



HAL
open science

Utilisation de la post-décharge d'un plasma micro-ondes d'air ou d'azote pour valoriser le méthane

A. Oumghar, J. Legrand, A. Diamy, N. Turillon, R. Ben-Aïm

► To cite this version:

A. Oumghar, J. Legrand, A. Diamy, N. Turillon, R. Ben-Aïm. Utilisation de la post-décharge d'un plasma micro-ondes d'air ou d'azote pour valoriser le méthane. *Journal de Physique III*, 1994, 4 (1), pp.99-109. 10.1051/jp3:1994115 . jpa-00249096

HAL Id: jpa-00249096

<https://hal.science/jpa-00249096>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
52.80P — 82.30L

Utilisation de la post-décharge d'un plasma micro-ondes d'air ou d'azote pour valoriser le méthane

A. Oumghar, J. C. Legrand, A. M. Diamy, N. Turillon et R. I. Ben-Aïm

Laboratoire de Chimie Générale, Université Pierre et Marie Curie, Case 196, Tour 55, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

(Reçu le 1^{er} juin 1993, révisé le 21 septembre 1993, accepté le 5 octobre 1993)

Résumé. — La valorisation du méthane est réalisée dans la post-décharge d'un plasma micro-ondes (2 450 MHz) d'air ou d'azote. Lorsque la décharge est produite dans l'azote, les principaux produits dosés sont l'acétylène, l'éthylène, l'éthane et l'hydrogène. Lorsque la décharge est produite dans l'air, on dose en outre le monoxyde de carbone. Le taux de conversion du méthane ainsi que la sélectivité des produits ont été déterminés en fonction des paramètres expérimentaux suivants : proportion méthane/gaz plasmagène, flux gazeux, distance d'introduction du méthane dans la post-décharge, pression et puissance micro-ondes. Le procédé expérimenté permet d'obtenir des rendements chimiques importants et d'éviter la formation de sous-produits (charbon, dioxyde de carbone, oxydes d'azote). Une optimisation de l'ensemble des paramètres conduit à un taux de conversion de 80 % et une sélectivité en C₂ de 44 %. La puissance micro-ondes, le débit gazeux ou la présence de catalyseur (platine supporté) modifient notablement le rapport acétylène/éthylène.

Abstract. — Valorization of methane is obtained by means of the reaction with a plasma. The plasma is produced in a quartz tube (30 mm in diameter) crossing a wave guide. The energy is supplied by a generator (Thomson CSF, 2 450 MHz, 15 to 1 500 W). Directional couplers followed by an attenuator and thermistor detectors enable forward Π_1 and reflected Π_2 power to be measured. Methane is introduced in the post-discharge zone through five tubes symmetrically arranged around the reactor. Methane consumption α , selectivity S_x and yield R_x are measured as a function of the following parameters : β methane/air ratio, F gas flow, d distance where methane is introduced in the plasma, P pressure, Π microwave power absorbed by air or nitrogen. It appears that acetylene is the major hydrocarbon obtained. The corresponding selectivity is increased when Π and P are increased or when d and F are decreased. The optimum value of β is 4/5. If the best experimental conditions are selected, selectivity of total C₂ reaches 44 % with a conversion ratio of 80 %. By decreasing methane/air ratio, carbon monoxide yield is increased. The ratio acetylene/ethylene can be varied without changing the conversion ratio, by introducing a catalyst in the post reaction zone.

1. Introduction.

Le méthane est le principal constituant du gaz naturel dont les réserves dans le monde sont importantes. Son activation, en vue d'en faire la conversion en un réactif chimique ou en

produits valorisables, présente donc un grand intérêt industriel [1] et a par conséquent fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Plusieurs techniques de valorisation sont utilisées dans l'industrie ou étudiées dans les laboratoires, pour réaliser par exemple la synthèse d'hydrocarbures supérieurs, insaturés ou non, celles du méthanol ou du gaz de synthèse [1-3]. Parmi ces techniques, les procédés catalytiques qui font l'objet d'efforts soutenus, donnent principalement de l'éthane et de l'éthylène.

Nous nous intéressons à la conversion *directe* du méthane en hydrocarbures en C_2 et en particulier à l'acétylène. Dans l'industrie, la conversion directe est déjà réalisée soit par contact thermique (dans un four ou dans un arc électrique), soit par des procédés autothermiques de combustion partielle. Ces techniques classiques de conversion du méthane nécessitent de travailler à haute température par suite de la relative inertie chimique de la molécule CH_4 .

Les techniques plasmas froids expérimentées en laboratoire permettent d'obtenir une valorisation directe à des températures peu élevées. Différents types de décharge électrique ont déjà été étudiés, comme par exemple, des décharges radiofréquences [4]. Le procédé utilisé dans ce travail consiste à introduire le méthane en proche post-décharge d'un plasma d'air ou d'azote [5, 6] ; il permet d'obtenir l'attaque du méthane par des espèces excitées (électroniquement ou vibrationnellement), par des radicaux ou par des électrons. L'avantage d'un plasma micro-ondes ou de la zone de post-décharge, qui sont des milieux hors d'équilibre thermodynamique, résulte de la présence simultanée, à relativement basse température, d'espèces excitées extrêmement actives et de molécules à l'état fondamental. Les produits de la réaction chimique sont donc immédiatement stabilisés par trempe, ce qui évite leur dégradation ultérieure.

