



Fonctionnalisation de molécules organiques modèles en micro-réacteur plasma

Aurelien Lepoetre

► To cite this version:

Aurelien Lepoetre. Fonctionnalisation de molécules organiques modèles en micro-réacteur plasma. Autre. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLEC003 . tel-02879723

HAL Id: tel-02879723

<https://pastel.hal.science/tel-02879723>

Submitted on 24 Jun 2020

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.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Chimie ParisTech

**Fonctionnalisation de Molécules Organiques Modèles
en Micro-réacteur Plasma**

Soutenue par

Aurélien LEPOETRE

Le 28 juin 2019

Ecole doctorale n° 391

**Sciences mécanique,
acoustique, électronique et
robotique**

Spécialité

**Energétique, génie des
procédés**

Composition du jury :

Marie-Caroline JULLIEN Directeur de Recherche, Institut de Physique de Rennes	<i>Présidente du jury</i>
Claude DE BELLEFON Directeur de Recherche, Université de Lyon	<i>Rapporteur</i>
Vandad ROHANI Directeur de recherche, Mines ParisTech	<i>Rapporteur</i>
Elodie FOURRE Chargée de Recherche, Université de Poitiers	<i>Examineur</i>
Cyril OLLIVIER Directeur de Recherche, Sorbonne Université	<i>Examineur</i>
Xavier DUTEN Professeur, Université Paris 13	<i>Co-Directeur de thèse</i>
Michael TATOULIAN Professeur, Chimie ParisTech Université PSL	<i>Directeur de thèse</i>

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre 1 : Etat de l'art des disciplines concernées Microfluidique, Procédés Plasmas et Chimie Radicalaire...	5
Introduction.....	7
1. La microfluidique.....	7
2. Les plasmas.....	12
3. Hydroxylation, carboxylation et amination du cyclohexane et du benzène en industrie	21
Conclusion.....	25
Chapitre 2 : Fabrication et optimisations des réacteurs	28
Introduction.....	30
1. La conception d'un microréacteur.....	31
2. Fabrication des réacteurs.....	36
3. Les différentes géométries de réacteur.....	51
Conclusion.....	75
Chapitre 3 : Etudes des décharges plasma Montage électrique et analyses spectroscopiques.....	78
Introduction.....	80

1. Caractérisation électrique du montage expérimental.....	80
2. Modélisation du champ électrique dans le réacteur.....	88
3. Mesure de la puissance et de la température du réacteur lors d'une décharge plasma.....	94
4. Caractérisation des décharges plasmas par spectroscopie d'émission optique	103
Conclusion.....	112

Chapitre 4 : Chimie radicalaire assistée par plasma Hydroxylation, carboxylation, carbonylation et déshydrogénation	114
---	-----

Introduction.....	116
1. Réaction radicalaire assistée par un plasma de gaz noble.....	116
2. Réaction d'hydroxylation assistée par un plasma de dioxygène....	132
3. Valorisation du CO ₂ dans un réacteur plasma par carbonylation et carboxylation du cyclohexane.....	142
Conclusion.....	151

Chapitre 4 : Chimie radicalaire assistée par plasma Hydroxylation, carboxylation, carbonylation et déshydrogénation	114
---	-----

Remerciements

Je tiens tout d'abord, tout naturellement, à remercier Prof. Michael Tatoulian, mon directeur de thèse, mais avant cela mon professeur de Risques Chimiques à Chimie ParisTech. Je n'oublierais pas non plus comme, lors de mon stage de fin d'études (qu'il m'avait aidé à trouver), il m'a téléphoné un matin pour me faire part de son projet et me proposer une thèse. C'était en 2014, et l'idée de la start-up avait déjà commencé à mûrir dans son esprit.

Je remercie également mon co-directeur Prof Xavier Duten, pour ses éclairages sur les techniques d'analyses de plasma et les conversations fort enrichissantes que l'on a eu en et hors réunions, et qui n'a pas hésité à venir manipuler quelques fois avec moi au cours de ces trois ans, directement au laboratoire avec un spectromètre d'émission optique qui faisait souvent des siennes.

Je remercie encore M. Tatoulian et Mme Stephanie Ognier pour leur encadrement quotidien. Merci pour leur confiance, la totale autonomie qu'ils m'ont laissé dans le laboratoire, que ce soit au niveau de la conduite des expériences mais aussi de l'entretien des équipements et de la formation des nouveaux arrivants, mais également pour avoir su prendre toutes les décisions nécessaires à la construction de ma thèse.

Merci également aux autres permanents du laboratoire 2PM. M. Simeon Cavadias, puits de science et mémoire du laboratoire, alliant à la fois connaissances et bricolage. M. Safwan Al Ayoubi, dont l'intérêt pour mes travaux s'est affirmé au cours du temps. M. Cédric Rousseau, pour sa maîtrise des travaux de déposition par plasma, pour s'être montré disponible, et pour être le responsable sécurité en chef sans lequel le laboratoire aurait sans doute explosé déjà deux ou trois fois. M. Frédéric Rousseau, son alter ego, dont la bonne humeur et l'humour sont légendaires ! Je regrette de n'avoir pu travailler plus avec eux. M Bruno Pelat pour son savoir-faire technique et son calme à toute épreuve.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à trois autres grands noms de leur domaine respectif, j'ai nommé M. Patrick Tabeling, M. Louis Fensterbank et M. Cyril Ollivier. M. Patrick Tabeling, directeur de l'Institut Pierre Gilles de Gennes pendant la majorité de ma thèse, qui m'a éclairé plusieurs fois sur des questions très précises en microfluidique, mais qui a également été un partenaire de création théâtrale pendant plus d'un an (et dont l'aventure parallèle continue encore). M. Louis Fensterbank, directeur de thèse de mon codoctorant M. Julien Wengler, présent dans la majorité des réunions que j'ai faites et qui a su apporter un regard de chimiste sur mon travail. Enfin, M. Cyril Ollivier, membre de mon jury et de mon comité de suivi de thèse, avec qui j'ai pu développer une plus grande affinité, et qui m'a donné de précieux conseils quand la thèse s'engageait sur un chemin plus douloureux.

J'aimerais également remercier M. Mikael Arnold, qui a fait partie du projet pendant un temps, et qui a pris le temps de m'expliquer la démarche de la recherche, à quoi elle servait, et son lien direct avec l'industrie, ainsi que l'esprit des plans d'expériences.

Merci à l'équipe de la plateforme technologique, Nawel Cherkaoui, Guillaume Schelcher, Guillaume Lafitte et Olivier Lesage. Sans eux, aucun travail pérenne et durable ne serait possible

sur la plateforme technologique, c'est évident. Mais en plus de ça, ils sont également des collègues présents, bienveillants et toujours prêts à aider (pour peu qu'on soit un bon utilisateur !), à innover et à donner un regard extérieur sur notre travail souvent cloisonné, et ont une compétence technique très poussée. Ils sont par la suite devenus mes collègues, et m'ont initié à leur travail.

Merci au doctorant Liam Wilbraham en modélisation moléculaire pour m'avoir fait découvrir les rudiments de la modélisation et donné accès, au début de ma thèse, aux ordinateurs surpuissants de Chimie Paris pour des calculs d'énergie.

J'arrive présent à toutes les personnes qui ont été en thèse en même temps que moi dans mon laboratoire, qui ont fait que cette thèse était cette thèse, et qui partageaient la pression et le désespoir quotidien d'expériences qui semblaient ne jamais vouloir fonctionner et de réunions avec résultats obligatoires chaque semaine. Un énorme merci à eux.

Commençons tout d'abord par Mengxue Zhang, à qui j'ai donné les trois premiers mois de ma thèse, mais qui a été la seule à me former entièrement à la microfabrication et au plasma. L'intégralité de ma thèse se base sur ses travaux et sur ce qu'elle m'a appris. Sans elle, point de thèse. Et même après sa soutenance, elle a continué à me soutenir, m'aider à trouver des solutions, me défendre lorsque l'on attaquait mon travail et me prodiguer conseils et corrections lors de l'écriture de rapports.

Viens ensuite tout naturellement Julien Wengler, déjà cité précédemment, doctorant avec moi pendant deux ans et demi, docteur à présent. Julien est un homme difficile à connaître, mais dont l'amitié est valorisante. Merci pour l'aide et le soutien (mutuels) que l'on s'est apporté tout au long de ces trois ans, en particulier lorsque nous n'étions plus que deux dans le couloir et qu'on devait avoir des résultats toutes les semaines pour la réunion de trois heures du jeudi matin. On reconnaît Julien à plusieurs choses : son sempiternel humour, sa passion pour Kaamelott et le bricolage, ses coups de trompette audibles à l'autre bout du couloir quand il se mouche et ses craquages en bonne et due forme.

Merci à Pierre Alexandre, alias Petit Poulet. Stagiaire de l'équipe quand je suis arrivé, il nous a rejoint pour sa thèse au bout d'un an et demi, en dépit de tout bon sens ! Il a souvent été d'une grande d'aide, et toujours plein de bonnes idées, que ce soit pour le travail ou pour le reste ! Un merci ensemble avec Julien pour les verres de décompressions, les jeux de société, les soirées Wii, les jeux de rôles, le jeu des souris, les vieux Chen, et les réacteurs en batch que nous avons pu faire ensemble. C'est également le maître des 5S et je plains les suivants qui devront suivre sa direction sous peine de se voir interdire de rentrer dans le labo !

Un merci à l'autre bout du monde, Erick Martinez ; doctorant mexicain au début de ma thèse, il était également une source constante de bonne humeur, parfois même de fou rire. Et il faisait un très bon *guacamole* !

Merci à Samantha Bourg, doctorante d'un autre laboratoire et grande squatteuse du nôtre, pour les conversations, les formations, pour avoir partagé les imprévus de ta vie avec nous, enfin pour avoir fait partie du groupe. C'était fort drôle. En particulier les histoires de chaussures et de conversations téléphoniques.

Bon courage à Gabriel Morand, qui a rejoint l'équipe quand j'étais en rédaction et qui a repris l'entretien des plantes de notre terrasse, en espérant qu'elles ne meurent pas trop vite !

Merci aux autres doctorants du laboratoire, que j'ai moins croisé que les quatre précédents, mais que j'ai néanmoins apprécié : Jonathan Cramer, Charlotte Rasser, désormais docteurs, Marion Gaudeau, Maria Mikhail, ainsi que Bo Wang.

Merci également à tous les stagiaires du laboratoire que j'ai croisé sur ces trois ans, Sylvain, Charles, Hanbin et PA en première année, la fameuse équipe de l'enfer Mathis, Paul, Manon, Mamadou, Victoria ainsi que mon unique stagiaire de la thèse, Marie, qui faisait un stage d'observation de seconde, en deuxième année, et Maria, Akshay et Edna en dernière année.

Merci à ma team théâtre, du MMN au 6^{ème} étage, Margaux, Marine, Pierre, Alexandre, Elian et Patrick pour l'aventure que nous avons commencé ensemble et pas encore terminé !

Merci à Sasha et Léa, du 3^{ème} étage, pour leur bonne humeur, et tous les mots gentils que m'a dit la première à la fin de son pot de soutenance, quand elle avait bien fêté son nouveau diplôme.

Merci à Alexandre Ma, ancien doctorant du laboratoire, et Sandrine Roulet, pour leur bonne humeur également, et pour continuer à venir au repas du laboratoire le vendredi midi ! C'est toujours un plaisir.

Un merci spécial à Bénédicte, Anthony, Florence, Sasha, Loulou, ainsi qu'Angélique et sa mère, pour avoir pris un peu de leur temps pour corriger une partie de ma thèse, et d'avoir traqué les quelques fautes d'orthographe et les incohérences qui continuaient à subsister.

Merci à mes parents, qui font semblant de ne rien comprendre à ma thèse, mais qui ont su m'accompagner et prendre soin de moi par petites touches quand j'en avais besoin.

Et enfin, et bien entendu, merci à Mlle Bénédicte Fabrer, qui m'a accompagné, malgré les difficultés, malgré la rédaction, pendant près de deux ans de ma thèse. Tu m'as apporté bien plus que tu ne l'imagines, et tu es la fille la plus extraordinaire qu'il m'ait été donné de rencontrer.

Introduction Générale

L'échelle microscopique a longtemps été obscure ; mais, à l'invention du microscope au début du XVII^e siècle, les hommes ont pu l'observer. La connaissance de la physique particulière qui y règne est progressivement venue et a amené les scientifiques à vouloir maîtriser la fabrication d'objets microscopiques. Les rapports volume/longueur et volume/surface y étant minuscules, les gains possibles sont variés : compression des volumes pour la miniaturisation d'objet, augmentation du nombre de composants par unité de surface en microélectronique, micro et nanoparticules maximisant les surfaces de contact, augmentation des interfaces entre deux phases physiques différentes, diminution de la gravité au profit de la capillarité...

L'utilisation de la microfluidique en chimie a connu, et connaît encore un intérêt croissant. Elle ne s'étend pour l'instant qu'à des domaines bien précis, et en particulier le domaine de l'analyse ; mais ses champs d'application commencent à s'agrandir et on la voit comme le futur de la chimie organique fine. Dans ce domaine, la microfluidique présente deux avantages majeurs : la possibilité de mettre en place des procédés dangereux et inflammables, car la quantité de matière infime et le confinement dans des microstructures diminuent risques et dangers de ce type de réactions, et le contrôle très précis de la réaction, quasiment à l'échelle de la molécule. La microfluidique s'inscrit donc dans la démarche de chimie verte, d'intensification des procédés et de chimie sûre et responsable.

Dans ce contexte, le développement de micro-procédés de chimie organique connaît une évolution rapide. Dans ce domaine, l'étude de la fonctionnalisation d'hydrocarbures simples correspond à une démarche originale qui ouvre la voie de la mise au point d'un pilote industriel.

Un tel procédé plasma présenterait plusieurs avantages par rapport aux procédés industriels actuels, ne serait-ce qu'en terme de consommation de solvants ou l'utilisation de catalyseurs. C'est ce qui a été réalisé durant ces travaux. Nous avons créé un microréacteur pouvant générer un plasma *in situ*, permettant ainsi de développer un procédé plasma capable de fonctionnaliser des molécules organiques. Plusieurs molécules organiques modèles, simples, ont été choisies et fonctionnalisées au cours de cette thèse. Ce procédé ne consomme aucun solvant ni catalyseur, et s'inscrit dans une dynamique de chimie verte.

Cependant, les nombreux domaines qui se rejoignent sur ce sujet sont complexes et récents. Le premier chapitre sera donc consacré à une étude bibliographique variée, concernant à la fois la microfluidique, les plasmas, et la chimie organique fine de l'étude. La microfluidique est une science complexe : le développement de la manipulation des fluides à l'échelle micrométrique a permis le développement d'une myriade de puces dans lesquelles différents fluides sont guidés avec une grande précision, dont certains sont à présent proposés par des fournisseurs industriels. De l'autre côté, le plasma est un état de la matière dont les applications sont nombreuses et différentes, entre les plasmas thermiques dont la température peut monter à plus de 800°C, notamment utilisés en

métallurgie, et les plasmas froids, atmosphériques ou basses pressions, destinés aux traitements de surface, aux réactions chimiques ou à la dépollution. Enfin, nous étudierons également les procédés industriels actuels correspondant aux réactions cibles, afin d'avoir une comparaison quantitative. Ces procédés sont pour la plupart beaucoup moins récents que les deux domaines précédents, mais présentent des inconvénients comme l'utilisation de catalyseurs ou de conditions dures (fortes pressions et/ou haute température).

Le deuxième chapitre décrit le réacteur plasma tel qu'il est développé au laboratoire, ainsi que plusieurs versions utilisées lors du développement du réacteur dans sa version finale. Le réacteur sera composé de canaux micrométriques, dans lequel un liquide et un gaz plasmagène s'écouleront en parallèle. Ces perspectives simples constituent en réalité des contraintes importantes, et le réacteur sera ainsi fabriqué par collage d'une lamelle de verre (de microscope) sur une lame de verre par de la colle optique microstructurée, formant les parois des canaux d'écoulement.

Dès lors, les phénomènes observés et les caractéristiques du réacteur fabriqué au laboratoire seront étudiés. Dans le troisième chapitre seront exposés les études électriques et électromagnétiques. Ces études préliminaires permettront de comprendre les phénomènes à l'œuvre lors de la création du plasma, ainsi que les caractéristiques physiques du réacteur, comme la détection de la génération du plasma ou sa réponse en tension lorsqu'il est branché à des tensions supérieures à la tension de déclenchement du plasma. Ainsi, nous mesurerons la tension de claquage et la puissance injectée dans le réacteur lorsqu'un gaz pur s'écoule à l'intérieur, en l'absence de liquide. Une étude numérique basée sur la littérature nous fournira une comparaison et une idée des champs électriques à l'intérieur du réacteur. Enfin, la lumière émise par le plasma sera collectée et analysée par un spectromètre d'émission optique, et nous conclurons sur les espèces créées lors de la génération du plasma.

L'analyse de la modification du cyclohexane lorsqu'il s'écoule en contact avec le plasma généré par le réacteur fera l'objet du quatrième chapitre. Les phénomènes d'excitation du plasma conduisent à la production de radicaux, précurseurs de tous les produits finis obtenus. La méthodologie adoptée consistera dès lors à comprendre quels radicaux sont formés dans le plasma d'argon, de dioxygène et de dioxyde de carbone afin de prédire et de comprendre la formation des produits finis et leur proportion respective dans la phase de sortie. Nous y verrons ainsi l'importance respective de la nature du gaz sélectionné, de la tension appliquée aux bornes du réacteur et de la température du réacteur. Cette démarche nous permettra également de vérifier si les réacteurs sont fabriqués de manière répétable.

Le cinquième et dernier chapitre sera focalisé sur une fonctionnalisation en particulier : l'amination du cyclohexane. Dans un premier temps, une analyse numérique nous permettra de comprendre les phénomènes mis en jeu et de prédire la réponse en conversion et en sélectivité de la réaction en fonction de paramètres opératoires comme la tension et la fréquence du signal électrique appliqué aux bornes du réacteur, la température ou la proportion des différents réactifs, dans le diazote et dans l'ammoniac. Ces deux gaz auront une réactivité totalement différente, et les résultats obtenus seront vérifiés par expérimentalement. En particulier, des conditions optimales de conversion, de

rendement et de sélectivité seront définies, en termes de tension et de fréquence du signal électrique et de ratio de débit entre le cyclohexane et le gaz choisi. Enfin, une étude de « durabilité » sera réalisée sur le dispositif afin d'en étudier le temps de vie et la possibilité de son nettoyage pour d'autres utilisations.

Ainsi, nous disposerons, à l'issue de ces études, d'un dispositif de fonctionnalisation de molécules organiques et de premières conditions optimales d'un traitement plasma dans le but d'aminier le cyclohexane pour former la cyclohexylamine. Nous listerons également, au cours de cette thèse, toutes les limites et les perspectives que nous avons rencontrées, car le dispositif, comme le procédé, sont encore perfectibles.

Chapitre 1

Etat de l'art des disciplines concernées

Microfluidique, procédés plasmas et chimie radicalaire

Table des matières

Introduction.....	6
1. La microfluidique.....	7
1.1 Ecoulements à l'échelle microscopique	7
1.2 Transfert thermique à échelle microscopique.....	9
1.3 La microfluidique en chimie	10
2. Les plasmas.....	13
2.1 L'état de plasma.....	13
2.2 Les espèces générées dans un plasma froid	14
2.3 Réactions chimiques dans le plasma et loi de Paschen.....	16
2.4 Les micro-plasmas	18
2.5 Chimie radicalaire assistée par plasma.....	20
3. Hydroxylation, carboxylation et amination du cyclohexane et du benzène en industrie.....	22
3.1 Réactions industrielles d'hydroxylation	22
3.2 Réactions industrielles de carboxylation	23
3.3 Réactions industrielles d'amination.....	24

Conclusion.....	26
-----------------	----

Introduction

Le sujet de cette thèse est à la rencontre entre de nombreux domaines de la physique et de la chimie. La microfluidique, domaine d'avenir, y est omniprésente ; mais la force des travaux présentés réside dans l'inclusion d'un système de génération de plasma *in situ*. Ces deux domaines sont parmi les domaines dont l'importance a explosé sur les dernières décennies et qui prennent encore de l'ampleur, bien qu'ils n'aient pratiquement jamais été, jusque-là, combinés en une seule technologie.

C'est également un sujet de chimie, qui s'inscrit dans un trajet de chimie verte et de développement durable. En effet, le but est de synthétiser des espèces chimiques d'une façon nouvelle la plus propre possible, sans utilisation de catalyseur, et si possible sans mise sous pression et sans chauffage ou refroidissement des mélanges réactionnels.

Cependant, pour que cette chimie soit viable, elle doit présenter un intérêt, qu'il soit économique ou environnemental. Le but n'est pas de fabriquer des composés chimiques aléatoires, mais bien de contrôler les réactions qui se produisent dans le réacteur afin de devenir des alternatives à des procédés industriels existants. Ce chapitre présentera donc ces procédés industriels, afin de nous situer sur le spectre de la production actuelle.

1. La microfluidique

La microfluidique est une thématique récente. La reconnaissance de l'importance de ce domaine remonte au début des années 2000 [1], [2], bien que le début de son exploration commence avec l'augmentation des menaces terroristes biologiques et chimiques et les moyens militaires de les contrer [1] à la fin de la guerre froide, dans les années 1990. C'est une discipline fondée sur le biomimétisme, bien qu'elle s'en soit séparé rapidement. Plus de 80 000 km de capillaires dont la taille peut aller jusqu'à une dizaine de micromètres transportent le sang au travers de notre corps. Les alvéoles pulmonaires, petits sacs d'environ cent micromètres de diamètre, procèdent à des échanges gazeux sur une surface de plus de 130 mètres carrés (chez un humain adulte), et les échanges produits sont bilatéraux : l'oxygène entre dans le sang, le dioxyde de carbone en ressort. Les cellules sont autant de réacteurs chimiques micrométriques dont les réactions sont nombreuses, performantes et essentielles. C'est également un réacteur micrométrique d'une taille plus élevée qui permet à l'araignée de fabriquer sa toile, ou au coléoptère bombardier de fabriquer et de stocker du peroxyde d'hydrogène d'une part, de l'hydroquinone de l'autre, dont le mélange produit un liquide corrosif en ébullition (jusqu'à 170°C) projeté sur ses prédateurs.

La microfluidique est l'étude de l'écoulement de fluides de volume micrométrique (du microlitre à l'attolitre). A cette échelle, les phénomènes physiques observés sont différents, car certaines forces prennent le pas sur d'autres que nous sommes habitués à voir prédominantes à notre échelle.

1.1 Ecoulements à l'échelle microscopique

Les quatre forces élémentaires de l'Univers, force gravitationnelle, force électromagnétique, forces nucléaires forte et faible, sont très dépendantes de l'échelle dans laquelle on les considère. C'est ainsi qu'à l'échelle microscopique, la force gravitationnelle perd la majorité de son influence, au profit de forces moins dépendantes de la masse des objets.

Pour se rendre compte de l'influence de l'échelle sur la mécanique des fluides, on peut considérer le nombre de Reynolds :

$$Re = \frac{\rho v L}{\eta}$$

avec ρ la masse volumique du fluide considéré, v la vitesse typique d'écoulement de ce fluide, L la dimension caractéristique transversale de l'écoulement, et η la viscosité dynamique du fluide. Le nombre de Reynolds permet de déterminer la nature d'un régime d'écoulement, c'est-à-dire laminaire ($Re < 100$) ou turbulent ($Re > 1000$). Ainsi, si l'on prend l'eau, avec $\rho \sim 10^3 \text{ kg/m}^3$; $\eta \sim 10^{-3} \text{ Pa.s}$, et $L \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$, on s'aperçoit qu'il faut atteindre des vitesses de 1 m/s pour atteindre la limite de régime laminaire. C'est une vitesse qui n'est jamais atteinte à ces dimensions ; un écoulement microfluidique est donc toujours laminaire, y compris pour des phases miscibles.

Cette particularité a amené à la célèbre photo du Pr. George Whitesides en couverture de Science, numéro 5424, volume 285 de 1999, présentée sur la figure 1.1.1.

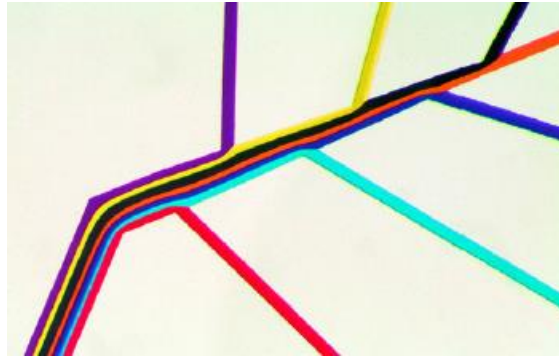


Figure 1.1.1 : écoulement laminaire de sept solutions aqueuses colorées. Photographie tirée d'un article de Kenis *et al* [3].

Dans un tel écoulement, les seuls transferts de matière se font par diffusion, à moins d'utiliser des micro-mélangeurs [4]. Ces écoulements se produisent également lors d'un écoulement gaz liquide.

De façon inverse, d'autres forces vont à cette échelle devenir prédominantes, et en particulier les forces capillaires. Le rapport entre l'intensité des forces de gravitation et celle des forces capillaires est donné par le nombre de Bond :

$$Bo = \frac{\Delta\rho g l^2}{\gamma}$$

avec $\Delta\rho$ la différence de masse volumique entre les deux phases considérées, g l'accélération de la gravité, l la dimension caractéristique transversale de l'écoulement et γ la tension de surface entre les deux phases. Pour un écoulement d'eau et d'air, $\Delta\rho$ vaut 1000 kg/m^3 , g est fixe et vaut $9,81 \text{ m/s}^2$, l vaut $100 \text{ }\mu\text{m}$ et γ vaut 73 mN/m à 20°C . On a donc

$$Bo = \frac{10^3 * 9,81 * (10^{-4})^2}{73 * 10^{-3}} = 1,3 \times 10^{-3}$$

La force gravitationnelle est donc, à cette échelle, négligeable devant les forces de gravité. Lorsque l'on étudie un écoulement microfluidique, il faut donc en priorité s'intéresser à la tension superficielle avant la densité des fluides.

En microfluidique, la physique des écoulements de fluides est dirigée par des forces prépondérantes à dimensions faibles. La gravité s'efface au profit des forces capillaires, et il est ainsi possible d'obtenir des écoulements parfaitement laminaires de produits miscibles, quelle que soit leur densité respective.

1.2 Transfert thermique à échelle microscopique

Il existe trois modes de transfert de chaleur dans un système : transfert par conduction, par convection, et par rayonnement. On a vu dans la partie précédente que le régime était laminaire ; le seul transfert de chaleur par convection se fait dans le sens de l'écoulement. De plus, les produits considérés, dans les systèmes microfluidiques, ont généralement une composante de transfert de chaleur par rayonnement négligeable. Le phénomène de transfert de chaleur majoritaire est donc la conduction, aussi appelée diffusion thermique.

Dans le cas d'un écoulement microfluidique, le flux thermique à travers la surface totale s'exprime ainsi :

$$\Phi = \lambda S \frac{T_1 - T_2}{e}$$

avec Φ le flux thermique à travers la surface, λ la conductivité thermique de l'enceinte de confinement, S la surface d'échange, T_1 la température du fluide contenu, T_2 la température de l'air extérieur, et e l'épaisseur de cette enceinte.

On peut se représenter le cas d'une puce microfluidique en verre vendue dans le commerce. La longueur du canal est de 1 m, pour une surface transversale de $100 \times 100 \mu\text{m}$. L'enceinte de confinement est en verre, de conductivité thermique de $0,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. L'épaisseur de verre est de 1 mm au-dessus et en dessous du canal, et celui-ci est en serpentin, ce qui fait qu'on ne compte pas les transferts thermiques à gauche et à droite du réacteur.

Cette configuration est représentée sur la figure 1.1.2 :

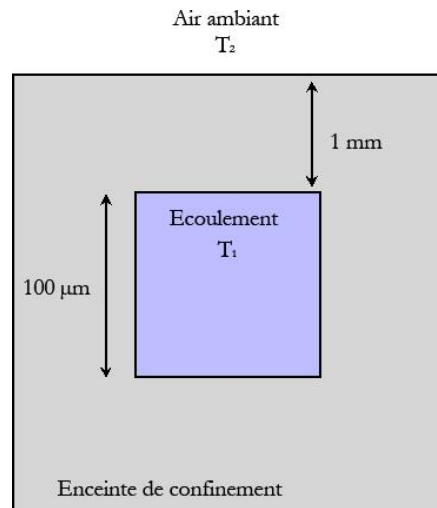


Figure 1.1.2 : écoulement théorique dans une enceinte de confinement pour le calcul de transfert thermique.

Dans le cas de l'air à température ambiante, on a donc :

$$\Phi = 0,8 \times \left(\frac{2 \times 1 \times 10^{-4}}{10^{-3}} \right) (T_1 - 294) = 0,16 \times (T_1 - 294)$$

Soit, pour une augmentation de la température de l'écoulement de 1°C , un transfert thermique de $0,16 \text{ J/s}$.

On peut comparer ce résultat à l'énergie dégagée par une réaction exothermique :

$$Q = - \Delta H_r \times C_r \times V$$

avec Q l'énergie générée par la réaction, ΔH_r l'enthalpie molaire de réaction, C_r la concentration en réactif consommée, et V le volume du réacteur. Dans le cas de la neutralisation de l'acide chloridrique à 1 mol/L par de l'hydroxyde de sodium, ΔH_n vaut -57 kJ/mol. On divise la concentration par 2 parce qu'on ajoute le même volume de solution aqueuse de soude à même concentration. Le volume du réacteur présenté est de 10 μ L. On a donc :

$$Q = 57 \times 10^3 \times 0,5 \times 10^{-5} = 0,29 \text{ J}$$

Pour une réaction très exothermique assez concentrée, l'énergie dégagée est de l'ordre de grandeur de l'énergie évacuée par le réacteur en 1 seconde (pour un échauffement de 1 K uniquement).

Plus généralement, la génération interne de chaleur dans un liquide est dépendante de la quantité de matière, donc du volume, quand la diffusion thermique dépend de la surface de contact. La microfluidique magnifie les interactions de surface par rapport aux phénomènes de volume. Il est donc très facile de thermaliser un tel écoulement à la température souhaitée, que ce soit pour chauffer ou pour refroidir l'écoulement.

En microfluidique, les échanges de chaleur avec l'extérieur sont prédominants par rapport à la génération interne de chaleur. Il est donc plus facile de thermaliser l'écoulement à la température souhaitée, et réduisant considérablement les risques de surchauffe ou d'emballement thermique.

1.3 La microfluidique en chimie

L'intérêt de la microfluidique en chimie est rapidement devenu évident. La diminution des volumes et l'augmentation des surfaces d'échange avec l'extérieur réduit les risques chimiques. La diminution des dimensions caractéristiques permet une meilleure homogénéisation par diffusion, entre réactifs et produits. Les interfaces d'échange entre liquide et gaz deviennent majoritaires devant leur volume respectif.

La première application de la microfluidique en chimie est dans le domaine des analyses. Les avantages déjà obtenus et ceux attendus y sont nombreux, et il y a très peu d'inconvénients. La microfluidique permet des analyses d'échantillons dont la quantité de matière est très faible [1] ; c'est un atout considérable dans des cas où les matériaux ne peuvent être prélevés qu'en toutes petites quantités, que ce soit par leur valeur (analyses d'œuvres d'art), leur dangerosité (analyses de composés hautement toxiques ou radioactifs) ou leur accessibilité (analyses de certains gènes de l'ADN).

La généralisation de microanalyseurs en médecine pourrait également permettre des percées. Les analyses sont en effet généralement plus rapides, et les puces d'analyses, conçues pour ces analyses

spécifiques, sont facilement transportables grâce à leur petite dimension et leur coût réduit [5], [6]. *Whitesides* prévoit même un futur où « chaque patient peut effectuer un contrôle de toutes ses fonctions vitales par des systèmes microfluidiques de test à domicile » [1]. Ainsi, au moindre doute, une goutte de sang sur un panel de microanalyseurs permettrait d'avoir en quelques minutes les résultats d'analyses qui prennent aujourd'hui plusieurs heures à l'hôpital.

La microfluidique s'installe également de plus en plus dans les esprits comme le futur de la chimie organique fine. Tout d'abord, comme cela a été montré dans la partie précédente, des micro-réacteurs permettent une plus grande sécurité de réaction : les échanges thermiques avec l'extérieur sont plus rapides, prédominants devant toute génération interne de chaleur [7]. Ce n'est pas le seul avantage en termes de sécurité. En effet, la faible quantité de produits présents simultanément dans le réacteur permet de minimiser les impacts de fuite et de contamination chimique ou biologique. De plus, *Chen et al.* montrent que le rayon minimal pour qu'une flamme se déclenche et perdure est d'environ 1 mm [8]. Il est donc impossible de créer une flamme et donc une combustion en microréacteur ; il est possible d'utiliser des mélanges notablement inflammables, comme un mélange de dioxygène et de dihydrogène sans danger d'inflammation [9].

La microfluidique s'inscrit également dans les processus d'intensification des procédés et de chimie verte. Tout d'abord, le grand ratio surface/volume est très intéressant lors de l'utilisation de catalyseurs hétérogènes, réduisant d'autant la quantité de catalyseurs, souvent toxiques, utilisés.

Les faibles quantités permettent également un contrôle de la réaction quasiment à l'échelle de la molécule. La microfluidique est donc particulièrement intéressante lors de la synthèse de produits à forte valeur ajoutée en chimie organique [10]–[14], et en particulier en synthèse pharmaceutique [1], [15], [16]. Les écoulements laminaires permettent de mettre deux réactifs en contact pendant un temps précis, et de les séparer rapidement en fin de canal. La facilité de mélange, d'échanges thermiques, ainsi que l'augmentation des vitesses de réactions ont permis à *Krummradt et al.* de diminuer le temps de réaction d'une synthèse chimique de 5 heures dans un réacteur industriel de 6 m³ mélangé à moins de dix secondes en microréacteur [12], [17]. Si le gain économique et écologique est énorme, il ne faut cependant pas oublier l'inconvénient majeur de la microfluidique : les volumes étudiés sont de l'ordre du microlitre. Or, la production industrielle se fait à une autre échelle, même en chimie fine. Le processus de mise à l'échelle industrielle devient donc un défi majeur qui se présentera à l'avenir.

Enfin, il est possible de combiner les différents aspects de la microfluidique en un ou plusieurs réacteurs en série ou en parallèle : échangeur de chaleur [7], [18], mélangeur [4], réacteur [10]–[12], [14], extracteur [6], analyseur [5], etc... Il est également possible de concevoir une unique puce microfluidique combinant tous ces aspects en plusieurs micro-unités reliées entre elles.

La microfluidique possède des retombées majeures en chimie. Elle permet la fabrication de microanalyseurs fiables, rapides, peu volumineux et bon marché. En synthèse chimique, elle permet une plus grande sécurité du procédé, permettant également l'utilisation de mélanges trop inflammables en chimie classique. Enfin, la diminution des dimensions caractéristiques permet un contrôle bien plus précis des réactions au niveau moléculaire, que ce soit pour les temps de contact, la vitesse de réaction, l'augmentation de la surface des interfaces par rapport au volume de réactif. Cela devient un objectif prioritaire dans la chimie fine actuelle.

2. Les plasmas

Composant 99% de la matière de l'Univers, le plasma est pourtant peu connu du grand public. C'est pourtant un état de la matière permettant de créer de nombreuses espèces réactives, ainsi que de déclencher des réactions chimiques par des moyens différents de ceux de la chimie conventionnelle.

La physique et la chimie des plasmas, et en particulier des micro-plasmas, sont riches, mais possèdent encore de nombreuses zones d'ombre. C'est en effet un domaine de la physique récent, dont l'utilisation en chimie est encore limitée et en développement.

2.1 L'état de plasma

Un plasma est défini comme un état où les atomes et les molécules sont partiellement ou totalement ionisés. Il se forme alors un fluide où se côtoient des électrons, des molécules neutres, des molécules ionisées et des noyaux atomiques. Le plasma est globalement non neutre, ce qui fait qu'il est très sensible à l'action de champs électromagnétiques.

Les plasmas sont typiquement créés de deux façons différentes : par haute température ou par bombardement d'électrons. Cette deuxième façon peut être recréée en laboratoire, et on appelle ces plasmas capacitifs car le bombardement d'électrons est généré par une différence de potentiel entre deux électrodes. Dans les deux cas, les composants du plasma détiennent une grande énergie interne.

Les plasmas sont en réalité très courants dans la nature. 99% de la matière de l'Univers est sous forme de plasma, contenu dans le Soleil et toutes les étoiles, plasma qui se maintient par sa très haute température. On retrouve aussi le cœur des flammes dans les plasmas stabilisés par haute température, bien que l'appellation de plasma dépende du degré d'ionisation, la température des flammes se maintenant entre 800 et 1300 °C en général, provoquant une faible ionisation. Les plasmas générés par ionisations par bombardement prennent des formes variées : l'ionisation de l'air provoquent les éclairs, lorsque le champ électrique est intense dans un orage, le bombardement par les particules solaires ionisées provoque les aurores boréales, ainsi que l'ionisation de la couche supérieure de l'atmosphère, justement appelée ionosphère.

Nous nous intéresserons ici aux plasmas les plus froids, où la température des électrons peut atteindre plusieurs eV alors que les particules de la taille d'un atome ou plus restent à une température « ambiante » (moins de 200°C).

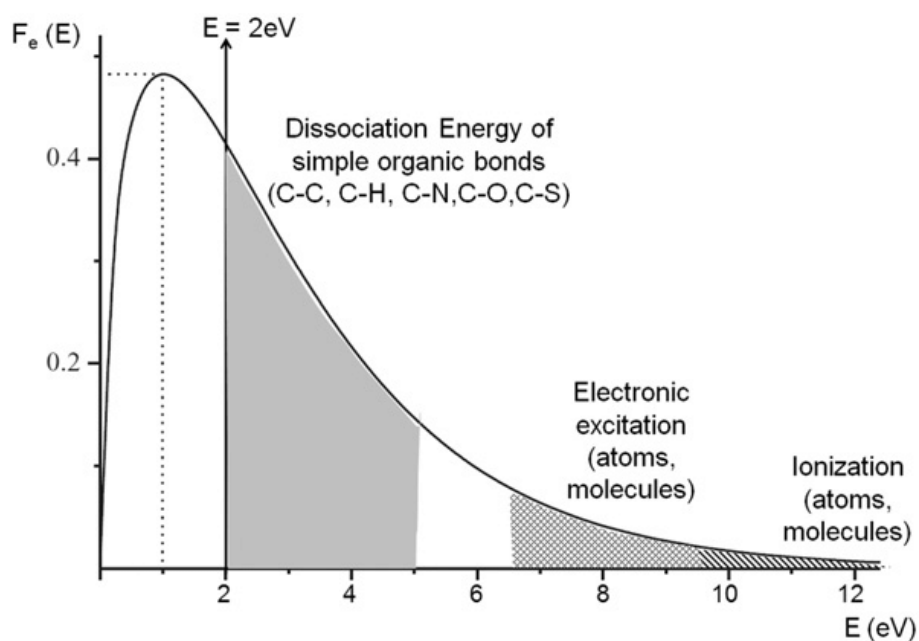
Historiquement, ces plasmas ont été créés à basse pression, mais de plus en plus de plasmas à pression atmosphérique sont utilisés dans des applications diverses :

- Traitement de surface [19]–[25]
- Dépollution de matrice [22], [26]

Le plasma est un état de la matière, formé d'espèces ionisées et réactives, qui constitue plus de 99% de la matière de l'Univers. C'est cependant un état qu'il est difficile de générer et de contrôler, et n'est utilisé de façon industrielle que depuis une centaine d'années. Aujourd'hui cependant, grâce à ses nombreuses applications et propriétés, la quasi-totalité des produits manufacturés nécessite l'utilisation d'un plasma à un moment ou à un autre de sa fabrication.

2.2 Les espèces générées dans un plasma froid

Dans une décharge plasma, les électrons en mouvement n'ont pas tous la même énergie : ils sont répartis selon ce qu'on appelle une distribution d'énergie. Cette distribution d'énergie va influencer sur les espèces formées lors de la génération du plasma. Un exemple de distribution d'énergie est donné sur la figure 2.1.1.



*Figure 1.2.1 : Distribution d'énergie électronique typique de Maxwell-Boltzmann dans une décharge à basse pression. Probabilité qu'un électron possède une énergie spécifique en fonction de cette énergie. Figure tirée d'une publication de Thiry *et al.* [32]*

Sur cette figure, on voit bien que cette distribution électronique va avoir une influence sur les espèces formées dans le plasma. En effet, plus forte sera la densité d'électrons à haute énergie, plus il y aura d'impacts favorisant la dissociation, l'excitation et l'ionisation des molécules ou des atomes. Le site LXCAT.com permet notamment d'avoir accès, grâce à des bases de données, aux réactions d'impacts électroniques et les énergies des électrons associées, ainsi que les énergies moyennes des électrons dans des plasmas de gaz donnés en fonction du champ réduit [33]–[35].

Par exemple, dans l'argon pur, le site nous donne les énergies moyennes représentées sur la figure 1.2.2.

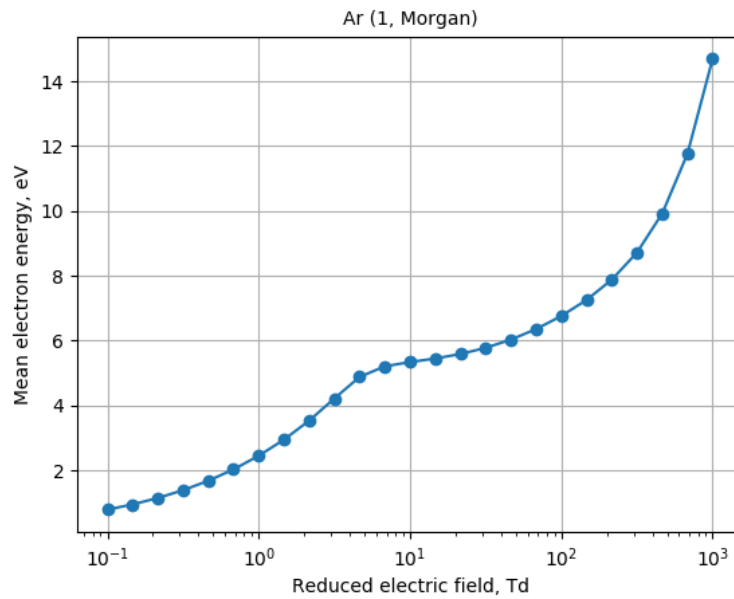


Figure 1.2.2 : Energie électronique moyenne dans un plasma d'argon en fonction du champ réduit appliqué [34].

Or l'énergie d'excitation de l'argon est 11,5 eV et celle de son ionisation est de 15,8 eV. Selon la distribution d'énergie, il y aura donc ou non excitation et ionisation de l'argon. Cependant, on peut déjà affirmer qu'à partir de 500 Td, l'énergie moyenne des électrons est supérieure à celle de ces réactions, qui vont donc très certainement se produire.

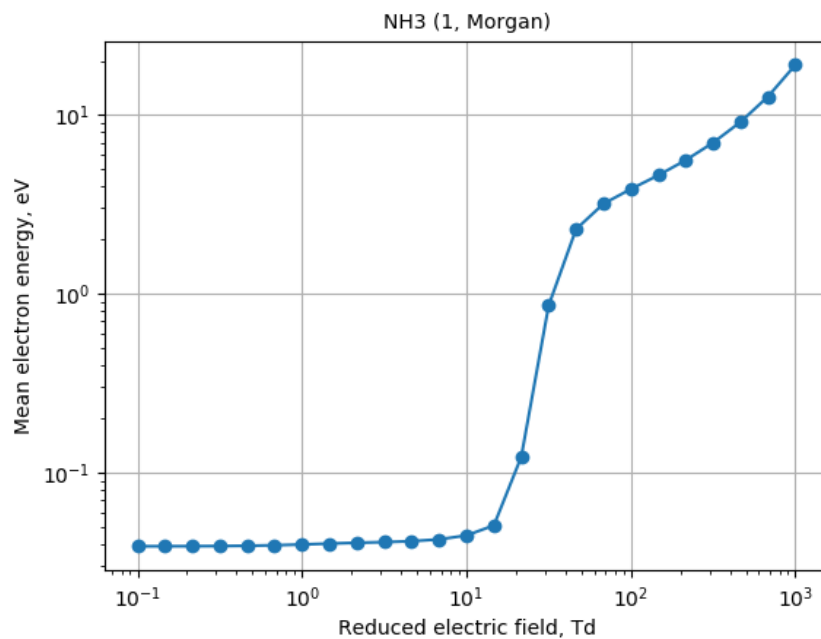


Figure 1.2.3 : Energie électronique moyenne dans un plasma d'ammoniac en fonction du champ réduit appliquée [34].

Si on regarde la figure 1.2.3, on remarque que l'énergie des électrons est très faible jusqu'à un seuil de champ réduit d'environ 20 Td. En dessous de ce champ, il est donc peu probable qu'une réaction quelconque ait lieu, ni même qu'un plasma se déclenche ou soit stable. L'énergie moyenne augmente ensuite très rapidement, pour revenir dans les ordres de grandeur de l'argon entre 80 et 1000 Td.

La molécule d'ammoniac possède deux niveaux électroniques excités, à 5,7 eV et 8,7 eV. L'énergie nécessaire à son ionisation est de 10,2 eV, et sa dissociation en $\text{NH}_2 + \text{H}$ est observée à partir de 4,0 eV. Pour les espèces excitées, plusieurs sous niveaux d'énergie existent, du fait des excitations rotationnelles et vibrationnelles. On a donc une molécule qui va se dissocier bien plus vite qu'elle ne va s'ioniser, en particulier dans des champs en dessous de 200 Td dans lequel l'énergie moyenne électronique est de 5 eV.

Les espèces excitées qui apparaissent dans un plasma sont donc fortement dépendantes de l'énergie des électrons lors des impacts ; cette énergie dépend quant à elle de la vitesse des électrons, qui vient de la différence de potentiel entre les électrodes et de la densité de particules dans le plasma. On appelle ainsi champ réduit, exprimé en Townsend, qui est le ratio champ électrique sur densité de particules neutres.

2.3 Réactions chimiques dans le plasma et loi de Paschen

L'effet qui a été vu ci-dessus, selon lequel en dessous d'un certain champ réduit un plasma ne se déclenche pas a été théorisé par Paschen, qui a donné son nom à la loi [36]. Pour comprendre cette loi, considérons une décharge plasma entre deux électrodes planes (figure 1.2.4), où d représente la distance entre les deux électrodes, dont la différence de potentiel est notée V .

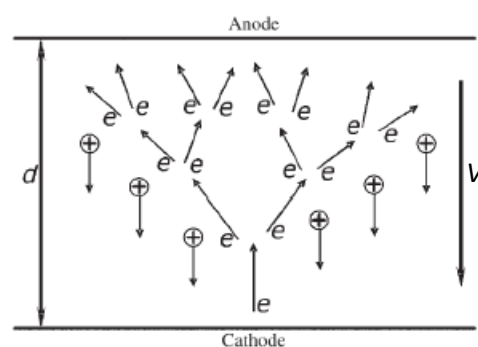


Figure 1.2.4 : Schéma d'avalanche électronique suivant le mécanisme de Townsend. Les électrons sont libérés suite à l'impact d'un électron avec une espèce neutre, qui se charge positivement. Les espèces chargées sont attirées par l'électrode correspondante [36].

La loi de Paschen prévoit qu'en dessous d'un seuil de tension appelé tension de claquage ou *breakdown voltage* en anglais, le plasma ne se déclenchera pas, et que cette tension de claquage est

dépendante des gaz et d'un paramètre important pd , produit de la pression du gaz et de la distance entre les deux électrodes d .

$$V = \frac{B \cdot pd}{C + \ln(pd)}$$

avec B et C sont dépendants des paramètres du gaz et des électrodes. Cela donne les courbes de Paschen suivantes :

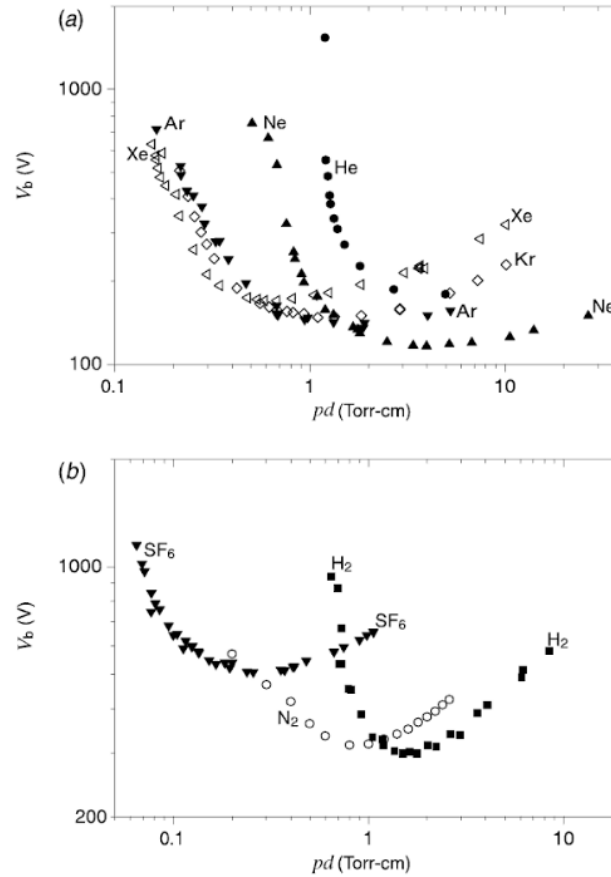


Figure 1.2.5 : Courbes de Paschen, donnant la tension minimale pour déclencher un plasma en fonction du paramètre pd , dans différents gaz : en (a), pour des gaz nobles, et en (b), pour des gaz moléculaires. Courbe reprise dans le livre de *Lieberman et Lichtenberg* [37].

Au-dessus de cette tension de claquage, les réactions chimiques qui peuvent se produire dans le plasma sont données dans le tableau 1.2.6 [38].

Réactions d'impact électronique	
Excitation	$e + A_2 \rightarrow e + A_2^*$
Dissociation	$e + A_2 \rightarrow e + 2A$
Attachement	$e + A_2 \rightarrow A_2^-$
Attachement dissociatif	$e + A_2 \rightarrow A^- + A$
Ionisation	$e + A_2 \rightarrow 2e + A_2^+$
Ionisation dissociative	$e + A_2 \rightarrow 2e + A + A^+$
Recombinaison	$e + A_2^+ \rightarrow A_2$
Détachement	$e + A_2^- \rightarrow 2e + A_2$
Réactions moléculaires et atomiques	
Dissociation de Penning	$M^* + A_2 \rightarrow 2A + M$
Ionisation de Penning	$M^* + A_2 \rightarrow A_2^+ + M + e$
Transfert de charge	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
Recombinaison ionique	$A^- + B^+ \rightarrow AB$
Recombinaison moléculaire	$A + B + M \rightarrow AB + M$
Décompositions	
Electronique	$e + AB \rightarrow A + B + e$
Atomique	$A^* + B_2 \rightarrow AB + B$
Synthèses chimiques	
Electronique	$e + A \rightarrow A^* + e$
Atomique	$A^* + B \rightarrow AB$
Atomique	$A + B \rightarrow AB$

Tableau 1.2.6 : Principales réactions dans un plasma volumique, tiré de l'article de Eliasson *et al.* [38].

La génération d'un plasma dépend de la distance entre les électrodes et de la pression du gaz. Paschen prévoit l'existence d'une tension de claquage qui dépend de ces paramètres, en dessous de laquelle aucun plasma ne peut être généré. Au-dessus de cette tension de claquage, de nombreuses réactions, initiées par les réactions d'impact électronique, peuvent avoir lieu dans le plasma.

2.4 Les micro-plasmas

Les premiers micro plasmas ont été créés il y a plus de 30 ans [39], et ont conduit au prix Nobel de Physique en 1989 de G. Demhelt et W. Paul pour leurs travaux sur le développement de la technique de piégeage des ions. Ces premières technologies émerveillèrent alors, car les microstructures possédaient les configurations de réacteur pour liquide et la dynamique de réacteurs pour gaz.

Les micro-plasmas étaient vus comme une technologie d'avenir, avec un potentiel venant de leur haute réactivité couplée à leur basse consommation d'énergie. La génération de plasma dans des microcanaux contrôlerait avec une très bonne précision les transformations chimiques, tout en réduisant au maximum les pertes énergétiques. Ils représentent le premier pas vers les usines chimiques de demain, où le contrôle de l'efficacité des réactions à l'échelle atomique sera une nécessité pour minimiser l'empreinte écologique.

Depuis, les décharges plasmas dans des canaux microfluidiques ont été utilisées pour des études de spectroscopie d'émission [40], pour guider une décharge à travers un réseau complexe de canaux [41] ou pour fonctionnaliser les parois des canaux [42]. En termes de synthèse chimique, ces deux technologies n'ont été combinées que pour la synthèse de l'ozone [39], [43].

Cependant, la physique des plasmas à ces échelles n'est pas encore bien connue. Dans l'hélium par exemple, *Raizer* [44] prévoit dans une décharge diffuse telle que nous allons la créer la présence de trois zones entre les deux électrodes : dans l'ordre, de l'anode à la cathode, une colonne positive, une zone noire de Faraday et une zone négative d'émission, appelée chute cathodique.

Massines et al. [45] ont montré que l'observation transversale de l'émission d'un plasma d'hélium dans leur réacteur correspond à ce que prédisait *Raizer* ; l'équipe a également pu mesurer les dimensions de ces zones caractéristiques. Les photographies qu'ils ont obtenues sont représentées sur la figure 1.2.7.

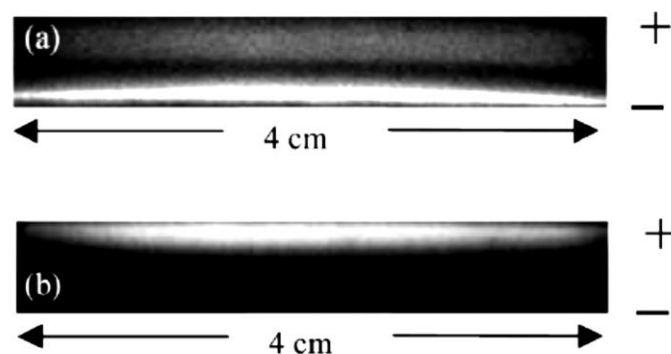


Figure 1.2.7 : Photographies sur 10 ns de décharge diffuse tirées de l'article de *Massines et al.* [45]. En (a), décharge dans l'hélium sur 5 mm, et en (b), décharge dans le diazote sur 1 mm.

Sur cette figure, on voit que les trois zones prévues sont obtenues dans le gaz parfait ; la colonne positive mesure 3 mm, et les deux autres zones 1 mm chacune. Or, dans le diazote, une seule zone lumineuse est observée et située à proximité de l'anode. L'équipe explique cela par la différence entre les espèces formées (majoritairement des ions dans l'hélium, et des métastables dans le diazote), ce qui empêcherait la formation d'une chute cathodique. La seule zone lumineuse est donc la colonne positive, qui apparaît plus brillante, mais qui est située uniquement sur une distance de 0,2 mm.

Or, dans le projet que nous menons, la microfluidique nous donne des distances bien plus faibles : la largeur du canal que nous allons fabriquer possède une dimension caractéristique plus petite que

chacune des zones observées par *Massines et al.* en fonction du gaz et des dimensions. Il est donc possible que la décharge générée dans notre réacteur, par ses dimensions spatiales caractéristiques, ne suivent pas le modèle de *Raizer*.

A leur création, les micro-plasmas émerveillèrent et étaient vus comme une technologie d'avenir, qui allait devenir une nécessité pour minimiser l'empreinte écologique de l'industrie chimique. 30 ans plus tard, la portée de ces micro-plasmas est toujours limitée : en dehors de préparation des canaux ou d'étude spectroscopique, les micro-plasmas n'ont été utilisés que pour la synthèse de l'ozone.

De plus, les micro-plasmas ne sont pas encore bien caractérisés ; à cette échelle, les études sur le comportement de la décharge arrivent à leur limite dimensionnelle, et il est probable que lors de notre étude, nous soyons confrontés à l'apparition de nouveaux phénomènes ou à la non-apparition de phénomènes connus.

2.5 Chimie radicalaire assistée par plasma

Le plasma créant des espèces ionisées et excitées ainsi que des radicaux, il est logique de vouloir utiliser ces espèces pour la chimie radicalaire.

La chimie radicalaire commence par une phase d'amorçage : c'est la génération de radicaux primaires par effet thermique, par rayonnement lumineux ou ultraviolet, ou par une réaction d'oxydoréduction [46], [47]. Ces radicaux sont générés depuis des espèces précises capables de se dissocier de façon homolytique selon l'une de ces trois conditions.

La chimie radicalaire est surtout utilisée pour la polymérisation radicalaire. Dans la polymérisation radicalaire, qui peut durer plusieurs heures, seule une fraction des amorceurs génère effectivement une amorce capable de créer une macromolécule. Le radical primaire réagit ensuite avec un monomère, pour former un nouveau radical. Celui-ci réagit avec un nouveau monomère, et ainsi de suite, en une étape qui s'appelle la propagation, et qui se finit lorsque le radical subit l'étape de terminaison. Ce procédé génère donc peu de radicaux primaires, et la taille de la molécule dépend fortement de la durée de vie du radical créé lors de la propagation.

La génération de radicaux en plasma est tout à fait différente : non seulement les radicaux sont générés en continu, mais ne nécessitent pas d'amorceurs particuliers, car toutes les molécules sont susceptibles de créer des radicaux si l'énergie des électrons est suffisante. Il est donc possible de faire réagir des radicaux entre eux, sans étape de propagation ni question de durée de vie de radicaux de propagation.

Les plasmas ont donc tout d'abord été utilisés dans des réactions avec catalyseur [48], [49], qui est souvent activé ou régénéré par le plasma. Puis sont venues des réactions où le plasma est lui-même considéré comme un catalyseur : les espèces générées en son sein permettent d'activer des mécanismes inhabituels en chimie conventionnelle [50]–[52], ou de dépolluer certains gaz [53], [54].

L'introduction de composés organiques en phase gaz ont ensuite donné lieu aux premières synthèses chimiques. Ces procédés sont efficaces pour des réactifs qui sont déjà gazeux, et

présentent actuellement de bonne performance pour la conversion du CO₂ en méthane [55]–[57], et des espoirs existent pour la conversion en méthanol [58] par exemple. Cependant, le fait de devoir rester en phase gaz limitant les quantités d'espèces chimiques formées, ces synthèses ne présentent que peu d'intérêt au niveau industriel.

Enfin, des phases aqueuses ont été introduites dans les réacteurs, sous forme de film liquide en surface. Ces expériences ont eu souvent l'un des trois objectifs suivants : étude du comportement de la décharge en présence d'eau [59], [60], étude de la dépollution par plasma [26], [61], [62], ou utiliser l'eau comme source de radicaux en vue d'une réaction sur un autre réactif [50], [63], [64].

A notre connaissance, si ce n'est les travaux réalisés par notre équipe, aucune réaction de chimie organique n'a encore été menée pour convertir un réactif organique présent sous forme liquide. Les potentiels d'une telle technologie sont prometteurs et restent pour l'instant inexplorés.

La chimie assistée par plasma, que ce soit au niveau industriel ou académique, peut se résumer à trois réactions importantes : activer ou régénérer des catalyseurs, transformer des gaz, dépolluer des matrices aqueuses. A cela, on peut ajouter des réactions anecdotiques d'hydroxylation de composés organiques sous forme gazeuse grâce à un film d'eau, ainsi que quelques tentatives de polymérisation.

La chimie radicalaire a pourtant fait ses preuves dans la chimie classique ; les verrous actuels se limitent souvent à l'absence de phase liquide organique en contact avec le plasma. C'est ce qu'à fait notre équipe dans ces travaux.

3. Hydroxylation, carboxylation et amination du cyclohexane et du benzène en industrie

L'enjeu de ces travaux est la conversion de deux composés, le cyclohexane et le benzène, en leurs équivalents hydroxylés, carboxylés et aminés. Nous allons donc, dans cette partie, regarder rapidement ce qui se fait en industrie pour la production de cyclohexanol, de phénol, d'acide benzoïque, de benzaldéhyde, de cyclohexylamine et d'aniline.

3.1 Réactions industrielles d'hydroxylation

L'hydroxylation des hydrocarbures est fondamentale car elle permet de transformer des produits pétroliers bruts (alcane, alcène, aromatique) en des composés importants pour l'industrie chimique [65]. On parle ici d'hydroxylation car c'est la fonction alcool qui est recherchée ; on ne cherche pas à aller jusqu'aux produits d'oxydation complète, à savoir CO_2 et H_2O .

La transformation du cyclohexane en cyclohexanol présente un enjeu écologique important au niveau industriel, car ce produit est une pierre angulaire de la production d'acide adipique ou de Nylon 6,6 [65], [66]. Cette production se fait cependant avec la cyclohexanone, dans un mélange appelée *KA oil*. Or, l'acide adipique est produit à plus de 2,5 millions de tonnes annuelles dans des domaines comme la production d'additifs alimentaires, de polyuréthane, de plastifiants, de cosmétiques, etc. Le mélange *KA oil* est donc un mélange très important, en tant qu'intermédiaire dans la production de l'acide adipique.

Sa production est cependant complexe, car notoirement inefficace ; en effet, le cyclohexanol est plus réactif que le cyclohexane. Cela impose de garder des conversions faibles, au risque de se retrouver avec des produits de surréactions en trop grande quantité. La production pose également de nombreux problèmes de sécurité et d'impacts environnementaux, car elle se fait en présence de catalyseurs toxiques, au cobalt ou au manganèse, qui sont utilisés en catalyseurs homogènes et donc difficiles à récupérer en fin de réaction. L'une des étapes demande aussi l'utilisation d'acide nitrique, ce qui provoque le dégagement de NO_2 .

La production du phénol présente un enjeu économique, car c'est un produit à haute valeur ajoutée produit à plus de 8,9 millions de tonnes par an (chiffre de 2012) [67], [68]. C'est un intermédiaire important dans la chimie industrielle, notamment pour la production de plastiques. Il est également utilisé dans des domaines variés comme la médecine, la fabrication de papier, jusqu'à des domaines plus sensibles comme la parfumerie et l'alimentation.

Le procédé actuel de fabrication du phénol, le procédé au cumène, a été mis au point en 1944, et a été largement optimisé depuis et atteint plus de 90% de rendement total. C'est tout d'abord un procédé qui convertit deux réactifs bon marché, le benzène et le propylène, en phénol, dont on a vu l'importance, et le produit secondaire, l'acétone, est tout aussi valorisable. Mais c'est surtout un procédé qui se déroule à 30 bars et 250°C, en présence d'un catalyseur qui est soit l'acide phosphorique soit un halogénure d'aluminium.

La fabrication du cyclohexanol et du phénol présente des enjeux différents. Dans le cas du cyclohexanol, le produit n'est pas formé exclusivement, et le procédé utilise des catalyseurs pour une conversion faible et une sélectivité correcte, au prix de sous-produits toxiques. Une alternative à ce procédé possède donc des enjeux de sélectivité, de sécurité, et d'impacts environnementaux. Le phénol est quant à lui produit en très grande quantité à un très bon rendement, suivant un procédé qui est un quasi-monopole. Le substituer est donc compliqué, bien que cela comporte des enjeux environnementaux et économiques, au vu des conditions de température et de pression appliquées. Ce procédé est également le procédé majoritaire de production d'acétone, et le substituer sera impossible si aucune alternative au procédé de fabrication de l'acétone n'est possible.

3.2 Réactions industrielles de carboxylation

Nous ne parlerons pas ici des produits de carbonylation et de carboxylation du cyclohexane et du benzène. En effet, le but ici n'est pas de former ces produits (bien que l'acide benzoïque et le benzaldéhyde, présents naturellement dans des fruits comme la pêche ou la framboise, possèdent un grand nombre d'usages dans l'alimentation, la parfumerie, les colorants alimentaires et même les répulsifs d'insectes) mais d'utiliser un réactif peu cher mais fortement valorisable, le dioxyde de carbone.

Au cours des dernières années, les émissions de CO_2 , produit final de toute combustion complète, ont dépassé le cycle naturel du carbone : la quantité de CO_2 contenue dans l'atmosphère ne cesse d'augmenter, provoquant des changements environnementaux à l'échelle mondiale, dont toutes les conséquences ne sont pas encore bien établies [69]. L'Institut de la Science Environnementale de Shanghai a déterminé que le CO_2 représentait en 2012 jusqu'à 57% des émissions de gaz à effet de serre humaines [70], ces chiffres montant jusqu'à 77% dans certaines études plus récentes [71]. En 2010, les émissions de CO_2 humaines ont été estimées à 30 000 Mt, dont 43% provenaient de la combustion de charbon, 36% de pétrole, et 20% de gaz naturel [72].

D'un autre côté, le CO_2 est reconnu en chimie comme un bloc monocarboné abondant, bon marché, recyclable et non toxique. Il pourrait remplacer des produits bien plus toxiques comme les phosgènes, les isocyanates, ou le monoxyde de carbone [73]. La réutilisation du CO_2 comme réactif serait bien plus attractive économiquement comme de façon environnementale si les procédés adéquats venaient à être mis en place. Dans ces conditions, la fixation chimique du CO_2 sur des molécules organiques, transformées en produits chimiques à plus forte valeur ajoutée, gagne un intérêt considérable de nos jours [72], [74]–[77]. De tels procédés sont à l'heure actuelle fortement consommateurs de catalyseurs, de ressources et d'énergie. Ils ne sont pas encore compétitifs, ni

même potentiellement rentables ; mais surtout, ils sont aussi polluants, si ce n'est plus, que les réactions qu'il serait possible de remplacer par la valorisation du CO₂.

La carboxylation de molécules organiques présente un véritable enjeu environnemental dans la conjoncture actuelle. L'utilisation du CO₂ permet de produire des molécules à haute valeur ajoutée à partir d'un réactif abondant, quasiment gratuit, et qui est en plus responsable d'une partie du dérèglement climatique. Un tel procédé s'inscrirait donc non seulement dans une démarche de chimie verte, mais se placerait également dans toutes les recherches critiques actuelles de CCUS (Carbon Capture, Utilization and Storage), technologie considérée par le GIEC comme l'une des seules capables de réduire de façon significative les émissions de gaz à effets de serre générées par la consommation du charbon, du pétrole et du gaz pour les besoins énergétiques.

3.3 Réactions industrielles d'amination

La cyclohexylamine possède plusieurs applications industrielles. Elle sert de précurseur à la fabrication du cyclamate de sodium [78], un édulcorant alimentaire qui, bien que banni des Etats Unis et du Canada, reste autorisé dans la nourriture et les médicaments européens. Elle est également utilisée comme inhibiteur de corrosion, accélérateur de vulcanisation, et constitue un réactif dans de nombreuses réactions de chimie fine [79], pouvant donner par exemple des anesthésiants comme la cyclaine ou des herbicides comme le cycloate [80]. C'est donc un produit essentiel dans la chimie industrielle.

La fabrication industrielle de la cyclohexylamine amine se fait suivant deux procédés : l'hydrogénation de l'aniline et l'alkylation de l'ammoniac. Un troisième procédé commence également à faire son apparition : l'hydrogénation du nitrobenzène.

L'hydrogénation de l'aniline en cyclohexylamine est coûteuse et polluante. Les conditions appliquées sont différentes en fonction des catalyseurs, mais il s'agit généralement d'une réaction effectuée à 10 bars et 250°C avec des catalyseurs au nickel [81] ou à 50 bars et 150°C avec des catalyseurs au ruthénium [82]. Les conditions sont donc très contraignantes, mais donnent un rendement en cyclohexylamine de 90%. Une potentielle substitution ne s'appuie donc que sur des critères environnementaux et de sécurité. Le nouveau procédé, l'hydrogénation du nitrobenzène [83], [84], se fait également à plus de 20 bars et 200°C avec des catalyseurs au nickel, pour atteindre le même rendement. La seule différence est que l'aniline possède une valeur ajoutée bien plus haute que le nitrobenzène ; le bénéfice n'est qu'économique.

L'alkylation de l'ammoniac peut se faire avec différentes molécules organiques. Ici, c'est le cyclohexanol qui est utilisé pour former la cyclohexylamine [85]. Cette réaction se fait sur un catalyseur au ruthénium, en présence de toluène, à 140°C pendant 21h. La conversion atteinte est de 75% pour une sélectivité de 75% ; le rendement est donc moins bon que les réactions précédentes, et possède les mêmes impacts environnementaux. La réaction ne se passe cependant pas sous pression et est donc plus facile à mettre en œuvre, bien que sur des temps très longs.

L'aniline est une molécule qui a connu une très forte expansion au XIX^{ème} siècle pour la production industrielle de colorants de synthèse. Elle est encore fortement utilisée dans ce domaine, et des recherches sur de nouveaux pigments à base d'aniline sont toujours en cours [86]. En 1905, Ulher publie même un livre intitulé *Absorption spectra of the Aniline Dyes* qui répertorie alors la centaine de teintures faites à partir de l'aniline. L'aniline est également un intermédiaire pour plus de 300 réactions chimiques [87], la principale étant la production d'isocyanate, monomère utilisé pour la fabrication de polyuréthane, mais également pour des produits pharmaceutiques, phytosanitaires, la vulcanisation et bien entendu, la cyclohexylamine citée précédemment.

En 2015, la production d'aniline atteignait les 6,2 millions de tonnes. La fabrication de l'aniline vient majoritairement du benzène, qui est d'abord converti soit en phénol, soit en nitrobenzène [87].

Le nitrobenzène est hydrogéné avec de l'hydrogène gazeux, à 200°C, avec un catalyseur au nickel, au palladium, au cuivre ou un catalyseur biosourcé [87]–[89], pour un rendement de plus de 99%. On remarque donc qu'un simple flux d'hydrogène, sur le nitrobenzène à 200°C, avec catalyseur, donne l'aniline, quand la mise sous pression (20 bars) du même procédé donne la cyclohexylamine. L'amination du phénol se fait avec un flux constant d'ammoniac, pendant plusieurs heures, avec des catalyseurs au palladium, à l'aluminium, au titane [51], [87], [90], pour un rendement de 96%.

Enfin, les benzylamines en général sont des précurseurs très importantes pour des molécules complexes utilisées dans les milieux pharmaceutiques [91].

Aniline et cyclohexylamine sont des éléments clés pour de nombreuses réactions de chimie organiques industrielles. Les applications sont nombreuses, et les demandes sont grandes pour l'une comme pour l'autre.

On voit cependant que leur production respective se fait à haute température, en présence de catalyseurs variés et souvent toxiques, et parfois à haute pression. Malgré cela, le rendement de formation est très bon, 75 à 99%. Malgré la forte demande, un procédé alternatif doit donc se démarquer autrement, en réduisant les temps de réaction, ou en se positionnant sur la chimie verte sans catalyseur et plus respectueuse de l'environnement.

Conclusion

Chimie, microfluidique et plasma seront regroupés en un seul outil, un réacteur microfluidique biphasique dédié à la synthèse organique.

Nous avons vu que les réactions cibles sont toutes des réactions qui possèdent un enjeu industriel. Les réactions mettant en jeu le benzène sont des réactions connues et efficaces dans l'industrie chimique actuelle, mais la demande en produit augmente chaque année, et tout nouveau procédé pourrait y prendre part avec des arguments valides, comme l'absence totale de catalyseur ou de chauffage ou de pression. L'utilisation du CO₂ est un sujet d'actualité encore plus important du fait de la situation climatique actuelle, et sa valorisation est telle que la carboxylation sans catalyseur possède un enjeu énorme quelles que soient les molécules créées. La réaction d'amination, sur laquelle sera focalisé le chapitre 5, génère également des produits qui sont la base de nombreuses productions chimiques actuelles, ce qui inscrira le procédé alternatif dans une chimie industrielle globale.

La microfluidique est un domaine récent, qui permet de changer les forces majoritaires grâce à une modification des dimensions caractéristiques. L'utilisation de la microfluidique permet d'établir des écoulements purement laminaires, et donc des séparations mécaniques aisées. En microfluidique, c'est la diffusion qui est majoritaire, que ce soit au niveau des transferts de chaleur ou des transferts de matière. Le rapport surface/volume est magnifié, ce qui permet de maximiser les réactions d'interface et d'éviter les phénomènes de réactions uniquement localisées dans des couches limites. En microfluidique, il n'y a plus de mélangeur servant à l'homogénéisation, à la transmission de chaleur, à la création d'écoulements turbulents et à l'élimination du risque de la formation de points chauds. La microfluidique est un domaine qui est présent de façon anecdotique en chimie, sauf en chimie analytique, mais qui promet de s'y étendre rapidement grâce à son contrôle parfait des réactions au niveau quasi-moléculaire.

Les plasmas sont également un domaine en pleine expansion ; s'ils étaient à peine utilisés il y a un siècle, presque tous les produits manufacturés d'aujourd'hui ont eu recours au plasma à un moment ou à un autre de leur fabrication. Ils n'ont cependant pas fini de révéler toute la physique et la chimie qui s'y déroule, et en particulier quand on les forme dans les dimensions imposées par la microfluidique.

L'utilisation des plasmas en chimie reste également anecdotique, bien qu'ils possèdent de nombreux avantages pour générer une chimie radicalaire plus poussée que celle utilisée aujourd'hui pour la polymérisation.

Le procédé qui va être discuté au cours de ces travaux s'inscrit donc dans une démarche de chimie verte et valorisable, qui combine deux disciplines en pleine expansion et qui promettent chacune séparément d'avoir de forts impacts sur la chimie conventionnelle.

Chapitre 2

Fabrication et amélioration des réacteurs

Table des matières

Introduction.....	30
1. La conception d'un microréacteur	31
1.1 Objectif de la fabrication des réacteurs	31
1.2 La fabrication : cahier des charges	31
1.3 Choix des matériaux	33
1.4 Choix des dimensions	35
2. Fabrication des réacteurs.....	37
2.1 Modélisation du réacteur sur ordinateur : logiciel CleWin	38
2.2 Fabrication des moules du canal et protection des électrodes par lithographie	39
2.3 Fabrication du moule négatif en PDMS	42
2.4 Dépôt d'électrodes en ITO sur lamelle de verre par pulvérisation cathodique	43
2.5 Dépôt d'électrodes en or sur lame de verre par évaporation	46
2.6 Assemblages des pièces détachées : fabrication du réacteur final	48
3. Présentation des différentes géométries de réacteur	52
3.1 Origines des micro-réacteurs plasma	52
3.2 Premiers réacteurs à double flux.....	55

3.3	Ecoulement double flux sans zone morte	58
3.4	Géométries à maximisation d'interfaces.....	60
3.5	Réacteur avec refroidisseur intégré : le réacteur mille feuilles	61
3.6	Réacteur en verre pour s'affranchir de la NOA	62
3.7	Réacteur triphasique : deux liquides pour un gaz	64
3.8	Réacteurs à bulles et applications envisagées	65
3.9	Réacteurs à excitation partielle	67
3.10	Deux configurations possibles : mono ou double DBD	69
3.11	Les réacteurs hétéroclites	72
Conclusion.....		76

Introduction

Un réacteur est, par définition, un dispositif où s'effectue une réaction (définition *Encyclopaediae Universalis*). Il est donc ici question de fabriquer des réacteurs chimiques, des dispositifs, des appareils à l'intérieur desquels se déroulerait une réaction chimique en continu.

La conception de micro-réacteurs est inspiré par la microélectronique, qui s'est développé durant les deux dernières décennies, portée par l'essor des ordinateurs depuis leurs inventions par Turing durant la deuxième guerre mondiale. L'évolution exponentielle de la micro-électronique est parfaitement illustrée par la loi empirique de Moore, qui dit que le nombre de transistors des microprocesseurs sur une puce de silicium double tous les deux ans [92]. Les technologies microscopiques se sont ensuite répandues dans le monde de la science, portés par les progrès fulgurants de l'électronique et de la lithographie ; la loi de Moore a permis de progresser à des domaines très différents comme l'informatique [93], la génétique [94], ou encore la médecine [95].

La microfluidique reprend beaucoup d'outils tirés de la microélectronique ; et, bien qu'elle en soit à ses débuts, il est probable qu'elle connaisse sa propre loi de Moore. Des puces microfluidiques, comme elles sont appelées dans ce domaine, ont vu le jour, d'abord simple puis de plus en plus complexes, depuis une quarantaine d'années [2], [96]. Ces puces ne sont pas forcément le siège de réactions chimiques ; elles permettent écoulements parallèles [3], [7], transfert de matières [97], ou analyse [5] (ce qui provoque dans les faits une réaction, mais ces puces ne sont pas considérés comme des réacteurs dans le sens où ce ne sont pas les produits qui sont voulus mais simplement la présence, ou non, d'un indicateur de réaction). Cependant, la microfluidique présente de nombreux avantages pour la synthèse en chimie organique ou fine. *Haswell et al.* en ont même prédit l'importance en 2001 [98] : ces microréacteurs sont l'avenir de la chimie fine, permettant des contrôles de réaction au niveau moléculaire et permettant d'éviter de nombreux obstacles, grâce aux transferts thermiques, au mélange quasi instantané, à l'installation et au contrôle des gradients de toutes sortes, ainsi qu'au ratio surface/volume exponentielle dans ces dispositifs.

Ces puces ont tout d'abord été fabriquées en résine [2], mais de nombreuses techniques ont vu le jour. Des réacteurs de toutes sortes sont apparus, et si le polydiméthylsiloxane (PDMS) reste la référence pour beaucoup d'applications dans le domaine du prototypage en recherche universitaire, du fait de son coût, de sa robustesse et de sa facilité d'utilisation, d'autres polymères peuvent être utilisés [99]. On retrouve également les réacteurs en verre, gravés ou collés par de la résine [2], ou dans des matériaux moins courants pour les puces, tel que des céramiques [27], [100] ou le papier [5]. Les choix de fabrication sont donc déjà énormes, et la méthode doit donc être choisie avec soin.

Dans ces travaux, des réacteurs, puces microfluidiques siège de réaction désirée pour la formation de produits souhaités, ont été inventés, dessinés, puis fabriqués. Toute la conception, depuis le cahier des charges, jusqu'à la fabrication de tous les réacteurs différents, va être présentée dans ce chapitre. Ainsi, de nombreux réacteurs, configurations, géométries, méthodes de fabrication ont été testés au cours de ces travaux, et leurs spécificités y seront présentées.

1. La conception d'un microréacteur

La fabrication d'un réacteur est une série de compromis à faire lors de sa conception. Ces compromis sont encore plus importants dans le cadre de la microfluidique. Le plus évident et le plus problématique est la capacité du réacteur quant à sa « production chimique ». Si un microréacteur est fait pour contrôler la chimie d'une réaction, le plus précisément possible, en diminuant toutes les dimensions spatiales, il a aussi pour vocation première une production d'espèces, que l'on augmente en chimie classique par l'augmentation des volumes de réactions. Un microréacteur est donc, par définition, un paradoxe. Cette première contradiction, si elle ne concerne pas l'échelle laboratoire, sera le premier obstacle à une mise à l'échelle industrielle future, et est toujours restée parmi les préoccupations lors de la conception et de l'optimisation des différents réacteurs fabriqués à ce jour. La mise à l'échelle pour la production de plusieurs litres par jour sera étudiée dans de futurs travaux.

1.1 Objectif de la fabrication des réacteurs

Depuis les premiers micro plasmas il y a plus de trente ans [39], cette technologie a toujours été vue comme une technologie d'avenir, comme le premier pas vers les usines du futur, où le contrôle de l'efficacité des réactions à l'échelle atomique sera une nécessité pour minimiser l'empreinte écologique. La diminution des dimensions permet en effet un meilleur contrôle de la réactivité, mais au prix de la diminution des quantités produites.

Le but des travaux a donc été défini dès le début : prouver qu'il était possible de développer une nouvelle chimie organique par voie radicalaire assistée par des procédés plasmas. L'objectif sera atteint lorsque que des molécules créées dans ce réacteur suivant un procédé différent du procédé industriel classique, seront détectées en sortie de réacteur. Si ce premier objectif est atteint, conversion et sélectivité seront ensuite des grandeurs que l'on tentera d'optimiser. La production horaire ne sera quant à elle pas un paramètre pertinent dans cette étude, bien qu'elle constituera un problème pour une mise à échelle industrielle par la suite.

1.2 La fabrication : cahier des charges

La quasi-totalité des réacteurs utilisés pour ces travaux ont été fabriqués par le laboratoire sur la plateforme technologique de l'Institut Pierre Gilles de Gennes. Cette fabrication manuelle de prototype sur place procurait de nombreux degrés de liberté. Il a fallu déterminer un cahier des charges, et établir les critères nécessaires, les critères souhaités sur lesquels un compromis pouvait être fait et les critères négociables s'ils entraient en contradiction avec les précédents.

L'application principale des réacteurs nécessitait un écoulement de gaz et/ou de liquide dans le réacteur, ainsi que la génération d'un plasma.

Installer un écoulement de gaz impose plusieurs critères décisifs. Notamment, une parfaite étanchéité est nécessaire dans le réacteur. Un ou plusieurs matériaux imperméables et non poreux doivent donc être utilisés pour l'enceinte de confinement de l'intérieur du réacteur en contact avec les réactifs, qu'ils soient gazeux ou liquides. De plus, ces matériaux devaient supporter la présence de solvants organiques usuels.

D'autre part, un plasma sera créé à l'intérieur de ce réacteur, dans la phase gazeuse précédemment citée. Les matériaux constituant le réacteur doivent donc également être thermiquement résistants. De plus, l'analyse de ce plasma implique que l'une des faces au minimum doit être transparente. Cela permettra, d'une part, l'étude et le contrôle visuels des flux dans le dispositif, et, d'autre part, de collecter et d'analyser la lumière émise par le plasma par une caméra ICCD ou un spectromètre d'émission optique.

Le plasma créé est capacitif, de type décharges à barrière diélectrique (DBD). Ce type de plasma, comme son nom l'indique, nécessite une barrière diélectrique entre les deux électrodes qui le génèrent. Une telle barrière fait cependant nécessairement décroître le champ électrique ressenti dans la phase gazeuse. Or, c'est ce champ qui détermine la génération et la puissance du plasma. L'épaisseur de la barrière, ainsi que sa parfaite planéité (pour l'homogénéité du plasma) sont donc des paramètres critiques lors du choix des matériaux constitutifs des réacteurs. De plus, l'épaisseur de l'enceinte dans le réacteur doit être contrôlée précisément, car elle aura une influence à la fois sur la tension de génération de plasma, par le champ électrique, et sur la quantité de réactifs présent dans le canal, par le volume utile du réacteur.

Enfin, les électrodes qui génèrent le plasma doivent être fait d'un métal conducteur, à nouveau le plus plan possible, et dont la résistivité ne doit provoquer ni la chauffe du réacteur ni l'extinction du plasma.

Ces contraintes du dispositif fabriqué sont associées à des contraintes de fabrication, car les réacteurs sont fabriqués sur place.

Tout d'abord, les matériaux utilisés doivent être relativement bon marché et accessible facilement sur la plateforme. L'ensemble de la fabrication doit être relativement simple et rapide pour permettre plusieurs séries de tests, pour fabriquer les réacteurs rapidement mais également pour en avoir différents types afin de les comparer. Enfin, il doit être possible de les manipuler sans les briser, et que la fabrication soit suffisamment répétable pour que la fabrication réussie d'un réacteur ne soit pas due à un coup de chance, et surtout, que deux réacteurs différents donnent environ les mêmes réponses à un même test.

Dans le cahier des charges de la fabrication du dispositif, de nombreuses contraintes apparaissent. Les matériaux de l'enceinte doivent être robustes, non poreux, chimiquement, électriquement et thermiquement résistants, parfaitement plats, bons marchés et accessibles, et l'une des faces doit être transparente. Des électrodes conductrices doivent y être ajoutées. L'ensemble de la fabrication doit pouvoir se faire sur la plateforme technologique de l'Institut Pierre Gilles de Gennes.

1.3 Choix des matériaux

Le verre semble être un choix parfait pour les matériaux d'enceinte : il est transparent, chimiquement inerte, non conducteur, rigide et bon marché, et sa planéité dans le commerce est excellente.

Un réacteur en verre était la première option possible. L'intérieur est structuré par des techniques de gravure chimique par l'acide fluoridrique (comme en microélectronique) ou encore par gravure LASER, donnant à l'enceinte un environnement parfaitement homogène et constitué uniquement de verre. Cette solution était considérée comme la plus pertinente, d'autant que la vente de dispositifs de microfluidique, en pleine croissance, se fait uniquement sur des réacteurs en verre, d'où la robustesse du procédé. Cependant, les technologies nécessaires à la fabrication manuelle de réacteurs en verre n'étaient pas disponibles sur la plateforme. Ce principe ne permettait donc pas de tester autant de réacteurs et de géométries qu'il était nécessaire pour optimiser ces paramètres, et cette solution a été gardée pour la deuxième phase de prototypage, arrivée en fin de travaux de thèse.

Au détriment d'une surface de confinement complètement chimiquement inerte, une autre solution a été mise en place pour fabriquer les canaux de façon beaucoup plus rapide, et surtout, disponible sur la plateforme technologique. Cette méthode a été reprise depuis la littérature [101], et est historiquement celle utilisée par le laboratoire pour la fabrication de microréacteur [102]. Une lame et une lamelle de verre, constituant les surfaces supérieure et inférieure du réacteur, sont collées ensemble suivant une structure complexe constitutive du canal microfluidique interne. La colle forme les murs du canal.

La colle utilisée, la NOA 81, largement utilisée en microfabrication [103], [104], a cependant plusieurs effets négatifs. La première, explicitée plus tôt, est que la NOA n'est pas totalement chimiquement inerte. Il n'est pas totalement exclu qu'elle participe aux réactions chimiques mises en jeu par la suite, en absorbant et désorbant des molécules organiques, ou en chargeant l'atmosphère en molécules de polymère abrasé. Cependant, aucun indice confirmant cette hypothèse n'a été relevé au cours des travaux. Deuxièmement, et cela a été avéré par la suite, la NOA est attaquée par des solvants classiques de nettoyage. On retrouve parmi ces solvants le DMF, le THF, le dichlorométhane, l'acétonitrile et l'acétone, qui dissolvent tous la NOA. D'autres solvants, tels l'éthanol, le méthanol, l'acétate d'éthyle ou le toluène vont avoir tendance à casser les liaisons polymériques de la NOA, et la ramollir, ce qui va engendrer une perte de l'adhésion et des problèmes de fuite. Enfin, des molécules telles que l'aniline, qui ont le même effet, ont fait partie des molécules dans le périmètre d'investigation des expériences, à la fois en tant que réactifs et que produits. Cela engendrait deux problèmes majeurs :

- les réacteurs ne sont pas réutilisables. Impossible à nettoyer, ils étaient écartés dès que le risque de contamination entre expériences était trop élevé, ou dès lors qu'une couche de polymère venait recouvrir, voire boucher, l'intérieur du réacteur.
- nous sommes très limités au niveau des réactifs utilisés.

De plus, la NOA n'a pas les mêmes propriétés de mouillabilité que le verre pour l'eau (l'angle de contact d'une goutte d'eau sur le verre est de moins de 1° alors qu'il est de 65° sur de la NOA). Cela a pour conséquence que la majorité des géométries qui ont été utilisées, notamment celles impliquant des écoulements de liquide et de gaz, n'étaient pas utilisables pour un solvant aqueux.

Cette limitation n'a pas été un problème dans le sens où toutes les analyses ont été effectuées en chromatographie en phase gazeuse, ce qui excluait *de facto* les solvants aqueux. En revanche, pour la généralisation du dispositif pour différents solvants, la NOA ne saurait être un constituant des réacteurs finaux.

Enfin, la formulation de la *Norland Optical Adhesive* est secrète. Quelques molécules constitutives sont connues, mais la composition de la surface n'est pas connue. Cela rend impossible des approximations quant à une réactivité de surface ; il a seulement été possible de retirer cette contrainte avec des réacteurs en verre afin d'en comparer la réactivité.

Le réacteur est donc constitué d'un ensemble de verre et de colle NOA.

Pour créer le plasma capacitif, des électrodes ont été déposées dessus. Afin d'assurer la transparence de l'une des faces du réacteur et permettre un contrôle visuel de l'intérieur, l'une de ces deux électrodes doit donc être transparente. Le seul métal à la fois conducteur, transparent, et disponible sur la plateforme est l'ITO (*Indium Tin Oxide*, oxyde d'indium et d'étain). Ce dépôt sera plus longuement détaillé dans la partie 2.4 de ce chapitre. La deuxième électrode doit simplement être la plus conductrice possible, et sera donc constituée d'une couche d'or.

L'ITO est notamment utilisé dans les écrans tactiles dit capacitifs, dans les téléphones portables dernière génération par exemple. Il est devenu un métal critique du fait de sa faible abondance et de l'impossibilité de le substituer [105] : c'est l'un des seuls métaux transparents qui existent. Il fait partie de la liste des 27 matières premières critiques en 2017, et faisait déjà partie des 14 première en 2011. Cependant, des recherches sont conduites afin de pouvoir le substituer, non par un métal ayant les mêmes propriétés, mais par des métaux structurés afin d'en conserver les aspects positifs. On y retrouve notamment des procédés de dépôt de métaux mésoporeux qui rendent les couches conductrices tout en conservant une bonne transparence [106]–[109]. Il était évident qu'à terme l'ITO ne pourrait être utilisé pour des réacteurs à plus grande échelle, c'est pourquoi plusieurs autres essais ont été dirigés au cours de ces trois ans. Les deux solutions les plus concluantes ont été de recouvrir entièrement la surface par de l'or ; cette solution nécessite une connaissance préalable de l'écoulement des réactifs en présence d'un plasma. La seconde est la plus prometteuse ; en s'inspirant de ces procédés de dépôt mésoporeux, des électrodes en peigne (figure 2.1.1) peuvent être déposées, établissant ainsi, telle une cage de Faraday, un potentiel très homogène sur les faces externes du dispositif. Le dépôt ainsi formé reste transparent sur les surfaces où le métal n'est pas déposé. Par la suite, l'or pourra également être remplacé par du cuivre pour des raisons de coûts.

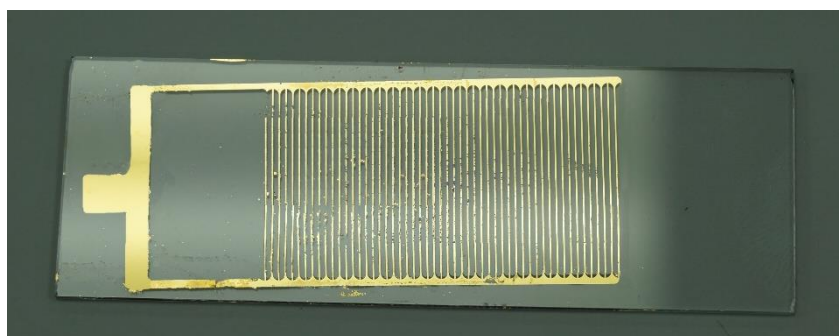


Figure 2.1.1 : Electrode en peigne en or, localement opaque mais globalement transparente

Les réacteurs seront constitués de deux plaques de verre collées ensemble par une colle optique, la NOA, qui comportera le motif du canal. Les électrodes déposées dessus seront en or ou en ITO.

1.4 Choix des dimensions

Le choix des dimensions du réacteurs, critiques pour les raisons expliquées précédemment, sera fait en fonction des matériaux à disposition et des techniques de fabrication disponibles sur la plateforme.

Tout d'abord, comme cela a été expliqué dans la partie précédente 1.2, il paraît aisé de partir de lames et lamelles de verre pour microscope. En effet, ces lames et lamelles peuvent être achetées directement dans le commerce et leur planéité les rend compatibles pour des dépôts d'électrodes et la génération de plasma. Les dimensions spatiales extérieurs du réacteur sont donc fixées aux dimensions maximales d'une lamelle couvre objet de microscope en verre, soit 20x60mm. Ces dimensions, à épaisseur donnée, correspondent au volume maximal du réacteur ; cependant la majeure partie de ce volume sera occupée par la NOA.

La longueur et la largeur du ou des canaux sera modifié au cours des différentes géométries. La largeur du canal variera entre 500 et 100 μm , selon les géométries qui seront présentées en partie 3 de ce chapitre. Pour une meilleure homogénéité des espèces chimiques dans leur phase respectives, la largeur ira sans cesse en diminuant au cours des travaux.

Les plasmas capacitifs sont des systèmes que l'on commence à connaître, y compris à pression atmosphérique. A cette pression justement, le champ minimal pour la création d'un plasma en atmosphère de pur argon est estimé aux alentours de 3000 V/mm [110], [111]. Or, les appareils utilisés fournissent une tension maximale fiable de 40 000 V pic à pic. De plus, l'épaisseur de la (ou des) barrière diélectrique va faire diminuer ce champ. Cette barrière, indispensable, doit donc être la plus fine possible, tout en restant parfaitement plane pour éviter toute inhomogénéité du plasma et la création de point chaud. L'idée exploitée dans la thèse du Dr Zhang [102], perfectionnée par la suite, est de coupler la barrière diélectrique et la paroi supérieure du réacteur. Il suffit ainsi de retourner la lamelle de verre, afin d'avoir l'électrode en ITO à l'extérieur du canal, pour se servir de cette lamelle comme de barrière diélectrique. Cette barrière est parfaitement plane par fabrication, et son épaisseur, 150 μm , est suffisante pour n'atténuer que partiellement le champ électrique.

