



HAL
open science

Réactions d'amination et de carbonylation du benzène en microréacteur plasma gaz/liquide

Victor Dupont

► **To cite this version:**

Victor Dupont. Réactions d'amination et de carbonylation du benzène en microréacteur plasma gaz/liquide. Génie des procédés. Université Paris sciences et lettres, 2023. Français. NNT : 2023UP-SLC026 . tel-04835776

HAL Id: tel-04835776

<https://pastel.hal.science/tel-04835776v1>

Submitted on 13 Dec 2024

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 - PSL

**Réactions d'amination et de carbonylation du benzène
en microréacteur plasma gaz/liquide**

Soutenue par

Victor DUPONT

Le 19 décembre 2023

Ecole doctorale n° 621

**Ingénierie des Systèmes,
Matériaux, Mécanique,
Energétique**

Spécialité

**Energétique et génie des
procédés**



ParisTech



Composition du jury :

Farzaneh, AREFI-KHONSARI Professeur, Sorbonne Université	<i>Présidente</i>
Rémi, DUSSART Professeur, Université d'Orléans	<i>Rapporteur</i>
Thomas, POISSON Professeur, INSA Rouen	<i>Rapporteur</i>
Vincent, CORCE Maître de conférences, Sorbonne Université	<i>Examineur</i>
Stephanie, OGNIER Maître de conférences, Sorbonne Université	<i>Encadrante</i>
Michaël, TATOULIAN Professeur, Chimie ParisTech - PSL	<i>Directeur de thèse</i>
Cyril, OLLIVIER Directeur de recherche CNRS Sorbonne Université	<i>Co-directeur de thèse</i>

Il dit non avec la tête
mais il dit oui avec le cœur
il dit oui à ce qu'il aime
il dit non au professeur
il est debout
on le questionne
et tous les problèmes sont posés
soudain le fou rire le prend
et il efface tout
les chiffres et les mots
les dates et les noms
les phrases et les pièges
et malgré les menaces du maître
sous les huées des enfants prodiges
avec les craies de toutes les couleurs
sur le tableau noir du malheur
il dessine le visage du bonheur.

Le Cancre, Jacques Prévert, *Paroles*

Avant-propos

Cette thèse a été financée par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR-18-CE07-0010). Elle a nécessité la maîtrise de différentes compétences en plasma, microfluidique et chimie organique radicalaire. Pour cela, une collaboration a été effectuée entre l'équipe Procédés, Plasma et Microsystèmes (2PM) de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP-UMR 8247-Chimie ParisTech-PSL) spécialisée en plasma et microfluidique et l'équipe Méthodes et Applications en Chimie Organique (MACO) de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (ICPM-UMR 8232-Sorbonne Université) spécialisée en chimie radicalaire.

La thèse a été réalisée au sein de l'équipe 2PM à l'Institut Pierre Gilles de Gennes pour la microfluidique (IPGG).

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été valorisés sous la forme :

- D'un article publié : V. Dupont ; S. Ognier ; G. Morand ; C. Ollivier ; L. Fensterbank ; M. Tatoulian. "Direct amination of benzene with ammonia by flow plasma chemistry" *Chemistry A European Journal* (2023) ; doi.org/10.1002/chem.202301666
- D'un poster à la conférence ESCAMPIG 2022 (Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases)

Liste des abréviations

2PM : Procédés Plasmas Microsystème

APIs : *Active Pharmaceutical Ingredients* : ingrédients actifs pharmaceutiques

CSTR : *Continuous Stirred Tank Reactor* : réacteur parfaitement agité continu

DBD : Décharge à Barrière Diélectrique

Ea : Energie d'activation

Fdee : Fonction de distribution en énergie

FID : *Flame Ionization Detector* : détecteur à ionisation de flamme

GBF : Générateur de Basse Fréquence

GC : *Gas Chromatography* : Chromatographie en phase gazeuse

ICPM : Institut Parisien de Chimie Moléculaire

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

IPGG : Institut Pierre-Gilles de Gennes pour la microfluidique

IRCP : Institut de Recherche de Chimie Paris

LTF : Little Thing Factory

MACO : Méthodes et Applications en Chimie Organique

MEB : Microscope à Balayage Electronique

MS : *Mass Spectroscopy* : spectroscopie de masse

NIST : *National Institute of Standards and Technology*

OES : *Optical Emission Spectroscopy* : Spectroscopie d'Emission Optique

PFR : *Plug Flow Reactor* : réacteur à écoulement piston

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RPE : Résonance Paramagnétique Electronique