2. Montage expérimental.

Le dispositif expérimental, décrit par ailleurs [6], est représenté sur la figure 1. Un générateur micro-ondes (Thomson-CSF, 2 450 MHz, 1 500 W) est relié à une cavité guide d'onde rectangulaire (d'environ 1 m de long). La résonance est obtenue en établissant un système d'ondes stationnaires entre le circulateur et un piston situé en bout de cavité. La position réglable du piston permet d'assurer le couplage onde-matière pour produire un plasma dans un réacteur cylindrique en silice (diamètre extérieur 30 mm) traversant perpendiculairement la cavité rectangulaire.

Après allumage de la décharge, une onde de surface se propage le long du réacteur lorsque la pression est assez basse. Si la pression augmente ($30 \text{ torrs} < P < 50 \text{ torrs}$), une transition vers une onde de volume s'effectue et le plasma décroche alors de la paroi.

Les puissances incidentes (II_i) et réfléchi (II_r) sont mesurées à l'aide d'un bicoupleur directif (Thomson CSF). La puissance prélevée, atténuée à 60 dB, est mesurée par un wattmètre (HP 432A) relié à des thermistances (HP 478A). Les pertes en ligne sont supposées négligeables, et la puissance absorbée par le gaz est alors :

$$II = II_i - II_r .$$

Les flux des gaz (F) sont mesurés par des débitmètres massiques (Alphagaz RDM 280) et la pression (P) dans le réacteur est mesurée, au niveau de l'introduction du méthane, par un capteur (Baratron-MKS 122A). Le méthane est introduit dans le gaz plasmagène à la sortie de la cavité à l'aide de cinq orifices répartis circulairement autour du réacteur, un sixième orifice sert à mesurer la pression. La distance (d) entre ces orifices et le guide d'onde est variable ce qui permet une introduction du méthane à différents endroits de la post-décharge. Notons que la longueur du plasma est modifiée lorsque pression et puissance varient ; cependant toutes les expériences ont été réalisées avec introduction du méthane au-delà de la zone lumineuse du

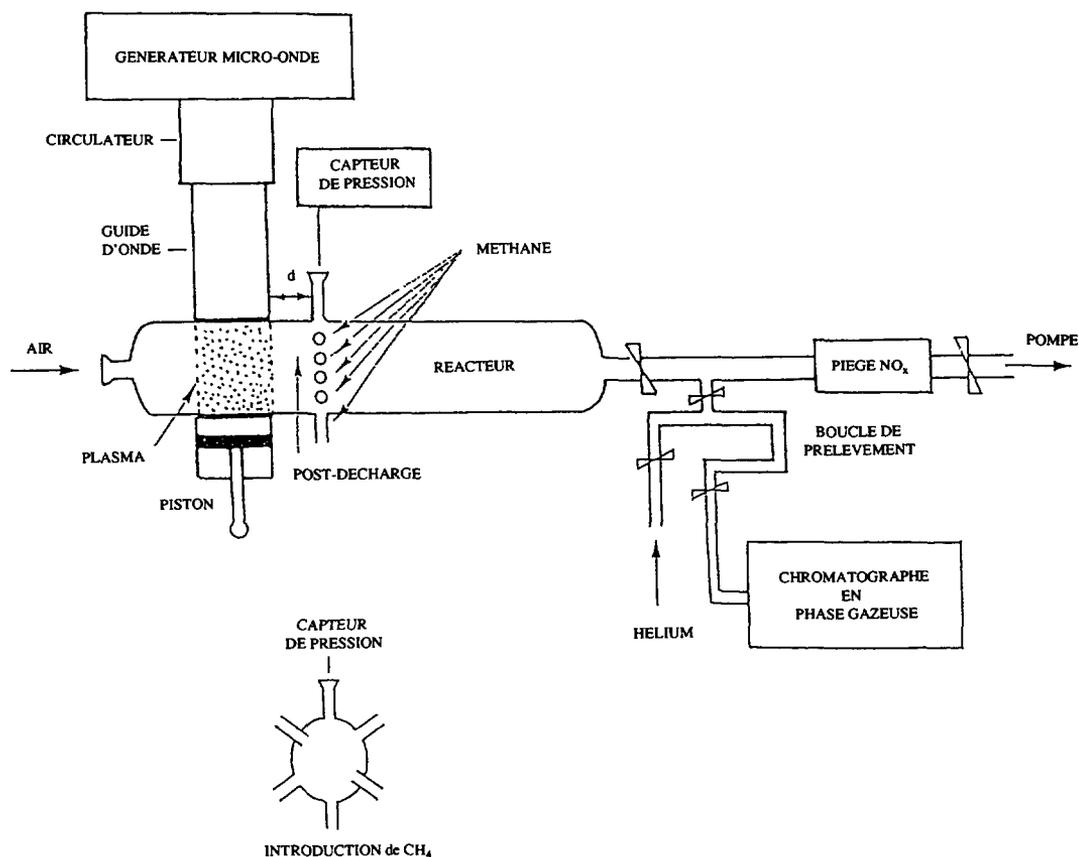


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

[Experimental set-up.]

plasma à l'exception des expériences réalisées à une puissance absorbée de 670 W et une pression de 10 torr.