L'épaisseur du canal reste à définir. La technique utilisée en microélectronique pour ce genre d'application est d'appliquer une résine appelée SU-8. La SU-8 est une résine microstructurée pouvant supporter des épaisseurs jusque 100 μm . Cette technique est disponible sur la plateforme, et, bien que relativement coûteuse, elle était suffisamment facile et rapide pour être mise en place pour la micro-fabrication des réacteurs. Une épaisseur de 100 μm pour un canal gazeux implique un champ dans le canal de 300 V, ce qui revient à une tension appliquée d'environ 1 kV pour que le plasma soit visible en Argon pur. Cette tension est suffisamment basse pour permettre une certaine latitude quant aux fluides injectés et à la puissance souhaitée pour le réacteur. Il est cependant possible de la diminuer, mais il s'agit là encore d'un compromis. En effet, diminuer cette épaisseur permet notamment de diminuer les tensions et les puissances injectées dans le réacteur, mais en contrepartie, la diminution de l'épaisseur diminue également le volume utile de réacteur, et donc, à débit fixé, le temps de séjour des fluides et la productivité.

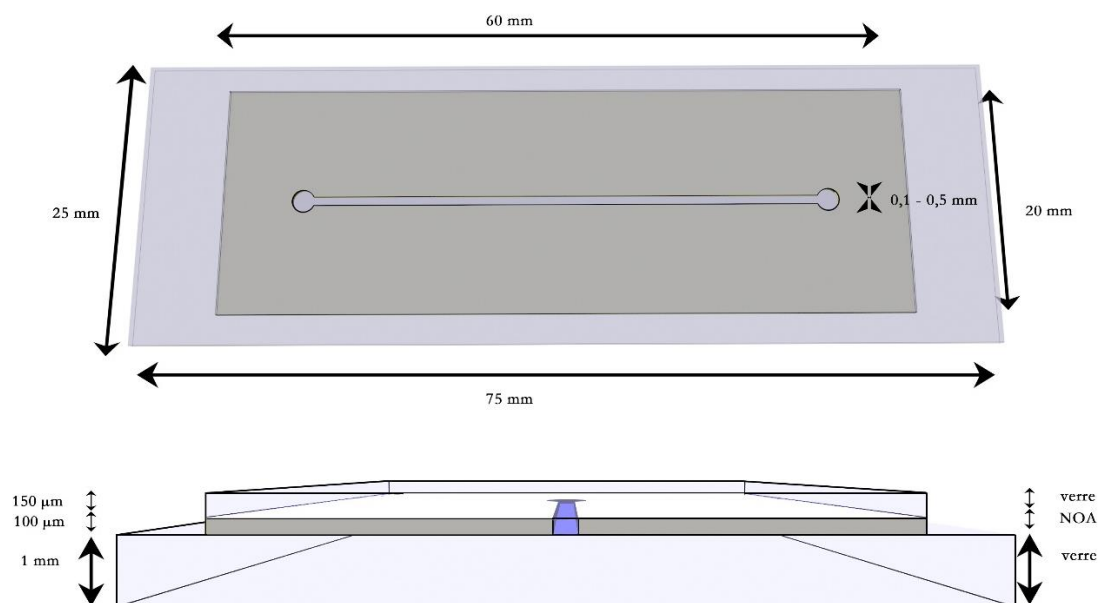


Figure 2.1.2 : Dimensions caractéristiques des réacteurs

Les dimensions caractéristiques du réacteur ont été choisies à partir des matériaux et des techniques de fabrication disponibles, et de contraintes de manipulation. Ces dimensions sont présentées sur la figure 2.1.2 ci-dessus.

2. Fabrication des réacteurs

Les microréacteurs utilisés sont des réacteurs complexes, qui allient toutes les caractéristiques présentées dans la partie précédentes. Les technologies utilisées dans leur fabrication sont nombreuses et souvent poussées, et impliquent de nombreux domaines à la fois physiques et chimiques. Les étapes seront présentées ici dans l'ordre de la fabrication d'un réacteur, et non dans l'ordre chronologique de leur ajout dans le processus de prototypage. Y seront regroupé toutes les étapes communes aux réacteurs fabriqués au cours de ces trois ans. Les étapes spécifiques à certains types de réacteurs seront traitées séparément.

Il a été possible de conceptualiser et de réaliser toutes ces étapes grâce à la plateforme technologique de l'Institut Pierre Gilles de Gennes.

Les éléments de base constitutifs du réacteur, tels qu'ils ont été achetés, sont les suivants :

- lame de verre de microscope 75x25x1 mm en verre borosilicaté produites par Carl Roth GmbH and Co. KG
- Lamelle couvre objet pour microscope 60x24x0,15 mm en verre borosilicaté produites par Carl Roth GmbH and Co. KG
- Norland Optical Adhesive, ou NOA, gammes 61 et 81, produite par Norland
- Alliage d'oxyde d'Indium et d'étain provenant d'une cible d'ITO composée de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 90/10 %m, pureté 99.99%, diamètre 2" et épaisseur 0,125", sur support en cuivre, produite par Kurt J. Lesker Company Ltd.
- Or provenant d'une cible d'or pur à 99.99%, diamètre 2" et épaisseur 0,125", produite par Neyco S.A.
- Lingots d'or pur à 99.99% de 40g, produits par Neyco S.A.
- Chrome en fragments, pureté 99,95%, produit par Neyco S.A.
- Adhésif Epoxy transparent double tubes, produite par RadioSpare Pro
- Connectiques « nanoports » en PEEK produits par IDEX Health & Science LLC.
- Pâte d'argent « *Silver Paint* » produite par Ted Pella Inc.

Les autres éléments utilisés dans la fabrication mais n'étant plus présent dans le réacteur dans sa version finale sont les suivants :

- Wafer en silicium, fabriqué par Prolog Semicore LTD
- Résine photosensible négative SU-8, gamme 2035 et 2050, produite par MicroChem
- Résine photosensible positive Microposit S1800, gamme S1818, produite par Rohm and Haas (Dow Chemicals)
- Polydiméthylsiloxane, ou PDMS, fabriqué par Momentive Performance Materials GMBH

2.1 Modélisation du réacteur sur ordinateur : logiciel CleWin

Les réacteurs prototypes sont tout d'abord modélisés sur le logiciel CleWin. Ce logiciel permet de dessiner, en deux dimensions, des masques dont la précision dépasse le micromètre. Par un système de calques, il est également possible de le modéliser par couches successives et ainsi d'en avoir une version en pseudo 3D. La figure 2.2.1 est un exemple typique d'une modélisation sur Clewin d'un réacteur 4 couches.

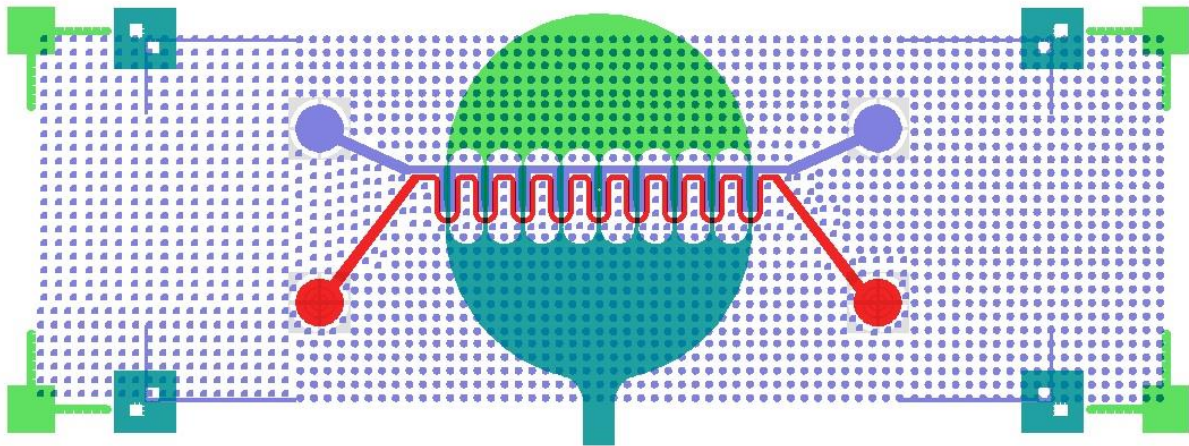


Figure 2.2.1 : Modélisation d'un réacteur sur Clewin. Les quatre couches sont représentées par quatre couleurs : en vert clair et vert foncé, masques des deux électrodes ; en rouge, canal permettant l'écoulement du gaz ; et en bleu, canal permettant l'écoulement du liquide.

Une fois le logiciel maîtrisé, la modélisation entière d'un réacteur prend quelques dizaines de minutes, mais permet d'en voir les défauts et d'en comparer les différentes caractéristiques. Il permet également, par son fonctionnement par calque, de modifier, de séparer, d'ajouter ou d'enlever une ou plusieurs couches du réacteur rapidement. Notamment, la géométrie des électrodes peut être changée, et ainsi, à partir d'un moule de réacteur, créer une multitude de réacteur dont les caractéristiques différeraient légèrement. Cela a été utilisé notamment dans les réacteurs dit « temps de vie » présentés dans la partie 3.4 de ce chapitre.

Les différents calques créés sont imprimés au *photoplotter* sur des masques à émulsion FilmStar. Un film plastique recouvert d'une émulsion photosensible est insolée par laser suivant le motif souhaité, et les parties insolées noircissent au développement. Le principe est exactement le même que le développement d'une photographie argentique. Les masques sont « imprimés » de sorte que la partie opaque représentent l'intérieur du canal microfluidique (et les parties transparentes les « murs » du réacteur) pour les masques reprenant l'intérieur de la puce, et que la partie transparente représente l'électrode pour les masques extérieurs.

Différents masques sont présentés sur la figure 2.2.2.

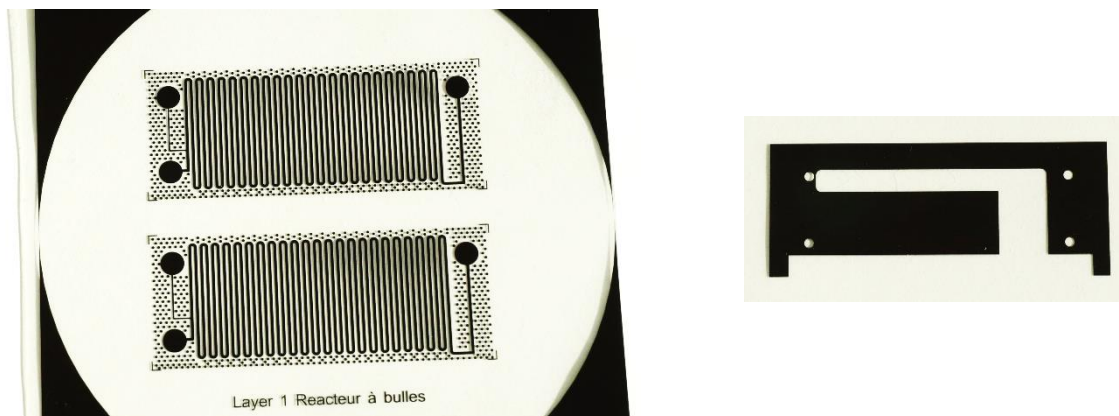


Figure 2.2.2 : Masques imprimés au *photoplotter* pour la photolithographie et la fabrication d'un contre-moule en SU-8. A gauche : masque imprimé pour la fabrication du canal. Les parties en noires seront les parties creuses du réacteur. A droite : masque imprimé pour le dépôt d'électrode. Les parties transparentes seront les parties où le métal sera déposé.

La fabrication d'un réacteur passe tout d'abord par sa modélisation informatique et l'impression de masques de photolithographie. L'impression d'un masque est une tâche qui dure plusieurs heures ; mais le masque, une fois imprimé, peut être réutilisé.

2.2 Fabrication des moules du canal et protection des électrodes par lithographie

Les étapes suivantes de fabrication sont des étapes de lithographie douce usuelles dans les procédés de microélectronique, de microfluidique et de micro fabrication en général.

Le premier moule fabriqué est un moule de SU-8 (MicroChem) d'épaisseur variable. La SU-8 est une résine époxy négative transparente largement étudiée et utilisée dans la littérature. La SU-8, selon sa gamme de viscosité et sa qualité, peut servir à la fabrication de microstructures dont les dimensions peuvent descendre jusqu'à $0,5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, voire davantage. Diminuer encore ces dimensions caractéristiques est un sujet de recherche encore actuel, car la miniaturisation va de pair avec toutes les améliorations voulant gagner en efficacité et en compacité [112]. Bien entendu, la microélectronique est en première ligne, bien qu'elle requière plus une réduction des dimensions latérales que de l'épaisseur afin de réduire toujours davantage les dimensions des circuits imprimés et des composants électroniques. Mais d'autres domaines, tels que la médecine ou la chimie, sont également impactés. Une diminution des dimensions caractéristiques de ce genre de moule pourrait améliorer grandement l'efficacité de l'administration très localisée de médicaments ou le contrôle précis de réactions chimiques.

Quelques millilitres de résine SU-8 sont déposés sur un *wafer* de silicium (nettoyé et passé quelques minutes à 200°C afin de le purifier de toute trace organique) et passée sous enduction centrifuge. Alors que le wafer est retenu par aspiration sur le plateau tournant, la résine en surplus est éjectée par centrifugation. L'épaisseur de la couche obtenue dépend de la viscosité de la SU-8 et du processus de centrifugation. La viscosité de la SU-8 est déclinée alors sous différentes gammes, allant de la 2000.5 jusqu'à 2075. Les deux derniers chiffres de la catégorie de résine font ainsi part de sa viscosité : plus les chiffres sont élevés, plus la viscosité est importante, par réduction de la quantité de solvant. Ces chiffres représentent l'épaisseur typique d'une couche obtenue après un protocole donné impliquant notamment une centrifugation à 3000 tr/min.

Ces paramètres sont décrits dans les Datasheets fournies par le fournisseur de SU-8 [113], [114].

Quelques millilitres de SU-8 2050 sont donc déposés sur un *wafer* de silicium, centrifugé à une vitesse de rotation comprise entre 2500 et 3500 tr/min selon l'épaisseur souhaitée. Suivant le protocole du fournisseur, la résine est ensuite placée sur des plaques chauffantes à 65°C et à 95°C (étape de *soft baking*) afin d'en retirer les dernières traces de solvant. Elle est ensuite illuminée sous une lumière UV à 365 nm à 240 mJ/cm² masquée par le masque imprimé précédemment, pendant une durée dépendant de l'épaisseur. L'appareil utilisé ici est un UV-KUB 3, appareil destiné à l'alignement et à l'illumination de résine microstructurée fabriqué et distribué par l'entreprise KLOE. La résine SU-8 est une résine dont l'illumination active la polymérisation. Une étape de *post-exposure baking* – en français, cuisson après illumination – à 65°C et 95°C permet de finir cette polymérisation. Ainsi, les parties illuminées polymérisent et durcissent, quand les parties correspondant aux parties sombres du masque restent visqueuses. Dans le cas d'un moule double couche, les opérations précédentes sont répétées de nouveau, en changeant de masque et en procédant à un alignement micrométrique.

Le moule est ensuite développé avec du PGMEA (*Propylene glycol monomethyl ether acetate*), pour ne laisser que les parties polymérisées sur le *wafer* de silicium. A ce stade, le moule développé est un moule positif : les canaux qui seront creux dans le réacteur final sont également creux dans ce premier moule.

En parallèle, une autre résine est déposée suivant la même technique sur des lames et des lamelles de microscopes en verre. Cette deuxième résine, la S1818, est une résine positive [115]. Elle est déposée suivant une couche de quelques micromètres d'épaisseur – l'épaisseur n'est guère importante dans ce cas, tant qu'elle est supérieure à une centaine de nanomètre – et est durcie lors de l'étape de *soft baking*. L'illumination brise les liaisons sur les parties insolées, et ce sont donc les parties transparentes du masque qui sont donc libres de résine après le développement au MF 319.

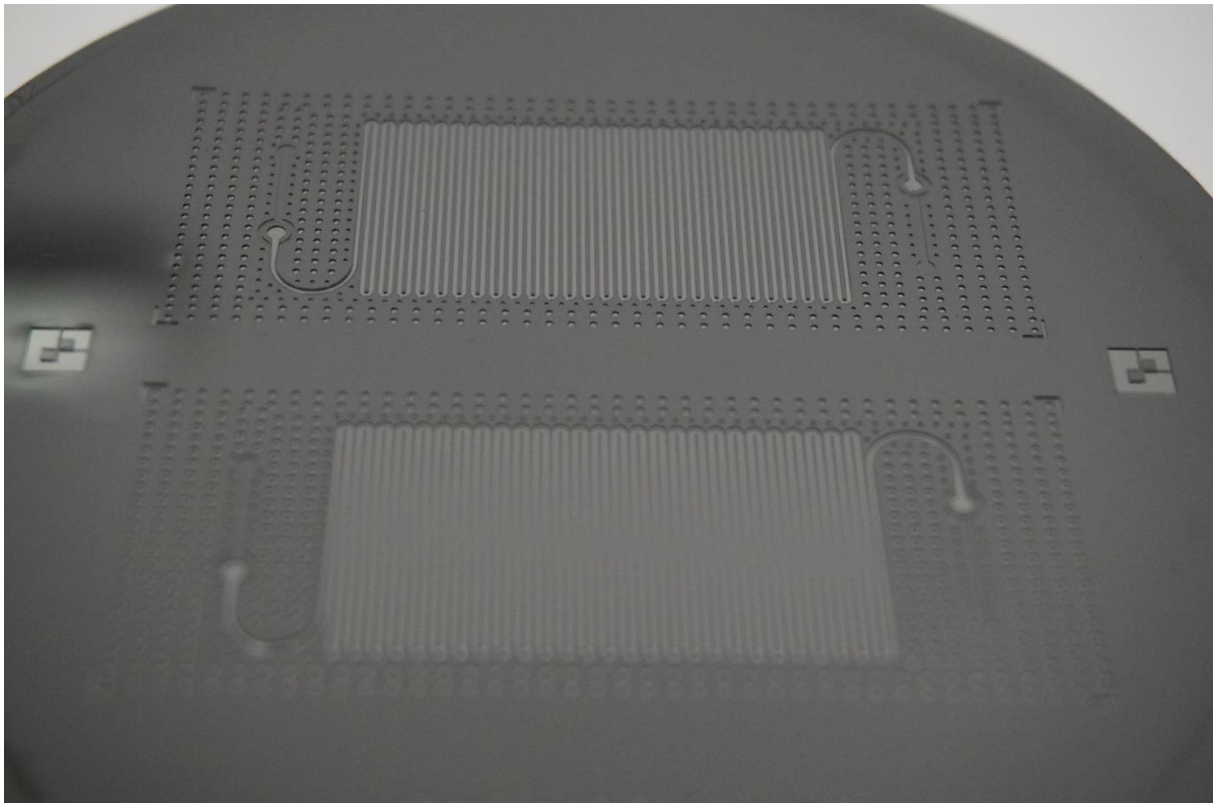


Figure 2.2.3 : Moule micrométrique positif en SU-8 pour la fabrication du canal

Un moule en SU-8 est présenté sur la figure 2.2.3. Des exemples de lames et lamelles protégées sont présentés sur la figure 2.2.4.



Figure 2.2.4 : Lame et lamelle couverte d'une résine S1818 avec un motif micrométrique, qui permettra ensuite le dépôt localisé d'électrode.

La lithographie est une technique utilisée deux fois au cours du processus de fabrication. Elle permet tout d'abord la fabrication en deux heures d'un premier contre-moule réutilisable une demi-douzaine de fois pour le canal du réacteur. Elle est ensuite utilisée pour protéger des lames et des lamelles avant le dépôt d'électrodes avec motifs. Cette protection nécessite dix minutes par lames ou lamelles.

2.3 Fabrication du moule négatif en PDMS

L'étape suivante est sans doute la plus simple et la plus commune du processus. Le moule en SU8 et silicium fabriqué précédemment est laissé à sécher plusieurs heures afin d'en éliminer toute trace de solvant et de développeur résiduel.

Le Polydiméthylsiloxane (PDMS) est un polymère très commun dans les fabrications de prototypage, et notamment en microfluidique. Nombre de ses caractéristiques sont utilisées à profit dans cette discipline. Tout d'abord, c'est un polymère transparent permettant de suivre, à l'œil ou au microscope, des écoulements de fluides colorés, et ainsi d'en étudier ou d'en vérifier les caractéristiques. Cela permet un suivi direct et constant des conditions d'écoulement et un contrôle direct de toute perturbation. De plus, c'est un matériau dont la biocompatibilité est correcte et permet donc des études biologiques que ne permettent pas d'autres polymères communs. Enfin, c'est un polymère facile d'utilisation, et son utilité commune a permis d'en réduire le prix, faisant de lui l'un des polymères les plus abordables pour l'utilisation que l'on en fait.

Si la microfluidique en a fait le matériau de base pour un grand nombre des micropuces fabriquées, publiées et commercialisées jusqu'à aujourd'hui, le PDMS ne peut cependant être le matériau structural des réacteurs développés dans cette thèse, car c'est un matériau poreux. Il absorbe une partie des gaz et des solvants en contact avec lui, provoquant un « effet mémoire » non souhaitable. Sa capacité à absorber et désorber des solvants sans contrôle précis en fait d'ailleurs un matériau très peu utilisé en chimie.

Le PDMS est vendu en deux flacons, le premier contenant le monomère (représentant 90% de la masse finale du polymère) et le suivant l'initiateur de polymérisation. Ces deux produits sont donc mélangés en proportion 45/5 pour 50 g de mélange, puis passés en centrifugeuse à 3000 tr/min pendant deux minutes avant d'en évacuer le plus d'air possible. Le mélange est ensuite versé sur le moule en SU-8 puis placé sous cloche à vide pendant une heure. Cette étape de vide commence à toucher aux problèmes des échelles microscopiques. En effet, sous sa forme liquide, le PDMS est visqueux. Et si cela n'importe pas dans les fabrications millimétriques, cette viscosité l'empêche de pénétrer totalement dans les structures micrométriques. Des bulles de gaz se retrouvent donc piégées de façon aléatoire, et la structure perd de sa qualité. Cependant, le PDMS est poreux aux gaz, comme expliqué précédemment. La mise sous vide permet donc de créer un flux à l'intérieur même du matériau tant qu'il est encore sous sa forme liquide. Le gaz est désorbé par le dessus, et les bulles d'air sont absorbées pour compenser cette perte. Le PDMS vient ainsi épouser précisément les formes du moule en SU8.



Figure 2.2.5 : Moule négatif du canal en PDMS

Le moule est ensuite passé à l'étuve à 75°C pendant une heure. La polymérisation du PDMS est très lente à température ambiante. Cette étape permet de l'écourter au maximum. Le moule positif en SU8 est ensuite séparé du moule négatif en PDMS, dont les canaux sont pleins et les murs sont creux. Il est ensuite coupé afin d'avoir les dimensions souhaitées, puis stocké sous cloche à vide afin d'en extraire le plus de gaz possible pour l'étape suivante. Un moule en PDMS est montré sur la figure 2.2.5.

Un moule en PDMS utilisable de façon correcte une demi-douzaine de fois est ensuite créé à partir du contre-moule en SU-8. Ce moule possède en relief l'empreinte du canal tel qu'il sera dans le réacteur final.

2.4 Dépôt d'électrodes en ITO sur lamelle de verre par pulvérisation cathodique

Lors de la génération d'un plasma capacitif, le réacteur se comporte comme un condensateur. Le gaz porteur du plasma et une couche de diélectrique séparent donc deux électrodes. Le champ minimal pour créer un plasma capacitif dans l'argon est d'environ 3000 V/mm à pression atmosphérique (champ devant être majoré à cause de la diminution du champ électrique générée par la présence du diélectrique entre les deux électrodes). Ce champ impose donc que le chemin des électrons doit être orthogonal à l'écoulement de gaz. Dans le cas contraire, cet écoulement serait limité aux quelques millimètres séparant les électrodes.

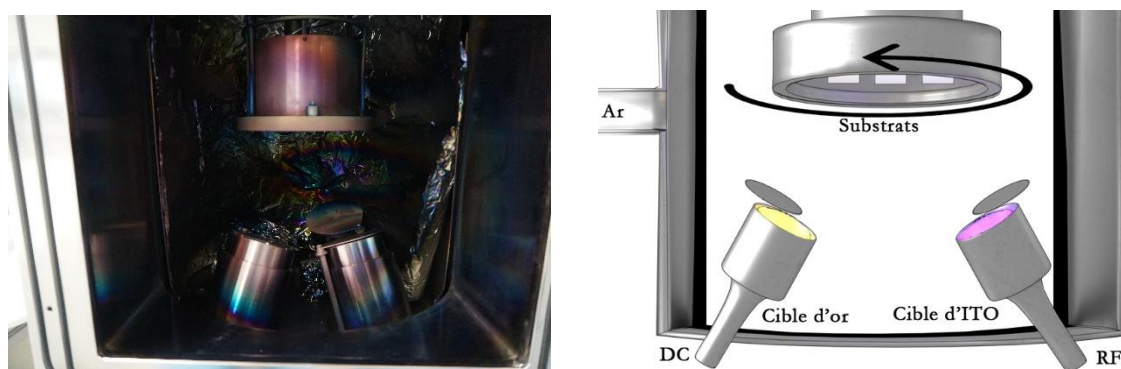
Deux solutions sont disponibles : intégrer les électrodes dans la structure horizontale (les électrodes sont dans la NOA de part et d'autre du canal) ou dans la structure verticale du réacteur (au-dessus et en dessous du canal).

Les deux possibilités ont été testées dans la thèse précitée et la deuxième solution a été choisie par le docteur Zhang pour ses larges bénéfices en termes de facilité à mettre en place, de parallélisation des tâches (la fabrication du canal microfluidique est totalement indépendante du dépôt d'électrodes) et de durée de vie des réacteurs (quelques minutes à 1 kV pour la première configuration pour plusieurs heures à 5 kV pour la seconde)[102].

Enfin, pour les raisons évoquées dans la partie 1 de ce chapitre, l'une des électrodes doit être faite dans en ITO, afin de respecter un contrôle optique de l'écoulement et de permettre des analyses spectrales.

La solution choisie est donc celle de déposer les électrodes sur les lames et lamelles de verre qui fermeront le réacteur et encadreront le canal microfluidique. Un avantage de cette configuration est que la barrière diélectrique est matérialisée par la lamelle en verre (l'électrode est déposée sur la partie extérieure au canal). La barrière est donc fiable et totalement répétable, dans un matériau non dégradé au cours du temps ou par les solvants utilisés. Elle est de plus très fine ($150\text{ }\mu\text{m}$) et son épaisseur est garantie par le fabricant ($\pm 2\text{ }\mu\text{m}$).

Les dépôts d'une couche d'ITO sur une lamelle de verre sont effectués par une technique de pulvérisation cathodique, communément appelée par son terme anglophone *sputtering*. Cette étape a été effectuée dans un bâti de dépôt hybride HSPT520 de la société *Plasmionique Inc* (figure 2.2.6). Cet équipement est mis en commun et à disposition sur la plateforme technologique de l'Institut Pierre Gilles de Gennes. C'est une technique qui utilise les propriétés abrasives du plasma.

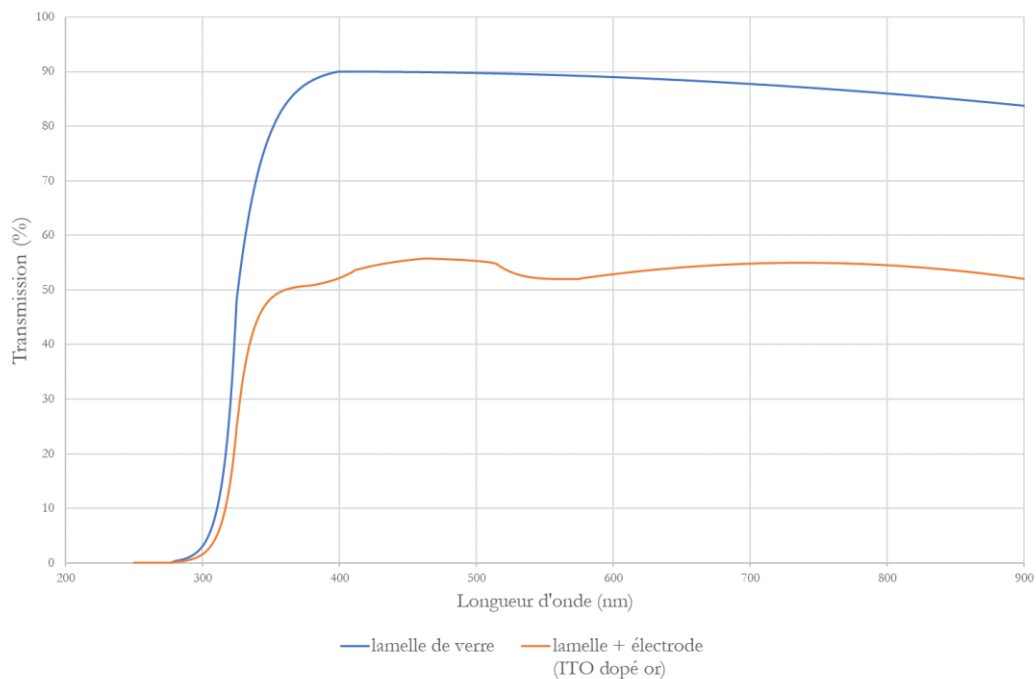


■ Figure 2.2.6 : bâti de dépôt hybride HSPT520 et son fonctionnement en *sputtering*

Les lamelles de verre préalablement préparées sont insérées sur un support et introduit dans le bâti précité. Un vide poussé (10^{-6} mTorr ou 10^{-12} bar) est établi afin de purger l'atmosphère et de retirer les plus faibles traces de diazote présentes à l'intérieur du bâti. Une première atmosphère contrôlée à 15 mTorr est établie, constituée d'un mélange d'argon et de dioxygène en proportion 2/1. Un plasma est ensuite créé à l'intérieur de l'enceinte depuis le porte substrat, permettant ainsi un nettoyage de la surface en verre des lamelles. L'atmosphère est ensuite purgée puis remplacée par une atmosphère d'argon pur à 6 mTorr est établie.

Un plasma capacitif, dont l'une des électrodes est la cible elle-même, est ensuite créé à proximité d'une cible d'ITO ultrapure, située à une dizaine de centimètres du substrat. Dans ce plasma, les atomes d'argon excités viennent percuter la surface en ITO et en éjecte une partie par action mécanique. Ces particules neutres sont guidées vers le substrat pour s'y déposer, formant ainsi petit à petit une couche d'alliage à la surface des lamelles de verre.

Les travaux de thèse du Dr. Zhang précédemment cités ont cependant conclu qu'une électrode déposée ainsi en ITO pur était trop résistive, entraînant par là des problèmes de charges non homogènes sur la surface ainsi qu'une augmentation de la température lorsque la haute tension y était connectée. Pour pallier ce problème, les électrodes en ITO sont dopées à l'or. Pendant le dépôt d'ITO, un plasma capacitif est également appliqué sur une cible en or ultrapure. Ce plasma permet le dépôt de particules d'or par la même technique, et est appliqué pendant 20% du temps de dépôt de l'ITO (40% ITO seul, 20% avec les deux cibles, et à nouveau 40% en ITO seul). Les électrodes ainsi obtenues sont ainsi bien plus conductrices, et l'absorption lumineuse, présentée sur la figure 2.2.7, reste correcte pour des analyses spectroscopiques au-delà de 350 nm.



■ Figure 2.2.7 : transmission dans l'UV-visible de l'ensemble lamelle + électrode

Cette étape de dépôt dure environ quatre heures pour 14 lamelles métallisées. Une fois les électrodes déposées, les lamelles peuvent être sorties du bâti. Elles sont ensuite passées à l'acétone pour une étape de *lift-off*, étape permettant d'enlever la couche de résine protectrice. Ainsi, l'électrode prend exactement la forme souhaitée. On passe ensuite l'ensemble des lamelles au four pour un recuit de deux heures à 400°C. Un exemple de lamelles ainsi obtenues est présenté sur la figure 2.2.8.

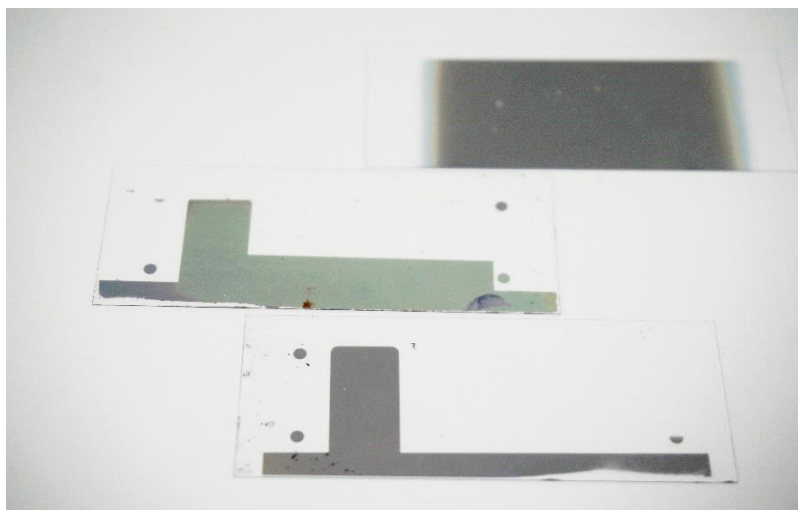


Figure 2.2.8 : Lamelles avec électrodes en ITO dopé à l'or

Les lamelles obtenues sont donc les parties supérieures du réacteur final, une lamelle de verre de 60x24x0,15 mm sur laquelle est déposée une électrode d'ITO dopée à l'or d'environ 70 nm d'épaisseur et de résistance de surface d'environ 80 Ω d'un bout à l'autre de la lamelle. 14 lamelles peuvent être obtenues en 4 heures.

2.5 Dépôt d'électrodes en or sur lame de verre par évaporation

La partie inférieure du canal est constituée d'une lame de verre couverte d'une électrode en or. Cette électrode en or est déposée dans un bâti d'évaporation Auto500 de la société *Edwards Enterprise Group* (figure 2.2.9). Comme son nom l'indique, ce bâti fonctionne sur un système d'évaporation des matériaux à déposer. A très basse pression – encore une fois, de l'ordre de 10^{-6} mTorr – un creuset de tungstène dans lequel est déposé quelques morceaux de chrome solide est chauffé par effet Joule. A cette pression, le chrome se sublime directement à la température atteinte par le creuset. Quelques minutes sont nécessaires pour sublimer la couche d'oxyde naturelle en surface du métal, laissant ainsi le métal pur à nu, minutes pendant lesquelles un *shutter* protège les lames en verre. Lorsque le métal est à nu, l'enceinte est emplie de chrome sous forme vapeur, à pression de vapeur saturante. Le *shutter* est ouvert, et le chrome se dépose par condensation sur la face exposée des lames en verre. Leur température, bien plus faible, provoque ensuite, quasiment instantanément, la solidification du chrome. La même étape est ensuite répétée avec des lingots d'or (le bâti possède deux creusets indépendants permettant de faire ces deux étapes sans devoir revenir à pression atmosphérique).

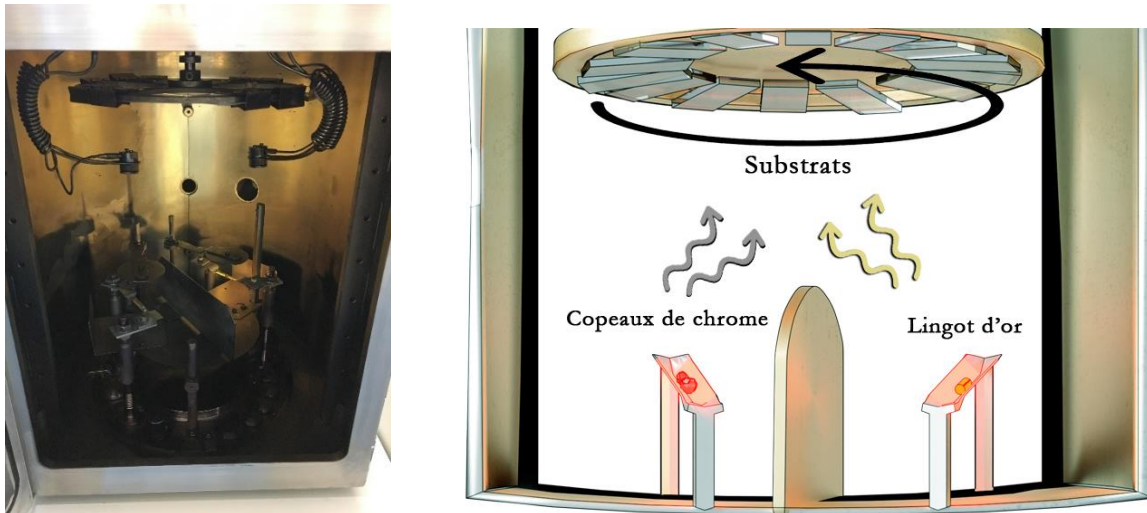


Figure 2.2.9 : bâti d'évaporation Auto500 et son fonctionnement de dépôt par évaporation

Une couche de chrome est déposée avant l'or avant d'améliorer l'adhésion de l'or sur les lames. En effet, sans chrome, les électrodes en or pur se décroche par une simple action mécanique tel qu'un passage d'essuie-tout.

Les lames de verre sont ainsi recouvertes d'une électrode composée de 15 nm de chrome sur lequel sont déposés 85 nm d'or pur. Une étape de *lift-off* à l'acétone permet ensuite d'enlever le métal sur les parties protégées et d'obtenir une électrode parfaitement dessinée. Un exemple d'une telle lame est présenté sur la figure 2.2.10.



Figure 2.2.10 : lames en or. A gauche, un motif simple. A droite, un motif microstructuré : électrode en peigne

Il y a plusieurs raisons qui nous ont poussés à avoir deux électrodes différentes. Tout d'abord, l'or est bien plus conducteur que l'ITO, et il est environ cinq fois moins cher. De plus, les deux bâtis étant côte à côte, il est possible de réaliser ces dépôts en même temps, réduisant ainsi le temps de fabrication : en 4 heures, il est possible de déposer les électrodes sur 14 lamelles et 20 lames simultanément.

Cependant, l'évaporateur est spécifique à des métaux spécifiques qui sont sous forme vapeur à la pression de l'enceinte et à la température du creuset, et solide à la même pression et à la température des lames. On ne pourrait donc pas déposer de l'ITO dans un tel bâti.

Les lames sont ensuite percées à la graveuse LASER C180II fabriquée par Axys Laser suivant le schéma des trous précédemment défini lors de la modélisation informatique. C'est une étape qui dure 10 minutes incompressibles puis 5 minutes par lame percée.

Les lames obtenues sont donc les parties inférieures du réacteur final, une lame de verre de 75x25x1mm sur laquelle est déposée une électrode d'or et de chrome. 85 nm d'or sont déposés sur 15 nm de chrome. La résistance de surface de cette électrode est d'environ 5 Ω d'un bout à l'autre du dépôt. 20 lames peuvent être obtenues en 4 heures.

Les lames sont ensuite percées au niveau des entrées de fluide dans le réacteur.

2.6 Assemblages des pièces détachées : fabrication du réacteur final

Pour cette ultime étape, les pièces de réacteurs nécessaires sont donc :

- Une lame en verre recouverte d'une électrode en or, percée,
- Une lamelle de verre recouverte d'une électrode en ITO, dopé à l'or et recuit,
- Un moule négatif du réacteur final en PDMS.

La lame et la lamelle de verre, qui formeront les parties inférieure et supérieure du réacteur, seront collées ensemble par une colle optique appelée NOA. Le moule en PDMS, usuellement appelé timbre en microfluidique, sera utilisé afin que la colle prenne la forme souhaitée. Elle formera ainsi les murs du canal microfluidique.

La NOA est une colle optique dont la polymérisation aux UV est volumique. Le degré de polymérisation dépend du temps d'insolation [116]. La NOA polymérise selon un processus de germination et de croissance. Or, cette croissance est inhibée par la présence d'oxygène gazeux. Le PDMS étant poreux, et donc contenant des molécules de dioxygène [117], une fine couche de NOA polymérise moins vite sur la surface en contact avec le moule. Cette particularité va être mise à profit au cours du processus d'assemblage. De plus, elle n'adhère pas au PDMS, ce qui permet à ce matériau d'être utilisé à la fois comme support et comme moule.

Une lamelle est placée sur un support en PDMS plat (uniquement pour une question de fragilité : il s'agit du support d'une lamelle à haute valeur ajoutée puisque recouverte d'ITO). Sur cette lamelle est placée le timbre en PDMS fabriqué au cours des étapes précédentes (partie 2.4). Les parties supérieures de ce timbre sont donc en contact avec la lamelle : ce sont les parties qui feront le canal final. La NOA est déposée en gouttes sur les bords du timbre. Par capillarité, elle va s'insinuer dans tous les interstices laissés entre le PDMS et le verre, comme le montre la figure 2.2.11. Ce processus d'infiltration par capillarité est très long, du fait de la viscosité de la NOA à température ambiante et des bulles d'air qui sont très souvent piégées entre les parois en PDMS. Pour pallier ces deux difficultés, deux solutions ont été trouvées : d'une part, l'étape de capillarité est opérée sur une plaque chauffante à 70°C, diminuant drastiquement la viscosité de la colle, et d'autre part, le timbre en PDMS aura été préalablement stocké sous vide afin d'en retirer le maximum de gaz. Ainsi, le

PDMS, poreux, aura tendance à absorber l'air présent dans les bulles et ainsi à faire disparaître les bulles piégées par la NOA.

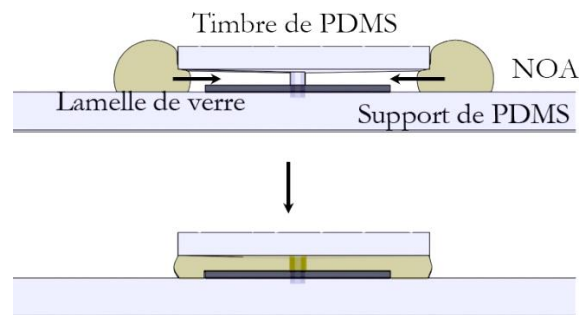


Figure 2.2.11 : Expansion de la NOA par capillarité entre le moule en PDMS et la lamelle de verre.

Cette première étape pose déjà quelques contraintes de fabrication. En effet, la NOA se transfère par capillarité depuis les bords du timbre vers toutes les zones où elle sera présente dans le réacteur final. Il est donc impossible de créer un mur de NOA qui ne serait pas relié à l'extérieur du réacteur, comme on peut le voir sur la figure 2.2.12. Cette contrainte doit être prise en compte dès la conception sur ordinateur. Elle empêche la séparation d'un canal en deux par exemple, à moins que l'un des canaux soit monocouche. Ainsi, le moule en PDMS ne touchera pas le verre à son emplacement, et, bien que l'interstice soit plus fin que le reste, la NOA pourra tout de même s'y infiltrer.



Figure 2.2.12 : Exemple d'un réacteur impossible à construire par cette méthode. En effet, la zone en orange n'est pas accessible par une capillarité sur les bords : les zones en bleus sont des murs infranchissables.

Une technique pourrait permettre de contourner ce problème. Il est en effet possible d'étaler une couche de NOA sur la lamelle et ensuite d'appliquer le timbre en PDMS en y appliquant une pression homogène. Cette technique n'a pas été utilisée car la pression doit être homogène et reproductible, ce qui est impossible à faire à la main. Autrement, l'épaisseur de la couche de NOA (et par la même, l'épaisseur du canal et la distance entre les électrodes) ne serait pas homogène ; cela provoquerait des zones privilégiées de déclenchement du plasma, des zones prioritaires pour la consommation de son énergie et ainsi des points chauds réduisant l'efficacité et/ou la durée de vie du réacteur.

Cette étape explique également la présence de tous les plots sur les réacteurs. Ces plots servent en réalité à soutenir le timbre afin qu'il soit le plus plat possible. Dans le cas contraire (lors des premiers réacteurs), il a tendance à s'affaisser et à laisser une surface courbe entre deux murs, comme on peut le voir sur la figure 2.2.13. Le collage est alors plus délicat dans les étapes suivantes.

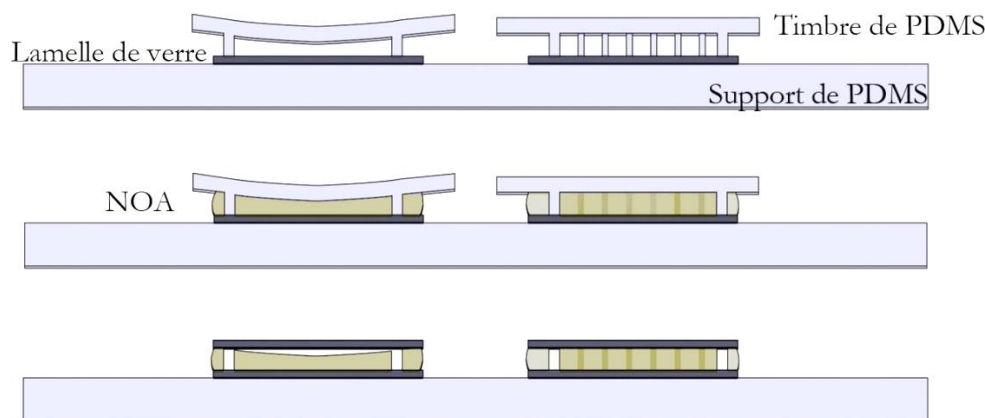


Figure 2.2.13 : Fabrication d'un réacteur avec un timbre en PDMS sans plot (à gauche) et avec plots (à droite). Sans plot, le PDMS s'affaisse sous son propre poids, créant ainsi des défauts dans le réacteur refermé à la fin. Vue en coupe.

Une fois que la NOA est infiltrée dans tout l'espace disponible entre le moule et la lamelle, elle est réticulée par une lampe UV émettant à 365 nm. Comme expliqué précédemment, une particularité de la NOA est qu'elle réticule plus rapidement dans son volume qu'en surface. La technique consiste donc à réticuler la colle suffisamment pour qu'elle garde sa forme volumique, tout en conservant une fine couche surfacique non réticulée. Le timbre est donc illuminé à 120 mJ/cm² (dont une partie est absorbée par le PDMS). Il est à ce stade possible de retirer le support de la lamelle (il n'y a pas de NOA de ce côté) puis d'en retirer le moule. La lamelle se retrouve donc avec un motif en NOA semi-réticulée donc les propriétés adhésives sont encore disponibles. La lame est verre est alignée de façon à fermer le réacteur, qui est fermé d'une simple pression de la main. Le réacteur est ensuite passé sous lampe UV pendant quelques secondes à puissance maximale afin de réticuler la NOA restante.

Cette étape, sous son apparence somme toute basique, est pourtant la plus délicate. En effet, il s'agit d'une des dernières étapes de fabrication, dont les pièces sont à haute valeur ajoutée. L'équilibre d'insolation, vu et revu en fonction de l'usure de la lampe (dont la puissance décroît au cours du temps), est précaire et précis. La première réticulation sur une lampe neuve par exemple, était de 5.9 secondes à 25% de la puissance de la lampe, si la lamelle possédait de l'ITO, et de 5.4 secondes si elle n'en possédait pas (pour les réacteurs de test pour la fluidique). Une insolation trop faible, et la couche de NOA liquide restera trop épaisse (voire même certaines parties du réacteur resteront totalement liquide). Lors de la fermeture du canal, la pression appliquée la dispersera, ce qui aura pour effet de boucher totalement une partie du canal, rendant le réacteur inutilisable. A l'inverse, une trop forte insolation rigidifiera la NOA beaucoup plus. Elle perdra une partie de ses effets adhésifs, et le réacteur présentera alors des fuites internes (entre les canaux, réduisant le temps de séjour des fluides dans le réacteur et provoquant des zones mortes sans écoulement) ou externes.

La plupart du temps, ce genre de réacteurs est inutilisable par la suite. Une trop forte insolation peut également conduire à une polymérisation qui rigidifiera la NOA tellement que la lamelle se brisera lors de sa séparation avec le moule en PDMS.

Sur le réacteur à présent fermé, une couche de NOA protectrice est placée sur les bords des électrodes. Cette couche protectrice a été ajoutée plus tard dans le processus, après avoir remarqué que le plasma à haute tension avait tendance à détériorer ces bords d'électrodes. Elle permet également de corriger quelques petites erreurs d'alignement qui rapprochent le bord des deux électrodes. Cette modification a permis d'allonger la durée de vie des réacteurs et de dépasser les 5 kV appliqués entre les deux électrodes. Cette couche de NOA protectrice a cependant au moins deux inconvénients. Tout d'abord, elle absorbera une partie des émissions du plasma si la lumière est analysée au travers de cette couche. Deuxièmement, cette couche d'environ 2 mm d'épaisseur réduira considérablement les échanges thermiques entre le réacteur et l'air ambiant, pouvant aller jusqu'à l'augmentation de 40°C de la température du réacteur en fonctionnement pour une couche protectrice recouvrant l'intégralité de l'électrode.

A l'aide de colle époxy, quatre nanoports sont ensuite placés sur les quatre trous du réacteur. Ces nanoports permettent l'adaptation des connectiques liés aux contrôleurs de débit de liquide et de gaz pour les expériences. Enfin, deux fines bandes d'aluminium sont branchés via un point de peinture d'argent conductrice aux deux électrodes, qui pourront être attrapées par les pinces crocodiles du montage électrique.

Lame et lamelle sont collées entre elles par de la NOA, qui comporte un motif grâce au moule de PDMS. C'est ce motif qui constituera le canal. La fermeture du réacteur dure environ deux heures, et est suivie par la préparation du réacteur pour qu'il puisse être relié au circuit électrique et fluide.

Entre le moment où le réacteur a été modélisé et celui où il est fonctionnel, 24 heures de travail ont été nécessaires. Une rapide parallélisation permet de porter ce chiffre à un maximum de 14 réacteurs en 46 heures.

Ainsi, les contraintes de fabrication du réacteur ont été respectées, que ce soit au niveau des matériaux, de leur disponibilité, et de la rapidité et de la simplicité de la fabrication.

3. Présentation des différentes géométries de réacteur

Dans cette partie seront présentées toutes les géométries de réacteurs utilisées au cours des travaux. Le changement de géométrie de réacteurs a souvent été évolutive, généralement pour augmenter le temps de séjour, mais peut avoir pris des directions différentes pour d'autres usages, ou pour y ajouter des éléments. Les réacteurs se complexifient, et s'ils partent tous d'un réacteur commun décrit dans la thèse du Dr Zhang [102], de nombreux changements ont été opérés.

3.1 Origines des micro-réacteurs plasma

Les micro-plasmas sont une technique récente dans l'histoire des sciences. Les premiers microplasmas ont été créés il y a une quarantaine d'années [39], et ont conduit au prix Nobel de Physique en 1989 pour G. Demhelt et W. Paul pour leurs travaux sur le développement de la technique de piégeage des ions.

Les micro plasmas, les plasmas générés en micro réacteurs, ont de nombreux avantages. La génération de plasma dépend de l'intensité du champ électrique appliqué sur une atmosphère confinée, de la nature du gaz et de la densité de particules dans le gaz ; elle est inversement proportionnelle au carré de la distance entre les deux charges, ici les deux électrodes. Pour générer un plasma sans utiliser une trop haute densité énergie, il y a donc deux solutions : travailler en basse pression, comme dans les méthodes de dépôt de type *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD), *Sputtering* ou les méthodes de nettoyage au plasma basse pression, ou diminuer la distance inter-électrodes. Cette deuxième technique peut être également couplée à un fort débit de gaz, permettant ainsi la création d'un plasma dit « soufflé ».

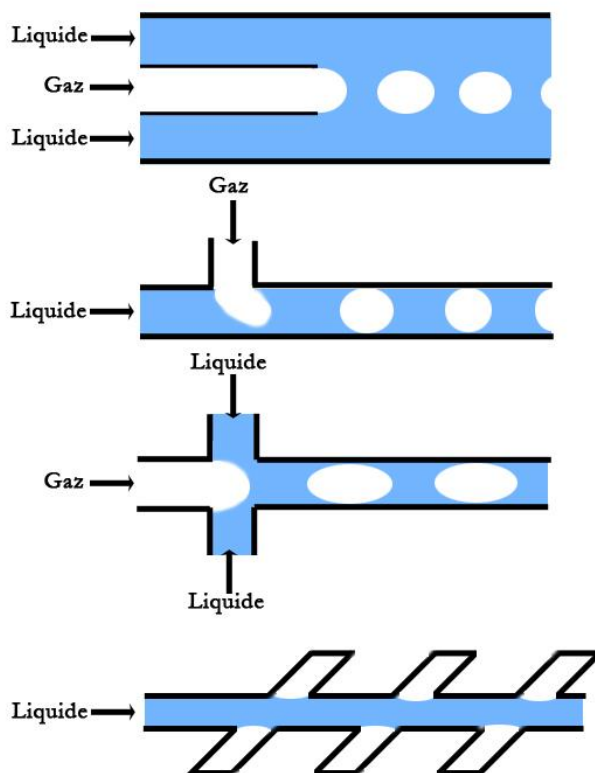


Figure 2.3.1 : différentes géométries provoquant l'apparition d'un écoulement à bulles, en *flow-focusing*, ainsi qu'une géométrie mettant une phase gazeuse immobile en contact avec une phase liquide mobile.

De nombreux travaux ont ensuite été menés pour créer des réacteurs microfluidiques diphasiques [102], [118]–[121]. Bien que les matériaux utilisés lors de leur conception soit divers, il est possible de distinguer trois géométries courantes favorisant la coexistence de deux phases mobiles pour des applications microfluidiques, ainsi qu'une géométrie de « piège » avec une phase mobile et une phase immobile, comme représenté sur la figure 2.3.1.

Les dimensions caractéristiques de tels systèmes microfluidiques aboutissent à un nombre de Reynolds variant de 0,01 à 10, quelle que soit la phase (organique, aqueuse ou gazeuse). Le régime laminaire est établi, ce qui permet notamment d'obtenir un écoulement de bulles stable. Pour ce genre d'écoulement, deux configurations ont été imaginées l'une après l'autre.

Dans le premier cas, les électrodes créaient un plasma dans une bulle au début de l'écoulement, et les espèces réactives étaient créées une unique fois pour diffuser ensuite dans le liquide. Des simulations ont cependant montré ultérieurement que dans une telle configuration, la quantité d'espèces réactives créées est beaucoup trop faible pour obtenir un résultat mesurable.

Dans la seconde configuration, le champ électromagnétique était appliqué sur l'intégralité du canal, provoquant des décharges répétées dans les bulles. Cependant, des effets de déstabilisation de surface provoquaient la perte systématique des écoulements stables et réguliers, et cette

configuration a été abandonnée à ce moment-là, pour se concentrer sur la configuration suivante. En effet, dans une grande majorité des réacteurs microfluidiques classiques utilisant cette technique de *flow-focusing*, un tensioactif est inséré dans la phase liquide pour aider la stabilisation des interfaces. Dans le cas présent, cette introduction était inenvisageable, en particulier parce que cette couche de tensioactif aurait ralenti, sinon totalement bloqué le transfert des espèces actives ou des produits entre les phases. Cela, ajouté au fait qu'un plasma et un champ magnétique a tendance à déstabiliser les interfaces dans lequel ils sont produits, ne permettait pas à cette géométrie d'être viable à ce moment du projet, c'est-à-dire avant la moindre preuve que la génération de plasma et le transfert d'espèces réactives étaient possibles.

Puisqu'il était impossible d'avoir un écoulement stable de bulles de plasma dans un liquide porteur, un réacteur en cavités (figure 2.3.2) a été développé au cours de la thèse de M. Zhang [102].



Figure 2.3.2 : Réacteur à cavités. À gauche, masque sur Clewin ; à droite, l'émission par un plasma enregistré par caméra ICCD. Le gaz, et donc le plasma si situe uniquement dans les cavités, remplies préalablement, puis un écoulement de liquide est installé.

Il s'agit d'un réacteur dans lequel le gaz ne circule pas : il est piégé dans des cavités, qui seront le siège du plasma. Cette géométrie, bien que simple, a été la base de tous les travaux futurs. Ils prouvaient que la méthode de fabrication était fonctionnelle, et qu'il était possible de créer des plasmas dans de tels réacteurs, en dépit des dimensions, de la pression, et des matériaux utilisés. Elle a également fourni la preuve de génération de radicaux réactifs, $\text{HO}^\bullet$ et $\text{H}^\bullet$, et que ces radicaux pouvaient être transférés depuis la phase plasma jusqu'à la phase liquide, puisqu'ils ont été détectés après avoir été piégé par un spin-trap, la 5,5-Diméthyl-1-pyrroline-1-oxyde (DMPO), et analysé en Résonance Paramagnétique Electronique [119].

Néanmoins, cette géométrie présentait de nombreux défauts, et en particulier un qui était en contradiction avec l'objectif des travaux. En effet, dans cette géométrie, le gaz ne circule pas. Celui-ci n'est donc pas régénéré, et ne peut pas servir de réactif. Il est, comme dit précédemment, un simple support, une phase dans laquelle les espèces seront excitées. Des réactions chimiques où le gaz est un vecteur de réactifs ne pouvaient être réalisées dans de telles conditions. Enfin, ce réacteur possède un volume de gaz de $3,24 \mu\text{L}$, un volume de liquide de $1,25 \mu\text{L}$ et une surface d'interface de $0,05 \text{ mm}^2$, ce qui donne un ratio d'environ $0,04 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$ (interface sur volume de liquide). Ce ratio est donc très faible pour un domaine comme la microfluidique, qui a au contraire pour but de maximiser ce ratio.

De plus, la génération et la consommation d'espèces chimiques en phase gazeuse vont avoir tendance à modifier la taille des bulles, jusqu'à les en extraire de leur cavité (voir figure 2.3.3). Cette augmentation est en soi une preuve du changement de composition de la phase gazeuse au cours de l'expérience. Il s'agit donc ici d'un réacteur à fonctionnement par lot (*batch* en anglais) bien qu'il semble être un réacteur en continu. Il est nécessaire de le vider afin d'en remplacer le gaz porteur.

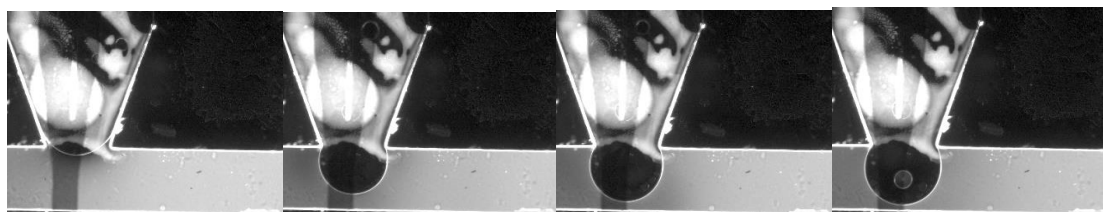


Figure 2.3.3 : Augmentation du volume du gaz dans une cavité. Expérience menée sans écoulement de liquide, par fluorescence sur de la Rhodamine B en contact avec un plasma d'argon. Photos prises respectivement à $t = 26, 29, 31$, et 34 minutes.

Le premier réacteur alliant microfluidique et plasma a été un réacteur à cavités. Ce réacteur a prouvé qu'il était possible de générer un plasma dans un tel dispositif, et que ce plasma générerait des radicaux qui se transféraient en phase liquide.

Ce premier réacteur ne permettait cependant pas l'écoulement d'un gaz, qui ne pouvait donc pas servir de réactif pour une réaction chimique.

3.2 Premiers réacteurs à double flux

Dans le cas d'un écoulement bilaminaire, la vitesse est uniquement dépendante de la distance à la paroi (figure 2.3.4). Dans ce genre de modèle, toute concentration provenant d'un transfert de matière entre deux phases est donc complexe car dépendant de la vitesse des deux phases ainsi que du coefficient de diffusion.

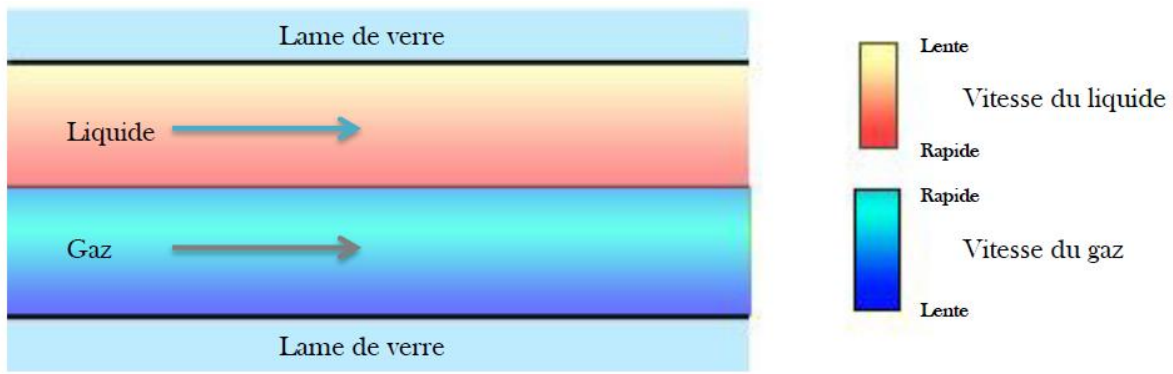


Figure 2.3.4 : Modèle d'écoulement biphase laminaire.

L'écoulement bilaminaire est une solution au problème évoqué plus tôt, à savoir l'introduction en continue d'espèces réactives dans le réacteur. Dans ce genre de géométrie, il est possible de modifier les débits de liquide et ou de gaz, ainsi que les volumes utiles de chacune des phases, pour obtenir des proportions, des temps de séjour et des vitesses contrôlés.

La première géométrie testée est une amélioration de la précédente qui intégrait une entrée et une sortie de gaz supplémentaire.

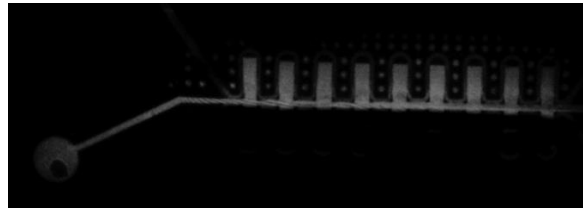
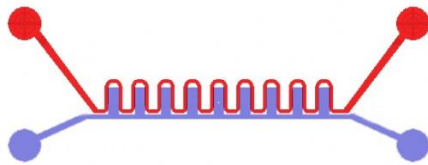


Figure 2.3.5 : Géométrie de réacteur à écoulement biphase : réacteur à plasma discret. A gauche, modélisation des masques à imprimer sur Clewin, avec en rouge le canal de liquide et en bleu le canal de gaz. A droite, l'émission de lumière par ce réacteur avec des électrodes sur l'intégralité de la surface.

Pour veiller à ce que les écoulements restent stables et ne se mélangent pas, il a fallu étudier la stabilisation d'un écoulement parallèle co-courant biphase.

Si à l'échelle macroscopique, un tel écoulement est mis en place facilement grâce aux forces de gravité, à l'échelle microscopique, ce sont les forces capillaires qui entrent en jeu. En effet, ces forces, appelées aussi tension de surface, sont dépendantes de la surface de l'interface entre gaz et liquide, alors que les forces de gravité sont dépendantes de la densité, et donc du volume. A très petite échelle, comme c'est le cas ici, les forces capillaires deviennent prépondérantes. La géométrie créée va utiliser cet effet pour stabiliser l'écoulement. La figure 2.3.6 ci-contre montre une vue en coupe du premier système établi pour stabiliser l'interface.

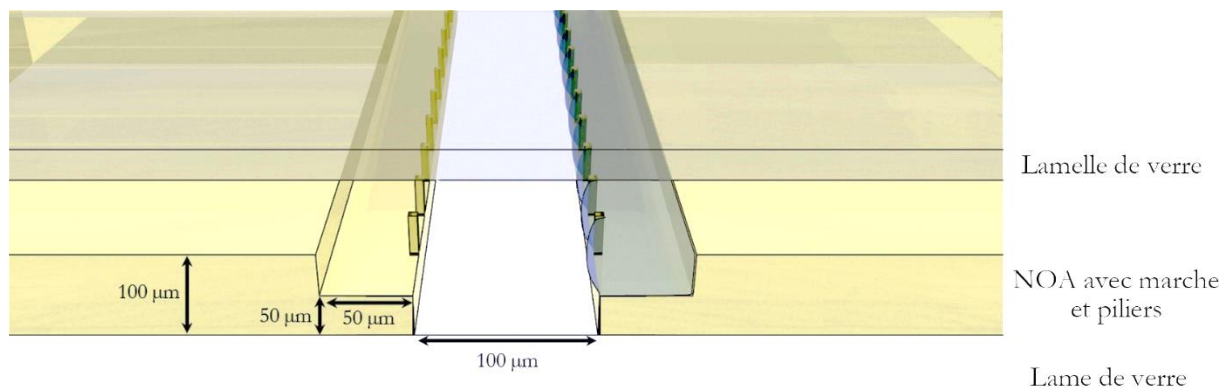


Figure 2.3.6 : Vue en coupe d'une géométrie servant à stabiliser l'écoulement gaz liquide. A gauche, la géométrie d'un réacteur vide ; à droite, la stabilisation d'un liquide en écoulement.

Le réacteur est donc séparé suivant deux canaux différents partiellement en contact au cours de leur trajectoire. Le canal de gaz de 100 μm de large est identique au réacteur précédent ; c'est une géométrie qui permet de garder la même surface utile d'électrode, et donc d'avoir des résultats qu'il est possible de comparer. Le liquide, cependant, est contenu dans un canal créé dans le but de l'accueillir. Ce deuxième canal est plus fin que le premier : son épaisseur est environ deux fois plus petite. Il est séparé du canal de gaz par des piliers d'environ 1 μm de diamètre. Cette marche, et ces piliers, étaient la clé permettant de séparer les deux fluides.

Les forces capillaires vont dans le sens de réduction de la surface entre gaz et liquide. Les molécules de liquide en surface ont des interactions bien plus fortes avec les autres molécules de liquide qui l'entourent qu'avec les molécules de gaz. Cela augmente localement l'énergie que ces molécules ont, par rapport aux molécules à l'intérieur du liquide. Le système se place donc dans le cas de la surface minimale, pour en minimiser l'énergie.

Ainsi, par ces effets capillaires, gaz et liquide sont en contact tout en étant confinés dans leurs canaux respectifs. De plus, l'interface, bien que piégée par ces piliers, reste déformable afin de s'adapter aux changements d'équilibre de pression à la fois pendant les expériences mais aussi le long du canal, pour compenser les pertes de charge. Cela permet de maximiser l'interface gaz liquide, et ainsi d'optimiser les réactions interfaciales, les échanges d'espèces réactives et les transferts de matière entre les deux phases. Dans ce réacteur, le volume de gaz, de 3,41 μL , est légèrement supérieur au volume de liquide, 1,18 μL , pour une surface d'échange d'environ 1,71 mm^2 . Le ratio est donc de 1,44 mm^2/mm^3 pour le liquide.

Le réacteur suivant est une amélioration du premier, présentant une géométrie de génération de plasma similaire. Un écoulement simultané de gaz et de liquide est possible dans cette géométrie, qui augmente également de beaucoup le ratio surface d'interface/ volume utile de liquide. Pour développer ce réacteur, une géométrie à double couche comprenant des piliers et une marche a été nécessaire afin de stabiliser deux écoulements colinéaires grâce aux forces capillaires.

3.3 Écoulement double flux sans zone morte

Dans la géométrie précédente, le plasma était produit dans des zones où le gaz ne subissait pas, ou peu, d'écoulement forcé. Ce choix permettait de charger ces zones en espèces réactives, et les produits en phase gazeuse n'étaient pas directement chassés par l'écoulement, permettant ainsi de les récupérer en phase liquide en majorité. L'écoulement tangent servait à régénérer les espèces consommées.

Cependant, une analyse de la cinétique des réactions a montré que la création d'espèces réactives faisait atteindre une concentration maximale en des temps bien plus courts que les temps de séjour du gaz dans le réacteur. De plus, une simple observation visuelle révélait également que cette présence de zones mortes sans flux générait la formation d'un dépôt noir s'accumulant au fond des cavités, probablement constitués de produits de surréaction ou de polymérisation.

Deux améliorations ont été apportées pour la géométrie suivante. Tout d'abord, l'écoulement a lieu dans l'intégralité du réacteur, éliminant le plus possible ces zones mortes. Cela empêche ainsi l'accumulation de toute espèce au sein du réacteur, et de créer des zones de concentrations différentes. Ensuite, quand la géométrie précédente était appelée « réacteur à plasma discret », celle-ci est devenue « réacteur à plasma continu » (Figure 2.3.7)

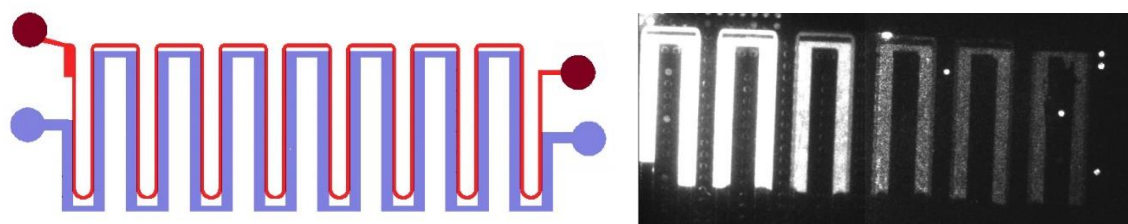


Figure 2.3.7 : réacteur à plasma continu. L'écoulement est biphasique et parallèle. Le plasma est généré sur l'intégralité du canal de gaz, et le liquide y est beaucoup plus exposé.

Dans le réacteur à plasma discret, le plasma était créé dans des zones bien définies et non reliées entre elles. Le liquide était alternativement exposé ou non au plasma. Environ la moitié de la longueur de canal de liquide était donc perdue.

Dans le réacteur à plasma continu, le plasma est créé sur l'intégralité de l'écoulement de la phase gazeuse. De plus, l'interface entre gaz et liquide se fait sur une grande partie du canal de liquide.

Ce réacteur contient un canal de gaz de $23,85 \mu\text{L}$ et un canal de liquide de $8,35 \mu\text{L}$ qui présente une interface de $20,145 \text{ mm}^2$. Le ratio passe donc à $2,41 \text{ mm}^2/\text{mm}^3$. Les capacités du réacteur plus grandes permettent également, à débit égal, de multiplier le temps de séjour. Mais surtout, c'est l'interface gaz liquide, et donc plasma liquide, qui était grandement augmentée. Cette double augmentation avait des effets bénéfiques sur la conversion des espèces chimiques en contact avec le plasma. Il a donc été décidé d'accroître encore l'interface (et d'augmenter le débit de fabrication) en se servant de l'autre côté du canal de gaz, comme le montre la figure 2.3.8. Dans ce réacteur, le volume de liquide et la surface de l'interface sont doublés, sans changer la géométrie du réacteur. L'équilibre est cependant un peu plus précis à contrôler.

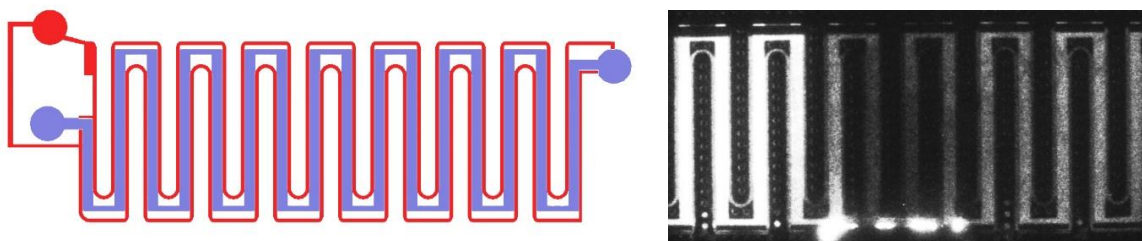


Figure 2.3.8 : Réacteur à plasma continu. L'écoulement est biphasique et parallèle, et l'écoulement de liquide se fait sur les deux côtés du canal de gaz, afin d'exposer encore plus de liquide au plasma. A gauche, l'écoulement de gaz se fait dans le canal bleu et l'écoulement de liquide dans le canal rouge. A droite, enregistrement de la lumière émise par le plasma.

Ces deux géométries de réacteur comportent toujours des inconvénients (en plus des inconvénients intrinsèques à la fabrication, comme l'utilisation de NOA). Notamment, l'utilisation malheureuse de canaux à angles droits pour le gaz permettait encore la création de zone à flux réduit, qui générerait à nouveau des dépôts accumulatifs dans les coins, comme il est possible de le voir sur la photo de la figure 2.3.9.

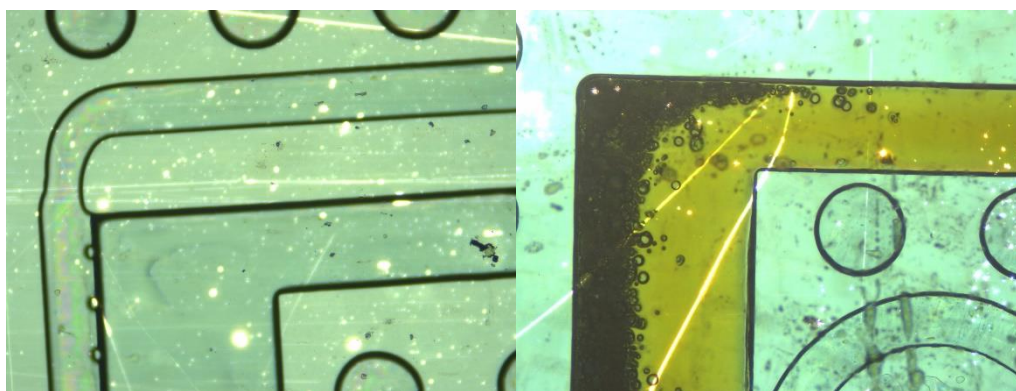


Figure 2.3.9 : Photo au microscope optique en zoom x20 d'un coin du réacteur. A gauche, réacteur neuf, jamais utilisé. A droite, réacteur après trois heures de plasma d'ammoniac en contact avec du cyclohexane.

Le troisième réacteur a permis d'augmenter encore le ratio surface d'interface sur volume de liquide. Il s'est également attaqué aux problèmes de zones mortes, où l'écoulement était plus faible, mais certaines sont apparues malgré tout.

3.4 Géométries à maximisation d'interfaces

Il a été observé pendant les changements précédents que la maximisation de l'interface entre le liquide et le gaz permettait d'augmenter le taux de conversion des molécules organiques introduites dans le réacteur. C'est d'ailleurs un intérêt de travailler en microfluidique plutôt qu'en milli-fluidique : le pari avait été fait, et il était justifié, que la surface d'interface avait un rôle crucial dans la conversion des molécules cibles.

Le chemin qui a été pris ensuite est celui de toutes les *start-ups* travaillant dans le domaine : maximiser cette surface pour une surface de réacteur donnée (celle d'une lamelle de microscope, voir partie 1.2). Pour cela, en se basant sur les géométries de la quasi-totalité des microréacteurs sur le marché, une géométrie en serpentín a été créée, tout en gardant le concept de marche étudiée précédemment.

De plus, il a été observé empiriquement que l'ajout de piliers servaient à stabiliser l'écoulement pour des gammes de pressions plus larges, mais que le confinement était possible sans eux. A partir de cette géométrie (chronologiquement), les piliers ont été abandonnés, toujours dans le but d'augmenter la surface d'interface.

Plusieurs géométries ont été développées, corrigeant des erreurs comme l'absence de symétrie centrales et augmentant toujours un peu plus la longueur du canal. La dernière fabriquée est présentée sur la figure 2.3.10.

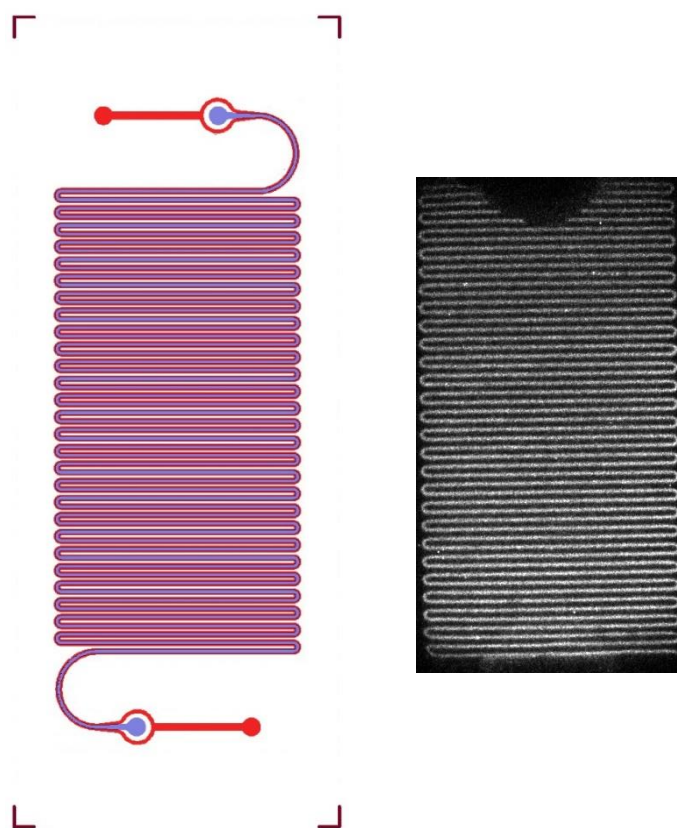


Figure 2.3.10 : réacteur biphasique à écoulements parallèles, d'une longueur de plus d'un mètre. A gauche, l'écoulement de gaz se fait dans le canal bleu et l'écoulement de liquide dans le canal rouge. A droite, enregistrement de la lumière émise par le plasma.

Cette dernière géométrie est également chronologiquement la dernière créée pour ces travaux. Elle a été utilisée dans les expériences présentées dans les chapitres 3 à 5.

Dans la première configuration, le canal de gaz occupait 18,60 μL , celui de liquide 6,20 μL , et l'interface était de 33,3 m^2 . Dans la seconde, l'interface a été encore augmentée, pour des volumes respectifs de 27,64 et de 9,22 μL pour le gaz et le liquide et une surface de 49,5 mm^2 , atteignant ainsi les 5,37 mm^2/mm^3 de liquide. Dans cette géométrie, la longueur linéaire du canal a dépassé le mètre, replié sur la surface d'une lamelle de microscope.

Le réacteur utilisé pour les expériences présentées a été créé. Il s'agit d'un réacteur biphasique gaz liquide, présentant une marche pour favoriser la séparation des deux écoulements. Ses volumes utiles sont de 27,6 μL de gaz et 9,22 μL de liquide, dont la surface d'interaction atteint les 49,5 mm^2 . Visuellement, ce réacteur présente un serpent, ce qui lui vaudra son nom.

3.5 Réacteur avec refroidisseur intégré : le réacteur mille feuilles

La géométrie précédente est l'une des plus abouties du laboratoire pour les conversions choisies (amination, hydroxylation). En grande majorité, les expériences ont été menées sur du cyclohexane et son homologue aromatique, le benzène. Ces deux composés ont une température d'ébullition respectivement 80,75°C et 80,1°C, et sont classés dans la catégorie des solvants volatils. La température dans la chambre de confinement a donc un effet sur la composition de la phase gazeuse, support du plasma. Les mesures effectuées ont montré que la température dans le réacteur pouvait parfois monter jusqu'à plus de 100°C sans dégrader le réacteur. Il était donc important d'avoir un moyen de découpler la température de la puissance injectée dans le réacteur, afin de pouvoir comprendre les effets de l'une et de l'autre séparément.

Jusque-là, le réacteur échangeait sa chaleur avec l'air ambiant, qui servait de refroidisseur naturel. Le réacteur dont la vue éclatée est présentée sur la figure 2.3.1 permet d'augmenter les échanges thermiques en ajoutant une couche d'eau dont la température est contrôlée directement en contact du réacteur.

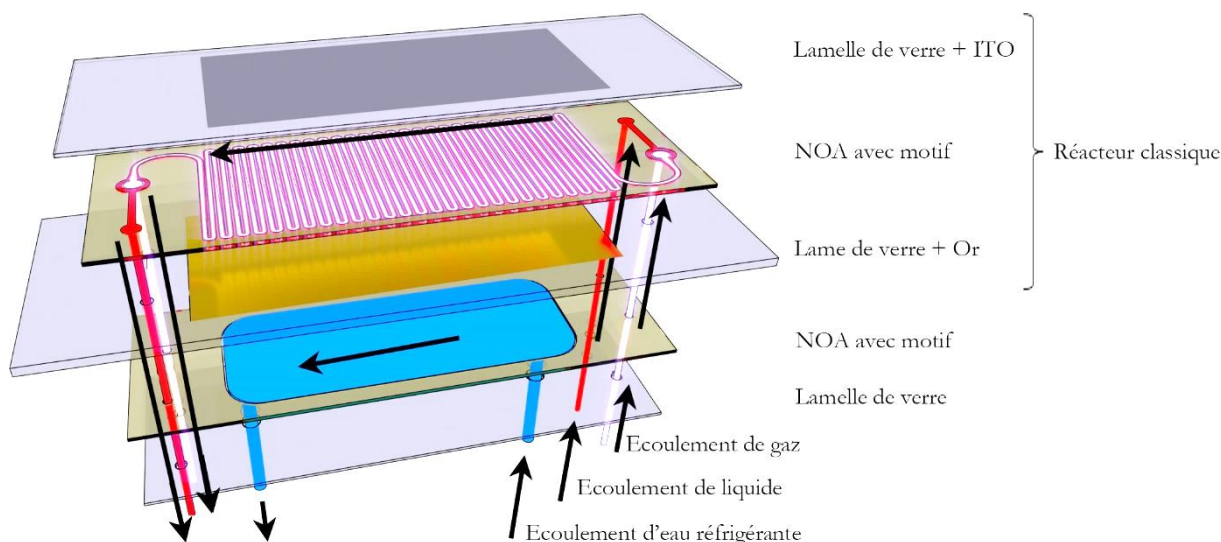


Figure 2.3.11 : Conception d'un réacteur avec refroidissement, en cinq couches au lieu des trois habituelles. Ce type de conception peut être adapté à tous les réacteurs présentés précédemment, ainsi que la plupart des suivants.

Cette nouvelle couche, totalement indépendante de la première, a permis d'établir un écoulement d'eau fraîche (généralement au-dessus de 10°C afin de ne pas faire solidifier les réactifs) dans le réacteur, y compris pendant que le plasma était activé. La capacité de stockage du réfrigérant est d'environ 65 μL . Cette configuration permet un contrôle précis de la température (par le débit et la température de l'eau injectée). Dans notre cas, seul le découplage entre puissance et température nous intéressait. La température atteinte par le réacteur a uniquement été mesurée ; il serait cependant possible de la contrôler par des calculs de température et de débit d'eau.

Une nouvelle géométrie de réacteur a permis de contrôler les échanges thermiques qu'a un réacteur avec son entourage, et ainsi d'en contrôler la température. L'ajout d'une couche réfrigérante est par ailleurs compatible avec toutes les géométries présentées dans cette partie.

3.6 Réacteur en verre pour s'affranchir de la NOA

Comme il a été dit dans la partie 1.2, le choix de la NOA était un compromis, permettant de fabriquer de nombreux prototypes et de les tester rapidement. Mais les réacteurs idéaux sont faits uniquement dans une matière inerte chimiquement, la plus courante étant bien entendue le verre.

C'est pourquoi, après toutes ces géométries, implémentées et améliorées au fur et à mesure des erreurs et des réussites, il a été décidé de commander auprès de *Little Things Factory* (Allemagne) des réacteurs en verre de la géométrie interne choisie.

Ces réacteurs sont arrivés relativement tard durant ces travaux, et la majorité des résultats présentés ont donc été effectués avec des réacteurs en NOA. Cependant, les quelques expériences réalisées

dessus permettent d'intéressantes comparaisons, et de comprendre un peu mieux l'impact de la colle optique en contact avec le plasma.

Les deux principaux gains d'un tel réacteur en verre, par rapport à celui en NOA fabriqués jusque-là, sont d'ordre chimique. La NOA, comme il a été dit dans cette partie 1.2, est dégradée plus ou moins rapidement par des solvants classiques et par des réactifs ou des produits utilisés. Les réacteurs en verre permettent donc un plus large panel de test, des fabrications et des utilisations différentes et plus variées. L'autre avantage est que le verre résiste aux solvants de lavage. Cela permet de le réutiliser pour plusieurs expériences différentes, sans risque de dégradation, une perte d'efficacité moindre, et avec moins de risque de contamination croisée. Un tel réacteur n'est plus jetable, il devient réutilisable. Cela s'inscrit là aussi dans la démarche de chimie verte décrite dans l'introduction.

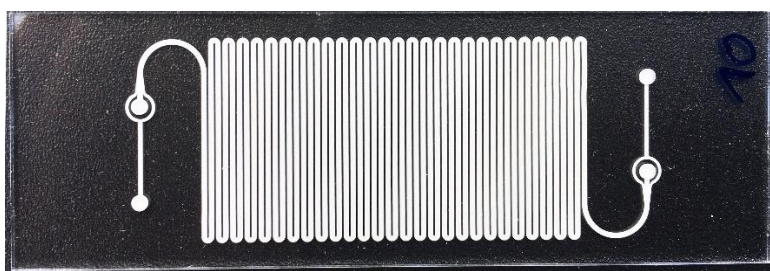


Figure 2.3.12 : Photo d'un réacteur en verre en géométrie de plasma continu à maximisation d'interfaces. Avec un tel processus de fabrication, les plots étaient devenus inutiles, et n'ont donc pas été intégrés dans le dessin du réacteur.

Cependant, il ne faut pas croire que ce réacteur est parfait. Tout d'abord, il est de type double DBD, c'est-à-dire que le plasma est généré entre deux barrières diélectriques (voir partie 3.10); ces barrières sont de plus bien plus épaisses que dans les réacteurs en NOA (150 μm d'épaisseur dans ces dernières, alors qu'elles sont de l'ordre de 500 μm dans les réacteurs en verre). Ces augmentations provoquent une baisse drastique du champ réduit. Il faut donc appliquer une tension trois fois supérieure pour avoir le même champ réduit dans l'enceinte de confinement du plasma, comme cela sera montré dans le chapitre 3, partie 2. De plus, cette épaisseur provoque également une baisse des transferts thermiques entre l'intérieur du réacteur et l'air ambiant. Ces deux effets sont responsables d'une augmentation de la température dans les canaux à même champ réduit appliqué.

Afin de diversifier les molécules qu'il est possible d'injecter dans le réacteur, ainsi que de pouvoir le nettoyer, des réacteurs entièrement en verre ont été commandés. Ils sont cependant différents, notamment par l'épaisseur de diélectrique que le champ électrique traverse. Les performances ne seront donc peut-être pas les mêmes entre le réacteur en verre et le réacteur en NOA.

3.7 Réacteur triphasique : deux liquides pour un gaz

De nombreux réacteurs connexes ont vu le jour. La plupart de ces réacteurs était de simples optimisations tentées mais non concluantes ou non parfaitement positionnées ; celles-là ne seront pas présentées ici. D'autres réacteurs pour d'autres utilisations ont été conçus, par exemple pour découpler certaines grandeurs.

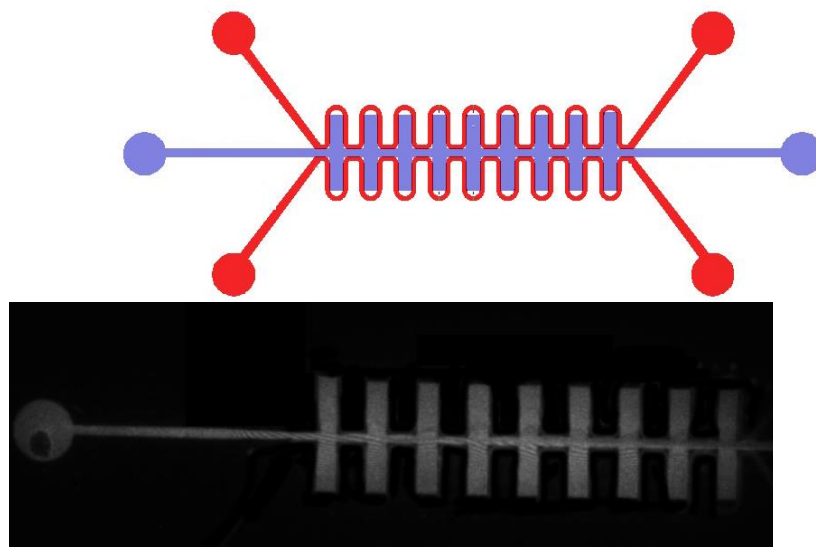


Figure 2.3.13 : Réacteur à triple écoulements parallèles. Ce type de réacteur permet l'insertion de deux liquides séparés par un gaz, qui ne rentreront pas en contact. Sur la figure a, le canal de gaz est en bleu, les canaux de liquide sont en rouge. Sur la figure b, la lumière émise par le plasma lors d'un écoulement de deux liquides est enregistrée par caméra ICCD.

Le premier réacteur de ce type est présenté sur la figure 2.3.13. Ce réacteur dérive du premier réacteur biphasique à écoulement parallèle. Dans ce réacteur, il est possible d'injecter deux liquides différents qui ne seront pas en contact, mais dont les phases vapeur seront toutes deux présentes dans le plasma.

Ce réacteur, bien que peu utilisé pendant ces travaux, présente un fort potentiel, car il permet des réactions chimiques entre deux phases qui ne sont pas en contact. Il a notamment permis l'amination et l'hydroxylation du cyclohexane en présence d'eau, alors que jusque là les phases aqueuses n'étaient pas utilisées, car l'eau ne peut être injectée dans une chromatographie en phase gazeuse. Dans ce réacteur, il était possible de récupérer le cyclohexane sans devoir effectuer de séparation ni de séchage.

L'autre possibilité, si le temps de l'explorer avait pu être trouvé, aurait été d'utiliser des liquides ioniques dans ce genre de réacteur. Les liquides ioniques sont des liquides constitués exclusivement d'anions et de cations, des sels dont la température de fusion est en dessous de la température ambiante. Ces liquides ont de très bonnes capacités de dissolution des composés organiques, et ont une pression de vapeur saturante très basse, voire parfois quasiment nulle. Le liquide ionique ne

perturberait alors pas la composition de l'atmosphère de l'enceinte de confinement, tout en permettant d'extraire les composés organiques passés en phase plasma. La surréaction serait alors largement limitée [122], [123], [30], [28].

L'inconvénient majeur de cette configuration vient des équilibres mis en place entre les phases liquides et la phase vapeur. En effet, ces équilibres sont fonction des tensions superficielles des liquide. Cela impose donc un degré de liberté de moins : le débit de gaz impose les deux débits de liquide, qui ne seront pas forcément égaux.

Un réacteur triphasique, capable d'accueillir trois phases dont une de gaz, a été conçu. Ce réacteur permet l'écoulement de deux phases liquides autour d'un même gaz, siège du plasma, sans jamais être en contact.

3.8 Réacteurs à bulles et applications envisagées

Malgré de nombreuses occurrences fiables dans la littérature en microfluidique [118]–[121], la première géométrie à bulles n'avait guère été un succès pour la génération de plasma. Les travaux s'étaient plutôt dirigés vers des plasmas fixes, au moins pour prouver que le concept était viable.

Cependant, ce type de géométrie avait le potentiel de débloquent des applications particulières, ou de régler certains problèmes, notamment la polymérisation qui dégradait le réacteur. Celle-ci formait une couche de plus en plus épaisse au sein du réacteur, qu'il était impossible de nettoyer à cause de la résistance faible de la NOA aux solvants de nettoyage. L'idée était alors de créer une couche de polymère en surface des bulles de plasma, à la fois pour se protéger contre le dépôt au fond d'un canal (qui ne serait alors plus en contact permanent avec le plasma), et pour des applications spécifiques, comme la fabrication de microcoques de polymère, permettant à *priori* ou à *posteriori* l'encapsulation de molécules clés.

Les travaux de M. Poujol au sein du laboratoire ont permis de développer la première géométrie présentée sur la figure suivante, qui a elle-même été améliorée pour donner la seconde géométrie.

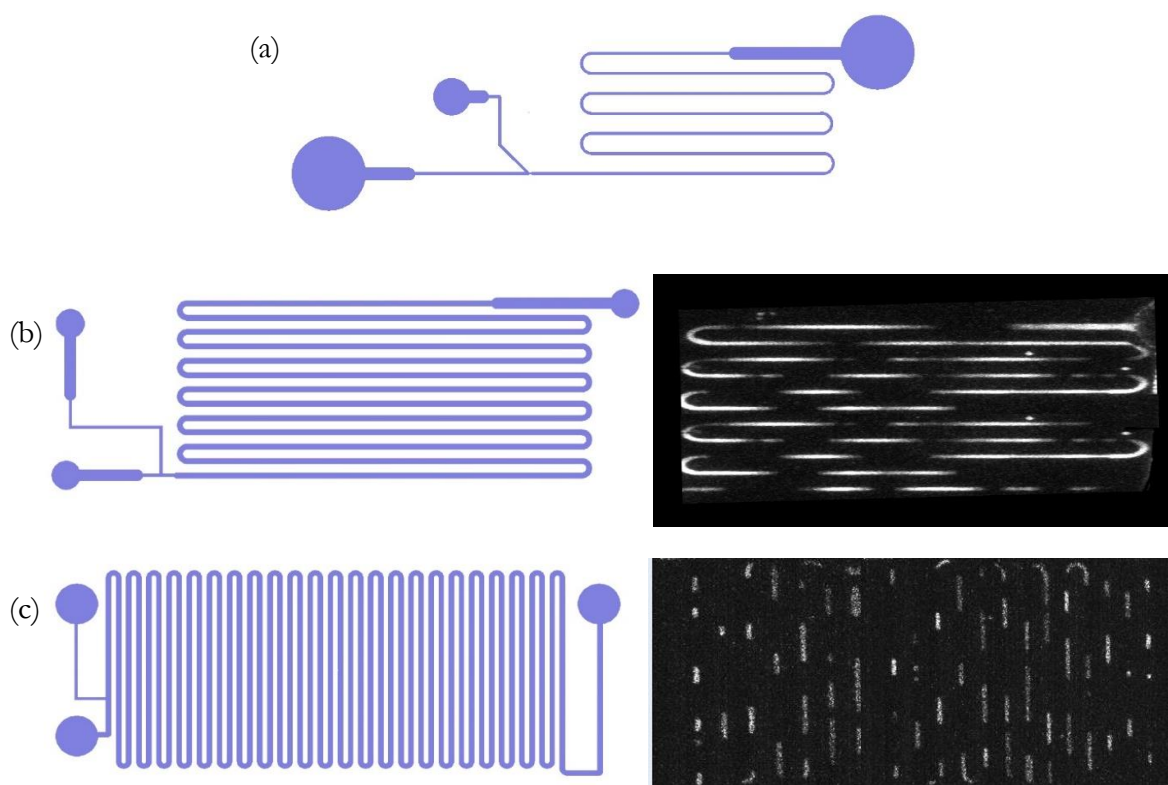


Figure 2.3.14 : Evolution du réacteur à bulles. Le premier réacteur (a), développé en collaboration avec M. Poujol, a ensuite été agrandi pour atteindre la géométrie (b) puis la géométrie (c). Ce réacteur en *flow focusing* permet la création d'un écoulement biphasique alterné, pas uniquement gaz-liquide.

