et la caractérisation d'un réacteur à décharge couronne avec barrière diélectrique de géométrie fil-cylindre appliqué à la dépollution des oxydes d'azote dans un mélange gazeux simulant un échappement automobile (mélange  $N_2:O_2:CO_2:H_2O:C_3H_6:NO$ ). Nous avons porté une attention particulière à la qualification physique, hydrodynamique, électrique et chimique du réacteur à décharges impulsionnelles et à la compréhension globale de son fonctionnement. Nous avons débuté cette étude par la caractérisation du comportement électrique du réacteur en fonction de différents paramètres opératoires (débit, distance interélectrode, température, matériau diélectrique, matériau de l'électrode haute-tension). Nous avons ensuite analysé le mélange gazeux en sortie de réacteur (par GC-MS et analyseur de  $NO_x$ ) afin d'établir un bilan matière sur les  $NO_x$  et les COV. Nous avons ainsi mis en évidence l'oxydation du NO en  $NO_2$ , le piégeage d'une partie des  $NO_x$  par l'eau sous la forme d'acide nitrique et la formation de nombreux composés hydrocarbonés par la décharge (essentiellement des aldéhydes et des R- $NO_x$ ) qui traduisent la prééminence des phénomènes d'oxydation et le rôle majeur joué par l'oxygène atomique dans la décharge. L'utilisation du marquage isotopique de l'oxygène moléculaire par  $^{18}O$  nous a alors permis d'identifier de façon univoque l'origine de l'oxygène ( $O_2$ ,  $CO_2$  ou  $H_2O$ ) dans les différents produits de décharge et d'établir un schéma réactionnel. La détermination de la distribution isotopique des R- $NO_x$  a aussi mis en évidence le rôle de quantité d'énergie introduite dans le réacteur sur la formation de  $NO_x$  par la décharge. Enfin, un modèle de comportement du réacteur a été proposé ; il consiste en un ensemble de réacteurs agités en série avec une alimentation impulsionnelle. Le bon accord entre les résultats expérimentaux et la simulation a montré la pertinence du modèle permettant une meilleure compréhension du fonctionnement du réacteur.

**Mots clé :** Décharge couronne avec barrière diélectrique,  $déNO_x$ , GC-MS, marquage isotopique, mécanismes réactionnels, bilan matière, bilan énergétique, modélisation

**Abstract :** The aim of this work is to develop and to characterize a wire-cylinder reactor using corona discharge with dielectric barrier technology, for the treatment of nitrogen oxides contained in a gas mixture ( $N_2:O_2:CO_2:H_2O:C_3H_6:NO$ ) simulating an auto exhaust. We were particularly interested in the qualification of physical, hydrodynamics, electrical and chemical properties of the impulsional reactor and in the understanding of its global behavior. First, we characterized the electrical behavior of the reactor depending on various operating parameters like gas flow, gap, mixture temperature, dielectric material or high voltage electrode material. Then, we analyzed the gas mixture after the plasma treatment with a GC-MS and a gas analyzer in order to carry out a mass balance on  $NO_x$  and VOC. The oxidation of the nitrous oxide in nitric oxide, the trapping of  $NO_x$  by water (formation of nitric acid) and the formation of various hydrocarbons by-products (essentially aldehydes and R- $NO_x$ ) showed the major role of oxidation phenomenon due to the oxygen atoms formed by the dissociation of  $O_2$  and  $CO_2$ . The isotopic substitution of the molecular oxygen with labeled  $^{18}O$  allowed us to identify the origin of oxygen atoms in the different by-products, which can be produced from  $O_2$ ,  $CO_2$  or  $H_2O$ , and to determine the reactional pathways. The determination of the isotopic distribution of R- $NO_x$  demonstrated the role of energy density on the formation of  $NO_x$  through the discharge. Finally, we proposed a model of the reactor as a cascade of continuous stirred tank reactors with an impulsional feeding of oxygen atoms. Simulation results showed a good agreement between experimental and modeling. Once validated, this model allowed us to understand the main mechanisms governing the behavior of the wire-cylinder reactor.

**Key words :** Dielectric barrier discharge,  $NO_x$  abatement, GC-MS, isotopic labeling, reactional pathways, mass balance, energy balance, modeling