Les produits de la réaction sont analysés par un chromatographe en phase gazeuse (Girdel 3000) équipé d'un catharomètre. L'air, l'azote, le méthane, le monoxyde de carbone et l'hydrogène sont séparés sur une colonne de silicagel (6,40 m) tandis que l'éthane, l'éthylène, l'acétylène et le propane sont analysés sur une colonne de longueur inférieure (1,80 m). Les colonnes de silicagel utilisées permettent également l'analyse du butane, du dioxyde de carbone et des oxydes d'azote (NO, NO₂).

Un thermocouple Pt/Pt rhodié 10 % gainé de silice a permis de déterminer la température de surface de la silice (Fig. 2). A cause des réactions se produisant à la surface, cette température n'est pas directement assimilable à la température cinétique mais elle en donne une limite supérieure [7, 8]. Elle est de l'ordre de 300 °C à 800 °C dans la plupart des expériences réalisées ; elle dépasse 900 °C uniquement pour les plus hautes puissances. Elle varie peu dans le domaine de pression utilisé.

3. Résultats expérimentaux.

Nous avons étudié la consommation du méthane et la formation des produits (C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, CO et H₂) en fonction des paramètres expérimentaux suivants : proportion méthane/gaz

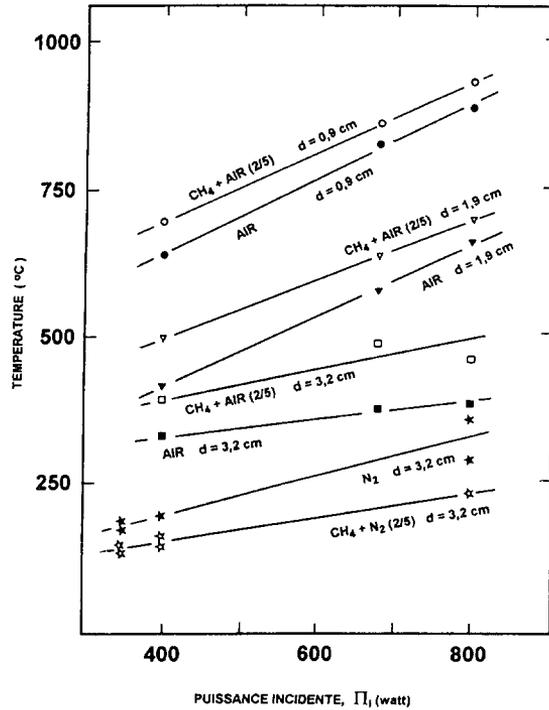


Fig. 2. — Température de surface en fonction de la puissance micro-ondes incidente I_1 .

[Surface temperature *versus* incident power I_1 . $F = 350$ ml (STP)/min ; $P = 10$ torrs.]

plasmagène (β), flux des gaz (F), distance d'introduction du méthane par rapport à la sortie de la cavité (d), pression (P) et puissance micro-ondes absorbée (I). Le propane, le dioxyde de carbone et les oxydes d'azote n'ont été détectés qu'à l'état de traces.

Le taux de méthane consommé (α), la sélectivité des produits (S_X) et le rendement (R_X) sont définis par les rapports :

$$\alpha = \frac{n_{\text{CH}_4(\text{consommé})}}{n_{\text{CH}_4(\text{introduit})}} ;$$

$$S_X = K \frac{n_X}{n_{\text{CH}_4(\text{consommé})}} ;$$

$$R_X = \alpha \cdot S_X .$$

n_X est le nombre de moles de l'espèce X ; K prend les valeurs : 2 pour les hydrocarbures en C_2 , 1 pour CO ou 0,5 pour H_2 .

Les résultats expérimentaux sont représentés sous forme de graphes (Figs. 3 à 10) et de tableaux (I et II).

3.1 CONSOMMATION DU MÉTHANE ET SÉLECTIVITÉ EN C_2 . — La consommation du méthane est principalement favorisée par un faible rapport méthane-gaz plasmagène, une distance d'introduction petite et par l'utilisation d'un plasma d'air. La sélectivité en acétylène est accrue lorsque la puissance et la pression augmentent et lorsque la distance d'introduction du méthane et le flux diminuent. Elle est plus importante avec la décharge d'azote où l'on atteint 33 % pour

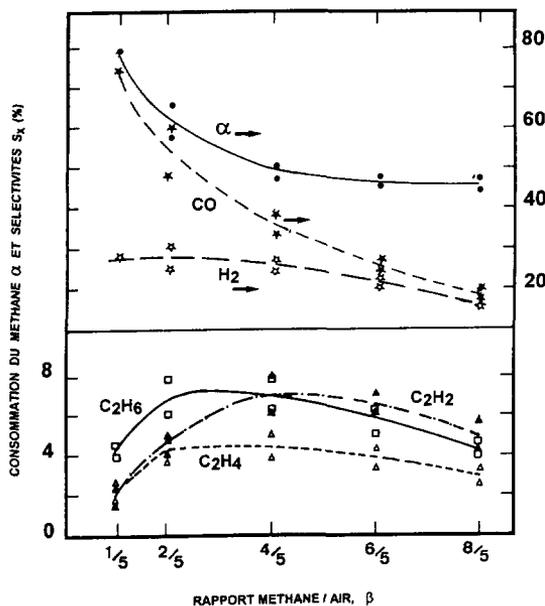


Fig. 3.