Un système de *flow focusing* est à l'origine du phénomène d'alternance entre phase liquide et phase gazeuse. Les plasmas mobiles au sein de ce réacteur permettaient donc de contrôler la génération d'espèces. Au cœur de la bulle, le nombre de molécules gazeuses injectées était fixe, et contrôlable. La bulle se chargeait en molécules de la phase liquide au cours de son chemin, pour venir réagir en phase vapeur.

Il est malheureusement compliqué d'avoir des images claires des plasmas créés à l'intérieur de ces bulles. Le matériel utilisé nécessitait l'accumulation sur plusieurs centaines de millisecondes la lumière reçue par le capteur : cela provoque cet étalement de la lumière sur les images, bien qu'en réalité les bulles soient bien plus courtes.

Cette géométrie permettait un écoulement simultané et alterné de gaz et de liquide. Le canal était de 46 μL , et cette géométrie permettait de contrôler directement la surface de l'interface en faisant varier les débits de liquide et de gaz. Ce réacteur était le seul réacteur complexe à être monocouche.

Les applications futures de ce type de réacteur sont nombreuses. Cette configuration pourrait permettre, en plus d'une conversion classique, la formation de macromolécules dont la géométrie est contrôlée, comme par exemple les coques de polymères citées précédemment. Aucun exemple n'est présent dans la littérature, mais il serait également possible d'imaginer une combinaison de cette géométrie avec d'autres technologies citées précédemment. En particulier, cette géométrie serait la plus compatible pour reproduire les expériences de *Tran et al.* pour la formation de nanoparticules à l'aide d'un liquide ionique et d'un plasma [123]. Les liquides ioniques, de par leur pression de vapeur saturante quasiment nulle, permettrait un excellent contrôle de la quantité de matière exacte au sein de chaque bulle de gaz.

Les progrès réalisés sur les réacteurs diphasiques nous ont permis de revenir à un réacteur à bulles, permettant de générer dans un gaz mobile dans une bulle. Ces réacteurs sont susceptibles d'avoir des applications différentes de celles des réacteurs à écoulement bilaminaire.

3.9 Réacteurs à excitation partielle

Huang et al. ont mis en évidence que des réactions particulières aux plasmas, ici une réaction de formation de *syngas*, pouvait être effectuée par excitation d'une partie des réactifs uniquement [124]. Bien que cette réaction soit purement en phase gazeuse dans un réacteur dont les dimensions étaient de l'ordre de la dizaine de millimètres, elle a inspiré le réacteur suivant, qui pouvait déclencher une excitation partielle des réactifs.

Ce réacteur a des applications très particulières mais uniquement en termes d'études d'espèces réactives. C'est un réacteur dont les caractéristiques sont plus faibles que les précédents : 8,97 μL de canal de gaz, 3,31 μL de canal de liquide, pour seulement 9,43 mm^2 de surface de contact. Cependant, comme il est possible de le voir sur la figure 2.3.14, le canal de gaz est précédé d'un réservoir de 8 μL pour un gaz avant d'être mis en contact avec le liquide.

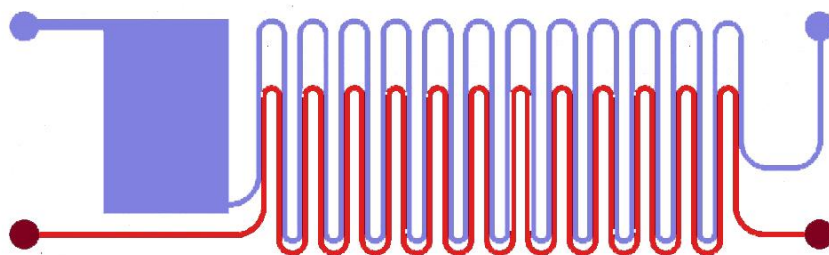


Figure 2.3.14 : Réacteur à excitation partielle. Ce réacteur n'est pas destiné à un but de production mais un but de recherche et de découplage de paramètres. Il permet notamment d'étudier l'influence d'une excitation sélective du gaz. En bleu, l'écoulement du gaz ; en rouge, l'écoulement de la phase liquide.

Cette géométrie a cela de particulier qu'elle peut être combinée avec plusieurs formes d'électrodes, permettant ainsi d'étudier séparément plusieurs paramètres. La génération de plasma peut se faire sur quatre configurations :

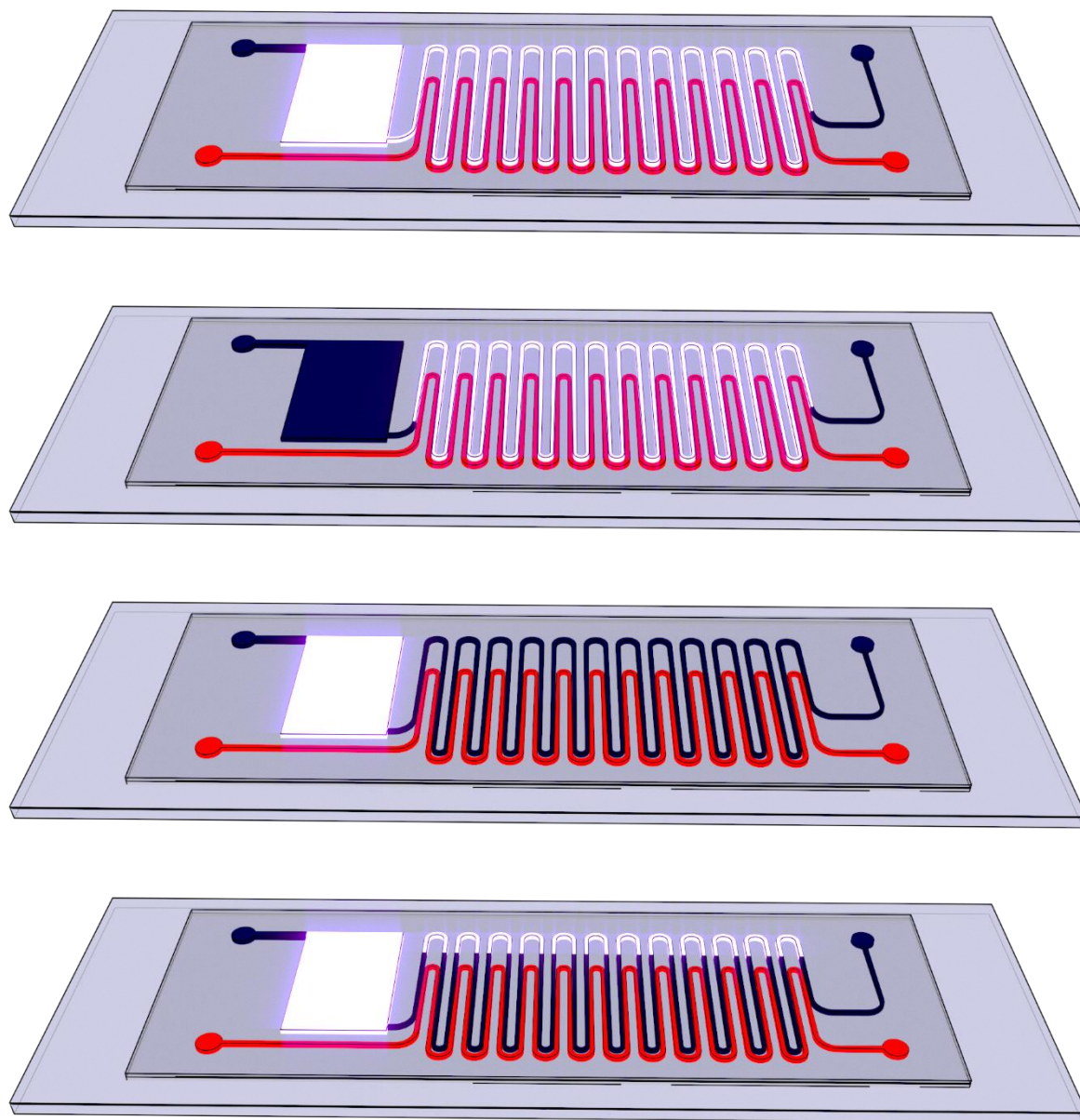


Figure 2.3.15 : Différentes configurations du réacteur à excitation partielle, en fonction de l'emplacement et de la géométrie des électrodes. Sur les schémas sont représentés : en rouge le canal de liquide, en blanc le canal de gaz dans lequel est déclenché le plasma, et en noir le canal de gaz sans génération de plasma. De haut en bas : configuration 1 à 4.

Ces différentes configurations ont toutes des effets différents. Les configurations n°1 et n°2 sont des configurations de comparaison : le plasma est généré sur la totalité du canal de gaz, et pour la configuration n°1, également dans le réservoir de gaz à l'entrée du réacteur. La configuration n°2 doit donner des résultats similaires aux réacteurs avec écoulement biphasique, en termes d'espèces formées. Bien évidemment, elle ne peut atteindre les mêmes conversions. La configuration n°1 a

permis de visualiser que la présence d'un réservoir de gaz en amont ne perturbait pas la génération du plasma dans le canal en contact avec le liquide.

La configuration n°3 génère le plasma uniquement dans le réservoir de gaz, un gaz qui n'est pas encore chargé avec les vapeurs du liquide. Il est donc possible d'étudier ici le « temps de vie » d'une espèce active, ou sa réactivité. Si, dans cette configuration, des espèces similaires à la configuration n°2 sont formés, alors il est possible de conclure que le mécanisme de la réaction ne fait pas intervenir d'autres radicaux que ceux formés par les réactions impliquant uniquement le gaz, et que ces radicaux réactifs ont un temps de vie dans le réacteur suffisant pour entrer en contact avec le liquide. Dans le cas contraire, si les produits ne sont pas formés, c'est que l'une des deux conditions n'était pas respectée : soit le radical n'atteignait pas le liquide, ou la vapeur saturante du liquide, avant de disparaître, soit le mécanisme impliquait des radicaux provenant de la phase liquide. On parle ici de temps de vie dans le réacteur ; en effet, il s'agit de la durée de vie moyenne des radicaux dans ces conditions de température et de pression, avec cet environnement précis, c'est-à-dire de la NOA, du verre pour les bords du réservoir, et un écoulement comme celui-ci. Il ne s'agit pas d'un temps de vie d'un radical isolé à basse pression.

La configuration n°4 est similaire à la configuration n°3, si ce n'est qu'un plasma supplémentaire est généré dans un espace où le gaz n'est plus en contact avec le liquide. Ainsi, seules les espèces déjà présentes peuvent former les radicaux. Cela permet, notamment, si des espèces sont formées dans cette configurations mais non dans la configuration n°3, que le radical provenant d'une molécule venant de la phase liquide était impliqué dans la réaction de formation des produits.

Le réacteur à excitation partielle est un réacteur d'étude permettant de générer un plasma dans le gaz, sans provoquer d'impact électronique sur les molécules provenant du liquide. Il permet de découpler la formation des radicaux, mais ne peut pas présenter une conversion aussi importante qu'un réacteur à écoulement diphasique tel qu'il est conçu.

3.10 Deux configurations possibles : mono ou double DBD

Toutes les conformations précédentes décrivaient des variations de géométrie latérale des réacteurs : le nombre de canaux, leur géométrie, celle des électrodes. Tout cela conduisait à une variation du dessin informatique des réacteurs sur Clewin, menant à des masques différents. Cependant, toutes ces conformations pouvaient être produites de deux configurations différentes : en mono ou en double DBD.

Les décharges à barrière diélectriques nécessitent, comme leur nom l'indique, une barrière diélectrique. Cette barrière diélectrique, dans le cas décrit, était matérialisée par la lamelle de verre sur laquelle était déposée l'ITO. L'électrode en or était, elle, déposée sur la lame de verre et directement à l'intérieur du canal. Cette configuration telle que montrée sur la figure 2.3.16, et est celle qui a le plus été utilisé pendant ces travaux.

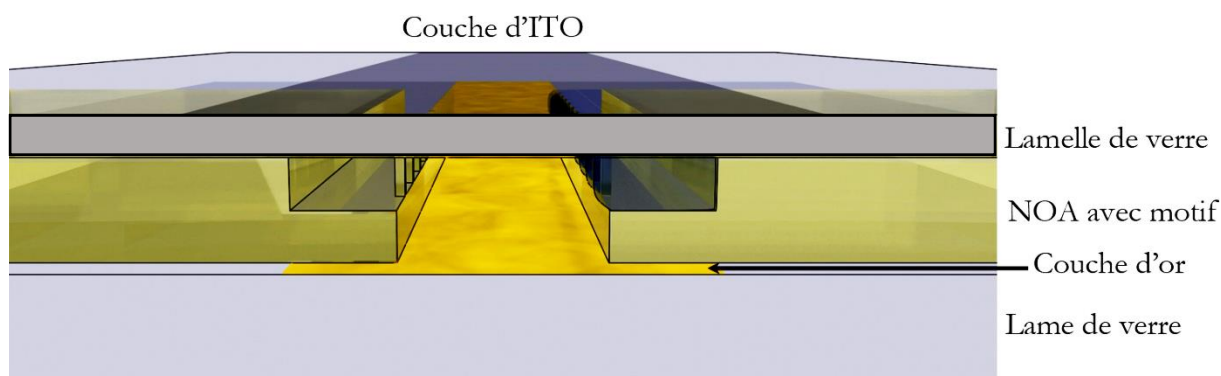


Figure 2.3.16 : Configuration mono DBD des réacteurs.

Cependant, il est arrivé parfois que l'or soit dégradé pendant le processus du plasma, en particulier à haute énergie. On peut voir sur la photo de la figure 2.3.17 un réacteur dégradé après avoir contenu un plasma d'ammoniac à haute énergie pendant trois heures. Cette dégradation n'était pas systématique, et n'arrivait qu'avec des plasmas d'ammoniac (corrosif) à tension élevée.

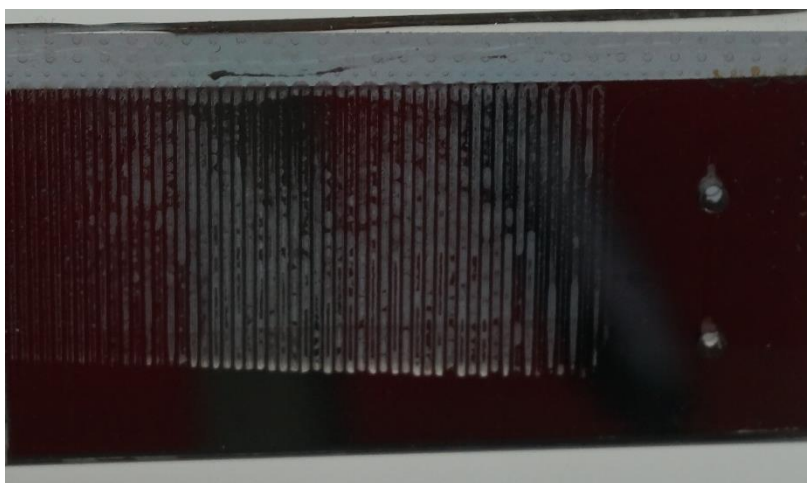


Figure 2.3.17 : Dégradation de l'électrode en or par plasma d'un gaz corrosif. Les zones restantes sont les zones protégées par la NOA et servent encore d'électrode à potentiel fixe.

Cette dégradation n'affectait pas le champ réduit dans le réacteur : une simple simulation a montré que la partie de l'or piégée par la NOA conservait son potentiel, et agissait comme une cage branchée. Le champ restait donc inchangé. Cependant, il est nécessaire de se demander malgré tout si cette abrasion n'entraînait pas la présence de particules d'or dans le plasma, qui joueraient le rôle de catalyseur de la réaction. Si tel était le cas, le réacteur perdrait sa fonction, qui était de provoquer la réaction sans catalyseur, solvant et changement de pression.

Pour vérifier cela, un deuxième système a été mis en place. Dans cette deuxième configuration, l'électrode en ITO restait inchangée, mais l'or n'était plus déposé sur la lame de verre pour servir d'électrode. A la place, une deuxième lamelle était collée à la NOA sur une lame de verre, le côté porteur de l'électrode tourné vers cette lame, avant que l'ensemble ne soit percé. La configuration obtenue est représentée sur la figure 2.3.18.

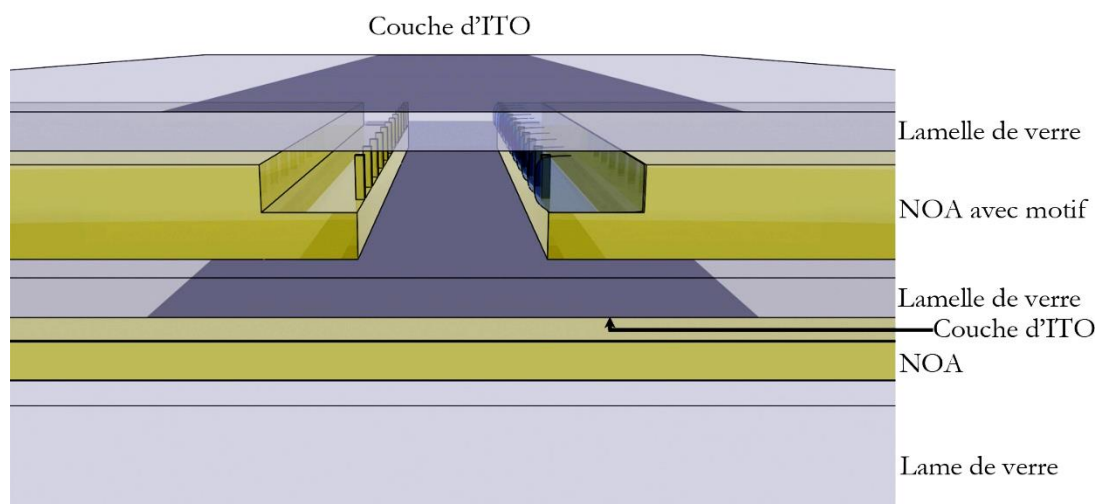


Figure 2.3.18 : Configuration double DBD des réacteurs. Dans cette configuration, le champ électrique traverse deux barrières diélectriques, les deux lamelles de verre. Cette configuration peut s'appliquer sur l'intégralité des réacteurs présentés précédemment, y compris avec l'extension réfrigérante.

Dans cette deuxième configuration, les deux électrodes sont en ITO et aucune des deux n'est en contact avec la phase gazeuse porteuse du plasma. Cette configuration est appelée double DBD du fait de ses deux barrières diélectriques entre les électrodes. Cette configuration est compatible avec l'intégralité des réacteurs présentés précédemment, à l'exception des réacteurs en verre où elle est en réalité la seule configuration possible, car il est impossible de déposer l'électrode à l'intérieur du canal d'un réacteur commandé.

A nouveau, une étude numérique présentée dans la partie 2 du chapitre 3 a montré qu'un tel réacteur avait un champ réduit plus faible pour la même tension appliquée. La différence reste faible, et il a été possible de les comparer. Aucune différence notable de réactivité n'a été détectée, si ce n'est une augmentation de la température du réacteur à puissance constante, due à la diminution des transferts thermiques à travers deux couches supplémentaires.

Pour les chapitres 4 et 5, aucune différence ne sera faite entre ces deux configurations, car aucune différence n'a été notée. Les tensions seront ajustées pour correspondre aux mêmes champs réduits.

Les réacteurs présentés jusque-là peuvent être de deux configurations : mono ou double DBD. Dans la configuration mono DBD, le champ électrique traverse une lamelle de verre et le gaz porteur du plasma, entre une électrode en ITO et une en or. Dans la configuration double DBD, les deux électrodes en ITO sont séparées par le gaz porteur du plasma et deux lamelles de verre, augmentant ainsi l'épaisseur du diélectrique traversé.

3.11 Les réacteurs hétéroclites

Enfin, dans une dernière partie, il faut présenter tous les réacteurs construits différemment pour explorer de nouvelles voies de prototypage, pour différentes applications de recherche. Il s'agissait en particulier de s'affranchir de la NOA dans le réacteur, mais pas aussi pour de utilisations particulières. Le verre a pu être retiré de la fabrication de l'enceinte de confinement. Des travaux ont porté sur la création d'un réacteur démontable, c'est-à-dire qui pouvait être ouvert et refermé très facilement et très rapidement. Enfin, un procédé de fabrication de réacteur en verre sans fusion, gravure LASER, mécanique ou chimique, ni collage a commencé à voir le jour.

Les deux premiers réacteurs ont été effectués avec l'aide de P. Clabaut au laboratoire. Le premier était un simple test et n'a jamais été utilisé pour des applications biphasiques. Un film de silicone en mastic a été répartie sur le tour d'une lame de verre sur laquelle était déposée une électrode. Deux fils de fer de diamètre contrôlé 0,25 mm ont ensuite été disposé de part et d'autre de cette lame, puis une deuxième a également été posée dessus. Une pression d'environ 1,5 bar (30 kilogrammes appliqués sur la surface de la lame) a ensuite été appliquée pendant le séchage. Ce réacteur, d'une épaisseur de 250 μm (diamètre du fil de fer), a uniquement été utilisé en phase gazeuse seule. Cet espacement était important afin de garantir le même éloignement partout entre les deux électrodes et de permettre la génération d'un plasma homogène. Il permettait notamment l'ajout d'un catalyseur hétérogène qui séchait et prenait dans le réacteur, sans interaction avec la NOA. Si ce n'est le temps de séchage du silicone, la fabrication de ce réacteur prenait une demi-heure, en comptant l'application du catalyseur avant de le fermer, et le perçage des trous ensuite.



Figure 2.3.19 : Premier essai de réacteur au silicone. Ce réacteur, étanche, a servi à générer un plasma dans une zone sans contact avec la NOA. Elle a permis également par la suite d'avoir une enceinte de confinement avec un catalyseur déposé.

Le réacteur suivant était également destiné au même usage et cherchait à s'affranchir de la colle optique. Une plaque de silicone de cuisine a été découpé suivant des motifs centimétriques. Cette plaque structurée a ensuite été serrée entre deux lames de verre avec électrodes. Deux plaques en PLA imprimées à l'aide d'une imprimante 3D venaient ensuite serrer ces deux lames pour les tenir en place et appliquer une pression homogène. Ces deux plaques étaient tenues par des vis.

Les tests mis en place ont permis de voir qu'il était possible d'avoir un écoulement contrôlé dans ce type de réacteur, et que la génération d'un plasma était possible. De plus, le silicone n'était visuellement pas dégradé, même après 5h dans un plasma d'argon à haute puissance.

L'énorme avantage de ce type de réacteur est qu'en plus de s'affranchir de la NOA, il est totalement démontable et remontable facilement et rapidement. Si le réacteur est dégradé, ou bouché, ou si un dépôt se forme, il est tout à fait possible de l'ouvrir pour récupérer ce dépôt, et changer uniquement la plaque de silicone. Cependant, il est nécessaire d'apporter quelques nuances à ces propos : ce réacteur n'a pas été testé avec des structures micrométriques, car la technologie permettant un tel découpage n'était pas directement accessible sur la plateforme. De plus, la présence de trous fragilise l'une des deux lames, qui peut se fracturer lors du serrage des vis à cause de la pression appliquée. Enfin, la NOA est remplacée par un autre polymère, certes mieux connu et déjà solide, mais il n'est pas à exclure des problèmes chimiques lors des expériences. Néanmoins, ce type de réacteur *low cost* et facilement démontable paraît être une solution viable pour des essais en laboratoires.



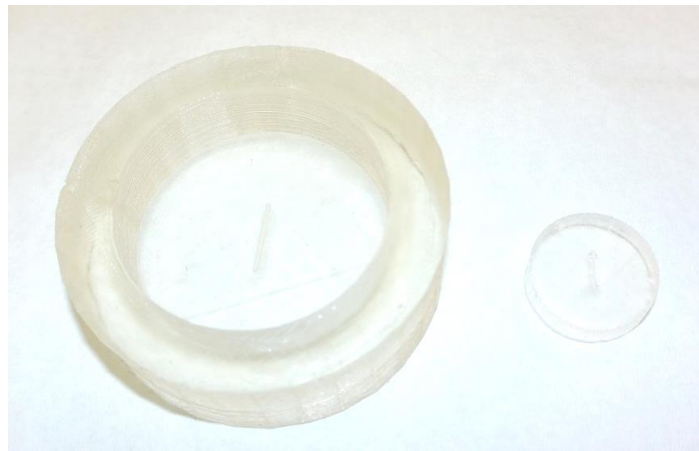
Figure 2.3.20 : Réacteur monophasique sans NOA, monté et démonté. Ce réacteur peut être monté très rapidement, et avec une découpe plus précise, pourrait être une alternative low-cost viable aux réacteurs en NOA.

Enfin, deux dernières techniques ont été tentées pour créer des réacteurs totalement en verre et enlever la NOA de l'enceinte de confinement. Tout d'abord, des gravures mécaniques ont été tentées avec l'aide de N. Cherkawi de la plateforme technologique de l'IPGG. Ces essais ont été non concluants, mais ont poussé le laboratoire à s'intéresser à une autre technique : le procédé SolGel. Le procédé SolGel est un procédé de fabrication d'un verre par séchage. Il a permis notamment la création des matériaux les plus légers du monde, comme l'aérogel. Ce procédé, si le séchage est accéléré, permet la formation de zéolithe, système cristallin proche du verre.

Le principe est de forcer la polymérisation de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) par une réaction acido-basique en solution aqueuse. L'évaporation du solvant est ensuite une étape clé. Dans la création de l'aérogel, le temps de séchage est grand devant le temps de polymérisation, ce qui crée un gel. Ici, le TEOS était mis à sécher dans un moule en PDMS. Néanmoins, la présence de microstructures rend fragile l'ensemble et l'étape de séchage devient clé. En effet, un séchage plus rapide, nécessaire pour avoir un matériau cristallin, provoque un rétrécissement de l'objet final (c'est pour cela que le PDMS était utilisé pour le moule, le PDMS est flexible), ce qui diminue encore les dimensions atteignables, et rend le matériau non poreux. Mais la rapidité provoque

également la cassure des réacteurs autour des canaux microfluidiques par anisotropie du rétrécissement.

Cette technique présente de gros potentiels. Cela a permis notamment de fabriquer le demi-moule présenté sur la figure 2.3.21. Elle a deux applications possibles : la première, comme il a été tenté ici, est de faire deux demi-réacteurs. La deuxième, c'est que cette technique est également une technique de collage. En effet, il suffit de faire sécher une fine couche de TEOS à polymériser pour solidariser deux parties en verre préformées. Cela veut dire que cette technique peut permettre la fabrication intégrale de réacteurs en verre ; ou elle peut souder deux demi-réacteurs fabriqués différemment, par gravure mécanique ou chimique de lames de microscope par exemple. Cependant, les temps de séchage optimaux trouvés au cours des travaux sont de l'ordre de deux semaines. Le temps de fabrication des réacteurs est donc bien plus long que ceux en NOA, mais restent plus courts que les délais de livraison de réacteurs en verre du commerce.



■ *Figure 2.3.21 : Demi-réacteur en verre fabriqué par procédé SolGel et son moule en PDMS*

Puisque des réacteurs entièrement en verre étaient l'une des solutions pour s'affranchir de la NOA, il a également fallu s'intéresser aux interactions du verre. Et pour cela, des réacteurs dont la composition ne comportait pas de verre ont été construits. On retrouve des exemples dans la littérature avec des réacteurs en céramique [27], [100]. Ici, des réacteurs ont été fabriqués en silicium (deux wafers placés en vis-à-vis). Ces tentatives se sont soldées par des échecs ; le silicium n'était pas une bonne barrière diélectrique et laissait passer le courant. Cela provoquait la formation d'arcs électriques, et non de plasma, dans le réacteur.



■ *Figure 2.3.22 : réacteur fabriqué avec un Wafer de silicium en remplacement de la lame de verre. La lamelle a ensuite été également remplacée, mais la transparence n'était plus assurée. Ce type de réacteur n'est pas fonctionnel pour générer un plasma.*

Il restait une dernière condition à vérifier. En effet, l'hypothèse microfluidique a été faite par rapport aux avantages décrits dans la littérature. Mais afin d'être sûr que c'était utile et non juste un effet de mode, des réacteurs ne respectant pas cette règle ont également été fabriqués avec l'aide de P.A. Royoux au laboratoire. Ces réacteurs ne portaient pas d'écoulement continu, et les échelles étaient centimétriques. Ce réacteur a permis de vérifier l'importance de la microfluidique dans le procédé. Les résultats ne seront pas détaillés, car ils ont fait l'objet de simples études au début de l'investigation. Mais de nombreux résultats allaient dans le sens de la microfluidique. D'une part, cette absence d'écoulement continu présente un risque d'échauffement et de danger électrique, puisque nécessitant des tensions et des puissances bien plus élevées. De plus, il n'y avait chimiquement aucun avantage à se placer en batch : la phase liquide récoltée en sortie présentait généralement plus d'une trentaine de composés différents, sans produits majoritaires. Il s'agissait de produits de surréaction et de produits de dégradation. Ces produits apparaissaient simultanément avec les produits souhaités. Ce réacteur a donc permis de justifier la construction de réacteurs à génération de plasma à dimensions micrométriques.



■ *Figure 2.3.23 : Décharge plasma dans un réacteur de type Batch.*

De nombreux réacteurs différents ont été conçus au cours de ces travaux. D'un réacteur à cavités, nous sommes arrivés à des réacteurs à écoulement diphasiques optimisés, grâce à la présence d'une marche entre les deux canaux, présentant une surface d'échange de près de 50 mm² pour un volume de liquide de 9 mm³, mais également à des réacteurs pouvant générer un plasma dans des bulles mobiles, des réacteurs d'étude pouvant générer un plasma dans un gaz uniquement, et des réacteurs permettant l'insertion de deux phases liquides qui n'entrent pas en contact.

Chaque réacteur peut présenter des variantes, qu'ils soient mono ou double DBD, ou qu'il y ait la présence d'une couche réfrigérante.

Enfin, de nombreuses méthodes de fabrication différentes ont été explorées. Celles-ci ont permis la fabrication de réacteurs démontables, de réacteurs sans NOA, sans verre, ainsi que des réacteurs permettant de comprendre l'importance de la microfluidique.

Conclusion

La description et le choix des paramètres critiques et des attentes du réacteur fabriqués ont permis de sélectionner des matériaux et des techniques de fabrication pour la conception des réacteurs fabriqués en laboratoires. Bien que le processus soit complexe, la rapidité et la facilité du prototypage ont été déterminant pour la fabrication de nombreux réacteurs différents, que ce soit au niveau de leur géométrie mais également pour leurs applications.

Grâce aux différentes techniques disponibles sur place et développées par l'équipe, il a donc été possible de fabriquer des réacteurs mêlant écoulements microfluidiques biphasiques parallèles et génération de plasma *in situ*. De nombreuses contraintes ont été identifiées, et certaines ont été l'objet de nombreuses expérimentations plus ou moins fructueuses.

De nombreuses limites et perspectives ont toutefois été identifiées au cours de ce chapitre. La première, la principale, est l'utilisation de la NOA à l'intérieur des réacteurs. Cette colle optique, moins poreuse que le PDMS, reste malgré tout un polymère susceptible d'interagir avec les solvants et réactifs insérés dans le réacteur. Cette contrainte a peu à peu été levée, notamment grâce à la commande de réacteurs en verre. C'était l'une des solutions, mais une autre évoquée est l'utilisation de céramique [27], [100]. La céramique permettrait d'avoir un environnement de confinement différent du verre, sans polymère, et des techniques d'impression 3D ou de gravure permettent un prototypage aussi rapide que celui développé ici. Cependant, la non-transparence des céramiques a été un frein, mais cette perspective apporte néanmoins de bons espoirs.

D'autres contraintes spécifiques aux matériaux utilisés ont également été mises en évidence. Par exemple, l'utilisation d'un alliage d'oxyde d'indium et d'étain, requis pour pouvoir observer l'écoulement, ne s'inscrit pas dans une démarche de chimie verte, l'indium étant un métal critique selon la commission européenne, dans leur annonce sur les matières premières critiques. Cependant, des solutions ont été envisagées pour cela, comme l'utilisation de matériaux mésoporeux conducteurs et transparents, ou l'utilisation d'électrode en peigne ou en grille, en cuivre ou en or.

Enfin, la séparation des produits après la réaction a été ici complètement négligée. Bien que ce soit d'une importance relativement faible dans l'optimisation d'un dispositif dédié à la production d'espèces chimiques à l'échelle du laboratoire, cela deviendra sans doute l'un des problèmes majeurs lorsqu'il s'agira de développer le réacteur en vue d'une réelle production chimique. Une séparation spécifique, grâce aux propriétés acido-basique, a été effectuée et est présentée dans la partie 6.3 du chapitre 5, et cette séparation pourrait être faite dans une puce microfluidique avec mélangeur, mais il s'agit ici d'une séparation pour un cas particulier, non pour un cas général.

Chapitre 3

Etudes des décharges plasma

Montage électrique et analyses spectroscopiques

Table des matières

Introduction.....	80
1. Caractérisation électrique du montage expérimental.....	81
1.1 Montage expérimental.....	81
1.2 Détection de la décharge plasma par caractérisation électrique	82
1.3 Mesure de la puissance injectée dans le réacteur : méthode de Lissajous	87
2. Modélisation du champ électrique dans le réacteur	89
2.1 Mesure de la tension de claquage et de la puissance injectée dans le réacteur en fonction de la nature du gaz injecté et de son débit	89
2.2 Modélisation du champ électrique dans un réacteur classique en NOA	90
2.3 Modélisation du champ électrique dans les réacteurs double DBD et les réacteurs en verre.....	92
3. Mesure de la puissance et de la température du réacteur lors d'une décharge plasma.....	94
3.1 Modélisation du gradient de température dans un réacteur.....	94

3.2	Mesure de la puissance injectée dans le réacteur en fonction de la nature du gaz porteur du plasma, de la fréquence et de la tension du signal électrique.....	97
3.3	Mesure de la température dans le réacteur en fonction de la nature du gaz porteur du plasma, de la fréquence et de la tension du signal électrique	100
4.	Caractérisation des décharges plasmas par spectroscopie d'émission optique	104
4.1	Montage expérimental de spectroscopie d'émission optique	104
4.2	Spectre d'émission optique d'un plasma d'argon	106
4.3	Spectre d'émission optique du diazote	108
4.4	Spectre d'un plasma dans un mélange CO ₂ /Ar	109
4.5	Modélisation de spectre pour déterminer la température vibrationnelle du plasma	111
	Conclusion.....	113

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons fabriqué des réacteurs microfluidiques capables de faire circuler deux fluides sans se mélanger et de créer un plasma de type DBD dans le canal de gaz.

Ce réacteur est installé dans un montage expérimental destiné à en retirer le plus d'informations possibles. En effet, l'étude du plasma permet de comprendre et d'appréhender la physique et la chimie particulière qui s'y passe, que ce soit au niveau électrique [37], lumineux [45], ou pour comprendre quelles espèces excitées sont créées dans le plasma [125].

Nous allons donc créer un montage expérimental dans lequel nous pourrions étudier la réponse du réacteur aux paramètres électriques que nous contrôlons, et mesurer la puissance injectée dans le réacteur. Cette puissance, mise en lien avec la température du réacteur atteinte lorsqu'un plasma est créé dans différents gaz, différentes tensions et différentes fréquences de signal électrique, nous permettra de connaître les caractéristiques du réacteur et de vérifier la loi de Paschen [36].

Ce montage nous permettra également de décomposer la lumière émise par le plasma, et d'en enregistrer le spectre. Ce spectre nous permet de déterminer notamment une partie des espèces excitées créées dans le plasma [125], à condition que ces espèces émettent dans le domaine que nous sommes capables d'étudier.

Enfin, lorsque ces paramètres seront étudiés, nous pourrions modéliser les décharges dans le réacteur afin de pouvoir prévoir les résultats que nous obtiendrons expérimentalement dans les chapitres 4 et 5. En effet, les réactions se produisant dans les plasmas, que ce soient les réactions d'impacts électroniques [33]–[35] mais également les réactions entre les espèces excitées [38] ont déjà été étudiées dans la littérature, que ce soit dans l'argon [126], dans le diazote [127] ou dans l'ammoniac [128].

1. Caractérisation électrique du montage expérimental

Durant cette thèse, nous allons créer un plasma dans un microréacteur contenant à la fois un liquide et un gaz afin de permettre des réactions chimiques.

Dans cette première partie, nous verrons comment le montage est fait pour générer ce plasma dans le réacteur, et quels sont les indices nous permettant d'affirmer qu'un plasma est créé dans le réacteur. Le montage expérimental ne sert pas uniquement à générer le plasma et à remplir les conditions de réactions. Il est également conçu pour enregistrer le maximum de paramètres simultanés lors des expériences, que ce soit la génération du plasma, la tension et la fréquence du signal électrique, mais également la puissance électrique dissipée dans le réacteur.

Par la suite, ce montage sera également amélioré afin de pouvoir également mesurer la température du réacteur au cours des expériences, et de décomposer la lumière émise par le plasma.

1.1 Montage expérimental

Le montage expérimental est présenté sur la figure 3.1.1. Il sera utilisé pour tous les chapitres suivants.

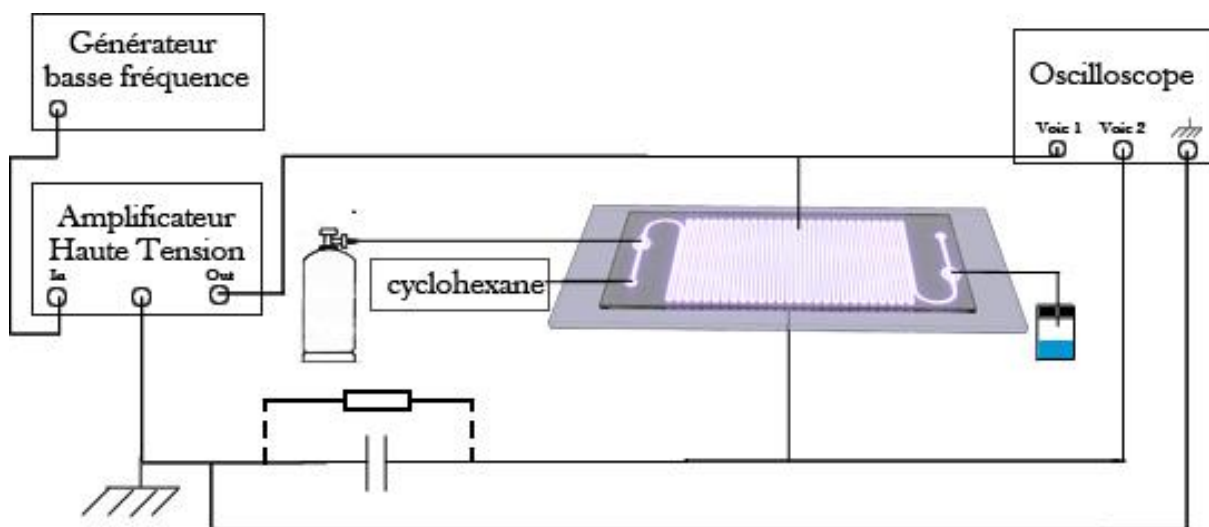


Figure 3.1.1 : Montage expérimental utilisé pour les expériences. Une tension électrique est amplifiée et appliquée aux bornes supérieure et inférieure d'un réacteur dans lequel un gaz et un liquide sont en écoulement.

Un courant alternatif sinusoïdal est envoyé depuis un générateur basse fréquence à un amplificateur de tension qui multiplie la tension en entrée par 2000. Cette tension est appliquée aux bornes d'un montage en série comprenant le réacteur fabriqué dans le chapitre 2 et soit un condensateur, soit un conducteur ohmique. Ces deux composants permettent de mesurer soit la puissance injectée

dans le réacteur, soit l'intensité du courant électrique le traversant ; cela sera expliqué dans les parties suivantes.

La fibre optique d'un spectromètre d'émission optique est adaptée au montage lorsqu'il est enfermé dans une boîte noire. Ce spectromètre permet de mesurer et de décomposer la lumière émise par le plasma lorsqu'il est généré, et permet ainsi d'analyser les espèces excitées générées *in situ*.

1.2 Détection de la décharge plasma par caractérisation électrique

Le réacteur est branché en série avec un conducteur ohmique ou un condensateur. Ces deux composants électriques nous donnent des informations différentes et complémentaires.

Lorsque le conducteur ohmique est branché en série avec le réacteur, la très classique loi d'Ohm $U = R \cdot I$ nous permet de visualiser l'intensité du courant traversant le réacteur, pour peu de diviser la tension mesurée par la résistance. Un signal obtenu avec le réacteur, dans lequel est passé un écoulement d'argon à 1 sccm, branché à une tension de 3 kV pic à pic et 1 kHz, est montré sur la figure 3.1.2.

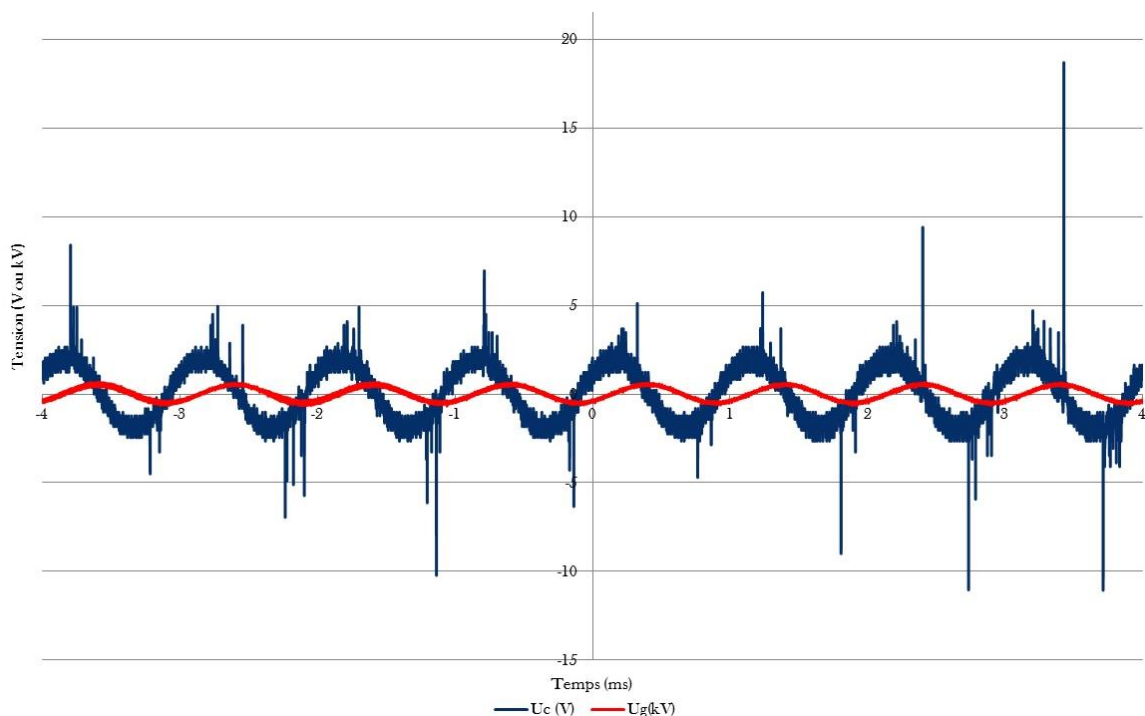


Figure 3.1.2 : tension mesurée aux bornes de l'amplificateur électrique, en rouge, et aux bornes du conducteur ohmique, en bleu. Conditions expérimentales : Argon pur injecté à 1 sccm, tension de 3 kV pic à pic à 1 kHz.

Chaque « pic » d'intensité mesuré par l'oscilloscope correspond à une décharge physique de plasma dans le réacteur. En effet, lors de ces décharges, le plasma est activé, les charges sont transmises et

des électrons sont reçus par l'électrode : l'intensité est non nulle. Lorsque le plasma n'est pas actif, il n'y a pas transfert de charges donc pas d'intensité induite du plasma. Il reste néanmoins une intensité sinusoïdale en quadrature à la tension : il s'agit de l'intensité correspondant à la charge et à la décharge des électrodes, le réacteur se comportant comme un condensateur de capacité 82 pF.

L'observation directe est donc rapide et très aisée. Cette méthode permet notamment de pouvoir déterminer à l'œil nu la « tension seuil » à partir de laquelle le plasma se déclenche dans le gaz.

Cependant, ces pics d'intensité sont très rapides, de l'ordre de 20 ns pour chacune. Un grand nombre de décharges peuvent se produire sur une seule demi-période. Les appareils de mesures ne sont alors pas assez précis pour mesurer de manière fiable l'intensité réelle au cours de chacun de ces pics.

Il est possible de remplacer ce conducteur ohmique par un condensateur dont la capacité est élevée devant celle du réacteur (ainsi, le condensateur n'atteindra jamais sa charge maximale avant le réacteur). La forme du signal obtenu est alors totalement différente : elle est présentée sur la figure 3.1.3, dans les mêmes conditions appliquées au réacteur.

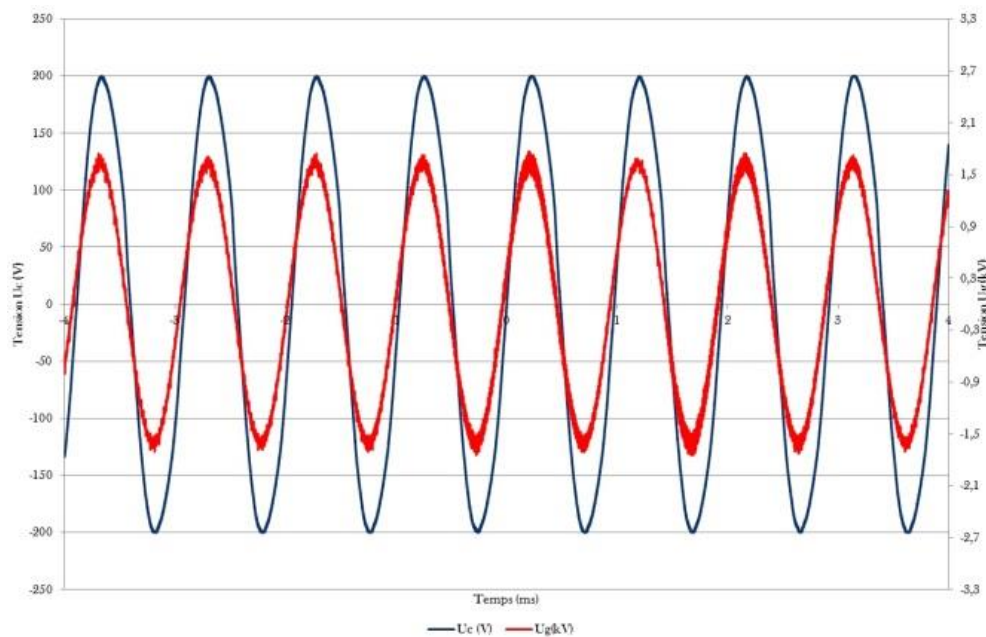


Figure 3.1.3 : tension mesurée aux bornes de l'amplificateur électrique, en rouge, et aux bornes du conducteur ohmique, en bleu. Conditions expérimentales : Argon pur injecté à 1 sccm, tension de 3 kV pic à pic à 1 kHz.

Sur ce graphique, il est impossible de repérer la génération du plasma. Cependant, une observation différente, en mode xy de l'oscilloscope (tension de l'entrée B en fonction de la tension de l'entrée A de l'oscilloscope) nous donne la figure 3.1.4.

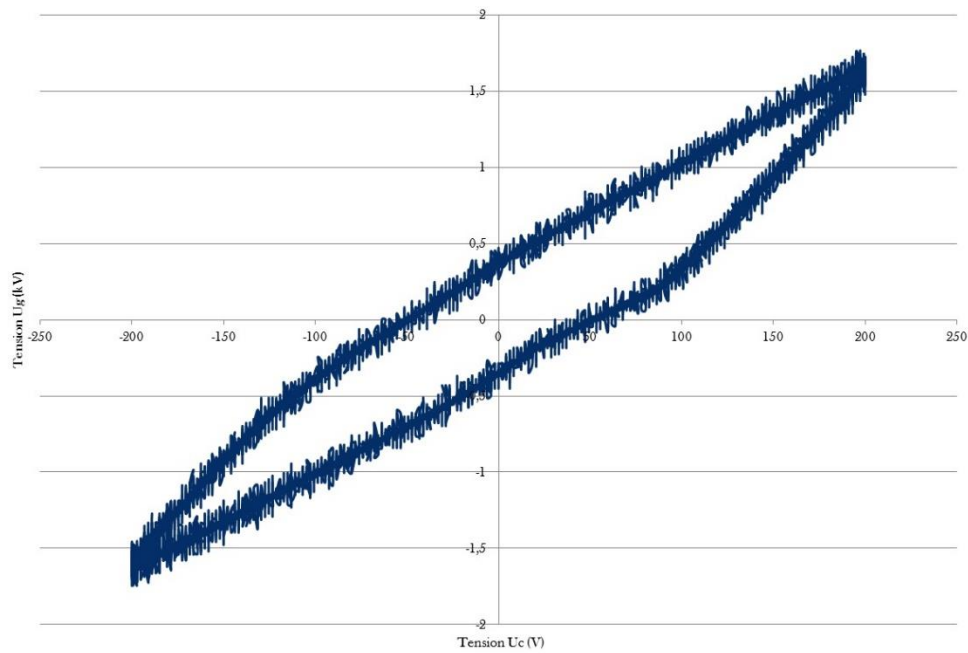
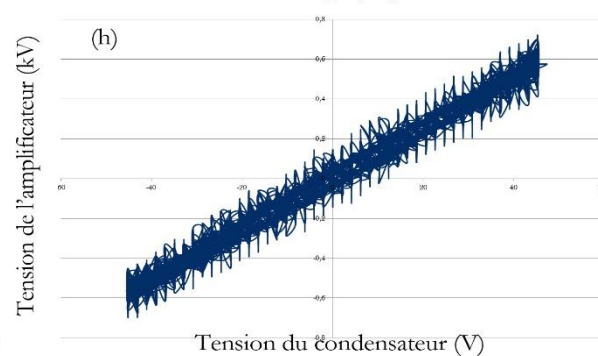
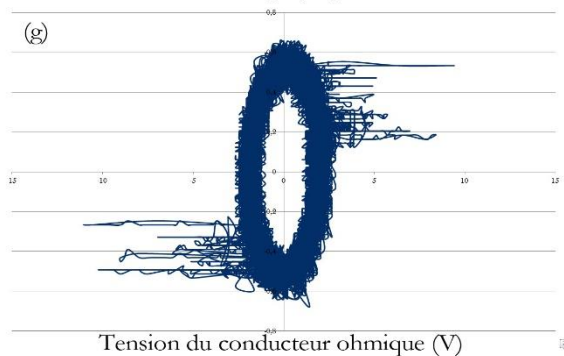
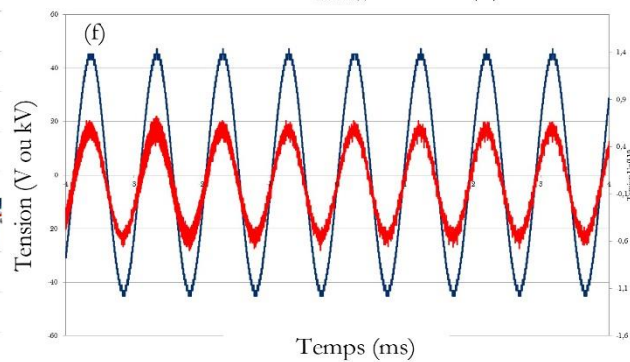
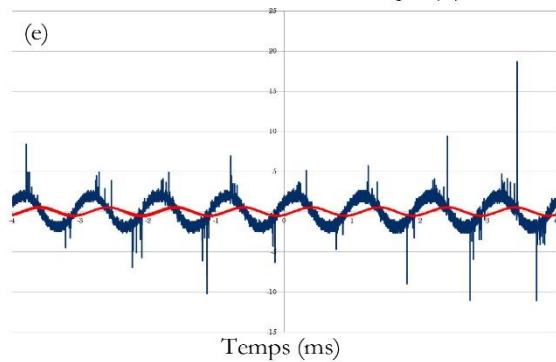
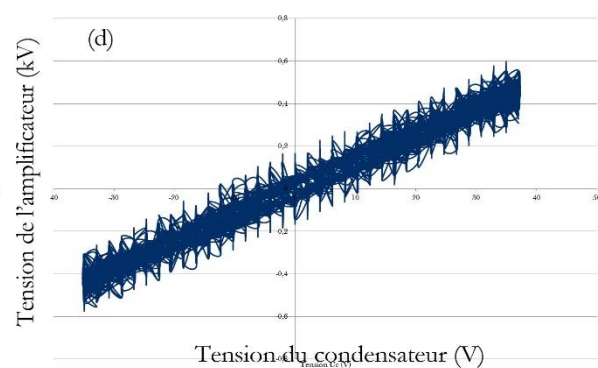
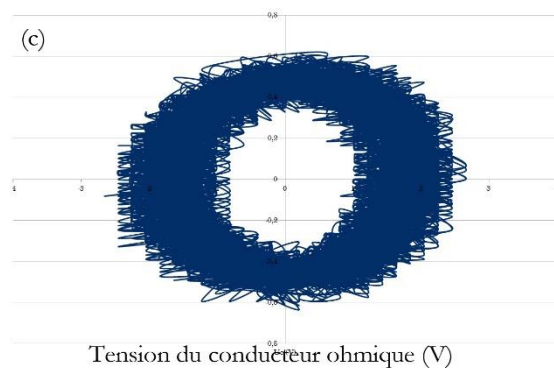
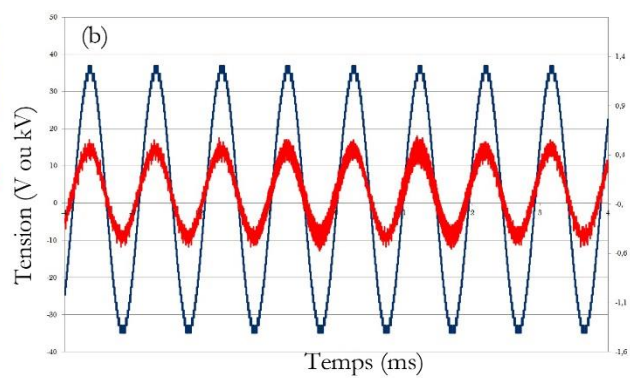
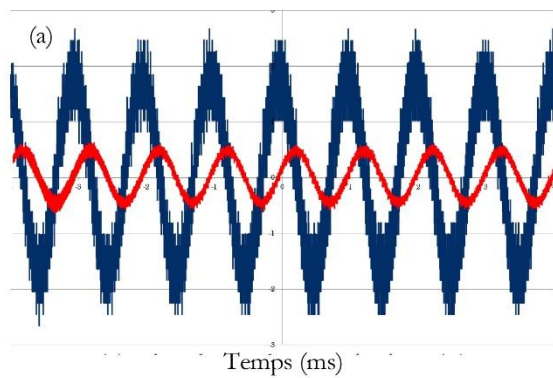


Figure 3.1.4 : mode xy de la tension mesurée lors de l'expérience précédente : tension aux bornes de l'amplificateur haute tension en fonction de la tension mesurée aux bornes du condensateur en série avec le réacteur. Conditions expérimentales : Argon pur injecté à 1 sccm, tension de 3kV pic à pic à 1 kHz.

En cycle de charge et de décharge du réacteur en tant que condensateur, c'est-à-dire sans plasma, la seule intensité dans le circuit est celle mentionnée précédemment. Puisque les deux condensateurs sont en série, les deux tensions mesurées sont en phase : le mode xy ne donne alors qu'une droite, comme on le voit sur la partie (d) de la figure 3.1.5. Lorsque le plasma est généré, le réacteur n'est plus un condensateur pur, et atteint un maximum de charges accumulées avant de les laisser passer. Cela provoque cette hystérésis, les bords longs du parallélogramme observé représentant la phase de charge et de décharge du réacteur sans plasma, et les bords courts les phases où la tension aux bornes du condensateur augmente alors que le réacteur a atteint son maximum de charge.



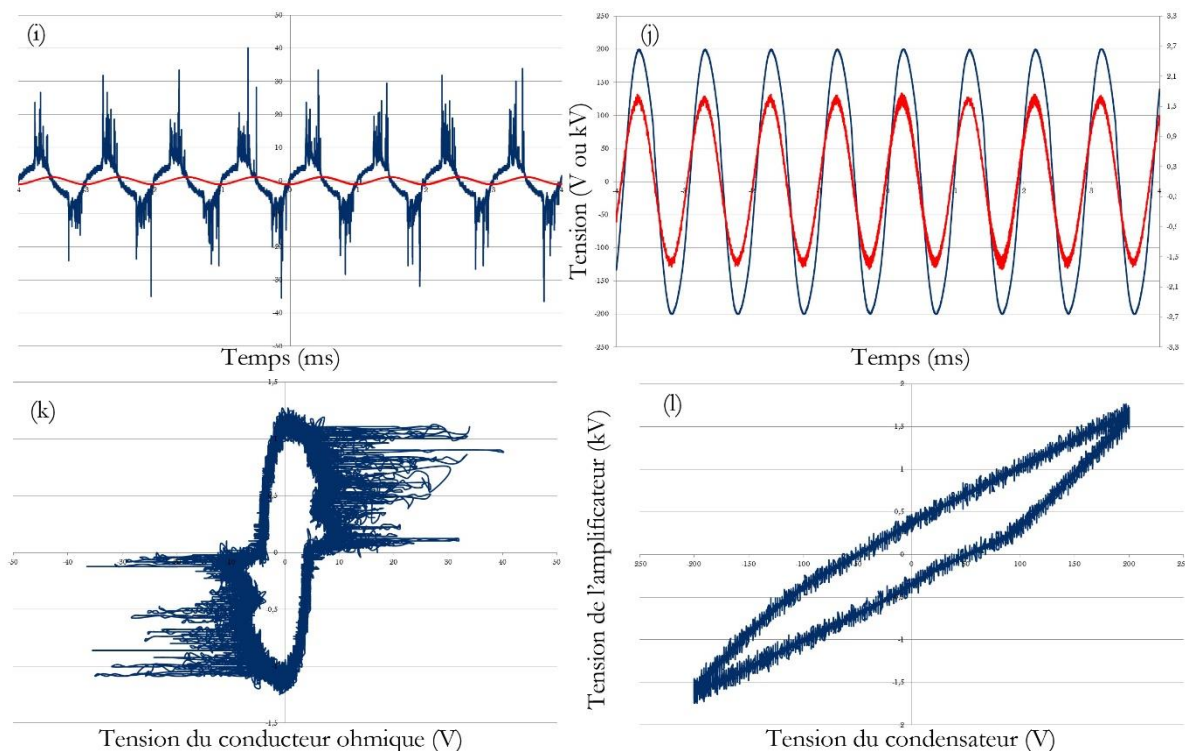


Figure 3.1.5 : Tensions mesurées aux bornes de l'amplificateur (en rouge), du condensateur et du conducteur ohmique (en bleu) durant 8 périodes du signal électrique. Avant le déclenchement du plasma : (a) tension du conducteur ohmique et de l'amplificateur en fonction du temps ; (b) tension du condensateur et de l'amplificateur en fonction du temps ; (c) tension du conducteur ohmique en fonction de la tension de l'amplificateur ; (d) tension du condensateur en fonction de la tension de l'amplificateur. A la tension de claquage : (e) tension du conducteur ohmique et de l'amplificateur en fonction du temps ; (f) tension du condensateur et de l'amplificateur en fonction du temps ; (g) tension du conducteur ohmique en fonction de la tension de l'amplificateur ; (h) tension du condensateur en fonction de la tension de l'amplificateur. Avec la génération du plasma : (i) tension du conducteur ohmique et de l'amplificateur en fonction du temps ; (j) tension du condensateur et de l'amplificateur en fonction du temps ; (k) tension du conducteur ohmique en fonction de la tension de l'amplificateur ; (l) tension du condensateur en fonction de la tension de l'amplificateur.

Les deux dipôles électriques donnent donc deux signaux différents. Chacun possède ses caractéristiques et il est préférable d'utiliser un conducteur ohmique à basse tension pour déterminer la tension de claquage par exemple, et un condensateur à plus haute fréquence. En effet, comme on le voit sur la figure 3.1.5, il est bien plus évident de repérer les premiers signes de plasma sur les parties (e) et (g) avec le conducteur ohmique que sur les parties (f) et (h) avec le condensateur. A haute tension cependant, les signaux (j) et (l) avec celui-ci sont bien plus propres que les signaux (i) et (k) mesurant l'intensité.

De plus, l'utilisation du condensateur à plus haute tension comporte un avantage supplémentaire : il est possible de mesurer la puissance injectée dans le réacteur par la méthode de Lissajous.

Le réacteur, tel qu'il est fabriqué, a le comportement d'un condensateur lorsqu'il ne génère pas de plasma. Pour détecter sa génération, il convient de repérer les phénomènes qui diffèrent de ce qui est observé avec un condensateur : les pics d'intensité, qui montrent le passage des électrons, ou la différence de charge avec un autre condensateur en série.

1.3 Mesure de la puissance injectée dans le réacteur : méthode de Lissajous

Dans cette partie, les notations utilisées seront celles présentées sur la figure 3.1.6.

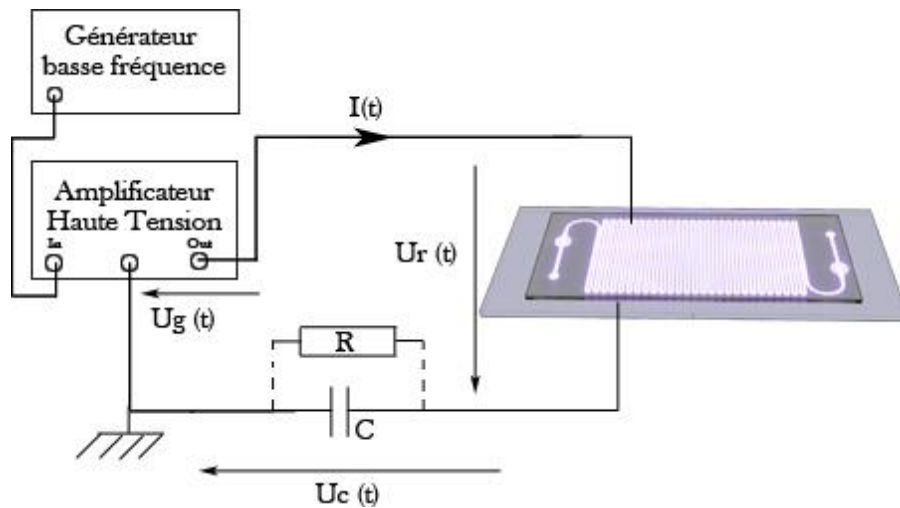


Figure 3.1.6 : Annotations électriques sur le montage pour le calcul de la puissance.

Dans ce circuit électrique, la tension aux bornes du condensateur suit la loi suivante :

$$I(t) = C \cdot \frac{dU_c}{dt}(t)$$

La puissance électrique instantanée reçue par le réacteur peut donc s'exprimer ainsi :

$$P(t) = U_r(t) \cdot I(t) = U_r(t) \cdot C \cdot \frac{dU_c}{dt}(t)$$

Afin de simplifier les calculs, on choisit un condensateur dont la capacité est très élevée devant celle du réacteur. Ainsi, on peut négliger U_c devant U_r et $U_r \sim U_g$.

Le montage permet de mesurer U_c et U_g , et ainsi, par un simple calcul de dérivé, il est possible de remonter jusqu'à la puissance.

De façon plus visuelle, lorsque l'on obtient une courbe de Lissajous en parallélogramme comme celle de la figure 3.1.3, la puissance injectée dans le réacteur est représentée par l'aire du parallélogramme obtenu.

Cette technique présente l'avantage de ne pas nécessiter une mesure précise de chaque pic d'intensité. Chaque pic augmente légèrement l'hystérésis lors d'un cycle, mais la puissance n'est mesurable que sur un cycle complet. Il est également possible d'automatiser le calcul et ainsi de calculer une puissance moyenne sur un certain nombre de périodes, réduisant ainsi la probabilité de mesurer une valeur incohérente.

La méthode de Lissajous consiste à utiliser un condensateur en série avec le réacteur. En mesurant la tension aux bornes des deux dipôles, il est possible, par un simple calcul de dérivée, d'obtenir la puissance injectée dans le réacteur. Cette méthode n'est possible que lorsque la tension appliquée aux bornes du réacteur est grande devant la tension de claquage du gaz. A son voisinage, le bruit de fond devient grand devant les variations réelles et la mesure est moins précise.

2. Modélisation du champ électrique dans le réacteur

La génération de plasma dépend du champ réduit ressenti à l'intérieur du réacteur. On considère qu'il faut typiquement 3000 V/mm, à pression atmosphérique, pour déclencher un plasma dans l'argon [110], [111]. Afin de connaître les champs présents dans le réacteur et déterminer les tensions nécessaires à déclencher le plasma dans le réacteur, nous avons donc, d'une part, mesuré les tensions de claquage dans différents gaz dans le réacteur, par la méthode décrite dans la partie précédente, et d'autre part, nous avons modélisé le réacteur afin de connaître l'atténuation du champ par les parois de verre, dans les trois configurations exposées dans le chapitre 2 : réacteur mono DBD, double DBD et réacteur en verre, plus épais.

2.1 Mesure de la tension de claquage et de la puissance injectée dans le réacteur en fonction de la nature du gaz injecté et de son débit

Afin de vérifier que le réacteur construit dans le chapitre 2 était bien capable de déclencher un plasma dans le canal dans différents gaz, des écoulements de gaz purs ont été installés dans le réacteur à débit variable. La tension est ensuite progressivement augmentée jusqu'à obtenir, de façon stable, les indices de génération de plasma (avec le conducteur ohmique). Ensuite, le conducteur ohmique a été remplacé par un condensateur et la tension appliquée sur le réacteur a été fixée à 3,5 kV, et la puissance a été calculée suivant la méthode de Lissajous. Le tableau 3.2.1 résume les résultats obtenus. Dans le cas d'un gaz + cyclohexane, la pression de vapeur saturante du cyclohexane a été atteinte dans le gaz par bullage en amont du réacteur.

Nature du gaz	Débit (sccm)	Tension seuil (kV)	Puissance injectée à une tension de 3,5 kV (W)
Argon	2	1,4	0,34
Argon	5	1,4	0,33
Argon	10	1,4	0,33
Argon	15	1,4	0,35
Argon	20	1,4	0,36
Argon et cyclohexane	10	1,6	0,12
CO ₂	10	3,0	0,29
N ₂	10	2,3	0,24
H ₂	10	2,0	0,32
CO	10	2,4	0,30
O ₂	10	2,5	0,34
NH ₃	10	2,1	0,31
O ₂ et cyclohexane	10	2,8	0,12

Tableau 3.2.1 : tension seuil de génération stable de plasma dans le réacteur et puissance injectée dans celui-ci à 3,5 kV en fonction de la nature du gaz injecté et de son débit.

On voit sur ce tableau, grâce aux 5 premières expériences, que le débit du gaz n'influe en rien sur la génération du plasma, c'est-à-dire ni sur la tension de claquage, ni sur l'énergie injectée dans le réacteur. La nature du gaz change cependant la tension de claquage, la faisant augmenter par rapport à l'argon. On a donc les gaz triés dans l'ordre de déclenchement : argon, dihydrogène, ammoniac, diazote, monoxyde de carbone, dioxygène et enfin dioxyde de carbone, qui se situe nettement au-dessus des autres. Cependant, malgré cette différence de tension de claquage, on observe que la puissance injectée dans le réacteur est relativement constante dans tous les gaz, à l'exception du N_2 .

La présence d'un composé organique dans l'atmosphère du gaz perturbe la génération du plasma. Dans les deux cas, la tension de claquage est légèrement supérieure à la tension de claquage du gaz pur, et dans les deux cas, la puissance injectée dans le réacteur est bien plus faible. Le plasma a donc plus de mal à se déclencher et à se stabiliser ; le cyclohexane perturbe donc les impacts électroniques dans le gaz.

La tension de claquage dans l'argon est mesurée à 1,4 kV pour 250 μm d'épaisseur (dont 100 μm de canal de gaz) ; il est cependant impossible de calculer le champ réduit dans le canal pour l'instant, car on ne connaît pas l'atténuation du champ par la couche de diélectrique. Pour la déterminer, nous allons passer par une simulation informatique sur COMSOL Multiphysics.

La tension de génération de plasma dans le réacteur, bien qu'elle ne dépende pas du débit du gaz, dépend fortement de la nature de ce gaz, en particulier s'il est chargé en une espèce organique. La puissance injectée dans le réacteur, à tension donnée, ne dépend ni du débit du gaz, ni de sa nature, à l'exception du diazote. Cependant, lorsque le gaz est chargé en espèce organique, cette puissance diminue drastiquement.

2.2 Modélisation du champ électrique dans un réacteur classique en NOA

Trois types de réacteurs ont été étudiés au cours de ces travaux, comme cela a été présenté dans le chapitre précédent. Les deux premiers sont fabriqués en NOA, le troisième est un réacteur entièrement en verre commandé et fabriqué à l'extérieur du laboratoire. Le premier est un réacteur en NOA dont l'espace entre les électrodes est occupé par 100 μm de canal dans lequel le gaz est injecté, et 150 μm de verre permettant de créer ces décharges à barrière diélectrique. Dans le second, une deuxième couche de verre est ajoutée entre les électrodes, ce qui fait, de l'anode à la cathode, 150 μm de verre, 100 μm de gaz, et 150 μm de verre. Cette différence permet de ne pas avoir le plasma en contact avec l'électrode, mais la deuxième couche de diélectrique change également les potentiels dans le canal. Enfin, le réacteur en verre est similaire au réacteur précédent, avec des épaisseurs de verre plus importantes : d'une électrode à l'autre, les électrons traversent 400 μm de verre, 100 μm de gaz et 500 μm de verre.

Dans cette première étude, nous allons étudier le champ électrique créé dans le premier réacteur. Les deux autres réacteurs seront traités dans la partie suivante. Il s'agit d'une étude afin de déterminer une tension de claquage définie par les 300V/0,1mm, définie précédemment par la littérature [110], [111]. Les dimensions ont été respectées, et le gaz est défini comme étant de l'argon, et le matériau du verre. L'étude porte sur le champ électrique, sans prise en compte du plasma, qui change le champ ressenti. Le paramètre d'étude est la tension maximale appliquée aux bornes du réacteur, qui sera définie afin de mesurer les 300 V dans le canal.

La simulation donne le résultat présenté sur la figure 3.2.2 :

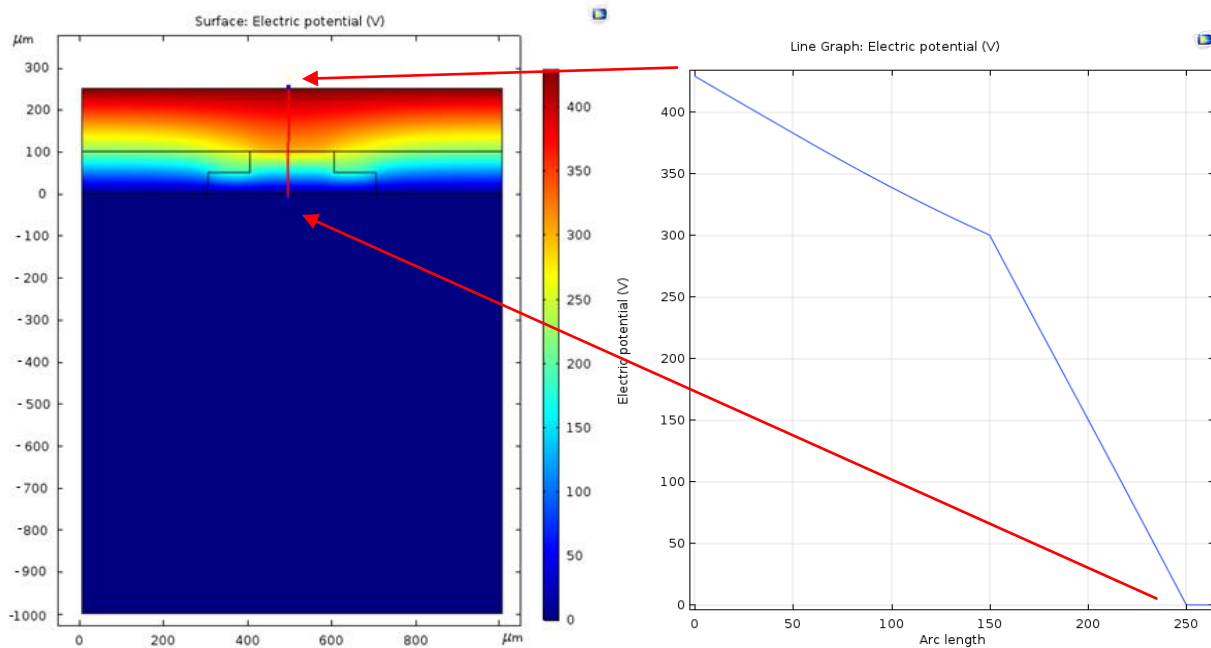


Figure 3.2.2 : Modélisation du potentiel électrique dans un réacteur mono DBD. La tension de 420 V est définie par la différence de potentiel de 300 V dans le canal.

On voit sur cette figure qu'un potentiel nul règne dans la lame de verre sous l'électrode en or, elle-même branchée à la masse. On ne représentera plus cette partie par la suite. De l'autre côté, le champ subit une déformation due à la géométrie de la NOA.

Pour atteindre les 300 volts de différence de potentiel dans le canal de gaz, il a fallu imposer une tension de 420 V aux électrodes. Tel qu'il est fabriqué, l'atténuation du champ par la lamelle de verre n'est donc que d'environ 30 % théorique.

Ce résultat est cependant bien loin des 1,4 kV observés dans la partie précédente. Les 300 V ressentis ne sont donc pas suffisants pour générer le plasma de façon stable et être capable de le repérer. D'autres paramètres doivent donc être pris en compte ; notamment, COMSOL Multiphysics possède un module permettant de modéliser le plasma que nous utiliserons dans la partie 2.4 de ce chapitre.

La barrière diélectrique atténue 30 % du potentiel électrique fixé par les électrodes, ce qui donne une tension de 420 V théorique pour déclencher le plasma. Puisque ce n'est pas le cas, une simulation plus avancée doit être effectuée.

2.3 Modélisation du champ électrique dans les réacteurs double DBD et les réacteurs en verre

Avant d'aller plus loin, nous allons comparer l'atténuation du potentiel électrique dans les trois configurations de réacteurs utilisées durant cette thèse : le réacteur en NOA mono DBD présenté précédemment, le réacteur en NOA double DBD et le réacteur en verre.

La simulation a été réalisée de la même façon que dans la partie précédente. La tension a été fixée afin d'avoir un champ ressenti dans le réacteur de $300\text{V}/0,1\text{mm}$.

La simulation pour le réacteur double DBD est représentée sur la figure 3.2.3. Pour des raisons de visibilité, la lame de verre n'a plus été représentée sur cette figure ; son potentiel était de toute façon nul puisque de l'autre côté de l'électrode de masse.

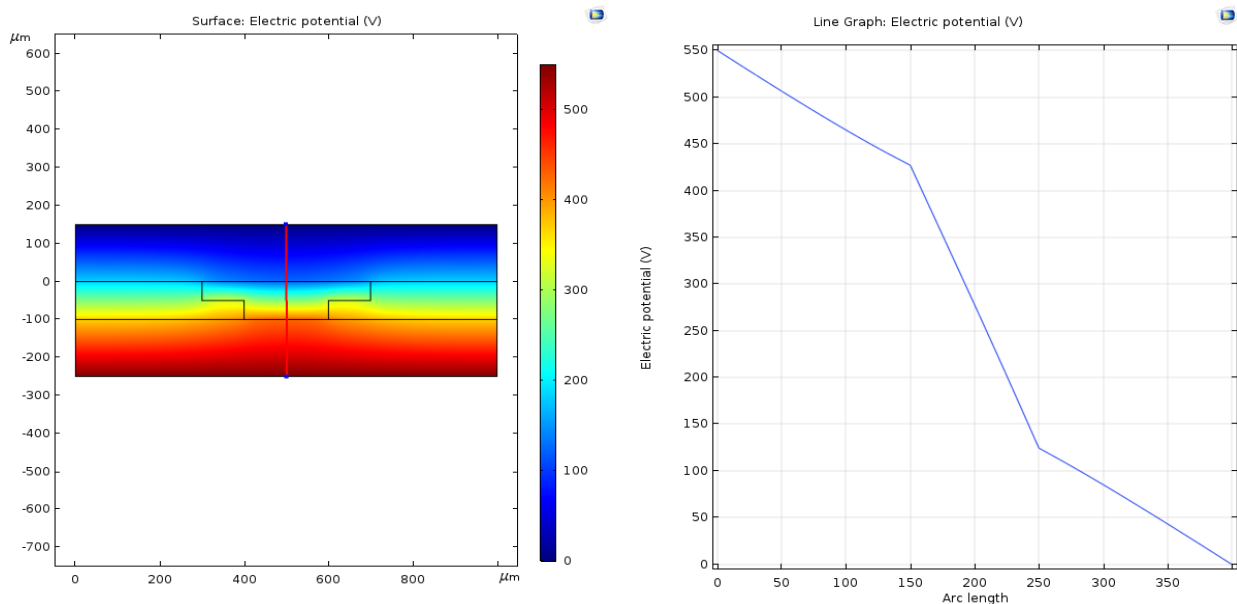


Figure 3.2.3 : Modélisation du potentiel électrique dans un réacteur double DBD. La tension de 550 V est définie par la différence de potentiel de 300 V dans le canal.

Sur cette figure 3.2.3, on voit que le champ électrique subit la même déformation que dans le réacteur mono DBD. De plus, pour atteindre le potentiel voulu, une tension de 550 V est appliquée aux bornes du réacteur. Il y a donc atténuation du champ électrique de 45 % dans ce réacteur.

On peut également dire que pour le même champ électrique dans le canal, une augmentation de tension de 30 % par rapport au réacteur précédent doit être appliquée. Cette augmentation est faible, et pour le reste de la thèse, ces réacteurs ne seront pas différenciés et les tensions seront rapportées aux tensions appliquées dans le réacteur mono DBD.

La simulation dans le réacteur en verre, bien plus épais, est représentée sur la figure 3.2.4.

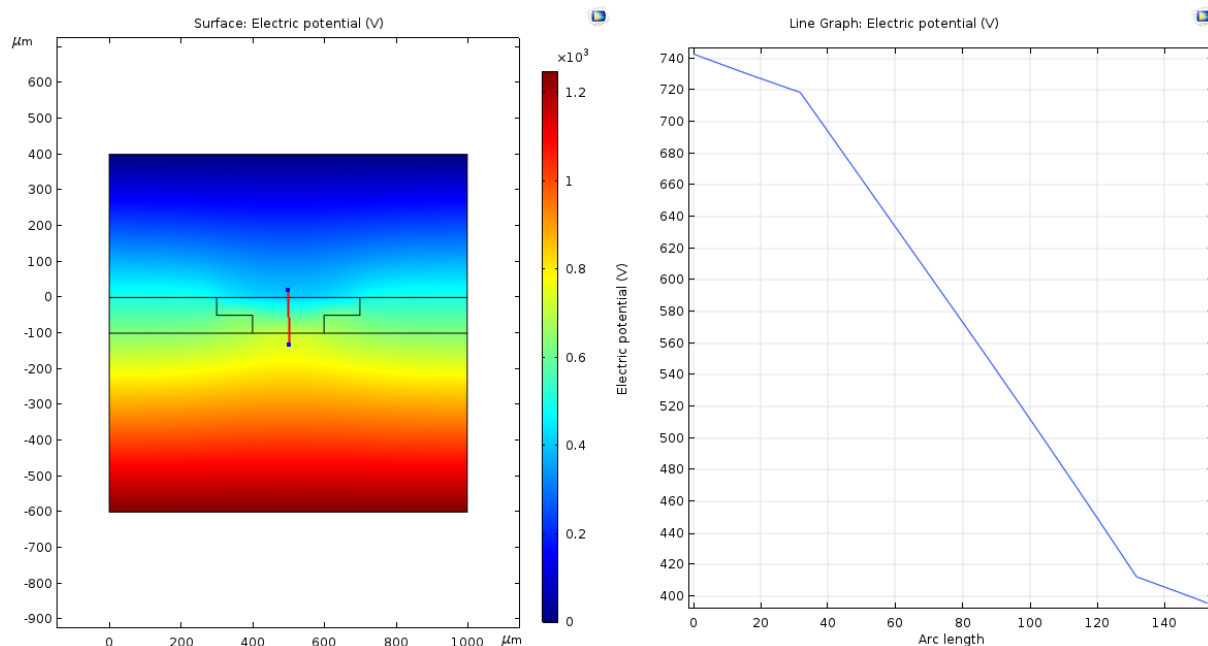


Figure 3.2.4 : Modélisation du potentiel électrique dans un réacteur en verre double DBD. La tension de 1250 V est définie par la différence de potentiel de 300 V dans le canal.

Dans ce réacteur, le champ est bien plus intense, et la déformation est déjà présente dans le verre, au-dessus et en dessous du canal de gaz. Il est donc possible qu'à très haute tension, on ne puisse plus représenter ce champ électrique sur des canaux indépendants. En effet, dans ce réacteur, les canaux sont séparés par environ 300 μm .

La tension nécessaire pour atteindre le champ de 300V/0,1mm est de 1250 V. Ce réacteur atténue donc plus de 75% du potentiel appliqué à ses bornes. Par rapport au réacteur mono DBD, cela représente également une tension de 190%, ce qui est énorme.

Par la suite, cette hausse de tension posera quelques problèmes d'utilisation. En effet, ce réacteur chauffe bien plus, à cause de l'épaisseur du verre qui provoque une chauffe plus importante du réacteur (les électrons traversent plus de verre) et une baisse des transferts thermiques. Cela provoque également quelques contraintes techniques, car à ces tensions, le champ est tellement intense que les effets de bord ne peuvent plus être négligés, et cela provoque la génération d'un plasma hors du réacteur, et la dégradation des électrodes.

Si le réacteur en NOA mono DBD demande une tension théorique de 420 V, le double DBD en demande une de 550 V. Cette augmentation de 30% n'est pas très importante, et les deux réacteurs peuvent être assimilés.

Le réacteur en verre est quant à lui bien plus épais, et nécessite une tension près de trois fois supérieure pour créer le même champ dans le canal. Ce réacteur a donc un comportement différent des deux précédents, et nécessitera une étude différenciée.

3. Mesure de la puissance et de la température du réacteur lors d'une décharge plasma

La puissance injectée dans le réacteur et la température atteinte dans le réacteur sont deux grandeurs très liées et importantes dans la compréhension des phénomènes physiques qui entrent en jeu dans les réactions induites par le plasma.

La puissance mesurée par la méthode de Lissajous est une énergie électrique consommée par le réacteur par seconde. Or, l'énergie ne disparaît pas, elle se transforme ; c'est une partie de cette énergie qui est transformée sous forme d'énergie chimique et qui permet les réactions désirées. Cette énergie électrique est également transformée en énergie lumineuse, dans la lumière générée par le plasma étudiée dans la partie précédente, et en énergie thermique, par augmentation de la température générale du réacteur. Nous admettons que l'énergie lumineuse créée dans le réacteur est minoritaire devant les autres formes d'énergie : la lumière émise est très peu intense. L'analyse de la puissance injectée dans le réacteur et de la température atteinte par celui-ci permet donc d'avoir des renseignements sur l'énergie chimique créée dans le réacteur.

De plus, la température du réacteur a également d'autres effets matériels sur les conditions de réactions. En effet, à plus forte température, la pression de vapeur saturante du cyclohexane augmente, et donc sa part dans l'atmosphère du plasma aussi. Cela a donc un effet sur la cinétique des réactions chimiques. Enfin, la température a également un effet sur la pression dans le canal (par la loi des gaz parfaits et par l'augmentation de la pression de vapeur saturante du cyclohexane). Or, nous avons vu dans le chapitre 1 que la génération du plasma dépend du paramètre pd de la loi de Paschen, avec p la pression dans le réacteur et d la distance entre les électrodes [36]. La température aura donc également un effet sur la génération du plasma.

3.1 Modélisation du gradient de température dans un réacteur

Lorsque le plasma est généré dans le réacteur, la température augmente. Il y a en effet un effet Joule à la fois dans les électrodes, l'ITO n'étant pas parfaitement conducteur, et dans les barrières diélectriques en verre. Il y a également échauffement des matériaux par le plasma, qui transfère une partie de l'énergie des espèces excitées au travers de collisions sur les parois du réacteur.

Cependant, il est très compliqué de mesurer la température du gaz dans le canal, car la mesure de la température nécessiterait la présence d'un capteur de température dans un canal microfluidique. La mesure de température la plus facile que nous avons à disposition est une mesure de la température de la surface par caméra thermique.

Une modélisation informatique en deux dimensions a été réalisée afin de vérifier qu'il ne peut pas y avoir une différence de température importante à l'intérieur d'un réacteur, car il est trop fin pour permettre l'accumulation de chaleur en un endroit.

Le résultat de cette simulation est représenté sur la figure 3.3.1.

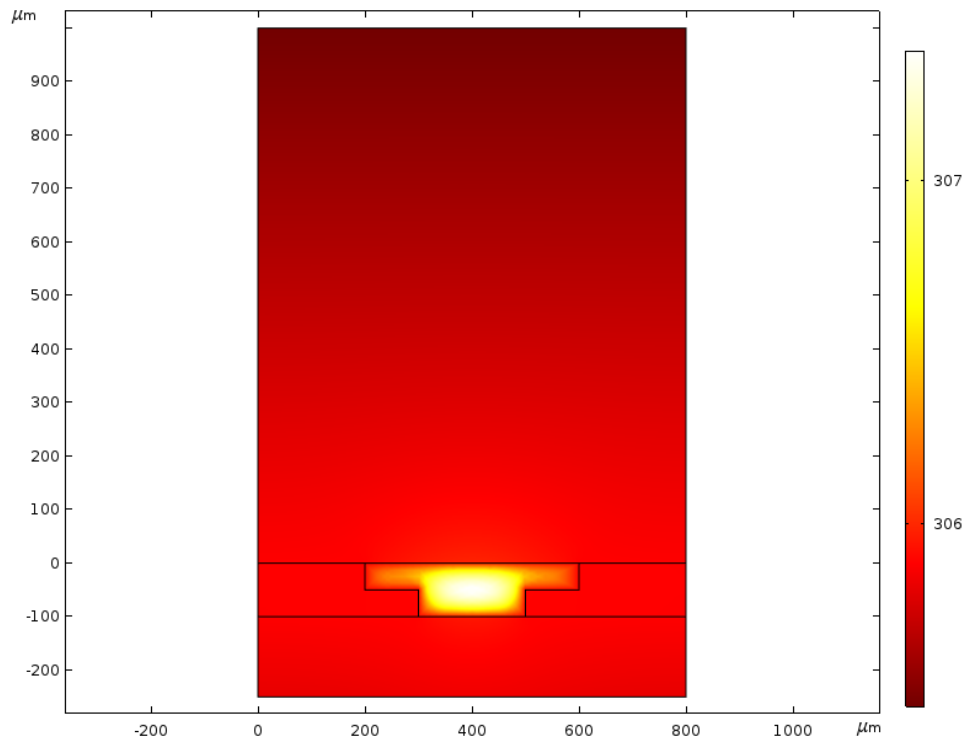


Figure 3.3.1 : Modélisation des transferts thermiques dans un réacteur mono DBD en NOA sur COMSOL Multiphysics. Une source de chaleur est appliquée dans le canal.

La simulation modélise la perte de chaleur avec l'air à température ambiante en aux extrémités supérieure et inférieure du canal. Le coefficient de conducto-convection utilisée entre le verre et l'air ambiant a été fixé à $50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur est la limite entre un régime de convection naturelle et un régime de convection forcée ; or, le réacteur se trouvait sous la hotte, celle-ci imposant un flux d'air relativement important. Cette valeur semblait donc un bon compromis ; d'autant plus que la valeur que nous cherchons ici est la différence de température entre l'intérieur du réacteur et l'extérieur, et non la température atteinte par le réacteur lorsque cette puissance est injectée. Les côtés ne transfèrent pas de chaleur, car le canal se répète de façon périodique. Une source de chaleur de 1 W est définie dans l'intégralité du canal. Cependant, aucun écoulement de gaz n'est défini dans le réacteur, alors que cela représente une perte thermique par convection. Le résultat obtenu est donc légèrement surestimé. Il est possible de quantifier cette perte de chaleur par un calcul simple :

$$Q = n \cdot c \cdot \Delta T$$

avec Q la quantité de chaleur perdue par unité de temps en J , n la quantité de matière entrant et sortant du réacteur par unité de temps en mol , ΔT la différence de température entre le gaz entrant et le gaz sortant du réacteur, et c la capacité thermique molaire, valant $12,47 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour un gaz noble. Ayant un débit volumique imposé, nous utiliserons également le volume molaire d'un gaz noble qui est de $22,4 \text{ L.mol}^{-1}$, pour un débit de 1 mL/min .

$$\frac{Q}{\Delta t} = 22,4 \times 1,0 \cdot 10^{-3} \times 12,47 \times (307 - 293) = 3,9 \text{ J.min}^{-1}$$

On voit que la température du réacteur atteint théoriquement 34°C à l'intérieur du canal, et que la diffusion thermique est telle que la surface externe du réacteur est de 32°C. Dans un cas extrême où la température du gaz dans le canal est fixée à 100°C (cas extrême), la surface du réacteur est de 96°C.

Il est donc possible d'approximer la température dans le canal à la température mesurée en surface du réacteur.

La perte de chaleur par conducto-convection dans ce cas est définie par la relation suivante :

$$\frac{Q}{\Delta t} = h \cdot A \cdot \Delta T$$

avec Q la quantité de chaleur perdue par unité de temps en J, h le coefficient de conducto-convection, fixé à $50 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$, A l'aire de diffusion du réacteur, et ΔT la différence de température entre la surface du réacteur et l'air ambiant. On a donc

$$\frac{Q}{\Delta t} = 50 \times (2 \times 25.10^{-3} \times 75.10^{-3}) \times (305 - 293) = 2,25 \text{ J.s}^{-1}$$

On voit donc que la perte de chaleur par écoulement du gaz est très faible devant le transfert de chaleur entre le réacteur et l'air ambiant. Nous l'avons négligée dans la simulation ; cette hypothèse est ainsi confirmée par le calcul.

Pour reproduire ces conditions expérimentalement, une tension de 3 kV et 3 kHz est appliquée aux bornes du réacteur, dans lequel de l'argon s'écoule à 1 sccm. La puissance injectée mesurée par la méthode de Lissajous est d'environ 0,9 W. A cette puissance, la température mesurée est de 34,9°C. La simulation est donc cohérente, mais optimisable en mesurant par exemple le coefficient de conducto-convection réel.

Une simulation des transferts thermiques dans le réacteur nous a permis de déterminer deux choses. D'une part, dans l'argon, une puissance injectée de 1 W fait monter la température dans le réacteur jusqu'à une température de 34°C environ.

D'autre part, la température mesurée à la surface du réacteur est une bonne approximation de la température de l'intérieur du canal. Dans le reste de cette thèse, à chaque fois qu'une température sera mentionnée, ce sera donc la température de la surface du réacteur.

3.2 Mesure de la puissance injectée dans le réacteur en fonction de la nature du gaz porteur du plasma, de la fréquence et de la tension du signal électrique

La température du réacteur est donc directement liée à la puissance injectée dans celui-ci. Or, la température est une grandeur très importante dans les expériences. En effet, la température va avoir un impact sur la pression dans le réacteur (et donc sur la génération de plasma, par les impacts électroniques) ou sur la composition de la phase gazeuse (par la pression de vapeur saturante des liquides injectés). Une augmentation de 80°C fait monter la pression de 0,3 bar et la pression de vapeur saturante peut également l'augmenter de 1 bar ; on a donc une augmentation potentielle de 130 % de la valeur initiale, proche de la pression atmosphérique.

Une étude a donc été réalisée afin de déterminer les tendances de puissance injectée dans le réacteur en fonction de la tension appliquée aux bornes du réacteur et de la fréquence du signal, et ce avec plusieurs gaz, dans les réacteurs en NOA et en verre en l'absence de liquide.

Le débit de gaz est défini à 1 sccm. Aux bornes du réacteur est appliquée une tension de fréquence fixée. Après un temps d'équilibration de 10 minutes, la puissance injectée est mesurée, et la température relevée. La tension est ensuite augmentée pour la mesure suivante. Une fois toutes les mesures de tension effectuées, l'amplificateur est éteint, le réacteur se relaxe et revient à température ambiante. La fréquence est ensuite augmentée pour la série de mesures suivante. Un nouveau réacteur est utilisé pour chaque nouveau gaz, et les expériences sont répétées trois fois chacune.

La puissance en fonction de la tension et de la fréquence obtenue dans l'argon est donnée sur la figure 3.3.2.