SEI : *Specific Energy Input* : apport d'énergie spécifique

$x M$: $x \text{ mol/L}$

Liste des molécules/intermédiaires

4,4-MDI	Méthylène diphényle 4,4-diisocyanate
Al ₂ O ₃	Alumine / oxyde d'aluminium
BM	Bleu de méthylène
C ₁₂ H ₁₀	Diphényle
C ₁₂ H ₁₂	Dihydro-biphényle
C ₁₂ H ₁₄	Tétrahydro-biphényle ou bi(cyclohexane)-tétraène
C ₂ H ₆	Ethylène
C ₃ F ₆	Hexafluoropropène
C ₆ H ₅ [°]	Radical phényle
C ₆ H ₆	Benzène
C ₆ H ₆ NH ₂	Aniline
C ₆ H ₇ [°]	Radical cyclohexadiényle
C ₆ H ₇ NH ₂	Cyclohexadiène-amine
C ₆ H ₉ [°]	Radical cyclohexyle
C ₆ H ₉ NH ₂	Cyclohexène-amine
CF ₄	Tétrafluorométhane
CH ₃ COOH	Acide acétique
CH ₃ OH	Méthanol
CH ₄	Méthane
CO	Monoxyde de carbone
CO ₂	Dioxyde de carbone
H ₂	Dihydrogène
H ₂ O	Eau
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
HCl	Acide chlorhydrique
HNO ₃	Acide nitrique
MgO	Oxyde de manganèse
MoO ₃	Trioxyde de molybdène
N ₂	Diazote
N ₂ H ₄	Hydrazine / diazane
NaVO ₃	Métavanadate de sodium
NH ₂ OH	Hydroxylamine
NH ₃	Ammoniac
O ₂	Dioxygène
OH [°]	Radical hydroxyle
OMe	Méthoxy
PDMS	Polydiméthylesulfoxyde
SiO ₂	Silice
TiO ₂	Dioxyde de titane
V ₂ O ₅	Oxyde de vanadium

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Michaël Tatoulian, de m'avoir fait confiance sur ce projet. Je te remercie aussi de m'avoir accompagné durant toute la thèse autant scientifiquement en réunion ou au laboratoire qu'humainement autour d'un café pour discuter de tout autre chose que de la thèse. Je sais à quel point avoir une équipe qui s'entend bien et travailler ensemble est un objectif pour toi et je te remercie d'y mettre autant d'énergie. Sache que ton objectif a été parfaitement rempli durant ma thèse.

Je voudrais remercier mon encadrante à l'IPGG Stephanie Ognier. Je sais à quel point j'ai pu être entêté et les difficultés que cela a amené parfois pour toi et je m'en excuse. Merci pour ton aide, tout particulièrement sur COMSOL. Tu as su avoir la patience pour me coacher sur ce logiciel et je suis assez fier maintenant de pouvoir dispenser des TP dessus.

Je remercie aussi mon co-directeur de thèse, Cyril Ollivier, qui a su me redonner confiance dans les moments de doute et qui était présent pour discuter de chimie organique et parfois de tout autre chose. Je remercie aussi Louis Fensterbank qui a participé au projet en étant toujours positif.

Je remercie toute l'équipe du 2PM avec qui j'ai eu la chance de passer de très bons moments (autant humainement que scientifiquement) : Cédric Guyon, Frédéric Rousseau, Bruno Pelat à Chimie Paris et Simeon Cavadias à l'IPGG. Bien entendu, je n'oublie pas les personnes qui sont parties durant ma thèse : Sandra Segondy, Mengxue Zhang, Robbie Radjagobalou et Ghewa Akiki.

Je remercie aussi les personnes avec qui j'ai collaboré durant ma thèse : Nadia Touati et Laurent Binet sur la partie RPE et Abderzak El-Farsy sur l'OES.