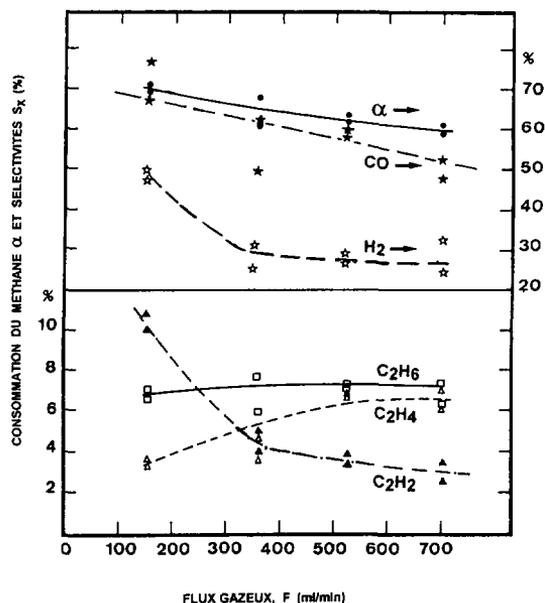


Fig. 4.

Fig. 3. — Consommation du méthane α (%) et sélectivités S_x (%) en fonction du rapport méthane/air. Plasma d'air ; $F = 350$ ml/min (STP) ; $d = 0,9$ cm ; $P = 10$ torrs, $\Pi_1 = 440$ W.

[Methane conversion α (%) and selectivity S_x (%) versus methane/air ratio.]

Fig. 4. — Consommation du méthane α (%) et sélectivités S_x (%) en fonction du flux gazeux. Plasma d'air ; $\beta = 2/5$; $d = 0,9$ cm ; $P = 10$ torrs, $\Pi_1 = 440$ W.

[Methane conversion α (%) and selectivity S_x (%) versus flow rate.]

les grandes puissances tandis qu'elle ne dépasse pas 25 % avec le plasma d'air (Tab. I). La proportion optimale méthane/air est voisine de 4/5.

A partir de ces remarques, nous avons réuni un ensemble de conditions expérimentales favorables (rapport méthane/air $\beta = 4/5$, $F = 180$ ml/min (STP), $d = 0,9$ cm, $P = 10$ torrs, $\Pi = 640$ W) qui a permis d'obtenir une sélectivité en C₂ de 44 % pour un taux de conversion de 80 %.

L'utilisation de l'air comme gaz plasmagène permet de coupler des réactions endothermiques et exothermiques de façon à récupérer une partie de l'énergie d'oxydation du méthane pour opérer sa conversion endothermique. L'utilisation de l'air permet donc d'améliorer le rendement énergétique au détriment de la sélectivité comme ceci apparaît au tableau I. D'ailleurs la figure 2 montre que l'addition de méthane dans la post-décharge du plasma d'air élève la température alors que dans la post-décharge du plasma d'azote, elle la fait décroître.

3.2 BILAN EN ATOMES DE CARBONE. — Les bilans en atomes de carbone ont été effectués pour différentes conditions expérimentales (Tab. II). Le bilan en carbone est parfois déficitaire car nous n'avons dosé ni les produits cyanés ni les produits ammoniacés. Cependant, dans certains cas, le rendement en carbone est voisin de 100 % ; on peut donc en conclure que, dans ces conditions, les produits cyanés ne se forment pas. A contrario, lorsque le bilan en carbone

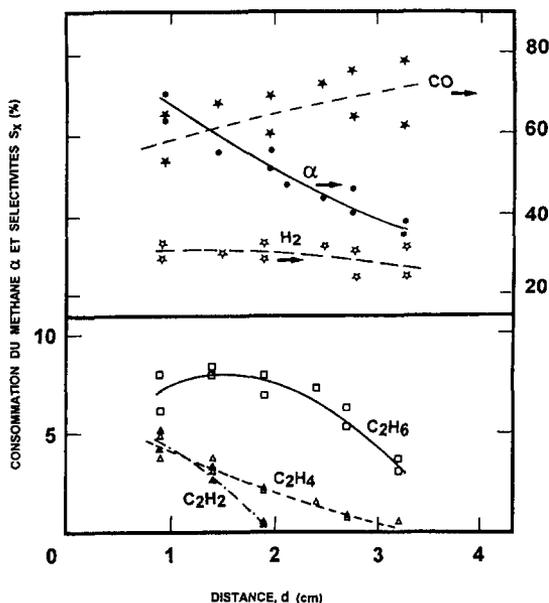


Fig. 5.