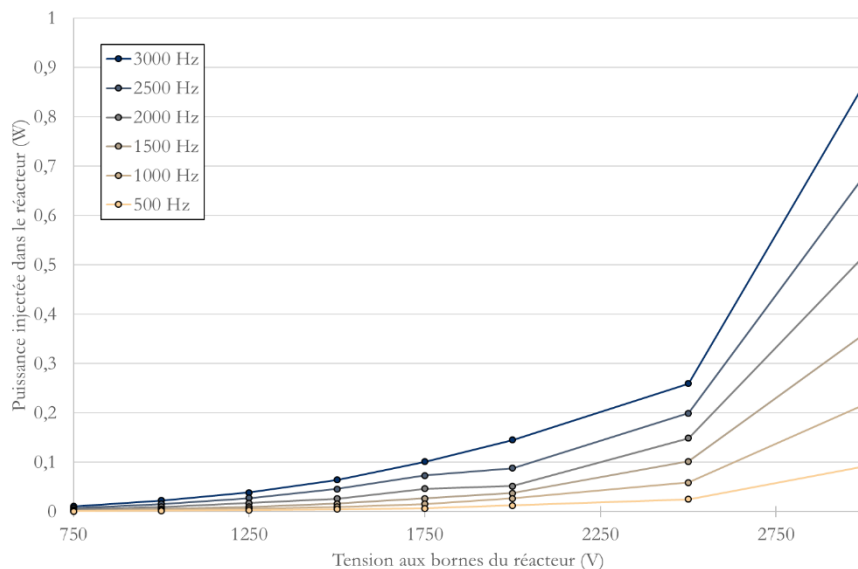
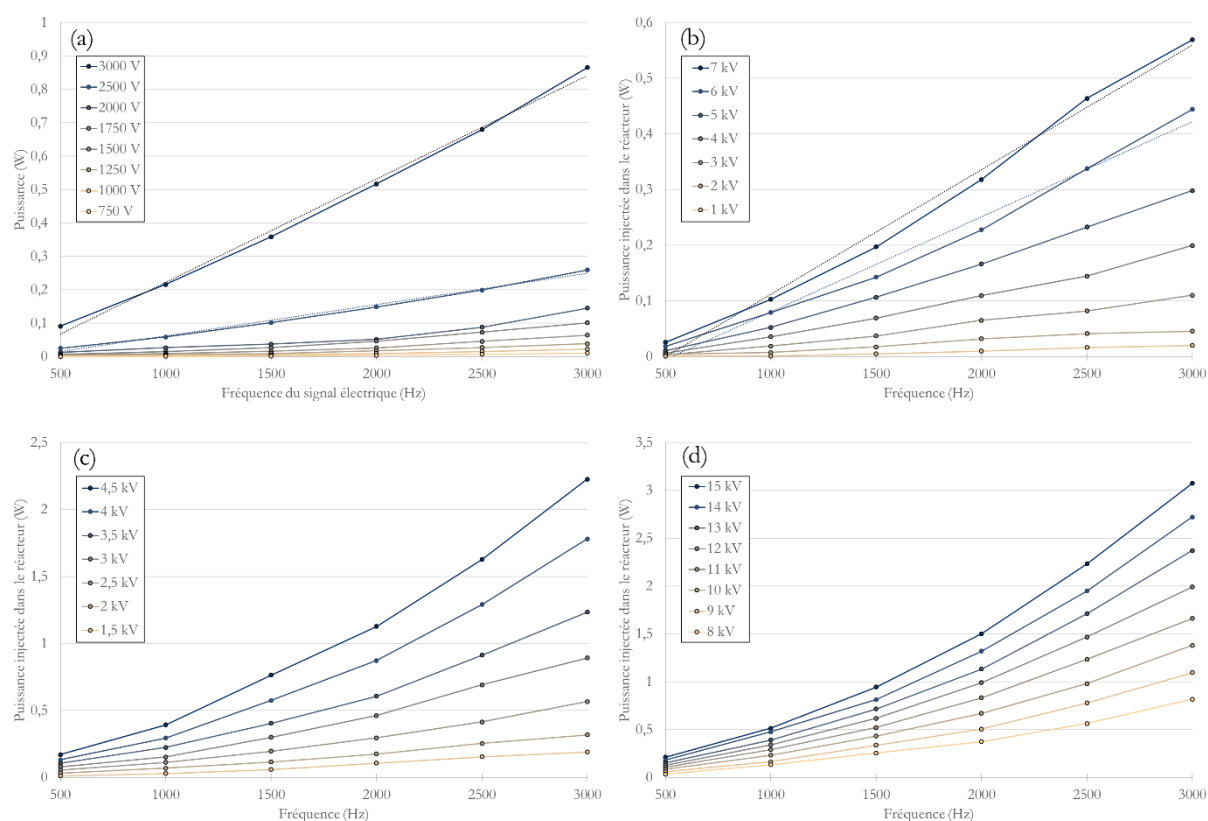


Figure 3.3.2 : Puissance mesurée dans le réacteur, avec un écoulement d'argon, en fonction de la tension et de la fréquence du signal électrique appliqué aux bornes du générateur. Conditions expérimentales : argon pur injecté à 1 sccm, tension et fréquence variables. Mesure prise après un régime transitoire de 10 minutes.

Sur cette figure, on voit que la puissance, à fréquence fixée, n'est pas directement proportionnelle à la tension appliquée aux bornes du réacteur. Nous avons préalablement vu que la tension de déclenchement du plasma dans l'argon est de 1,4 kV à 1 kHz. On ne peut cependant pas distinguer cette tension de claquage sur cette figure 3.4.2 (c'est d'ailleurs pour cela que nous utilisons précédemment un conducteur ohmique pour déterminer la tension de claquage).

La puissance injectée semble donc augmenter exponentiellement avec la tension. Cependant, à tension fixe (2500 et 3000 V), la puissance semble être proportionnelle à la fréquence. Nous aurions donc, à tension fixe, une énergie injectée par période qui serait constante. De plus, la puissance de 1 W utilisée dans la partie précédente n'est pas atteinte même à 3 kV et 3 kHz. On a donc une puissance faible comparée à ce qu'il sera possible d'obtenir par la suite (figure 3.3.3).

Afin d'étudier l'influence de la tension et de la fréquence sur la puissance électrique injectée dans le réacteur, nous avons réalisé cette même expérience dans l'argon, dans l'ammoniac, dans le CO₂, et dans l'ammoniac avec un écoulement de cyclohexane liquide, dans des réacteurs en NOA et des réacteurs en verre. Les résultats sont présentés sur la figure 3.3.3.



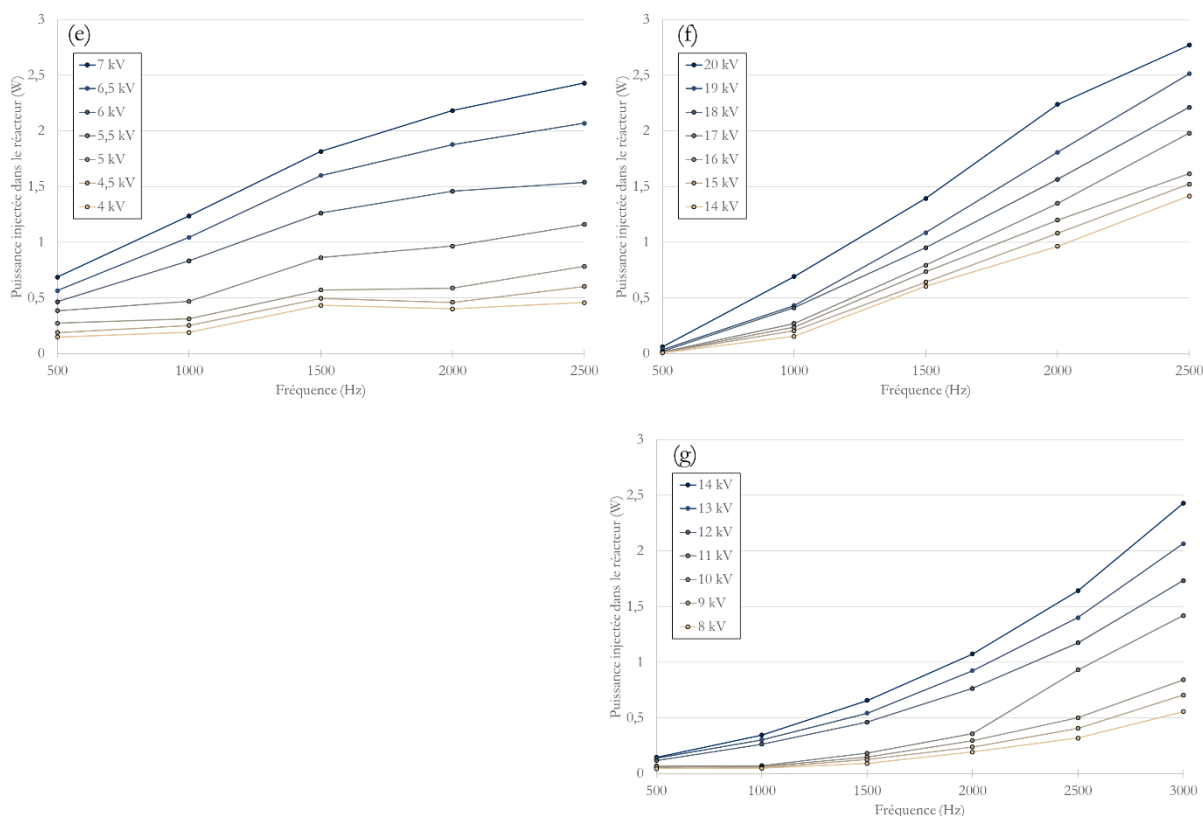


Figure 3.3.3 : Puissance mesurée dans le réacteur, en fonction de la tension et de la fréquence du signal électrique appliqué aux bornes du réacteur. (a) : Argon dans un réacteur en NOA ; (b) : Argon dans un réacteur en verre ; (c) : Argon dans un réacteur en NOA ; (d) : Argon dans un réacteur en verre ; (e) : Ammoniac dans un réacteur en NOA ; (f) : Ammoniac dans un réacteur en verre ; (g) : CO₂ dans un réacteur en verre.

Conditions expérimentales : gaz injecté à 1 sccm, cyclohexane injecté à 8 μ L/min si présent, tension et fréquence variables. Mesure prise après un régime transitoire de 10 minutes.

On voit tout d'abord sur la partie (a) de cette figure, que ce que nous avons pris pour de la proportionnalité entre puissance et fréquence dans le graphique précédent n'est pas une proportionnalité à l'ordre 1, même si dans ces conditions cela s'en rapproche. Toutes les autres conditions montrent que nous sommes plutôt dans une proportionnalité à d'un ordre supérieur à 1.

On remarque ensuite que le comportement n'est pas le même dans le réacteur en verre (b). Dans ce réacteur, il n'y a pas de brusque saut de puissance avec la fréquence ; le réacteur ne reste pas, comme dans la partie (a) dans une zone en dessous de 0,1 W pour de faibles tensions. Lorsque l'on compare à 3 kHz, la puissance atteinte à 2 kV dans le réacteur en NOA est de 0,15 W quand la puissance atteinte à 6 kV (tension équivalente, d'après la partie 2.3) est de 0,45 W. Il y a donc un facteur 3 dans le réacteur en verre, qui semble plus coûteux énergétiquement.

Sur les parties (c) et (d) on remarque que la puissance injectée est similaire entre l'argon et l'ammoniac (à 3 kHz et 3 kV, on injecte 0,96 W dans le réacteur contenant l'argon alors qu'on injecte 0,90 W dans le réacteur contenant l'ammoniac). On remarque également encore cette

augmentation de puissance injectée dans le réacteur en verre. Pourtant, une chimie différente est à l'œuvre dans l'ammoniac : il y a création d'un équilibre entre l'ammoniac et les espèces dissociées et ionisées. On remarque que le même phénomène se produit dans l'argon, que le réacteur en verre est plus coûteux énergétiquement.

Enfin, lorsque du cyclohexane est également injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ dans le réacteur, sous forme liquide (e) et (f), la réponse en puissance est modifiée. On observe même presque une inversion de la tendance, c'est-à-dire une puissance qui augmente plus vite que la fréquence (et une allure de courbe concave plutôt que convexe). Le comportement du plasma, ou du moins l'énergie que le réacteur est capable d'injecter dans le plasma, est donc grandement impacté par la présence d'une molécule organique liquide dans le réacteur.

Une étude a été réalisée afin de mesurer la puissance injectée dans les réacteurs en NOA et en verre en fonction de la tension et de la fréquence du signal électrique appliqué à ses bornes, et cela dans plusieurs gaz différents. Lorsqu'un gaz pur est en écoulement dans le réacteur, la puissance augmente avec la tension et la fréquence, avec un ordre supérieur à 1. De plus, dans les gaz moléculaires, la puissance injectée dans le réacteur est bien supérieure à la puissance injectée dans l'argon : la chimie y est différente.

De plus, le réacteur en verre est plus consommateur d'énergie à des tensions comparables. Nous montrerons par la suite que ces réacteurs sont moins énergétiquement performants, car ils consomment plus de puissance pour une même conversion ; cela peut déjà se voir dans cette étude. Enfin, l'ajout de cyclohexane liquide dans le réacteur est également fortement perturbant pour la réponse en puissance du réacteur : la puissance augmente ensuite avec la fréquence avec un ordre inférieur à 1.

3.3 Mesure de la température dans le réacteur en fonction de la nature du gaz porteur du plasma, de la fréquence et de la tension du signal électrique

Dans les expériences précédentes, la température a été relevée à chaque doublet tension-fréquence étudié.

Les résultats obtenus dans la première série de manipulations avec l'argon sont représentés sur la figure 3.3.4.

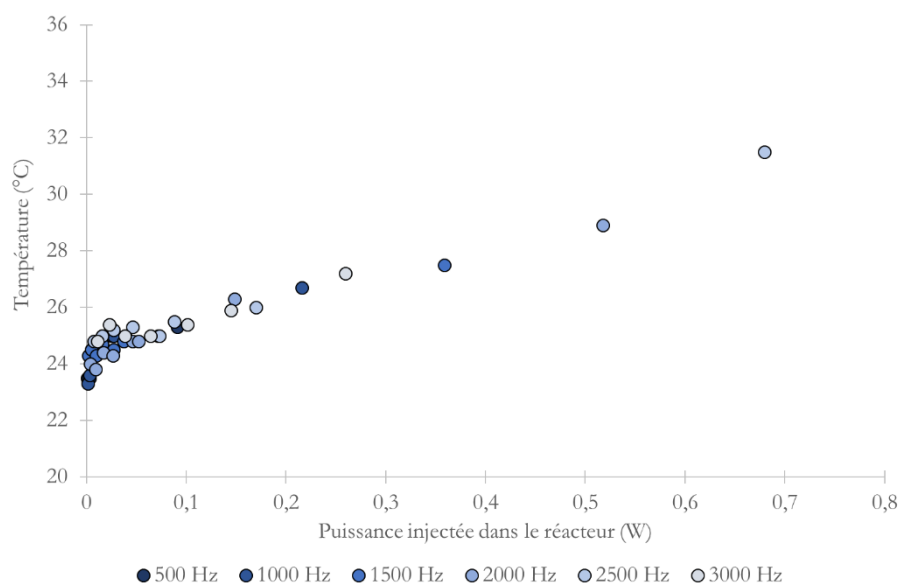


Figure 3.3.4 : Température mesurée en surface du réacteur en fonction de la puissance injectée mesurée. Les différentes fréquences du signal électrique sont représentées par des couleurs différentes.

On voit sur cette figure que l'augmentation de température par rapport à la température ambiante de 24°C est directement proportionnelle à la puissance injectée dans le réacteur. Cela signifie notamment que la fréquence du signal électrique n'a pas d'influence sur la température en dehors de son impact sur la puissance : quel que soit le doublet tension-fréquence utilisé, à puissance donnée, la température est la même.

Cependant, nous voyons également sur cette figure une zone de transition à faible puissance : la température augmente alors qu'une telle puissance suggère que le plasma n'est pas généré de façon stable, en dessous de 0,1W. A cette puissance, on a en réalité une augmentation de la température en fonction de la puissance qui n'a pas le même coefficient de proportionnalité qu'à plus forte puissance. Il est possible d'expliquer ce changement par un effet Joule présent dans le réacteur lorsque le plasma n'est pas déclenché ; le mouvement des électrons lors de la charge et de la décharge du condensateur qu'est le réacteur provoque une légère augmentation de la température du réacteur. Cela se voit en particulier dans le réacteur en verre, qui est plus épais et qui conserve donc un peu plus de chaleur. Lorsque le plasma est déclenché, cet effet Joule est compris dans la température générée par le plasma, et les deux phénomènes combinés donnent cette proportionnalité.

Il est possible de faire la comparaison sur différents gaz utilisés dans cette thèse. Les conditions opératoires sont strictement similaires à chaque fois ; seule la puissance est prise en compte, sans différencier les tensions et les fréquences appliquées. Les résultats obtenus dans un mélange ammoniac et cyclohexane, dans les réacteurs en NOA et en verre, sont représentés sur la figure 3.3.5.

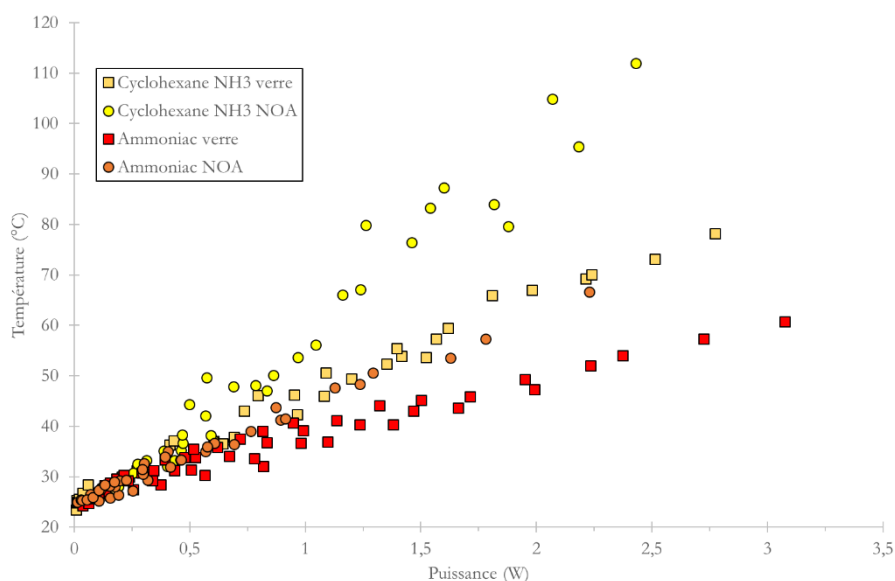


Figure 3.3.5 : Température mesurée en surface du réacteur en fonction de la puissance injectée mesurée dans l'ammoniac en présence ou non de cyclohexane liquide, dans un réacteur en NOA et un réacteur en verre.

Or, dans un système, il n'y a pas de création ni de disparition d'énergie, juste une transformation. S'il y a consommation d'une énergie électrique, elle est transformée en une autre énergie, qu'elle soit lumineuse, chimique, mécanique, thermique... Ici, il n'y a pas d'énergie mécanique, et la part d'énergie électrique transformée en énergie thermique est mesurée par l'augmentation de la température.

De plus, si l'élévation de température est proportionnelle à la puissance électrique consommée par le réacteur, c'est que cette part thermique reste constante.

Ce que nous souhaitons observer sur la courbe avec le cyclohexane, c'est une variation de cette courbe, une non-linéarité entre puissance et température mesurée. Si tel est le cas, cela voudrait dire que la part d'énergie électrique transformée en énergie thermique change ; puisque tout le reste est contrôlé, nous aurons donc, dans ce cas, une énergie transformée en énergie chimique qui serait différente en fonction de la puissance.

Sur cette figure 3.3.5, dans le cas de l'ammoniac pur, sans molécule organique, on observe à nouveau cette linéarité entre augmentation de la température mesurée et puissance injectée dans le réacteur. Dans le réacteur en verre, le coefficient de proportionnalité est très proche de celui observé dans le CO_2 et dans l'argon. Dans le réacteur en NOA cependant, il est supérieur, la température augmentant donc plus vite mais toujours de façon proportionnelle à la puissance.

La réponse en température du réacteur avec du cyclohexane est également linéaire, et la température y est plus élevée. La part de conversion d'énergie électrique en énergie chimique ne dépend donc pas de la puissance injectée dans le réacteur. A priori, il y aurait un lien de proportionnalité entre conversion du cyclohexane dans le réacteur et puissance injectée.

L'augmentation de la température et la puissance injectée dans le réacteur sont directement proportionnelles, dans les différents gaz et dans les différents réacteurs. Aucun domaine de puissance ne semble à ce point préférable à un autre en termes de conversion en énergie chimique : la conversion du cyclohexane et des autres gaz sera proportionnelle à la puissance injectée dans le réacteur.

Cependant, il est nécessaire de noter qu'à forte puissance, la température atteinte par le réacteur monte au-dessus de la température d'ébullition du cyclohexane, qui est de 80,8°C. Au-dessus d'une puissance injectée de 1,5W dans le réacteur en NOA et de 3 W dans le réacteur en verre, nous ne pourrons plus considérer que le cyclohexane reste liquide dans le réacteur. Par exemple, nous ne pourrons plus considérer que des réactions se déroulent en phase liquide, ni que la phase liquide extrait des produits : il faudra donc étudier la stabilité de la cyclohexylamine dans le plasma, car elle ne redeviendra liquide qu'en sortie de réacteur.

4. Caractérisation des décharges plasmas par spectroscopie d'émission optique

L'une des caractéristiques du plasma est d'émettre de la lumière par désexcitation des molécules préalablement excitées par impact électronique. Cette lumière peut être décomposée dans un spectromètre d'émission optique ; le spectre d'une telle lumière est caractéristique des espèces excitées en son sein.

En effet, la physique quantique définit des niveaux d'énergie électronique dans les molécules ; ces niveaux d'énergie, associés à des longueurs d'onde, sont caractéristiques d'espèces chimiques particulières. Cependant, il faut faire une distinction entre gaz monoatomique, dont les transitions sont des transitions électroniques pures, c'est-à-dire qu'à chaque pic observé on peut associer la transition d'un électron d'un état à un autre, et les gaz contenant plusieurs atomes, dont les transitions vibroniques couplent à la fois les transitions électroniques et les transitions vibrationnelles et rotationnelles.

Enfin, le spectre de certaines espèces en particulier permet de déterminer des caractéristiques supplémentaires du plasma, comme la température vibrationnelle de certaines espèces au moment de leur désexcitation.

Cette partie s'appuiera donc sur la décomposition de la lumière émise par le plasma dans le réacteur, avec un écoulement de différents gaz. L'objectif de ces analyses est de déterminer s'il est possible, dans notre configuration, de détecter la formation de certaines espèces excitées, et de remonter vers certaines grandeurs caractéristiques du plasma, comme la température vibrationnelle des espèces excitées. La différence entre la température réelle du plasma et la température vibrationnelle des espèces excitées sert notamment à caractériser la réactivité du plasma : plus cette différence est élevée, et plus le plasma est hors équilibre, c'est-à-dire qu'il y a un déplacement de la population des espèces dans leur état fondamental vers leur état excité.

4.1 Montage expérimental de spectroscopie d'émission optique

Le montage expérimental utilisé dans cette partie est représenté sur la figure 3.4.1.

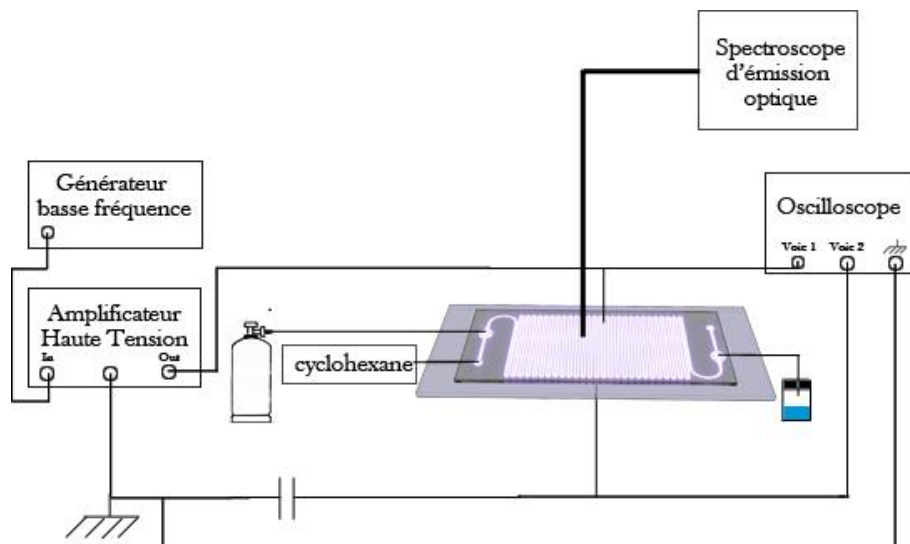


Figure 3.4.1 : Montage expérimental avec spectromètre d'émission optique

Le spectromètre d'émission optique est un spectromètre *Acton Research Corporation SpectrPro-500i* couplé à un détecteur CCD ARC. Trois réseaux sont disponibles sur ce spectromètre ; on les appellera par la suite réseau n°1, n°2 et n°3.

Le réseau n°1 est le réseau le plus grossier ; c'est un réseau gravé à 150 traits par millimètre, réglé sur une longueur d'onde optimale de 500 nm. Le détecteur, lorsqu'il est couplé à ce réseau, a une fenêtre de mesure de 300 nm environ. Ce réseau est utilisé pour une première analyse des pics observés, car il permet d'analyser une grande fenêtre spectrale et une faible réduction d'intensité lumineuse, permettant d'observer des pics de faible intensité lumineuse. Cela s'accompagne d'un défaut ; ainsi, une telle luminosité permet de capter l'ordre 2 des interférences créées par le réseau de diffraction, et certains pics ne seront ainsi que des doublons des pics mesurés, à la double longueur d'onde.

Le réseau n°2 est un réseau gravé à 1200 tt/mm réglé sur 300 nm. Ce réseau a une fenêtre de 30 nm ; il est bien plus précis, ne présente pas de phénomène d'ordre 2 et permet de mesurer précisément des pics ou des bandes de quelques nanomètres, à condition qu'elles soient suffisamment intenses afin de compenser l'atténuation.

Enfin, le réseau n°3 est un réseau gravé à 3600 tt/mm réglé sur les HUV. Ce réseau donne une fenêtre de 4 nm ; il est donc très précis, mais connaît une atténuation importante. Au-dessus de 400 nm, il ne peut plus rien mesurer. Cela pose un problème, car la lamelle utilisée, avec son électrode, atteint son maximum de transmission de 50% vers 350 nm (chapitre 2, figure 2.2.7). Ce réseau possède donc la plus haute résolution (10 points par Angström) mais sur une fenêtre spectrale limitée.

4.2 Spectre d'émission optique d'un plasma d'argon

Lors des impacts électroniques dans le plasma, il y a excitation des espèces présentes dans le gaz. L'excitation d'une molécule se fait suivant un couplage entre excitation électronique pure et les transitions vibrationnelles de la molécule ; ce couplage induit les transitions vibroniques.

L'argon est cependant un gaz atomique, et non moléculaire ; ses transitions sont donc uniquement électroniques et la lumière qu'il émet en se désexcitant est une association de lumières monochromatiques, chacune correspondant à une transition électronique pure.

Un plasma a donc été créé dans le réacteur, lors d'un écoulement d'argon à 2 sccm, avec une tension de 4 kV pic à pic, à une fréquence de 1 kHz, appliquée aux bornes du réacteur. Le spectre obtenu est donné sur la figure 3.4.2.

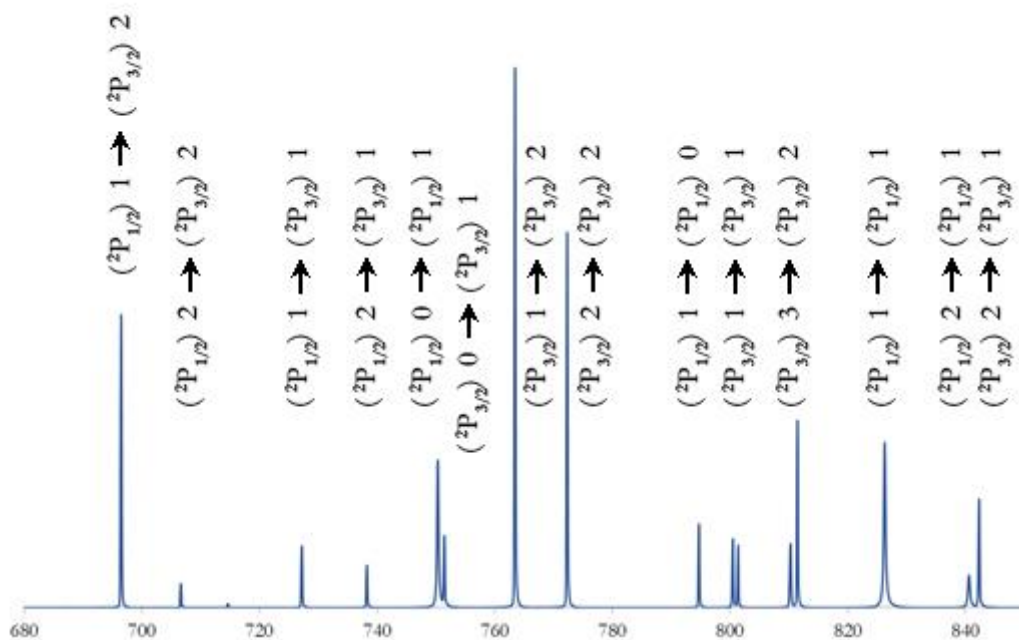


Figure 3.4.2 : Spectre d'émission optique d'un plasma d'argon dans le réacteur. Chaque pic a été attribué à une transition électronique. Spectre acquis avec le réseau n°2 du spectromètre. Conditions expérimentales : argon pur injecté à 1 sccm, tension de 5 kV à 1 kHz.

Sur ce spectre, on voit que l'émission du plasma se fait bien en pic : il n'y a pas de transition vibrationnelle et chaque pic peut être attribué à une transition. Bien entendu, l'émission de lumière se fait lors de la désexcitation de l'atome, lorsque la perte de l'énergie de l'atome génère un photon de cette même énergie. Chaque pic montre donc une transition d'un état excité vers un état moins excité, montrant également que ces deux états existent dans le plasma : les transitions d'excitation opposées sont représentées sur la figure 3.4.3.

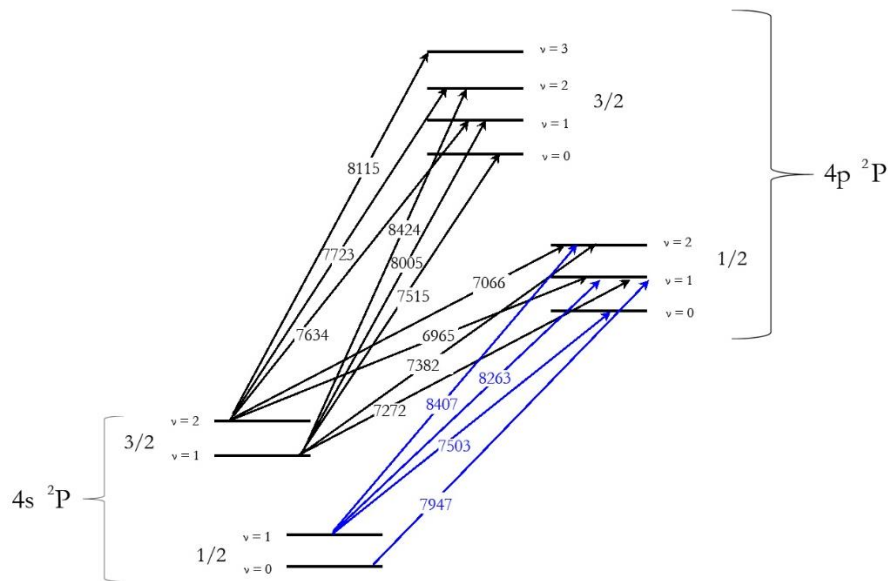


Figure 3.4.3 : Transitions d'excitation de l'argon II. Figure reprise sous le format de Bridges et al. [129]. Les longueurs d'onde sont indiquées en Å.

Les pics proviennent donc de la désexcitation d'un état excité de l'Ar II, dont la configuration électronique est $3s^2 3p^5 4p^1$ vers un autre état de l'argon dont la disposition est $3s^2 3p^5 4s^1$. Un électron passe donc de la couche 4p vers la couche inférieure 4s lors de cette désexcitation, bien qu'il ne s'agisse pas de l'état fondamental (qui serait en $3s^2 3p^6$). Le spin de cet électron peut également changer au cours de cette désexcitation (la notation prévoit 1/2 lorsque le spin et le moment angulaire de l'électron sont dans le même sens et 3/2 dans le sens contraire).

On a donc la création de nombreux états excités de l'argon dans le plasma. Une des particularités de l'argon est sa production de métastables d'énergie 11,5 eV. Par définition, une espèce métastable ne peut se désexciter par émission d'un photon à cause d'une transition interdite par la physique quantique. Ainsi, il ne peut se désexciter qu'en transmettant son énergie par collision (à une surface ou une autre molécule gazeuse) afin de revenir dans son état fondamental. Dans le cas qui est exposé, cela n'a pas d'influence, si ce n'est que ces métastables n'émettent pas de lumière. Dans les cas futurs cependant, l'argon peut servir de transfert d'énergie à d'autres atomes ou molécules dans le gaz, par collision avec ces métastables de l'argon.

Le plasma dans l'argon génère une grande quantité d'état excité de l'atome d'argon. Etant un gaz mono atomique, la lumière observée est composée de pics monochromatiques, qui peuvent être chacun associé à une transition électronique. Ces transitions électroniques, dans le cas de gaz monoatomiques, sont très connus, et il est même possible d'attribuer chaque pic à la transition d'un électron d'une couche à une autre et d'en connaître le spin.

4.3 Spectre d'émission optique du diazote

Le diazote étant un gaz diatomique, les transitions vibroniques qui se créent dans le plasma sont différentes, et ne peuvent plus être attribuées à des transitions électroniques pures. On va donc avoir un spectre constitué de bandes, ressemblant à un pic dont le bord à plus haute fréquence a été étendu. On remarque cela sur la figure 3.4.4.

Un plasma a été généré dans le réacteur, dans lequel un écoulement de diazote à 2 sccm a été préalablement installé. Une tension sinusoïdale de 5 kV à 1 kHz est appliquée sur les bornes du réacteur. Le spectre obtenu est présenté sur la figure 3.4.4.

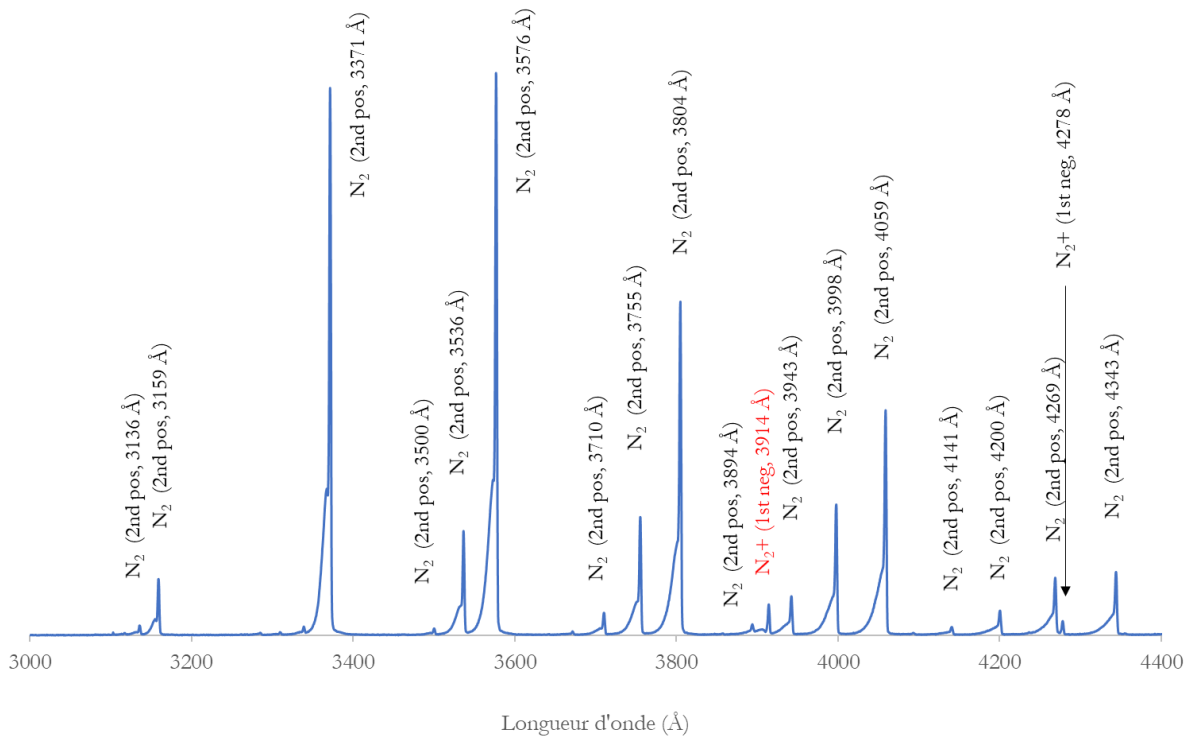


Figure 3.4.4 : Spectre d'émission optique d'un plasma de diazote dans le réacteur. Chaque bande peut être assimilée à un pic étendu sur sa partie gauche. Spectre acquis avec le réseau n°2 du spectromètre. Conditions expérimentales : diazote pur injecté à 1 sccm, tension de 5 kV à 1 kHz.

On voit sur ce spectre que les transitions sont notablement différentes des pics observés dans le plasma d'argon : il s'agit là de transitions vibroniques combinant transitions électroniques et transitions vibrationnelles. De plus, quasiment toutes ces bandes peuvent être attribuées à un seul système, le deuxième système positif [125]. Il s'agit donc de la transition d'un seul niveau d'énergie vers un autre. Il y a également des transitions qui apparaissent du système de N₂⁺, qui est l'ion issu du N₂. Ces transitions sont résumées dans le tableau 3.4.5.

Ces pics sont situés entre 300 et 500 nm, ce qui rend l'ordre 2 détectable avec le réseau n°1.

$\Delta v = v' - v''$	$v' \rightarrow v''$	$\lambda (\text{\AA})$
-3	$0 \rightarrow 3$	4059
	$1 \rightarrow 4$	3998
	$2 \rightarrow 5$	3943
-2	$0 \rightarrow 2$	3804
	$1 \rightarrow 3$	3755
	$2 \rightarrow 4$	3710
-1	$0 \rightarrow 1$	3576
	$1 \rightarrow 2$	3536
	$2 \rightarrow 3$	3500
0	$0 \rightarrow 0$	3371
	$1 \rightarrow 1$	3339
	$2 \rightarrow 2$	3309
	$3 \rightarrow 3$	3285
1	$1 \rightarrow 0$	3159
	$2 \rightarrow 1$	3136

■ *Tableau 3.4.5 : Bandes spectrales du second système positif du diazote [130]*

Les bandes observées correspondent aux bandes spectrales retrouvées dans la littérature. On remarque cependant qu'étrangement, les bandes correspondant à un $\Delta v = 0$, qui devraient être les plus intenses, sont quasiment absentes en dehors de la première (0-0).

Les transitions vibroniques d'un gaz monoatomique ne sont pas représentatives du reste des gaz. L'analyse des spectres d'émission peut nous donner les espèces excitées formées dans le plasma, comme ici les espèces excitées du N_2 mais également celles du N_2^+ ; l'ajout de molécules plus complexes dans leur structure modifie cependant l'allure des spectres, et en particulier lorsque nous ajouterons du cyclohexane dans le réacteur.

4.4 Spectre d'un plasma dans un mélange CO_2/Ar

Le CO_2 est un gaz qui n'émet pas dans le domaine que nous sommes capables de mesurer [125].

Les spectres de différents mélanges de CO_2 et d'argon ont malgré tout été réalisés. Cette expérience avait deux buts. Comme nous l'avons dit précédemment, la génération de plasma dans l'argon provoque l'apparition de métastables, susceptibles de dissocier le CO_2 en espèces dont les excitations provoqueraient l'apparition d'une lumière. De plus, l'analyse des pics de l'argon, en particulier de leur intensité, nous renseignera sur le possible lien qu'il y a entre concentration initiale en argon et intensité des pics lumineux. Ce lien permettrait de déterminer des concentrations futures en gaz lors des expériences avec des mélanges.

Un écoulement d'un mélange de CO_2 et d'argon est installé dans le réacteur à un débit de 2 sccm. Une tension sinusoïdale de 6 kV pic à pic de fréquence 1 kHz est appliquée aux bornes du réacteur.

Le mélange varie du CO₂ pur à l'argon pur par pas de 10% ; les spectres obtenus sont représentés sur la figure 3.4.6. Les spectres ont été mesurés avec le réseau n°1 afin de maximiser l'intensité lumineuse reçue par le détecteur. La partie entre 300 et 700 nm n'est pas affichée sur cette figure car l'intensité y est nulle.

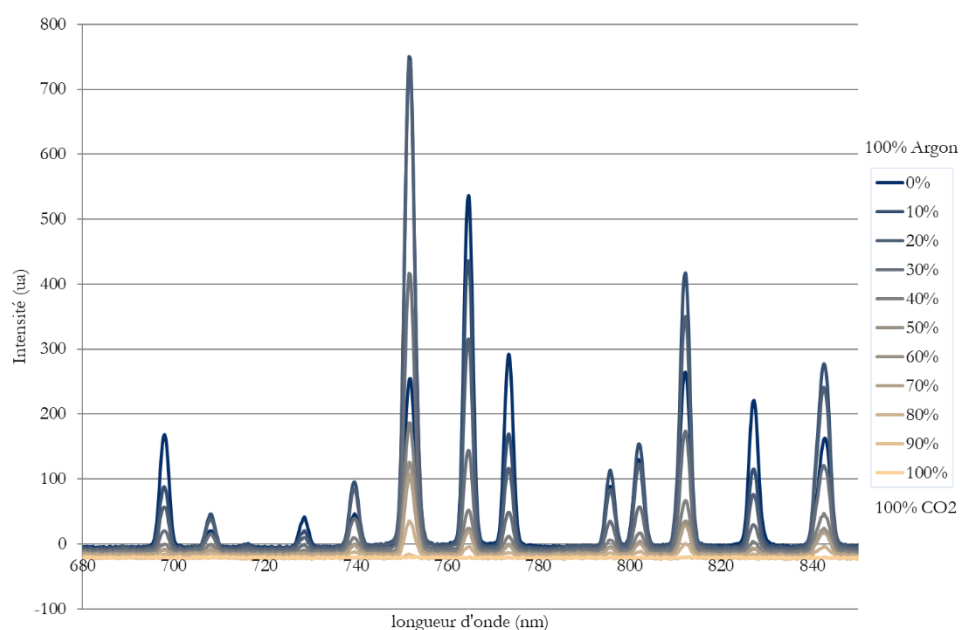


Figure 3.4.6 : Spectre d'émission optique d'un plasma d'un mélange Argon/CO₂ de proportions variables dans le réacteur. Spectre acquis avec le réseau n°1 du spectromètre. Conditions expérimentales : mélange injecté à 1 sccm, tension de 5 kV à 1 kHz.

Sur cette figure, on voit tout d'abord que le CO₂ n'émet pas lorsqu'il est seul dans sa phase (100% de CO₂), ni d'ailleurs aucune molécule qui serait créée à partir de ce gaz. De plus, l'intensité lumineuse n'est pas proportionnelle à la proportion d'argon, comme nous l'espérions. Le pic à 750 nm par exemple présente un effet contradictoire : son intensité augmente avec la proportion de CO₂, jusqu'à son maximum à 30%, puis diminue jusqu'à devenir nulle à 100% de CO₂. Il sera donc impossible par la suite d'affirmer une relation entre intensité lumineuse et concentration en gaz.

Enfin, on remarque tout de même que les pics d'émission de l'argon sont visibles même lorsqu'il est présent en faible proportion. C'est une information que nous réutiliserons plus tard dans la thèse, quand nous parlerons d'effet Penning [131], [132].

Le dioxyde de carbone n'émet pas dans le spectre que nous sommes capables d'observer lorsqu'il est excité dans le réacteur. En présence d'argon, aucune réaction de transfert d'énergie, dissociatif ou non, ne permet la formation d'une espèce excitée émettant dans le domaine observé. De plus, l'intensité de la lumière émise, décomposée suivant les pics d'émission de l'argon, ne permet pas de remonter à sa concentration.

4.5 Modélisation de spectre pour déterminer la température vibrationnelle du plasma

La transition vibronique du N_2^+ à 3914 Å est une transition particulière : elle permet de déterminer la température vibrationnelle de la molécule au moment de sa désexcitation. En effet, la forme du spectre sera impactée par cette température.

Nous utilisons le logiciel LIFBASE [133] afin de simuler des spectres à différentes températures.

D'autre part, un écoulement de diazote, à débit de 2 sccm, est installé dans le réacteur, aux bornes duquel est appliquée une tension sinusoïdale de 6 kV pic à pic de fréquence 1 kHz. Le spectre est acquis avec le spectrophotomètre, en utilisant le réseau 3 centré sur 3900 Å. Ce spectre est comparé avec les différents spectres obtenus sur LIFBASE.

Ce spectre expérimental ainsi que le spectre simulé lui correspondant le mieux sont représentés sur la figure 3.3.5.

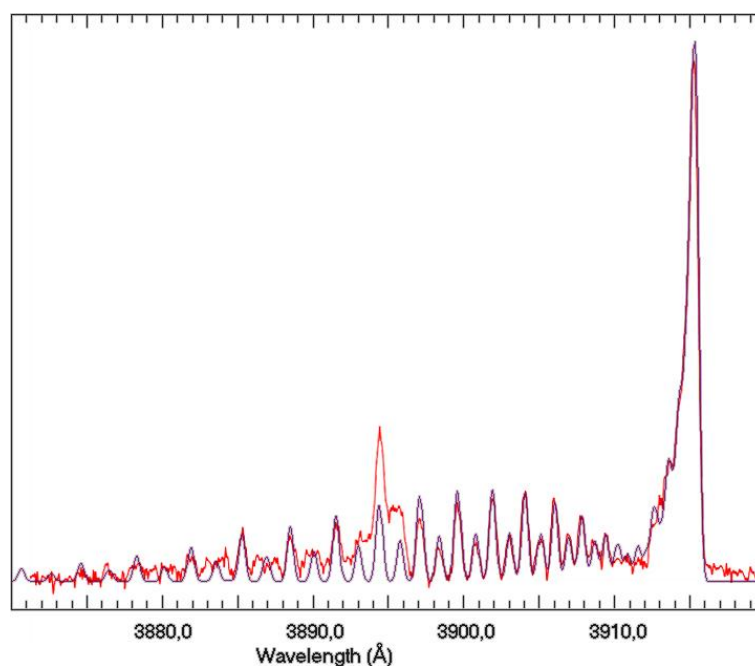


Figure 3.4.7: Spectre d'émission optique d'un plasma de diazote, en rouge, acquis avec le réseau 3 du spectromètre, sur lequel est superposé un spectre simulé de N_2^+ , en noir, obtenu sur le logiciel LIFBASE [133].

Le logiciel ne se base que sur des informations sur les énergies des transitions électroniques pour prévoir le spectre ; il ne s'agit pas d'une compilation de spectres. Ainsi, puisque l'on étudie l'espèce N_2^+ , aucune transition ne venant du diazote ne vient perturber le spectre. Or, dans le cas expérimental, le N_2^+ provient de l'ionisation du N_2 : on voit donc l'une de ses transitions à 3894 Å.

En dehors de cette différence majeure, dont nous n'avons pas tenu compte, le spectre le plus proche du spectre expérimental affiche une température de 870 K, soit environ 600°C.

Or, à cette pression, les températures rotationnelle et cinétique sont égales (le temps entre deux collisions molécule-molécule induisant le transfert d'énergie rotation-translation est inférieur au temps de rotation de la molécule sur elle-même). La température rotationnelle n'atteint donc que 370K au maximum, d'après la partie 3 de ce chapitre. De plus, *A. Gicquel* [130] nous dit que la différence entre les températures rotationnelle et vibrationnelle dans un plasma nous informe sur le caractère hors équilibre de ce dernier, c'est-à-dire sur la distribution des molécules de N₂ sur les différents niveaux d'énergie.

Cela veut dire que lors des simulations que nous ferons plus tard (chapitres 4 et 5), de nombreuses incertitudes entreront en jeu. Nous définirons une température générale du gaz et du plasma dans le réacteur ; cependant, cette phase gazeuse, bien que globalement à une température entre 290 et 400 K, ne prendra pas en compte la température vibrationnelle mesurée par les expériences. Les résultats ne pourront ainsi prédire que des tendances.

L'étude spectroscopique de la lumière émise par le plasma délivre de nombreuses informations. Nous avons ainsi, en observant ces plasmas, déterminé certaines espèces excitées présentes dans le plasma, compris le principe des transitions électroniques, et déterminé la température vibrationnelle locale de certaines espèces au moment de leur désexcitation. Cependant, ces analyses sont limitées par certains facteurs. Notamment, nous sommes limités par les espèces émettant dans le spectre observable. Ainsi, impossible de savoir quelles espèces sont créées dans un plasma de CO₂ par cette méthode : le plasma n'émet pas de lumière dans le domaine de fréquence étudié. De plus, le plasma est un producteur de radicaux qui n'émettent pas de lumière par désexcitation lorsqu'ils reforment la molécule initiale.

Conclusion

Nous avons prouvé au cours de ce chapitre que le réacteur fabriqué dans le chapitre 2 est capable de créer un plasma, et que dans un montage adapté, nous sommes capables de mesurer la puissance injectée dans ce plasma et d'en analyser la lumière.

Ainsi, au cours des expériences, nous avons pu vérifier la loi de Paschen, qui nous dit que la tension de déclenchement d'un plasma dépend uniquement de la pression dans le gaz et de la distance entre les électrodes, et non de la nature du gaz. Cependant, les caractéristiques du réacteur vont influencer sur celle-ci, notamment par l'écartement des électrodes et l'épaisseur de diélectrique les séparant.

Nous avons également pu mesurer l'influence de la tension et de la fréquence du signal électrique sur la puissance injectée dans le réacteur : logiquement, à plus forte tension comme à fréquence plus élevée, la puissance augmente. Ces paramètres ne suivent cependant pas une loi de linéarité, et dépendent également de la nature du gaz contenu dans le canal. Enfin, cette puissance est également directement et linéairement liée à la température atteinte par le réacteur : la proportion d'énergie électrique transformée en énergie thermique est la même quelles que soient la tension et la fréquence du signal.

Enfin, l'analyse du spectre d'émission optique du plasma nous a permis de déterminer les transitions électroniques de l'argon se produisant dans le réacteur, et de prouver que l'ionisation du diazote était possible. Nous avons pu comparer les températures rotationnelle et vibrationnelle du plasma.

Chapitre 4

Chimie radicalaire assistée par plasma

Hydroxylation, carboxylation, carbonylation et déshydrogénation

Table des matières

Introduction.....	116
1. Réaction radicalaire assistée par un plasma de gaz noble ...	117
1.1 Modélisation numérique des réactions chimiques en plasma d'argon	117
1.1.1 Description du modèle	117
1.1.2 Modélisation des réactions d'impacts électroniques dans un plasma d'argon	118
1.1.3 Transformation du cyclohexane dans un plasma d'argon.....	121
1.2 Résultats expérimentaux de la réaction du cyclohexane dans un plasma d'argon	126
1.2.1 Montage expérimental et méthode d'analyses.....	126
1.2.2 Produits de la réaction.....	128
2. Réaction d'hydroxylation assistée par plasma de dioxygène.....	132
2.1 Hydroxylation du cyclohexane et du benzène.....	132
2.2 Réactions chimiques mises en jeu.....	136
2.3 Etude de répétabilité de la fabrication de réacteurs.....	138
2.4 Hydroxylation en réacteur en verre.....	140

3. Valorisation du CO ₂ dans un réacteur plasma par carbonylation et carboxylation du cyclohexane	142
3.1 Plasma de dioxyde de carbone	142
3.2 Formation de CO dans le microréacteur	144
3.3 Plasma de monoxyde de carbone	148
Conclusion.....	151

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les potentialités offertes par le procédé décrit dans les chapitres précédents pour favoriser des réactions d'addition sur une molécule organique. Dans le cadre de ces travaux, qui se sont déroulés à pression atmosphérique et en l'absence de catalyseur, quatre gaz ont été principalement étudiés : l'argon, le dioxygène, le dioxyde de carbone et le monoxyde de carbone. Le premier, en tant que gaz noble, ne pourra pas intervenir dans la réaction bilan de la réaction ; nous obtiendrons ainsi, numériquement puis expérimentalement, les produits de la réaction du cyclohexane sur lui-même – notamment par déshydrogénation. Le dioxygène permettra l'hydroxylation. Enfin, dioxyde et monoxyde de carbone ont été choisis comme étant les gaz les plus communs pouvant servir à carbonyler et à carboxyler la molécule organique.

L'hydroxylation de molécules organiques par plasma a déjà été étudiée dans la littérature, dans des réacteurs introduisant l'hydrocarbure en phase gazeuse dans un gaz noble, l'atome d'oxygène venant d'un écoulement d'eau sur les parois du réacteur. On retrouve ainsi, suivant ce procédé, la production de cyclohexanol [63], de phénol [50], et d'alcool et de composés carbonylés divers [59], [64]. Ces réactions sont largement étudiées et modélisées numériquement [119], [134], [135].

Les réactions de carboxylation ne sont pas encore étudiées par voie plasma. Pourtant, avec l'intérêt croissant et l'enjeu environnemental lié au dioxyde de carbone, les publications concernant son utilisation en chimie se multiplient. Le dioxyde de carbone va ainsi être réduit en méthane par procédé plasma [29] ou par photo activation [136], ou en méthanol, que ce soit à basse pression [137] ou à pression atmosphérique [69], [138]. Ces quatre procédés utilisent des catalyseurs, qui ne sont pas forcément métalliques. Le CO₂ est également utilisé dans des réactions avec des molécules plus complexes : formation d'acides aminés [139], méthylation d'amines [75], carbonylation d'époxydes [140], ou production de molécules diverses [72], [141]–[143]. Les publications et les recherches se sont multipliées ces dernières années, et quasiment toutes ces réactions nécessitent un catalyseur.

Le procédé étudié ici présente l'avantage de ne pas nécessiter l'utilisation de catalyseur. S'il fonctionne, il présente donc un intérêt économique et écologique important par rapport aux réactions utilisées dans la chimie industrielle actuelle. Nous nous focaliserons ici sur les réactions avec le cyclohexane et son équivalent aromatique, le benzène.

1. Réaction radicalaire assistée par un plasma de gaz noble

Un gaz noble ne participera pas à la réaction bilan de la réaction. Cela ne veut pas dire qu'il n'est pas réactif ; au contraire, ce gaz noble peut servir de transfert d'énergie depuis les électrons vers d'autres molécules présentes dans la phase gazeuse. Il peut ainsi y avoir transfert d'énergie élastique, dissociatif voire même ionisant [38], [132]. L'étude du procédé dans un plasma de gaz noble permet donc d'étudier les réactions d'une molécule organique sur elle-même,

L'argon a été choisi pour cette première étude pour deux raisons : il est facilement disponible sur place, et il a été fortement étudié dans la littérature, ce qui nous permettra de modéliser numériquement la réaction afin d'en comprendre le mécanisme et de prévoir les produits créés et leurs proportions.

1.1 Modélisation numérique des réactions chimiques en plasma d'argon

Dans un premier temps, une modélisation numérique nous a permis de vérifier que le réacteur créé dans les chapitres précédents était le siège de réactions chimiques sur le cyclohexane lors de la génération de plasma. Nous avons ainsi modélisé la génération d'un plasma dans une atmosphère d'argon contenant un certain pourcentage de cyclohexane, à pression atmosphérique et température ambiante.

1.1.1 Description du modèle

Le modèle a été créé sur COMSOL Multiphysics 5.3. Il s'agit d'un modèle 1D faisant intervenir le module plasma du logiciel. Le modèle a été défini en deux zones représentées sur la figure 4.1.1.

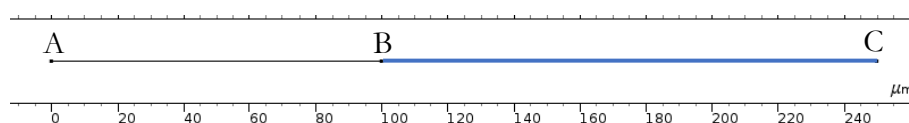


Figure 4.1.1 : Modèle 1D de simulation de plasma sur COMSOL Multiphysics.

Ces deux zones sont différentes. La première zone, en noir sur la figure, entre les points A et B, est la zone de gaz et donc de génération de plasma. La deuxième zone, en bleue sur la figure, entre les points B et C, est une couche de diélectrique représentant le verre, dont la permittivité diélectrique relative est de 6,7 [120]. Dans cette zone, aucun plasma n'est généré, et la charge est conservée.

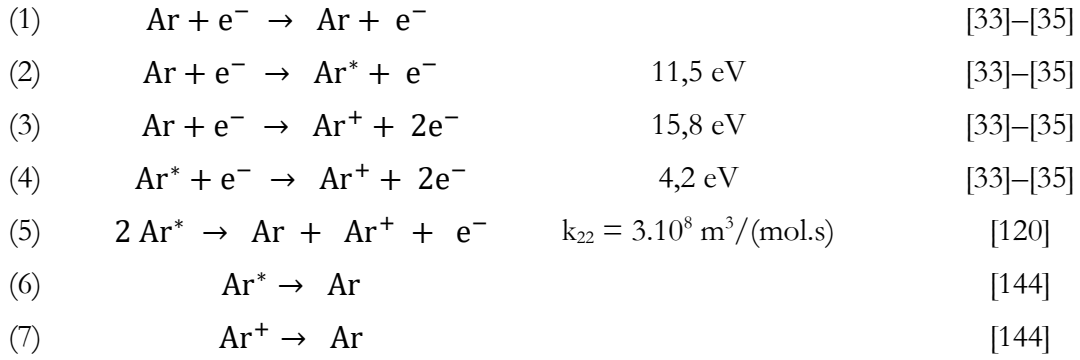
La masse est définie sur le point A ; la haute tension est appliquée sur le point C par la formule : $U_{app} = U \cdot \sin(2\pi \cdot f \cdot t)$, avec U la tension maximale en kV, f la fréquence du signal et t le temps.

Enfin, le point B est défini comme une interface où il peut y avoir accumulation de charges.

Ce modèle est identique à celui utilisé dans la partie 2.4 du chapitre 3.

1.1.2 Modélisation des réactions d'impacts électroniques dans un plasma d'argon

Les réactions d'impacts électroniques ont été définies par les réactions suivantes [120], [33]–[35], [144] :



La réaction (1) est une réaction d'impact électronique élastique. La réaction (2) est une réaction d'excitation ; durant cette réaction, les électrons perdent 11,5 eV d'énergie. Les réactions (3) et (4) sont des réactions d'ionisation, la première de l'argon à l'état fondamental et la seconde de l'argon excité. Les données de cross sections nécessaires à l'implémentation de ces quatre premières réactions sont tirées de la base de données de LXCAT attribuée à *Morgan* [34]. La réaction (5) est une réaction d'ionisation de l'argon par l'impact de deux atomes excités. Ces réactions (1) à (5) sont des réactions se déroulant dans le volume du réacteur.

Les réactions (6) et (7) sont des réactions de désexcitation aux parois. La réaction (7) a également une probabilité de 1% d'émettre un électron secondaire d'énergie 2,5 eV [144].

Cette simulation permet de déterminer notamment le champ réduit et l'énergie moyenne des électrons dans le canal ; ces deux grandeurs sont présentées sur la figure 4.1.2. Il sera possible, par la suite, de comparer ces deux grandeurs avec les données mesurées expérimentalement ainsi qu'avec la littérature.

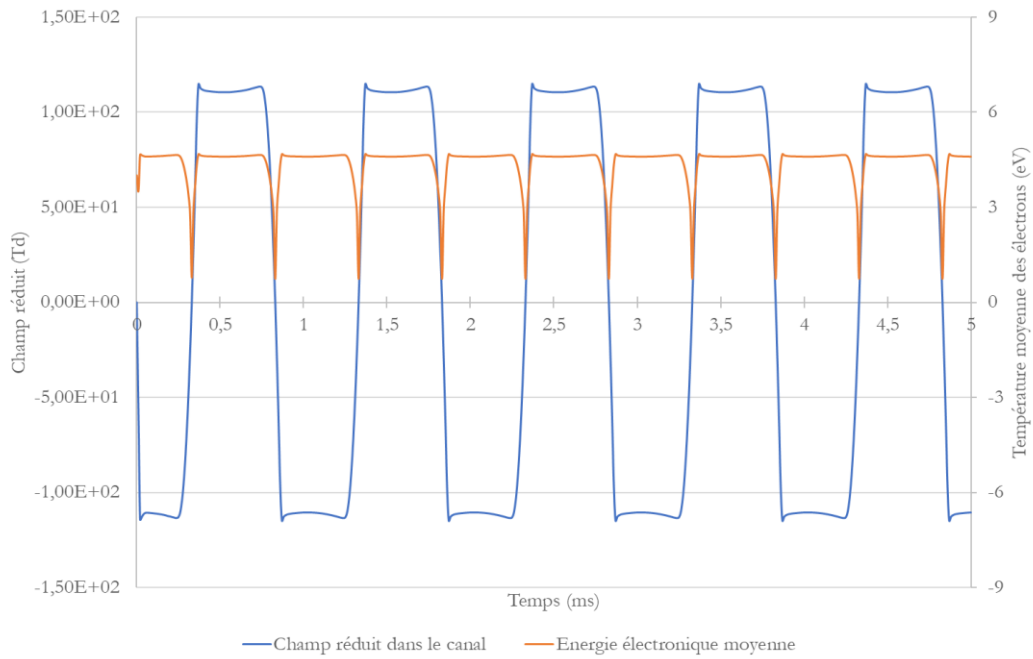


Figure 4.1.2 : Champ réduit et énergie électronique moyenne dans le réacteur au cours de la variation de la tension à ses bornes. Tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

Sur cette figure, on voit que l'énergie électronique moyenne et le champ réduit sont directement liés, au signe près – l'énergie des électrons est liée à l'intensité du champ électrique réduit ressenti dans le réacteur.

On voit de plus que l'énergie électronique moyenne maximale est de 4,6 eV dans le canal, à cette intensité de champ réduit. On peut comparer cette valeur obtenue avec celle obtenue avec les calculateurs en ligne de LXCAT, présenté sur la figure 4.1.3 [34].

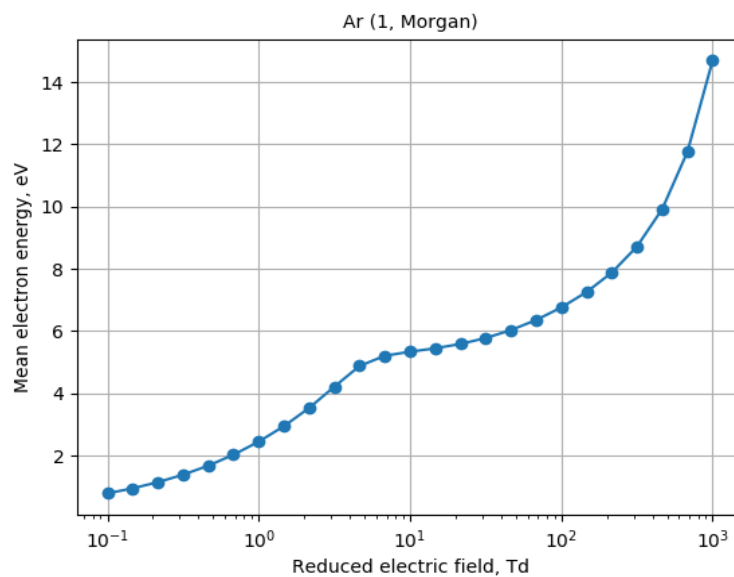


Figure 4.1.3 : Energie électronique moyenne dans un plasma d'argon en fonction du champ réduit appliqué [34].

Pour un champ de 110 Td dans l'argon, l'énergie moyenne des électrons, les bases de données nous donnent une énergie moyenne de 6,9 eV. Cette valeur est bien plus élevée que la valeur obtenue par simulation. Cependant, il faut prendre en compte que les méthodes de calcul entre COMSOL et la base de données LXCAT sont totalement différentes. Dans la simulation COMSOL, nous avons défini un cas particulier correspondant à l'expérience que nous souhaitons réaliser. Dans ce cadre, un environnement a été défini, comprenant des parois, une tension électrique variable dans le temps, une génération secondaire d'électrons. Tout cela a une influence sur les calculs effectués. A l'inverse, la base de données LXCAT se base sur un cas idéal : le champ réduit est fixe dans le temps, et le gaz est considéré comme isolé – aucune paroi et aucune génération secondaire d'électron ne vient faire varier la température électronique moyenne.

Il est possible de représenter la concentration moyenne instantanée en espèces réactives produites au cours du temps dans la décharge plasma. Les deux espèces créées sont l'argon excité et l'argon ionisé ; puisque des réactions de désexcitation ont été paramétrées, il y a donc croissance et décroissance de la concentration molaire de ces espèces. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.1.4.

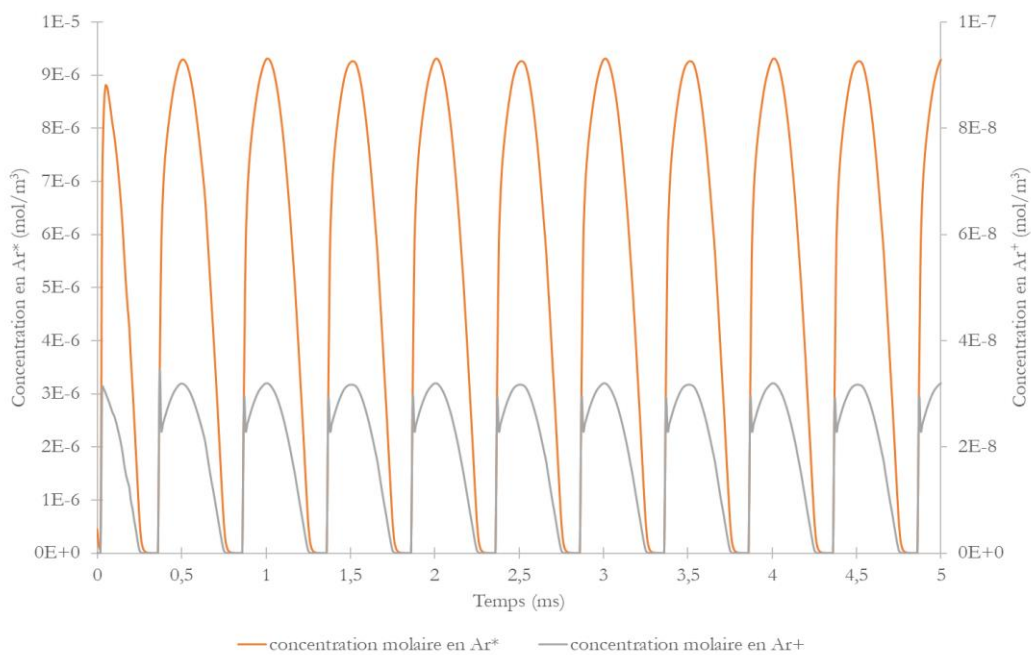


Figure 4.1.4 : Concentration des espèces créées par impact électroniques dans le plasma au cours des périodes du signal électrique appliqué aux bornes du réacteur. Tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

On voit sur cette figure que la concentration maximale atteinte par l'argon excité est près de 300 fois plus élevée que la concentration maximale atteinte par la concentration en argon ionisé. C'est tout à fait cohérent avec les énergies nécessaires pour ces réactions, qui sont de 11,5 eV pour l'excitation de l'argon et 15,8 eV pour son ionisation [33]–[35]. On remarque également que ces produits apparaissent malgré l'énergie moyenne des électrons mesurées à 4,6 eV : cela veut dire que

la distribution d'énergie des électrons est longue et va au-delà des 16 eV, mais en très faibles proportions.

La simulation dans l'argon nous permet de déterminer la température moyenne des électrons au cours de la décharge. La simulation nous donne un résultat de 4,6 eV, contre 7,3 eV dans la littérature. La différence montre que le modèle utilisé n'est pas assez précis, mais ce facteur 2 est suffisant pour valider le modèle et l'appliquer pour la chimie qui nous intéresse.
Le plasma génère l'argon excité et l'argon ionisé dans des concentrations respectives de 10^{-5} et $3 \cdot 10^{-8}$ mol/m³, ce qui donne des concentrations respectives de 220 et 0,6 ppb.

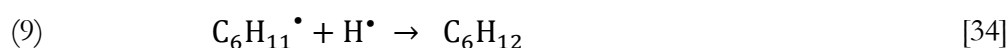
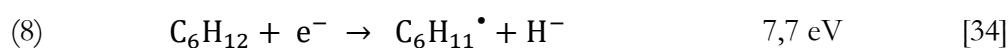
1.1.3 Transformation du cyclohexane dans un plasma d'argon

Nous allons à présent tenter de simuler ce qu'il va se passer dans le réacteur lorsque du cyclohexane est ajouté en phase vapeur dans la simulation. Les réactions se dérouleront en phase gaz, bien que les publications montrent que les réactions ne se déroulent pas de la même façon en phase gazeuse et en phase vapeur [120].

Le but de cette simulation n'est donc pas de coller au maximum à la réalité, mais de voir les tendances générales des réactions se déroulant dans le plasma en phase gazeuse. Le cyclohexane sera défini en valeur initiale comme étant à la pression de vapeur saturante à température ambiante, qui est d'environ 0,1 atm.

Dans un tel plasma, le cyclohexane ne peut réagir que sur lui-même : c'est ce que nous appellerons par la suite les auto-réactions. Ces auto-réactions passent obligatoirement par la formation d'un radical ou d'un ion cyclohexyl, car le cyclohexane ne réagit pas avec lui-même dans son état fondamental.

Notre première idée a donc été d'adapter les fichiers de *cross sections* qu'il est possible d'obtenir pour le méthane [33], [34] afin d'obtenir des données potentielles pour du cyclohexane en phase vapeur. Cela donne cette réaction :



Nous implémentons également la réaction inverse (9), sans les électrons, qui se produit aux parois du canal. Cette réaction se produit à 7,7 eV, et l'énergie moyenne des électrons dans notre plasma d'argon, nous l'avons calculée dans la partie précédente, est de 4,6 eV. Cette réaction est donc possible. La concentration en radical au cours de la période calculée ainsi est représentée sur la figure 4.1.5.

Sur cette figure, on voit qu'après le régime transitoire, production et consommation du radical aux parois se compensent pour donner une concentration d'environ $8,6 \cdot 10^{-18}$ mol/L, ce qui donne environ $2 \cdot 10^{-7}$ ppb. S'il y a création de radicaux cyclohexyl dans le plasma, cela n'est donc pas par cette voie. Cela explique également pourquoi la dissociation par impact électronique sur l'éthane et le butane n'est pas renseigné sur LXCAT, bien que ces gaz existent dans la base de données.

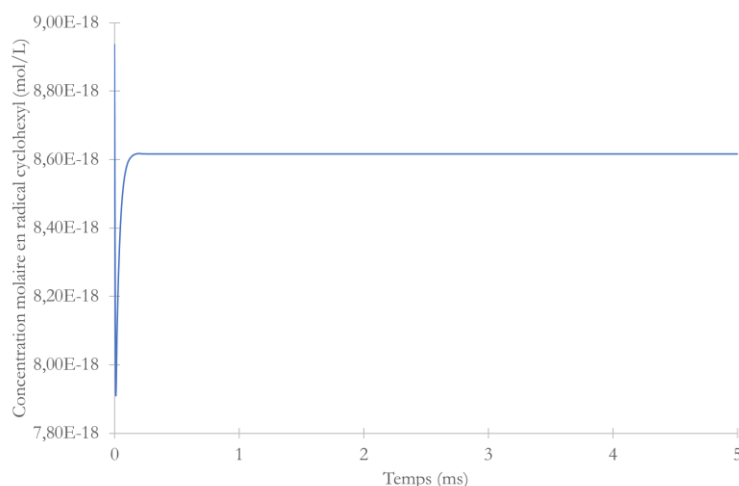
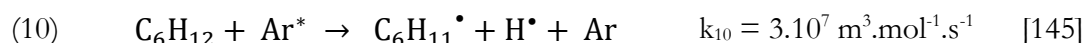


Figure 4.1.5 : Concentration molaire moyenne du radical cyclohexyl formé par impact électronique, calculée sur le logiciel COMSOL Multiphysics. Tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

Une autre réaction dans l'argon créatrice de radicaux est la réaction (10) suivante :



La constante de cette réaction a été également adaptée de la réaction de l'argon excité avec le méthane, et a pour valeur $k_{10} = 3 \cdot 10^7 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'état excité de l'argon à 11,5 eV [145].

Avec les réactions (8), (9) et (10), mais sans autre réaction de consommation du radical, la concentration molaire en radical calculée est représentée sur la figure 4.1.6.

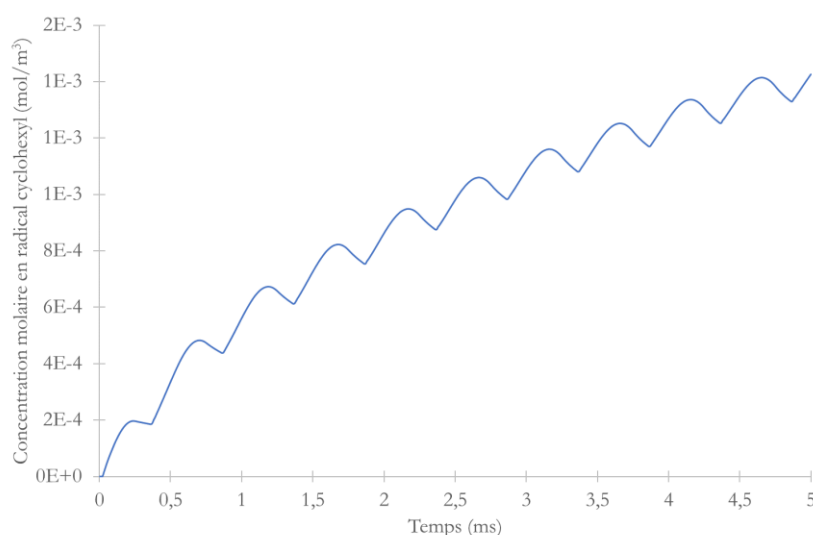
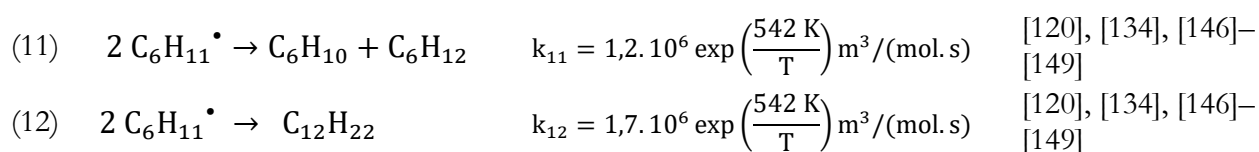


Figure 4.1.6 : Concentration molaire moyenne du radical cyclohexyl formé par réaction entre le cyclohexane et l'argon excité, calculée sur le logiciel COMSOL Multiphysics. Tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

L'augmentation de la concentration, sur une demi-période (0,5 ms), que nous voyons sur cette figure, est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$, soit environ 5 ppm. Cette valeur est à la fois bien plus élevée et bien plus cohérente avec la réalité que celle calculée par les impacts électroniques. La réaction (8) sera donc par la suite retirée de la simulation afin de réduire les temps de calcul, car elle n'a aucun impact sur la production de radicaux.

Ces radicaux seront ensuite réactifs pour la création des produits, eux-mêmes stables hors du réacteur. Il est de plus déjà étudié dans la littérature [120], [134], [146]–[149] et provoque les réactions suivantes :



La génération de plasma dans l'argon, en présence de cyclohexane, produit donc normalement du cyclohexène C_6H_{10} et du bicyclohexyl $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ avec un rapport 7/10. Cependant, il n'y aucune raison pour laquelle ces molécules ne puissent pas créer de nouveau radicaux et provoquer des surréactions. Cela formerait d'une part une chaîne polymérique avec des doubles liaisons, et d'autre part un composé qui se rapprochera du benzène. Ces réactions ne seront pas intégrées dans la simulation, afin de ne pas alourdir les calculs. On peut justifier cela par la présence, dans le cas réel, d'une phase liquide piégeant ces molécules, dont la concentration diminue donc en phase gazeuse, et en les évacuant en sortie de canal.

La concentration calculée des produits, c'est-à-dire radical cyclohexyl, cyclohexène et bicyclohexyl, est représentée sur la figure 4.1.7 :

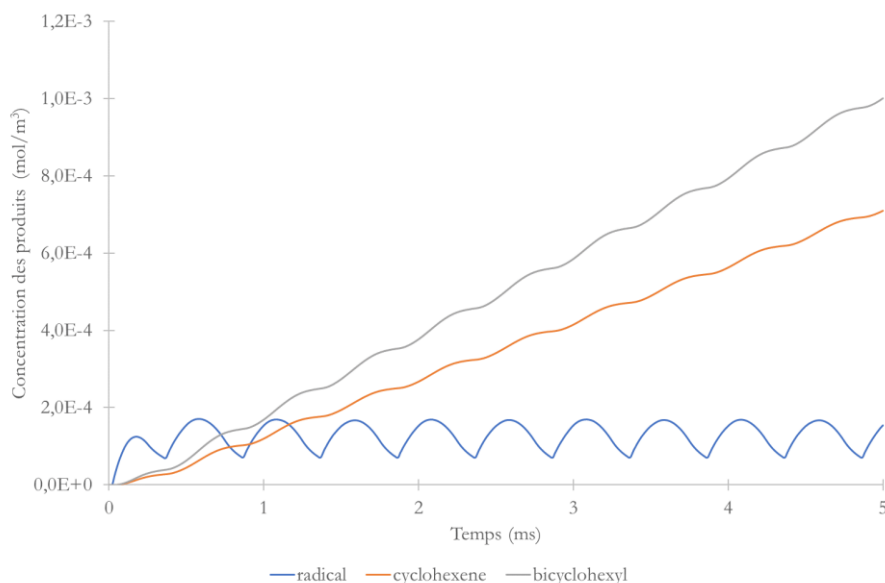


Figure 4.1.7 : Concentration molaire moyenne des différents produits du plasma, calculée sur le logiciel COMSOL Multiphysics. Tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

Sur cette figure, on voit que le rapport 7/10 entre les deux produits stables est respecté, alors que le radical est produit de façon cyclique mais qu'il ne s'accumule pas dans le réacteur au cours du temps, restant aux environs de 5 ppm.

On peut se demander si cette simulation des 5 premières périodes est une bonne représentation des phénomènes qui se produisent lors du passage du cyclohexane dans le réacteur. Tout d'abord, la concentration en cyclohexane est constante au cours du temps dans la phase vapeur du réacteur, car elle dépend uniquement de la pression de vapeur saturante. Tout réactif consommé est donc systématiquement remplacé. Ici, nous n'avons pas mis de terme source de cyclohexane. La figure 4.1.8 représente la concentration du cyclohexane au cours du temps dans la simulation.

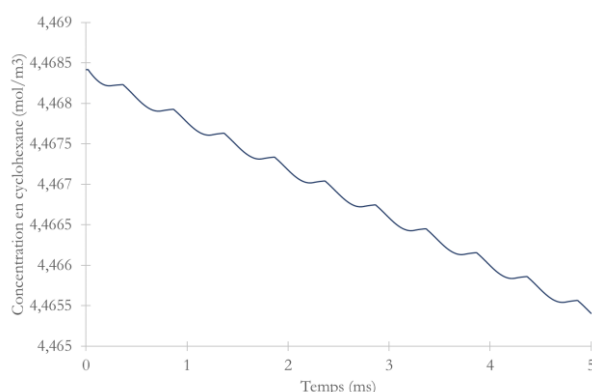


Figure 4.1.8 : Concentration molaire en cyclohexane, calculée sur le logiciel COMSOL Multiphysics, durant la simulation. Tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

On voit sur cette figure que la concentration en cyclohexane dans le canal diminue très peu durant le temps de la simulation. L'impact de cette diminution est donc très faible sur les vitesses de réaction, et l'hypothèse d'une concentration constante est donc respectée dans ce modèle.

Comme cela a été présenté dans le chapitre 2, le réacteur utilisé possède un volume de liquide de 9,2 μL et un volume de gaz de 28 μL . Pour un débit de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ de cyclohexane, comme cela sera utilisé dans ce chapitre et le suivant, le temps de séjour du cyclohexane dans le réacteur est donc d'environ 70 secondes. Si nous extrapolons le calcul des 5 millisecondes de la figure 4.1.7 sur l'intégralité du temps de séjour du cyclohexane dans le réacteur, nous obtenons une concentration de 10 et 14 mmol/L respectivement pour le cyclohexène et le bicyclohexyl.

On a donc, sur 70 secondes, les quantités de matière suivantes :

$$n_{\text{cyclohexane}} = \frac{F \times t \times \rho}{M}$$

$$n_{\text{produits}} = n_{\text{cyclohexène}} + n_{\text{bicyclohexyl}} = ([\text{C}_6\text{H}_{10}] + [\text{C}_{12}\text{H}_{22}]) \times V_g$$

avec F le débit d'entrée du cyclohexane, t la durée d'injection, ρ la masse volumique du cyclohexane et M sa masse molaire, et V_g le volume du gaz. Ces équations nous donnent les résultats suivants :

$$n_{\text{cyclohexane}} = \frac{8.10^{-6} \times \frac{70}{60} \times 779}{84,16} = 8,6.10^{-5} \text{ mol}$$

$$n_{\text{produits}} = (7.10^{-7} + 10.10^{-7}) \times \left(\frac{70000 \text{ ms}}{5 \text{ ms}} \right) \times 28.10^{-6} = 6,7.10^{-7} \text{ mol}$$

$$\text{conversion} = \frac{n_{\text{produits}}}{n_{\text{cyclohexane}}} = 0,77 \%$$

La conversion molaire totale du cyclohexane est donc dans cette simulation de 0,77%. Cette conversion a été calculée par rapport au cyclohexane injecté sur une période, et non sur la quantité totale de cyclohexane présente en début de simulation dans la phase vapeur du réacteur.

Ce résultat est très faible, mais nous n'avons pas étudié ici l'influence des paramètres sur la conversion ; nous nous sommes placés dans un cas où les paramètres semblaient cohérents avec l'expérience. Cependant, c'est cette conversion totale qui est la plus sensible à l'extrapolation sur la durée et sur les hypothèses qui ont été faites, notamment la température ambiante et la pression atmosphérique. La sélectivité, quant à elle, devrait être respectée expérimentalement.

La génération d'un plasma d'argon chargé en cyclohexane dans un canal provoque, par simulation, la création de cyclohexane et de bicyclohexyl, en passant par un intermédiaire radicalaire, le radical cyclohexyl $C_6H_{11}^\bullet$.

La formation de ce radical pouvait avoir deux sources : la dissociation par impact électronique sur le cyclohexane ou les impacts de l'argon excité sur ces molécules. La simulation nous a montré que seule la deuxième voie de formation est valide, par la génération de radicaux à 5 sccm pendant une demi-période, et que les impacts électroniques ne permettent pas la formation du radical.

Ce radical se recombine ensuite avec lui-même afin de générer les deux produits mentionnés, dans des proportions similaires mais avec un léger surplus de bicyclohexyl.

Ces produits sont des produits d'auto-réactions : à partir du moment où un radical est formé à partir du cyclohexane, le cyclohexène et le bicyclohexyl feront partie des produits générés. L'équation bilan de la transformation peut être notée ainsi :



1.2 Résultats expérimentaux de la réaction du cyclohexane dans un plasma d'argon

La simulation nous indique que le cyclohexane, passé dans notre réacteur développé dans le chapitre 2 dans lequel est généré un plasma d'argon, réagira avec lui-même pour former des produits d'auto-réactions, le cyclohexène C_6H_{10} et le bicyclohexyl $C_{12}H_{22}$, dans des proportions 7/10. La conversion totale du cyclohexane calculée est de moins de 1%.

Nous allons vérifier ces résultats calculés par l'expérience.

1.2.1 Montage expérimental et méthode d'analyses

Le montage expérimental utilisé dans ce chapitre est proche de celui utilisé dans le chapitre 3, avec uniquement l'ajout d'un écoulement de liquide dans le réacteur (figure 4.1.9). Des variantes montrées dans le chapitre 3, comme l'utilisation d'un conducteur ohmique ou l'ajout d'un spectromètre d'émission optique, sont également applicables dans ce cas.

Les réacteurs utilisés seront des réacteurs en NOA fabriqués par nos soins. Cependant, un réacteur en verre, fabriqué selon nos géométries, sera utilisé afin de comparer la robustesse de ces deux types de réacteurs.

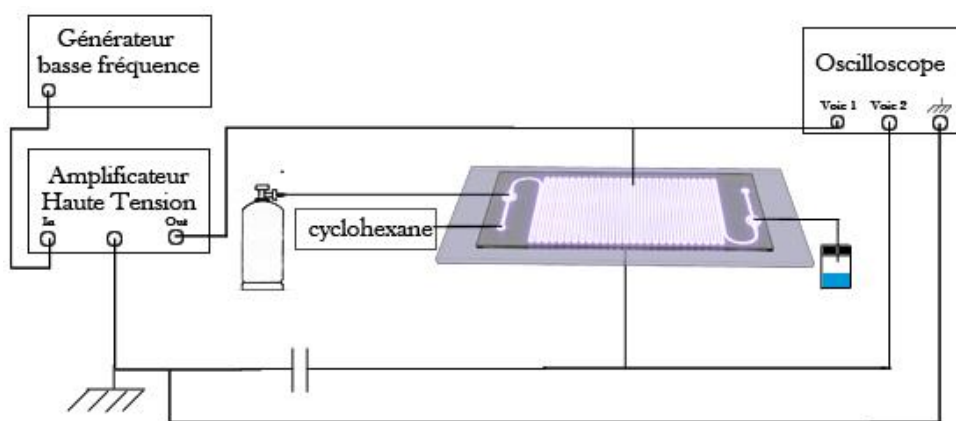


Figure 4.1.9 : Montage expérimental.

Les deux phases, gazeuse et liquide, sont extraites et analysées séparément. La phase liquide subit deux analyses, une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse et une chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-MS et GC-FID). La première permet une qualification des molécules obtenues, et la seconde permet une quantification plus précise desdites molécules.

Ces analyses sont réalisées dans un appareil Agilent Technologies 7890B qui permet d'effectuer la GC-FID. L'instrument est complété par un spectromètre de masse Agilent Technologies 5977B permettant la deuxième analyse. Les échantillons sont injectés dans un *liner* porté à 200 °C. L'échantillon est dilué dans l'argon, et 0,5% du mélange (1% pour la FID) est ensuite injecté dans une colonne à 50°C, parcouru par un écoulement d'argon dont le débit est fixé à 1 mL/min. La colonne reste à cette température pendant 3 minutes, puis augmente jusqu'à 200°C à un rythme de 25 °C/min. La colonne reste ensuite à cette température pendant 6 minutes, pour arriver à un total de 15 minutes.

Les deux colonnes utilisées sont identiques et les méthodes de chromatographie sont les mêmes afin de pouvoir attribuer les pics de la GC-MS aux quantités détectées en GC-FID. En sortie de colonne, l'échantillon est dirigé vers le spectromètre de masse (en passant au préalable par une transition à 200°C) ou vers le détecteur à ionisation de flamme alimenté à l'hydrogène.

Les spectres de masse ne seront pas analysés dans cette thèse, les attributions se faisant grâce au logiciel de reconnaissance des spectres de masse basée sur les données du NIST. Les spectres de masse des molécules, ainsi que leur temps de rétention, sont présentés dans l'annexe 2. Les molécules les plus importantes, c'est-à-dire les réactifs et les produits majoritaires, ont fait cependant l'objet d'une vérification par temps de rétention, afin de s'assurer que l'attribution était exacte.

La phase gazeuse est quant à elle dirigée vers une Micro GC Agilent Technologies 490 (μ GC) équipée de deux colonnes – le même échantillon passe par les deux colonnes simultanément pendant une analyse. Dans la première, la phase mobile est l'argon, et la colonne permet la séparation de gaz très légers, comme le dihydrogène, le dioxygène et le diazote. La deuxième, alimentée à l'hélium, ne permet pas de séparer ces gaz, qui sortent en même temps. Elle permet

cependant la séparation de produits plus lourds, et est utilisée typiquement pour séparer le dioxyde de carbone, les alcanes légers et d'autres molécules gazeuses plus lourdes. Aucun gradient de température n'est utilisé et la température des colonnes est fixée à 50°C.

Les mesures d'énergie sont faites à partir de la méthode de Lissajous, avec un condensateur de 4,3nF.

1.2.2 Produits de la réaction

Un écoulement diphasique d'argon et de cyclohexane est établi dans un réacteur. Le débit d'argon est défini à 1 mL/min et celui de cyclohexane à 8 μ L/min, afin d'établir l'équilibre des interfaces aux endroits prévus à cet effet. Après l'établissement d'un régime stationnaire, une haute tension sinusoïdale (1 kHz) est appliquée aux bornes du réacteur. Sur le signal électrique, les signes du déclenchement d'un plasma sont détectés dès 3 kV. La tension est ensuite fixée à 6 kV pic à pic, et la phase organique est collectée après 10 minutes environ, ce qui correspond à la mise en place d'un régime de température stationnaire, puis analysée en GC-FID. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 4.1.10.

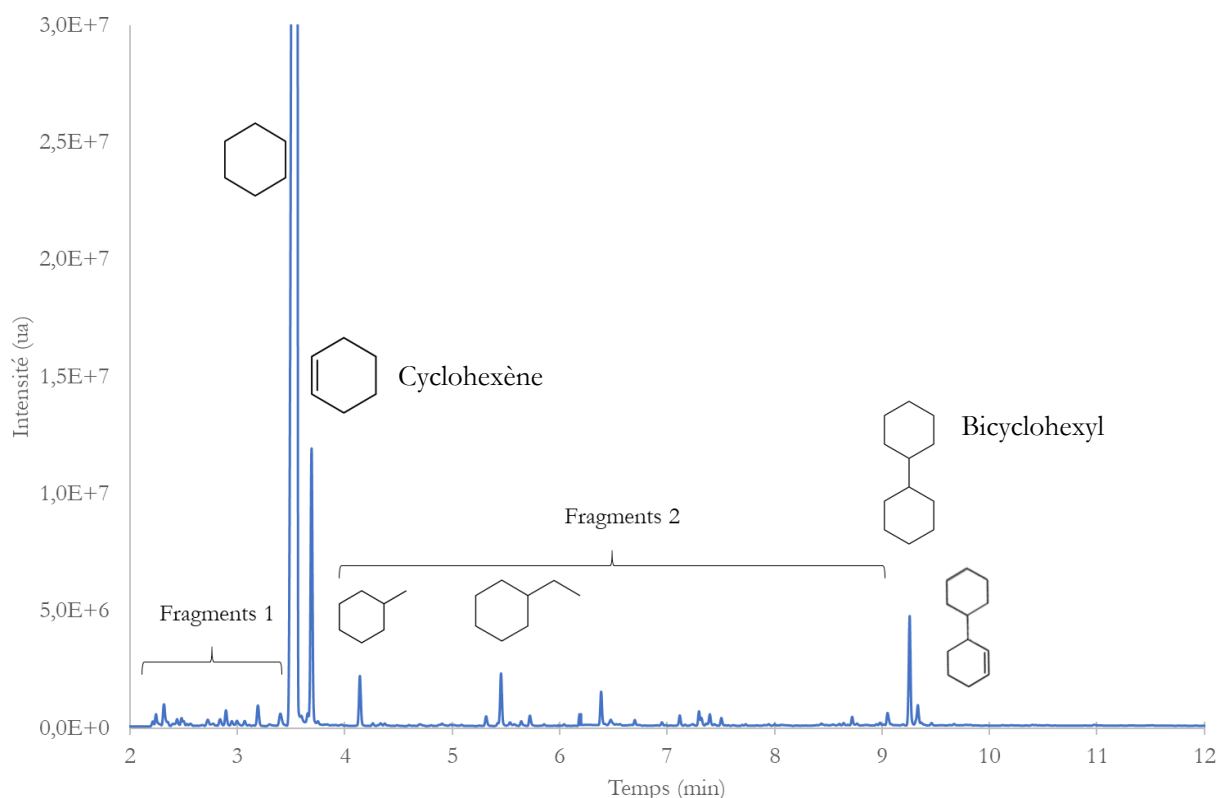
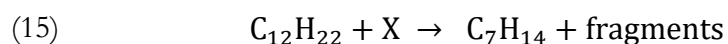
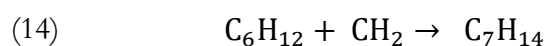
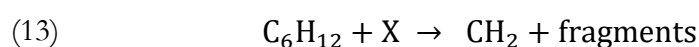


Figure 4.1.10 : chromatogramme GC-FID de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 μ L/min, Argon pur injecté à 1 sccm, tension de 6 kV pic à pic à 1kHz.

Sur ce chromatogramme, les produits majoritaires obtenus sont les produits prédits dans la partie précédente grâce aux données de la littérature : le cyclohexène et le bicyclohexyl. On peut remarquer cependant la présence de molécules supplémentaires à ces deux molécules, comme le méthylcyclohexane.

Les nouvelles molécules créées seront par la suite rassemblées dans deux groupes, appelés « fragmentation 1 » et « fragmentation 2 ». Ces produits possèdent un nombre de carbone non multiple de 6, ce qui montre la présence d'au moins une réaction de fragmentation dans leur processus de production. Les produits dans la première catégorie ont 6 carbones ou moins, et les produits dans la deuxième catégorie en ont au moins 7 et présentent dans une large majorité des cas un cycle de 6 carbones.