Merci aux doctorants de CP pour leur bonne humeur le lundi et le vendredi et les parties de TTMC : Irène Bacquet, Morvan Gaudin et Noelia Merino.

Je remercie aussi les doctorants qui m'ont formé quand je suis arrivé et à qui je dois donc beaucoup : Marion Gaudeau et Pierre-Alexandre Royoux.

Un rapide mot pour les stagiaires (géniaux) que j'ai eu la chance de côtoyer durant la thèse : Axelle Desriac (change rien le rose c'est parfait), Niki Moradmand-Nia (les siestes je n'oublie pas) et Gabriel Raison (lâche rien sur tes goûts musicaux, Amel Bent c'est différent mais génial).

Je remercie Gabriel Morand, assimilé ATER (post-doc pour les intimes) arrivé durant ma dernière année. Tu m'as beaucoup aidé dans l'organisation de mes idées et mes réflexions pour la publication et la thèse donc un grand merci. Je suis aussi très heureux d'avoir eu la chance de te rencontrer et de partager des moments en dehors du laboratoire autour d'une bière. Je te souhaite le meilleur pour l'encadrement des nouveaux doctorants. J'en profite pour souhaiter tout le meilleur à Marie Guillermain (continue à écouter Killing in the name) qui va bientôt former un petit nouveau et devenir une vraie grande dans le labo.

Un grand merci à mes deux collègues et amis : Maël Arveiler et Pierre Dedieu. Maël, j'ai beaucoup appris avec toi, nos discussions m'ont permis de murir de nombreuses réflexions et d'avancer personnellement, Axelle nous décrivait comme Tic et Tac et effectivement sans toi il est probable que ma thèse ne soit pas arrivée au bout. Ne change pas. Pierre, garde cette bonne humeur qui te caractérise si bien, je te souhaite beaucoup de courage pour te remettre de nos départs, je garderai en tête l'image de ton pingouin au ski et tes magnifiques musiques qui ont égayées le bureau durant la rédaction. A vous deux, un énorme merci pour le soutien que j'ai reçu de votre part, j'ai adoré vous retrouver tous les matins au labo ou au bureau et il est difficile de partir. Je remercie aussi les Manons que j'ai aussi eu la chance de rencontrer et avec qui j'ai apprécié passer des moments.

Je remercie mes amis les plus proches qui ont été un soutien sans faille, surtout à la fin. Bien entendu, j'en profite pour rappeler que le mercredi c'est Miki.

Je termine avec Eloïse. Tu m'as toujours soutenu dans ce projet, de la recherche de la thèse durant le confinement jusqu'à la toute fin avec la rédaction qui n'a pas toujours été simple. Un énorme merci pour cela. Grâce à toi, je m'épanouis intellectuellement, j'ai rencontré des personnes formidables et j'ai hâte de la suite.

Table des matières

Avant-propos	i
Liste des abréviations	ii
Liste des molécules/intermédiaires	iii
Remerciements	v
Introduction	1
Chapitre 1 : Etat de l'art sur les plasmas et synthèses chimiques en flux continu	7
I. Le plasma	7
A. Définition d'un plasma	7
B. Les plasmas chauds et les plasmas froids	7
C. La génération d'un plasma	8
D. La loi de Paschen	9
E. La décharge contrôlée par barrière diélectrique	10
II. La chimie du plasma	11
A. Réactions dans le plasma	11
B. Les applications du plasma en chimie	13
III. Plasma au contact d'un liquide	19
A. Les différentes géométries possibles	19
B. Microfluidique et plasma	21
Chapitre 2 : Matériel et méthodes	25
I. Préparation du réacteur	25
A. Description du réacteur et fabrication	25
B. Les électrodes	26
C. Les connectiques fluidiques	28
D. Isolation du réacteur	30
E. Limites du Biflow 2.7	31
II. Protocole de mise en place des réactions	32
A. Schéma du montage et description des différents éléments	32
B. Méthodes de caractérisation physico-chimiques	35
C. Nettoyage et entretien du réacteur	36
III. Analyse des résultats	37
A. Calculs à partir du chromatogramme	37
B. Calculs de la puissance	39
C. Calculs de la pression de vapeur saturante	40
IV. Références des produits utilisés	40
A. Liquides	40
B. Gaz	41
V. Mise en place d'une simulation sur le logiciel COMSOL	41