Fig. 5. — Consommation du méthane α (%) et sélectivités S_x (%) en fonction de la distance d'introduction du méthane dans la post-décharge. Plasma d'air ; $\beta = 2/5$; $F = 350$ ml/min (STP) ; $P = 10$ torrs, $I_1 = 440$ W.

[Methane conversion α (%) and selectivity S_x (%) versus distance of methane addition downstream the plasma.]

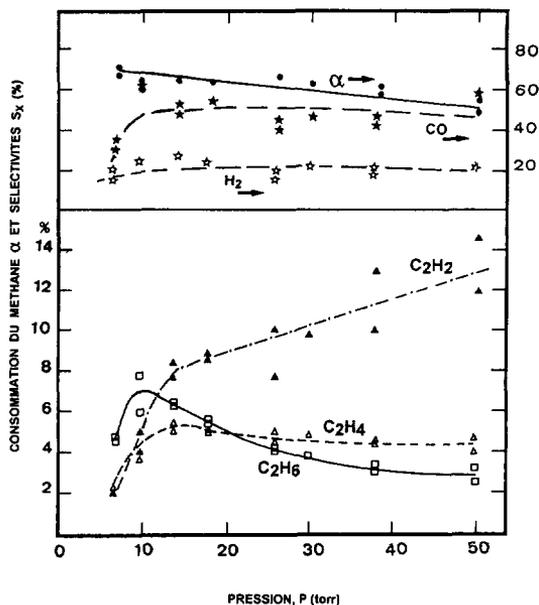


Fig. 6.

Fig. 6. — Consommation du méthane α (%) et sélectivités S_x (%) en fonction de la pression. Plasma d'air ; $\beta = 2/5$; $F = 350$ ml/min (STP) ; $d = 0,9$ cm ; $I_1 = 440$ W.

[Methane conversion α (%) and selectivity S_x (%) versus pressure.]

est déficitaire (expériences réalisées avec un mélange à faible teneur en air), il est probable que la formation de produits cyanés est importante.

3.3 RAPPORT ACÉTYLÈNE/ÉTHYLÈNE. — Le rapport acétylène/éthylène augmente fortement en fonction de la puissance micro-ondes absorbée et diminue avec le débit (Fig. 11). Si on considère que la puissance micro-ondes joue à peu près le rôle de la température dans les procédés thermiques, notre résultat est en accord avec celui du procédé IFP [9]. Ce rapport diminue en présence de platine supporté sur alumine qui est connu pour être un catalyseur d'hydrogénation. En revanche, le rendement en C₂ global n'est pas modifié. Le catalyseur peut facilement être introduit dans la zone réactionnelle et permet donc de modifier le rapport C₂H₂/C₂H₄ sans altération du rendement global.

3.4 OXYDES D'AZOTE. — Les post-décharges d'air, sans introduction de méthane, présentent une forte émission lumineuse jaune verdâtre due aux oxydes d'azote formés. En présence de méthane, l'analyse chromatographique ne détecte pratiquement pas d'oxydes d'azote. Nous constatons donc que la formation des NO_x est négligeable. D'ailleurs l'émission caractéristique de la présence d'oxydes d'azote disparaît dès que l'on introduit le méthane. Cette diminution

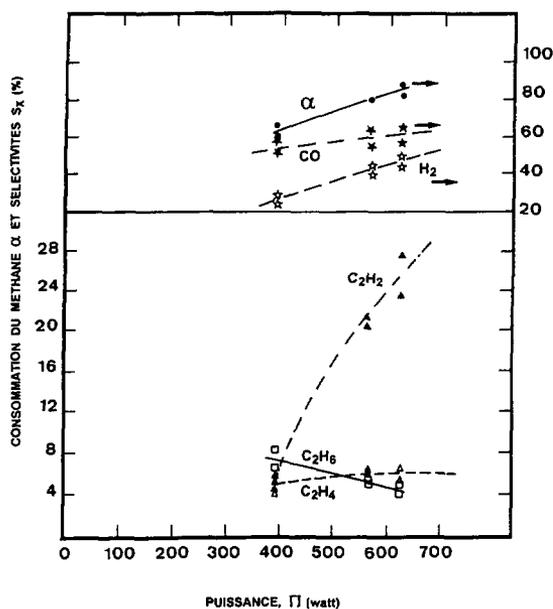


Fig. 7.

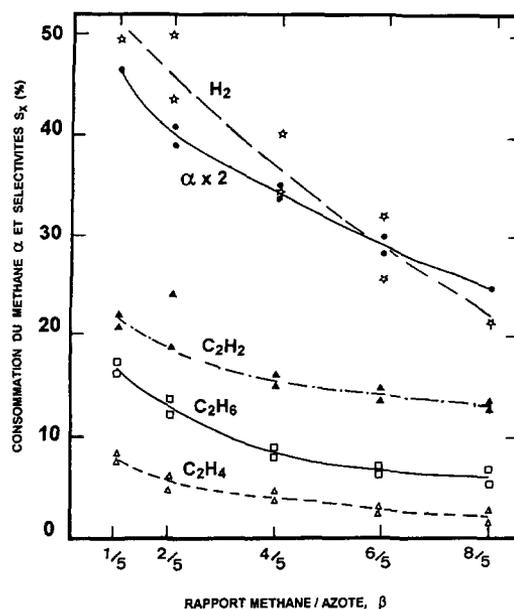


Fig. 8.