Pour la formation du méthylcyclohexane, on peut donc faire l'hypothèse de réactions de ce type :



avec X étant une espèce réactive quelconque, donc $\text{X} = \text{Ar}^*, \text{Ar}^+, \text{e}^-, \text{H}^*$ ou $\text{C}_6\text{H}_{11}^*$.

Le méthylcyclohexane est donc un produit pouvant venir de deux chemins, à savoir les réactions (13) et (14) ou les réactions (12) et (15).

A noter que ces réactions (13) à (15) ne sont pas des étapes mécanistiques : tout porte à croire qu'elles peuvent être à nouveau décomposées en plusieurs étapes.

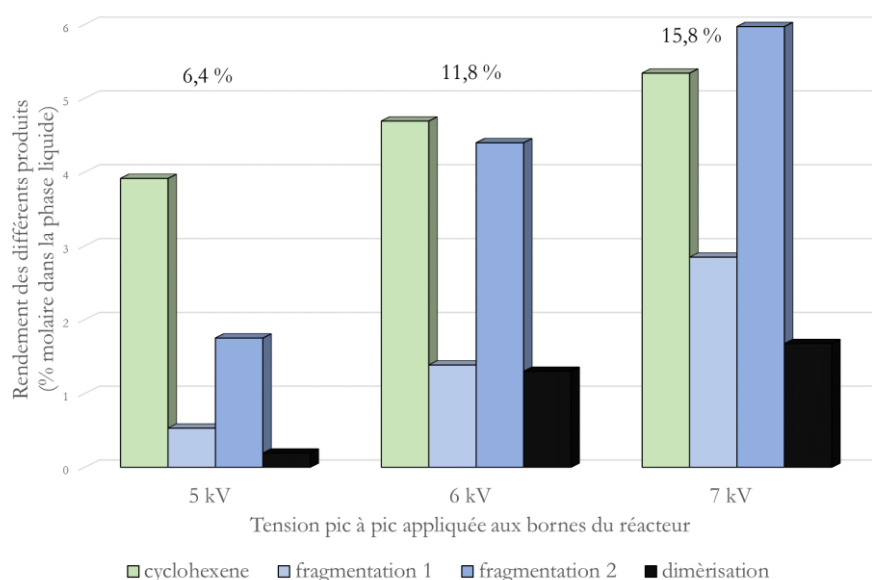


Figure 4.1.11 : Rendement des différents produits, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, argon pur injecté à 1 sccm, tension variable et fréquence 1 kHz.

La figure 4.1.11 présente par ailleurs la composition de la phase organique en sortie de réacteur. On peut voir notamment une large majorité de cyclohexène par rapport au bicyclohexyl. Or simulation nous avait donné un rapport de 7/10, la majorité allant au bicyclohexyl. Il y a donc une inversion de la sélectivité. Cela montre les limites de notre modèle numérique, dans lequel aucune réaction de consommation des produits n'a été ajoutée. La présence des produits de fragmentation est une preuve que des réactions supplémentaires sont à l'œuvre dans le plasma, et ont donc un impact sur le rapport entre les deux produits prévus. On voit de plus que les produits de fragmentation deviennent majoritaires à plus haute tension.

Dans exactement les mêmes conditions, en remplaçant le cyclohexane par du benzène, la phase organique, lorsqu'elle est analysée, donne le chromatogramme présenté sur la figure 4.1.12.

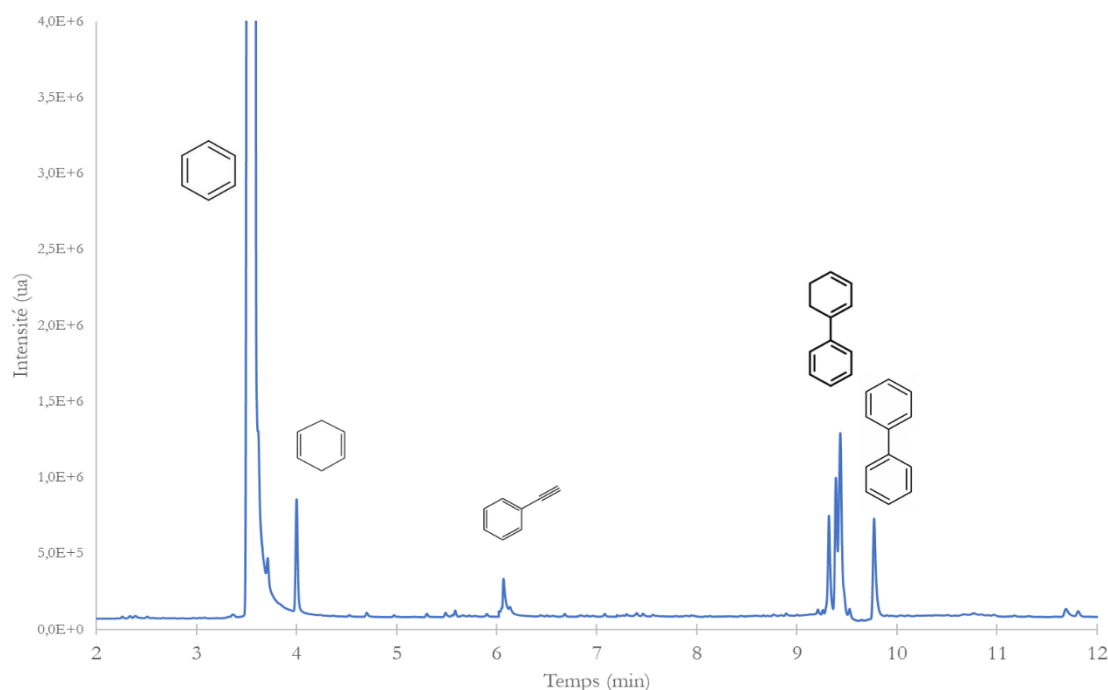


Figure 4.1.12 : chromatogramme GC-FID de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : benzène liquide injecté à 8 μ L/min, argon pur injecté à 1 sccm, tension de 6kV pic à pic à 1 kHz.

On peut remarquer sur cette figure que les molécules issues de la fragmentation du benzène sont nettement moins nombreuses que celles issues du cyclohexane. Nous avons, dans l'ordre de sortie du chromatogramme, le cyclohexadiène, la phényléthyn, et deux dimères, le phénylcyclohexadiène et le biphényl.

Le biphényl est l'équivalent du bicyclohexyl formé avec le cyclohexane. Pour le deuxième dimère, une seule forme a été représentée sur la figure, mais le massif comporte différents isomères que nous n'avons pas été capable d'attribuer spécifiquement. Ce deuxième dimère provient d'une chimie différente, où le radical phényl s'hydrogène dans le même temps. La formation de ces deux produits provoque la formation de dihydrogène.

C'est ce dihydrogène qui est utilisé pour former le cyclohexadiène, provenant de l'hydrogénation du benzène.

Enfin, la phényléthyne est une autre forme de dimérisation. En effet, dans la littérature, l'acétylène C_2H_2 et le benzène C_6H_6 sont fortement liés. La formation du second à partir du premier est étudiée [150], et même brevetée pour certains procédés [151]. Sa décomposition en phase plasma est également déjà connue dans la littérature [152], [153]. La phényléthyne est donc formée de la réaction du benzène avec l'acétylène.

La figure 4.1.13 représente le rendement de chacun des produits obtenus durant l'expérience.

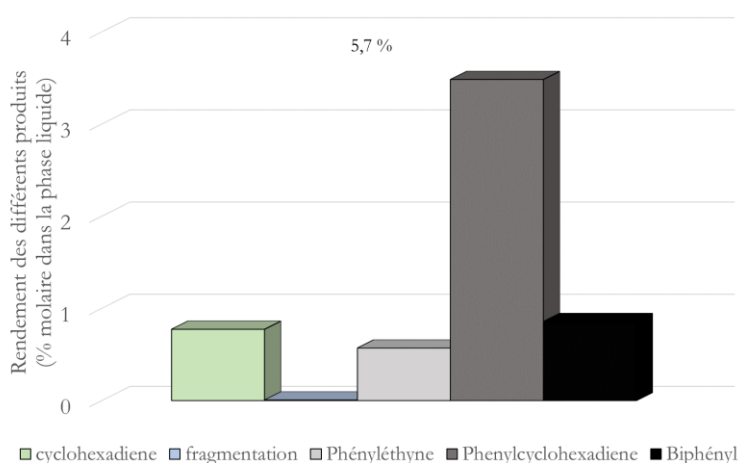


Figure 4.1.13 : Rendement des différents produits, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. Conditions expérimentales : benzène liquide injecté à 8 μ L/min, argon pur injecté à 1 sccm, tension de 6 kV pic à pic à 1kHz.

Sur cette figure, on voit que c'est la production des dimères qui est la plus importante. Il y a très peu de fragmentation. De plus, la conversion molaire, à même tension, est plus faible que dans le cyclohexane.

La chimie à l'œuvre dans la phase gazeuse en présence de benzène est donc différente. C'était prévisible avec les réactions utilisées dans la simulation ; notamment, la réaction (11) nécessite la formation d'une saturation supplémentaire, ce qui est impossible sur le benzène.

Lorsqu'un écoulement biphasique de cyclohexane et d'argon est installé dans un réacteur et qu'une tension entraînant le déclenchement d'un plasma y est appliquée, les produits majoritaires sont, comme le prévoit la littérature, le cyclohexène et le bicyclohexyl. Ce ne sont cependant pas les seuls produits formés ; des réactions parasites de fragmentation ont également lieu.

La chimie semble différente dans le cas du benzène ; les fragments sont moins nombreux, et on assiste à l'hydrogénation du benzène et du dimère.

Ne faisant pas apparaître l'argon dans le bilan de réaction, ces produits seront logiquement retrouvés dans toutes les expériences suivantes.

2. Réaction d'hydroxylation assistée par plasma de dioxygène

Nous avons choisi le dioxygène comme premier gaz faisant partie des réactifs de la réaction. La transformation du cyclohexane en cyclohexanol a un enjeu écologique important au niveau industriel, car ce produit est une pierre angulaire de la production d'acide adipique ou de Nylon 6,6 [65], [66]. Sa production est cependant complexe et notoirement inefficace, car le cyclohexanol est plus réactif que le cyclohexane. Cela impose de garder des conversions faibles, au risque de se retrouver avec des produits de surréactions en trop grande quantité. Cette production utilise également des catalyseurs au cobalt ou au manganèse.

La transformation de benzène en phénol possède un enjeu économique [67], [68]. Produit à plus de 8.9 millions de tonnes par an (chiffre de 2012), c'est un intermédiaire important dans la chimie industrielle, que ce soit pour du plastique, des produits pharmaceutiques, ou dans l'agroalimentaire. Son procédé de fabrication (le procédé au cumène) est cependant bien connu (mis au point en 1944) et fortement optimisé (plus de 90% de rendement industriel).

Utiliser le dioxygène pour provoquer une hydroxylation directe de ces deux molécules permettra donc de valider le procédé de fabrication, tout en ayant des références solides de procédés déjà existant mais possédant chacun un enjeu important.

2.1 Hydroxylation du cyclohexane et du benzène

Du cyclohexane et du dioxygène sont introduits dans le réacteur à un débit respectivement de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ et 1 sccm. Une tension sinusoïdale de 5 kV pic à pic à 1kHz est appliquée aux bornes du réacteur. La phase liquide en sortie de réacteur est collectée et analysée en GC-MS et GC-FID. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 4.2.1.

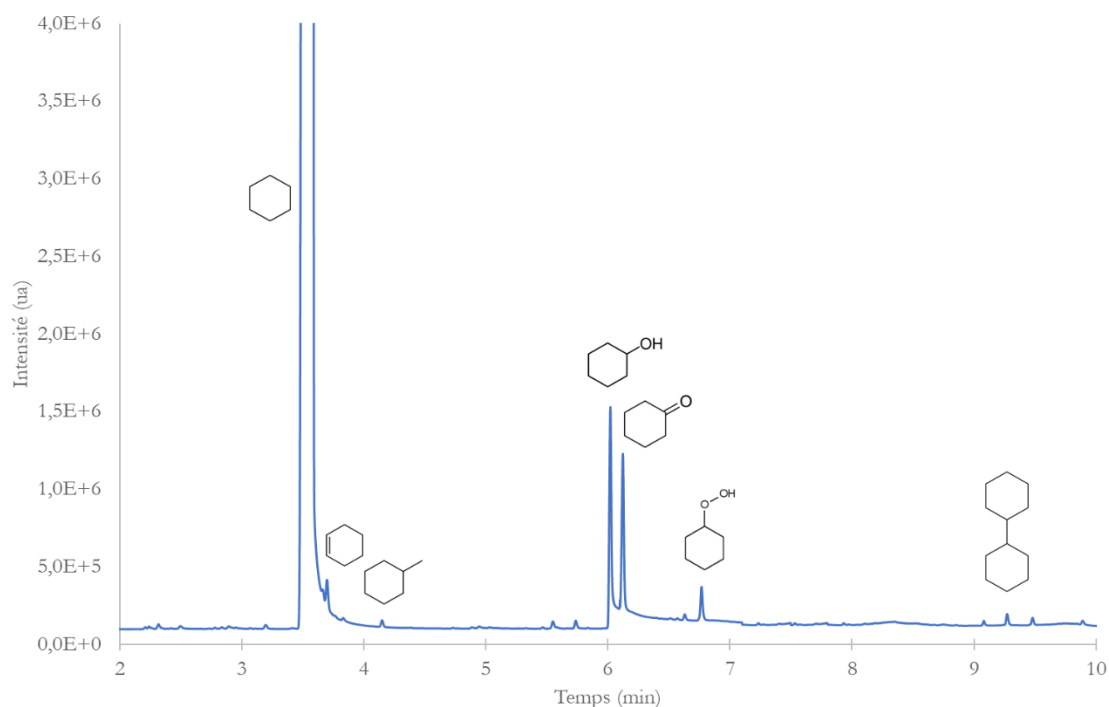


Figure 4.2.1 : chromatogramme GC-FID de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, dioxygène pur injecté à 1 sccm, tension de 5 kV pic à pic à 1 kHz.

Bien que les molécules produites dans la partie précédente soient à nouveau présentes sur ce chromatogramme, le signal qui leur est attribué est très faible. D'autre part, trois nouvelles molécules font leur apparition : cyclohexanol, cyclohexanone, et hydroperoxyde de cyclohexyl.

Les deux premiers produits, cyclohexanol et cyclohexanone, sont usuellement produits ensemble dans un mélange appelé « *K1 oil* », dont la formation industrielle passe par un intermédiaire, qui n'est autre que l'hydroperoxyde de cyclohexyl [65], [66], [120], en présence de catalyseur au cobalt ou au manganèse. Les trois composés sont donc formés par le même mécanisme, et non par oxydation du cyclohexanol par exemple.

Le rendement des différents produits obtenus en fonction de la tension appliquée sur le générateur est présenté sur la figure 4.2.2 et la sélectivité correspondante sur la figure 4.2.3.

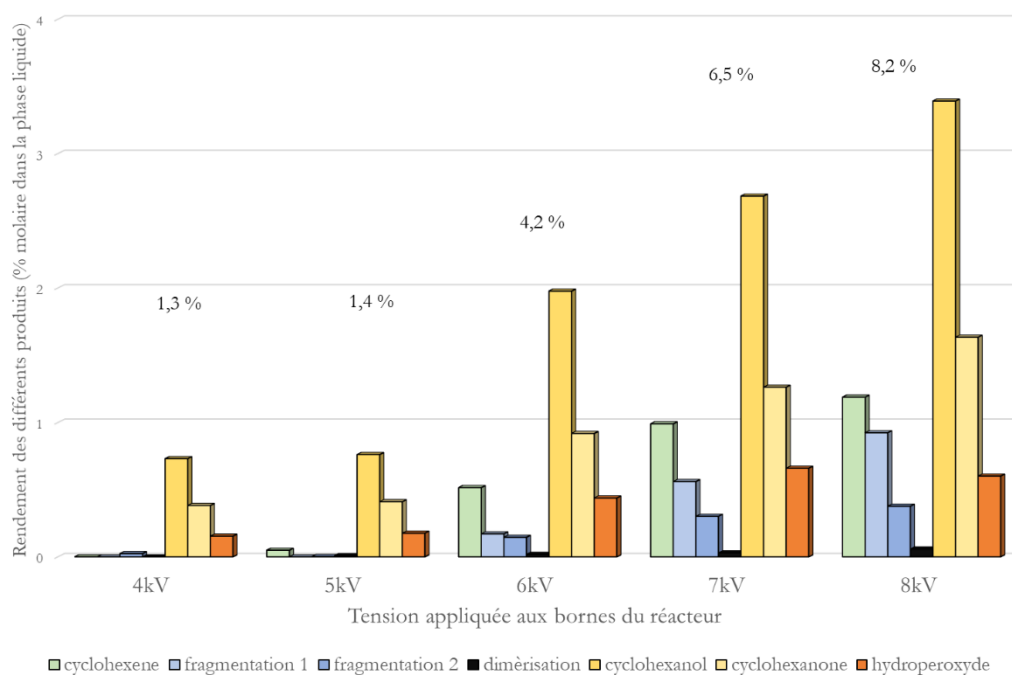


Figure 4.2.2 : Rendement des différents produits, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, dioxygène pur injecté à 1 sccm, tension de 6 kV pic à pic à 1kHz.

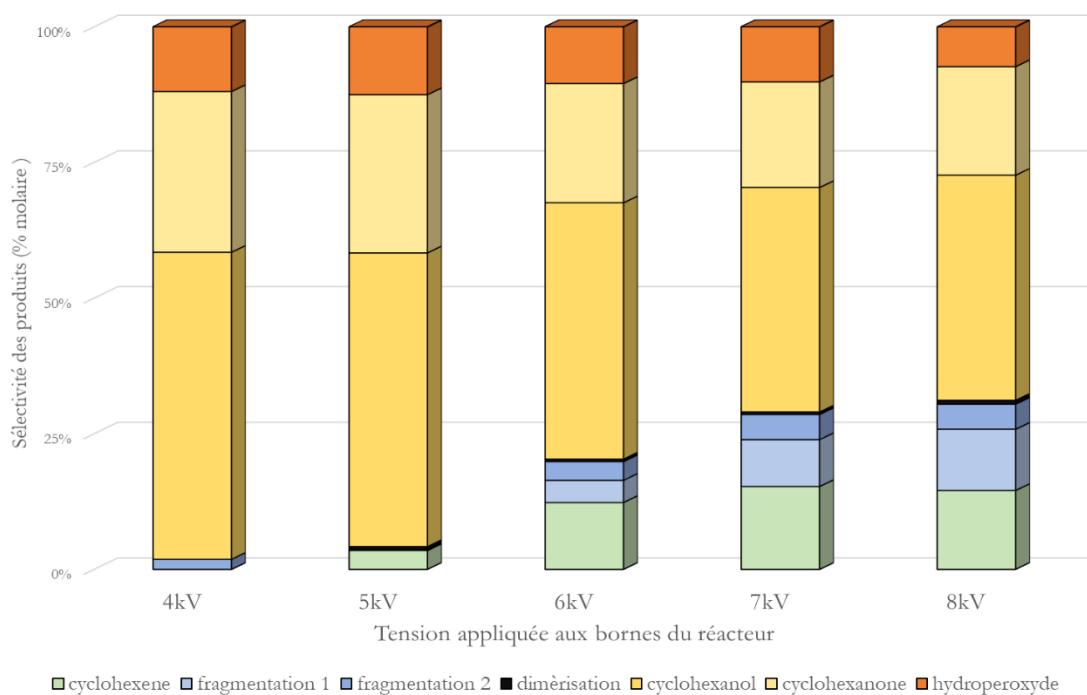


Figure 4.2.3 : Sélectivité des différents produits dans la phase liquide en sortie de réacteur.

La production de *KA oil* en industrie possède un bilan avec une conversion de 5-8% pour une sélectivité légèrement supérieure à 90%, mais nécessite la présence de catalyseurs homogènes ou hétérogènes. C'est d'ailleurs la nature de ceux-ci qui permettent de faire varier le ratio alcool :

cétone. Les résultats obtenus, 4% de conversion avec 80% de sélectivité à 6 kV, 8% de conversion avec 70% de sélectivité à 8 kV, approchent donc de ce qui se fait en industrie – nous parlons ici d’une sélectivité totale, comprenant les trois produits oxydés. Une optimisation du procédé dans son ensemble pourrait faire augmenter la production horaire ainsi que le rendement, tout en conservant une telle sélectivité. De plus, dans notre procédé, l’hydroperoxyde n’est pas complètement consommé. Il est donc possible de coupler la deuxième étape du procédé industriel afin de consommer entièrement cet intermédiaire.

D’un autre côté, l’hydroxylation du benzène donne du phénol. Ce procédé est à la fois bien mieux connu et maîtrisé en industrie et bien plus important en tonnage, atteignant une production de 9 millions de tonnes par an pour un rendement de plus de 90% et une sélectivité en produit valorisable (l’acétone est un produit secondaire de la réaction) de près de 100% [67], [68].

Du benzène et du dioxygène sont introduits dans le réacteur dans des conditions strictement similaires à l’expérience précédente avec le cyclohexane. La phase liquide en sortie de réacteur est collectée et analysée en GC-MS et GC-FID. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 4.2.4.

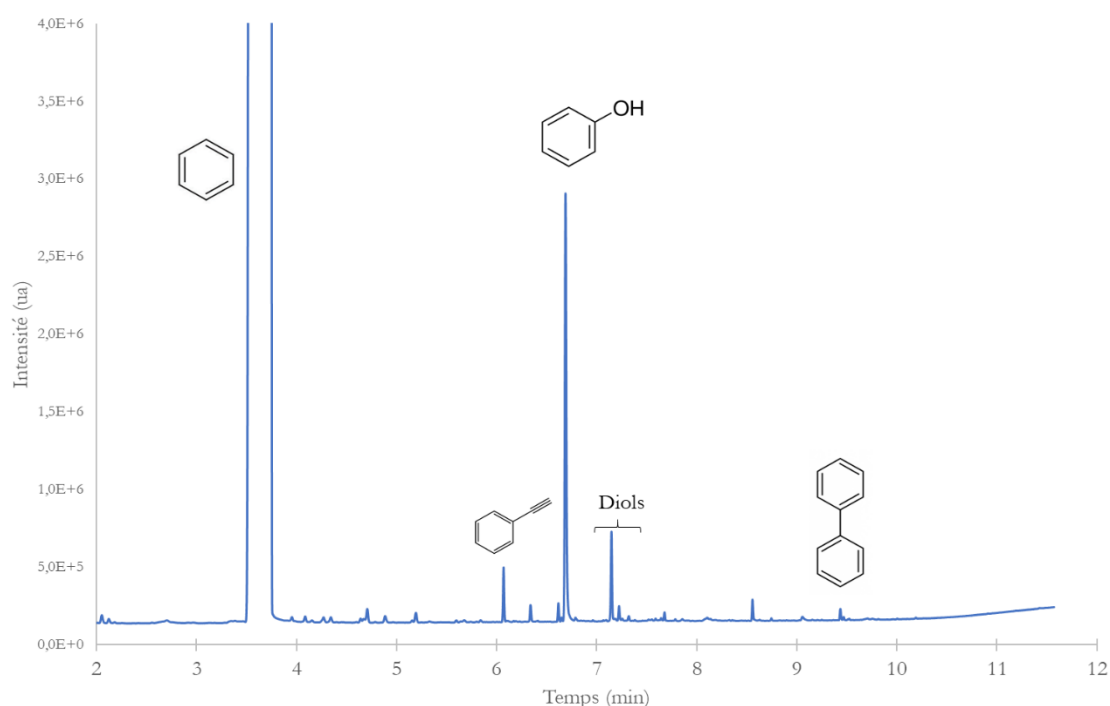


Figure 4.2.4 : chromatogramme GC-FID de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : benzène liquide injecté à 8 μ L./min, dioxygène pur injecté à 1 sccm, tension de 5 kV pic à pic à 1 kHz.

A nouveau, les molécules produites par auto-réactions sont détectables en sortie de réacteur mais dans des proportions minimales. Le produit majoritairement détecté est le phénol, qui lui ne peut s’accompagner d’une cétone. Cependant, des produits de surhydroxylation apparaissent : pyrocatechol, résorcinol, hydroquinone (les trois isomères du benzènediol).

Cependant, la production du phénol en industrie se fait généralement par le procédé au cumène, qui, bien que nécessitant plusieurs catalyseurs ainsi que des conditions d'opération difficiles (250°C et jusqu'à 30 bars de pression), donne un rendement supérieur à 90% [67], [68]. L'hydroxylation du benzène par voie plasma est donc un enjeu moins important.

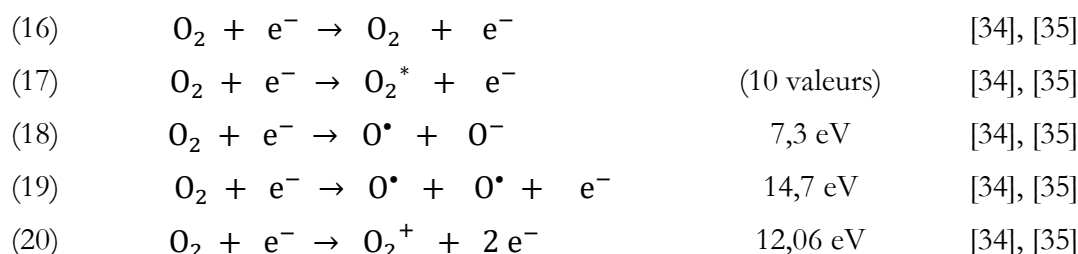
Le passage de cyclohexane liquide à proximité d'un plasma de dioxygène provoque la formation de trois composés majoritaires, le cyclohexanol, la cyclohexanone, et l'hydroperoxyde de cyclohexyle, qui sont également formés au cours des procédés industriels. Dans ces conditions, les produits issus des auto-réactions du cyclohexane sont très peu formés, et la sélectivité ne descend pas sous les 70%.

Le cyclohexane et le benzène réagissent de la même façon, si ce n'est que le benzène ne peut former de cétone. Là encore, les produits d'auto-réactions sont très faiblement présents, mais on peut observer la formation des trois diols.

2.2 Réactions chimiques mises en jeu

Pour les réactions chimiques mises en jeu dans l'expérience précédente, on se limitera à nouveau au cyclohexane.

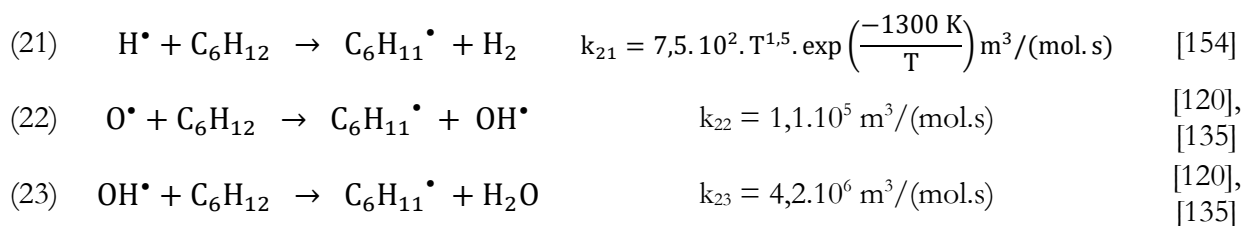
Les réactions d'impact électronique sont les suivantes [33]–[35], [120] :



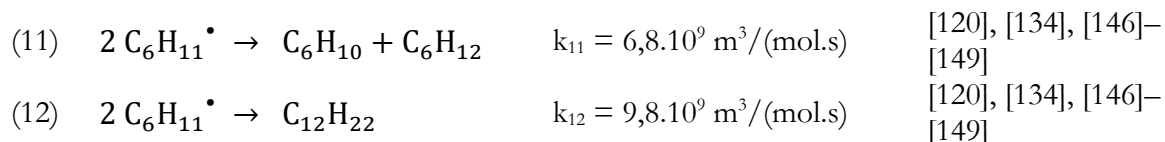
La réaction (16) est une réaction d'impact électronique élastique. La réaction (17) est une réaction d'excitation qui en regroupe dix ; chacune d'entre elle correspond à une réaction d'excitation spécifique entrée individuellement dans le modèle. Les énergies électroniques correspondantes sont : 0,20 ; 0,38 ; 0,57 ; 0,75 ; 0,98 ; 1,63 ; 4,5 ; 6,0 ; 8,4 ; 9,97 eV [34], [35].

On retrouve ensuite une réaction d'attachement dissociative (18), une réaction d'excitation dissociative (19) et une réaction d'ionisation (20).

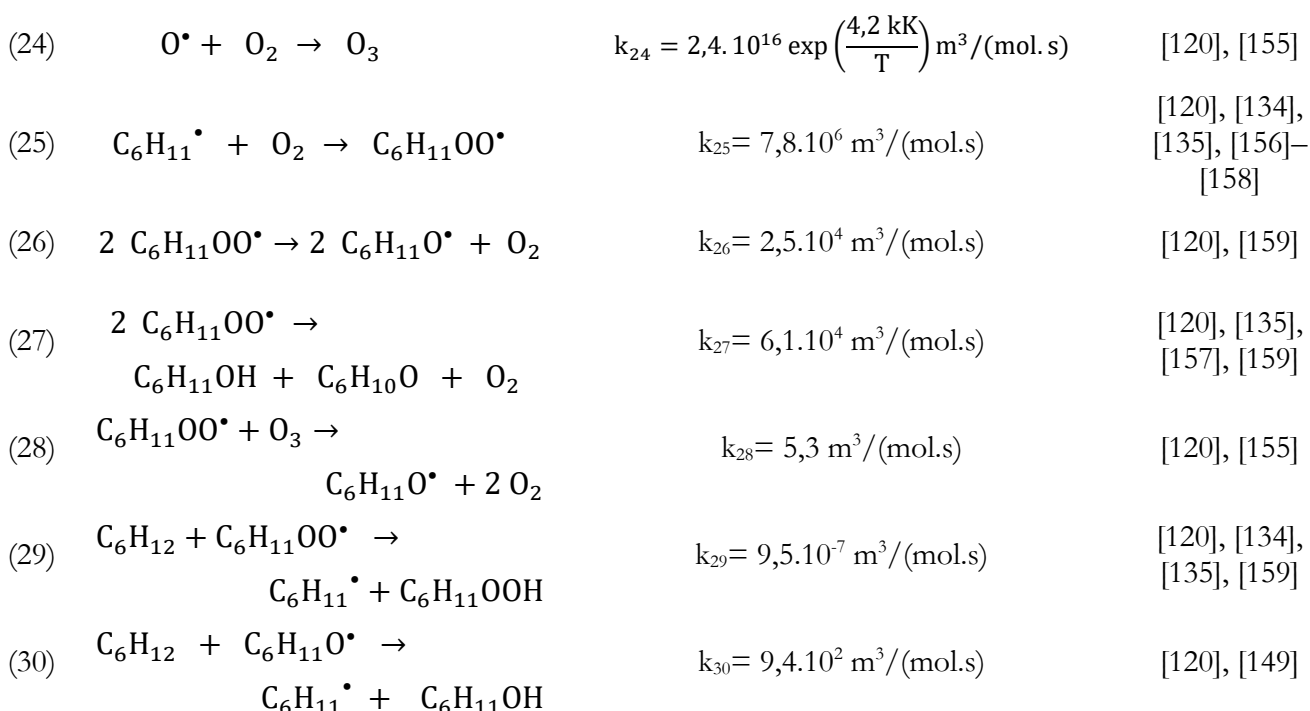
Nous avons ensuite les réactions de formation du radical cyclohexyl (formation primaire) :



Bien entendu, on retrouve à nouveau les auto-réactions radicalaires :



A ces réactions, on ajoute ici les réactions avec l'oxygène :



On omettra encore les réactions aux parois, ainsi que les réactions dont les produits sont les réactifs initiaux de l'expérience. On voit néanmoins que les réactions (23) et (24) sont génératrices de radicaux cyclohexyl que l'on appellera secondaires, car leur processus de génération passe par un premier radical cyclohexyl, généré par une formation primaire.

La formation des trois composés majoritaires passe donc par un premier radical, le $\text{C}_6\text{H}_{11}^\bullet$, (réaction (4), (8), (23), (24)) qui se transforme ensuite en radical $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OO}^\bullet$ (réaction (19)). Trois chemins partent ensuite de celui-ci : formation du mélange KA, par la réaction (21), formation d'un

troisième radical, par les réactions (20) et (22), qui conduira à la formation du cyclohexanol, et hydrogénation, par la réaction (23).

J. Wengler [120] a montré que les réactions (20) et (21) se déroulent en phase gazeuse et en phase liquide, et que la constante représente bien plus la réaction en phase gazeuse ; que la réaction (22) se déroule uniquement en phase gazeuse ; et que la réaction (23) se déroule exclusivement en phase liquide.

On remarque que la réaction (21) provoque l'apparition du cyclohexanol et de la cyclohexanone de manière équimolaire, alors que les réactions (20) et (22) vont aboutir à la formation spécifique de cyclohexanol. S'il s'agit des uniques voies de production de ces deux molécules, alors il sera impossible de produire la cyclohexanone sans cyclohexanol ; le ratio pourra malgré tout être modifié en jouant sur les vitesses de réaction. Dans le procédé industriel, ce ratio est également modifié par la nature du catalyseur.

La littérature prévoit donc, lors de la création d'un plasma de dioxygène contenant du cyclohexane, la formation de trois composés majoritaires : le cyclohexanol, la cyclohexanone et l'hydroperoxyde de cyclohexyl. Ces trois composés ont été retrouvés lors des expériences.

L'analyse des réactions élémentaires nous apprend également que la formation de ces trois espèces passe systématiquement par le radical de l'hydroperoxyde, $C_6H_{11}OO^{\bullet}$.

2.3 Etude de répétabilité de la fabrication de réacteurs

Les réacteurs utilisés pour ces expériences sont des prototypes que nous fabriquons. Une étude sur la répétabilité de tout le processus de production de phénol, processus dans lequel un certain nombre de paramètres ont été fixés afin d'explorer au mieux la répétabilité de la fabrication. Cependant, des facteurs extérieurs tels que la méthode de prélèvement, d'injection, de détection par le FID, ne peuvent être totalement exclus. Tout a cependant été fait pour limiter ces facteurs extérieurs pour maximiser la part de la fabrication dans cette étude de répétabilité.

Pour cela, deux séries de 5 réacteurs ont été fabriquées. Dans la première, les parties du réacteur (lames et lamelles, NOA, moule), ont été sélectionnées de manière aléatoire. Dans la seconde série, ces parties ont été soigneusement choisies de façon à ce qu'elles soient le plus identiques possible : lames en verre provenant de la même boîte, introduites ensemble dans l'évaporateur, de même pour les lamelles dans le *sputtering*, utilisation du même moule et du même flacon de NOA.

Ces dix réacteurs ont ensuite accueilli chacun l'expérience benzène + plasma O_2 décrit dans la partie 2.1 de ce chapitre. Cette expérience a été choisie pour son nombre très faible de produits et de sous-produits. Du benzène et du dioxygène sont donc introduits dans le réacteur à un débit respectivement de 8 $\mu L/min$ et 1 sccm. Une tension sinusoïdale de 6 kV pic à pic à 1kHz est

appliquée aux bornes du réacteur. Cette tension n'est pas modifiée ; l'amplificateur haute tension est coupé entre les différents réacteurs, sans que le GBF ne soit manipulé. Après déclenchement du plasma, le liquide est évacué pendant 5 minutes, puis collecté et analysé pendant les 20 minutes suivantes.

La proportion en phénol, en diol (les trois formes ont été additionnées), et en biphényl, est ensuite déterminée et présentée sur le tableau 4.2.5.

	Molécule	Proportion moyenne dans la phase liquide en sortie (%)	Etendue de la proportion sur les 5 réacteurs (%)	Ecart type (% de la proportion moyenne)
Réacteurs 1 à 5	Phénol	1,91	1,02	18,5
	Diol	0,32	0,25	25,6
	Biphényl	0,05	0,02	27,7
Réacteurs 6 à 10	Phénol	1,87	0,89	16,2
	Diol	0,32	0,21	24,9
	Biphényl	0,05	0,02	27,6

Tableau 4.2.5 : Proportions des différents composés obtenus dans la même expérience sur plusieurs réacteurs fabriqués pour l'étude.

Un écart type d'environ 20% de la moyenne nous permet de dire que le processus de fabrication est suffisamment fiable pour être exploité. Il est cependant nécessaire de répéter chaque résultat plusieurs fois, avec plusieurs réacteurs, car les variations de concentration que l'on cherche à détecter sont parfois inférieures à ces 20%. Pour la suite des expériences, chaque résultat cité est donc une moyenne obtenue sur plusieurs expériences et plusieurs réacteurs.

Les réacteurs préparés avec beaucoup plus d'attention présentent des résultats très similaires à ceux dont les composants étaient génériques. On voit donc que l'écart type n'est pas dû aux différences de matières premières ou à des différences de dépôts, ou même de moule utilisé (rappelons que chaque moule est fabriqué sur le même contre-moule afin d'avoir une épaisseur de canal constante).

Il faut cependant faire attention aux facteurs extérieurs : dans l'expérience menée, le pas de détection du FID est visible dans les résultats obtenus avec le biphényl. Bien évidemment, ce genre de limite a un effet sur l'écart type et l'erreur faite sur un tel résultat.

L'expérience montre que le résultat obtenu lors d'une expérience menée avec un unique réacteur possède une incertitude relativement importante.

Cependant, l'écart type nous permet de voir qu'avec des résultats compilés sur un nombre assez important de réacteur permet de réduire cette incertitude et que ces résultats peuvent être présentés comme répétable.

2.4 Hydroxylation en réacteur en verre

Afin de s'affranchir de la NOA, polymère ayant peut-être un rôle dans la réaction chimique, des réacteurs en verre ont été achetés afin d'être comparé avec les réacteurs utilisés jusque-là. Ces réacteurs ont la propriété d'être entièrement en verre, et donc d'être à la fois plus répétable et plus chimiquement inerte, ce qui permettrait à la fois de passer des solvants différents actuellement non compatibles avec la NOA et de nettoyer l'intérieur du canal.

Une étude a été menée avec l'un des réacteurs en verre afin d'étudier les potentielles différences avec un réacteur en NOA. On rappelle que, comme cela a été vu dans le chapitre 3, partie 2, que la tension doit être multipliée par 3 pour créer le même champ réduit à l'intérieur du réacteur, et ce à cause de la plus grande épaisseur de diélectrique entre les deux électrodes.

Du cyclohexane et du dioxygène sont introduits dans le réacteur en verre à un débit respectivement de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ et 1 sccm. Une tension sinusoïdale de 10 kV à 1kHz est appliquée aux bornes du réacteur. La tension est ensuite augmentée jusqu'à 20 kV pic à pic par pas de 2 kV. Les conditions expérimentales sont donc similaires à celles lors de l'analyse de l'hydroxylation du cyclohexane dans le réacteur en NOA. La phase liquide en sortie de réacteur est collectée et analysée en GC-MS et GC-FID. Les proportions des produits obtenus dans la phase liquide sont présentées sur la figure 4.2.6, au côté de celles obtenues dans un réacteur en NOA. La sélectivité de ces produits est présentée sur la figure 4.2.7.

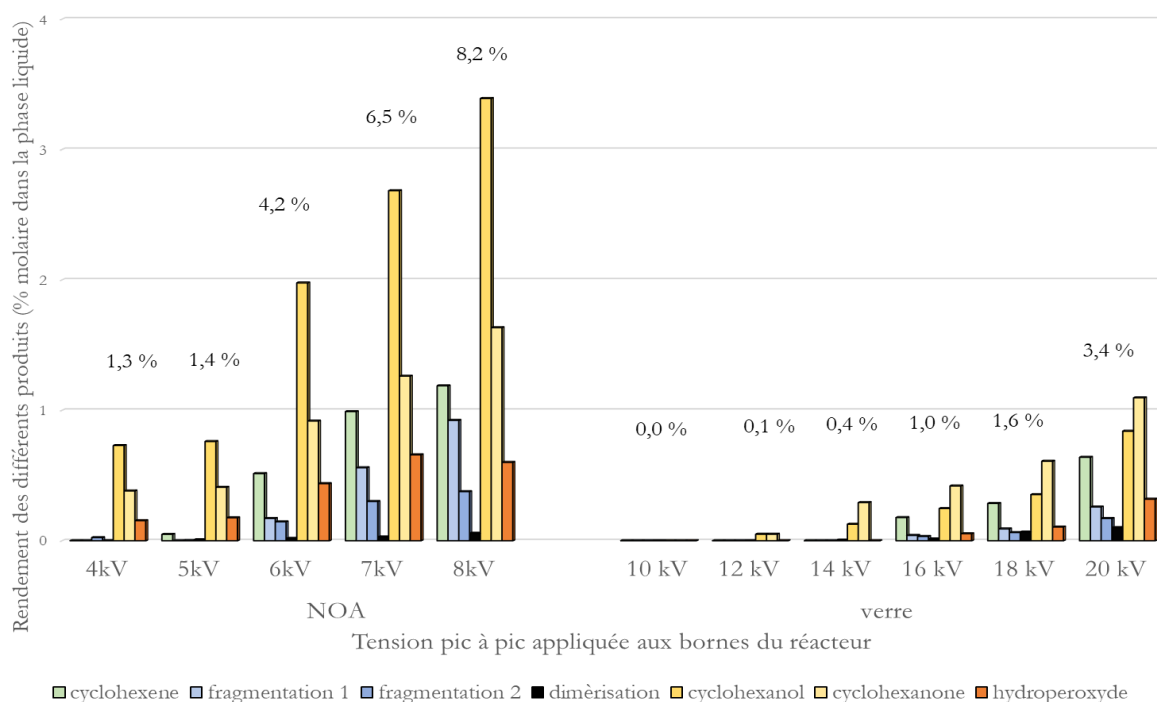


Figure 4.2.6 : Rendement des différents produits, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, dioxygène pur injecté à 1 sccm, tension de 6 kV pic à pic à 1kHz, dans un réacteur en verre.

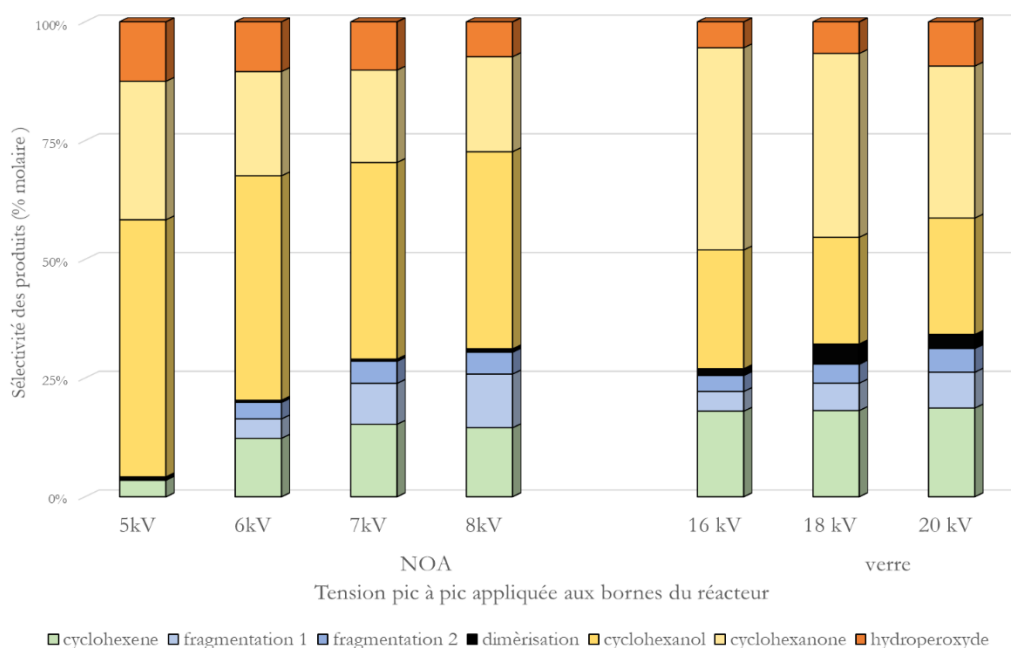


Figure 4.2.7 : Proportions dans la phase liquide en sortie des produits majoritaires

On voit sur la figure 4.2.6 qu'à tension équivalente (5 pour 15, 7 pour 21 kV), le réacteur en NOA produit une conversion bien plus importante. De plus, il y a une inversion du produit majoritaire entre cyclohexanol et cyclohexanone. Lorsque l'on regarde la sélectivité de la réaction, la proportion de produits d'auto-réactions reste similaire entre les deux réacteurs. On observe également l'inversion entre alcool et cétone, et on voit que la proportion en hydroperoxyde augmente avec la tension. Enfin, la proportion de dimérisation augmente, et on a donc, à conversion identique, une augmentation de la part des produits d'auto-réactions.

Il est donc probable que dans l'un des deux réacteurs, il y ait des réactions de surface qui favorise l'un ou l'autre des produits. Il est également possible que ce soit une oxydation de l'alcool, formant ainsi la cétone de façon majoritaire. Une étude plus poussée de ces interactions de surface semble donc être importante pour comprendre la chimie qui se déroule au cours de la réaction. Enfin, il est difficile à ce stade de parler de meilleures performances de l'un ou l'autre de ces réacteurs. Une comparaison plus poussée, axée sur l'amination du cyclohexane, sera présentée dans la partie 4 du chapitre 5, et tentera de répondre à cette question.

Lorsqu'un écoulement biphasique de cyclohexane et de dioxygène est installé dans un réacteur et qu'une tension entraînant le déclenchement d'un plasma y est appliquée, les produits majoritaires sont, comme le prévoit la littérature, le cyclohexanol, et l'hydroperoxyde de cyclohexane. Les produits identifiés comme provenant d'auto-réactions sont également identifiables, mais sont minoritaires, en particulier à basse tension.

Lorsque la même expérience est faite avec le benzène, le phénol est le composé majoritaire. Cependant, si ce procédé de conversion du cyclohexane peut être industriellement intéressant, ce n'est pas le cas de la production de phénol, bien plus facilement produit dans le monde.

Cette première étude a également permis de valider la répétabilité de la fabrication des réacteurs, bien qu'un degré d'incertitude demeure, et montre également que les réacteurs en verre peuvent avoir des performances similaires que les prototypes fabriqués au laboratoire.

3. Valorisation du CO₂ dans un réacteur plasma par carbonylation et carboxylation du cyclohexane

Le CO₂ est le déchet de la production énergétique actuelle, produit final de toute combustion complète. Non toxique, il est souvent rejeté dans l'atmosphère, car en tant que carbone de degré d'oxydation maximal, il est très stable cinétiquement et thermodynamiquement, et nécessite donc une énergie importante, ou des catalyseurs puissants, pour le convertir [141].

D'un autre côté, le CO₂ est reconnu en chimie comme un bloc monocarboné abondant, bon marché, recyclable et non toxique. Dans ces conditions, la fixation chimique du CO₂ sur des molécules organiques, transformés en produits chimiques à plus forte valeur ajoutée, gagne un intérêt considérable de nos jours [72], [74]–[76].

S'il est possible de greffer une molécule de dioxyde de carbone sur le cyclohexane, ou autrement dit de carboxyler ou de carbonyler (greffe d'un CO) cette molécule, comme cela a été fait dans la partie précédente avec le dioxygène, le procédé prendrait un intérêt économique autrement plus important.

Nous resterons dans le réacteur en NOA pour le moment.

3.1 Plasma de dioxyde de carbone

Du cyclohexane et du dioxyde de carbone sont introduits dans le réacteur à un débit respectivement de 8 µL/min et 1 sccm. Une tension sinusoïdale de 3 kV pic à pic à 1 kHz est appliquée aux bornes du réacteur, puis augmentée petit à petit jusqu'à une tension de 10 kV pic à pic. Les premiers signes de déclenchement d'un plasma apparaissent vers 5 kV. La phase liquide en sortie de réacteur est collectée et analysée en GC-MS et GC-FID. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 4.3.1.

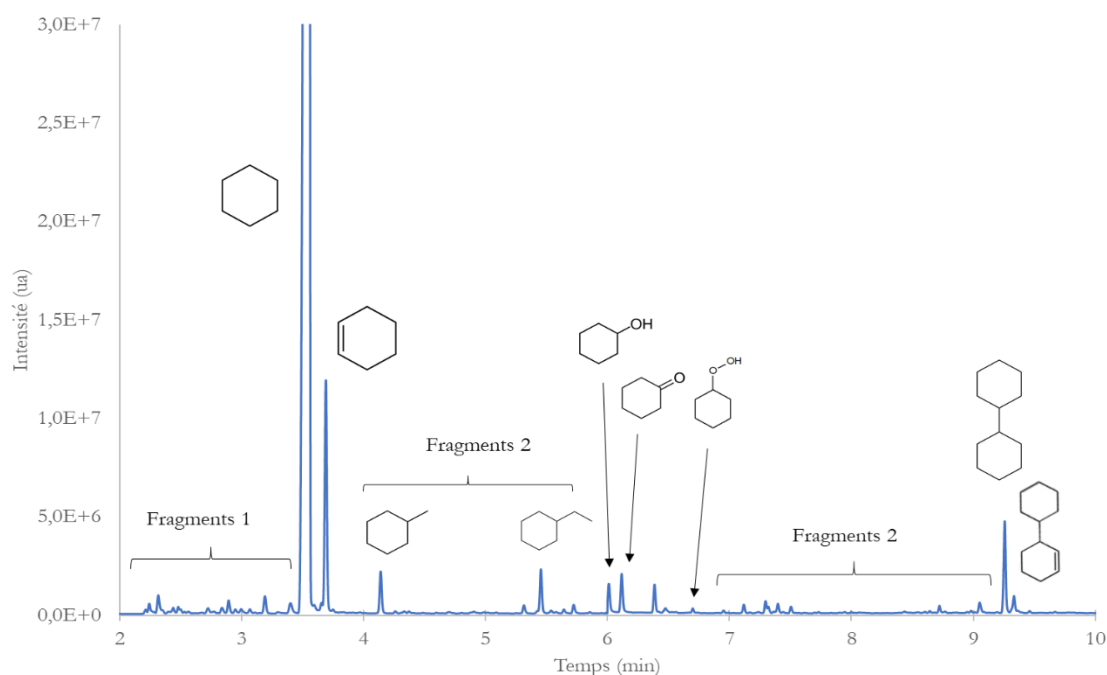


Figure 4.3.1 : chromatogramme GC-FID de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, dioxyde de carbone pur injecté à 1 sccm, tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

Sur ce chromatogramme, on voit apparaître naturellement les produits d'auto-réactions, mais également des produits d'hydroxylation précédemment obtenus avec un plasma de dioxygène. Or, lors de l'analyse du CO_2 par μGC , la concentration en dioxygène dans le gaz était sous la limite de détection de l'appareil. On peut donc dire que le gaz injecté ne contient pas de dioxygène.

Il est difficile de savoir si le carbone du CO_2 a été greffé ou non. En effet, si le carbone a été greffé seul, il serait indétectable parmi les produits d'auto-réactions. D'autre part, le logiciel de reconnaissance des spectres de masse n'a pas reconnu, même parmi les plus petits pics, de fragments correspondant à un aldéhyde ($m/z = 29$) ou à un acide carboxylique ($m/z = 45$).

La même expérience a été renouvelée avec du benzène comme substrat liquide. Du benzène et du dioxyde de carbone sont introduits dans le réacteur à un débit respectivement de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ et 1 sccm. Une tension sinusoïdale de 8 kV pic à pic à 1kHz est appliquée aux bornes du réacteur. La phase liquide en sortie de réacteur est collectée et analysée en GC-MS et GC-FID. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 4.3.2.

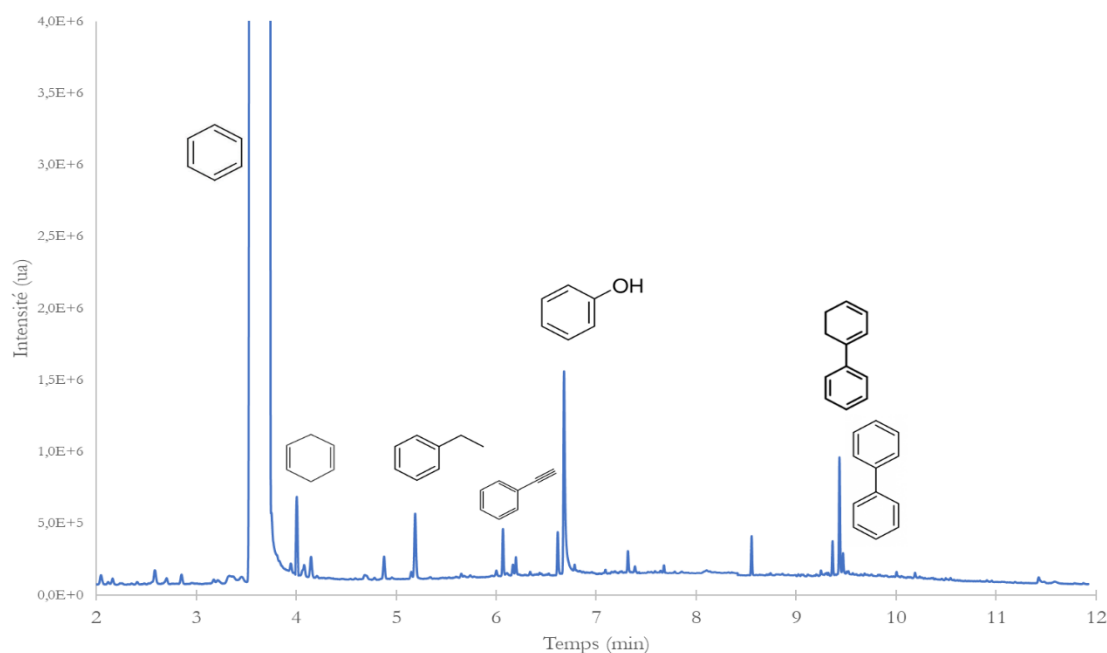


Figure 4.3.2 : chromatogramme GC-FID de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : benzène liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, dioxyde de carbone pur injecté à 1 sccm, tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

Les résultats sont similaires à l'expérience sur le cyclohexane : les produits observés sont les produits issus des deux expériences précédentes, avec un plasma d'argon et un plasma de dioxygène. Le phénol est même présent en plus grande quantité que les produits d'auto-réactions.

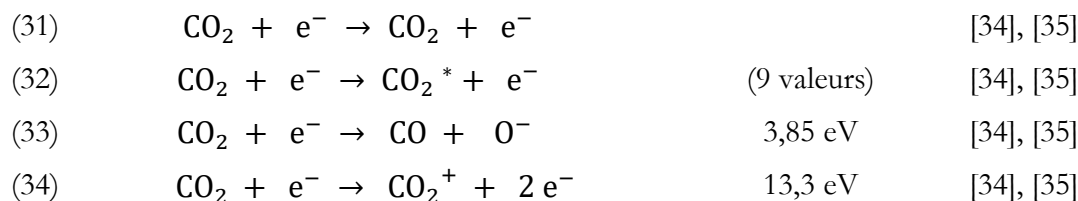
Il convient donc de se poser la question suivante : d'où vient l'oxygène greffé sur la molécule organique ?

Un plasma de dioxyde de carbone ne semble pas générer de réaction de carboxylation ou de carbonylation.

Cependant, bien que le dioxygène n'ait pas été introduit dans le réacteur, des réactions d'hydroxylation ont lieu. En l'absence d' O_2 dans le mélange gazeux, le CO_2 semble être une source d'oxygène.

3.2 Formation de CO dans le microréacteur

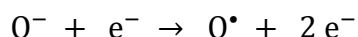
Lorsque l'on regarde la simulation informatique des impacts électroniques sur le dioxyde de carbone, ces deux réactions apparaissent [33]–[35] :



La réaction (31) est une réaction d'impact électronique élastique. La réaction (32) est une réaction d'excitation qui en regroupe neuf ; chacune d'entre elle correspond à une réaction d'excitation spécifique entrée individuellement dans le modèle. Les énergies électroniques correspondantes sont : 0,17 ; 0,25 ; 0,29 ; 0,34 ; 0,42 ; 0,50 ; 2,5 ; 7,0 ; 10,5 eV [34], [35].

On retrouve ensuite une réaction d'attachement dissociative (33) et une réaction d'ionisation (34).

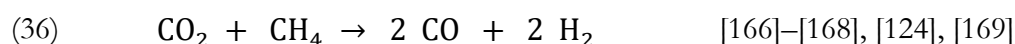
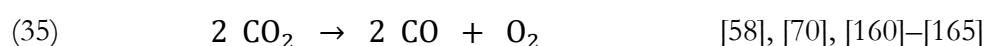
Dans ces bases de données, la réaction (25) commence pour des impacts d'électrons à 3,85 eV et la réaction (26) pour des impacts d'électrons à 13,7 eV. Donc la réaction (25) sera bien plus importante que la réaction (26), d'autant plus que dans un champ électrique de 200 Td (valeur obtenue par simulation) dans le dioxyde de carbone, les électrons ont une énergie moyenne de 5,5 eV [34]. De plus, pour l'oxygène négatif, toujours dans ces mêmes simulations, on a la réaction :



qui commence dès que les électrons ont une énergie de 1,46 eV [34].

Dans notre réacteur, il est probable que le champ électrique déclenche une avalanche d'électrons provoquant la dissociation du CO₂ en CO et O[•], qui lui-même peut se rassembler en O₂. A partir de là, il est complètement compréhensible d'observer les produits d'hydroxylation lors des expériences qui ont été faites.

La dissociation du dioxyde de carbone par voie plasma, pour former le CO, a déjà été étudiée dans la littérature. Deux procédés majoritaires peuvent être identifiés : la dissociation directe du CO₂ en CO et O₂, et la combinaison de CO₂ avec CH₄ pour former CO et H₂, mélange appelé gaz de synthèse, ou *syngas* en anglais.



Dans le premier procédé, les rendements sont disparates, atteignant 11 % [160] ou 90 % [161], à basse pression [162]–[164] ou à pression atmosphérique [70], et même parfois en présence d'un catalyseur [58], [165].

Le deuxième procédé est plutôt utilisé à pression atmosphérique avec [166]–[168] ou sans catalyseur [124], [168], [169], et est étudié spécifiquement pour la production de *syngas* plutôt que du CO. Le *syngas* est très utilisé dans des réactions de combustion, mais il est possible de l'utiliser dans la synthèse d'hydrocarbures [170].

Les deux configurations, c'est-à-dire dioxyde de carbone associé ou non au méthane, vont être étudié ici. La première permettra d'expliquer les conclusions de la partie précédente. Cependant, la

production d'un gaz composé de CO et O₂ n'est pas utilisable dans notre procédé, puisqu'on a vu que le dioxygène est réactif et provoquera l'hydroxylation du cyclohexane. La deuxième configuration a cet intérêt qu'elle ne produit pas de dioxygène libre, l'oxygène étant consommé par la formation du deuxième monoxyde de carbone. Il serait ainsi possible d'associer un premier réacteur provoquant la conversion de CO₂ en CO, et d'utiliser directement le CO dans un second réacteur avec du cyclohexane.

Un écoulement de CO₂ pur de 1 sccm est mis en place dans le réacteur. La sortie est reliée à la μ GC pour une analyse du gaz en sortie de réacteur. Une tension de 5 kV pic à pic de fréquence 1 kHz est appliquée aux bornes du réacteur. La figure 4.3.3 représente le chromatogramme (colonne 1 uniquement) obtenu avant (a) et après (b) application de la haute tension.

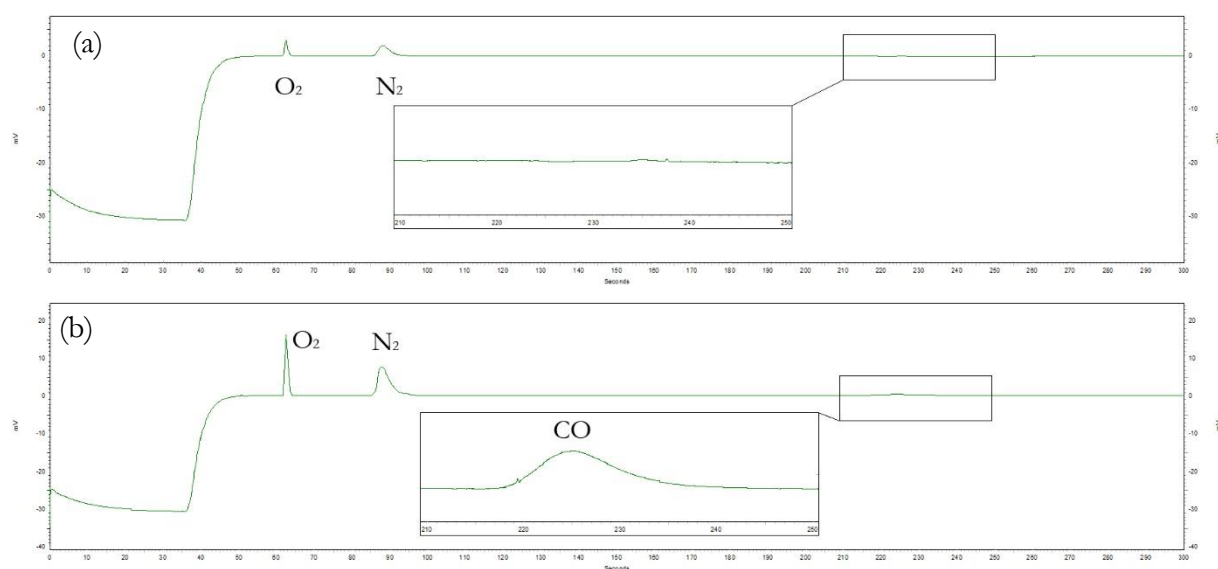


Figure 4.3.3 : chromatogramme GC-TCD de la phase de sortie du réacteur, dans lequel du dioxyde de carbone s'écoule à 1 sccm. (a) Avant l'application de la haute tension, (b) après l'application de la haute tension. Conditions expérimentales : dioxyde de carbone pur injecté à 1 sccm, tension de 5 kV pic à pic à 1 kHz.

Sur ce chromatogramme, la présence d'air est due au débit trop faible d'entrée dans la μ GC, qui injecte une fraction d'air ambiant dans l'échantillon pour compenser (après la sortie du réacteur).

La comparaison entre les deux chromatogrammes montre donc l'apparition du monoxyde de carbone dans le réacteur lorsqu'une haute tension est appliquée. De plus, la fraction de dioxygène augmente également par rapport au diazote ; du dioxygène est également créé dans le réacteur. Enfin, le débit passe de 1 sccm avant que la tension soit appliquée à 1,1 sccm environ après ; la réaction chimique produit, en mole, plus de gaz qu'elle n'en consomme.

Comme nous l'avons dit, le mélange CO/O₂ n'est pas utilisable tel quel dans un réacteur plasma diphasique. Cependant, cette réaction présente un intérêt : elle peut servir de source de carbone in situ pour une réaction de carbonylation de chimie classique qui ne serait pas perturbée par la présence de CO₂ ou d'O₂ [171]–[173]. Un procédé microfluidique double peut-être envisagé : dans un premier réacteur, le CO₂ est transformé en CO par procédé plasma, et le CO est utilisé ensuite dans un second réacteur. Le monoxyde de carbone, toxique, ne serait alors jamais manipulé directement.

Un écoulement de CO_2 et de CH_4 en quantité équimolaire est mis en place dans le réacteur à un débit de 1 sccm. Une tension de 5 kV pic à pic de fréquence 1 kHz est appliquée aux bornes du réacteur. La figure 4.3.4 représente le chromatogramme (colonne 1 uniquement) obtenu avant (a) et après (b) application de la haute tension.

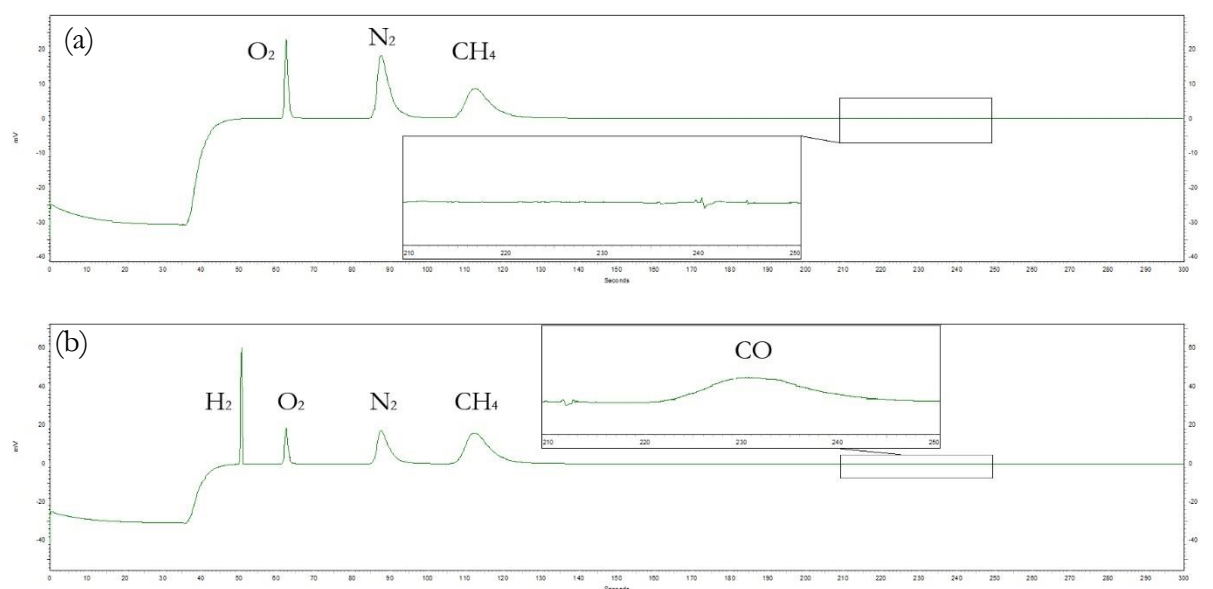


Figure 4.3.4 : chromatogramme GC-TCD de la phase de sortie du réacteur, dans lequel un s'écoule un mélange équimolaire de dioxyde de carbone et de méthane. (a) Avant l'application de la haute tension, (b) après l'application de la haute tension. Conditions expérimentales : dioxyde de carbone et méthane équimolaires injectés à 1 sccm au total, tension de 5 kV pic à pic à 1 kHz.

A nouveau, la comparaison entre avant et après l'application de la tension montre l'apparition de CO et de H_2 . La part de dioxygène, dans cette expérience, n'augmente pas. De plus, le débit de gaz passe de 1 sccm à 1,1 sccm. La réaction est donc loin d'être totale, car le débit, d'après la réaction, devrait atteindre les 2 sccm. Cela ne nous permet donc pas, dans ces conditions, de tester l'idée exposée précédemment, à savoir d'utiliser un réacteur générant du CO vierge de CO_2 et d' O_2 , et d'utiliser ce gaz dans un second réacteur.

Le gaz obtenu pourrait être utilisé pour les réactions souhaitées, ou encore dans des réactions telles que celle de Fischer Tropsch, qui est une autre méthode de créer des hydrocarbures à partir de CO [174], [175].

Le dioxyde de carbone, d'après la littérature, se dissocie spontanément en CO et O₂ dans le champ électrique appliqué.

Cette affirmation est vérifiée par l'expérience : la phase gazeuse analysée en sortie de plasma de CO₂ montre la présence de ces deux gaz. La carboxylation semble donc impossible à l'aide d'un plasma de CO₂, l'oxygène étant très réactif.

Cependant, la présence de méthane dans le mélange peut théoriquement produire un plasma exempt d'oxygène (à condition d'atteindre très bon rendement).

La valorisation du CO₂ pourrait donc se faire à partir du CO créé, en favorisant la carbonylation du dioxyde de carbone.

3.3 Plasma de monoxyde de carbone

Puisqu'il est impossible d'utiliser le CO₂ en tant que réactif dans les plasmas créés, nous avons choisi d'étudier les plasmas de monoxyde de carbone. On a vu que c'est ce gaz qui est créé dans les plasmas de CO₂ ; dissocier le CO₂ par voie plasma et utiliser le CO produit en le greffant sur une molécule organique reviendrait à valoriser le CO₂ par carbonylation.

Du cyclohexane et du monoxyde de carbone sont introduits dans le réacteur à un débit respectivement de 8 µL/min et 1 sccm. Une tension sinusoïdale de 7 kV à 1kHz est appliquée aux bornes du réacteur. La phase liquide en sortie de réacteur est collectée et analysée en GC-MS et GC-FID. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 4.3.5.

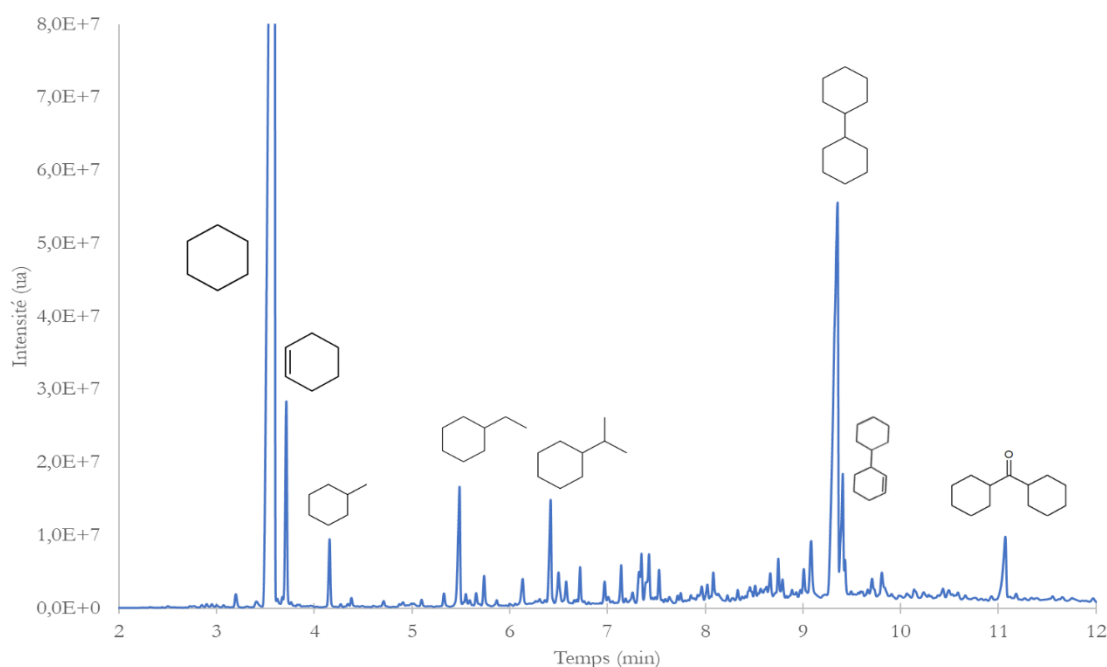


Figure 4.3.5 : chromatogramme GC-FID de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 µL/min, dioxyde de carbone pur injecté à 1 sccm, tension de 7 kV pic à pic à 1 kHz.

Sur ce chromatogramme, on peut voir qu'il n'y a plus les espèces oxygénées créées par le plasma de CO₂. Cependant, les seules espèces créées sont les produits d'auto-réactions, comme celles obtenus sous plasma d'argon. Dans ces conditions, il n'est donc pas possible de faire une carbonylation du cyclohexane.

On voit cependant l'apparition d'une molécule en bout de chromatogramme : la dicyclohexylméthanone. La création de cette molécule peut être rapprochée de la copolymérisation CO-alcènes, en particulier de la copolymérisation avec le styrène [176], qui se fait habituellement sur catalyseur au palladium.

La même expérience a été menée avec le benzène. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 4.3.6.

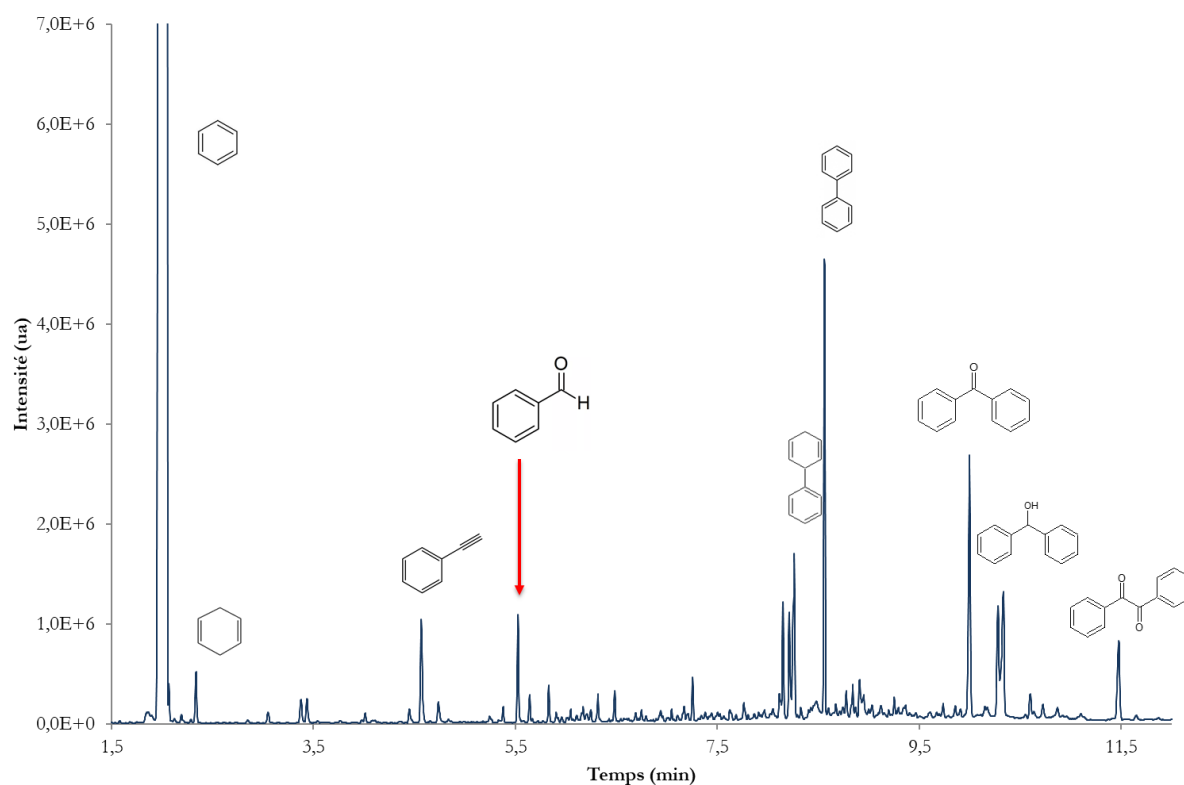


Figure 4.3.6 : chromatogramme GC-MS de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : benzène liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, dioxyde de carbone pur injecté à 1 scem, tension de 7 kV pic à pic à 1 kHz.

On voit sur ce chromatogramme que de nombreux produits d'auto-réactions sont formés dans ces conditions – bien plus que dans l'argon (figure 4.1.12). Cependant, à nouveau, nous ne retrouvons pas de phénol majoritaire. Le CO n'a donc pas un pouvoir oxydant comme l'a le CO₂.

On voit malgré tout l'apparition du benzaldéhyde. Ce n'est pas le produit majoritaire, mais il est malgré tout présent. Il est donc possible de carbonyler le benzène par ce procédé, mais les conditions opératoires ne sont pas optimales.

On voit enfin que les produits majoritaires sont les produits de dimérisation, que ce soit avec le benzène seul ou avec le CO en tant que monomère. Ce résultat rejoint le précédent sur le cyclohexane. Le monoxyde de carbone est donc un gaz qui favorise la polymérisation, et non une chimie d'addition.

Le procédé, appliqué avec une atmosphère de dioxyde de carbone, ne permet pas de carboxyler ou de carbonyler le cyclohexane. A la place, les produits formés sont les produits d'hydroxylation et les produits d'auto-réactions.

L'étude du plasma en gaz seul nous montre que le CO₂ se dissocie en CO et O₂. Il est de plus possible de créer un mélange qui ne contiendrait pas de dioxygène. Cette dissociation, qu'elle soit en présence d'O₂ ou non, peut être valorisée par des procédés de carbonylation de chimie classique, ou encore par le procédé de Fischer Tropsch.

Enfin, le plasma créé dans le CO ne permet pas non plus de carbonyler le cyclohexane. Le monoxyde de carbone, dans les conditions étudiées, se comporte comme un gaz neutre. Cependant, des traces indiquent qu'une copolymérisation CO-cyclohexane est éventuellement possible, et constitue donc un axe d'exploration futur.

Conclusion

Les différentes expériences ont permis de montrer que le réacteur créé peut être utilisé pour générer un plasma à proximité d'un écoulement microfluidique d'une molécule organique, et qu'ainsi une chimie est en action.

Dans un plasma d'argon, les molécules réagissent avec elles-mêmes pour former des produits d'auto-réactions. Dans le cas du cyclohexane, ces produits sont le cyclohexène et le bicyclohexyl ; des produits de fragmentation du monomère et du dimère sont également retrouvés dans la phase organique en sortie de réacteur. Le réactif de ces réactions étant le cyclohexane lui-même, les produits seront retrouvés dans toutes les expériences utilisant le cyclohexane.

Les autres gaz utilisés sont les réactifs de la réaction bilan souhaitée. Dans le cas du dioxygène, des produits d'hydroxylation sont générés ; cependant, les réactions chimiques du mécanisme conduisent à la formation simultanée de 3 produits. Ces trois produits, cyclohexanol, cyclohexanone et hydroperoxyde de cyclohexane, sont aussi les trois produits d'hydroxylation de la chimie industrielle, qui se limite à 8 % de conversion pour une sélectivité de 90%. Le procédé, tel qu'il est construit ici, sans optimisation, présente une conversion de 8 % également pour une sélectivité de 70%. Le procédé pourrait donc être optimisé et être viable dans l'industrie. Dans le cas du benzène, le phénol est le produit majoritaire, mais des produits de surhydroxylation apparaissent. A nouveau, cela pourrait être optimisé ; mais, même si la production du phénol dans le monde est bien plus importante que la production de cyclohexanol et cyclohexanone, elle est également bien plus performante, et le procédé aurait du mal à se positionner comme un concurrent sérieux, si ce n'est qu'il est sans catalyseur et à pression atmosphérique.

Le dioxyde de carbone, lui, ne donne pas les résultats de carboxylation attendu. Au contraire, il se dissocie dans le plasma et donne les produits d'hydroxylation. Le monoxyde de carbone, qui ne peut pas se dissocier lui, ne donne pas non plus de produits de carbonylation, et il est impossible de valoriser le CO_2 avec ce procédé. Cependant, d'autres utilisations du procédé avec le dioxyde de carbone ont été identifiées. La dissociation du CO_2 , optimisée, peut être valorisée par des réactions de carbonylation actuellement réalisées avec des catalyseurs et non perturbées par la présence de gaz annexes. Un plasma de dioxyde de carbone et de méthane provoque également l'apparition de gaz de synthèse, un gaz hautement valorisable pour sa qualité énergétique et pour sa chimie particulière, par exemple dans le procédé de fabrication d'hydrocarbures de Fischer Tropsch. Enfin, le monoxyde de carbone est un gaz qu'il est possible de considérer lorsque l'on travaille sur la polymérisation radicalaire assistée par plasma, car un trimère cyclohexane-CO-cyclohexane a été détecté.

Chapitre 5

Etude et optimisation d'un procédé d'amination radicalaire assistée par plasma

Table des matières

Introduction.....	154
1. Simulation numérique de l'amination du cyclohexane par procédé plasma.....	156
1.1 Modélisation des réactions d'impacts électroniques dans un plasma de diazote	156
1.2 Modélisation d'un plasma d'ammoniac pur.....	160
1.2.1 Réactions d'impacts électroniques en plasma d'ammoniac	160
1.2.2 Champ réduit dans un plasma d'ammoniac	161
1.2.3 Concentration des radicaux formés en plasma d'ammoniac	162
1.2.4 Variation de la tension appliquée aux bornes du réacteur	164
1.3 Réactions chimiques dans un plasma de diazote et d'ammoniac en présence de cyclohexane	167
1.4 Plasma de diazote : résultats et discussions	1700
1.5 Plasma d'ammoniac : résultats et discussions	174
1.6 Influence des conditions initiales sur la réaction	177
1.7 Effets de surface.....	180
2. Amination directe du cyclohexane par le diazote.....	183
2.1 Utilisation du diazote	183
2.1.1 Amination du cyclohexane par un plasma de diazote pur.....	184
2.1.2 Variation de la tension appliquée et du mélange gazeux	185
2.2 Utilisation de l'ammoniac	187

2.2.1	Spectre d'émission optique de l'ammoniac	188
2.2.2	Amination du cyclohexane par un plasma d'ammoniac	189
2.2.3	Analyse de la phase gazeuse.....	191
3.	Etude de l'influence de trois paramètres clés sur la réaction : tension et fréquence du signal électrique, et ratio entre ammoniac et cyclohexane.....	194
3.1	Etude de la tension appliquée aux bornes du réacteur sur la réaction d'amination.....	194
3.2	Etude de la fréquence du signal électrique.....	197
3.3	Augmentation du ratio ammoniac/cyclohexane dans le réacteur par augmentation du débit de gaz	199
3.4	Mise en place des conditions optimales identifiées	202
4.	Perspectives sur le procédé.....	205
4.1	Amination du cyclohexane par plasma d'ammoniac dans un réacteur en verre.....	205
4.2	Etude de la durabilité des réacteurs pour l'amination du cyclohexane.....	209
4.3	Extraction de la cyclohexylamine du mélange produit par la réaction	213
	Conclusion.....	217

Introduction

L'étude de la chimie radicalaire induite par une génération de plasma est rendue possible par le procédé développé par l'équipe. Ce procédé présente une grande polyvalence par la grande quantité de gaz utilisables.

L'une des aminations industrielles les plus notables est l'amination de surface de polymères par traitement plasma [19]–[21]. Cette amination de surface a de nombreux intérêts : elle permet de produire des groupes fonctionnels spécifiques en surface afin de permettre des interactions avec des molécules spécifiques (greffe de biomolécules dans le secteur biotechnologique), ou au contraire de la rendre plus chimiquement réactives (amélioration des propriétés adhésives) ; modifier la morphologie de surface et ainsi augmenter la mouillabilité ou diminuer le coefficient de frottement ; ou encore nettoyer une surface de contaminants [22].

Cependant, il n'existe pas encore de procédés plasma industriels permettant de greffer l'azote sur une molécule organique de la même façon que cela est fait sur des polymères solides. Par exemple, la fabrication industrielle de la cyclohexylamine est actuellement un procédé coûteux et polluant. Le plus souvent, il s'agit de l'hydrogénation de l'aniline par des procédés utilisant des catalyseurs au nickel à 10 bar et 250°C [81] ou des catalyseurs au ruthénium à 50 bar et 150°C [82], pour une conversion tournant autour de 90% en cyclohexylamine, ou de l'hydrogénation de nitrobenzène à plus de 20 bars et 200°C assistée par des catalyseurs au nickel [83], [84]. L'alkylation de l'ammoniac en différentes amines primaires, secondaires ou tertiaires, est également possible, mais nécessite des catalyseurs comme le titane [177].

Ce chapitre porte sur l'amination directe du cyclohexane par voie plasma, sans catalyseur ni chauffage, et à pression atmosphérique, réalisée dans les réacteurs de l'équipe. Notre but est donc de produire la cyclohexylamine, avec les meilleurs sélectivité et rendement possibles. Comme dans le chapitre précédent, nous définirons ces valeurs ainsi : le rendement en cyclohexylamine est la fraction molaire de celle-ci dans le cyclohexane en sortie de réacteur, et la sélectivité en cyclohexylamine est la proportion molaire de celle-ci parmi tous les produits de réactions collectés dans le cyclohexane en sortie de réacteurs.

Pour transformer le cyclohexane en cyclohexylamine il est nécessaire d'ajouter un atome d'azote N et un atome d'hydrogène H à la molécule de cyclohexane. Si l'azote utilisé pour l'amination provient du diazote, une source additionnelle d'hydrogène sera nécessaire : le mélange diazote/dihydrogène, mélange courant lors de l'amination de surface par plasma, sera alors utilisé durant ces travaux. Si l'azote provient en revanche de l'ammoniac, gaz constitué d'un atome azote et de trois atomes d'hydrogène, l'hydrogène sera dans ce cas en excès par rapport à l'azote et on pourra s'attendre notamment à la formation de dihydrogène lors de la réaction. Le diazote et l'ammoniac ont par ailleurs des réactivités a priori différentes dans le plasma. Le diazote est un gaz très stable, qui a tendance à former beaucoup d'espèces excitées et qui peut s'ioniser, mais dont la dissociation n'est pas évidente par simple bombardement électronique. L'ammoniac quant à lui pourra être dissocié plus facilement par impact électronique. Le diazote pur, l'ammoniac pur ainsi que le mélange N_2/H_2 seront donc étudiés de façon théorique et expérimentale afin de déterminer la composition gazeuse permettant un rendement de réaction maximal.

Dans une première partie, nous implémenterons la simulation développée dans le chapitre 4 avec les réactions chimiques nécessaires à l'amination. Cela nous permettra de vérifier que l'amination est théoriquement possible. Dans une seconde partie, nous vérifierons ces résultats théoriques par

l'expérimentation dans notre réacteur gaz/liquide. Nous étudierons ensuite, dans une troisième partie, l'influence de la tension et de la fréquence du signal électrique sur la réaction, ainsi que du ratio molaire entre le gaz et le volume. En effet, les conditions fixées par les équilibres de pression imposent un débit molaire d'ammoniac inférieur au débit molaire de cyclohexane (liquide donc beaucoup plus dense). Nous augmenterons donc le débit d'ammoniac afin de maximiser la présence d'ammoniac dans le réacteur. Nous finirons par une ouverture du sujet sur quelques perspectives que le procédé présente.

1. Simulation numérique de l'amination du cyclohexane par procédé plasma

Dans le chapitre 4, nous avons modélisé les réactions chimiques se déroulant dans un plasma d'argon contenant du cyclohexane. En repartant de ce modèle 1D, nous allons implémenter les réactions d'impacts électroniques dans le plasma de deux gaz pouvant provoquer l'amination d'une molécule organique : le diazote et l'ammoniac. La simulation sera, comme dans le chapitre 4, limitée aux 5 premières millisecondes de plasma.

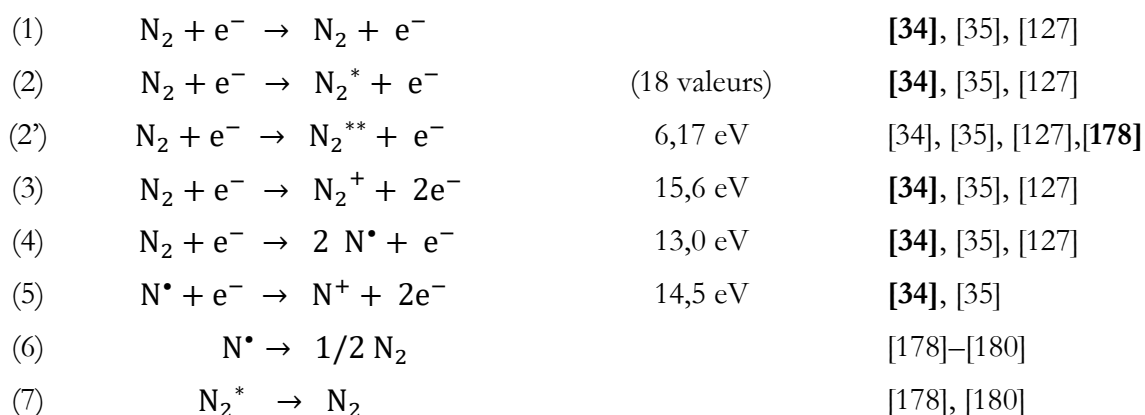
Les différences entre ces deux gaz sont importantes, notamment par l'absence d'hydrogène dans le diazote. Celui-ci est un gaz très stable, qui a tendance à former beaucoup d'espèces excitées et qui peut s'ioniser, mais dont la dissociation n'est pas évidente par simple bombardement électronique. De plus, dans un projet d'amination d'une molécule organique, la formation d'une amine nécessite l'acquisition de deux atomes d'hydrogènes par atome d'azote. L'un des deux vient de la substitution par l'azote ; un atome d'hydrogène devra donc venir d'une autre source. C'est pourquoi le mélange diazote/dihydrogène, mélange courant lors de l'amination de surface par plasma, sera ensuite utilisé durant ces travaux.

L'ammoniac est quant à lui un gaz contenant un azote et trois hydrogènes. Si cela facilite la création d'une amine sur un composé organique, cela multiplie également le nombre d'espèces qu'il est possible de créer dans le plasma, et provoque notamment l'apparition d'hydrogène (ou de dihydrogène). Nous aurons donc un gaz qui ne sera pas composé intégralement de molécules contenant un azote.

Nous implémenterons ensuite les réactions impliquant le cyclohexane, afin de voir s'il est possible d'amener cette molécule dans notre réacteur, et lequel de ces deux gaz il est préférable d'utiliser afin de parvenir à produire la cyclohexylamine.

1.1 Modélisation des réactions d'impacts électroniques dans un plasma de diazote

La simulation dans le diazote a été définie avec les réactions suivantes [33]–[35], [127], [178]–[180] :



(7')	$N_2^{**} \rightarrow N_2$	[178], [180]
(8)	$N_2^+ \rightarrow N_2$	[180]
(9)	$N^+ \rightarrow 1/2 N_2$	[180]

La réaction (1) est une réaction d'impact électronique élastique. La réaction (2) est une réaction d'excitation qui en regroupent dix-neuf ; chacune d'entre elles correspond à une réaction d'excitation spécifique entrée individuellement dans le modèle. Les énergies électroniques correspondantes sont : 0,29 ; 0,59 ; 0,88 ; 1,17 ; 1,47 ; 1,76 ; 2,06 ; 2,35 ; 6,17 ; 7,0 ; 7,35 ; 7,8 ; 8,16 ; 8,55 ; 8,89 ; 11,03 ; 11,87 ; 12,25 et 13,0 eV [34], [35]. La réaction (2') a été séparée des autres pour une raison : tous les états excités du N_2^* ne réagissent pas de la même façon avec les autres molécules. Cet état excité en particulier, d'énergie 6,17 eV, est l'état qui permet de dissocier les molécules de CH_4 et C_2H_6 pour former un radical alkyl et un radical $H^\bullet$ [178].

La réaction (3) est une réaction d'ionisation classique où les électrons doivent avoir une énergie minimale de 15,6 eV [34], [35], quand la réaction (5) nécessite une énergie de 14,5 eV [34]. La réaction (4) est une réaction de dissociation nécessitant des électrons à 13,0 eV [34]. La réaction (6) est une réaction de recombinaison aux parois [180]. Ces réactions (1) à (5) sont des réactions en volume. Enfin, les réactions (6) à (9) sont des réactions de désexcitation aux parois [180]. Pour les réactions de désexcitation aux parois impliquant des ions, le coefficient d'émission secondaire sur la paroi en verre a été fixé à 0,2 pour une énergie moyenne des électrons secondaires à 2,5 eV [120].

Le champ réduit dans le canal obtenu dans cette simulation est présenté sur la figure 5.1.1.

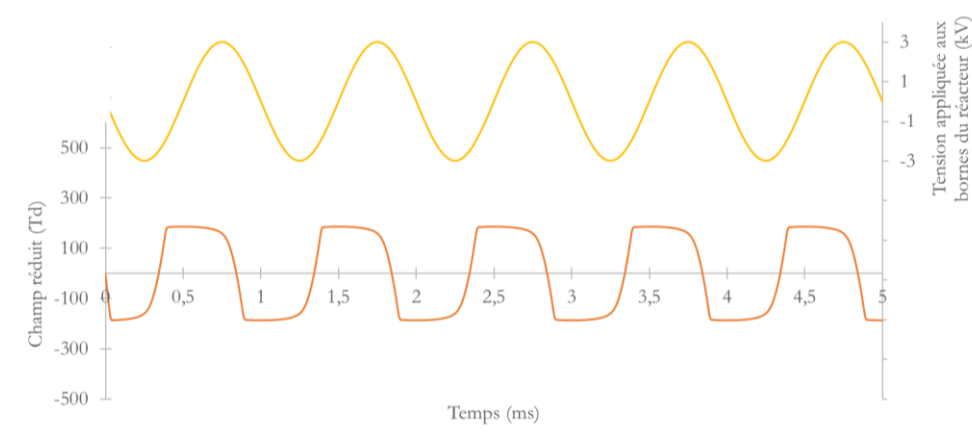


Figure 5.1.1 : Champ réduit créé dans le canal au cours du temps dans un plasma de diazote. Simulation faite avec COMSOL Multiphysics. Tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

Les résultats obtenus dans le chapitre 4 montraient un champ réduit maximal de 110 Td dans l'argon. A nouveau, la déformation du signal du champ électrique (en comparaison d'une sinusoïde pure) nous informe qu'un plasma est généré dans le réacteur ; le champ réduit atteint 185 Td.

Or, nous avons vu dans le chapitre 3, partie 2.1, que la tension de claquage dans l'argon est de 1,4kV et de 2,3 kV dans le diazote. Le rapport des tensions de claquage est égal au rapport des champs réduits atteints dans la simulation et vaut 1,68 : nous avons donc des simulations qui sont cohérentes avec le modèle.

La valeur du champ réduit atteint nous permet également de déterminer l'énergie moyenne des électrons. Cette énergie moyenne peut être comparée avec l'énergie nécessaire aux réactions d'impacts électroniques. Il faut cependant préciser que l'énergie moyenne des électrons ne donnent pas d'informations sur la distribution d'énergie et que par conséquent, une énergie moyenne faible n'empêche pas les réactions nécessitant une haute valeur énergétique de se produire. La figure 5.1.2 donne l'énergie moyenne des électrons calculée par la simulation et théorique.