Chapitre 3 : Etude de réactions d'amination en plasma d'ammoniac 43

I. Etat de l'art de la synthèse d'aniline à partir du benzène.....	43
A. Amination du benzène	43
B. Analyse du plasma de NH ₃ par spectroscopie d'émission optique.....	48
II. Amination directe du benzène par un plasma d'ammoniac	49
A. Expérience préliminaire du benzène au contact d'un plasma d'ammoniac.....	49
B. La réactivité du benzène et des produits dans le plasma.....	50
C. Conclusion	54
III. Simulation sur COMSOL	54
A. Objectifs de la simulation	54
B. Construction et mise en place du modèle.....	54
C. Conclusion	60
IV. Influence des paramètres opératoires du procédé	61
A. Influence du temps de séjour	61
B. Influence de la pression de vapeur saturante	62
C. Influence des paramètres opératoires du plasma.....	65
D. Essai avec les conditions opératoires optimales	69
E. Conclusion	70
V. Influence du substrat sur le procédé d'amination avec un plasma d'ammoniac.....	70
A. Influence de la présence d'une double liaison : amination du cyclohexane et du cyclohexène	71
B. Comparaison entre cyclohexène, les cyclohexadiènes et le benzène.....	72
C. Influence de la pression de vapeur saturante du substrat : octène et dodécène	75
D. Réactivité de l'aromatique et d'un alcane (ou alcène) sur un même substrat avec l'indane et l'indène 76	
E. Etude de la cyclohexylamine	77
F. Conclusion	78
VI. Mécanisme globale de la réaction d'amination	79
VII. Conclusion sur le procédé d'amination en plasma d'ammoniac	79

Chapitre 4 : Mise en œuvre de réactions de carbonylation en réacteur plasma gaz/liquide ... 81

I. Etat de l'art.....	81
A. La réaction de carbonylation industriellement	81
B. La synthèse du benzaldéhyde.....	82
C. Le plasma de monoxyde de carbone en synthèse organique	85
D. Conclusion	86
II. Carbonylation directe du benzène par un plasma de monoxyde de carbone	86
A. Analyse du plasma de monoxyde de carbone par OES	86
B. Résultats préliminaires	87
C. La réactivité du benzène et des produits dans le plasma de CO	88
D. Conclusion	91
III. Simulation sur COMSOL	92
A. Hypothèses de mise en place du modèle	92
B. Les cinétiques du modèle	92
C. Comparaison des résultats expérimentaux et issus de la simulation.....	95

D.	Temps de vie des radicaux.....	95
E.	Conclusion	97
IV.	Influence des paramètres opératoires du procédé	97
A.	Influence du temps de séjour	97
B.	Influence de la température.....	100
C.	Influence de la puissance du plasma	102
D.	Influence de l'hydrogène.....	104
E.	Conclusion	106
V.	Influence du substrat sur le procédé de carbonylation avec un plasma de monoxyde de carbone	107
A.	Anisole	107
B.	Fluorobenzène.....	109
C.	Le (trifluorométhyle)benzène.....	110
D.	Pentafluorobenzène	111
E.	Conclusion	114
VI.	Mécanisme global de la carbonylation en microréacteur plasma	114
VII.	Conclusion	115
Chapitre 5 : Discussion sur l'amination et la carbonylation du benzène par plasma		116
I.	Spécificités des deux plasmas.....	116
A.	Les espèces présentes dans la phase gazeuse.....	116
B.	Les réactions.....	117
C.	Les mécanismes de l'amination et de la carbonylation.....	118
D.	L'équilibre liquide/vapeur	118
E.	Conclusion	119
II.	L'influence des paramètres sur les deux procédés de fonctionnalisation du benzène	119
A.	Influence du temps de séjour	119
B.	Influence de la température.....	120
C.	Influence de la puissance.....	121
D.	Conclusion	121
III.	Conclusion	122
Conclusion.....		124
I.	Résultats principaux.....	124
II.	Perspectives	125
Références.....		128
Annexes		141
I.	Annexe 1 : Droites d'étalonnage.....	141
II.	Annexe 2 : méthode de Lissajous.....	142
III.	Annexe 3 : Courbes de claquages pour différents gaz	144
A.	Argon	144