Fig. 7. — Consommation du méthane α (%) et sélectivités S_x (%) en fonction de la puissance micro-ondes absorbée. Plasma d'air ; $\beta = 2/5$, $F = 350$ ml/min (STP) ; $d = 0,9$ cm, $P = 10$ torrs.

[Methane conversion α (%) and selectivity S_x (%) versus absorbed microwave power.]

Fig. 8. — Consommation du méthane α (%) et sélectivités S_x (%) en fonction du rapport méthane/azote. Plasma d'azote ; $F = 350$ ml/min (STP) ; $d = 0,9$ cm, $P = 10$ torrs ; $\Pi_1 = 370$ W.

[Methane conversion α (%) and selectivity S_x (%) versus methane/nitrogen ratio.]

des émissions des NO_x en présence d'hydrocarbures a déjà été observée par d'autres auteurs et a été attribuée aux réactions de NO avec les radicaux CH_x [10].

3.5 FORMATION DES PRODUITS. — On constate sur les figures 5 et 9 qu'au-delà d'une distance d'introduction du méthane de 2 cm, on ne détecte plus d'acétylène ; d'autre part des mesures de densité électronique par sondes de Langmuir [11], réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, ont montré qu'au-delà de 2 cm, la densité électronique n'était plus mesurable. Or la formation de l'acétylène s'effectue principalement à partir des radicaux CH_2 et CH [12] ; ces radicaux sont formés en proche post-décharge par collision électronique à partir du méthane [13], réaction qui est d'autant plus efficace que l'énergie et la densité des électrons est plus élevée (forte puissance, distance d'introduction courte). En revanche, il suffit de former des radicaux CH_3 pour amorcer le mécanisme classique de ramification de chaîne conduisant à l'éthane, l'éthylène et le monoxyde de carbone [12]. Les espèces actives $O(^1D)$, $N_2(X, v)$ et $N_2(A)$ sont vraisemblablement les espèces conduisant à la formation de CH_3 car elles sont connues pour réagir avec le méthane [14, 15] ; de plus elles sont facilement formées dans la décharge et présentent une durée de vie suffisamment longue pour être conservées dans les post-décharges lointaines [16, 17].

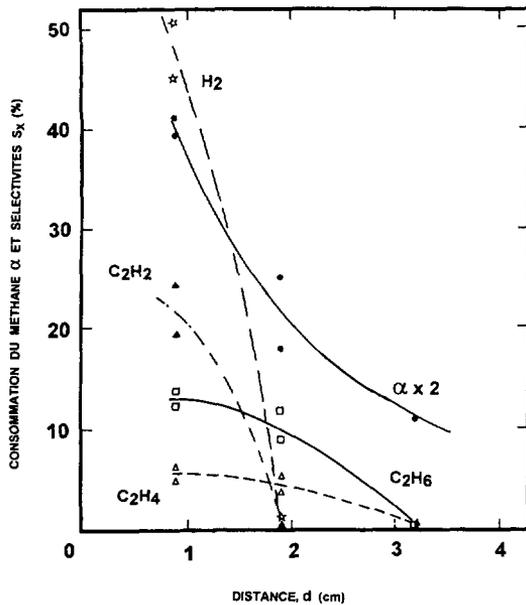


Fig. 9.

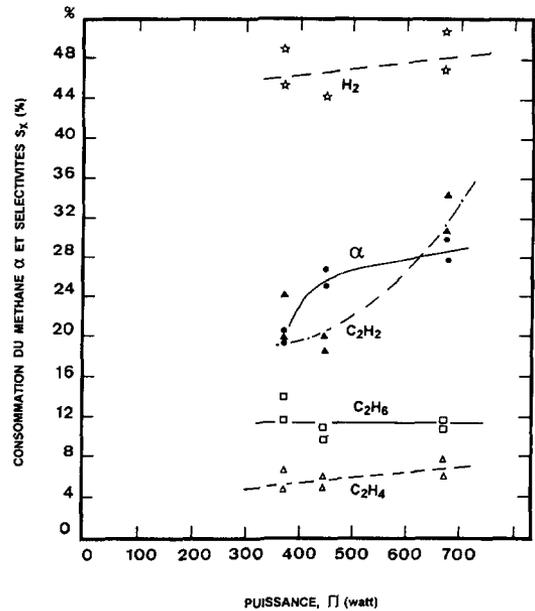


Fig. 10.

Fig. 9. — Consommation du méthane α (%) et sélectivités S_x (%) en fonction de la distance d'introduction du méthane dans la post-décharge. Plasma d'azote ; $\beta = 2/5$; $F = 350$ ml/min (STP) ; $P = 10$ torrs, $\Pi_1 = 370$ W.

[Methane conversion α (%) and selectivity S_x (%) versus distance of methane addition downstream the plasma.]