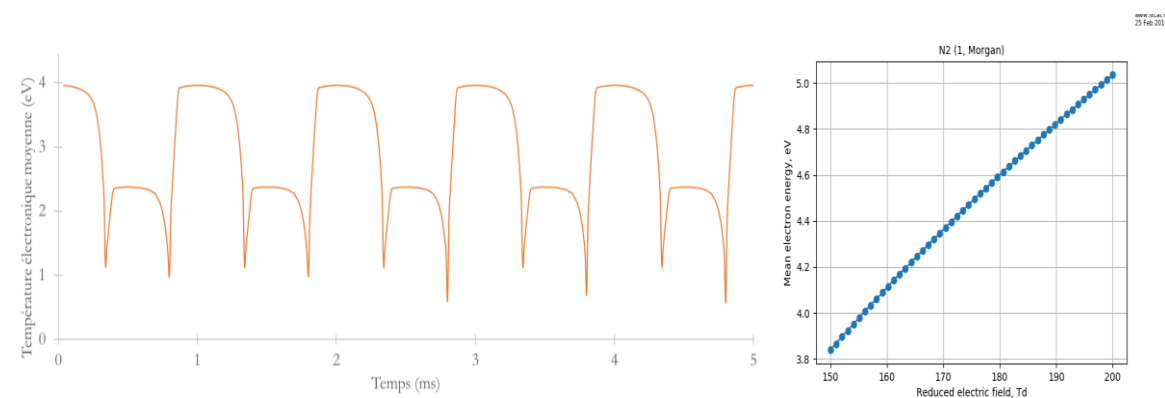


Figure 5.1.2 : Energie moyenne des électrons dans un plasma de diazote. A gauche, simulation faite avec COMSOL Multiphysics, tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz. A droite, énergie moyenne théorique des électrons en fonction du champ réduit [34].

Nous voyons sur cette figure qu'il y a une différence entre la demi-période durant laquelle la haute tension est positive, et celle durant laquelle elle est négative. Cela s'explique par le fait que les ions, par leur charge, sont attirés par l'une ou l'autre des parois. Or, l'émission d'électrons secondaires ne se produit que sur la paroi de verre et non sur l'électrode de masse ; il n'y a pas de symétrie entre les deux demi-périodes. De plus, l'énergie moyenne des électrons est calculée sur l'ensemble des électrons présents dans le canal.

L'énergie électronique moyenne maximale des électrons dans nos conditions est donc de 4,0 eV selon la simulation pour 4,7 eV selon la base de données [34]. Lors de la deuxième demi-période, elle n'est que de 2,4 eV. C'est une parfaite illustration de ce qui a été dit dans le chapitre 4 : les deux processus de calcul sont différents :

- COMSOL considère un espace défini et des interactions aux parois, ainsi que des émissions d'électrons secondaires qui font baisser l'énergie moyenne des électrons,
- LXCAT nous fournit des données idéales dans un système complètement isolé.

Il est possible de calculer les concentrations instantanées des différentes espèces excitées dans le plasma. Ces concentrations sont présentées sur la figure 5.1.3.

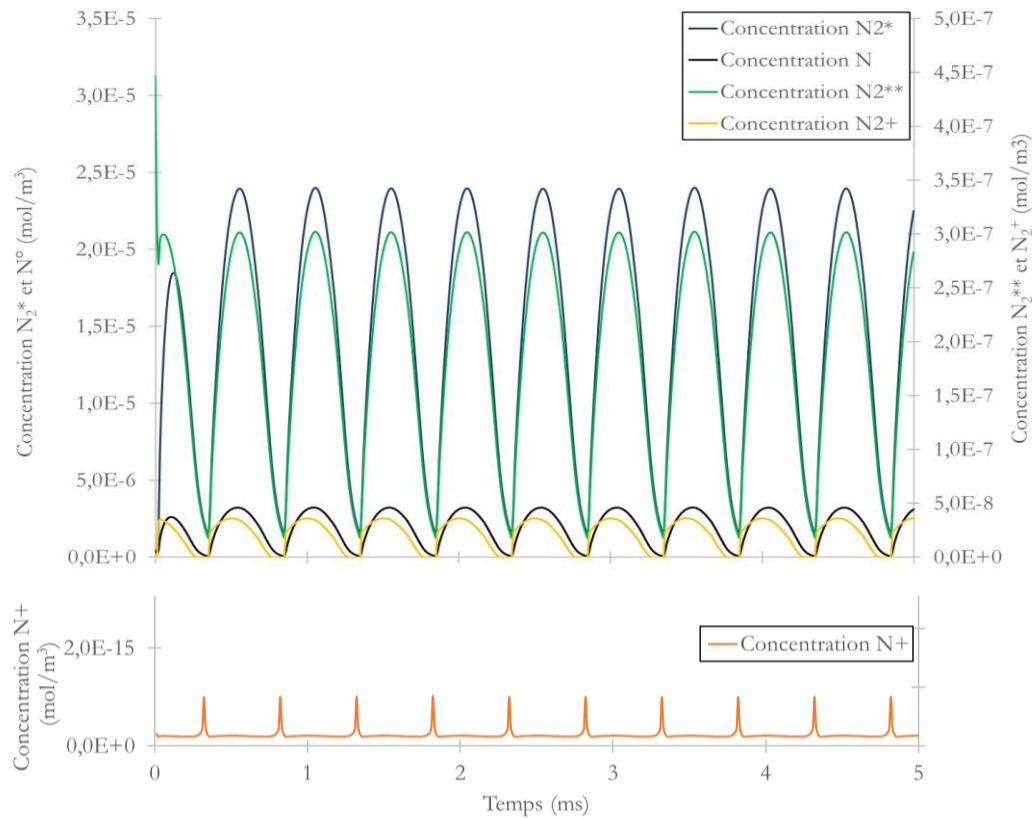


Figure 5.1.3 : Concentrations des différents produits azotés créés dans le plasma de diazote, lors de la simulation sur COMSOL Multiphysics. Tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

On voit sur cette figure que la production en diazote excité est importante, au point que sa concentration des états excités du diazote atteint 10^{-5} mol/m^3 . La concentration de l'état excité qui nous intéresse n'est cependant que de $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/m}^3$, soit près de 30 fois moins. On retrouve ensuite, par ordre croissant, le N^* à $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/m}^3$, le N_2^+ à $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^3$ et le N^+ à moins de 10^{-15} mol/m^3 . Il est d'ailleurs tout à fait logique de retrouver une concentration en ion plus faible, car la consommation de ces espèces se fait aux parois du canal – en 1D, il s'agit des parois supérieure et inférieure du canal. Or les ions sont chargés et sont attirés par ces surfaces, quand les radicaux ne sont consommés que lors de la collision sur les parois au cours d'un mouvement diffusif. Ces ions sont malgré tout présents, et cela permet d'expliquer la présence de pics attribuables au N_2^+ en spectroscopie d'émission (figure 3.3.3, chapitre 3).

On remarque néanmoins que la production de radicaux $N^{\bullet}$ est importante, car ils représentent 20% de la concentration molaire des produits. Cette proportion est déterminante dans le sens où ce radical est le plus susceptible de réagir avec le cyclohexane pour l'aminer, quand le N_2^* a plus de chance d'effectuer des transferts d'énergie non réactifs, comme c'était le cas avec l'argon.

Une simulation a été réalisée pour modéliser les impacts électroniques dans le réacteur contenant du diazote. Cette simulation nous a permis de comparer la valeur du champ réduit dans le diazote, 185 Td, avec celle du champ réduit dans l'argon, 110 Td. Le rapport de ces deux valeurs est égal au rapport des tensions de claquage mesurées dans ces deux gaz dans le chapitre 3.

Cette simulation nous a également permis de comparer la génération des espèces réactives dans le plasma : c'est le diazote excité qui est créé en bien plus grande quantité que le radical $N^{\bullet}$, avec un rapport de 1000.

1.2 Modélisation d'un plasma d'ammoniac pur

1.2.1 Réactions d'impacts électroniques en plasma d'ammoniac

La simulation dans l'ammoniac a été définie avec les réactions suivantes [33], [34], [180], [126], [181], [182], [128], [183]–[185]:

(10)	$NH_3 + e^- \rightarrow NH_3 + e^-$		[34], [126], [180], [181]
(11)	$NH_3 + e^- \rightarrow NH_3^* + e^-$	(5 valeurs)	[34] , [126], [180], [181]
(12)	$NH_3 + e^- \rightarrow NH_3^+ + 2 e^-$	10,20 eV	[34] , [126], [180]–[182]
(13)	$NH_3 + e^- \rightarrow NH_2^{\bullet} + H^-$	4,0 eV	[34] , [126], [128], [180]–[183]
(14)	$NH_3 + e^- \rightarrow NH_2^{\bullet} + H^{\bullet} + e^-$	5,72 eV	[34], [126], [183]
(15)	$NH_3 + e^- \rightarrow NH^{\bullet} + H_2 + e^-$	8,65 eV	[126], [180]– [183] , [184]
(16)	$NH_3^* \rightarrow NH_3$		[180]
(17)	$NH_3^+ \rightarrow NH_3$		[180]
(18)	$NH_2^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow NH_3$		[126], [180]
(19)	$NH^{\bullet} + H^{\bullet} \rightarrow NH_2^{\bullet}$		[128], [180], [184]
(20)	$NH^{\bullet} + 2H^{\bullet} \rightarrow NH_3$		[180]
(21)	$NH^{\bullet} + H_2 \rightarrow NH_3$		[184]

A nouveau, nous avons la réaction d'impact élastique (10), et une réaction d'excitation (11) reprenant toutes cinq formes d'excitation du NH_3 – ces cinq excitations présentent les énergies suivantes : 0,12 ; 0,202 ; 0,42 ; 5,72 et 8,65 eV [34]. Cependant, les états excités à 5,72 et 8,65 eV [34] ne sont pas stables et se dissocient spontanément [126], [183]; nous avons donc choisi de

considérer à la place les réactions (14) et (15) de dissociation par impact électronique. De plus, l'excitation à 0,12 eV fait diverger le logiciel, par sa valeur d'énergie faible ; nous avons décidé de ne pas la prendre en compte. La réaction (11) sur le logiciel ne comporte donc que les valeurs d'excitation 0,202 et 0,42 eV.

Nous avons ensuite une réaction d'ionisation (12) se produisant à 10,2 eV [34], ainsi qu'une réaction d'attachement dissociatif (13) se produisant à 4,0 eV [34]. Les réactions (10) à (15) sont des réactions se déroulant dans le volume du réacteur. Les réactions (16) à (21) sont les réactions de désexcitation et de recombinaison aux parois [180]. Pour les réactions de désexcitation aux parois impliquant des ions, le coefficient d'émission secondaire sur la paroi en verre a été fixé à 0,2 pour une énergie moyenne des électrons secondaires à 2,5 eV [120]. Pour l'instant, nous nous arrêtons un modèle simple. Par la suite, d'autres réactions seront ajoutées, comme la recombinaison de l'hydrogène, ou encore la formation d'hydrazine N_2H_4 .

1.2.2 Champ réduit dans un plasma d'ammoniac

Nous pouvons à nouveau nous intéresser au champ réduit généré dans le réacteur avec un plasma dans ce gaz. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.1.4.

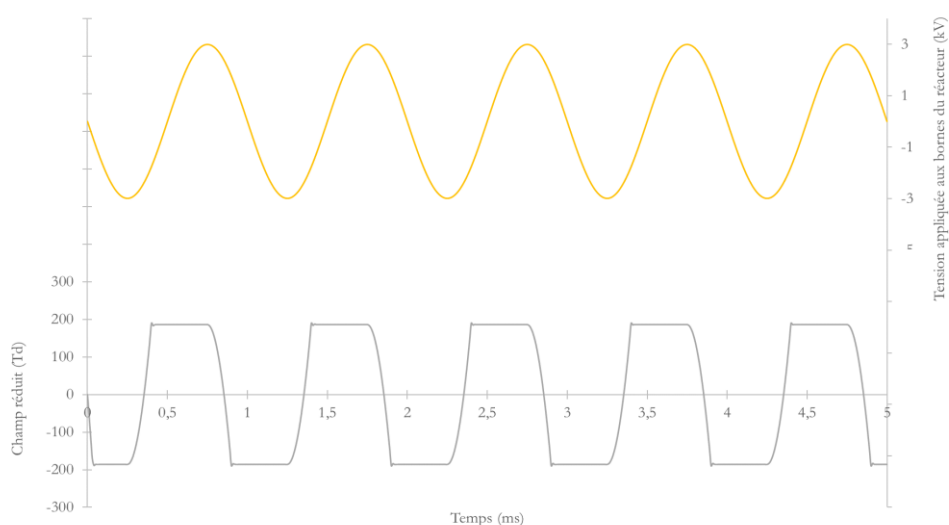


Figure 5.1.4 : Champ réduit créé dans le canal au cours du temps dans un plasma d'ammoniac. Simulation faite avec COMSOL Multiphysics. Tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

Le champ maximal calculé ici est de 186 Td. Cette valeur est similaire au champ réduit calculé dans le diazote. Or, dans le chapitre 3, nous avons vu que la tension de claquage mesurée dans le réacteur était de 2,1 kV dans l'ammoniac et 2,3 kV dans le diazote. On peut expliquer cette différence par la simplicité du modèle choisi. En effet, d'une part, la première réaction d'excitation vibrationnelle de ce gaz, dont l'énergie est de 0,12 eV, n'a pas pu être activée dans le système ; les trop nombreuses interactions avec les électrons faisaient diverger le programme et ne permettaient pas d'avoir un résultat. D'autre part, on voit dans les réactions d'impacts, notamment les réactions (13), (14) et (15), que la nature du gaz change au cours du processus de plasma ; du dihydrogène est notamment formé. Il est donc nécessaire de paramétrer également les réactions d'impacts électroniques dans ces nouveaux gaz, afin d'avoir un système plus précis.

Enfin, nous avons vu que la puissance injectée dans le réacteur à 3,5 kV était de 0,31 W (Chapitre 3, tableau 3.2.1). Or, à cette tension, la simulation prévoit une puissance injectée dans le réacteur de 0,17W. Il y a donc une partie de la puissance qui est dissipée par le réacteur sous une autre forme.

Cette première simulation peut également permettre de déterminer les ordres de grandeur des concentrations des radicaux dans le plasma pendant une période, et de déterminer la température moyenne des électrons, comme cela est représenté sur la figure 5.1.5.

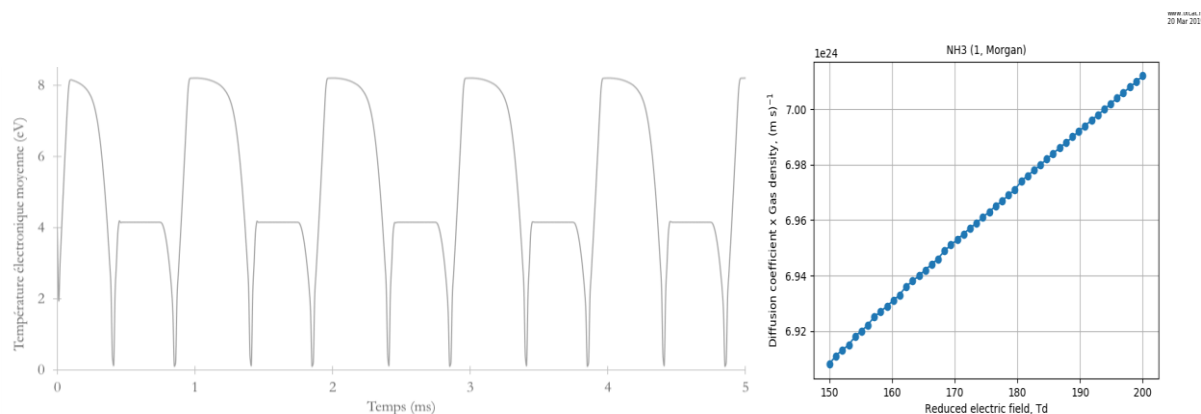


Figure 5.1.5 : Energie moyenne des électrons dans un plasma d’ammoniac. A gauche, simulation faite avec COMSOL Multiphysics, tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz. A droite, énergie moyenne théorique des électrons en fonction du champ réduit [34].

Sur cette figure, on voit que dans cette configuration et à ce champ réduit, la simulation nous présente une énergie moyenne maximale de 8,1 eV, et la base de données une énergie moyenne de 7,0 eV. A nouveau, les demi-périodes sont différentes, et différent du cas idéal calculé par LXCAT sur les données théoriques. Cependant, les valeurs assez proches nous permettent dans un premier temps de valider le modèle, qui sera amélioré par la suite avec l’ajout du cyclohexane et des impacts électroniques sur le dihydrogène.

1.2.3 Concentration des radicaux formés en plasma d’ammoniac

Les concentrations en $\text{NH}_2^\bullet$ et en $\text{NH}^\bullet$ créés dans le plasma d’ammoniac sont représentées sur la figure 5.1.6.

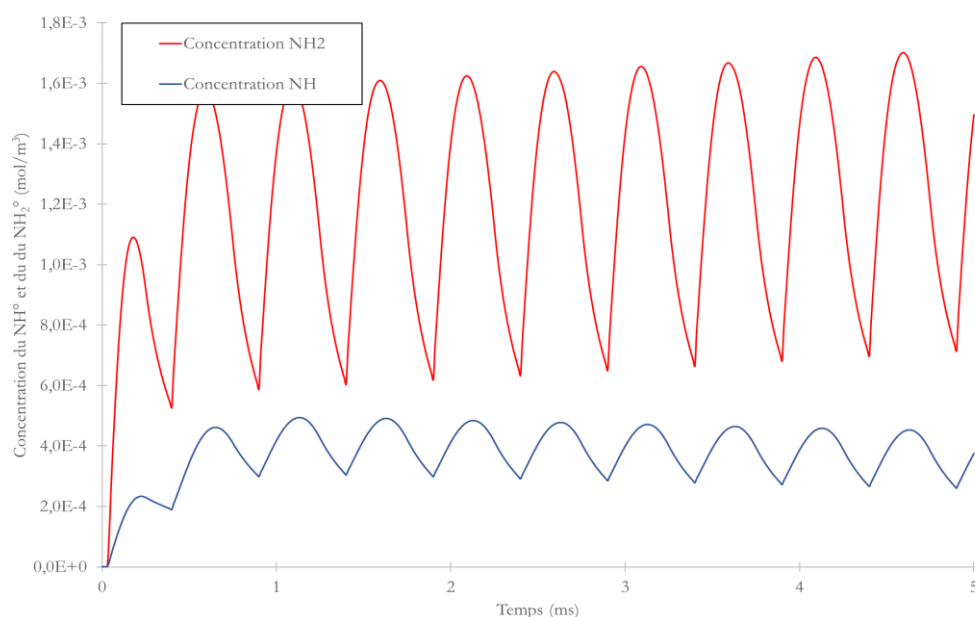


Figure 5.1.6 : Concentrations des différents produits azotés créés dans le plasma d'ammoniac, lors de la simulation sur COMSOL Multiphysics. Tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

Dans un plasma d'ammoniac, dans ces conditions numériques, l'accumulation de radicaux est donc suffisamment importante pour atteindre une moyenne de 1.10^{-3} mol/m³ en NH₂[•], et 4.10^{-4} mol/m³ en NH[•]. Ces deux radicaux sont les plus susceptibles d'amener le cyclohexane.

On peut également désactiver les termes de consommation des radicaux – réactions (18) à (21) pour voir la concentration de radicaux créés sur deux périodes. Les résultats sont présentés sur la figure 5.1.7.

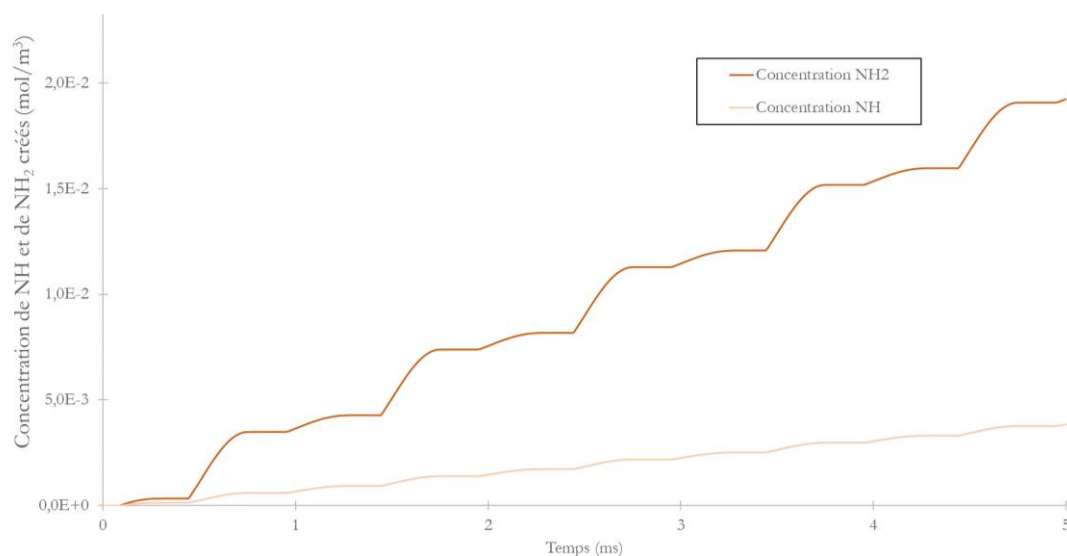


Figure 5.1.7 : Concentrations des radicaux formés dans le plasma, sans consommation, lors de la simulation sur COMSOL Multiphysics. Tension de 6 kV pic à pic à 1 kHz.

Sur cette figure, on voit qu'en une période sont créées $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ de $\text{NH}_2^\bullet$; or, sur la figure précédente, nous avons vu que l'accumulation se limitait à 10% de cette valeur. Nous avons donc une consommation, qui ici est uniquement localisée aux parois, qu'il est possible de qualifier de rapide : une demi-période génère au total, avant consommation, environ $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$ de $\text{NH}_2^\bullet$, soit plus du double de la concentration moyenne atteinte lors de la simulation sans accumulation. Enfin, la production de $\text{H}^\bullet$ est strictement similaire à la production de $\text{NH}_2^\bullet$; la réaction de radicaux par la réaction (13) est négligeable devant la réaction (15).

Une comparaison est alors possible. Le réacteur possède un volume de gaz de $28 \text{ }\mu\text{L}$, ce qui fait $28 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$. Nous avons donc une génération de radicaux de $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/s}$.

D'autre part, le débit de cyclohexane est classiquement fixé à $8 \text{ }\mu\text{L/min}$, ce qui correspond à un débit molaire de $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/s}$.

Nous avons donc ici dix fois plus de molécules de cyclohexane qui entrent dans le réacteur sur une période donnée que de radicaux azotés créés durant cette même période (avant consommation par les parois). La conversion du cyclohexane sera donc limitée par cette génération de radicaux, et sera également fortement impactée par toute consommation qui a lieu hors des chemins réactionnels menant à la formation des produits, comme la recombinaison aux parois.

1.2.4 Variation de la tension appliquée aux bornes du réacteur

On peut comparer les productions des radicaux avec plusieurs tensions appliquées aux bornes du réacteur. Les résultats sont présentés sur le tableau 5.1.8. A gauche sont présentés les résultats obtenus avec toutes les réactions présentées précédemment. A droite, les résultats présentés sont ceux avec une simulation désactivant les réactions (18) à (21), donc toutes les réactions de consommation des radicaux. Dans ce second cas, nous mesurons uniquement les radicaux produits durant le laps de temps considéré (5 ms).

	Consommation des radicaux				Accumulation des radicaux			
	2 kV 1 kHz	4 kV 1 kHz	6 kV 1 kHz	6 kV 2 kHz	2 kV 1 kHz	4 kV 1 kHz	6 kV 1 kHz	6 kV 2 kHz
Concentration NH (mol/m ³)	5,2.10 ⁻⁵	2,0.10 ⁻⁴	2,9.10 ⁻⁴	4,1.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻⁴	1,9.10 ⁻³	3,8.10 ⁻³	7,7.10 ⁻³
Concentration NH ₂ (mol/m ³)	1,3.10 ⁻⁴	4,2.10 ⁻⁴	6,4.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻³	6,5.10 ⁻⁴	9,7.10 ⁻³	1,9.10 ⁻²	3,8.10 ⁻²
Rapport NH ₂ /NH	5,6	5,1	5,0	5,0	2,5	2,1	2,2	2,5
Energie électronique moyenne (eV)	5,9	8,0	8,1	8,3	5,9	8,0	8,1	8,3

Tableau 5.1.8 : Concentration des radicaux NH₂[•] et NH[•] et énergie électronique moyenne maximale en fonction des paramètres de la simulation. Avec consommation des radicaux, la concentration indiquée est la concentration moyenne sur une période. Avec accumulation, la concentration indiquée est la concentration totale au bout de 5 ms.

On voit ici que l'énergie moyenne dépend de la tension électrique et non uniquement du champ réduit comme c'est le cas sur les bases de données LXCAT. L'énergie indiquée ici est la valeur maximale de l'énergie moyenne des électrons atteinte pendant les 5 ms.

A 2 kV, la tension est proche de la tension de claquage, et l'énergie électronique moyenne n'a pas atteint de palier avec la baisse de tension. Le système n'a pas atteint un régime de génération de plasma stable, et l'énergie moyenne des électrons est plus faible. Cela se traduit également par une génération de radicaux bien plus faible que dans les autres cas.

Ensuite, les réactions (14) et (15), génératrices des radicaux, ne s'activent pas à la même énergie électronique. Ainsi, plus l'énergie des électrons est élevée, plus la réaction (15) a de chances d'apparaître, générant ainsi des NH[•]. Cependant, une mesure de l'énergie électronique moyenne ne nous donne pas d'information sur la distribution de cette énergie ; on voit au contraire que l'augmentation de l'énergie moyenne favorise la production de NH₂[•]. Cette production est ensuite compensée par la consommation des radicaux en surface, donnant ainsi un ratio globalement constant en volume lorsque l'on considère les réactions de consommation.

Ainsi, il est possible que la distribution d'énergie suive une modification telle que proposée sur la figure 5.1.9. Cette figure est uniquement hypothétique.

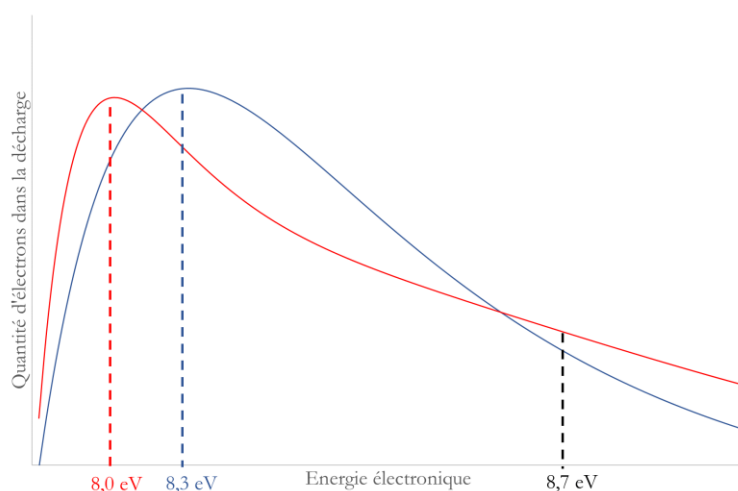


Figure 5.1.9 : Distribution d'énergie électronique suivant deux configurations, l'une présentant la plus haute énergie moyenne et l'autre la plus grande proportion pour les énergies élevées.

Il est possible de voir sur cette figure deux distributions d'énergies. En bleu, une distribution présentant une énergie électronique moyenne de 8,3 eV. En rouge, une distribution d'énergie électronique présentant une énergie moyenne de 8,0 eV, mais dont la proportion d'électrons aux énergies plus élevées est plus importante que la distribution précédente. Une telle distribution expliquerait la contradiction observée plus haut, c'est-à-dire une énergie moyenne plus élevée favorisant les réactions aux énergies plus faibles. Il est donc impossible de conclure avec ces deux données, mais le logiciel ne permet malheureusement pas de récupérer la distribution d'énergie électronique utilisée par la simulation.

Enfin, la simulation ne prend en compte que la température du gaz. Cependant, nous l'avons vu dans la partie 4 du chapitre 3, la température vibrationnelle des espèces excitées est différente de la température cinétique du gaz, et la différence entre les deux est responsable de la distribution énergétique des espèces excitées. Il s'agit donc ici d'une approximation.

Une simulation a été réalisée pour modéliser les impacts électroniques dans le réacteur contenant de l'ammoniac. Cette simulation nous a permis de comparer la valeur du champ réduit dans le diazote, 186 Td, ce qui est du même ordre de grandeur que les 185 Td du diazote et les 110 Td de l'argon. Cependant, un modèle plus précis sera donc par la suite nécessaire afin de représenter plus précisément ce qu'il se passe dans le réacteur.

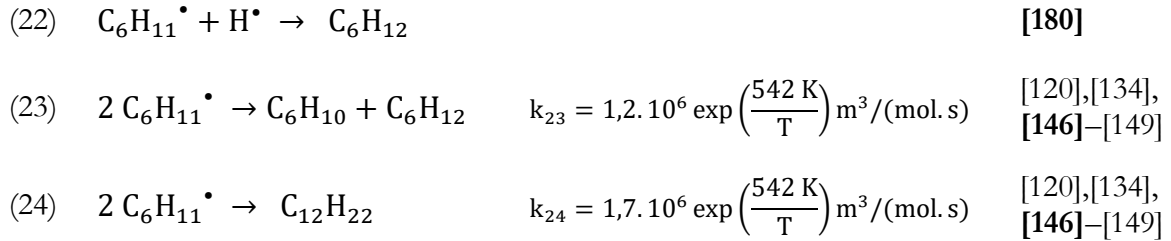
La simulation nous montre également que tension et fréquence ont une influence sur les ratios de radicaux créés, et pas uniquement sur le rendement. Cependant, la mesure de l'énergie moyenne n'est pas suffisante pour prévoir quel radical sera favorisé. Or, c'est ce rapport de quantités de radicaux qui privilégiera la formation du produit désiré ou des sous-produits.

1.3 Réactions chimiques dans un plasma de diazote et d'ammoniac en présence de cyclohexane

Nous allons à présent tenter de simuler ce qu'il va se passer dans le réacteur en présence de cyclohexane. Les réactions seront supposées se dérouler en phase gaz uniquement.

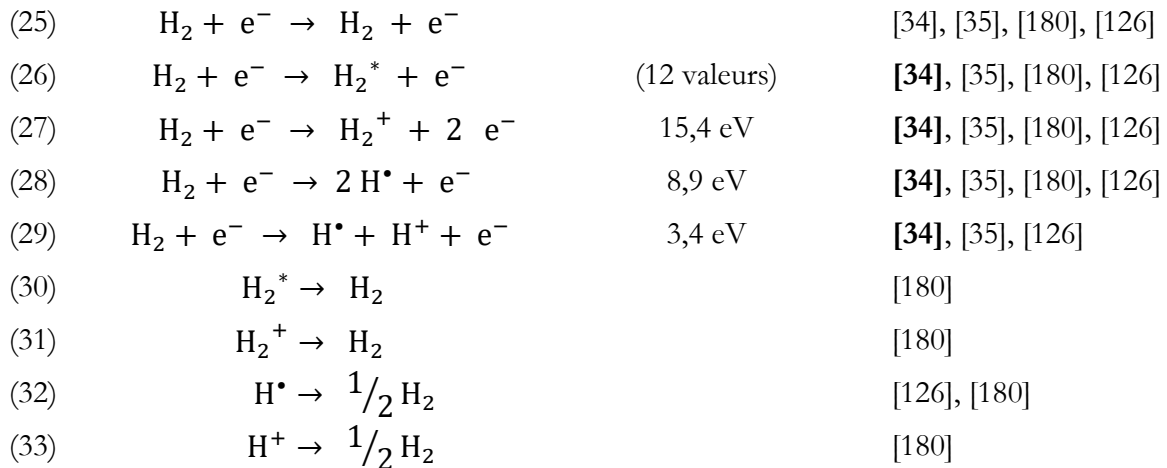
Le but de cette simulation est de voir les tendances générales des réactions se déroulant dans le plasma en phase gazeuse. La valeur initiale de la pression en cyclohexane est fixée à la pression de vapeur saturante à température ambiante, qui est d'environ 0,1 atm.

Nous reprenons les simulations faites dans la partie 1.2, avec les réactions (1) à (9) d'impacts électroniques sur le diazote et la désexcitation et la recombinaison aux parois, et les réactions (10) à (21) d'impacts électroniques sur l'ammoniac et la désexcitation et la recombinaison aux parois. Nous y incluons également la réaction (22) de recombinaison du radical cyclohexyl aux parois, et les auto-réactions (23) et (24) étudiées dans l'argon et présentées dans le chapitre 4 :



Les valeurs des constantes de ces réactions ont été tirées de *Loginova et al.* [146].

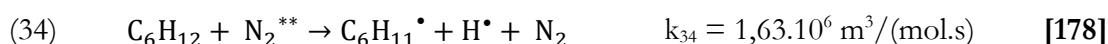
Le choix a été fait d'utiliser un modèle cinétique complet pour toutes les simulations indépendamment du gaz utilisé, car les réactions de recombinaisons présentent de nombreuses similitudes. En effet, la présence de cyclohexane dans le plasma provoque l'apparition de radicaux $\text{H}^\bullet$. Il y aura donc formation dans les deux gaz de tous les radicaux suivants $\text{N}^\bullet$, $\text{NH}^\bullet$, $\text{NH}_2^\bullet$, $\text{H}^\bullet$ et $\text{C}_6\text{H}_{11}^\bullet$; ce seront uniquement leur proportion respective qui changera. Nous ajoutons les réactions d'impacts électroniques avec le dihydrogène [33]–[35], [126], [180]:



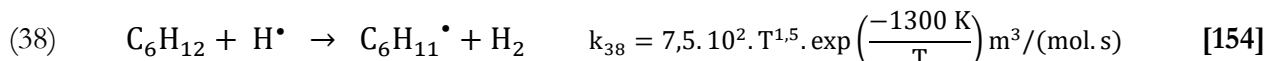
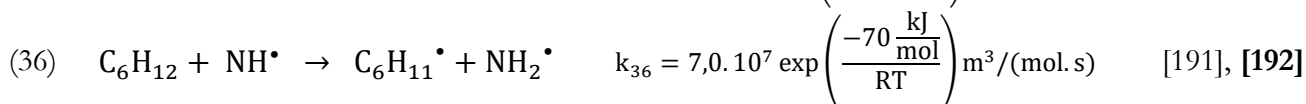
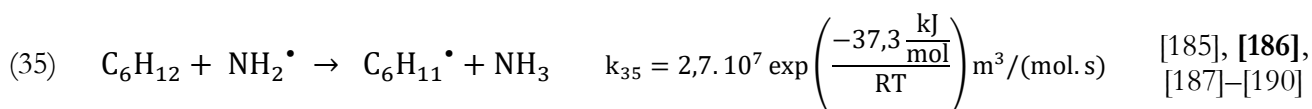
Les réactions (25) à (29) sont des réactions d'impacts électroniques qui se déroulent dans le volume du réacteur, les réactions (30) à (33) sont des réactions aux parois - ce seront les dernières réactions aux parois.

Pour que le cyclohexane réagisse, nous l'avons vu, il faut créer le radical cyclohexyl. Cinq réactions permettent sa création.

Nous avons d'abord une réaction de transfert réactif qui se déroule comme la réaction utilisée pour l'argon dans le chapitre 4 [178] :

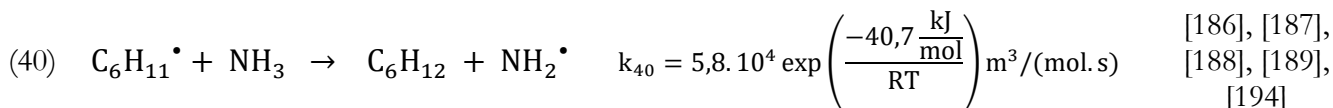


Cette réaction se déroulera préférentiellement dans le diazote. Les quatre autres réactions impliquent la formation préalable d'un autre radical :



Les références en gras sont les références desquelles sont tirés les constantes. Si les constantes k_{35} [186] et k_{38} [154] ont bien été définies avec le cyclohexane, k_{34} et k_{37} [178] sont adaptées de réactions avec le butane, et k_{36} [192] d'une réaction avec l'éthane.

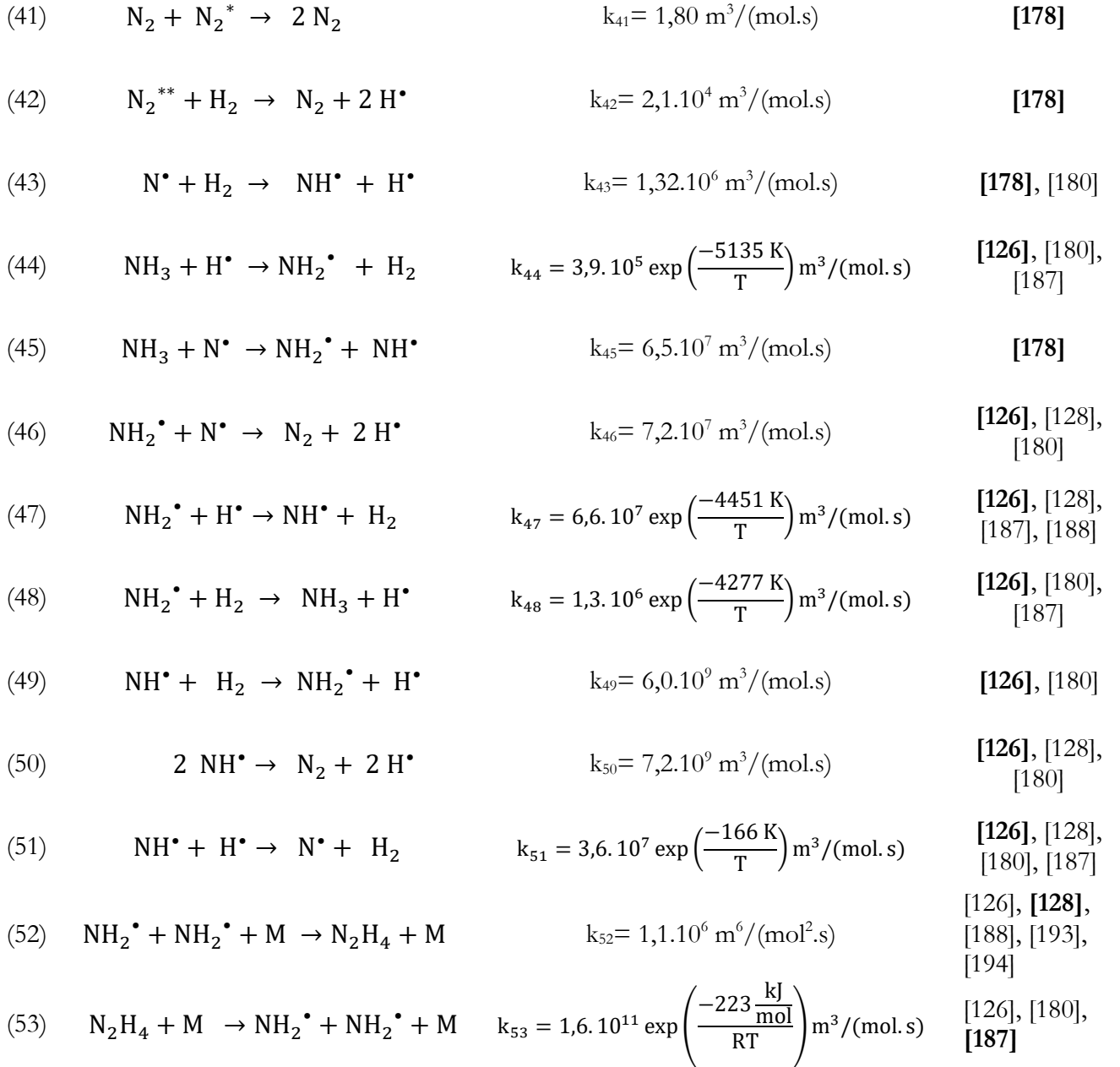
Le radical cyclohexyl sert ensuite de réactif pour les produits finaux. Outre les réactions (23) et (24), qui, nous l'avons vu, produisent le cyclohexène et le bicyclohexyl, nous avons les réactions suivantes :



La réaction (39) est la seule générant la cyclohexylamine. La constante est adaptée de deux réactions, l'une avec le radical éthyl et l'autre avec le radical ter-butyl, qui donnent la même valeur [193]. k_{40} est adaptée d'une réaction avec le radical méthyl [187].

La réaction (40) est la réciproque de la réaction (36), qui est donc réversible.

Enfin, nous implémentons également dans le modèle cinétique un grand nombre de réactions radicalaires provoquées par la présence d'azote et d'hydrogène dans la phase gazeuse :



De nombreuses réactions ont lieu dans un plasma en présence de cyclohexane, que ce soit dans le diazote ou dans l'ammoniac. Ces réactions sont très similaires entre les deux gaz, du fait de la formation d'hydrogène libre, que ce soit par la formation du radical cyclohexyl ou par la dissociation de l'ammoniac.

Nous avons donc choisi de ne faire qu'un seul modèle reprenant l'intégralité des réactions chimiques ; seules les conditions initiales seront modifiées pour représenter l'écoulement d'ammoniac ou de diazote.

Il faut cependant noter qu'une seule réaction produit la molécule cible, la cyclohexylamine $C_6H_{11}NH_2$, et que cette réaction implique deux radicaux, le radical cyclohexyl $C_6H_{11}^\bullet$ et le radical $NH_2^\bullet$. Or, ce dernier est produit différemment dans les deux gaz. Il provient de la dissociation de l'ammoniac d'un part, et d'autre part, de l'association des radicaux $N^\bullet$ et $H^\bullet$ dans le diazote, ce dernier venant de la dissociation du cyclohexane.

1.4 Plasma de diazote : résultats et discussions

Le programme est tout d'abord lancé avec le diazote, qui est défini en tant que gaz porteur. La fraction en cyclohexane est définie à 10%, d'après sa pression de vapeur saturante de 0,1 atm.

La tension a été fixée à 10 kV pic à pic à une fréquence de 1 kHz. La tension a été augmentée par rapport à la partie précédente car la simulation ne donnait aucune conversion à 6 kV (le champ électrique montrait une génération de plasma trop courte dans le temps).

On peut représenter l'évolution des espèces chimiques dans la figure simplifiée 5.1.10.

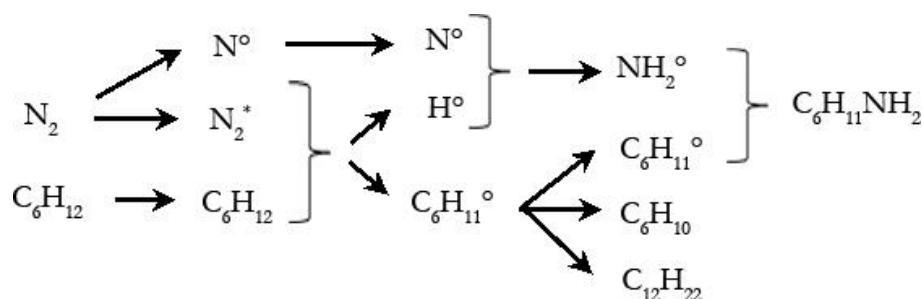


Figure 5.1.10 : Schéma simplifié des réactions menant aux trois produits, la cyclohexylamine $C_6H_{11}NH_2$, le cyclohexène C_6H_{10} et le bicyclohexyl $C_{12}H_{22}$, dans un plasma de diazote.

On voit sur cette figure que de nombreuses espèces interviennent dans la formation du produit souhaité. Tout est interconnecté, et il y a très peu de degrés de libertés pour favoriser l'un ou l'autre des produits. Il est pour le moment impossible de ressortir un paramètre clé qui permettra d'augmenter la sélectivité en cyclohexylamine.

La figure 5.1.11 montre la concentration en radicaux utiles au cours du temps dans ce plasma.

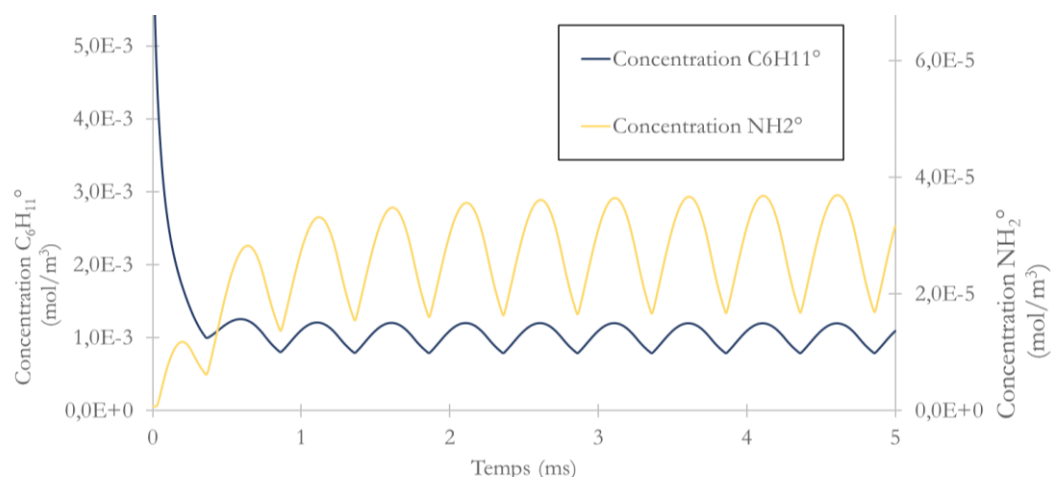


Figure 5.1.11 : Concentrations des différents radicaux créés dans le plasma de diazote, lors de la simulation sur COMSOL Multiphysics, avec une tension de 10 kV pic à pic à 1 kHz.

On voit sur cette figure que les concentrations des radicaux sont très différentes. Tout d'abord, le radical cyclohexyl est formé et atteint des concentrations instantanées de $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/m}^3$. Il est également celui qui est le plus consommé, par les réactions (23), (24), (39) et (40). L'autre radical nécessaire à la fabrication de la cyclohexylamine, le radical $\text{NH}_2^\bullet$, présente une concentration de $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^3$, donc une concentration cent fois inférieure. Il y a alors bien moins de radicaux azotés que de radicaux cyclohexyls.

La figure 5.1.12 représente les concentrations des produits au cours du temps.

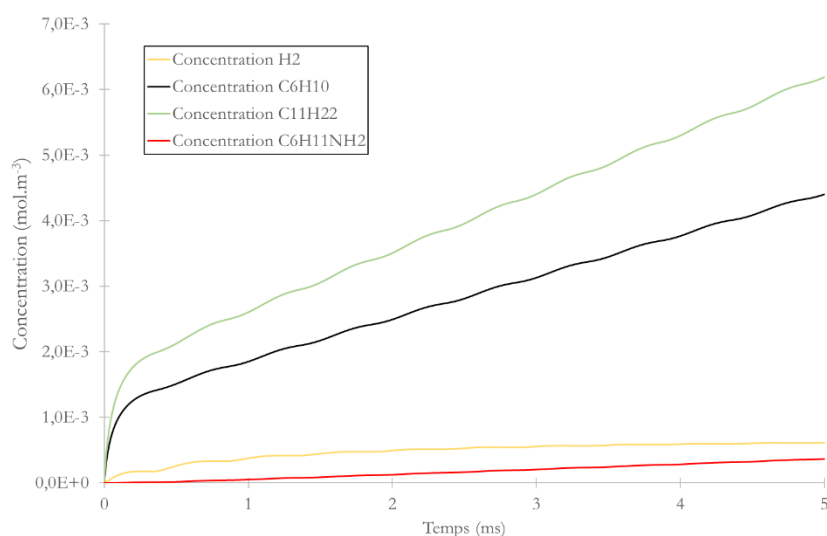
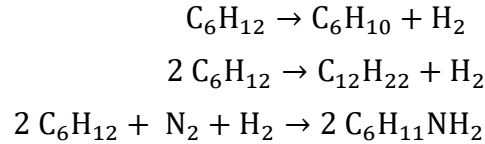


Figure 5.1.12 : Concentrations des quatre produits principaux lors de l'introduction de cyclohexane dans un plasma de diazote, lors de la simulation sur COMSOL Multiphysics, avec une tension de 10 kV pic à pic à 1 kHz.

On voit sur cette figure que la cyclohexylamine est un produit très minoritaire dans cette configuration, atteignant la concentration de $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.m}^{-3}$. Vis-à-vis des autres produits (hors dihydrogène), la sélectivité en cyclohexylamine est de 3,3%. On a donc les produits d'auto-réactions qui représentent plus de 96% des produits pouvant sortir en phase liquide.

Les équations bilans des réactions de formation de chaque produit peuvent s'écrire ainsi :



La dernière réaction ne se produisant presque pas, il y aura accumulation de dihydrogène dans le mélange, ce qui pourra modifier les conditions de plasma. Il est donc difficile d'extrapoler l'ensemble du séjour de 70 secondes du cyclohexane à partir des 5 millisecondes calculées par cette simulation. Plus le temps de séjour sera long, plus l'expérience divergera de la simulation. Or, le manque de dihydrogène pourrait être un frein à la création de cyclohexylamine.

On peut définir la sélectivité s et le rendement r ainsi :

$$\text{sélectivité} = s = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2]}{[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2] + [\text{C}_6\text{H}_{10}] + [\text{C}_{12}\text{H}_{22}]} \quad (s)$$

$$\text{rendement} = r = \frac{[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2] \cdot V_{\text{gaz}}}{n_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}$$

avec $[X]$ la concentration en X calculée au bout de 5 ms et $n_{\text{C}_6\text{H}_{12}}$ la quantité de cyclohexane injectée pendant ce temps. Cette dernière vaut $6,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol}$ pour le débit de $8 \mu\text{L}/\text{min}$ qui sera fréquemment utilisé par la suite.

Par ailleurs, on peut donc exprimer la sélectivité instantanée par un rapport de vitesse de formation de chacun de ces produits :

$$\begin{aligned} s &= \frac{k_{39}[\text{NH}_2^\bullet][\text{C}_6\text{H}_{11}^\bullet]}{k_{39}[\text{NH}_2^\bullet][\text{C}_6\text{H}_{11}^\bullet] + (k_{23} + k_{24})[\text{C}_6\text{H}_{11}^\bullet][\text{C}_6\text{H}_{11}^\bullet]} \\ s &= \frac{k_{39}[\text{NH}_2^\bullet]}{k_{39}[\text{NH}_2^\bullet] + (k_{23} + k_{24})[\text{C}_6\text{H}_{11}^\bullet]} \end{aligned}$$

D'après cette relation, la sélectivité en cyclohexylamine serait donc directement dépendante du rapport des concentrations de radical cyclohexyl et de radical $\text{NH}_2^\bullet$.

Or, les concentrations instantanées des radicaux au cours du temps sont connues, et nous pouvons vérifier si cette relation est nous donne des résultats cohérents en la comparant avec la sélectivité calculée à partir des produits de réactions finaux. Ainsi, nous avons :

$$S_{\text{théorique}} = \frac{2,5 \cdot 10^7 \times 3,2 \cdot 10^{-5}}{2,5 \cdot 10^7 \times 3,2 \cdot 10^{-5} + (1,2 + 1,7) \cdot 10^6 \exp\left(\frac{542}{290}\right) \times 1,1 \cdot 10^{-3}}$$

$$S_{\text{théorique}} = 3,7\%$$

La sélectivité calculée par le logiciel étant très proche de la sélectivité théorique obtenue par la formule (s), on peut la valider et confirmer que le rapport des concentrations entre les radicaux va influencer sur la sélectivité.

Dans le diazote, l'azote étant en excès par rapport à l'hydrogène, une solution pourrait être d'ajouter du dihydrogène dans le mélange initial. La simulation a donc été lancée avec un mélange concentré à 10% en dihydrogène, ainsi qu'un mélange équimolaire de ces deux gaz ; aucune modification n'a été apportée en dehors de ce rapport. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.1.13.

Rapport vol. N_2/H_2	$[\text{C}_6\text{H}_{10}]$ (mol.m ⁻³)	$[\text{C}_{12}\text{H}_{22}]$ (mol.m ⁻³)	$[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2]$ (mol.m ⁻³)	r (%)	s (%)	Conversion C_6H_{12} (%)
100/0	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,17	3,3	5,0
90/10	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	0,41	4,6	8,9
50/50	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,15	1,3	11,2

Tableau 5.1.13 : Rendement et sélectivité en cyclohexylamine de la réaction en fonction de la composition de la phase gazeuse, lors de la simulation sur COMSOL Multiphysics. Conditions expérimentales : 10 kV pic à pic à 1 kHz, cyclohexane à 0,1 atm, température 290K.

Lorsque le ratio N_2/H_2 dans le mélange gazeux initial diminue, la sélectivité en cyclohexylamine augmente puis diminue. Ainsi, pour un ratio de 90/10, la sélectivité atteint 4,6% contre 3,3% dans le diazote pur. En revanche, lorsque le mélange est en proportion équimolaire (non stœchiométrique), la sélectivité n'est plus que de 1,3%. La raison est que la réaction de formation du radical $\text{NH}_2^\bullet$ est en compétition avec de nombreuses autres réactions. Ainsi, le dihydrogène H_2 pourra contribuer à produire le radical $\text{NH}_2^\bullet$ via les réactions (46) et (49) ; il peut également, après dissociation par des électrons, générer de l'hydrogène atomique qui aura tendance à arracher un hydrogène du cyclohexane pour former le cyclohexyl par la réaction (38). L'influence du ratio N_2/H_2 sur le ratio $\text{NH}_2^\bullet / \text{C}_6\text{H}_{11}^\bullet$ n'est donc pas triviale et est très dépendante des conditions de simulation.

La simulation dans un plasma de diazote montre l'apparition de 4 produits : la cyclohexylamine $C_6H_{11}NH_2$, le cyclohexène C_6H_{10} , le bicyclohexyl $C_{12}H_{22}$, et le dihydrogène H_2 . Les résultats obtenus prévoient une conversion, à 10 kV et 1 kHz, de 5% du cyclohexane injecté dans le réacteur, aux approximations près. Cette conversion ne s'effectue cependant pas dans la direction que nous souhaitons : les produits formés sont à près de 97% des produits d'auto-réactions, c'est-à-dire du cyclohexène et du bicyclohexyl. L'ajout de 10 % de dihydrogène dans le milieu permet d'augmenter légèrement la sélectivité, mais un plasma de diazote ne semble pas être un procédé possible pour la production de cyclohexylamine – du moins, dans notre modèle.

1.5 Plasma d'ammoniac : résultats et discussions

La simulation a ensuite été lancée avec l'ammoniac en tant que gaz porteur. La fraction en cyclohexane est définie à 10%, d'après sa pression de vapeur saturante de 0,1 atm à température ambiante.

La tension a été fixée à 10 kV pic à pic, toujours à une fréquence de 1 kHz.

On peut représenter l'évolution des espèces chimiques dans la figure simplifiée 5.1.14.

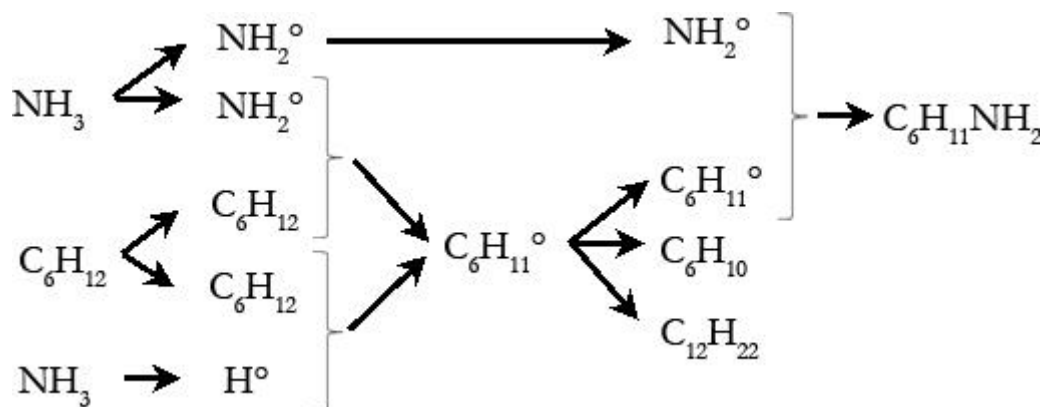


Figure 5.1.14 : Schéma simplifié des réactions menant aux trois produits, la cyclohexylamine $C_6H_{11}NH_2$, le cyclohexène C_6H_{10} et le bicyclohexyl $C_{12}H_{22}$, dans un plasma d'ammoniac.

A nouveau, il y a une grande interdépendance dans la formation de tous les intermédiaires réactionnels. Cependant, cette fois, l'hydrogène sera en excès, et l'hydrogène atomique $H^\bullet$ va très rapidement abstraire un hydrogène du cyclohexane pour former le radical cyclohexyle selon la réaction (38). Nous aurons ainsi un gain fort en concentration de $NH_2^\bullet$.

Nous utiliserons à nouveau la relation (s) définie précédemment :

$$s = \frac{k_{39}[\text{NH}_2^\bullet]}{k_{39}[\text{NH}_2^\bullet] + (k_{23} + k_{24})[\text{C}_6\text{H}_{11}^\bullet]} \quad (\text{s})$$

La figure 5.1.15 montre l'évolution de la concentration en radicaux utiles au cours du temps dans cette simulation.

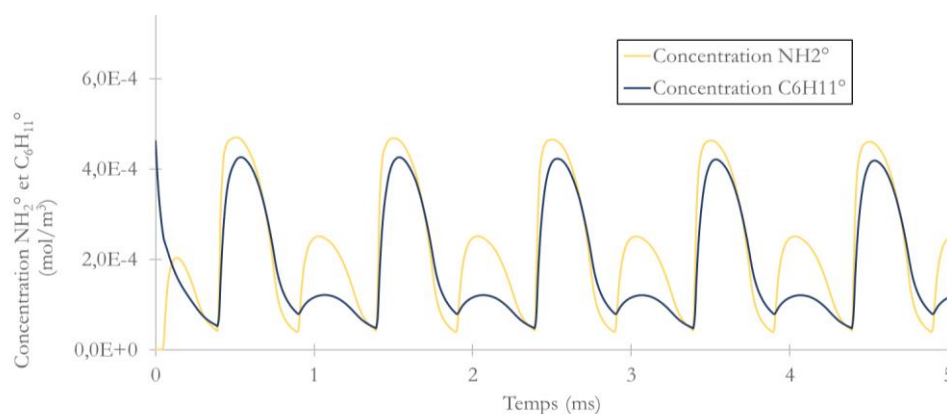


Figure 5.1.15: Concentrations des radicaux impliqués dans la formation de la cyclohexylamine au cours du temps dans un plasma d'ammoniac, lors de la simulation sur COMSOL Multiphysics, avec une tension de 10 kV pic à pic à 1 kHz.

Dans ce cas de figure, les deux radicaux sont présents dans des proportions similaires, atteignant au maximum environ $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/m}^3$. D'après nos observations précédentes, la sélectivité devrait être meilleure que dans la simulation avec le diazote – le ratio $\text{NH}_2^\bullet / \text{C}_6\text{H}_{11}^\bullet$ ayant été multiplié par 100. Un calcul simple comme celui de la partie précédente ne peut être effectué : nous voyons ici de grandes variations du rapport entre les concentrations des deux radicaux. Nous avons donc tracé, sur la figure 5.1.16, la sélectivité instantanée théorique correspondant à la sélectivité calculée avec les concentrations instantanées avec la relation (s).

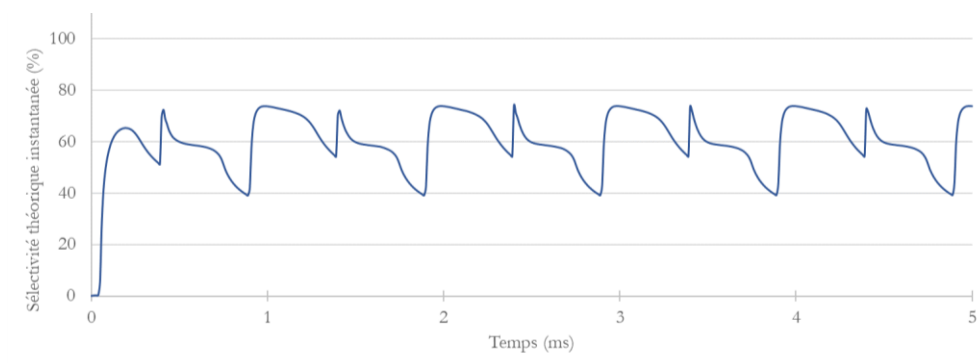


Figure 5.1.16 : Sélectivité théorique instantanée de la cyclohexylamine dans la simulation sur COMSOL Multiphysics, avec une tension de 10 kV pic à pic à 1 kHz, comprenant du cyclohexane dans un plasma d'ammoniac.

Sur cette figure, nous voyons que la sélectivité théorique instantanée fluctue beaucoup entre 40 et 75%, mais qu'elle est totalement périodique après un régime transitoire de quelques dixièmes de millisecondes. La moyenne de la sélectivité théorique, reprise entre 1 et 5 ms afin d'écarter ce régime transitoire, est de 61,3%. La sélectivité théorique est donc bien plus élevée dans l'ammoniac que dans le diazote.

La concentration atteinte par les quatre produits est représentée sur la figure 5.1.17.

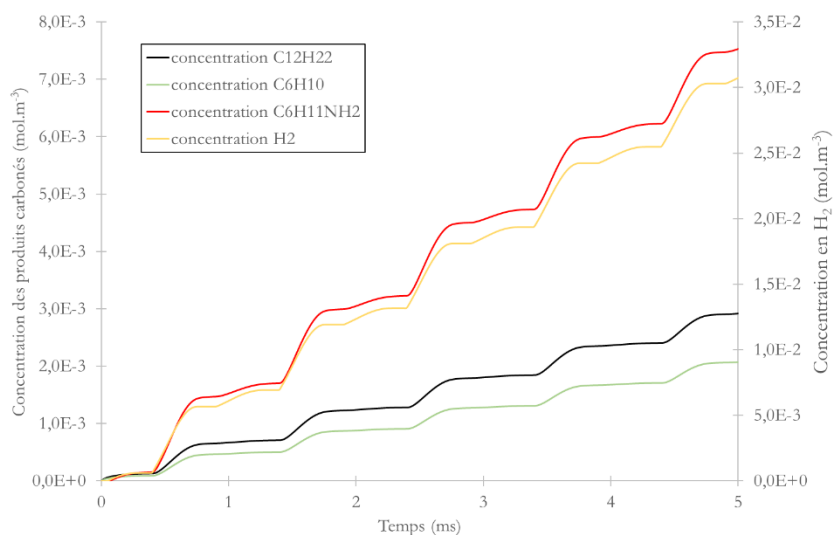


Figure 5.1.17 : Concentrations des quatre produits principaux lors de l'introduction de cyclohexane dans un plasma d'ammoniac, lors de la simulation sur COMSOL Multiphysics, avec une tension de 10 kV pic à pic à 1 kHz.

On voit sur cette figure que le ratio cyclohexène/bicyclohexyl est toujours respecté ; la cyclohexylamine devient ici majoritaire. Les sélectivités atteintes dans ce plasma sont, respectivement pour la cyclohexylamine, le cyclohexène et le bicyclohexyl, de 60, 17 et 23%. La

sélectivité théorique est donc respectée, et le plasma d'ammoniac semble être un meilleur choix pour la production de cyclohexylamine. Cependant, les concentrations atteintes à la fin de la simulation sont inférieures à celles observées en plasma de diazote ; la conversion est donc plus faible dans un tel plasma. Cela peut être dû en partie à une plus grande quantité de $H^\bullet$ dans la phase gazeuse, et donc à l'augmentation de la vitesse de recombinaison des différents radicaux pour former les produits initiaux, ou à une production totale de radicaux moins importante.

Enfin, la production de dihydrogène dans ce plasma est plus importante que dans le plasma de diazote. Premièrement, parce que le dihydrogène se forme directement par le plasma d'ammoniac, quand le plasma d'azote nécessitait la présence de cyclohexane comme apport d'hydrogène. Deuxièmement, il n'y a pas de consommation de dihydrogène pour la formation de l'amine. La phase gazeuse se charge donc en dihydrogène – il n'est pas utile de faire des essais avec l'ajout de dihydrogène dans la phase gazeuse.

La simulation dans un plasma d'ammoniac montre l'apparition de 4 produits : la cyclohexylamine $C_6H_{11}NH_2$, le cyclohexène C_6H_{10} , le bicyclohexyl $C_{12}H_{22}$, et le dihydrogène H_2 .

Dans ce gaz, la production de radicaux $NH_2^\bullet$ par impact électronique sur l'ammoniac est plus importante. Cela donne donc une meilleure sélectivité finale en cyclohexylamine, qui atteint finalement les 60%. Cependant, la conversion globale diminue dans la simulation.

Dans notre partie expérimentale, la majorité de nos efforts sera donc consacrée à des plasmas d'ammoniac.

1.6 Influence des conditions initiales sur la réaction

Cette simulation nous oriente donc vers l'analyse de plasma d'ammoniac plutôt que de plasma de diazote pour provoquer l'amination du cyclohexane. Nous avons également vu, dans la partie 1.2.4 de ce chapitre, que la tension et la fréquence du signal électrique pouvait faire varier le ratio des différents radicaux créés dans la phase gazeuse. Un tel changement de ratio peut avoir des conséquences sur le rendement et la sélectivité de la réaction.

Nous avons donc relancé la simulation avec différents jeux de paramètres initiaux, afin de comparer leur influence sur le rendement et la sélectivité de la réaction.

Trois paramètres ont été choisis : dans un premier temps, tension et fréquence du signal électrique sont des paramètres évidents à faire varier. Le troisième paramètre que nous avons décidé d'étudier est la proportion de cyclohexane dans la phase vapeur ; cependant, pour rester cohérent avec la pression de vapeur saturante de celui-ci, nous avons décidé de faire varier la température du réacteur. Ainsi, la quantité de cyclohexane en phase vapeur est définie par la pression de vapeur saturante, plus élevée, mais la température et la pression qui règne dans le réacteur sont également modifiées. Les résultats sont présentés sur les tableaux 5.1.18 et 5.1.19.

Tension pic à pic (kV)	Fréquence (kHz)	Rapport $\text{NH}_2/\text{C}_6\text{H}_{11}$	Rendement (%)	Sélectivité (%)	Conversion totale (%)
8	1	1,6	2,6	59,9	4,3
10	1	1,5	3,4	60,1	5,7
12	1	1,4	4,2	60,3	7,0
10	1	1,4	3,4	60,1	5,7
10	2	1,4	6,4	60,2	10,6
10	3	1,3	9,4	60,3	15,6

Tableau 5.1.18 : Rendement et sélectivité en cyclohexylamine de la réaction en fonction de la tension et de la fréquence du signal électrique, lors de la simulation sur COMSOL Multiphysics. Conditions de simulation : température de 290 K et pression en ammoniac de 1 atm.

Temp. (K)	Pression en C_6H_{12} (atm)	Pression totale (atm)	Rapport $\text{NH}_2/\text{C}_6\text{H}_{11}$	Rendt. (%)	Sélect. (%)	Conv. totale (%)
290	0,1	1,1	2,9	3,4	60,1	5,7
310	0,25	1,25	1,5	3,7	51,0	7,2
330	0,5	1,5	1,1	4,1	47,9	8,6
350	1,0	2,0	0,7	4,3	42,5	10,1

Tableau 5.1.19 : Rendement et sélectivité en cyclohexylamine de la réaction en fonction proportion de cyclohexane dans le mélange initial, de la température et de la pression, lors de la simulation sur COMSOL Multiphysics. Conditions de simulation : tension de 10 kV pic à pic à 1 kHz.

On voit sur le tableau 5.1.18 que l'augmentation de la tension et de la fréquence font augmenter la conversion totale du cyclohexane. Or, nous avons vu dans le chapitre 3 que l'augmentation de la tension et de la fréquence font augmenter la puissance injectée dans le réacteur. Cette augmentation de fréquence accroît la conversion en cyclohexane. De manière logique, puisque la composition du mélange gazeux ne varie pas, cette augmentation de puissance fait également augmenter le rendement en cyclohexylamine.

De plus, on voit que malgré une différence de 5% du rapport entre les deux concentrations moyennes de radicaux, la sélectivité reste strictement la même avec la variation de la fréquence et de la tension.

Cela nous montre donc que l'énergie des électrons ou leur concentration de canal n'a pas d'influence sur les proportions des produits formés.

En revanche, on voit sur le tableau 5.1.19 que la proportion du cyclohexane dans le canal montre une vraie variation des grandeurs étudiées. Dans un premier temps, il est normal de considérer que l'augmentation du cyclohexane dans la phase vapeur conduit à une plus grande quantité de produits formés : le réactif initial est présent en plus grande quantité. Cela augmente donc le rendement et la conversion, qui ne sont pas calculés à partir de la quantité initiale de cyclohexane dans le réacteur mais à partir de la quantité injectée dans un réacteur expérimental durant la période.

Cependant, si conversion et rendement augmentent, la sélectivité en cyclohexylamine diminue. Plus de cyclohexane dans la phase gazeuse entraîne une formation plus importante de radicaux cyclohexyl, et le rapport entre les deux radicaux baisse drastiquement. Le radical cyclohexyl, en plus grande quantité, a ainsi plus de chance de réagir avec lui-même, et la vitesse des auto-réactions (23) et (24) augmentent plus rapidement que la réaction (39) de production de l'amine.

Cette augmentation de la part du cyclohexane en cyclohexylamine est une augmentation simulée correspondant à un accroissement de la température. Or, nous avons également vu dans la partie 4 du chapitre 3 que l'augmentation de la puissance (par hausse de la fréquence ou de la tension) entraîne également l'augmentation de la température du réacteur. Ainsi, les deux effets sont couplés, et nous aurons a priori une baisse de la sélectivité lors de la montée en température. Il faudra ainsi trouver un équilibre entre tension et fréquence plus élevées (pour améliorer le rendement) et une puissance la plus faible possible, afin de conserver une température la plus basse possible et de limiter son impact négatif sur la sélectivité.

Enfin, il est possible d'imaginer des solutions diminuant la quantité de cyclohexane dans la phase vapeur, par exemple en augmentant le débit d'ammoniac. Ainsi, l'évaporation du cyclohexane ne pourra plus être considérée comme instantanée, et le début du canal de gaz ne sera pas saturé en cyclohexane.

La simulation nous confirme que les plasmas d'ammoniac sont une meilleure solution pour l'amination du cyclohexane. Bien que la conversion totale du cyclohexane soit plus faible, la sélectivité a été multipliée par 10, faisant de la cyclohexylamine un produit qu'il est possible d'extraire.

Une étude des paramètres d'entrée de la simulation nous a également appris que la tension et la fréquence, en temps que telles, n'ont pas d'influence sur la sélectivité. Ces deux grandeurs permettent uniquement d'augmenter la puissance injectée dans le réacteur, et ainsi la conversion et le rendement de la réaction. Cependant, nous avons vu dans le chapitre 3 qu'une augmentation de la puissance injectée dans le réacteur provoque un échauffement de celui-ci. Or, l'échauffement du réacteur, dans la simulation, provoque une baisse drastique de la sélectivité en cyclohexylamine ; la conversion augmente, et la réaction privilégie le cyclohexène et le bicyclohexyl.

Un équilibre devra donc être trouvé entre augmentation de la tension et de la fréquence, qui permettent d'augmenter le rendement de la réaction, et augmentation de la température qui diminue la sélectivité.

1.7 Effets de surface

Cette simulation a été réalisée en une seule dimension ; les effets de surface ont été programmés pour avoir lieu sur les surfaces inférieure et supérieure du canal. Les parois latérales, composées dans notre réacteur de NOA pour la partie inférieure et de cyclohexane pour la partie supérieure, ont été négligées. On voit sur la figure 5.1.19 les différences entre la simulation et le canal réel.

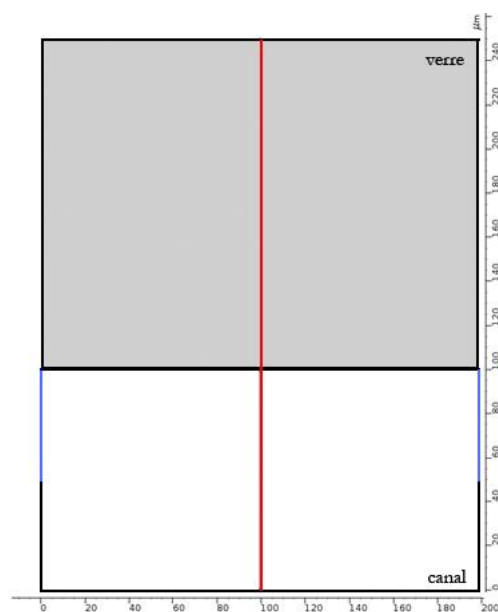


Figure 5.1.19 : Simulation 1D (en rouge) sur une coupe du réacteur. Dans le réacteur, le canal est délimité par bien plus de surfaces solides (en noir) et deux interfaces de cyclohexane (en bleu).

Dans la simulation, les réactions ont été définies en volume (dans le canal) ou en surface. Puisqu'une partie des surfaces ont été négligées, ces dernières réactions ont été sous estimées. De plus, une partie des réactifs passent en phase liquide, et des réactions ont lieu dans celle-ci. La cinétique des réactions que nous avons calculée comprend donc plusieurs approximations.

Nous allons dans cette partie voir si la consommation des radicaux se produit majoritairement par les réactions en volume menant à la formation des produits (cyclohexylamine, cyclohexène, bicyclohexyl), par les réactions de recombinaison en volume (qui aboutissent à la formation des réactifs initiaux ou des radicaux non formés par impacts électroniques) ou par les réactions de recombinaison en surface. Pour cela, nous avons désactivé toutes les réactions de créations de radicaux, mis en place une concentration initiale et analysé la décroissance. Toutes les espèces seront ainsi tous présents dans les mêmes proportions, si ce n'est le cyclohexane et l'ammoniac, présents en large majorité. Les réactions activées dans cette simulation seront :

- pour le premier groupe, les réactions (23),(24) et les réactions de (35) à (39), qui sont les réactions de formation des différents produits,

- pour le second groupe, les réactions (41) à (43), (46) à (48) et (50) à (52) qui sont les recombinaisons des radicaux azotés, qui génèrent une consommation non désirées des radicaux en volume,
- pour le dernier groupe, les réactions (6), (18) à (22) et (32), qui génèrent une consommation non désirées des radicaux en surface.

Les résultats sont représentés sur la figure 5.1.20.

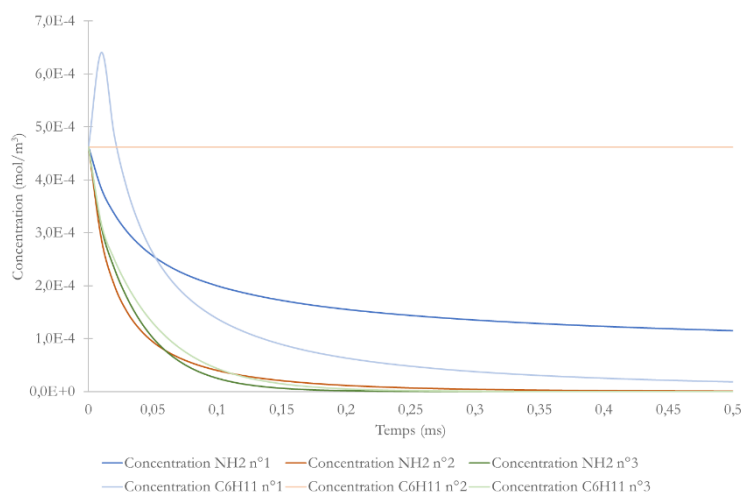


Figure 5.1.20 : Décroissance des radicaux $C_6H_{11}^{\bullet}$ et $NH_2^{\bullet}$ dans un système sans génération de radicaux, suivant des consommations utiles (n°1, en bleu), des recombinaisons en volume (n°2, en orange) et des recombinaisons en surface (n°3, en vert).

Dans le premier groupe, permettant la formation des produits (cyclohexène, bicyclohexyl et cyclohexylamine), il y a d'abord une croissance de la concentration en radicaux cyclohexyl avant sa diminution. Cela est dû à la réaction (35) qui consomme les $NH_2^{\bullet}$ pour former les $C_6H_{11}^{\bullet}$. On remarque cependant que c'est le groupe qui consomme le moins rapidement les radicaux ; c'est le groupe de réaction le plus lent. Bien entendu, le groupe n°2 regroupant les réactions de recombinaisons des produits azotés, la concentration des cyclohexyl ne change pas au cours du temps.

Les réactions en surface et les réactions de recombinaisons en volume ont des vitesses similaires, mais sont toutes deux plus rapides que les réactions de formation des produits. S'il n'est pas possible d'agir sur le groupe n°2, il est possible de ralentir le groupe n°3 en diminuant la surface de contact du réacteur avec le gaz. Il est donc conseillé d'opérer avec des réacteurs avec la plus faible surface de contact entre verre et gaz.

Les résultats de la simulation nous ont apportés beaucoup d'informations au cours de cette première partie. Il faut cependant se rappeler qu'il s'agit d'une modélisation, et que de nombreuses approximations ont été faites.

Il est cependant possible d'analyser certaines limites de cette simulation en imposant des conditions opératoires particulières. Ainsi, nous avons pu voir, en étudiant la décroissance des radicaux suivant qu'ils soient consommés par les réactions menant aux produits formés, par les réactions de recombinaison en volume ou les réactions de recombinaison en surface, que la contribution des recombinaisons en surface a été sous-estimée. La conversion totale des expériences expérimentales sera sans doute plus faible que celle calculée ici, à moins que d'autres limitations de la simulation n'entrent en jeu.

Il est ainsi possible d'affirmer que les réacteurs qui auront les meilleurs rendements seront les réacteurs présentant la surface de contact avec le verre la plus faible pour le même volume de gaz. Or, nous avons vu dans le chapitre 2 que les réacteurs avec les meilleures conversions sont également ceux qui maximisent les interfaces gaz liquide. Le design du réacteur est donc une donnée importante qui aura un impact sur ses performances.

2. Amination directe du cyclohexane par le diazote

Le greffage d'un azote sur un hydrocarbure est un procédé qui est maîtrisé en chimie classique. De nombreuses réactions existent, qu'ils s'agissent d'une chimie spontanée [195], [196], de la fabrication industrielle de précurseurs aminés [177], [197], [198] ou de traitement surfacique de polymères [19]–[21]. Les premières sont naturelles et non applicables dans la synthèse de composés particuliers différents de ceux produits naturellement ; les dernières sont spécifiques, surfaciques, et ne génèrent non pas un produit aminé mais un polymère traité, possédant des propriétés physiques particulières mais dont la fonctionnalisation de surface n'est généralement pas permanente [22]. La fabrication industrielle de précurseurs aminés est une méthode de production de molécules aminés spécifiques ; ces réactions sont cependant coûteuses en énergie, en temps, en catalyseurs, ou une combinaison des trois, et se produisent généralement en plusieurs étapes. Le but est ici de produire des molécules aminées par une méthode directe, sans catalyseur, sans solvant, sans étape non nécessaire.

Les plasmas générant des fonctions amines sont souvent utilisés pour le traitement de surface de polymère. Ce ne sont cependant pas les seuls protocoles qui existent dans la littérature. De pression atmosphérique à basse pression, la composition de la phase gazeuse est variable, passant de diazote pur [23], [199], [200] à l'ammoniac pur [19], en passant par des mélanges, de ces deux gaz [199], mélange de N_2 avec H_2 [23], [199], avec parfois un faible pourcentage d'hélium ou d'argon [23], voir directement de l'air [200].

Dans cette deuxième partie, nous allons vérifier de manière expérimentale les résultats obtenus par simulation dans la partie précédente, avec le montage présenté dans le chapitre 3.

2.1 Utilisation du diazote

Nous commencerons par vérifier les résultats obtenus avec le diazote, et son mélange avec le dihydrogène. La simulation prévoit une conversion de l'ordre de 5 à 10%, mais également un mélange de sortie principalement constitué de cyclohexène et de bicyclohexyl puisque la sélectivité en cyclohexylamine ne dépasse pas les 5%. L'ajout de 10 et 50% de dihydrogène n'a pas permis d'augmenter significativement la sélectivité, une baisse étant même observée à 50%

Nous avons vu dans le chapitre 3 que la spectroscopie d'émission optique permet de connaître les espèces excitées dans le plasma. Il serait donc théoriquement possible d'observer la génération des radicaux NH^* à 3360Å en présence de cyclohexane, et si ceux-ci sont présents, en conclure que les radicaux NH_2^* nécessaire à la production de cyclohexylamine sont également produits. Malheureusement, la présence de cyclohexane liquide dans le réacteur diminue tellement l'intensité de la lumière émise par le plasma qu'il n'a jamais été possible d'enregistrer un spectre suffisamment précis pour observer ce pic.

Les tensions ont été fixées en dessous de celles utilisées pour la simulation, car les réacteurs ne supportaient pas une tension de 10 kV de façon stable dans le temps. Nous avons donc commencé

les mesures à 4 kV et nous avons augmenté le tension progressivement pour obtenir des résultats exploitables.

2.1.1 Amination du cyclohexane par un plasma de diazote pur

Un écoulement diphasique de diazote et de cyclohexane est établi dans un réacteur. Le débit de gaz est défini à 1 mL/min et celui de cyclohexane à 8 μ L/min, afin d'établir l'équilibre des interfaces aux endroits prévus à cet effet. Après l'établissement d'un régime stationnaire, une haute tension sinusoïdale (1 kHz) de 7 kV pic à pic est appliquée aux bornes du réacteur. La phase liquide a ensuite été récupérée et analysée en GC-MS. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 5.2.1.

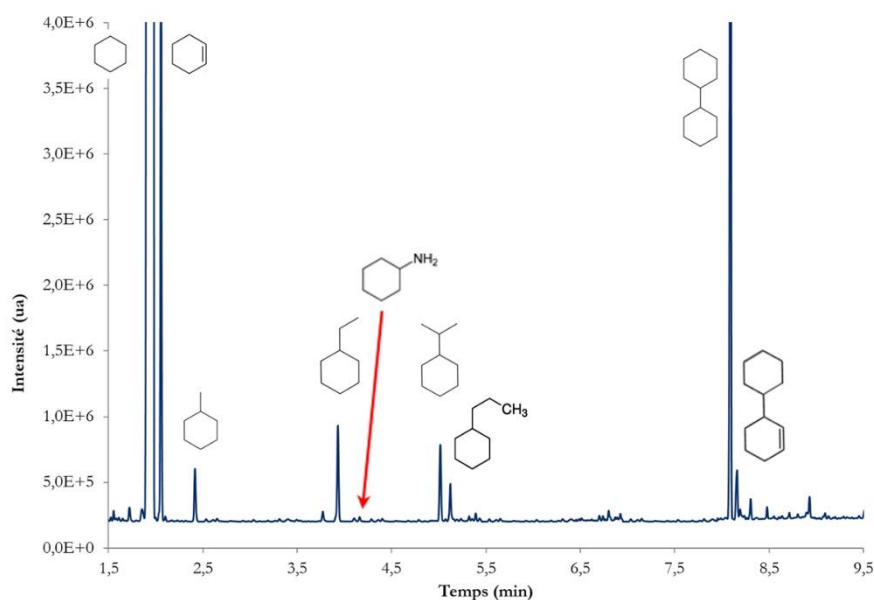
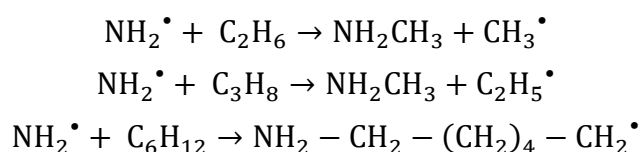


Figure 5.2.1 : chromatogramme GC-MS de la phase de sortie du réacteur. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 μ L/min, N₂ pur injecté à 1 sccm, tension de 7 kV pic à pic à 1kHz.

Les produits majoritairement obtenus sont les produits d'auto-réactions, c'est-à-dire le cyclohexène et le bicyclohexyl, ainsi que des produits de fragmentation. Comme dans le chapitre 4, nous regrouperons les produits de fragmentation plus légers que le cyclohexane dans la catégorie « fragmentation 1 » et les produits plus lourds (avec plus de carbones) dans la catégorie « fragmentation 2 ». La cyclohexylamine apparaît, mais en très faible quantité.

Ces produits peuvent être rapprochés de ceux formés avec un plasma d'argon pur observé dans le chapitre 4. Dans les conditions appliquées, les auto-réactions sont donc fortement prédominantes face aux réactions d'amination. Nous avons donc un résultat qui se rapproche de ceux obtenus en simulation, c'est-à-dire une faible sélectivité en cyclohexylamine.

Ebbrecht *et al.* [186] proposent des réactions permettant d'observer des produits de dégradations :



On retrouve ici des réactions du radical $\text{NH}_2^\bullet$ sur des alcanes simples et sur le cyclohexane. Sur les alcanes, le radical vient arracher un groupement méthyl, et provoque une ouverture du cycle sur le cyclohexane. Or, la méthylamine a une température d'ébullition de -6°C et une pression de vapeur saturante de 304 kPa à 20°C : elle resterait donc en phase vapeur, et ne serait pas détectable à l'analyse GC-MS de la phase liquide en sortie de réacteur. Cela expliquerait la présence des produits de fragmentation 1 ; les radicaux créés peuvent également réagir avec le radical cyclohexyl (dans un mécanisme similaire à celui des auto-réactions) pour former les produits de fragmentation 2. Cette hypothèse n'a cependant pas été vérifiée. Elle n'a pas non plus été implémentée dans la simulation, ce qui peut expliquer les variations observées.

Les molécules produites lors de l'écoulement de cyclohexane en contact avec un plasma de diazote sont similaires aux molécules produites dans les mêmes conditions avec de l'argon : les auto-réactions sont prépondérantes. Les résultats se rapprochent des résultats obtenus par simulation, avec une très faible sélectivité.

2.1.2 Variation de la tension appliquée et du mélange gazeux

Le schéma réactionnel, présenté de façon simplifié sur la figure 5.1.10, montre que les réactions impliquées dans le bilan sont très dépendantes les unes des autres. Cependant, nous avons vu que la simulation prévoit une conversion conséquente (5% calculée) mais que la sélectivité reste très basse.

Du cyclohexane et du diazote sont introduits dans le réacteur à un débit respectivement de $8\mu\text{L}/\text{min}$ et 1 sccm. La phase liquide en sortie de réacteur est collectée et analysée en GC-MS et GC-FID. La même expérience a ensuite été répétée avec un mélange de diazote et de dihydrogène, une fois en proportions équimolaires et une fois en proportions 93/7. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 5.2.2 et 5.2.3.

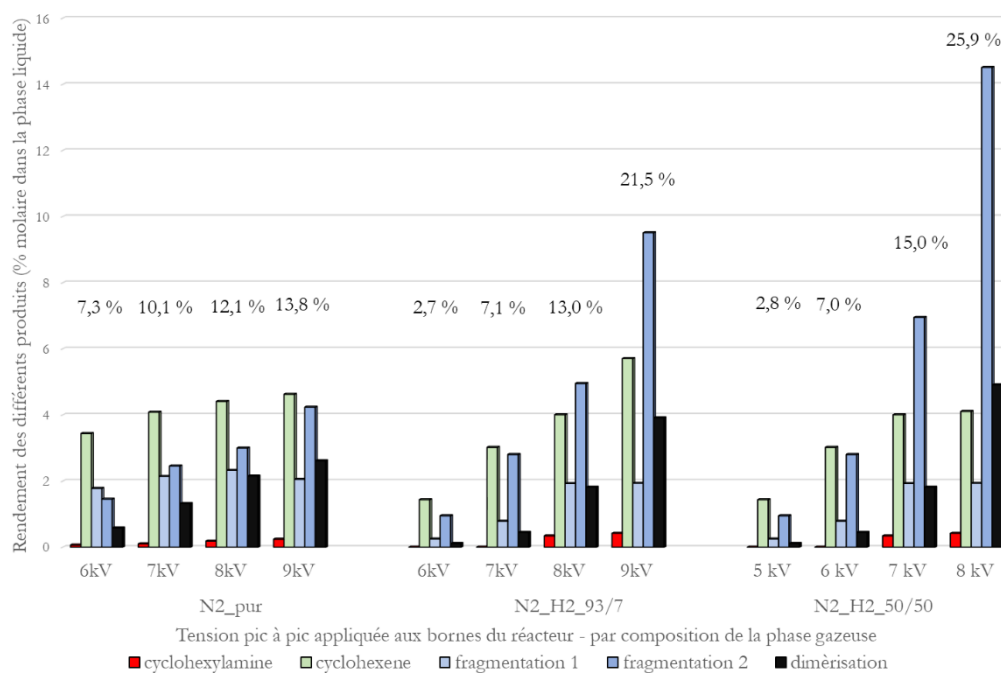


Figure 5.2.2 : Rendement des différents produits, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, mélange gazeux injecté à 1 sccm, tension variable et fréquence 1kHz.

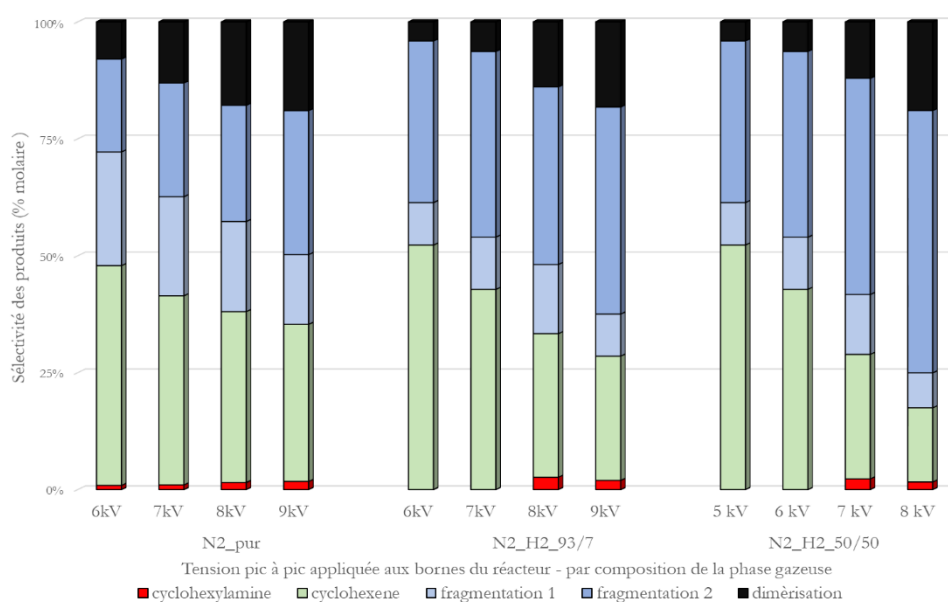


Figure 5.2.3 : Sélectivité des produits, mesurée par GC-FID. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, mélange gazeux injecté à 1 sccm, tension variable et fréquence 1kHz.

On voit sur la figure 5.2.2 que, comme le prévoyait la simulation, l'amination du cyclohexane par un plasma de diazote est possible. Cependant, la cyclohexylamine apparaît en faible quantité : elle représente moins 0,5% molaire de la phase en sortie de réacteur, quelle que soit la composition du

gaz. La figure 5.2.3 montré également qu'elle est ultra-minoritaire parmi les produits, ne représentant que 2,5 % molaire de ceux-ci au maximum.

En comparant avec la simulation, nous pouvons noter plusieurs écarts. Tout d'abord, la conversion est bien plus importante que celle calculée. Ce premier constat vient des limites de la simulation, qui ne considéraient que 5 ms de réaction, et donc des conditions opératoires assez constantes. Ici, le changement de composition du milieu influe sur la suite de la réaction. La sélectivité en cyclohexylamine est quant à elle équivalente à celle calculée : 2,5% observés pour 3,3 calculée. Il est normal de retrouver une petite divergence : la présence d'autres produits de réaction indique que le modèle était très simplifié, et que d'autres réactions n'ont tout simplement pas été prises en compte. Cela influe sur la sélectivité ; cependant, la cyclohexylamine reste très minoritaire. Enfin, nous avons une inversion du rapport entre cyclohexène et bicyclohexyl, comme nous l'avions vu dans le chapitre 4 en plasma d'argon. Le cyclohexène est ainsi présent en plus grande quantité que le bicyclohexyl dans la phase de sortie. Il est possible que le bicyclohexyl soit un réactif provoquant l'apparition des produits de fragmentation ; ainsi, le rapport donné par les vitesses de création n'est plus vérifié sur les concentrations finales des réactifs.

Enfin, l'ajout de dihydrogène présente les mêmes caractéristiques que celles observées dans la simulation : c'est-à-dire qu'il augmente la conversion (bien plus que dans la simulation ; elle est ici presque doublée). Le rendement et la sélectivité reste également très faibles, même avec du dihydrogène en grande quantité. Cependant, il apparaît que la fragmentation rétablit le rapport entre cyclohexène et bicyclohexyl, celui-ci devenant majoritaire devant l'autre aux tensions les plus élevées en présence de beaucoup de dihydrogène, bien que l'explication nous soit encore inconnue.

L'augmentation de la tension aux bornes du réacteur augmente la concentration en électrons libres dans le plasma, ce qui augmente la concentration en radicaux créés. Si cela permet de détecter la cyclohexylamine en sortie de réacteur, cette augmentation ne permet pas d'obtenir une bonne sélectivité, la proportion de sous-produits augmentant dans le même temps.

De plus, l'ajout de dihydrogène n'améliore pas suffisamment le rendement et la sélectivité en cyclohexylamine pour rendre l'amination en plasma de diazote viable.

Bien qu'il existe une grande différence de conversion entre la simulation et l'expérience, les calculs de sélectivité semblent être vérifiés : cela nous indique donc que le plasma d'ammoniac sera probablement une meilleure option pour l'amination du cyclohexane.

2.2 Utilisation de l'ammoniac

Les résultats obtenus en plasma de diazote semblent confirmer la simulation, mais uniquement en termes de sélectivité et non de conversion. Or, la simulation prévoit une meilleure sélectivité en ammoniac, avec une conversion bien plus faible.

Nous allons donc vérifier ce qui a été prévu par la simulation de la partie 1, en termes de sélectivité, de rendement et de conversion ; nous ferons varier tension, fréquence et composition dans la partie suivante.