B.	Ammoniac.....	144
C.	Hydrogène	145
D.	Monoxyde de carbone.....	145
IV.	Annexe 4 : Consommation des radicaux dans la simulation COMSOL Multiphysics de l'amination	146
A.	Consommation des radicaux avec une concentration initiale de benzène de 0,41 mol/m ³	146
B.	Consommation des radicaux avec une concentration initiale de benzène de 0,041 mol/m ³	146
V.	Annexe 5 : Chromatogrammes de l'amination du benzène en solvant	147
A.	Benzène dans tétradécane à 1 M et 0,1 M avec plasma d'ammoniac	147
B.	Benzène dans nonane à 1 M et 0,1 M avec plasma d'ammoniac.....	148
VI.	Annexe 6 : Chromatogrammes des différents substrats pour la réaction d'amination avec un plasma d'ammoniac.....	149
A.	Cyclohexylamine dans benzène à 1 M dans un plasma d'ammoniac.....	149
B.	Cyclohexane avec plasma d'ammoniac	150
C.	Cyclohexène avec plasma d'ammoniac	151
D.	1,4-cyclohexadiène avec plasma d'ammoniac	152
E.	1,3-cyclohexadiène avec plasma d'ammoniac	153
F.	1-octène avec plasma d'ammoniac	154
G.	1-dodécène avec plasma d'ammoniac	157
H.	Indane avec un plasma d'ammoniac	158
I.	Indène un plasma d'ammoniac	159
VII.	Annexe 7 : Structure des différents catalyseurs.....	160
VIII.	Annexe 8 : Durée de vie des radicaux par la simulation COMSOL Multiphysics pour la réaction de carbonylation	161
A.	Radicaux H°	161
B.	Radicaux C ₆ H ₅ °	162
C.	Radicaux C ₆ H ₇ °	162
D.	Radicaux C ₆ H ₅ CO°	163
IX.	Annexe 9 : Pertes de charge avec la loi de Hagen Poiseuille.....	164
X.	Annexe 10 : Chromatogramme et spectres de masse pour la réaction de carbonylation sur l'anisole.....	165
XI.	Annexe 11 : Carbonylation du pentafluorobenzène, évolution de l'aire de chaque produit ..	168

Introduction

L'industrie chimique de synthèse fabrique de nombreux produits utiles à différents secteurs, notamment ceux de la santé et de l'agroalimentaire. Les impacts environnementaux dus à cette industrie, qu'ils soient causés par la consommation énergétique ou par la production de déchets, sont importants. En effet, l'industrie chimique est l'industrie la plus consommatrice d'énergie en France (avec 11,8 millions de tonnes équivalent pétrole en 2018) [1], ainsi que la troisième industrie la plus productrice de déchets dangereux¹ avec 1,3 millions de tonnes en 2018 (soit plus de 10% de ce qui est produit en France) [2]. Il est donc nécessaire de limiter au maximum ces impacts dans le contexte de crise écologique et climatique actuel. La chimie verte est une des solutions pour essayer de réduire les effets de cette industrie sur l'environnement [3]. Cette approche est définie par douze principes qui peuvent être résumés en quatre points majeurs : (i) réduire les coûts de productions (matières premières, énergies, déchets), (ii) diminuer l'utilisation et la production de produits dangereux, (iii) utiliser au maximum des procédés sûrs pour éviter des accidents et (iv) privilégier les matières premières renouvelables si possible d'origine végétale. De plus, la France s'est dotée d'une feuille de route de décarbonation de la filière chimie, ayant notamment pour but d'approfondir le déploiement de nouvelles technologies de rupture [4].