Fig. 10. — Consommation du méthane α (%) et sélectivités S_x (%) en fonction de la puissance micro-ondes absorbée. Plasma d'azote ; $\beta = 2/5$; $F = 350$ ml/min (STP) ; $d = 0,9$ cm, $P = 10$ torrs.

[Methane conversion α (%) and selectivity S_x (%) versus absorbed microwave power.]

4. Conclusion.

La méthode de valorisation par décharge micro-ondes correspond à une conversion du méthane dans un milieu en fort déséquilibre thermodynamique. Il est ainsi possible de réaliser des conditions expérimentales qui paraissent contradictoires : présence d'espèces suffisamment réactives pour attaquer le méthane dans un milieu à température suffisamment basse pour éviter la décomposition des produits de réaction.

Le rendement énergétique des expériences décrites n'est pas bon si nous le comparons aux procédés industriels. Ce rendement est de l'ordre de 1 g d'acétylène par kWh ; nous n'avons pas cherché jusqu'à présent une optimisation de ce paramètre. Une étude du transfert de l'énergie micro-ondes à l'air augmentera certainement le rendement énergétique. Un second inconvénient est que ce procédé met en œuvre des gaz à basse pression. Les études poursuivies actuellement permettent d'envisager d'opérer à plus haute pression.

Une remarque importante est que ce procédé ne forme pas de sous-produits carbonés (charbon ou CO_2) et que les oxydes d'azote sont produits en quantité négligeable. La sélectivité en C_2 peut atteindre 44 % avec des taux de conversion de 80 %. De plus ce procédé de post-décharge micro-ondes fonctionne en continu avec des interruptions éventuelles faciles.

Tableau I. — Comparaison de la consommation du méthane, des sélectivités et des rendements obtenus pour une décharge d'air et pour une décharge d'azote. $P = 10$ torrs ; $\beta = 2/5$; $d = 0,9$ cm ; $F = 350$ ml/min.

[Comparison of methane conversion, selectivities and yields for an air discharge and for a nitrogen discharge.]

		Décharge d'air		Décharge d'azote	
		$\Pi_1 = 440$ W	$\Pi_1 = 800$ W	$\Pi_1 = 370$ W	$\Pi_1 = 800$ W
		$\Pi = 400$ W	$\Pi = 640$ W	$\Pi = 370$ W	$\Pi = 670$ W
Méthane consommé α (%)		63	82	20	29
Sélectivité S_X (%)	C_2H_6	7	4	13	12
	C_2H_4	4	5	6	7
	C_2H_2	5	25	22	33
	$\sum C_2$	16	34	41	52
Rendement R_X (%) = $S_X \times \alpha$	C_2H_6	5	3	3	3
	C_2H_4	3	4	1	2
	C_2H_2	3	21	4	9
	$\sum C_2$	11	28	8	14

En outre, il est possible en ajustant convenablement les conditions opératoires d'obtenir une conversion soit en hydrocarbures en C_2 soit en monoxyde de carbone et donc éventuellement en gaz de synthèse.

Bibliographie

- [1] Tissot B., Pétrole, Gaz, Environnement, *Rev. Inst. Franç. Pétrole* **48** (1993) 91.
- [2] Amenomiya Y., Birss V. I., Golezdzinowski M., Galuszka J., Sanger A. R., Conversion of Methane by Oxidative Coupling, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **32** (1990) 163.
- [3] Courty P., Chaumette P., Raimbault C., Travers P., Production of Methanol-Higher Alcohol Mixtures from Natural Gas via Syngas Chemistry, *Rev. Inst. Franç. Pétrole* **45** (1990) 561 ; Gesser H. D., Hunter N. R., Prakash C. B., The Direct Conversion of Methane to Methanol by Controlled Oxidation, *Chem. Rev.* **85** (1985) 235.

Tableau II. — Consommation du méthane et bilan carbone en fonction des différents paramètres expérimentaux pour la décharge d'air.

[Methane conversion and carbon balance as a function of experimental parameters for the air discharge.]

Paramètre expérimental variable		β			$F(\text{ml/minSTP})$			d (cm)			P (torrs)			Π (W)		
		1/5	4/5	8/5	140	350	700	0,9	1,9	3,2	10	26	50	380	550	615
Méthane consommé (α %)		80	50	47	70	65	60	65	50	32	65	65	58	65	78	82
Sélectivité en atomes de carbone	$C_2(S_2 \%)$	8	18	12	21	16	16	16	9	3	16	18	21	16	28	34
	$CO(S_{CO} \%)$	75	35	20	70	55	50	55	60	65	55	55	58	55	60	62
	$\sum C(S_C \%)$	83	53	32	91	71	66	71	69	68	71	73	79	71	88	96
β		—			2/5			2/5			2/5			2/5		
F (ml/min STP)		300 à 650			—			350			350			350		
d (cm)		0,9			0,9			—			0,9			0,9		
P (torrs)		10			10			10			—			10		
Π_1 (W)		440			440			440			440			440	725	800