2.2.1 Spectre d'émission optique de l'ammoniac

Association de quatre atomes, l'ammoniac NH_3 est une molécule plus complexe que les gaz utilisés précédemment. Dans l'ouvrage *The identification of Molecular Spectra* [125], qui a servi de référence à l'attribution des transitions d'états énergétiques, Pearse et Gaydon évoquent, en émission, les bandes d'émissions de Schuster pour des décharges dans l'ammoniac (NH_3), les bandes α de l'ammoniac NH_2 en flammes, quelques systèmes du NH^+ pour des décharges dans l'ammoniac, auxquelles il est possible d'ajouter les bandes de la liaison N-H.

Contrairement au plasma de diazote, qui avait besoin du cyclohexane pour former les radicaux NH^* , un plasma d'ammoniac pur est censé produire ces radicaux (partie 1.2). Il est donc possible d'observer ces espèces, afin de vérifier cette production, par spectroscopie d'émission optique. Nous nous concentrerons sur le pic à 3360 Å du NH . Ce pic est situé juste à côté du pic à 3371 Å du deuxième système négatif du N_2 , lui aussi formé dans le plasma d'ammoniac d'après la simulation. Cela permet notamment de s'affranchir d'un calibrage parfait du spectromètre : si deux pics sont visibles dans cette zone, c'est que les deux molécules sont présentes.

Cependant, le plasma d'ammoniac est très peu lumineux et ne permet pas d'observer un spectre convenable avec le réseau n°2 du spectromètre (le réseau 1 est trop grossier pour distinguer deux pics séparés d'un seul nanomètre). Nous avons donc ajouté 7% d'argon dans le gaz afin d'augmenter la luminosité ; nous avons vu dans le chapitre 3 que l'argon ne présente pas de pic à 3360 Å. Le spectre obtenu est présenté sur la figure 5.2.4.

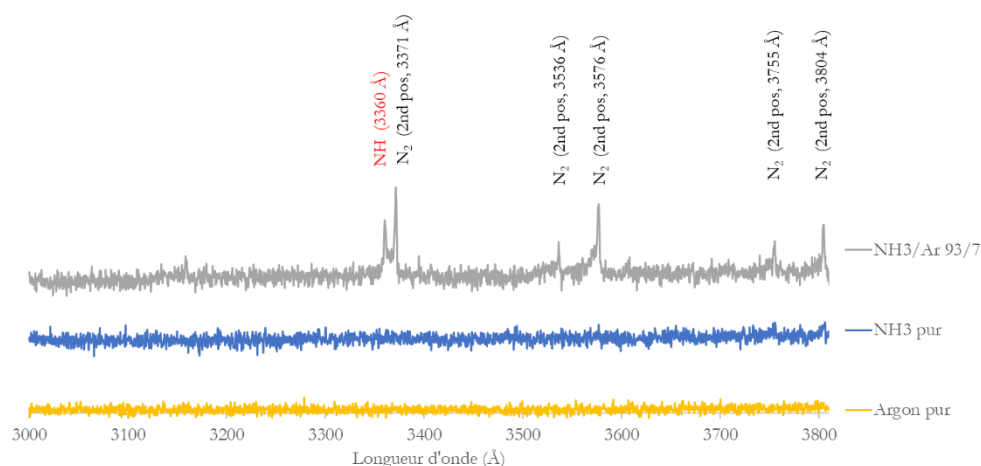


Figure 5.2.4 : Observation du pic du NH dans le plasma d'ammoniac, preuve de la décomposition du gaz dans le plasma. Conditions expérimentales : mélange gazeux NH_3/Ar de différentes compositions, injecté à 1 sccm dans un réacteur soumis à une tension de 5 kV pic à pic de fréquence 1 kHz. Observations avec le réseau n°2 du spectromètre.

Le pic du NH est observable sur ce spectre : il y a donc décomposition de l'ammoniac dans ce plasma. Il est néanmoins important de préciser qu'il peut s'agir d'une décomposition de Penning provoquée par la présence d'un gaz noble dans le gaz porteur du plasma [131], [132], [200].

Nous arrivons ici à une limite de ce que l'on peut observer, que nous avons évoquée dans la partie 2.4 du chapitre 1 : les dimensions spatiales étudiées sont plus petites que les domaines d'émission prévues par Raizer [44]. En effet, surtout au vu des résultats qui vont suivre, il n'y a aucune raison à ce que la décomposition de l'ammoniac en NH se produise en présence d'Hélium et ne se produise pas dans le gaz pur. La différence entre les deux spectres est donc une différence d'observation, et nous ne pouvons pas conclure à une différence de chimie.

La spectroscopie d'émission optique de l'ammoniac montre la présence de radicaux NH générés par le plasma. Ces radicaux impliquent également la présence des radicaux NH_2^ , nécessaires pour l'amination du cyclohexane.*

2.2.2 Amination du cyclohexane par un plasma d'ammoniac

Du cyclohexane a ensuite été introduit dans le réacteur, dans lequel était généré un plasma d'ammoniac pur. La phase liquide en sortie de réacteur a été collectée et analysée en GC-MS et GC-FID. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la figure 5.2.5 ; les rendements sont donnés sur la figure 5.2.6.

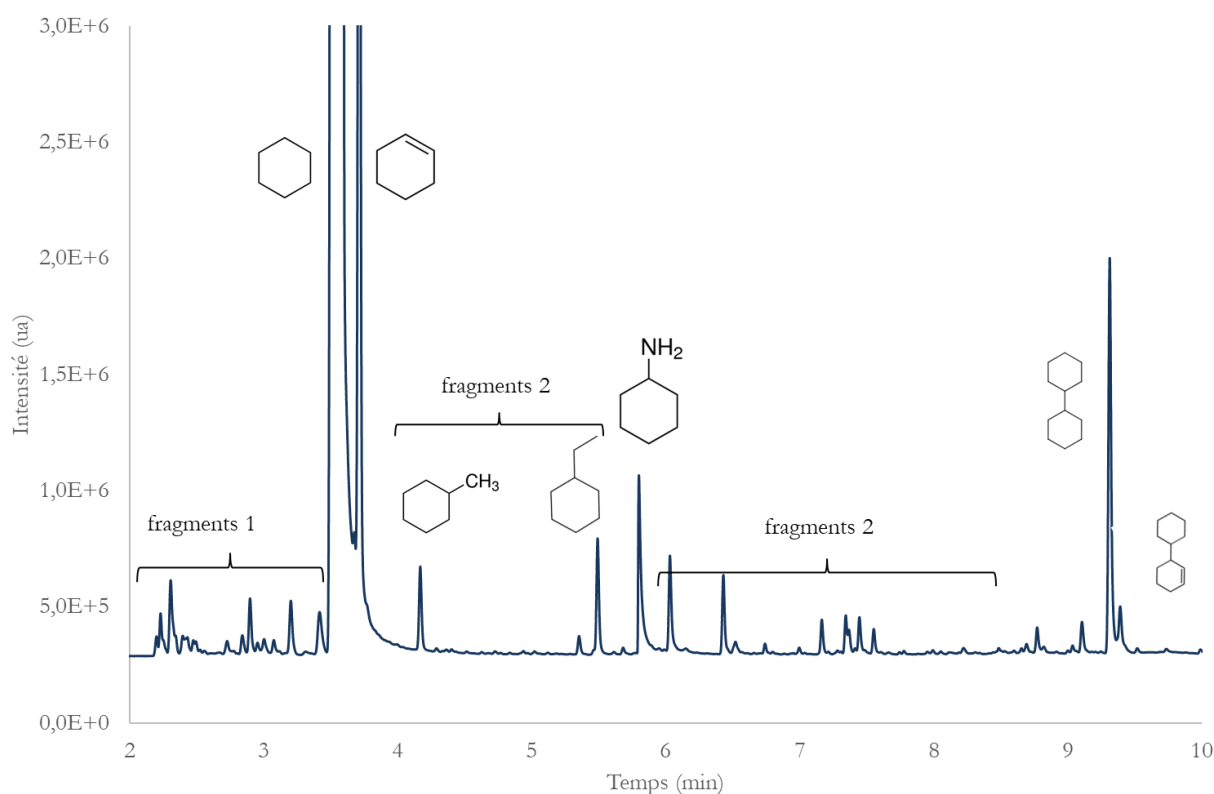


Figure 5.2.5 : Chromatogramme GC-FID de la phase organique en sortie de réacteur, dans lequel un plasma d'ammoniac est généré. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac pur injecté à 1 sccm, tension de 7 kV pic à pic de fréquence 1 kHz.

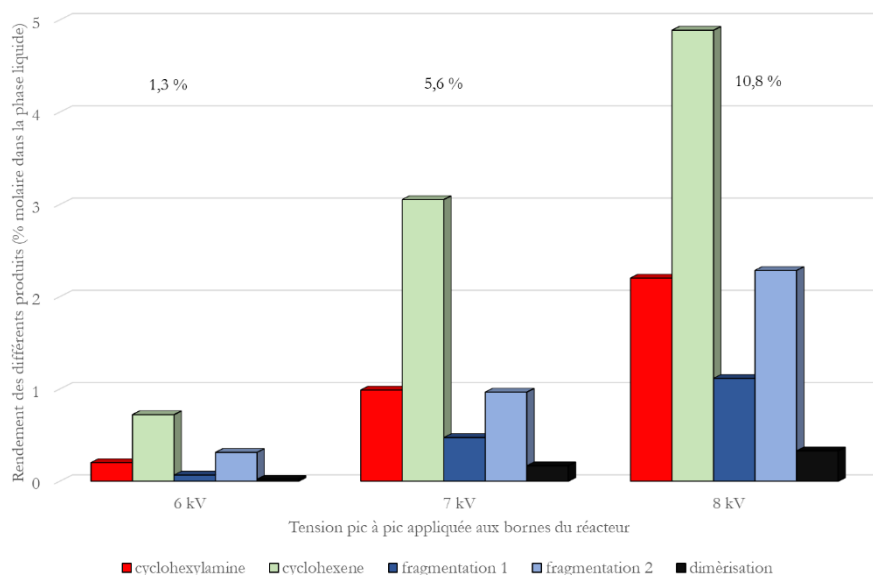


Figure 5.2.6 : Rendement des différents produits, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac pur injecté à 1 sccm, tension variable de fréquence 1 kHz.

Sur la figure 5.2.5, on peut voir que la cyclohexylamine fait partie des produits principaux. On peut voir également sur la figure 5.2.6 que c'est le cas dès le déclenchement du plasma, à tension relativement faible, dès que la conversion totale du cyclohexane est non nulle. Les produits d'auto-réactions apparaissent cependant dans des quantités non négligeables.

Ces résultats sont tout à fait cohérents avec les résultats obtenus lors de la simulation. A nouveau, la conversion n'est pas respectée (10,8 % observée pour 2,5% calculée) ; cela nous montre encore que l'extrapolation ne peut pas être effectuée entre les 5 premières millisecondes et la totalité du temps de séjour du cyclohexane dans le réacteur. Cela change également le rendement, qui est bien plus élevé dans l'expérience. Cependant, la cyclohexylamine est bien plus présente dans ce plasma que dans le procédé utilisant du diazote avec une sélectivité d'environ 20%. L'étude de la sélectivité sera faite dans la partie 3, avec l'étude de la tension.

Un plasma déclenché dans l'ammoniac permet l'amination du cyclohexane, et la cyclohexylamine est l'un des trois produits majoritaires. Rendement et sélectivité en cyclohexylamine sont bien plus élevés que lors des expériences avec le diazote : c'est donc sur ce procédé que nous focaliserons nos travaux.

2.2.3 Analyse de la phase gazeuse

La dernière information que nous donne la simulation sur les plasmas d'ammoniac est la production de dihydrogène au cours du procédé (figure 5.1.16). Il est possible de vérifier cette production en analysant la phase gazeuse en sortie de réacteur.

L'ammoniac est cependant un gaz corrosif non compatible avec les analyses en μ GC. Un protocole a été mis en place pour collecter et analyser les produits gazeux produits avec un plasma d'ammoniac.

Pour évacuer l'ammoniac de la phase à analyser, le montage présenté sur la figure 5.2.7 a été mis en place. L'ammoniac est fortement soluble dans l'eau, ce qui permet de l'évacuer de la phase gazeuse. L'écoulement restant, s'il existe, peut être collecté à la sortie du dispositif et analysée par μ GC.

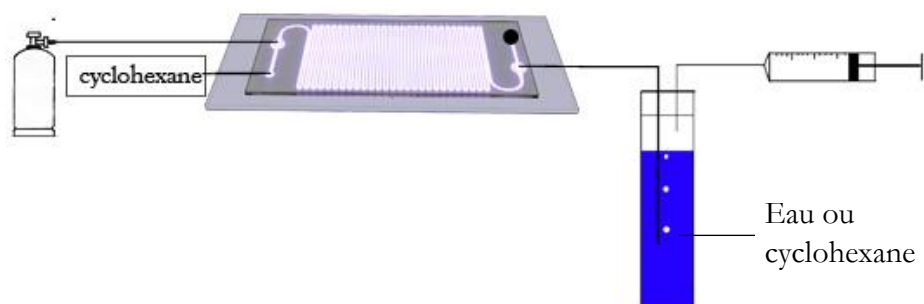


Figure 5.2.7 : Montage expérimental pour récupérer la phase gazeuse en sortie de réacteur après génération de plasma. La seringue sert à prélever le gaz qui est ensuite analysé en μ GC-TCD.

L'atmosphère du dispositif est tout d'abord purgée de son air par un écoulement d'argon. Un débit d'ammoniac de 1 sccm est ensuite imposé au réacteur. A ce stade, aucune bulle ne remonte à la surface de l'eau : l'ammoniac est instantanément dissous. Par ailleurs, le pH de l'eau augmente progressivement.

Du cyclohexane est ensuite injecté à un débit de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ dans le réacteur, et un plasma est déclenché. Dans le dispositif, des bulles non solubles dans l'eau sont formées, et une phase organique est observable rapidement : c'est la phase liquide principalement composée de cyclohexane. La phase gazeuse, ainsi purifiée de l'ammoniac, est analysée en GC-TCD ; le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 5.2.8.

Sur ce chromatogramme, on observe un important pic de H_2 , ainsi que de N_2 et de O_2 . Ces deux derniers proviennent d'une contamination de l'échantillon par l'air extérieur (le débit des bulles est très faible et le prélèvement est tel qu'une fraction d'air est toujours collectée avec l'échantillon). Il y a donc bien production de dihydrogène, comme le modèle le prévoyait.

Enfin, le chromatogramme de la deuxième colonne, spécifiquement conçue pour séparer les gaz plus lourds que l'air, montre la présence de méthane, d'éthane et de gaz carbonés plus lourds. Les alcanes légers viennent prolonger les produits de fragmentation 1 : si le cyclohexane est décomposé en fragment plus légers, alors le méthane et l'éthane formé sortiront en phase gazeuse. Enfin, les produits observés, gazeux mais plus lourds que l'éthane sont probablement des chaînes carbonées un peu plus longues, voire la méthylamine proposée par *Ehbrecht et al.* [186] (partie 2.1.1).

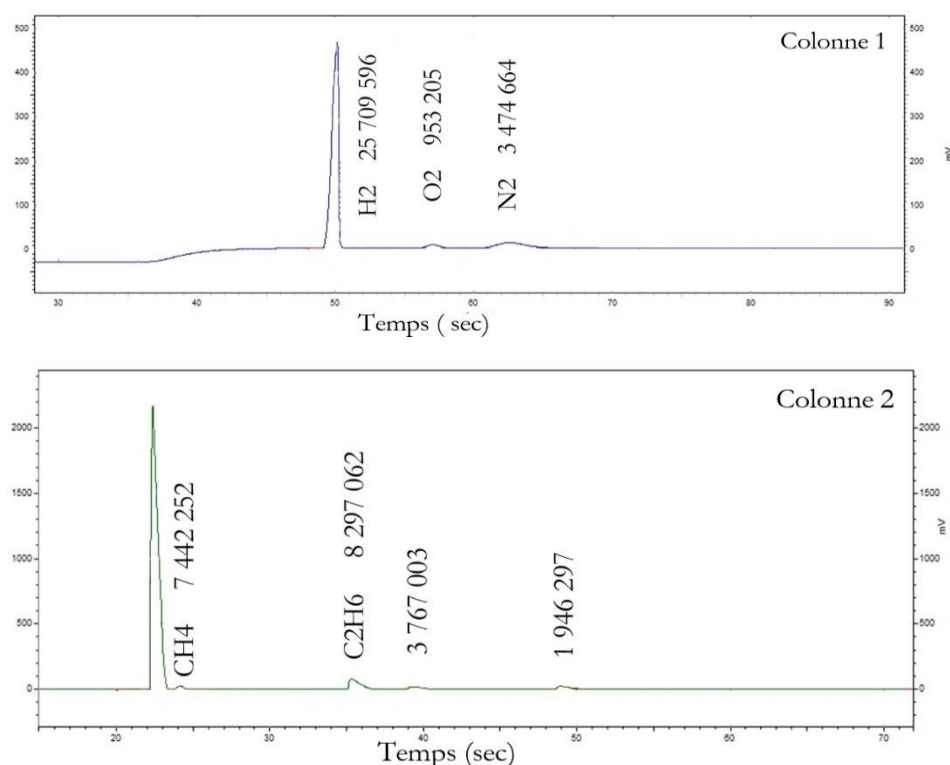


Figure 5.2.8 : Chromatogramme $\mu\text{GC-TCD}$ de la phase gazeuse en sortie de réacteur, dans lequel un plasma d'ammoniac est généré. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac pur injecté à 1 sccm, tension de 7 kV pic à pic de fréquence 1 kHz.

L'étude expérimentale valide la simulation de l'amination du cyclohexane dans le réacteur. Notamment, trois points sont tout à fait cohérents : la réaction produit du cyclohexène et du bicyclohexyl avec la cyclohexylamine ; la sélectivité en cyclohexylamine est largement meilleure dans un plasma d'ammoniac que dans un plasma de diazote, y compris lorsqu'on ajoute à ce dernier du dihydrogène ; la réaction produit du dihydrogène.

Il y a malgré tout deux points qui divergent : la réaction provoque également l'apparition de produits de fragmentation, en quantités généralement non négligeables ; et enfin, la conversion totale du cyclohexane est bien plus faible dans la simulation que dans la réalité – conversion qui était une extrapolation des 5 premières millisecondes, à l'échelle de 70 secondes.

C'est donc le procédé d'amination du cyclohexane par plasma d'ammoniac que nous chercherons à optimiser dans la partie suivante.

3. Etude de l'influence de trois paramètres clés sur la réaction : tension et fréquence du signal électrique, et ratio entre ammoniac et cyclohexane

L'amination du cyclohexane est rendue possible dans les réacteurs construits par le laboratoire. Bien que la conversion totale du cyclohexane n'ait pas dépassé 11% et le rendement en cyclohexylamine 2,5 %, l'utilisation d'ammoniac pur pour la phase gazeuse montre qu'il est possible de produire cette molécule parmi d'autres avec une sélectivité correcte (environ 20%).

Nous avons vu que la tension et la fréquence sont deux paramètres qui ont une influence sur la sélectivité calculée en cyclohexylamine dans la simulation des réactions chimiques du plasma. Nous allons donc tenter de trouver un optimum pour ces trois valeurs afin de commencer à optimiser le procédé.

Les paramètres choisis pour cette optimisation sont des paramètres simples : tension et fréquence du signal électrique, ainsi que le ratio entre la quantité totale de cyclohexane et d'ammoniac, que l'on fera varier en contrôlant le débit de gaz. Ces trois paramètres ont été précédemment étudiés dans la simulation numérique présentée dans la partie 1 de ce chapitre. L'influence de nombreux autres paramètres pourraient être étudiée. Parmi eux, on pourrait faire varier la composition du gaz en remplaçant une partie de l'ammoniac, changer la surface de contact avec un réacteur possédant des caractéristiques dimensionnelles différentes, réduire la température en ajoutant un réfrigérant à eau dans la conception du réacteur. On peut également imaginer des paramètres plus complexes, comme par exemple l'excitation des molécules gazeuses uniquement, ou l'influence d'une molécule supplémentaire dans le mélange, comme un solvant.

3.1 Etude de la tension appliquée aux bornes du réacteur sur la réaction d'amination

La génération de plasma connaît un effet de seuil de tension électrique : une tension minimale doit être appliquée sur les bornes d'un réacteur, créant un champ minimal nécessaire à l'accélération des électrons et ainsi la création du plasma. On parle dans la littérature de *breakdown voltage*, soit la tension de déclenchement de plasma ([110], [111]). Nous l'avons également observé dans la simulation numérique présentée dans la partie 1 du chapitre 4.

Cette tension de claquage dépend également de la fréquence du signal électrique, comme nous le verrons dans la partie suivante. Dans un premier temps, nous fixerons la fréquence à 1 kHz.

Un écoulement de cyclohexane et d'ammoniac est, comme précédemment, établi dans un réacteur. La tension est ensuite progressivement augmentée par pas de 1 kV jusqu'à 10 kV. L'expérience a été menée 14 fois dans 14 réacteurs fabriqués de la même façon. La moyenne de ces résultats est présentée sur la figure 5.3.1.

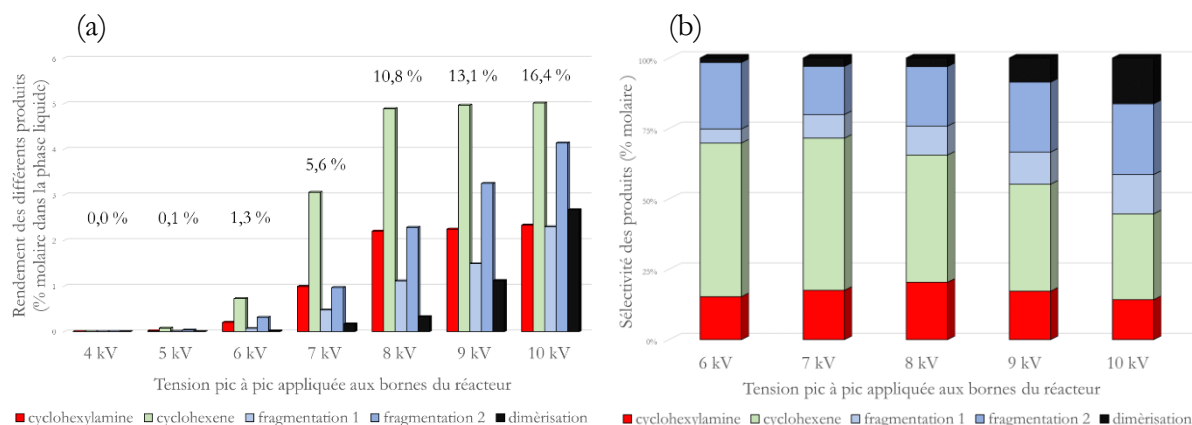


Figure 5.3.1 : (a) Rendement des différents produits de la réaction, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. (b) Sélectivité des produits de la réaction. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac pur injecté à 1 sccm, tension variable de fréquence 1 kHz.

Comme cela a été présenté dans la partie 2, la cyclohexylamine peut être détectée dès les premières traces de conversion, et cela avec une sélectivité correcte (près de 15 % des produits à 6 kV, jusqu'à 20 % à 8 kV). Cette sélectivité est cependant bien moins élevée que celle calculée dans la partie 1, qui était de l'ordre de 60%. Cependant, en dessous de 5 kV, aucun produit n'est formé, aucune conversion n'est observée : c'est la tension de claquage.

On voit sur la figure 5.3.1 que le rendement (a) et la sélectivité (b) en cyclohexylamine augmentent jusqu'à 8 kV. Au-delà, le rendement en cyclohexylamine présente un palier, tout comme celui en cyclohexène. En revanche, la conversion totale du cyclohexane continue à augmenter, ce qui fait donc diminuer la sélectivité en cyclohexylamine (puisque le rendement reste constant). La sélectivité du cyclohexène augmente, au détriment des deux produits précédents. 8 kV semble donc être un optimum de conversion et de sélectivité en cyclohexylamine.

On peut rapprocher ce résultat de ce qui a été observé dans la simulation de la partie 1. Dans cette simulation, l'augmentation de la tension n'avait pas d'influence sur la sélectivité ; mais nous avons vu que cette augmentation de tension provoquait une augmentation de la puissance injectée dans le réacteur, et donc de la température du réacteur. Or, une température plus élevée conduit à une présence plus importante de cyclohexane dans la phase vapeur, et diminue la sélectivité en cyclohexylamine de la réaction, favorisant les produits d'auto-réactions. Il est possible que cet optimum soit dû à l'atteinte d'une température critique favorisant les réactions non désirées ; à partir de 8 kV, la puissance provoquerait un échauffement du réacteur. Nous nous sommes donc intéressés à la puissance injectée dans le réacteur.

Nous avons vu dans le chapitre 3 que l'augmentation de la tension implique une augmentation de la puissance injectée dans le réacteur. Pour étudier son effet, nous allons comparer les résultats sur les 14 réacteurs utilisés (en réalité, seuls 3 résultats représentatifs seront présentés ici, pour que les résultats apparaissent plus clairement, mais les 14 réacteurs suivent la conclusion que nous allons

établir). Le rendement des produits de la réaction en fonction de la puissance est présenté sur la figure 5.3.2 – les résultats seront triés une première fois par réacteur, et une seconde par puissance injectée.

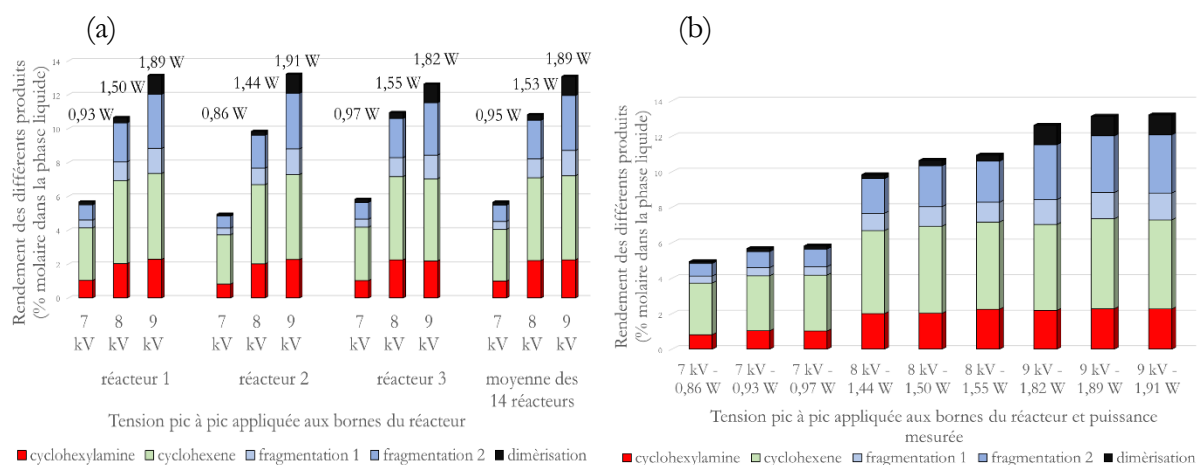


Figure 5.3.2: (a) Rendement des différents produits de la réaction, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. 3 réacteurs aléatoires parmi les 14 ont été représentés à côté de la moyenne. (b) Rendement des différents produits de la réaction, mesurés par GC-FID, dans les 3 réacteurs de la figure (a), triés par puissance mesurée. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac pur injecté à 1 sccm, tension variable de fréquence 1 kHz.

On remarque tout d'abord sur cette figure la même tendance entre tous les réacteurs : avec l'augmentation de la tension, il y a augmentation de la puissance injectée dans le réacteur, de la conversion totale en cyclohexane et du rendement en cyclohexylamine.

De plus, on peut voir que la puissance injectée dans les réacteurs, calculée par la méthode de Lissajous, varie pur une même tension appliquée. Cette différence peut s'expliquer par la variation de distance entre les deux électrodes, de l'épaisseur du verre, ou encore par les défauts intrinsèques du réacteur. Le prototypage a donc très probablement une influence directe sur la puissance injectée. La partie (b) de cette figure représente les mêmes résultats triés par puissance croissante, sans y intégrer les résultats moyennés. La conversion et le rendement y sont alors strictement croissants : ces deux grandeurs sont donc dépendantes de cette puissance.

Puisque la puissance dépend de la tension et de la fréquence, mais également de la nature du gaz et d'autres paramètres, nous préciserons donc par la suite la puissance injectée, afin de ne pas faire de conclusions biaisées.

Enfin, il est possible de voir qu'entre 7 et 8 kV, la conversion totale est presque doublée quand la puissance augmente de 50% seulement, alors qu'entre 8 et 9 kV, on augmente à nouveau la puissance de 30% pour une conversion supérieure de 20% - on a donc une large chute de l'efficacité de la puissance injectée. La conclusion précédente s'en trouve raffermie : l'optimum semble être d'environ 8 kV, en termes d'équilibre entre conversion et sélectivité, mais également en termes de coût énergétique.

L'augmentation de la tension permet d'augmenter la conversion totale du cyclohexane, ce qui est compatible avec les réactions proposées par la littérature : en effet, tous les intermédiaires proviennent des impacts électroniques. Un effet seuil de tension est observé ; un optimum a été déterminé à 8 kV pic à pic.

Cependant, cet optimum dépend des réacteurs utilisés : il a été prouvé que les différences de fabrication de réacteurs ont une influence sur la puissance injectée dans le réacteur, et donc sur la conversion du cyclohexane et le rendement des produits.

3.2 Etude de la fréquence du signal électrique

Nous avons vu dans la partie 4.2 du chapitre 3 que la puissance est croissante avec la fréquence, de la même manière que la tension. Nous prévoyons donc le même effet de la fréquence sur le rendement et la sélectivité de la réaction, d'autant plus que la simulation confirmait ces résultats.

Un écoulement de cyclohexane et d'ammoniac est, comme précédemment, établi dans un réacteur. La tension est tout d'abord fixée à 4 kV. Cette valeur a volontairement été choisie assez basse, car l'augmentation de la fréquence va augmenter la puissance dans le réacteur, et nous ne voulons pas être limité par cette augmentation. La fréquence est définie à 1 kHz, puis augmentée jusque 7 kHz par pas de 1 kHz. L'expérience est ensuite répétée à 5 kV. A cette tension cependant, les réacteurs ne tiennent pas les puissances injectées avec les fréquences élevées, ce qui provoque leur combustion. Les résultats s'arrêtent donc à 5 kHz.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 5.3.3 pour 4 kV et 5.3.4 pour 5 kV.

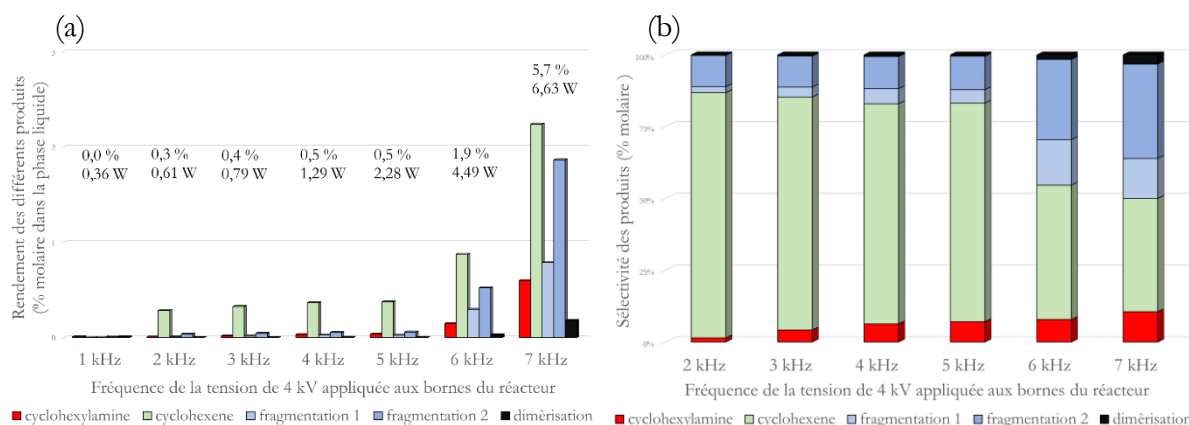


Figure 5.3.3 : (a) Rendement des différents produits de la réaction, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. (b) Sélectivité des produits de la réaction. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac pur injecté à 1 sccm, tension de 4 kV et fréquence variable.

A 1 kHz, nous avons montré dans la partie 2.1 qu'il n'y avait pas de conversion avant 6 kV. Or cette figure montre qu'à 2 kHz, du cyclohexène apparaît : la tension de claquage dépend donc de la fréquence utilisée, conformément à nos attentes. Il y a ensuite un palier sur lequel les rendements sont identiques. Puis, à haute fréquence, les autres produits apparaissent également, avec une sélectivité de 10 % environ, ce qui est moins élevée que la sélectivité obtenue à 1 kHz. La puissance, sur ce domaine, augmente plus rapidement que la fréquence, y compris sans conversion : il n'y a pas de linéarité entre les deux. Pour une conversion de cyclohexane similaire (5,6 %), l'expérience à 4 kV et 7 kHz utilise 6,6 W contre 0,95 W à la condition 7 kV et 1 kHz (figure 5.3.2). Augmenter la fréquence, avec une tension fixée à 4 kV n'est donc pas énergétiquement rentable et ne permet d'augmenter ni les rendements, ni la sélectivité de façon importante.

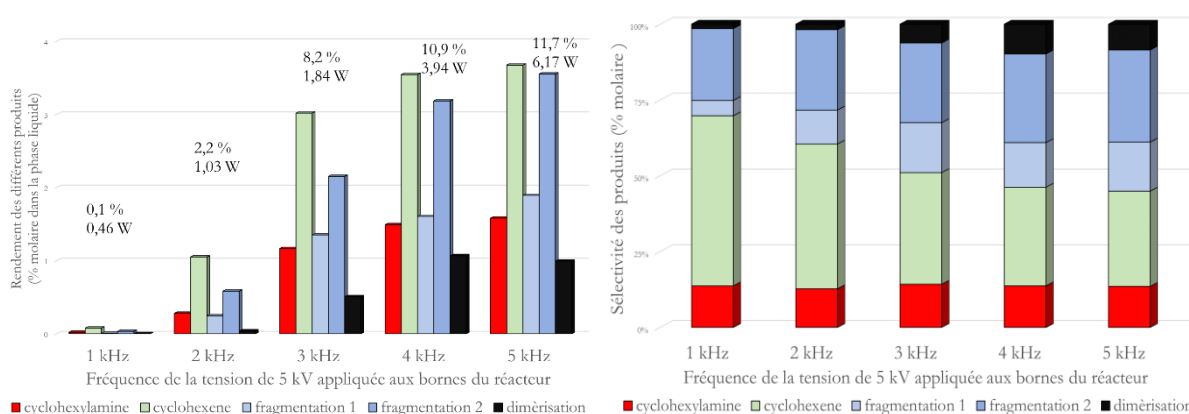


Figure 5.3.4 : (a) Rendement des différents produits de la réaction, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. (b) Sélectivité des produits de la réaction. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac pur injecté à 1 sccm, tension de 5 kV de fréquence variable.

A 5 kV, on retrouve sur la figure 5.3.4 un rendement en cyclohexylamine de l'ordre de 1,5% aux fréquences maximales. La sélectivité reste quant à elle constante, à 13% molaire des produits formés. Celle du cyclohexène diminue, en faveur des produits de fragmentations et de la dimérisation.

Si on compare la condition 8 kV à 1 kHz, identifiée comme étant la condition la plus favorable, et la condition 5 kV à 5 kHz, qui donnent la même conversion totale (11,7% contre 10,8%), on s'aperçoit encore qu'à haute fréquence, le rendement en cyclohexylamine est moins élevé (1,5% contre 2,3%) et cela même avec une conversion totale plus élevée, la sélectivité également (13% contre 20%), et ce en utilisant une puissance plus importante (6,2W contre 1,53 W).

Enfin, si l'on compare les conditions 4 kV à 6 kHz, qui donne une conversion totale de 1,9 % pour une puissance de 4,5 W, et 5 kV à 4 kHz, qui donne une conversion totale de 10,9% pour une puissance de 3,94 W, on remarque que notre hypothèse précédente est invalidée. La conversion, les rendements et les sélectivités ne semblent pas être uniquement dépendant de la puissance : la fréquence influe aussi sur la réaction chimique. L'amélioration du rendement et de la sélectivité en cyclohexylamine semble donc être du côté des plus faibles fréquences, en augmentant la tension pour atteindre la puissance requise.

La fréquence, si elle a un effet général semblable à la tension, c'est-à-dire que conversion et rendement augmente avec la fréquence, ne présente pas les résultats attendus en termes de puissance. En effet, il n'est pas possible de relier puissance et conversion sans tenir compte de la fréquence. L'optimum semble donc être aux basses fréquences et tensions plus élevées, d'autant plus que l'augmentation de la fréquence augmente bien plus la puissance injectée dans le réacteur. Nous remarquons cependant l'effet positif d'une légère augmentation de la fréquence, qui permet de diminuer la tension de claquage et ainsi de diminuer la tension appliquée aux bornes du réacteur.

Pour l'instant, un optimum a été situé vers 8 kV à 1 kHz, mais l'augmentation à 2 kHz semble être également un choix possible, ce qui diminuerait la tension optimale aux alentours de 6 ou 7 kV.

3.3 Augmentation du ratio ammoniac/cyclohexane dans le réacteur par augmentation du débit de gaz

La géométrie et la fabrication des réacteurs imposent un équilibre entre les débits de liquide et de gaz afin de respecter les domaines privilégiés (dans le réacteur) des différentes phases. Ces débits avaient été fixés à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ pour la phase liquide, et 1 sccm pour la phase gazeuse. Il est ainsi possible de calculer les flux molaires des deux réactifs entrant dans le réacteur.

Pour le liquide :

$$F_{l,mol} = \frac{F_{l,vol} \cdot \rho}{M}$$

avec $F_{l,mol}$ le débit molaire en mol/min, $F_{l,vol}$ le débit volumique en mL/min, ρ la masse volumique en g/mL et M la masse molaire en g/mol. On a donc

$$F_{l,mol} = \frac{8 \times 10^{-3} \times 0,779}{84,16} = 7,40 \times 10^{-5} \text{ mol/min}$$

Pour le gaz, on fait l'approximation des gaz parfaits, ce qui donne :

$$F_{g,mol} = \frac{P \cdot F_{g,vol}}{R \cdot T}$$

avec $F_{g,mol}$ le débit molaire de gaz en mol/min, $F_{g,vol}$ le débit volumique en m³/min, P la pression en Pa, en moyenne de $1,1 \cdot 10^5$ Pa dans un réacteur, R la constante des gaz parfaits qui vaut 8,314 J/mol/K, et T la température en K – on calculera le débit juste avant l'entrée dans le réacteur, ce qui donne une température ambiante de 294 K. On obtient donc :

$$F_{g,mol} = \frac{1,1 \times 10^5 \times 1 \times 10^{-6}}{8,314 \times 294} = 4,50 \times 10^{-5} \text{ mol/min}$$

Le débit molaire de liquide $F_{l,mol}$ est donc supérieur de 60% au débit molaire de gaz $F_{g,mol}$. Si la réaction était totale, l'ammoniac serait le réactif limitant. Or, c'est bien la valorisation du cyclohexane en cyclohexylamine qui est recherchée.

L'augmentation du débit d'ammoniac, afin de dépasser les proportions stœchiométriques, aura deux effets majeurs. D'une part, la présence d'azote autour des molécules réactives issues du cyclohexane augmentera. De plus, nous avons vu dans la simulation de la partie 1 que l'augmentation de la concentration en cyclohexane dans le mélange faisait diminuer la sélectivité ; l'augmentation du débit d'ammoniac ira dans le sens opposé. D'autre part, la vitesse linéaire du gaz sera plus importante, ce qui évacuera les produits de fragmentation légers de l'hydrocarbure plus rapidement. Cependant, le temps de séjour des réactifs, gazeux comme liquide, sera diminué dans le même temps.

Une série d'expérience a été menée afin de mesurer l'importance du débit d'ammoniac sur la réaction, passant de 1 à 5 sccm par palier de 1 sccm, le débit de cyclohexane restant fixé à 8 µL/min. La tension appliquée est de 8 kV à 1 kHz – la condition optimale mesurée dans la partie 3.1. Les résultats sont donnés sur la figure 5.3.3.

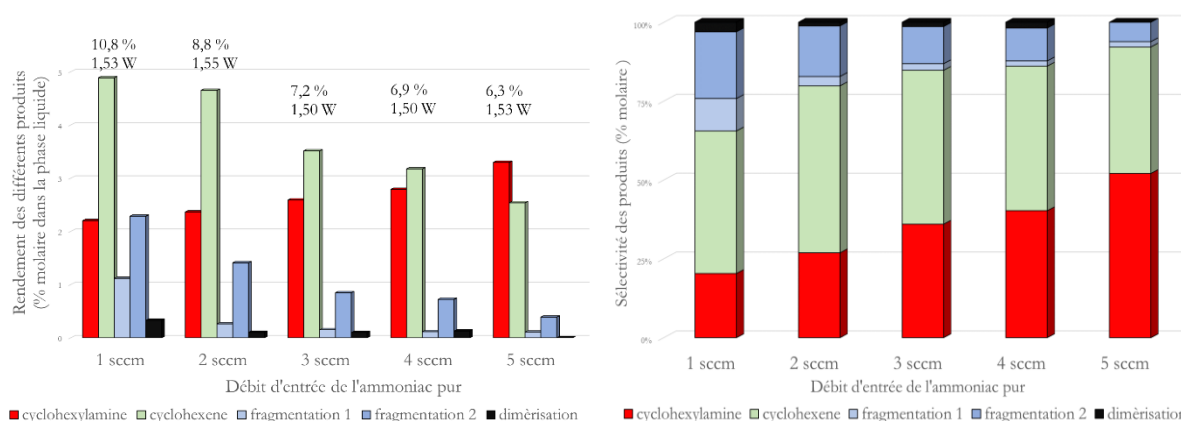


Figure 5.3.5 : (a) Rendement des différents produits de la réaction, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. (b) Sélectivité des produits de la réaction. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 µL/min, ammoniac pur injecté à débit variable, tension de 8 kV de fréquence 1 kHz.

On observe que le rendement des produits autres que la cyclohexylamine diminue avec l'augmentation du débit d'ammoniac. En revanche, le rendement en cyclohexylamine augmente avec l'augmentation du débit, passant de 2,3 à 3,3%. La sélectivité en cyclohexylamine augmente, atteignant les 50% et devient le produit majoritaire à 5 sccm. Or la puissance reste similaire entre toutes ces expériences : ces variations ne sont donc pas un effet de la puissance. L'augmentation de la sélectivité correspond à ce qui avait été prévu dans la simulation : la diminution de la proportion en cyclohexane dans la phase vapeur conduit aux voies préférentielles de formation de la cyclohexylamine au détriment des produits d'auto-réactions.

Cependant, cette augmentation de débit provoque également une augmentation de pression en entrée de réacteur. La pression mesurée à l'entrée du réacteur a été mesurée et est présentée sur le tableau 5.3.6. Cette augmentation de pression a lieu en entrée de réacteur, pour une pression de sortie similaire (pression atmosphérique).

Débit volumique d'entrée d'ammoniac	Pression absolue mesurée en entrée de réacteur	Débit molaire d'entrée d'ammoniac
1 sccm	1,2 bar	$4,9 \times 10^{-5}$ mol/min
2 sccm	1,3 bar	$10,6 \times 10^{-5}$ mol/min
3 sccm	1,5 bar	$18,4 \times 10^{-5}$ mol/min
4 sccm	1,6 bar	$26,2 \times 10^{-5}$ mol/min
5 sccm	1,7 bar	$34,8 \times 10^{-5}$ mol/min

Tableau 5.3.6 : Pression d'entrée de réacteur mesurée lorsque le débit d'entrée de l'ammoniac est modifié.

Cette augmentation de pression a de multiples effets.

1. Le débit molaire d'entrée n'est pas directement proportionnel au débit volumique délivré par les contrôleurs (comme le montre le tableau 5.3.6). Au lieu de multiplier par 5 le ratio molaire ammoniac/cyclohexane comme nous l'avions prévu, nous l'avons en réalité multiplié par 7.
2. La perte par évaporation du cyclohexane est plus élevée, car elle dépend du volume de gaz injecté par unité de temps.
3. Le plasma est généré à une pression plus élevée. Un champ réduit est exprimé en Townsend : il prend en compte la densité de particules neutres dans le milieu. C'est pour cela qu'une grande partie des applications des plasmas se fait à basse pression. L'augmentation de la pression a donc une influence sur la génération du plasma, et cette influence n'a pour l'instant pas été caractérisée.

Pour toutes ces raisons, il est impossible de conclure sur l'effet de l'augmentation du ratio d'ammoniac/cyclohexane, car l'étude telle qu'elle a été faite, par augmentation du débit, n'a pas décorrélé ce ratio de la pression, de l'évaporation du réactif, du champ réduit et du ratio volume de

liquide sur surface de l'interface avec le plasma. Une simulation pourrait nous permettre de mieux connaître le rôle de la pression pour une analyse plus en profondeur du phénomène.

Enfin, l'augmentation du débit, provoquant l'augmentation de la pression, soulève un autre problème jusque-là ignoré : la tenue mécanique du réacteur. En effet, de façon empirique, les réacteurs tenaient facilement la pression imposée à 1 sccm ; ils tiennent de même cette augmentation de pression en présence de cyclohexane, mais pas tous, et pas au-delà de 5 sccm. Les essais avec des produits plus visqueux, augmentant sensiblement la résistance hydraulique du réacteur, comme le cyclohexanol ou la cyclohexylamine, ont abouti au décollement de la partie supérieure du réacteur, à une brèche dans l'enceinte de confinement, et à la fuite des réactifs. Les prototypes, tels que fabriqués, ne sont donc pas adaptés à une telle augmentation de débit, et des modifications doivent être effectuées.

L'augmentation du débit a un effet positif sur la sélectivité et sur la conversion en cyclohexylamine. Cependant, l'augmentation de débit modifie des grandeurs corrélées, comme la pression, la vitesse linéaire du gaz, ou le champ réduit. De plus, ce paramètre fait remonter un défaut matériel de la conception de ces réacteurs : collée avec de la NOA, l'enceinte de confinement ne supporte pas toujours l'augmentation de pression associée.

3.4 Mise en place des conditions optimales identifiées

Les trois parties précédentes nous ont renseignés sur des conditions opératoires optimales, qui permettraient d'avoir les meilleurs rendement et sélectivité de la réaction dans le réacteur utilisé.

Les conditions optimales déterminées sont les suivantes.

- Réacteur en géométrie double écoulement à maximisation d'interface (chapitre 2, partie 3.4)
- Réacteur en verre potentiellement intéressant
- Débit de liquide fixé à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$
- Débit de gaz fixé à 5 sccm
- Signal électrique sinusoïdale dont la tension est de 8 kV à 1 kHz ou 6 kV à 2 kHz.
- Liquide composé du réactif pur
- Gaz composé du réactif pur

Cependant, les réacteurs, selon leur conception, ne résistent pas systématiquement à un débit de gaz de 5 sccm. L'expérience a donc été réalisée suivant les conditions citées précédemment, avec un débit de gaz de 3 sccm. Les rendements obtenus sont présentés sur la figure 5.3.7 et les sélectivités sur la figure 5.3.8.

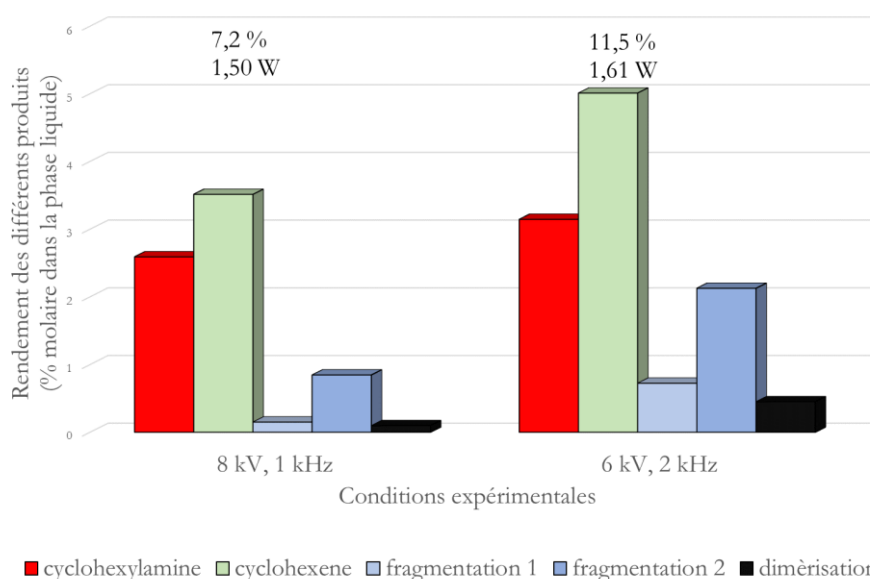


Figure 5.3.7 : Rendement des différents produits de la réaction, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac injecté à 3 sccm, tension et fréquence variables.

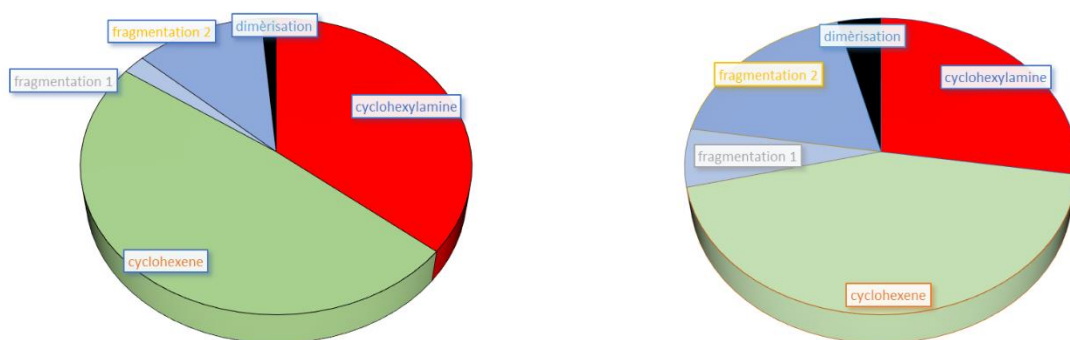


Figure 5.3.8 : Sélectivité des produits dans la phase organique en sortie de réacteur. A gauche, pour une tension de 8 kV à 1 kHz, et à droite, pour une tension de 6 kV et 2 kHz. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac injecté à 3 sccm.

On voit donc, sur les deux figures, que nous avons réussi à améliorer à la fois rendement et sélectivité, en comparaison des premiers résultats obtenus avec le diazote et l'ammoniac.

Cependant, on voit que ces deux figures nous donnent une condition optimale différente. En effet, le rendement en cyclohexylamine est meilleur à 6 kV et 2 kHz, alors que c'est l'autre condition qui maximise la sélectivité. Il sera donc important, pour une étude plus approfondie, d'estimer l'importance relative du rendement par rapport à la sélectivité, ce qui privilégiera l'une ou l'autre de ces conditions.

Il est également possible d'augmenter encore le débit, à condition d'avoir des réacteurs qui supportent la surpression. Cela permettrait d'améliorer, d'après la partie précédente, à la fois rendement et sélectivité.

Les conditions optimales, détectées au cours des expériences de ce chapitre, permettent effectivement de produire de la cyclohexylamine avec une conversion de 3% pour une sélectivité de 30%. La sélectivité peut encore être augmentée grâce à l'étude sur le débit de gaz, avec des réacteurs pouvant résister à une pression supérieure.

4. Perspectives sur le procédé

Nous avons réalisé dans la partie précédente une optimisation sur la réaction chimique en faisant varier certains paramètres. Cependant, la réaction n'est pas la seule étape que l'on doit analyser lorsque l'on étudie un procédé.

Notamment, nous avons vu que le débit optimum est au minimum de 5 sccm, débit impliquant une surpression que les réacteurs fabriqués avec de la NOA ne supporte pas systématiquement. Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'il est possible de faire la comparaison avec un réacteur en verre. Bien entendu, les paramètres ont été optimisés pour le réacteur en NOA, et les optima ne sont donc pas les mêmes.

Enfin, la réaction n'est pas totale ; la phase collectée en sortie de réacteur est un mélange de plusieurs molécules, dont le réactif initial, le cyclohexane, et le produit désiré, la cyclohexylamine. Un procédé de fabrication de cyclohexylamine comprend donc nécessairement une étape de formation et une étape d'extraction ; nous allons ici explorer quelques pistes pour séparer la cyclohexylamine des autres produits.

4.1 Amination du cyclohexane par plasma d'ammoniac dans un réacteur en verre

Le réacteur en verre est un réacteur avec une géométrie similaire à celui utilisé précédemment. Cependant, il possède deux différences majeures avec le réacteur fabriqué en NOA : il est entièrement conçu en verre, et les électrodes sont de part et d'autre d'un canal et de deux couches de verre, d'épaisseur 400 et 500 μm .

Le principal intérêt d'un réacteur en verre est qu'il peut contenir plus de solvants différents, car il est chimiquement inerte. De plus, ce réacteur supporte la pression générée par un débit de 5 sccm d'ammoniac. S'il est également possible de provoquer la réaction chimique dans ce réacteur, il est donc amené par la suite à remplacer le réacteur artisanal, car il sera plus robuste, plus répétable et plus polyvalent.

Cependant, cette différence d'épaisseur de diélectrique entre les deux électrodes entraîne une perte de champ électrique dans le canal. Il y aura donc un facteur 3 entre les tensions appliquées sur le réacteur des parties précédentes et le réacteur en verre, à champ équivalent. Ce facteur a été déterminé par la simulation (chapitre 3, partie 2.3).

Du cyclohexane et de l'ammoniac sont introduits dans le réacteur en verre à un débit respectivement de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ et 1 sccm. Les expériences ont été réalisées à 1 sccm pour avoir plus de données à comparer. Une tension sinusoïdale de 14 kV pic à pic à 1 kHz est appliquée aux bornes du réacteur, puis est augmentée par pas de 2 kV jusqu'à atteindre 30 kV. La phase organique est collectée en sortie de réacteur, et analysée en GC-MS et GC-FID. Les analyses des phases organiques collectées sont présentées sur la figure 5.4.1.

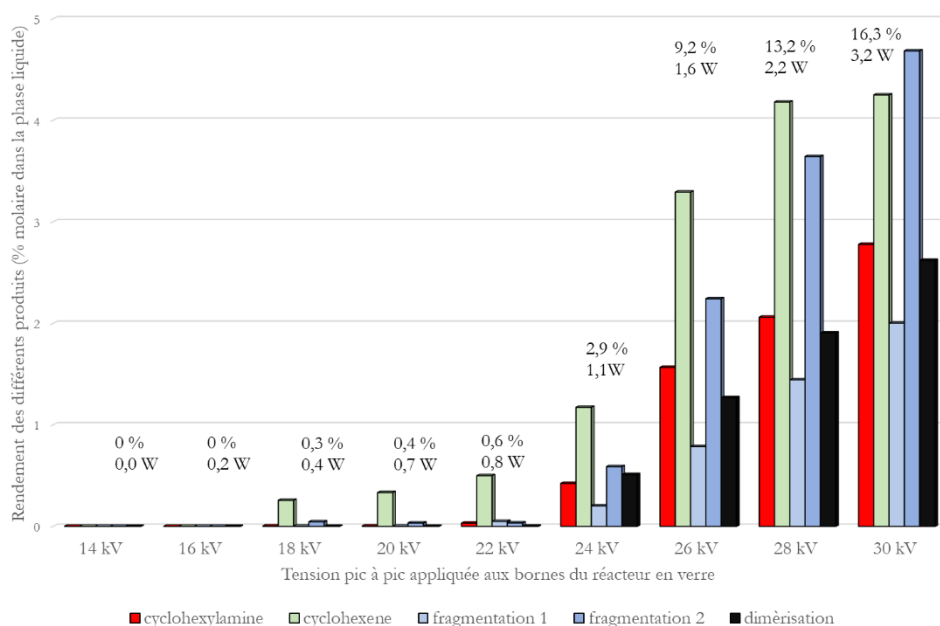


Figure 5.4.1 : Rendement des différents produits de la réaction, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac injecté à 1 sccm, tension variable à fréquence 1 kHz, dans un réacteur en verre.

Sur cette figure 5.4.1, on peut voir que l'effet de tension seuil se situe vers 18 kV. 18 kV sur ce réacteur sont équivalents à 6 kV sur le réacteur en NOA ; et en effet, nous observons l'effet de tension seuil, sur la figure 5.3.1, à 6 kV. Nous avons donc le même effet de seuil entre les deux réacteurs. On ne peut cependant pas voir de palier de rendement de cyclohexylamine ou de produits d'auto-réactions, bien que le cyclohexène semble avoir atteint ce palier entre 28 et 30 kV. La tension n'a pas pu être portée plus haut que 30 kV, du fait de la génération d'arc électrique à plus forte tension.

La figure 5.4.2 permet de comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus dans un réacteur classique en NOA. Nous nous limiterons aux tensions équivalentes, c'est-à-dire entre 7 et 10 kV pour le réacteur en NOA et entre 22 et 30 kV pour le réacteur en verre.

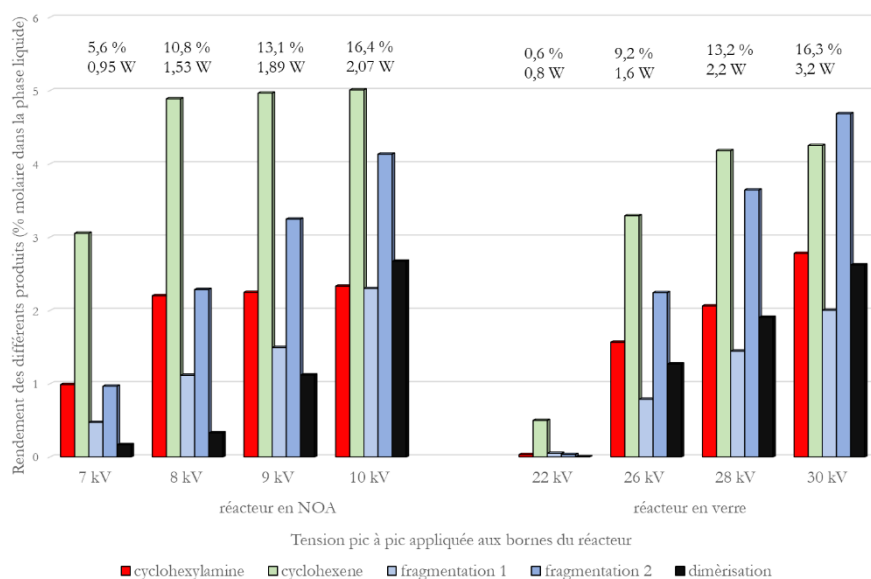


Figure 5.4.2 : Rendement des différents produits de la réaction, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac injecté à 1 sccm, tension variable à fréquence 1 kHz, dans un réacteur en NOA à gauche et en verre à droite.

Sur cette figure, on voit que les performances en termes de conversion des deux réacteurs sont similaires. Les tendances des rendements sont cependant différentes : à conversion similaire, le rendement en cyclohexène est plus faible. Le rendement des produits de fragmentation augmente quant à lui plus rapidement et dépasse celui en cyclohexène dans le réacteur en verre. De plus, comme nous l'avons mentionné, les rendements en cyclohexène et en cyclohexylamine atteignent un maximum dans le réacteur en NOA vers 8 kV, alors que le rendement maximum en cyclohexylamine n'est pas encore atteint à 30 kV dans le réacteur en verre.

Comparons ensuite la puissance des deux réacteurs à tension équivalente sur le tableau 5.4.3.

Tension dans le réacteur en NOA	Tension équivalente dans le réacteur en verre	Puissance dans le réacteur en NOA	Puissance dans le réacteur en verre
7 kV	22 kV	0,95 W	0,8 W
8 kV	24 kV	1,53 W	1,1 W
9 kV	28 kV	1,89 W	2,2 W
10 kV	30 kV	2,07 W	3,2 W

Tableau 5.4.3 : Puissance injectée dans les deux réacteurs à tension équivalente. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac injecté à 1 sccm.

On voit que pour des tensions équivalentes, le réacteur en verre commence à monter en puissance plus tard, mais qui dépasse rapidement le réacteur en NOA. Ce retard se retrouve également dans la conversion totale en cyclohexane ; cependant, la conversion en cyclohexane devient similaire

entre les deux réacteurs, contrairement à ce que l'on aurait pu attendre. A conversion équivalente, le réacteur en verre nécessite donc une puissance plus élevée que son équivalent en NOA : pour une conversion de 13,1%, le réacteur en verre consomme 2,2 W pour 1,9 W dans le réacteur en NOA, et pour une conversion de 16,3%, ces valeurs montent à 2,1 et 3,2 W, ce qui équivaut à une augmentation de 50% de la puissance.

On peut enfin comparer les expériences avec les paramètres optimisés pour le réacteur en NOA ; le réacteur en verre peut cependant supporter la surpression imposée par le débit de 5 sccm de façon stable. Les résultats comparatifs sont présentés sur les figures 5.4.4 et 5.4.5.

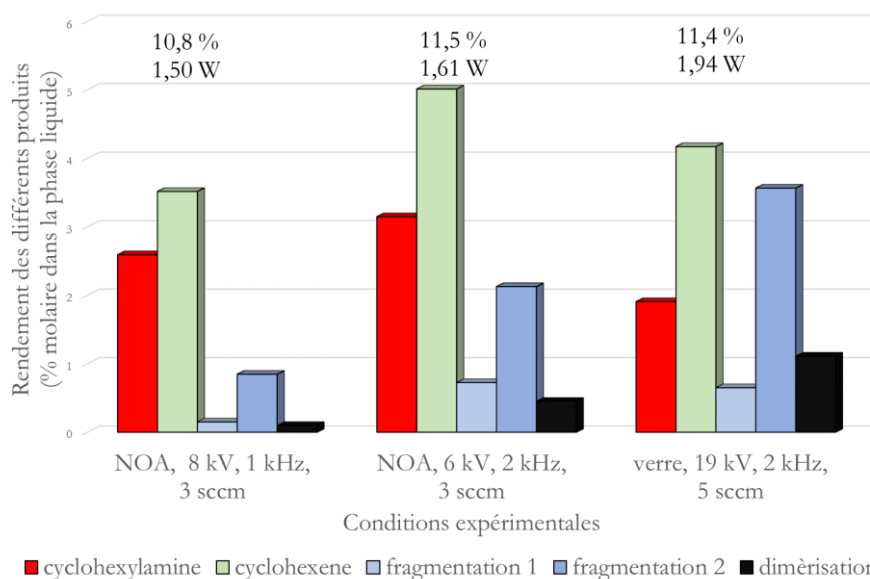


Figure 5.4.4 : Rendement des différents produits de la réaction, mesurés par GC-FID. La fraction molaire totale des produits est indiquée au-dessus de chaque résultat. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac injecté à 3 sccm, tension et fréquence variables, dans un réacteur en NOA et un réacteur en verre.

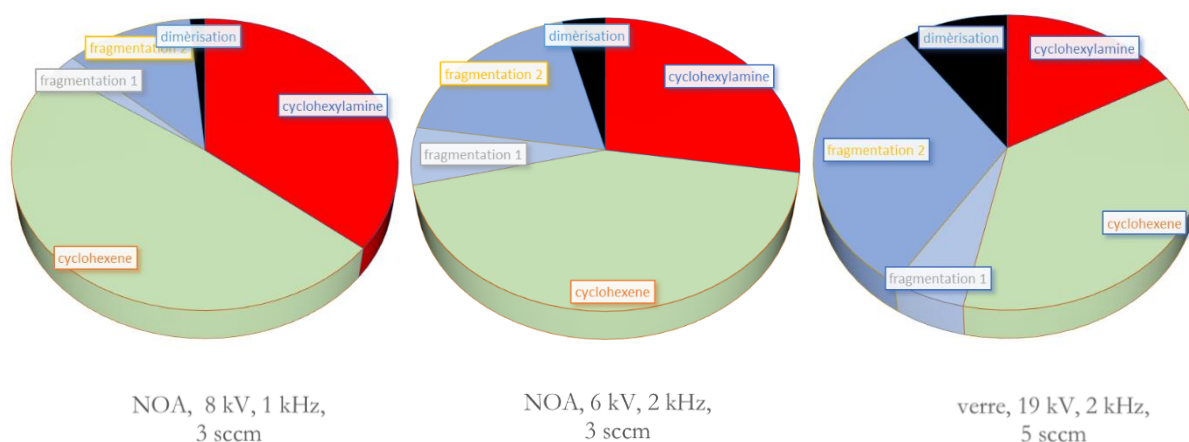


Figure 5.4.5 : Sélectivité des produits dans la phase organique en sortie de réacteur. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$.

Sur ces figures, il est évident que le réacteur en verre ne possède pas les mêmes optima que le réacteur en NOA. Cependant, rendement et conversion en cyclohexylamine sont du même ordre de grandeur. Il est donc possible d'optimiser la réaction pour obtenir des résultats comparables.

Rappelons que le but principal du réacteur en verre par rapport aux réacteurs en NOA n'est pas d'être plus performant que celui en NOA : il est plus chimique inerte, résiste aux solvants organiques et aux nettoyages, ainsi qu'à une plus forte pression. Avec des résultats comparables, même avec une puissance plus élevée, le réacteur en verre est plus polyvalent. Nous allons également vérifier, dans la partie suivante, qu'il est plus stable dans le temps.

Un réacteur en verre, plus polyvalent, plus résistant à la surpression, est un bon candidat pour l'optimisation du procédé. Ses performances sont comparables, bien que ses optima de fréquence et de tension ne soient pas exactement les mêmes que ceux du réacteur en NOA déterminés au cours de la partie précédente.

Le réacteur en verre nécessite cependant d'être étudié. Notamment, l'épaisseur de verre entre les deux électrodes a un rôle très important sur la chute en potentiel entre les deux extrémités du canal : il existe donc une épaisseur optimale, qui représente l'équilibre entre la fragilité du réacteur et la baisse de tension de claquage.

4.2 Etude de la durabilité des réacteurs pour l'amination du cyclohexane

Pour un projet qui s'inscrit dans une démarche de chimie verte, de protection de l'environnement, et développement durable, le cycle de vie des réacteurs doit être analysé. Nous allons notamment comparer la durée de vie des réacteurs en NOA, fabriqués par le laboratoire et destinés à des expériences uniques, et celle du réacteur en verre, qui doit pouvoir être utilisés pour des expériences plus longues et être réutilisé par la suite.

L'expérience de la partie 4.1 a été prolongée. Dans le réacteur en NOA, le plasma a été généré pendant deux heures. Les analyses sont présentées sur la figure 5.4.6.

Sur ce graphique, le temps 0 est l'instant où la tension est appliquée aux bornes du réacteur ; le temps indiqué est l'intervalle de temps depuis ce temps 0. La phase liquide de sortie est donc récoltée et mélangée pendant 20 minutes avant d'être analysée.

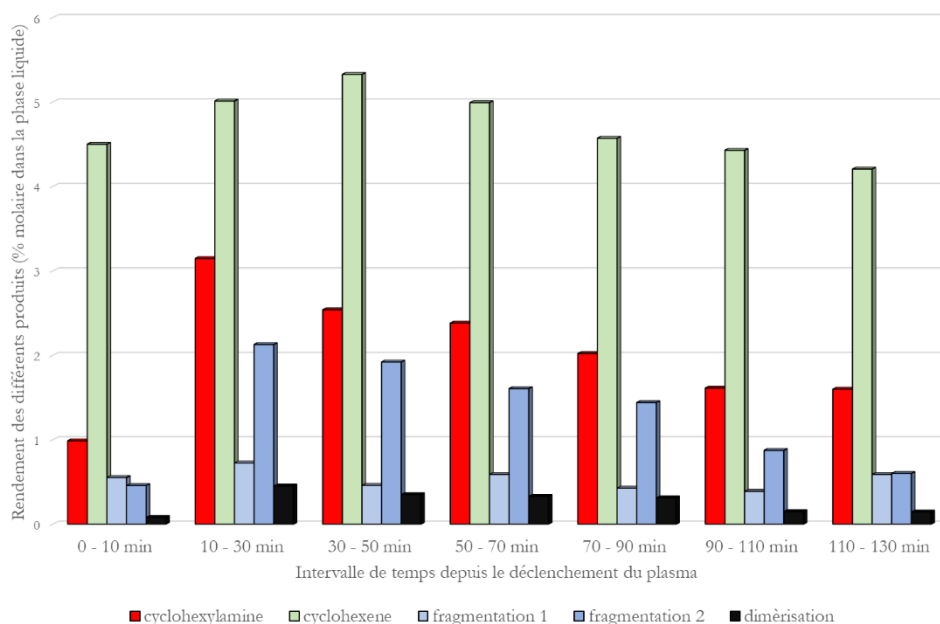


Figure 5.4.6 : Rendement des différents produits de la réaction, mesurés par GC-FID, en fonction de la durée depuis le début de l'expérience. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac injecté à 3 sccm, tension de 6 kV à 2 kHz, dans un réacteur en NOA.

Sur cette figure, on voit tout d'abord que les 10 premières minutes sont différentes du reste de l'expérience. C'est une simple conséquence des conditions opératoires : le liquide est collecté dès que la tension est appliquée aux bornes du réacteur, mais le régime permanent de l'écoulement est établi avant. Puisque le temps de séjour du liquide dans le réacteur est de 70 secondes environ, le liquide collecté pendant les 69 premières secondes n'a pas été autant en contact avec le plasma. De plus, l'équilibre entre génération de chaleur par le plasma et dissipation thermique avec l'extérieur est atteinte en 10 minutes environ, et la température atteint environ 50 à 55°C. La composition de l'atmosphère à l'intérieur de la phase gazeuse est donc modifiée au cours de ces dix premières minutes (à cause de la pression de vapeur saturante des molécules qui dépend de la température), mais également la pression dans le réacteur (toujours par cette pression de vapeur saturante, mais également par l'équation des gaz parfaits, la pression dans un volume donné dépendant de la température du gaz). On peut donc estimer que le régime permanent est atteint après dix minutes.

La tendance pour ces rendements, après ces 10 minutes (30 pour le cyclohexène) est de diminuer au cours du temps. On assiste donc à un vieillissement du réacteur lors de la réaction chimique. Les performances sont presque divisées par deux en deux heures. Une hypothèse expliquant cela est le dépôt d'une couche de polymère sur les surfaces supérieure et inférieure du canal, ce qui augmente l'épaisseur et la permittivité de la couche de diélectrique au cours du temps ; la figure 5.4.7 montre une photo du réacteur après le passage de benzène au contact d'un plasma d'ammoniac. Le benzène a cette particularité de générer des produits colorés. Malgré tout, le réacteur ne perd pas complètement ses caractéristiques et continue à être le siège de réactions chimiques tout au long de ces deux heures.



Figure 5.4.8 : Photo du dépôt au fond d'un réacteur après passage de benzène sous plasma d'oxygène. Le dépôt est de couleur brune ; cependant, il est possible de distinguer des stries, provenant de NOA résiduelle au fond du canal déposée lors de la fabrication. Cette NOA résiduelle est plus foncée : le dépôt est plus important à cet endroit.

La même manipulation a été faite avec un réacteur en verre. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.4.8.

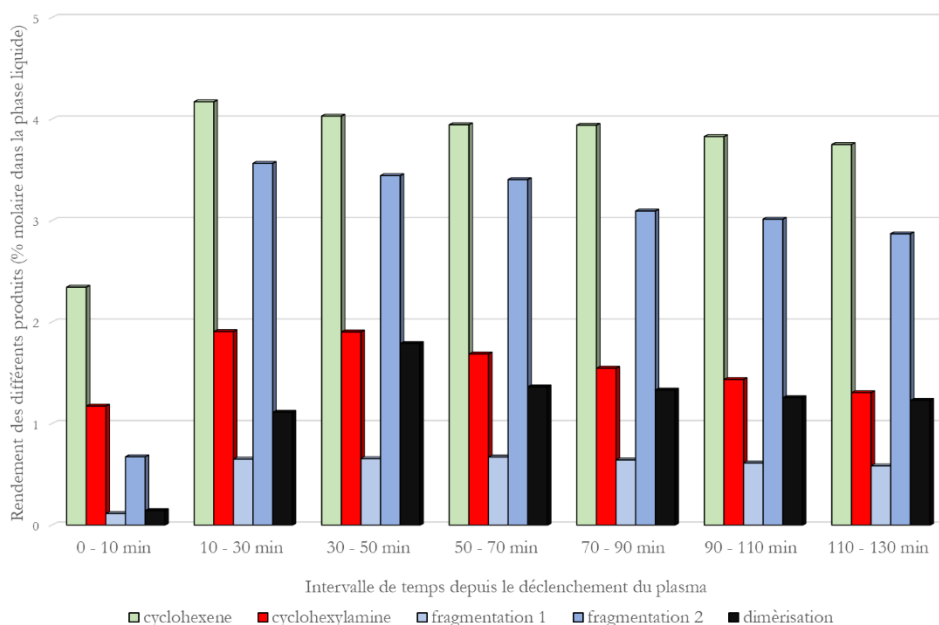


Figure 5.4.7 : Rendement des différents produits de la réaction, mesurés par GC-FID, en fonction de la durée depuis le début de l'expérience. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac injecté à 5 sccm, tension de 19 kV à 2 kHz, dans un réacteur en verre.

Le même temps d'équilibre est observé avec le réacteur en verre : la conversion augmente pendant les dix premières minutes, puis la conversion de chaque produit diminue. Le vieillissement est cependant moins important : la diminution des performances au cours des deux heures suivantes n'est que d'environ 30%. Si la conversion et la sélectivité sont moins bonnes que dans un réacteur en NOA, le réacteur en verre est plus stable dans le temps.

Nous avons ensuite tenté de nettoyer ces deux réacteurs. Les plasmas d'argon et d'oxygène sont généralement utilisés pour nettoyer et abraser des surfaces (c'est une technique qui permet de nettoyer la surface des substrats lors du dépôt par *sputtering* par exemple) [201], [202]. Un plasma d'un gaz composé en proportions 2/1 d'argon et de dioxygène a été généré dans les deux réacteurs pendant 1 heure, et la réaction a été effectuée une deuxième fois. Le réacteur en verre, inerte chimiquement, a ensuite été nettoyé par du THF pur ; 1 mL de THF a été passé dans le réacteur à un flux de 8 $\mu\text{L}/\text{min}$. Il a ensuite été séché, et l'expérience a été menée une troisième fois. Le rendement en cyclohexylamine dans chacune de ces conditions a été reporté sur la figure 5.4.8.

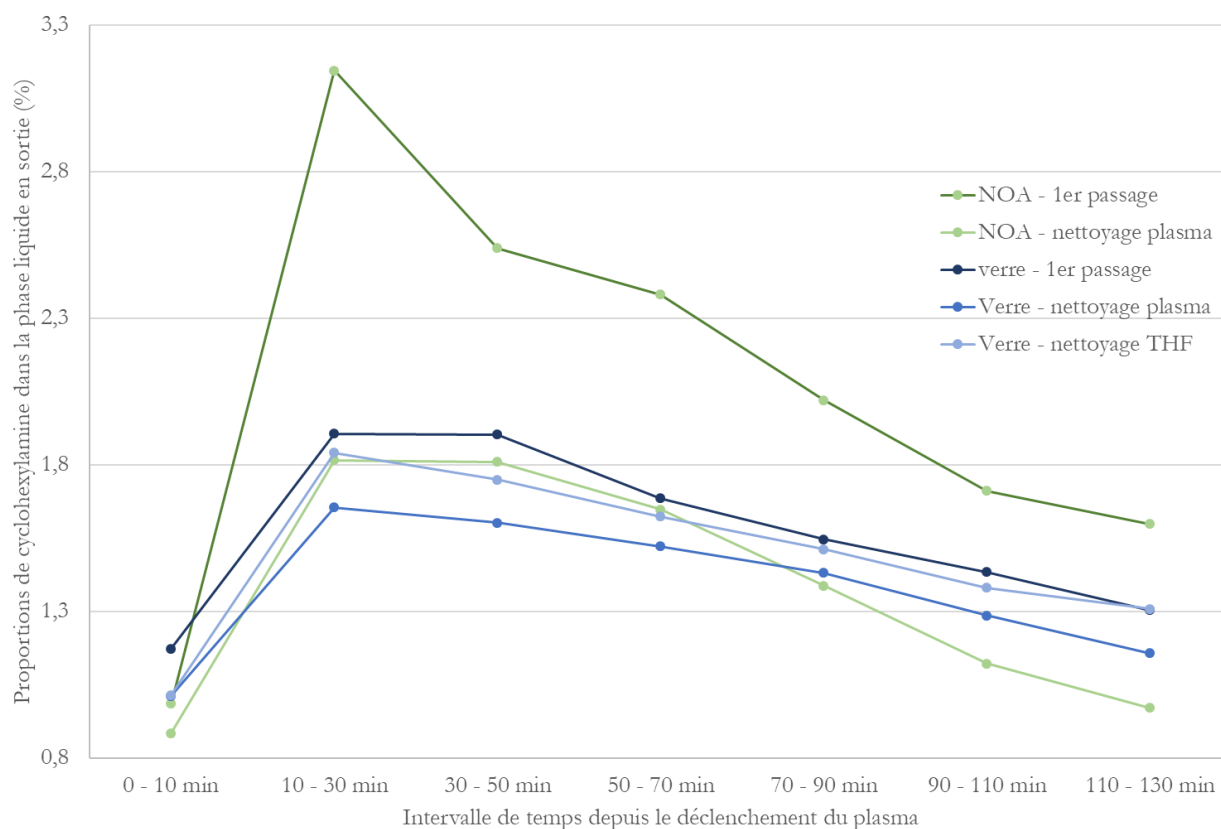


Figure 5.4.8 : Rendement en cyclohexylamine de la réaction, mesurés par GC-FID, en fonction de la durée depuis le début de l'expérience. En bleu, du plus foncé au plus clair, les expériences menées chronologiquement dans un réacteur en verre, après nettoyage par plasma et chimique. En vert, les expériences menées dans un réacteur en NOA. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac injecté à 3 ou 5 sccm, tension de 6 ou 19 kV à 2 kHz.

Dans le réacteur en NOA, il est possible de récupérer une partie des performances, sans toutefois revenir au niveau du premier passage. Le rendement maximal est diminué de 43% dans le deuxième passage. Nous assistons ensuite à nouveau à une décroissance de ce rendement, qui diminue de moitié durant les deux heures suivantes. Nous avons donc un réacteur dont le temps de demi-vie est de deux heures, c'est-à-dire dont les performances sont divisées par deux en deux heures. Le nettoyage du réacteur en NOA par plasma d'un mélange d'argon et d'oxygène ne permet pas de récupérer les performances initiales. Ce constat n'a été fait qu'avec un réacteur contenant gaz et liquide. Lorsque le plasma est généré dans un réacteur ne contenant que du gaz, les grandeurs ne varient pas. L'un des réacteurs a été utilisé plus de 100 heures pour les analyses OES des plasmas de gaz seuls, et fonctionne toujours. L'intensité lumineuse totale mesurée ne diminuait pas, ou très peu au cours du temps, tout comme la puissance électrique mesurée.

Dans le réacteur en verre, cependant, le nettoyage par plasma permet de retrouver des performances similaires (diminution de 13 % du rendement maximal). Le nettoyage chimique effectué après le deuxième passage permet de retrouver des performances plus élevées au troisième qu'au deuxième passage, pour une diminution de 3 % des capacités maximales originelles. De plus, dans chaque cas, la diminution du rendement est plus longue : nous avons donc un réacteur dont le temps de vie est plus long, et qui est nettoyable et réutilisable.

Un réacteur en NOA possède un temps de demi-vie, temps à partir duquel les performances sont divisées par deux, d'environ 2 heures. Un nettoyage au plasma permet de récupérer une partie des performances, sans pour autant les retrouver entièrement : le rendement maximal après nettoyage n'est que de 57% celui obtenu durant le premier passage.

Le réacteur en verre est plus stable dans le temps, et il est également possible de le nettoyer, que ce soit par plasma ou chimiquement, afin de retrouver la majeure partie de ses performances originelles (87 % du rendement maximal après un nettoyage au plasma, 97% après un nettoyage chimique). Cela, couplé au fait qu'il peut contenir un plus grand nombre de solvants différents, fait du réacteur en verre un réacteur certes moins performant mais plus viable et plus inscrit dans la démarche du projet de chimie verte.

4.3 Extraction de la cyclohexylamine du mélange produit par la réaction

Nous avons montré au cours de ce chapitre qu'il était possible de fabriquer la cyclohexylamine par le procédé inventé par le laboratoire, en aminant le cyclohexane en n'utilisant ni solvant, ni catalyseur. Le rendement et la sélectivité de la réaction obtenus ont ensuite pu être optimisés en faisant varier quelques paramètres.

Jusque-là, la séparation des produits a volontairement été mise de côté, car il s'agit d'une étape qui n'a pas d'influence sur l'optimisation de la réaction. Il s'agit cependant d'une étape importante d'un procédé industriel, une étape parfois plus complexe que cette étape de réaction.

Afin d'aller un peu plus loin, quelques recherches ont été faites pour mettre en place les prémices d'un procédé complet. Un protocole expérimental a été mis en place afin d'extraire la cyclohexylamine du mélange produit en sortie de réacteur.

La cyclohexylamine possède une propriété particulière que nous pouvons exploiter ici : elle possède un couple acido-basique, dont le pK_a est de 11,5 (à 20°C). Elle possède donc une forme organique peu soluble dans l'eau, et une forme ionique possédant une plus grande affinité avec les phases aqueuses.

Le protocole suivant a été mis en place afin d'extraire la cyclohexylamine – ainsi que les autres amines, s'il y en a, dont le pK_a est compatible – de 3 mL de solution obtenue en sortie de réacteur, après avoir établi un écoulement de cyclohexane en contact avec un plasma d'ammoniac.

Les phases organiques récoltées en fin d'expérience sont lavées par une solution aqueuse d'acide chloridrique jusqu'à atteindre un pH d'environ 2 (mesuré au papier pH). La phase aqueuse, contenant la cyclohexylamine sous forme ionique, est séparée de la phase organique restante. Elle est ensuite mise en contact avec du cyclohexane propre, et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est ajoutée goutte à goutte jusqu'à atteindre un pH de 14. La phase organique est ensuite séparée de la phase aqueuse et séchée, avant d'être analysée en GC-MS. Le chromatogramme obtenu est représenté sur la figure 5.4.9.

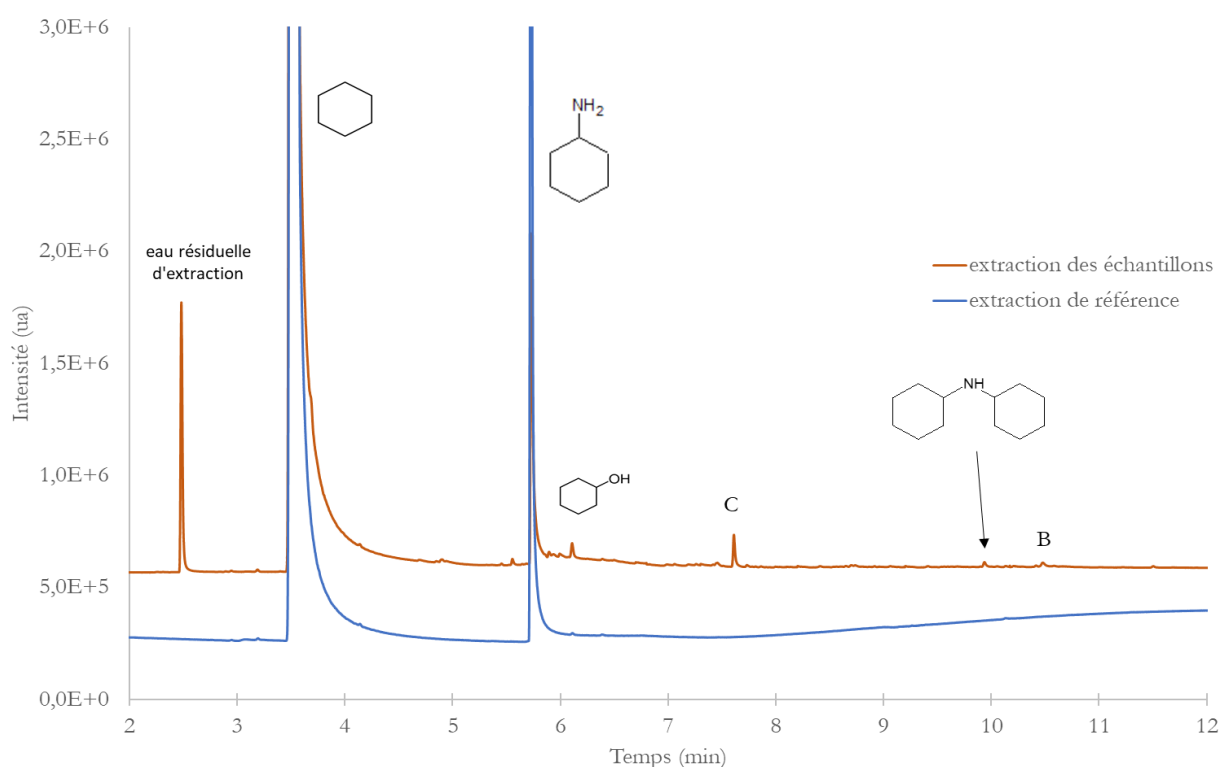


Figure 5.4.9 : Chromatogramme GC-FID de l'extraction de la cyclohexylamine par le protocole explicité précédemment. En bleu, l'extraction testée dans un mélange test de cyclohexylamine et de cyclohexane. En brun, l'extraction réalisée sur le mélange de 3 mL de solution obtenue en sortie de réacteur après passage du cyclohexane sous plasma d'ammoniac. Conditions expérimentales : cyclohexane liquide injecté à 8 $\mu\text{L}/\text{min}$, ammoniac injecté à 1 sccm, tension de 8 kV à 1 kHz.

Ce protocole présente deux avantages majeurs. Le premier, c'est qu'il permet l'extraction de toutes les amines du mélange (ainsi que de tous les couples acido-basiques) dont le pKa est inférieur à 14. En effet, il est possible que d'autres amines soient créées au cours du processus, mais que les pics en soient cachés par le bruit de fond ou d'autres fragments. L'extraction les fera apparaître sans le moindre doute. Le second, c'est qu'il permet une concentration de la phase organique par le ratio de volume. En effet, dans celui appliqué, la cyclohexylamine présente dans environ 3 mL de solution obtenue après passage dans les réacteurs (soit en environ 8 heures de réaction), a été extraite dans une phase aqueuse puis dans 0,75 mL de cyclohexane, ce qui a permis une concentration par 4, si l'extraction atteint un rendement de 100%. Ici, ce rendement de l'extraction a été évalué à 70 % - l'extraction avait pour but de séparer et non de tout récupérer. Nous avons ainsi une concentration par 3. Si ce n'est pas utile pour la cyclohexylamine, ça l'est néanmoins pour de potentielles autre amines présentes sous forme de traces dans le mélange initial.

Ce protocole présente cependant l'inconvénient de produire le cyclohexanol, par réaction de l'un des produits contenant dans le mélange avec l'eau. Le cyclohexanol n'était pas présent dans le mélange initial, mais il est possible qu'il se soit formé lors des lavages acides ou basiques du protocole.

On peut voir que ce protocole permet effectivement d'extraction de la cyclohexylamine. Il est cependant possible de repérer 3 autres pics sur le chromatogramme. Tout d'abord, à 10,05 min, un dimère contenant un atome d'azote peut être identifié (spectre sur la figure 5.4.10). C'est la première fois qu'un tel dimère est identifié – il faisait auparavant partie des amas de pics correspondant aux dimères, car situé dans la même zone. C'est un dimère qui avait également été observé lorsque la cyclohexylamine avait été mise en contact avec un plasma d'ammoniac : c'est un produit de surréaction.

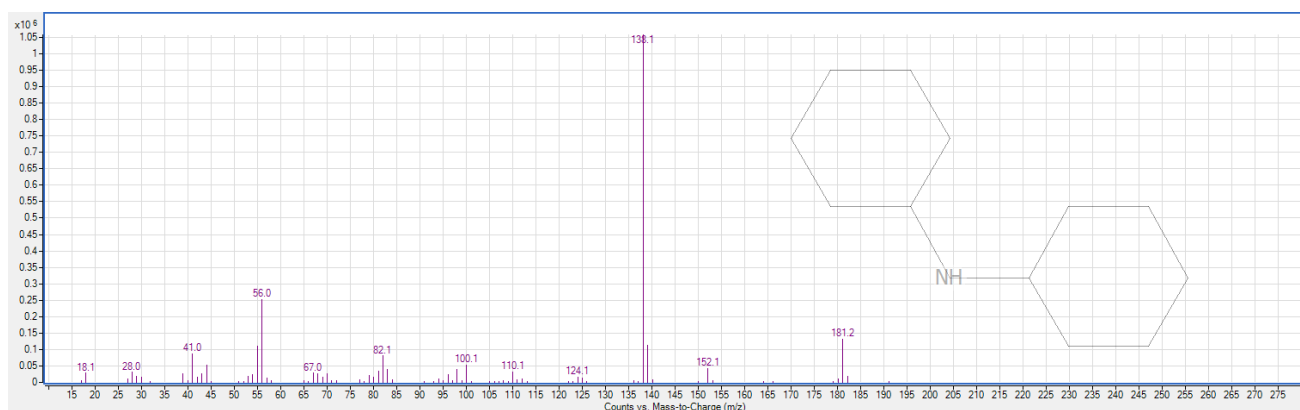
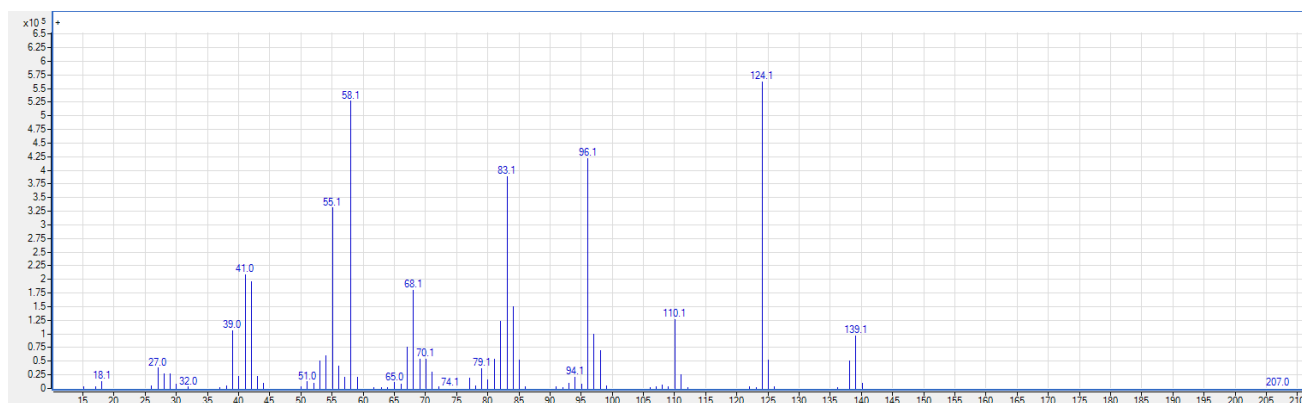


Figure 5.4.10 : Spectre de masse du dimère aminé formé par la réaction du plasma d'ammoniac sur le cyclohexane. Il a pu être identifié car il a été extrait par le protocole précédent.

Les deux autres pics, identifiés ici par les lettres B et C, n'ont pas pu être identifiés. Pour la molécule C, dont le spectre est présenté sur la figure 5.4.11, il y a de grandes chances pour qu'il s'agisse d'une amine. Tout d'abord, le protocole n'extrait que les molécules possédant un couple acido-basique,

donc il s'agit forcément d'une molécule fonctionnalisée. Ensuite, les pics à $m/z = 39$ et 55 sont caractéristiques d'une amine, tout comme le pic à $m/z = 83$ indique également que le cycle à 6 carbones est toujours présent. La masse molaire de $139,1 \text{ g/mol}$ semble indiquer une formule brute de C_9NH_{17} , donc une molécule possédant une deuxième insaturation, mais la formule développée reste inconnue.



■ Figure 5.6.11 : Spectre de masse de la molécule C inconnue.

L'une des applications de la microfluidique dont nous avons parlé dans le chapitre 1 est la micro extraction [203], [99], [6]. Il est donc possible d'imaginer qu'un autre dispositif microfluidique, branché en sortie du réacteur actuel, puisse séparer les différents composants du mélange. Nous aurions ainsi trois groupes : la cyclohexylamine, le cyclohexane qui serait potentiellement réutilisable si la production de cyclohexène et la fragmentation sont limitées, et les résidus de sortie. Un dispositif couplant un micro-extracteur tel que celui de *Mary et al.* [203], extrayant la cyclohexylamine en phase aqueuse, un micro-mélangeur afin de rétablir un pH basique, puis à nouveau un micro-extracteur afin d'extraire la cyclohexylamine en phase organique, serait totalement possible. A partir de là, un procédé complet fonctionnant uniquement à l'échelle micrométrique pourrait être mis au point.

Des conditions optimales ont été identifiées et exploitées ; la conversion en cyclohexylamine atteint les 3%. Cependant, ces conditions ne sont pas les mêmes entre un réacteur en NOA et un réacteur en verre.

De plus, la durée de vie de ces deux types de réacteurs a été étudiée. Si un réacteur en NOA a une durée de vie d'environ deux heures (en présence de liquide), le réacteur est quant à lui plus robuste et peut être nettoyé afin de retrouver quasiment toutes ses capacités initiales.

Afin d'aller plus loin, un protocole d'extraction de la cyclohexylamine a été mis en place. Ce protocole fonctionne – il serait possible, après quelques recherches et quelques essais, de l'adapter à la microfluidique et aux procédés continus.