De nombreuses équipes de recherche, dont l'équipe 2PM (Procédé Plasma Microsystems), travaillent sur la mise en place de ces technologies. Elles s'intéressent notamment à de nouvelles voies d'activation, pour arriver à mettre en place des procédés de synthèse en accord avec les principes de la chimie verte. Les principales méthodes développées actuellement par ces équipes sont la photochimie, l'électrochimie et le plasma. En effet, celles-ci permettent de promouvoir des réactions chimiques dans des conditions douces (températures et pression ambiantes, pH neutre), et potentiellement d'améliorer leur rendement et leur sélectivité en limitant la formation de sous-produits. Historiquement, l'équipe 2PM a étudié la fonctionnalisation de matériaux à l'aide de procédés plasma et, fort de cette expérience, a décidé d'intégrer les procédés plasma en systèmes miniaturisés, et transposer son savoir-faire en ingénierie des fluides (gaz, liquides) suite à son implication au sein du LabEx IPGG (Institut Pierre-Gilles de Gennes pour la microfluidique).

Le plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé très réactif qui peut être généré à température et pression ambiante à l'aide d'un champ électrique. Il est déjà utilisé pour du traitement de surface de matériaux et la conversion de gaz (notamment la synthèse d'ozone à partir d'oxygène). Actuellement, des recherches portent sur la mise en place d'une interaction plasma/liquide, pour le développement de nouvelles voies de synthèses chimiques. L'intérêt de ces réactions est d'éviter l'utilisation de solvants et de catalyseur (limiter les déchets) et de rester en conditions douces (moindre consommation d'énergie). Pour assurer un bon contrôle de

¹ Les "déchets dangereux" contiennent, en quantité variable, des éléments toxiques ou dangereux qui présentent des risques pour la santé humaine et l'environnement

l'interaction plasma/liquide, différentes méthodes existent dont la microfluidique qui est utilisée par l'équipe 2PM.

La microfluidique est un domaine d'étude portant notamment sur la mise en place de procédés à l'échelle micrométrique. Cette technique apporte une solution pour contrôler la réactivité du plasma. En effet, le rapport surface sur volume très important permet de meilleurs transferts thermiques et donc un contrôle accru des températures du procédé et des réactions chimiques. De plus, l'échelle micrométrique permet de diminuer la quantité de matière utilisée et donc d'augmenter la sécurité du procédé. Par ailleurs, elle est aussi avantageuse pour la génération de plasma, car elle limite l'apport énergétique nécessaire à sa formation (point détaillé dans le Chapitre 1).

Il y a donc un réel intérêt à coupler « plasma » et « microfluidique ». Dans cette optique, l'équipe 2PM a développé deux microréacteurs dont le Biflow 2.7 (ce microréacteur est détaillé dans le Chapitre 2) en 2019 (Figure 1) [5]. Ce réacteur a été conçu pour permettre la mise en place d'une interface entre le plasma et un réactif liquide (substrat). Basée sur ces connaissances en ingénierie des matériaux (en particulier la fonctionnalisation), l'équipe a étudié dans ce microréacteur la fonctionnalisation de substrats liquides avec des gaz spécifiques. Dans ce cadre, les réactions qui ont été mises en place sont les suivantes : (i) l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanone et cyclohexanol [6], (ii) l'aminocarbonylation de deux composés pour former la N-hexyl-4-méthoxybenzamide [7], (iii) l'amination du cyclohexane [8], (iv) l'oligomérisation de l'hexène [9], (v) la synthèse d'amide [10] et (vi) la synthèse d'aminals trifluorométhylés [11]. Ces expériences ont permis de prouver que des réactions de fonctionnalisation pouvaient être réalisées via du plasma. Cependant, de nombreuses réactions de ce type n'ont pas encore été étudiées (comme la carbonylation) et d'autres nécessitent des études plus approfondies (comme l'amination).