- [4] Bois d'Enghien A.-P., Vrebosch J., Van Tiggelen A., Réactions chimiques à basse pression dans une décharge électrique à haute fréquence, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1968) 2315 et 2321 ;
Rapakoulias D., Amouroux J., Réacteur de synthèse et de trempe dans un plasma hors équilibre : application à la synthèse de C_2H_2 et HCN, *Rev. Phys. Appl.* **14** (1979) 961.
- [5] Oumghar A., Legrand J. C., Diamy A. M., Turillon N., Ben-Aïm R. I., C_2 hydrocarbon products from methane by means of an air microwave plasma, *10th Int. Symp. Plasma Chem.* **3** (1991) 2.3-7 ;
Oumghar A., Valorisation du méthane par un plasma d'air ou d'azote. Couplage avec la catalyse hétérogène, Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (1992).
- [6] Procédé de transformation du gaz naturel en produit d'intérêt, Brevet français (1992) 92-01455.
- [7] de Jaegere D., Willems M., Vinckier C., Interactions between Afterglow Products of Microwave-Induced Plasmas and Solids, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3569.
- [8] Al Andari J., Diamy A. M., Guillerme J. M., Legrand J. C., Ben-Aïm R. I., Rotational Temperature in Helium, Argon, and Oxygen Microwave-Induced Plasmas : Comparison with Translational and Solid Surface Temperatures, *Appl. Spectrosc.* **43** (1989) 681.
- [9] Weill J., Chevron F., Raimbault C., Genier R., Renesme G., Capogna L., Muller Y., Production of Olefins and Higher Hydrocarbons by Thermal Coupling of Methane, *Rev. Inst. Franç. Pétrole* **47** (1992) 255.
- [10] Dean A. J., Hanson R. K., Bowman C. T., A Shock Tube Study of Reactions of C atoms and CH with NO Including Product Channel Measurements. *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3180.
- [11] Al Andari J., Diamy A. M., Hrachova V., Legrand J. C., Turillon N., Characterization of methane/nitrogen mixtures in the post-discharge of a microwave induced plasma used for methane conversion, *11th Int. Symp. Plasma Chem.* Vol. **4** (1993) p. 1380.

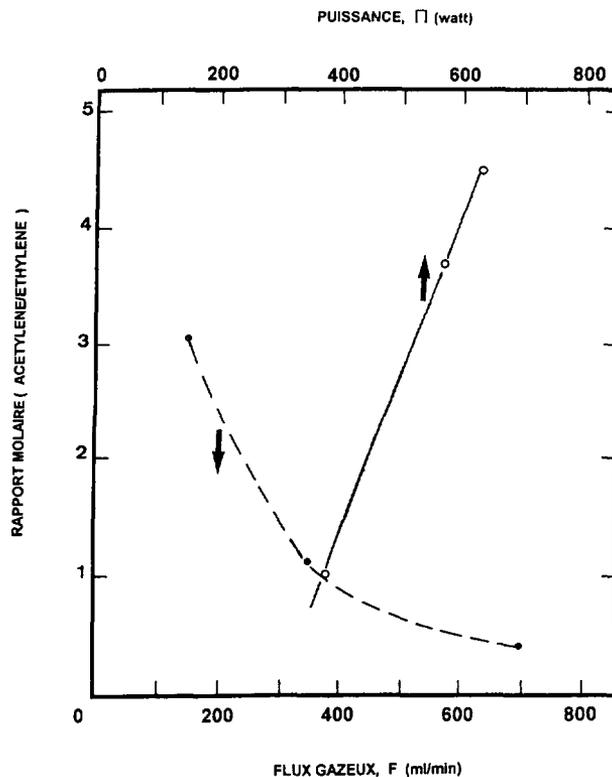


Fig. 11. — Rapport (acétylène/éthylène) en fonction de la puissance micro-ondes absorbée Π ($F = 350$ ml/min (STP)) et en fonction du flux gazeux F ($\Pi_1 = 440$ W). Plasma d'air ; $P = 10$ torrs, $d = 0,9$ cm ; $\beta = 2/5$.

[C_2H_2/C_2H_4 ratio versus absorbed microwave power Π ($F = 350$ ml/min (STP)) and versus flow rate F ($\Pi_1 = 440$ W).]

- [12] Warnatz J., Rate Coefficients in the C/H/O System, Combustion Chemistry, W. C. Jr. Gardiner Ed. Chapt. 5 (Springer-Verlag, New York, 1984) p. 197.
- [13] Nectoux P., Derai R., Danon J., Chemical Effects of Low-Energy Electron Impact on Hydrocarbons in the Gas Phase. IV. Methane, *Chem. Phys.* **37** (1979) 229.
- [14] Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Hampson R. F. Jr., Kerr J. A., Troe J., Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21** (1992) 1125.
- [15] Golde M. F., Reactions of $N_2(A^3 \Sigma_u^+)$, *Int. J. Chem. Kinet.* **20** (1988) 75.
- [16] Fournier G., Cinétique de l'oxygène en milieu plasma, Ractivité dans les plasmas (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1983), p. 297.
- [17] Ricard A., Plasmas froids et production des espèces activées (oxygène, azote...), Interactions plasmas froids matériaux (Les Editions de Physique, Les Ulis, 1987) p. 241.