Conclusion

L'objectif de montrer qu'il est possible d'amener le cyclohexane directement par l'action d'un plasma sur la phase liquide, a été atteint. Il est possible de remplir cet objectif à l'aide d'un plasma généré dans le diazote pur ; cependant, la conversion atteinte est minuscule et les sous-produits formés nombreux. L'ammoniac a montré une bien meilleure efficacité, bien que cela nécessite une tension plus élevée que lors de l'oxydation du cyclohexane vu au chapitre précédent.

Deux études ont été menées en parallèle afin de comprendre et de prévoir au maximum les résultats du procédé : une étude numérique et une étude expérimentale. L'étude numérique, bien que simplifiée au maximum, nous a permis de déterminer des paramètres importants. Par exemple, la nature du gaz est un facteur clé : l'étude numérique nous montre que l'amination par un plasma de diazote, auquel on a ajouté ou non du dihydrogène, conduit à la formation de cyclohexylamine en faible quantité et avec une mauvaise sélectivité, inférieure à 5%. Ce résultat a ensuite été vérifié expérimentalement. D'un autre côté, le plasma d'ammoniac donnait des résultats bien plus prometteurs, avec une sélectivité allant jusqu'à 60% bien que montrant une conversion plus faible. Cette sélectivité n'a cependant pas été atteinte expérimentalement, et nous avons pu prendre conscience des limites de cette simulation.

Par ailleurs, l'étude numérique ne montrait pas d'impact de la tension et de la fréquence du signal appliqué aux bornes du réacteur. Cette tendance a ensuite été infirmée par l'expérience. Le fort découplage que nous avons appliqué dans la simulation (découplage entre tension, puissance et température, mais également pression et quantité de cyclohexane dans la phase vapeur) n'est pas effectif expérimentalement, et une tension et une fréquence optimales ont pu être identifiées lors des manipulations.

Durant cette étude, des difficultés techniques nous ont montré les limites de ce que les réacteurs fabriqués par le laboratoire pouvaient supporter, que ce soit en termes de solvant, de température, de tension ou de surpression. Ainsi, bien que nous ayons démontré une grande répétabilité de fabrication des réacteurs en NOA, le réacteur en verre remplacera progressivement les réacteurs en NOA au cours des prochaines recherches.

Ce réacteur en verre présente des capacités similaires au réacteur en NOA, en produisant la cyclohexylamine avec un rendement et une sélectivité du même ordre de grandeur. Néanmoins, il est plus consommateur de puissance, provoque une fragmentation plus importante du cyclohexane, et l'épaisseur de diélectrique que cela engendre nécessite des tensions bien plus élevées, posant de nouvelles difficultés au niveau des électrodes.

Ce réacteur présente de nombreux avantages par rapport aux prototypes en NOA. Il est chimiquement inerte, ce qui était le but premier de ce réacteur. Il est également plus robuste dans le temps : le rendement de la réaction diminue moins rapidement dans ce réacteur que dans le réacteur en NOA. Enfin, nous sommes capables de le nettoyer, par procédé plasma ou chimique, et lui faire récupérer une grande partie de ses capacités originelles. C'est un réacteur qui est aligné avec notre objectif : vers une chimie plus verte.

Enfin, parce qu'un procédé ne se limite pas à son étape de réaction, nous nous sommes intéressés à la séparation de la cyclohexylamine des autres produits de réaction par un protocole d'extraction acido-basique. Cette réaction est possible, et il est possible d'adapter certains réacteurs microfluidiques que l'on trouve dans la littérature pour l'effectuer. Une fois l'étape de réaction optimisée avec le réacteur en verre, il sera donc possible de créer un procédé entier de production de cyclohexylamine purifiée. L'étape suivante sera alors une augmentation de l'échelle de production.

Conclusion Générale

Le travail entrepris dans le cadre de notre étude a eu pour but de mettre au point un procédé de fonctionnalisation d'une molécule d'hydrocarbure, et en particulier d'aminer le cyclohexane, par un traitement plasma dans un canal microfluidique, à pression atmosphérique et température ambiante. Nous avons adopté, pour mener à bien cette étude, une méthodologie qui consiste à concevoir et fabriquer ce réacteur, étudier ses caractéristiques en gaz seul, à modéliser les réactions attendues et enfin à mettre en place le protocole de génération de plasma en contact avec un écoulement de cyclohexane. La comparaison entre littérature, simulation et expérience nous aura permis d'en tirer un grand nombre de conclusions.

Le réacteur plasma, microfluidique, à pression atmosphérique, créé pour l'étude, est constitué de deux lames de verres collés entre elles par de la colle optique microstructurée permettant d'avoir des canaux. Une deuxième version de ce réacteur, entièrement en verre, a également pu être testée. Ces réacteurs sont à couplage capacitif, avec une configuration des électrodes asymétriques (en or et à l'intérieur du canal pour l'électrode de masse, en ITO et à l'extérieur du canal pour l'électrode de haute tension). De nombreux essais ont été réalisés dans la conception de ce réacteur, et la version finale est suffisamment abouties pour remplir les conditions du cahier des charges fixées à l'origine. Ce réacteur fonctionne ainsi à pression atmosphérique, avec deux écoulements parallèles, l'un de gaz et l'autre de liquide.

L'analyse du fonctionnement du réacteur nous a permis de comprendre quelles sont ses réponses, en termes de tensions atteintes, de champ électrique, de puissance électrique et de température. Le dispositif utilisé est un grand dissipateur thermique, et il n'est pas possible de détecter les énergies chimiques mises en jeu dans l'analyse de la puissance électrique injectée dans le réacteur. Cependant, le réacteur a ainsi prouvé qu'il était capable de contenir une phase gazeuse siège d'une génération de plasma, sur une longue période et de façon répétable. L'analyse de la lumière émise par ce plasma nous a également permis de détecter la génération des métastables du diazote ainsi que de certains ions créés, comme le premier ion positif de cette molécule. L'analyse spectrographique du pic d'émission optique de celui-ci nous a également permis d'en savoir davantage sur le plasma, en calculant la température vibrationnelle de l'espèce. Dans l'ammoniac cependant, nous n'avons eu presque aucune trace des radicaux souhaités, le $\text{NH}_2^\bullet$ et le $\text{NH}^\bullet$. Cette question reste en suspens : à quel point le confinement du plasma dans un canal micrométrique joue-t-il sur l'émission optique du plasma ? Car ces espèces sont bien présentes, comme nous l'ont montré les résultats obtenus dans le chapitre 5.

Nous avons ainsi pu mettre en œuvre un premier traitement d'une phase organique par un plasma dans un but de fonctionnalisation chimique contrôlée. Un plasma d'argon provoque l'apparition de radicaux d'hydrocarbures qui se recombinent entre eux ; dans le cas du cyclohexane, cela forme

le cyclohexène et le bicyclohexyl. Ces deux molécules sont appelées les produits d'auto-réactions ; ils apparaissent par réaction de l'intermédiaire réactionnel du cyclohexane avec lui-même. Ainsi, ces deux produits seront quasiment impossibles à supprimer au cours des expériences suivantes. L'hydroxylation du cyclohexane par un plasma de dioxygène présente des résultats encourageants, avec un rendement et une sélectivité proche de ceux observés dans les procédés industriels. D'un autre côté, la même expérience réalisée avec du CO₂ n'aboutit pas à la carboxylation du cyclohexane. Par une série d'expérience, nous avons pu démontrer que le dioxyde de carbone se dissocie en monoxyde de carbone et en dioxygène, et que ce dernier, bien plus réactif, est le premier agent hydroxylant de la molécule organique. Ainsi, les expériences avec le CO₂ donnent des résultats similaires en termes qualitatifs mais quantitativement beaucoup moins bons que les résultats obtenus avec le dioxygène. Il a ensuite été substitué par le monoxyde de carbone, mais sans preuve de carbonylation directe du cyclohexane. Avec ce dernier gaz, les principaux produits sont des molécules dont la polymérisation a commencé, et le cyclohexane et le monoxyde de carbone en sont les deux co-monomères.

A partir de ces acquis, nous avons pu réaliser une étude plus poussée sur l'amination du cyclohexane par procédé plasma. Les deux gaz retenus ont été le diazote et l'ammoniac. Ce dernier est bien plus réactif, et c'est à partir de celui-ci que l'optimisation du procédé a été établie. D'un point de vue plus fondamental, nous avons pu mettre en évidence les chemins réactionnels principaux d'oxydation grâce au développement d'une simulation numérique de la décharge et des réactions radicalaires qu'elle initie. Cette simulation est encore perfectible, notamment par un ajout d'interaction entre la phase gazeuse et la phase liquide, mais elle a permis de prédire les grandes tendances observées expérimentalement. Elle a servi de base à l'optimisation du procédé, qui a abouti à des sets de conditions idéales, selon que l'on privilégiait conversion, rendement ou sélectivité.

Enfin, la durée de vie des réacteurs a pu être étudiée ; les réacteurs fabriqués par nos soins ont une durée de vie de quelques heures, et ne sont pas nettoyables. Au contraire, les réacteurs de même design fabriqués entièrement en verre par un fournisseur présentent des performances légèrement moins bonnes, mais sa durée de vie est bien plus élevée, et un traitement chimique permet de récupérer plus de 97% des performances initiales. Ce deuxième réacteur est donc plus inscrit dans la démarche du projet, qui se classe dans la chimie verte et l'intensification. On peut néanmoins déplorer que le nettoyage plasma ne fonctionne pas aussi bien, car un nettoyage chimique produit malgré tous des solvants pollués qu'il faut ensuite traiter.

L'étape de séparation, mis de côté pendant toute l'étude, a cependant été superficiellement explorée. Il est en effet possible d'extraire les amines du cyclohexane par une simple extraction acido-basique double. Cette extraction, en comparant avec la littérature, peut être envisagée dans une puce microfluidique ; ainsi, le procédé, qui a pour but d'amener à un pilote industriel, s'affranchit des frontières que nous lui avons fixées. Cependant, une étude énergétique plus poussée pourrait être menée, car nous ne nous sommes pas penchés sur le coût énergétique molaire de la réaction dans le dispositif au cours du protocole.

Ainsi, nous disposons de conditions optimales d'un traitement plasma qui conjugue fonctionnalisation et nettoyage, diversité et bonne sélectivité, dans un réacteur qui combine la

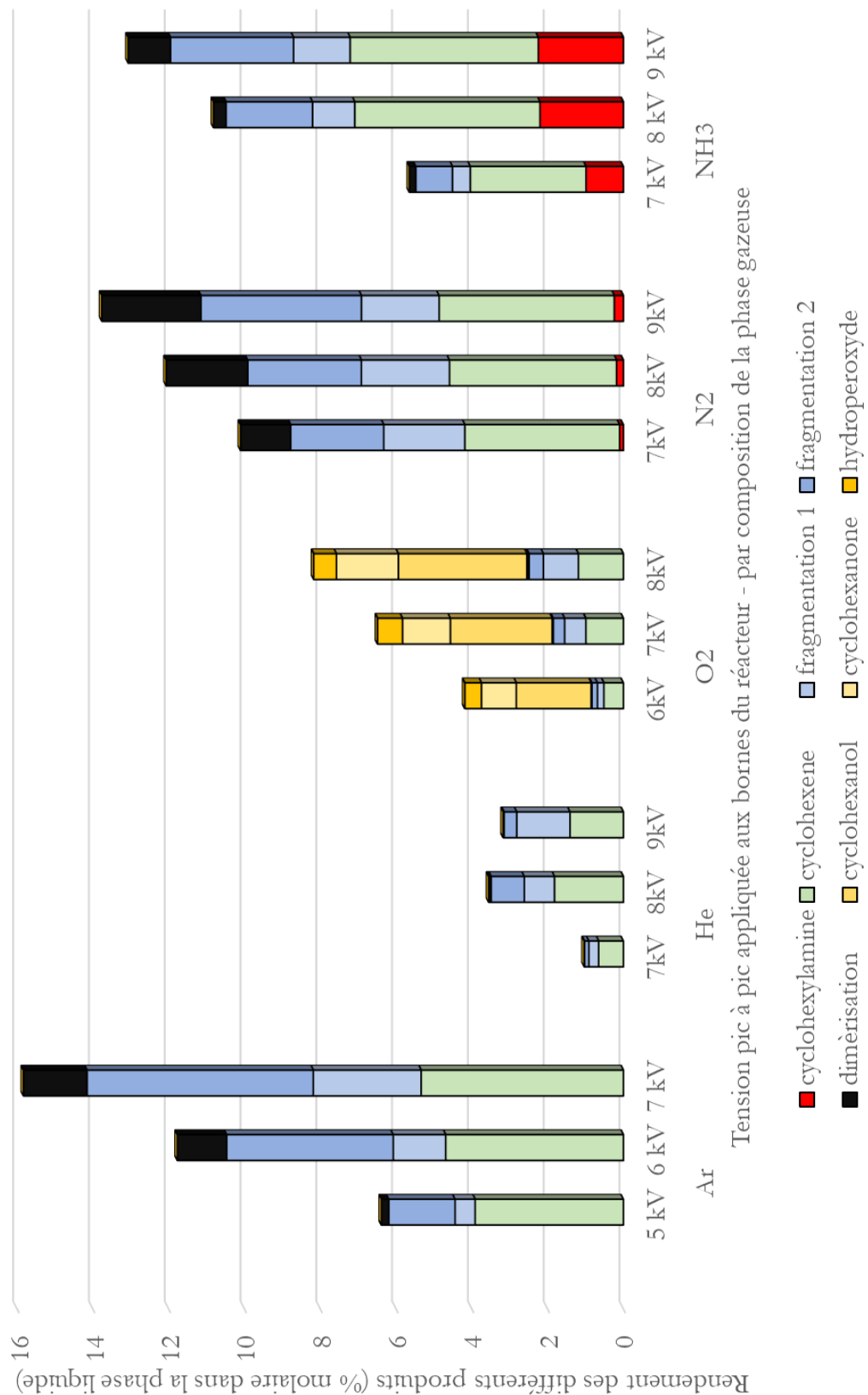
microfluidique et les écoulements biphasiques, la génération de plasma à pression atmosphérique, et la possibilité de l'analyse de la lumière émise.

Annexe 1

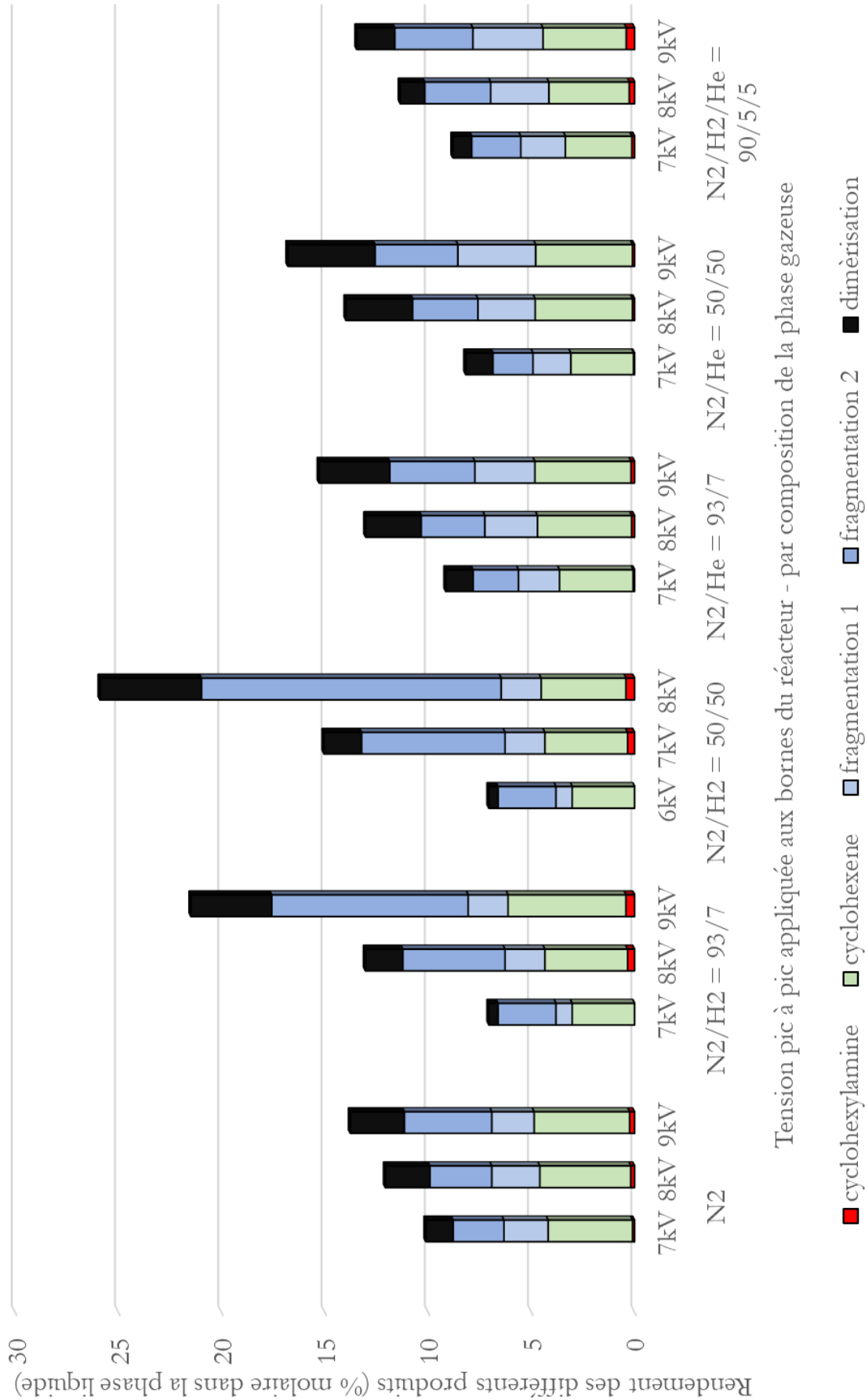
Rendements obtenus avec le procédé plasma en fonction de la nature du gaz dans le réacteur en NOA

Conditions expérimentales : 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ de cyclohexane liquide, 1 sccm du mélange gazeux, fréquence fixée à 1 kHz, tension variable.

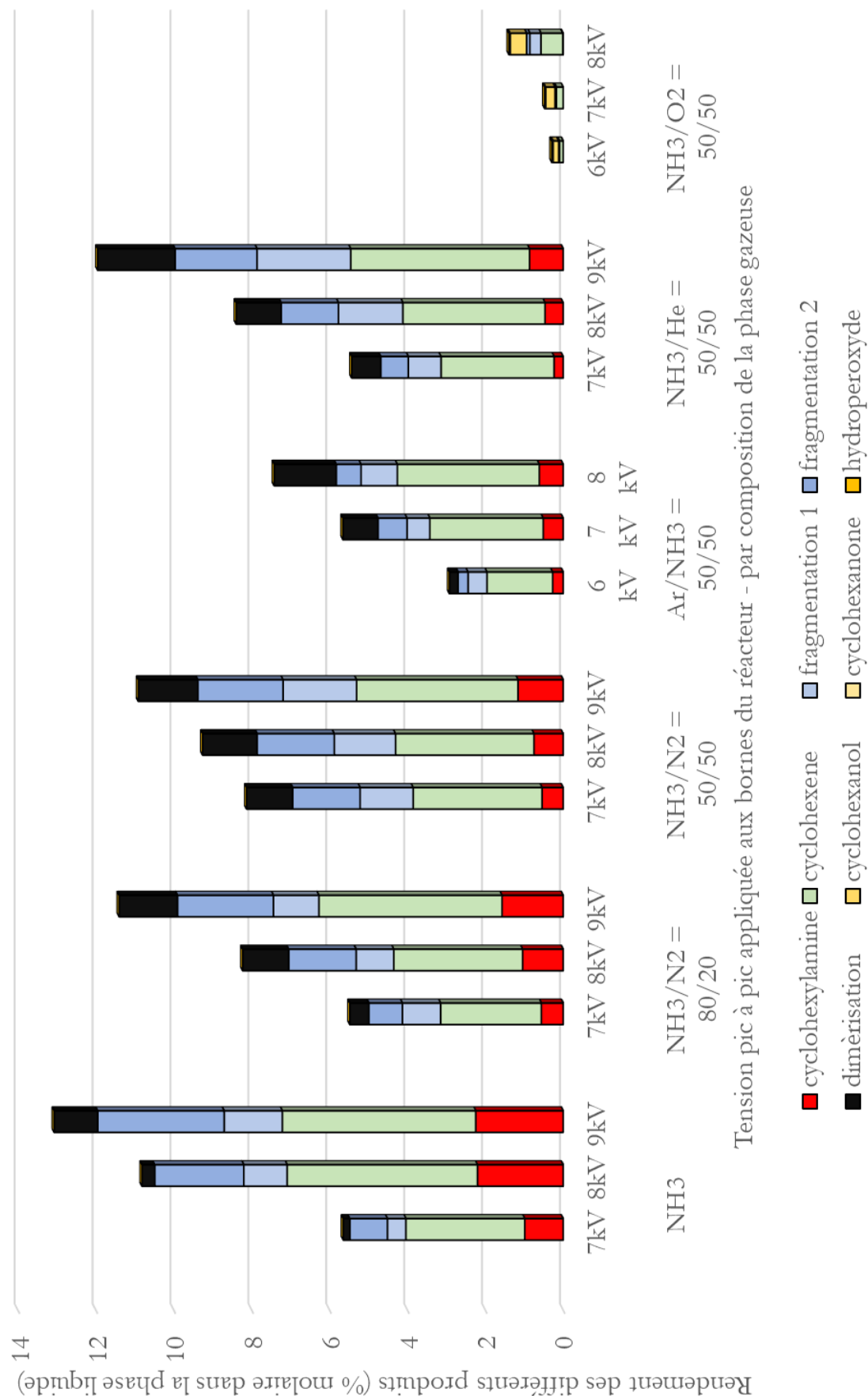
Rendement en gaz purs



Rendements en mélanges de diazote



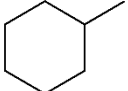
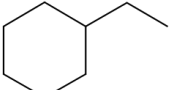
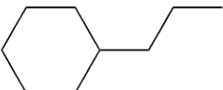
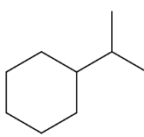
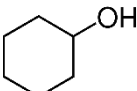
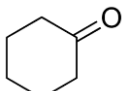
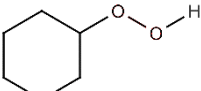
Rendements en mélanges de diazote

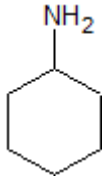
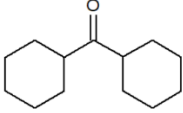
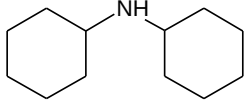
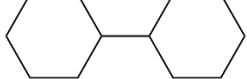
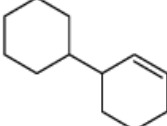
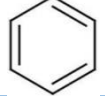
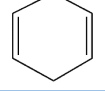
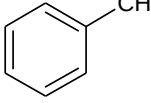
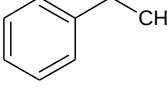
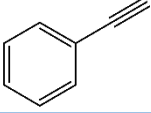
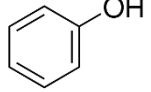
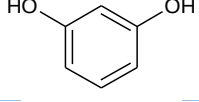
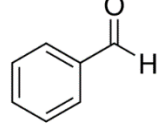
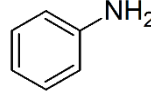
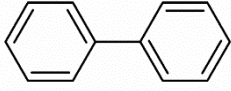


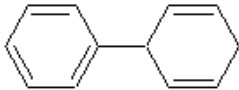
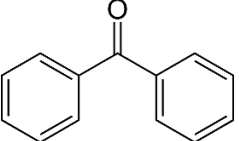
Annexe 2

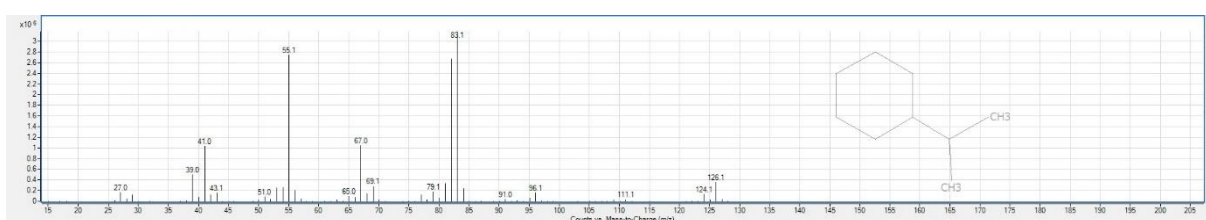
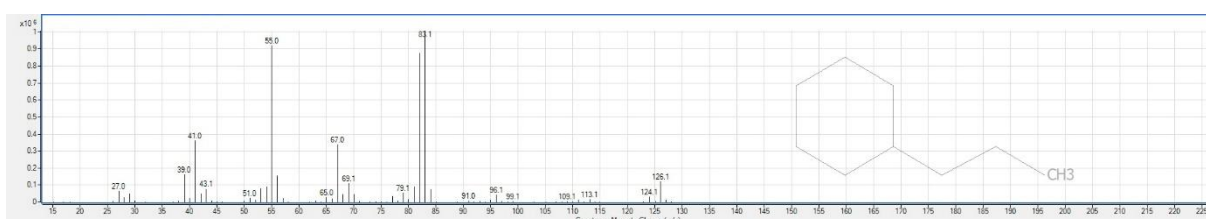
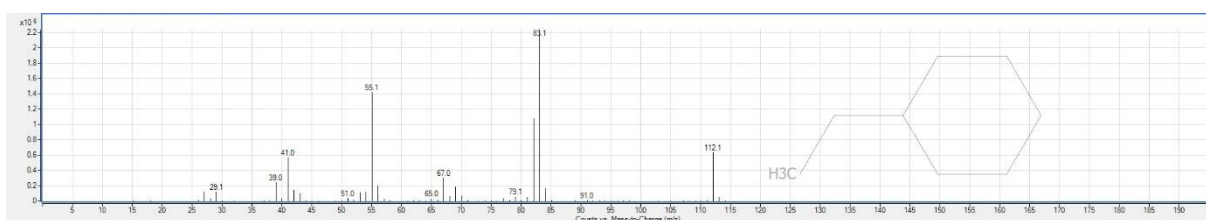
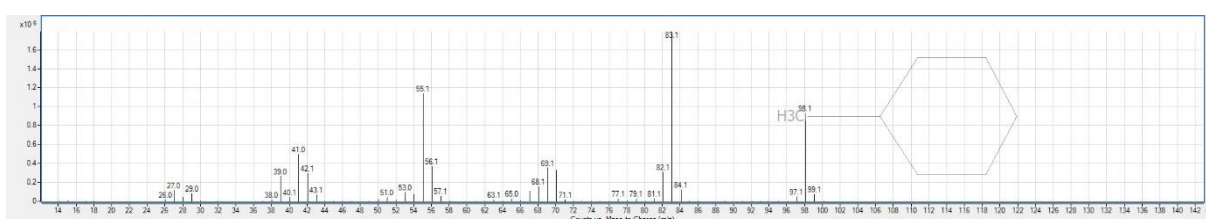
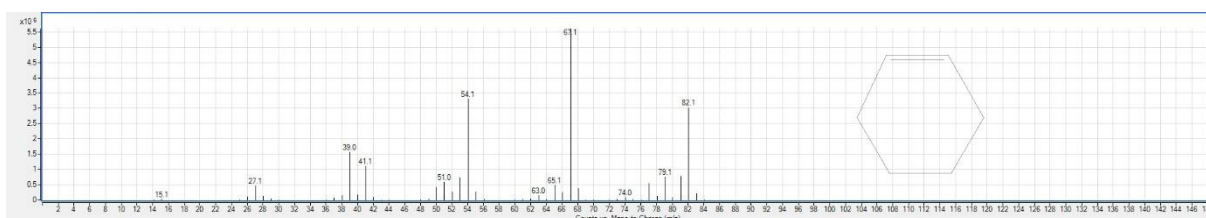
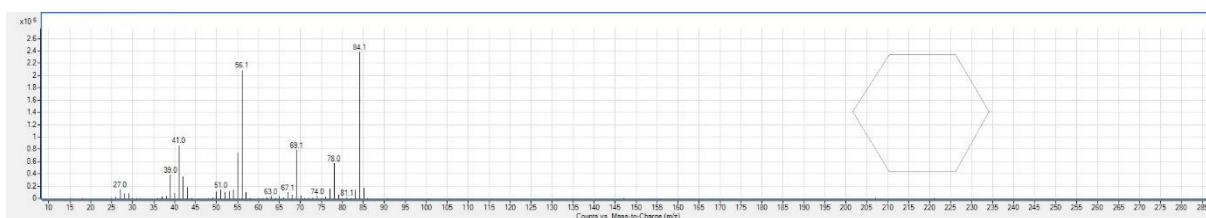
Composés identifiés en Chromatographie en Phase Gazeuse

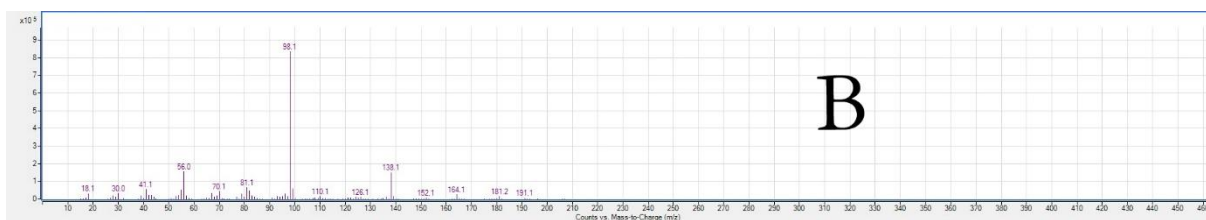
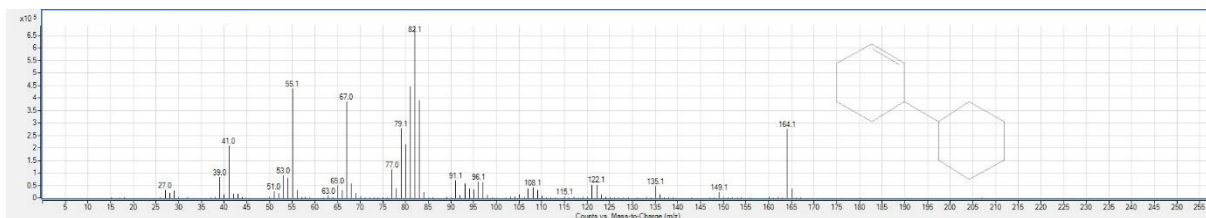
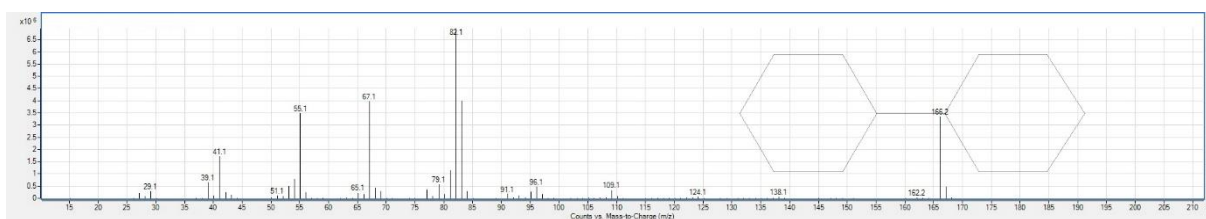
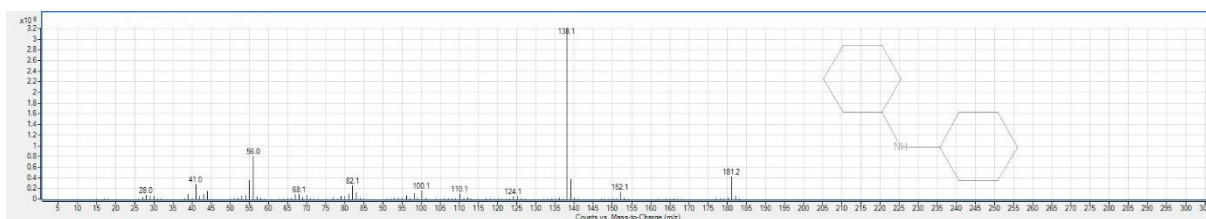
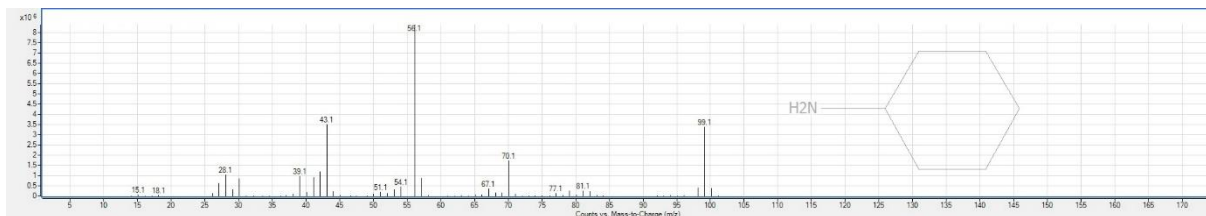
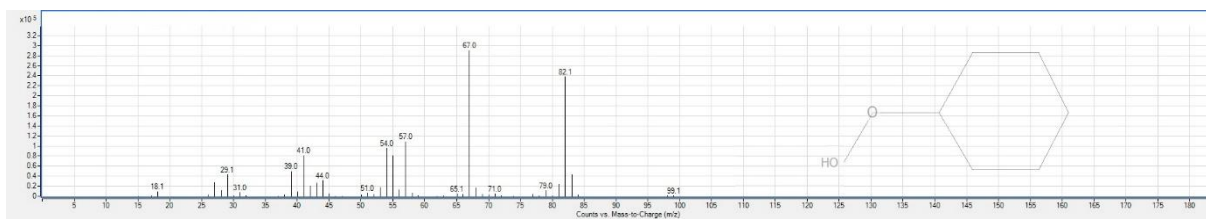
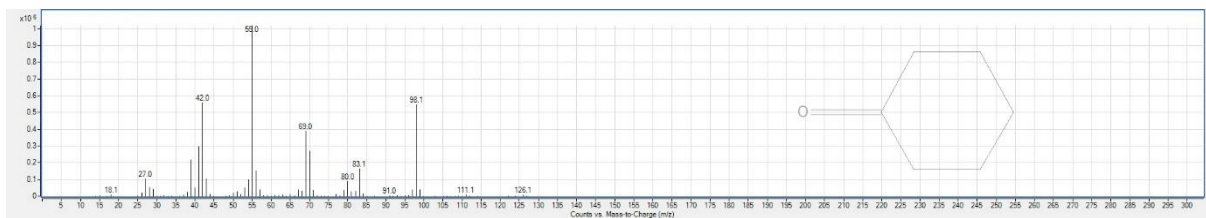
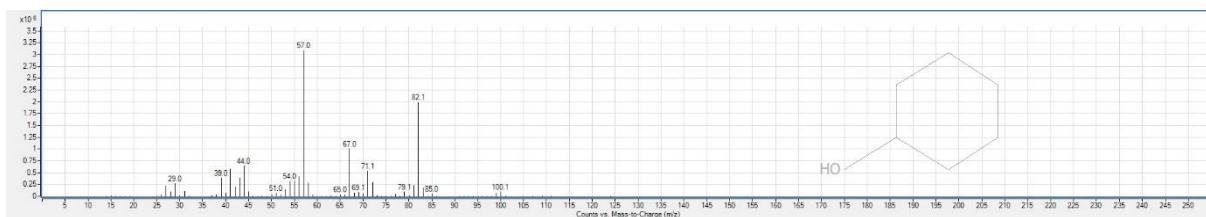
Temps de rétention dans la méthode associée au spectromètre de masse et à la méthode associée au détecteur à ionisation de flammes, et spectre de masse des composés identifiés

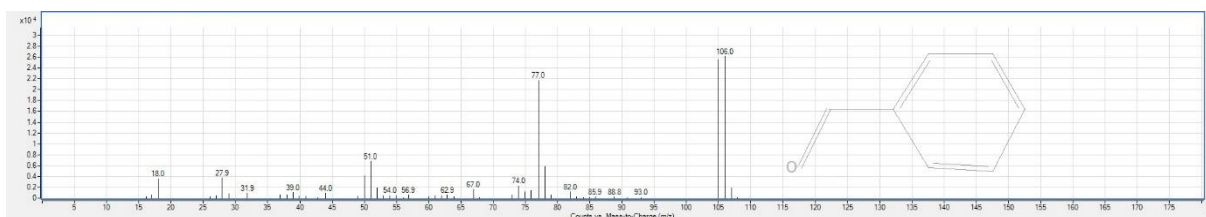
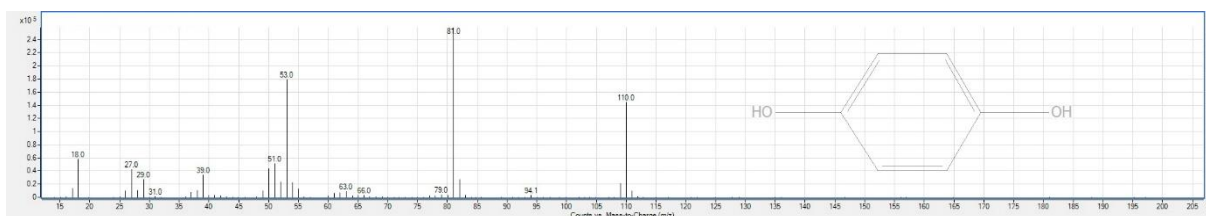
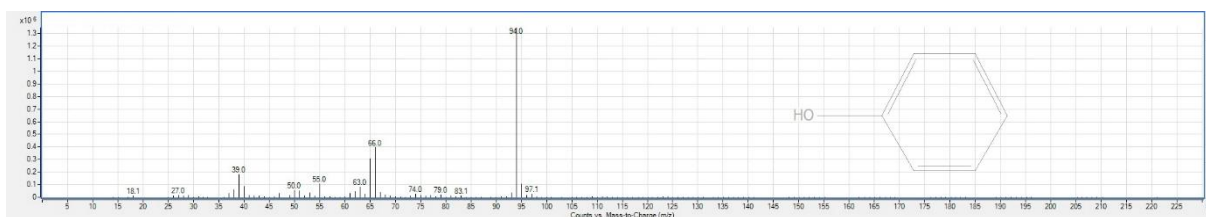
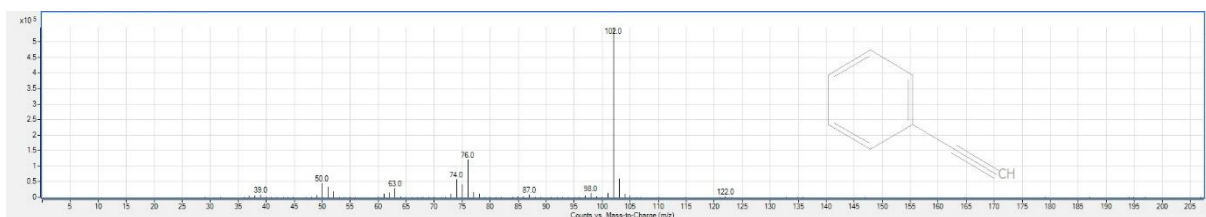
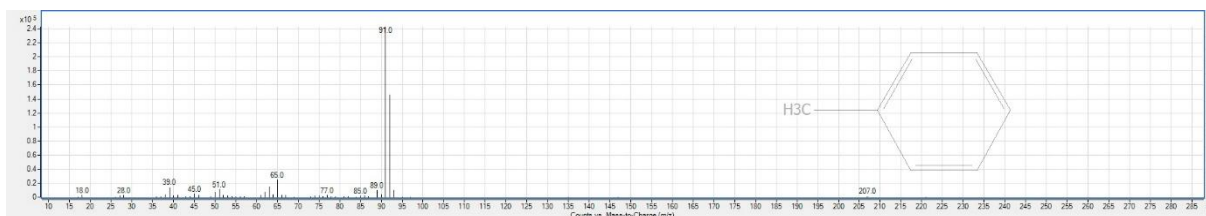
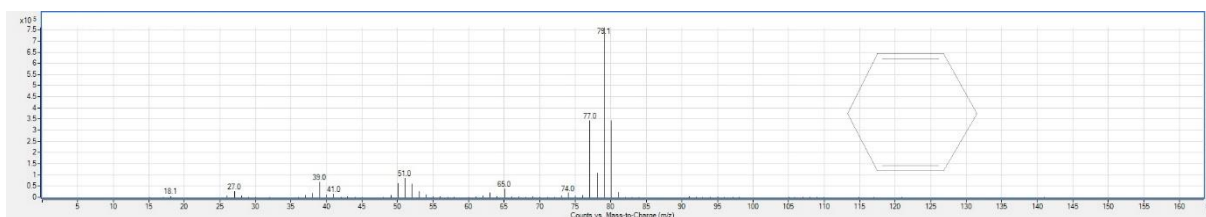
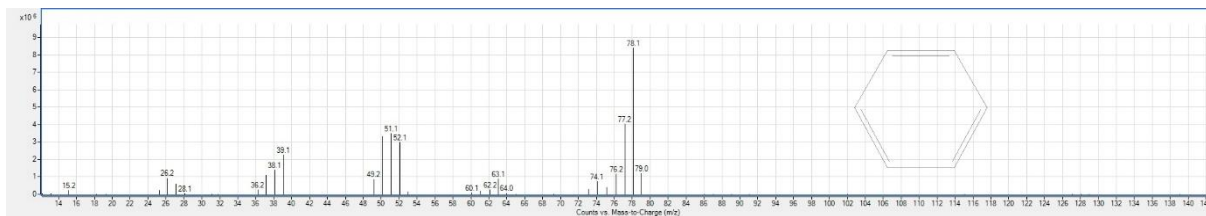
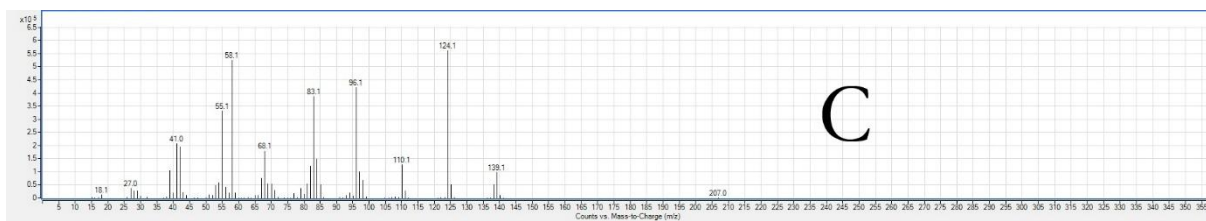
Nom de la molécule	Forme topologique	Temps rétention MS (min)	Temps rétention FID (min)
Cyclohexane		1,9	3,4
Cyclohexène		2,0	3,7
Methylcyclohexane		2,4	4,1
Ethylcyclohexane		4,0	5,4
Propylcyclohexane		5,1	6,2
Isopropylcyclohexane		5,0	6,1
Cyclohexanol		5,0	6,0
Cyclohexanone		5,1	6,1
Hydroperoxyde de cyclohexane		5,9	6,8

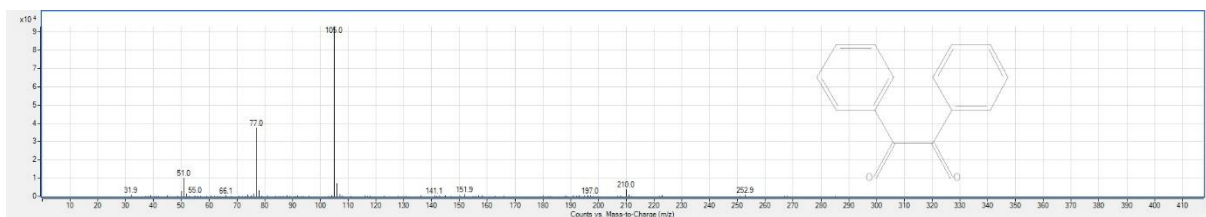
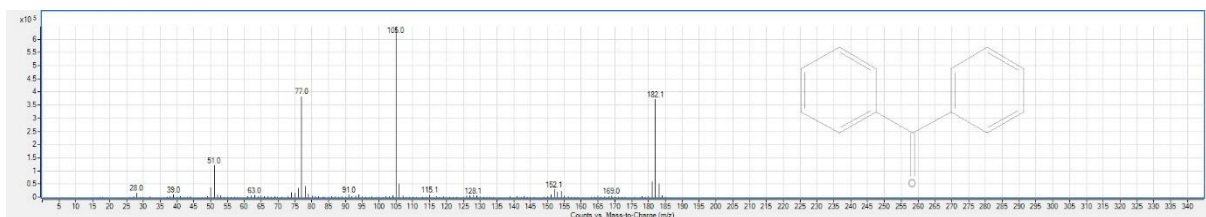
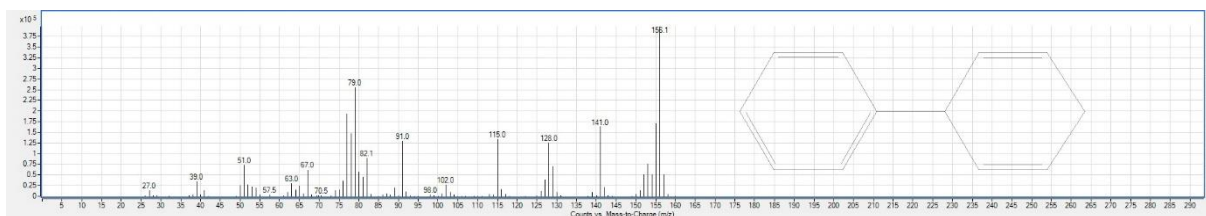
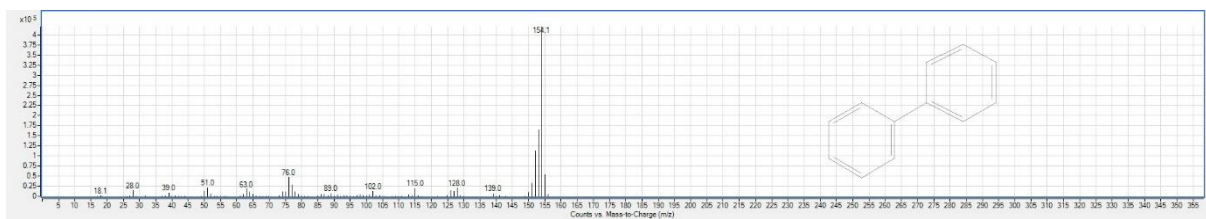
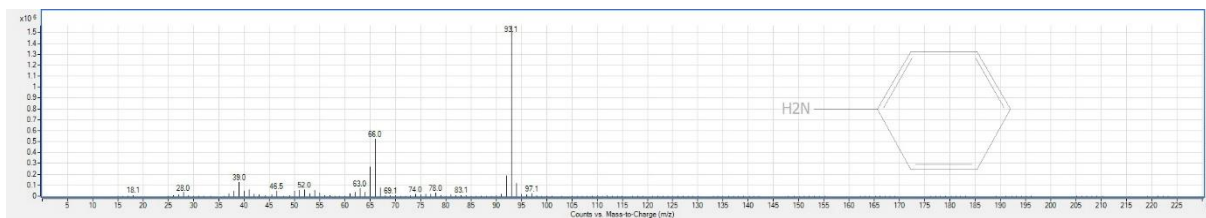
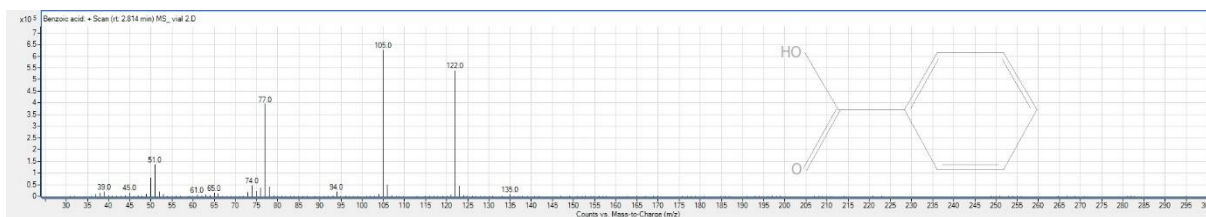
Cyclohexylamine		4,2	5,8
Dicyclohexylméthanone		9,9	11,0
N-Cyclohexylcyclohexylamine		8,7	9,9
Bicyclohexyl		8,1	9,3
Cyclohexylcyclohexène		8,2	9,3
Benzène		2,0	3,5
Cyclohexadiene		2,4	4,0
Toluene		3,1	4,7
Ethylbenzène		3,4	5,1
Phenylethyne		4,7	6,1
Phenol		5,2	6,8
Diols (Hydoquinone, catéchol, Resorcinol)		5,4	7,1
Benzaldehyde		5,5	7,3
Aniline		4,7	6,5
Biphényl		8,6	9,7

Phenylcyclohexadiene		8,2	9,5
Benzophénone		10,0	11,3









Bibliographie

- [1] G. M. Whitesides, « The origins and the future of microfluidics », *Nature*, vol. 442, n° 7101, p. 368-373, juill. 2006.
- [2] W. B. J. Zimmerman, *Microfluidics: History, Theory and Applications*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [3] P. Kenis JA, R. F. Ismagilov, et G. M. Whitesides, « Microfabrication Inside Capillaries Using Multiphase Laminar Flow Patterning », *Science*, vol. 285, 1999.
- [4] F. Schönfeld, V. Hessel, et C. Hofmann, « An optimised split-and-recombine micro-mixer with uniform 'chaotic' mixing », *Lab Chip*, vol. 4, n° 1, p. 65-69, 2004.
- [5] A. W. Martinez, S. T. Phillips, G. M. Whitesides, et E. Carrilho, « Diagnostics for the Developing World: Microfluidic Paper-Based Analytical Devices », *Analytical Chemistry*, vol. 82, n° 1, p. 3-10, janv. 2010.
- [6] E. Sollier, H. Rostaing, P. Pouteau, Y. Fouillet, et J.-L. Achard, « Passive microfluidic devices for plasma extraction from whole human blood », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 141, n° 2, p. 617-624, sept. 2009.
- [7] M. A. Al-Nimr, M. Maqableh, A. F. Khadrawi, et S. A. Ammourah, « Fully developed thermal behaviors for parallel flow microchannel heat exchanger », *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 36, n° 4, p. 385-390, avr. 2009.
- [8] Z. Chen, M. P. Burke, et Y. Ju, « On the critical flame radius and minimum ignition energy for spherical flame initiation », *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 33, n° 1, p. 1219-1226, 2011.
- [9] A. Leclerc, M. Alamé, D. Schweich, P. Pouteau, C. Delattre, et C. de Bellefon, « Gas-liquid selective oxidations with oxygen under explosive conditions in a micro-structured reactor », *Lab on a Chip*, vol. 8, n° 5, p. 814, 2008.
- [10] P. Watts et S. J. Haswell, « The application of micro reactors for organic synthesis », *Chemical Society Reviews*, vol. 34, n° 3, p. 235, 2005.
- [11] S. J. Haswell et P. Watts, « Green chemistry: synthesis in micro reactors », *Green Chemistry*, vol. 5, n° 2, p. 240-249, avr. 2003.
- [12] S. Lomel, L. Falk, J. M. Commenge, J. L. Houzelot, et K. Ramdani, « The Microreactor », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 84, n° 5, p. 363-369, mai 2006.
- [13] V. Hessel, P. Angeli, A. Gavriilidis, et H. Löwe, « Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Microstructured Reactors: Contacting Principles and Applications », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, n° 25, p. 9750-9769, déc. 2005.
- [14] R. Abdallah, V. Meille, J. Shaw, D. Wenn, et C. de Bellefon, « Gas-liquid and gas-liquid-solid catalysis in a mesh microreactor », *Chem. Commun.*, n° 4, p. 372-373, 2004.

- [15] P. Watts et S. J. Haswell, « Continuous flow reactors for drug discovery », *Drug Discovery Today*, vol. 8, n° 13, p. 586-593, juill. 2003.
- [16] C. de Bellefon, N. Tanchoux, S. Caravieilhès, P. Grenouillet, et V. Hessel, « Microreactors for Dynamic, High Throughput Screening of Fluid/Liquid Molecular Catalysis », *Angewandte Chemie*, vol. 39, n° 19, p. 3442-3445, oct. 2000.
- [17] W. Ehrfeld, *Microreaction Technology: Industrial Prospects: IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2000.
- [18] V. Miralles, A. Huerre, F. Malloggi, et M.-C. Jullien, « A Review of Heating and Temperature Control in Microfluidic Systems: Techniques and Applications », *Diagnostics*, vol. 3, n° 1, p. 33-67, janv. 2013.
- [19] S. Holmes et P. Schwartz, « Amination of Ultra-High Strength Polyethylene using ammonia Plasma », *Composites Science and Technology*, vol. 38, p. 1-21, 1990.
- [20] R. D. Boyd, A. M. Kenwright, J. P. S. Badyal, et D. Briggs, « Atmospheric Nonequilibrium Plasma Treatment of Biaxially Oriented Polypropylene », *Macromolecules*, vol. 30, n° 18, p. 5429-5436, sept. 1997.
- [21] H.-X. Sun, L. Zhang, H. Chai, et H.-L. Chen, « Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) films via plasma treatment and graft copolymerization of acrylic acid », *Desalination*, vol. 192, n° 1-3, p. 271-279, mai 2006.
- [22] C. Sarra-Bournet, « FONCTIONNALISATION DE SURFACE DE POLYMÈRES PAR PLASMA À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE », Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.
- [23] F. Arefi, V. Andre, P. Montazer-Rahmati, et J. Amouroux, « Plasma polymerization and surface treatment of polymers », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 64, n° 5, p. 715-723, janv. 1992.
- [24] O. Carton, D. Ben Salem, S. Bhatt, J. Pulpytel, et F. Arefi-Khonsari, « Plasma Polymerization of Acrylic Acid by Atmospheric Pressure Nitrogen Plasma Jet for Biomedical Applications », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, n° 10, p. 984-993, oct. 2012.
- [25] F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, et S. Martin, « Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge », *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, n° 5-6, p. 1855-1861, nov. 2005.
- [26] S. Ognier, S. Cavadias, et J. Amouroux, « Aromatic VOC Removal by Formation of Microparticles in Pure Nitrogen Discharge Barrier Discharge », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, n° 5, p. 528-536, juill. 2007.
- [27] S. Gómez-de Pedro, M. Puyol, et J. Alonso-Chamarro, « Continuous flow synthesis of nanoparticles using ceramic microfluidic devices », *Nanotechnology*, vol. 21, n° 41, p. 415603, oct. 2010.
- [28] Y. Hatakeyama *et al.*, « Temperature-independent formation of Au nanoparticles in ionic liquids by arc plasma deposition », *Chemical Physics Letters*, vol. 658, p. 188-191, août 2016.

- [29] T. Odedairo, J. Chen, et Z. Zhu, « Synthesis of Supported Nickel Nanoparticles via a Nonthermal Plasma Approach and Its Application in CO₂ Reforming of Methane », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 41, p. 21288-21302, oct. 2013.
- [30] N. S. von Brisinski, O. Höfft, et F. Endres, « Plasma electrochemistry in ionic liquids: from silver to silicon nanoparticles », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 192, p. 59-66, avr. 2014.
- [31] C. Richmonds et R. M. Sankaran, « Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations », *Applied Physics Letters*, vol. 93, n° 13, p. 131501, sept. 2008.
- [32] D. Thiry, S. Konstantinidis, J. Cornil, et R. Snyders, « Plasma diagnostics for the low-pressure plasma polymerization process: A critical review », *Thin Solid Films*, vol. 606, p. 19-44, mai 2016.
- [33] G. J. M. Hagelaar et L. C. Pitchford, « Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models », *Plasma Sci Sources and Tech*, vol. 14, n° 722, 2005.
- [34] *Morgan database, www.lxcat.net, retrieved on January 30, 2019. .*
- [35] *Phelps database, www.lxcat.net, retrieved on January 30, 2019. .*
- [36] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 2008.
- [37] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, 2005.
- [38] B. Eliasson et U. Kogelschatz, « Nonequilibrium volume plasma chemical processing », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 19, n° 6, p. 1063-1077, déc. 1991.
- [39] J. H. Lozano-Parada et W. B. Zimmerman, « The role of kinetics in the design of plasma microreactors », *Chemical Engineering Science*, vol. 65, n° 17, p. 4925-4930, sept. 2010.
- [40] J. C. T. Eijkel, H. Stoeri, et A. Manz, « A dc Microplasma on a Chip Employed as an Optical Emission Detector for Gas Chromatography », *Analytical Chemistry*, vol. 72, n° 11, p. 2547-2552, juin 2000.
- [41] J. Lim, D. R. Reyes, et A. Manz, « Guiding DC glow discharge in microchannels », *Lab on a Chip*, vol. 3, n° 3, p. 137-, 2003.
- [42] J. K. Evju, P. B. Howell, L. E. Locascio, M. J. Tarlov, et J. J. Hickman, « Atmospheric pressure microplasmas for modifying sealed microfluidic devices », *Applied Physics Letters*, vol. 84, n° 10, p. 1668-1670, mars 2004.
- [43] M. H. Kim *et al.*, « Efficient generation of ozone in arrays of microchannel plasmas », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, n° 30, p. 305201, juill. 2013.
- [44] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, 1^{re} éd. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1991.
- [45] F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, et A. Ricard, « Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modelling », *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, p. 8-14, sept. 2003.

- [46] K. Matyjaszewski et T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*. John Wiley & Sons, 2003.
- [47] M.-H. Larraufie *et al.*, « Visible-Light-Induced Photoreductive Generation of Radicals from Epoxides and Aziridines », *Angewandte Chemie*, vol. 123, n° 19, p. 4555-4558, mai 2011.
- [48] A. Ashcroft T., A. K. Cheetham, M. L. H. Green, et P. D. F. Vernon, « partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide », *Letters to Nature*, vol. 352, p. 225-226, juill. 1991.
- [49] B. Eliasson, C. Liu, et U. Kogelschatz, « Direct Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Hydrocarbons Using Catalytic Dielectric-Barrier Discharges with Zeolites », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 5, p. 1221-1227, mai 2000.
- [50] M. Agung, S. Nomura, S. Mukasa, H. Toyota, O. Kazuhiko, et H. Goto, « One-step phenol production from a water-toluene mixture using radio frequency in-liquid plasma », *Plasma Science and Technology*, vol. 19, n° 5, p. 055503, mai 2017.
- [51] M. Itoh, « The acidic properties of TiO₂-SiO₂ and its catalytic activities for the amination of phenol, the hydration of ethylene and the isomerization of butene », *Journal of Catalysis*, vol. 35, n° 2, p. 225-231, nov. 1974.
- [52] S. E. Boganov *et al.*, « Matrix IR Study of Benzene Transformations in a Pulsed Glow Discharge in the Absence and the Presence of Oxygen », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 34, n° 6, p. 1345-1370, nov. 2014.
- [53] C. Norsic, J.-M. Tatibouët, C. Batiot-Dupeyrat, et E. Fourré, « Methanol oxidation in dry and humid air by dielectric barrier discharge plasma combined with MnO₂-CuO based catalysts », *Chemical Engineering Journal*, vol. 347, p. 944-952, sept. 2018.
- [54] C. Norsic, J.-M. Tatibouët, C. Batiot-Dupeyrat, et E. Fourré, « Non thermal plasma assisted catalysis of methanol oxidation on Mn, Ce and Cu oxides supported on γ -Al₂O₃ », *Chemical Engineering Journal*, vol. 304, p. 563-572, nov. 2016.
- [55] E. Jwa, S. B. Lee, H. W. Lee, et Y. S. Mok, « Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO₂ over Ni-zeolite catalysts », *Fuel Processing Technology*, vol. 108, p. 89-93, avr. 2013.
- [56] A. Ghorbanzadeh, R. Lotfalipour, et S. Rezaei, « Carbon dioxide reforming of methane at near room temperature in low energy pulsed plasma », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 1, p. 293-298, janv. 2009.
- [57] G. Ni, Y. Lan, C. Cheng, Y. Meng, et X. Wang, « Reforming of methane and carbon dioxide by DC water plasma at atmospheric pressure », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n° 20, p. 12869-12876, oct. 2011.
- [58] B. Ashford et X. Tu, « Non-thermal plasma technology for the conversion of CO₂ », *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 3, p. 45-49, févr. 2017.
- [59] R. J. Wandell et B. R. Locke, « Low-Power Pulsed Plasma Discharge in a Water Film Reactor », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 42, n° 10, p. 2634-2635, oct. 2014.

- [60] X. Wang, D. Zhao, X. Tan, Y. Chen, Z. Chen, et H. Xiao, « Discharge characteristics of plasma induced by water drop and its potential for water treatment », *Chemical Engineering Journal*, vol. 328, p. 708-716, nov. 2017.
- [61] H.-H. Kim, Y. Teramoto, A. Ogata, H. Takagi, et T. Nanba, « Plasma Catalysis for Environmental Treatment and Energy Applications », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 36, n° 1, p. 45-72, janv. 2016.
- [62] B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, et G. E. Vogtlin, « Environmental applications of low-temperature plasmas », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 71, n° 10, p. 1829-1835, oct. 1999.
- [63] R. J. Wandell, S. Bresch, K. Hsieh, I. V. Alabugin, et B. R. Locke, « Formation of Alcohols and Carbonyl Compounds From Hexane and Cyclohexane With Water in a Liquid Film Plasma Reactor », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 42, n° 5, p. 1195-1205, mai 2014.
- [64] S. Bresch, R. Wandell, H. Wang, I. Alabugin, et B. R. Locke, « Oxidized Derivatives of n-Hexane from a Water/Argon Continuous Flow Electrical Discharge Plasma Reactor », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 36, n° 2, p. 553-584, mars 2016.
- [65] A. K. Suresh, M. M. sharma, et T. Sridhar, « Engineering Aspects of Industrial Liquid-Phase Air Oxidation of Hydrocarbons », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 11, p. 3958-3997, 2000.
- [66] W.-J. Zhou *et al.*, « Highly Selective Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexane to KA Oil over Ti-MWW Catalyst: Evidence of Formation of Oxy Radicals », *ACS Catalysis*, vol. 4, n° 1, p. 53-62, janv. 2014.
- [67] J. P. Fortuin et H. I. Waterman, « Production of phenol from cumene », *Engineering Chemical Science*, vol. 2, p. 182-192, 1953.
- [68] R. J. Schmidt, « Industrial catalytic processes—phenol production », *Applied Catalysis A: General*, vol. 280, n° 1, p. 89-103, févr. 2005.
- [69] A. Goeppert, M. Czaun, J.-P. Jones, G. K. Surya Prakash, et G. A. Olah, « Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n° 23, p. 7995-8048, juin 2014.
- [70] G. Zheng, J. Jiang, Y. Wu, R. Zhang, et H. Hou, « The Mutual Conversion of CO₂ and CO in Dielectric Barrier Discharge (DBD) », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, n° 1, p. 59-68, 2003.
- [71] F. A. Rahman *et al.*, « Pollution to solution: Capture and sequestration of carbon dioxide (CO₂) and its utilization as a renewable energy source for a sustainable future », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 71, p. 112-126, mai 2017.
- [72] M. Aresta, A. Dibenedetto, et A. Angelini, « Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO₂ to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO₂ », *Chemical Reviews*, vol. 114, n° 3, p. 1709-1742, févr. 2014.
- [73] S. Fujita, M. Arai, et B. M. Bhanage, « Direct Transformation of Carbon Dioxide to Value-Added Products over Heterogeneous Catalysts », in *Transformation and Utilization of Carbon*

- Dioxide*, B. M. Bhanage et M. Arai, Éd. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, p. 39-53.
- [74] C. Das Neves Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, et T. Cantat, « A Diagonal Approach to Chemical Recycling of Carbon Dioxide: Organocatalytic Transformation for the Reductive Functionalization of CO₂ », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, n° 1, p. 187-190, janv. 2012.
- [75] A. Tlili, X. Frogneux, E. Blondiaux, et T. Cantat, « Creating Added Value with a Waste: Methylation of Amines with CO₂ and H₂ », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 53, n° 10, p. 2543-2545, mars 2014.
- [76] E. Alper et O. Yuksel Orhan, « CO₂ utilization: Developments in conversion processes », *Petroleum*, vol. 3, n° 1, p. 109-126, mars 2017.
- [77] F. Fabry, C. Rehmet, V. Rohani, et L. Fulcheri, « Waste Gasification by Thermal Plasma: A Review », *Waste and Biomass Valorization*, vol. 4, n° 3, p. 421-439, sept. 2013.
- [78] J. F. Lawrence, « CYCLAMATES », Elsevier, 2003, p. 1712-1714.
- [79] K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, et H. Höke, « Amines, Aliphatic », in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [80] T. A. Unger, « Cycloate », in *Pesticide Synthesis Handbook*, Elsevier, 1996, p. 103.
- [81] T. Kiyuma et I. Naramoto, « Method for Production of cyclohexylamines », 4914239.
- [82] H. L. Merten et G. R. Wilder, « PRODUCTION OF CYCLOHEXYLAMINE », 4384142.
- [83] X. Lu *et al.*, « Highly selective one-step hydrogenation of nitrobenzene to cyclohexylamine over the supported 10% Ni/carbon catalysts doped with 3‰ Rh », *RSC Advances*, vol. 6, n° 19, p. 15354-15361, 2016.
- [84] X. Lu *et al.*, « Microwave-activated Ni/carbon catalysts for highly selective hydrogenation of nitrobenzene to cyclohexylamine », *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1, déc. 2017.
- [85] D. Pinggen, C. Müller, et D. Vogt, « Direct Amination of Secondary Alcohols Using Ammonia », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, n° 44, p. 8130-8133, oct. 2010.
- [86] K. Jurek, J. Kabatc, et K. Kostrzewska, « The synthesis and spectroscopic studies of new aniline-based squarylium dyes », *Dyes and Pigments*, vol. 133, p. 273-279, oct. 2016.
- [87] T. Kahl, K.-W. Schröder, F. R. Lawrence, W. J. Marshall, H. Höke, et R. Jäckh, « Aniline », in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [88] H. D. Burge, D. J. Collins, et B. H. Davis, « Intermediates in the Raney Nickel Catalyzed Hydrogenation of Nitrobenzene to Aniline », *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 19, n° 3, p. 389-391, sept. 1980.

- [89] A.-J. Wang *et al.*, « Efficient Reduction of Nitrobenzene to Aniline with a Biocatalyzed Cathode », *Environmental Science & Technology*, vol. 45, n° 23, p. 10186-10193, déc. 2011.
- [90] Y. Ono, « Amination of phenols with ammonia over palladium supported on alumina », *Journal of Catalysis*, vol. 72, n° 1, p. 121-128, nov. 1981.
- [91] G. Maestri *et al.*, « Expedient Synthesis of Phenanthridines from Benzylamines via Dual Palladium Catalysis », *Organic Letters*, vol. 12, n° 24, p. 5692-5695, déc. 2010.
- [92] S. E. Thompson et S. Parthasarathy, « Moore's law: the future of Si microelectronics », *Materialstoday*, vol. 9, n° 6, p. 20-25, 2006.
- [93] L. B. Kish, « Moore's law and the energy requirement of computing versus performance », *IEE Proceedings - Circuits, Devices and Systems*, vol. 151, n° 2, p. 190, 2004.
- [94] L. D. Stein, « The case for cloud computing in genome informatics », *Genome Biology*, vol. 11, n° 5, p. 207, 2010.
- [95] D. R. Holmes et M. J. Mack, « Moore's Law: Apples and Oranges », *Journal of the American College of Cardiology*, vol. 8, n° 13, p. 1667-1669, 2015.
- [96] J. Wang, P. Brisk, et W. H. Grover, « Random design of microfluidics », *Lab on a Chip*, vol. 16, n° 21, p. 4212-4219, 2016.
- [97] R. D. Oleschuk, L. L. Shultz-Lockyear, Y. Ning, et D. J. Harrison, « Trapping of Bead-Based Reagents within Microfluidic Systems: On-Chip Solid-Phase Extraction and Electrochromatography », *Analytical Chemistry*, vol. 72, n° 3, p. 585-590, févr. 2000.
- [98] S. J. Haswell, R. J. Middleton, B. O'Sullivan, V. Skelton, P. Watts, et P. Styring, « The application of micro reactors to synthetic chemistry », *Chemical Communications*, n° 5, p. 391-398, 2001.
- [99] E. Sollier, C. Murray, P. Maoddi, et D. Di Carlo, « Rapid prototyping polymers for microfluidic devices and high pressure injections », *Lab on a Chip*, vol. 11, n° 22, p. 3752, 2011.
- [100] M. Balat-Pichelin, J. Iacono, et P. Boubert, « Recombination coefficient of atomic oxygen on ceramic materials in a CO₂ plasma flow for the simulation of a Martian entry », *Ceramics International*, vol. 42, n° 2, p. 2761-2769, févr. 2016.
- [101] D. Bartolo, G. Degré, P. Nghe, et V. Studer, « Microfluidic stickers », *Lab Chip*, vol. 8, n° 2, p. 274-279, 2008.
- [102] M. Zhang, « Développement d'un microréacteur plasma pour la synthèse chimique », Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [103] H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, N. LaBianca, P. Renaud, et P. Vettiger, « SU-8: a low-cost negative resist for MEMS », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 7, n° 3, p. 121-124, sept. 1997.
- [104] Ph. Wägli, A. Homsy, et N. F. de Rooij, « Norland optical adhesive (NOA81) microchannels with adjustable wetting behavior and high chemical resistance against a range

- of mid-infrared-transparent organic solvents », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 156, n° 2, p. 994-1001, août 2011.
- [105] « The European Critical Raw Materials review », http://europa.eu/rapid/press-release_MEMO-14-377_en.htm.
- [106] N. Stefanou, A. Modinos, et V. Yannopapas, « Optical transparency of mesoporous metals », *Solid State Communications*, vol. 118, n° 2, p. 69-73, avr. 2001.
- [107] S. Ito *et al.*, « Conductive and Transparent Multilayer Films for Low-Temperature-Sintered Mesoporous TiO₂ Electrodes of Dye-Sensitized Solar Cells », *Chemistry of Materials*, vol. 15, n° 14, p. 2824-2828, juill. 2003.
- [108] Y. Yamauchi et K. Kuroda, « Rational Design of Mesoporous Metals and Related Nanomaterials by a Soft-Template Approach », *Chemistry – An Asian Journal*, vol. 3, n° 4, p. 664-676, avr. 2008.
- [109] P. Peng *et al.*, « Ru-based multifunctional mesoporous catalyst for low-pressure and non-thermal plasma synthesis of ammonia », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, n° 30, p. 19056-19066, juill. 2017.
- [110] S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara, et Y. Kimura, « Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 26, n° 5, p. 889-892, mai 1993.
- [111] A. Phelps et Z. L. Petrovic, « Cold-cathode discharges and breakdown in argon : surface and gas phase production of secondary electrons », *Plasma Sources Science and Technology*.
- [112] A. del Campo et C. Greiner, « SU-8: a photoresist for high-aspect-ratio and 3D submicron lithography », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 17, n° 6, p. R81-R95, juin 2007.
- [113] « SU-8 2000 DataSheet ». [En ligne]. Disponible sur: http://microchem.com/pdf/SU-82000DataSheet2000_5thru2015Ver4.pdf. [Consulté le: 19-nov-2018].
- [114] « SU-8 2025 DataSheet ». [En ligne]. Disponible sur: <http://microchem.com/pdf/SU-82000DataSheet2025thru2075Ver4.pdf>. [Consulté le: 19-nov-2018].
- [115] « S1800 Photoresist Datasheet ». [En ligne]. Disponible sur: http://microchem.com/products/images/uploads/S1800_Photoresist.pdf. [Consulté le: 19-nov-2018].
- [116] R. Benmouna et B. Benyoucef, « Thermophysical and thermomechanical properties of Norland Optical Adhesives and liquid crystal composites », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 108, n° 6, p. 4072-4079, juin 2008.
- [117] J. P. Rolland, E. C. Hagberg, G. M. Denison, K. R. Carter, et J. M. De Simone, « High-Resolution Soft Lithography: Enabling Materials for Nanotechnologies », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, n° 43, p. 5796-5799, nov. 2004.
- [118] G. M. Whitesides et Y. Xia, « Soft Lithography », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, p. 550-575, 1998.

- [119] M. Zhang *et al.*, « The development and numerical simulation of a plasma microreactor dedicated to chemical synthesis », *Green Processing and Synthesis*, vol. 6, n° 1, janv. 2017.
- [120] J. Wengler, « Synthèse organique en micro-réacteur plasma », These de doctorat, Sorbonne université, 2018.
- [121] B. Selva, V. Miralles, I. Cantat, et M.-C. Jullien, « Thermocapillary actuation by optimized resistor pattern: bubbles and droplets displacing, switching and trapping », *Lab on a Chip*, vol. 10, n° 14, p. 1835, 2010.
- [122] L. Xia, X. Li, Y. Wu, B. Hu, et R. Chen, « Ionic liquids based single drop microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of Co, Hg and Pb in biological and environmental samples », *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 63, n° 11, p. 1290-1296, nov. 2008.
- [123] Q. C. Tran, V.-D. Dao, K.-D. Jung, et H.-S. Choi, « Plasma-ionic liquid reduction for synthesizing platinum nanoparticles with size dependent crystallinity », *Electrochimica Acta*, vol. 143, p. 357-365, oct. 2014.
- [124] A. Huang, G. Xia, J. Wang, S. L. Suib, Y. Hayashi, et H. Matsumoto, « CO₂ Reforming of CH₄ by Atmospheric Pressure ac Discharge Plasmas », *Journal of Catalysis*, vol. 189, n° 2, p. 349-359, janv. 2000.
- [125] R. W. B. Pearse et A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Fourth Edition. Chapman and Hall LTD, 1976.
- [126] R. A. Arakoni, A. N. Bhoj, et M. J. Kushner, « H₂ generation in Ar/NH₃ microdischarges », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, n° 8, p. 2476-2490, avr. 2007.
- [127] I. A. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev, et V. P. Silakov, « Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 1, n° 3, p. 207-220, août 1992.
- [128] A. Fateev, F. Leipold, Y. Kusano, B. Stenum, E. Tsakadze, et H. Bindslev, « Plasma Chemistry in an Atmospheric Pressure Ar/NH₃ Dielectric Barrier Discharge », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 2, n° 3, p. 193-200, mars 2005.
- [129] W. B. Bridges, « LASER OSCILLATION IN SINGLY IONIZED ARGON IN THE VISIBLE SPECTRUM », *Applied Physics Letters*, vol. 4, n° 7, p. 128-130, avr. 1964.
- [130] A. Gicquel, « Etude des processus catalytiques hétérogènes dans les milieux plasmas basse pression hors équilibre », These de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 1987.
- [131] F. Penning, « Uber Ionisation durch metastabile Atome », *Die Naturwissenschaften*, p. 818, 1927.
- [132] A. Ricard, « TRANSFERTS D'ÉNERGIE ENTRE ÉTATS EXCITÉS », *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 38, n° C3, p. C3-239-C3-247, août 1977.
- [133] J. Luque et D. R. Crosley, *LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 2.1.1)*. SRI International Report MP 99-009, 1999.

- [134] V. Govindan et A. K. Suresh, « Modeling Liquid-Phase Cyclohexane Oxidation », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, n° 21, p. 6891-6898, oct. 2007.
- [135] S. V. Kudryashov, G. S. Shchegoleva, A. Y. Ryabov, et E. E. Sirotkina, « Simulation of the Kinetics of Cyclohexane Oxidation in a Barrier Discharge Reactor », vol. 36, n° 5, p. 5, 2002.
- [136] H. Rao, L. C. Schmidt, J. Bonin, et M. Robert, « Visible-light-driven methane formation from CO₂ with a molecular iron catalyst », *Nature*, vol. 548, n° 7665, p. 74-77, juill. 2017.
- [137] F. Liao *et al.*, « A promising low pressure methanol synthesis route from CO₂ hydrogenation over Pd@Zn core-shell catalysts », *Green Chemistry*, vol. 19, n° 1, p. 270-280, 2017.
- [138] C. Das Neves Gomes, E. Blondiaux, P. Thuéry, et T. Cantat, « Metal-Free Reduction of CO₂ with Hydroboranes: Two Efficient Pathways at Play for the Reduction of CO₂ to Methanol », *Chemistry - A European Journal*, vol. 20, n° 23, p. 7098-7106, juin 2014.
- [139] H. Seo, M. H. Katcher, et T. F. Jamison, « Photoredox activation of carbon dioxide for amino acid synthesis in continuous flow », *Nature Chemistry*, vol. 9, n° 5, p. 453-456, déc. 2016.
- [140] K. Nakano et K. Nozaki, « Carbonylation of Epoxides », in *Catalytic Carbonylation Reactions*, vol. 18, M. Beller, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 2006, p. 223-238.
- [141] Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, et M. Beller, « Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis », *Nature Communications*, vol. 6, n° 1, déc. 2015.
- [142] Z. Xin, C. Lescot, S. D. Friis, K. Daasbjerg, et T. Skrydstrup, « Organocatalyzed CO₂ Trapping Using Alkynyl Indoles », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, n° 23, p. 6862-6866, juin 2015.
- [143] O. Jacquet, C. Das Neves Gomes, M. Ephritikhine, et T. Cantat, « Complete Catalytic Deoxygenation of CO₂ into Formamidine Derivatives », *ChemCatChem*, vol. 5, n° 1, p. 117-120, janv. 2013.
- [144] COMSOL Multiphysics 5.2. Base de Données Interne. .
- [145] N. Tsolas, R. A. Yetter, et I. V. Adamovich, « Kinetics of plasma assisted pyrolysis and oxidation of ethylene. Part 2: Kinetic modeling studies », *Combustion and Flame*, vol. 176, p. 462-478, févr. 2017.
- [146] K. A. Loginova et V. D. Knyazev, « Kinetics of the Self Reaction of Cyclohexyl Radicals », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, n° 31, p. 8616-8622, août 2011.
- [147] P. W. Beck, D. V. Kniebes, et H. E. Gunning, « Reaction of Cyclohexane with Mercury-6(³P₁) Atoms », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 22, n° 4, p. 672-677, avr. 1954.
- [148] R. Knutti et R. E. Bühler, « Kinetics of the Hydrogen Atom Reactions with Benzene, Cyclohexadiene and Cyclohexene : Hydrogenation Mechanism and ring cleavage », *Chemical Physics*, vol. 7, p. 229-243, 1975.

- [149] J. D. Druliner, P. J. Krusic, G. F. Lehr, et C. A. Tolman, « Generation and Chemistry of Cyclohexyloxy Radicals », *Journal of Organic Chemistry*, vol. 50, n° 26, p. 5838-5845, 1985.
- [150] R. Timmons B., Y. He, et W. L. Jang, « Zeolite Catalysed Conversion of Acetylene », 5118893, 02-juin-1992.
- [151] « Zeolite catalyzed conversion of acetylene ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.freepatentsonline.com/5118893.pdf>. [Consulté le: 10-janv-2019].
- [152] A. Ogata, N. Shintani, K. Mizuno, S. Kushiya, et T. Yamamoto, « Decomposition of benzene using a nonthermal plasma reactor packed with ferroelectric pellets », *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 35, n° 4, p. 753-759, août 1999.
- [153] J. R. Fincke *et al.*, « Plasma Thermal Conversion of Methane to Acetylene », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 22, n° 1, p. 105-136, 2001.
- [154] S. K. Gulati et R. W. Walker, « Addition of cyclohexane to slowly reacting H_2-O_2 mixtures at 480 °C », *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, vol. 85, n° 11, p. 1799-1812, 1989.
- [155] E. T. Denisov, « Mechanisms of the Reactions of Radicals with Ozone », vol. 2, n° 1, p. 9, 2008.
- [156] J. Platz, J. Sehested, O. J. Nielsen, et T. J. Wallington, « Atmospheric Chemistry of Cyclohexane: UV Spectra of $c-C_6H_{11}^{\bullet}$ and $(c-C_6H_{11})O_2^{\bullet}$ Radicals, Kinetics of the Reactions of $(c-C_6H_{11})O_2^{\bullet}$ Radicals with NO and NO_2 , and the Fate of the Alkoxy Radical $(c-C_6H_{11})O^{\bullet}$ », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, n° 15, p. 2688-2695, avr. 1999.
- [157] D. M. Rowley, P. D. Lightfoot, R. Lesclaux, et T. J. Wallington, « Ultraviolet absorption spectrum and self-reaction of cyclopentylperoxy radicals », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 88, n° 10, p. 1369, 1992.
- [158] D. Wu et K. D. Bayes, « Rate constants for the reactions of isobutyl, neopentyl, cyclopentyl, and cyclohexyl radicals with molecular oxygen », *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 18, n° 5, p. 547-554, mai 1986.
- [159] I. Hermans, T. L. Nguyen, P. A. Jacobs, et J. Peeters, « Autoxidation of Cyclohexane: Conventional Views Challenged by Theory and Experiment », *ChemPhysChem*, vol. 6, n° 4, p. 637-645, avr. 2005.
- [160] A. Ozkan, A. Bogaerts, et F. Reniers, « Routes to increase the conversion and the energy efficiency in the splitting of CO_2 by a dielectric barrier discharge », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, n° 8, p. 084004, mars 2017.
- [161] L. F. Spencer et A. D. Gallimore, « Efficiency of CO_2 Dissociation in a Radio-Frequency Discharge », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 31, n° 1, p. 79-89, févr. 2011.
- [162] F. Brehmer, S. Welzel, M. C. M. van de Sanden, et R. Engeln, « CO and byproduct formation during CO_2 reduction in dielectric barrier discharges », *Journal of Applied Physics*, vol. 116, n° 12, p. 123303, sept. 2014.

- [163] S. Mori, A. Yamamoto, et M. Suzuki, « Characterization of a capillary plasma reactor for carbon dioxide decomposition », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 15, n° 4, p. 609-613, nov. 2006.
- [164] L. F. Spencer et A. D. Gallimore, « Investigation of Atmospheric Pressure Plasma Source for CO₂ Dissociation », p. 5.
- [165] D. Mei, X. Zhu, Y.-L. He, J. D. Yan, et X. Tu, « Plasma-assisted conversion of CO₂ in a dielectric barrier discharge reactor: understanding the effect of packing materials », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 24, n° 1, p. 015011, déc. 2014.
- [166] C. Liu, G. Xu, et T. Wang, « Non-thermal plasma approaches in CO₂ utilization », p. 16, 1999.
- [167] M. Heintze et B. Pietruszka, « Plasma catalytic conversion of methane into syngas: the combined effect of discharge activation and catalysis », *Catalysis Today*, vol. 89, n° 1-2, p. 21-25, févr. 2004.
- [168] L. Wang, Y. Yi, C. Wu, H. Guo, et X. Tu, « One-Step Reforming of CO₂ and CH₄ into High-Value Liquid Chemicals and Fuels at Room Temperature by Plasma-Driven Catalysis », *Angewandte Chemie*, vol. 129, n° 44, p. 13867-13871, oct. 2017.
- [169] C. De Bie, J. van Dijk, et A. Bogaerts, « The Dominant Pathways for the Conversion of Methane into Oxygenates and Syngas in an Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n° 39, p. 22331-22350, oct. 2015.
- [170] S. Iwarere, V. Rohani, D. Ramjugernath, F. Fabry, et L. Fulcheri, « Hydrocarbons synthesis from syngas by very high pressure plasma », *Chemical Engineering Journal*, vol. 241, p. 1-8, avr. 2014.
- [171] J. S. Moore, C. D. Smith, et K. F. Jensen, « Kinetics analysis and automated online screening of aminocarbonylation of aryl halides in flow », *Reaction Chemistry & Engineering*, vol. 1, n° 3, p. 272-279, 2016.
- [172] E. R. Murphy, J. R. Martinelli, N. Zaborenko, S. L. Buchwald, et K. F. Jensen, « Accelerating Reactions with Microreactors at Elevated Temperatures and Pressures: Profiling Aminocarbonylation Reactions », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, n° 10, p. 1734-1737, févr. 2007.
- [173] C. Brancour, T. Fukuyama, Y. Mukai, T. Skrydstrup, et I. Ryu, « Modernized Low Pressure Carbonylation Methods in Batch and Flow Employing Common Acids as a CO Source », *Organic Letters*, vol. 15, n° 11, p. 2794-2797, juin 2013.
- [174] E. Iglesia, « Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts », p. 20, 1997.
- [175] M. Roper, « FISCHER- TROPSCH SYNTHESIS », p. 48.
- [176] Z. Jiang et A. Sen', « Stereo- and Enantioselective Alternating Copolymerization of α -Olefins with Carbon Monoxide. Synthesis of Chiral Polymers », vol. 27, n° 10, p. 7, 1994.

- [177] B. Miriyala, S. Bhattacharyya, et J. S. Williamson, « Chemoselective reductive alkylation of ammonia with carbonyl compounds: synthesis of primary and symmetrical secondary amines », *Tetrahedron*, vol. 60, n° 7, p. 1463-1471, févr. 2004.
- [178] J. T. Herron, « Evaluated Chemical Kinetics Data for Reactions of N(2D), N(2P), and N2(A 3Σu+) in the Gas Phase », *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 28, n° 5, p. 1453-1483, sept. 1999.
- [179] S. Takahashi et S. Miyazaki, « The Reactions of the Nitrogen Atom with Ethylene and Ethylene-*d*₄ », *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 50, n° 6, p. 1627-1628, juin 1977.
- [180] J. Brcka, « Simulation of the NH₃ gas decomposition by linear ICP source », p. 4.
- [181] P. Kloc, H.-E. Wagner, D. Trunec, Z. Navrátil, et G. Fedoseev, « An investigation of dielectric barrier discharge in Ar and Ar/NH₃ mixture using cross-correlation spectroscopy », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, n° 34, p. 345205, sept. 2010.
- [182] T. D. Märk, F. Egger, et M. Cheret, « Ionization of ammonia and deuterated ammonia by electron impact from threshold up to 180 eV », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 67, n° 8, p. 3795-3802, oct. 1977.
- [183] M. Yousfi et M. D. Benabdessadok, « Boltzmann equation analysis of electron-molecule collision cross sections in water vapor and ammonia », *Journal of Applied Physics*, vol. 80, n° 12, p. 6619-6630, déc. 1996.
- [184] M. Tatoulian, « Role des propriétés d'un plasma hors équilibre He et NH₃ dans l'amélioration de l'adhésion des films de propylène. Caractérisation physico-chimique des interfaces aluminium/propylène », Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 1995.
- [185] D. A. Edwards, J. A. Kerr, A. C. Lloyd, et A. F. Trotman-Dickenson, « Hydrogen-abstraction reactions by methyl radicals from nitrogen-containing compounds », *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, p. 621, 1966.
- [186] J. Ehbrecht, W. Hack, P. Rouveirolles, et H. Gg. Wagner, « Hydrogen Abstraction Reactions by NH₂ (X²B₁)-Radicals from Hydrocarbons in the Gas Phase », *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 91, n° 7, p. 700-708, juill. 1987.
- [187] G. Hennig et H. G. G. Wagner, « A Kinetic Study About the Reactions of NH₂(X²B₁) Radicals with Saturated Hydrocarbons in the Gas Phase », *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 99, n° 6, p. 863-869, juin 1995.
- [188] M. Demissy et R. Lesclaux, « Kinetics of hydrogen abstraction by amino radicals from alkanes in the gas phase. A flash photolysis-laser resonance absorption study », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, n° 9, p. 2897-2902, avr. 1980.
- [189] Y.-X. Yu, S.-M. Li, Z.-F. Xu, Z.-S. Li, et C.-C. Sun, « An ab initio study on the reaction NH₂ + CH₄ → NH₃ + CH₃ », *Chemical Physics Letters*, vol. 296, p. 131-136, 1998.
- [190] S. Song *et al.*, « A shock tube study of the reaction NH₂ + CH₄ → NH₃ + CH₃ and comparison with transition state theory », *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 35, n° 7, p. 304-309, 2003.

- [191] C. Mullen et M. A. Smith, « Low Temperature $\text{NH}(\text{X } ^3\Sigma^-)$ Radical Reactions with NO , Saturated, and Unsaturated Hydrocarbons Studied in a Pulsed Supersonic Laval Nozzle Flow Reactor between 53 and 188 K », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 109, n° 7, p. 1391-1399, févr. 2005.
- [192] Z.-F. Xu, S.-M. Li, Y.-X. Yu, Z.-S. Li, et C.-C. Sun, « Theoretical Studies on the Reaction Path Dynamics and Variational Transition-State Theory Rate Constants of the Hydrogen-Abstraction Reactions of the $\text{NH}(\text{X } ^3\Sigma^-)$ Radical with Methane and Ethane », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, n° 25, p. 4910-4917, juin 1999.
- [193] M. Demissy et R. Lesclaux, « Absolute rate constants for the reactions between amino and alkyl radicals at 298 K », *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. 14, n° 1, p. 1-12, janv. 1982.
- [194] J. T. Jodkowski *et al.*, « Kinetics of the cross reaction between amidogen and methyl radicals », *Chemical Physics Letters*, vol. 240, n° 1-3, p. 63-71, juin 1995.
- [195] A. H. Lockwood *et al.*, « The dynamics of ammonia metabolism in man. Effects of liver disease and hyperammonemia. », *Journal of Clinical Investigation*, vol. 63, n° 3, p. 449-460, mars 1979.
- [196] B. de Lacy Costello *et al.*, « A review of the volatiles from the healthy human body », *Journal of Breath Research*, vol. 8, n° 1, p. 014001, janv. 2014.
- [197] Y. Ogata, Y. Izawa, et H. Tomioka, « the photochemical amination of cyclohexane with hydrazine », *Tetrahedron*, vol. 22, n° 2, p. 483-486, janv. 1966.
- [198] M. Arend, B. Westermann, et N. Risch, « Modern Variants of the Mannich Reaction », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, n° 8, p. 1044-1070, mai 1998.
- [199] C.-P. Klages et A. Grishin, « Plasma Amination of Low-Density Polyethylene by DBD Afterglows at Atmospheric Pressure », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 5, n° 4, p. 368-376, juin 2008.
- [200] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, et N. Gherardi, « Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, n° 11-12, p. 1041-1073, déc. 2012.
- [201] J. H. Greiner, « Josephson Tunneling Barriers by rf Sputter Etching in an Oxygen Plasma », *Journal of Applied Physics*, vol. 42, n° 12, p. 5151-5155, nov. 1971.
- [202] H. Gokan, « Dry Etch Resistance of Organic Materials », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, n° 1, p. 143, 1983.
- [203] P. Mary, V. Studer, et P. Tabeling, « Microfluidic Droplet-Based Liquid-Liquid Extraction », *Analytical Chemistry*, vol. 80, n° 8, p. 2680-2687, avr. 2008.

Résumé : L'utilisation de la microfluidique en chimie connaît un intérêt croissant. Ses champs d'application s'agrandissent, et on la voit comme le futur de la chimie organique fine, car elle permet un contrôle très précis de la réaction et de ses paramètres. D'autre part, l'énergie et la réactivité des plasmas s'imposent aussi comme un outil de synthèse à part entière pour la chimie « propre » du futur, car elles se suffisent à elles-mêmes et ne nécessitent pas l'utilisation de solvant ou de catalyseur. C'est dans cette optique de chimie verte que se situe cette thèse, à l'intersection entre microfluidique et procédés plasmas. Des procédés de microfabrication ont été développés afin de concevoir et de fabriquer des microréacteurs diphasiques capables de générer un plasma atmosphérique confiné.

Dans ces réacteurs d'un genre nouveau, des mesures optiques et électriques ont pu démontrer la formation d'un plasma dans les microstructures. Dans ce plasma sont générées de nombreuses espèces réactives, dont un certain nombre de radicaux importants, que l'utilisation de l'outil de simulation COMSOL Multiphysics nous a décrit comme intermédiaires réactionnels de réactions de fonctionnalisation de molécules organiques.

Guidés par la simulation numérique, nous avons traité deux molécules organiques liquides modèles, le cyclohexane et le benzène, avec des plasmas d'argon, de dioxygène, de dioxyde de carbone et d'ammoniac. L'analyse par GC du liquide sortant du réacteur a attesté de l'hydroxylation, de la carbonylation et de l'amination de ces molécules, pour des conversions et des sélectivités variables, dépendantes de la nature du gaz, du liquide, ainsi que de nombreuses conditions opératoires comme la tension et la fréquence du signal électrique appliqué sur le réacteur, ou encore la température du système.

Le succès de ces différentes fonctionnalisations contrôlées, à pression atmosphérique, sans solvant ni catalyseur, d'un hydrocarbure cyclique ouvre des enjeux majeurs sur l'utilisation de ce type de procédés pour une chimie de synthèse industrielle.

Abstract : The use of microfluidics in chemistry is drawing more and more attention to chemists. Its fields of application are expanding, and one sees it as the future of fine organic chemistry, because it allows a very precise control of the reaction and its parameters. On the other hand, plasmas, with its energy and reactivity, becomes an ideal tool for "clean" chemistry synthesis. Indeed, plasma processes exhibits benefits such as being atmospheric, solvent-free, catalysts-free processes. This thesis is located at the intersection of microfluidics technologies and plasma processes. A novel diphasic, microfluidics device integrating generation of a confined, atmospheric plasma, has been developed, designed and manufactured.

In these reactors of a new kind, optical and electrical measurements have been able to demonstrate the formation of a plasma in the microstructures. In this plasma are generated many reactive species, including several important radicals, that the use of the COMSOL Multiphysics simulation tool described as reaction intermediates for functionalization of organic molecules.

Guided by this numerical simulation, we treated two model liquid, organic molecules, cyclohexane and benzene, with plasmas of argon, oxygen, carbon dioxide and ammonia. GC analysis of the liquid coming out of the reactor attested the effective hydroxylation, carbonylation and amination of these molecules, for conversions and selectivities depending on the nature of the gas and the liquid, as well as many operating conditions such as the voltage and frequency of the electrical signal applied to the reactor, or the temperature of the whole system.

The success of these different controlled functionalizations, at atmospheric pressure, without solvent nor catalyst, of a cyclic hydrocarbon opens major stakes on the use of this type of process for industrial synthesis chemistry.