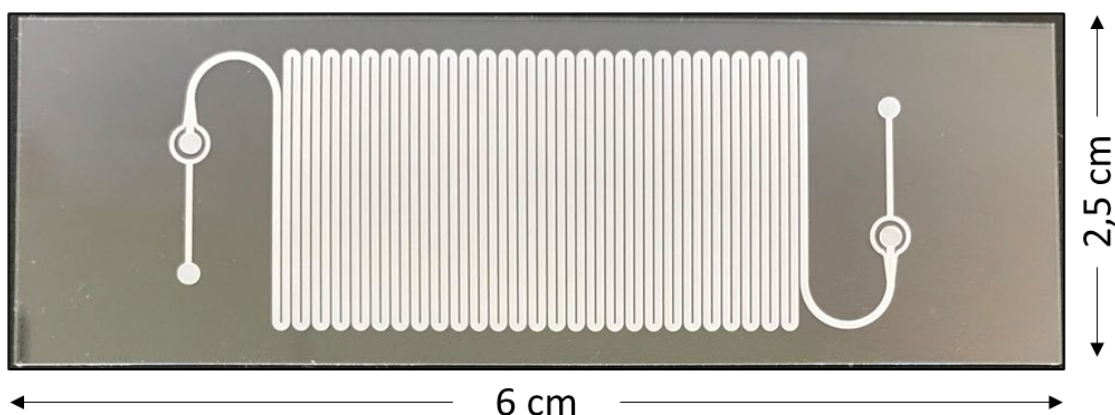


Figure 1 : Photo d'un Biflow 2.7 [5]

Ainsi, l'objectif principal de cette thèse est la fonctionnalisation de molécules simples dans un microréacteur plasma gaz/liquide. Pour cela, deux réactions ont été étudiées : l'amination du benzène par un plasma d'ammoniac et la carbonylation du benzène par un plasma de monoxyde de carbone. De plus, pour évaluer une potentielle mise en application de ces réactions dans

l'industrie chimique, différents substrats ont été étudiés et une optimisation du procédé (rendement, sélectivité) a été faite grâce à une étude paramétrique. Enfin, dans le but de comprendre au mieux ces réactions, les mécanismes ont été évalués en se basant sur des résultats expérimentaux et sur la construction d'un modèle théorique par simulation avec le logiciel COMSOL Multiphysics. Pour cela, la méthode de travail a été la suivante (Figure 2) :

- (i) Réalisation d'une expérience en laboratoire,
- (ii) Analyse des résultats,
- (iii) Réflexions et discussions sur ces résultats pour cibler les limites du procédé,
- (iv) Développement d'un modèle cinétique sur ordinateur (simulation),
- (v) Optimisation des conditions opératoires à l'aide du modèle et enfin,
- (vi) Réalisation d'une nouvelle expérience en laboratoire qui permettra de valider l'optimisation précédente ou montrera la nécessité d'affiner encore le modèle.

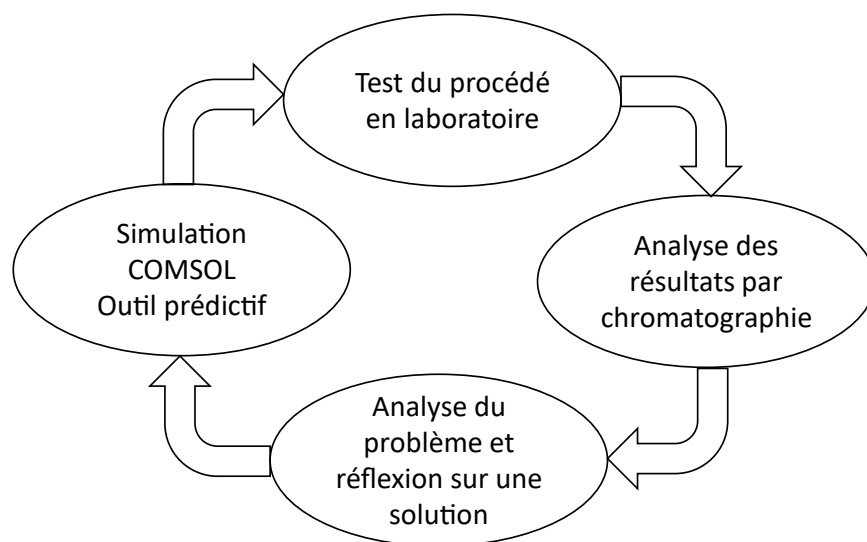


Figure 2 : Méthode de travail

Les résultats obtenus durant cette thèse sont présentés suivant le plan décrit ci-après.

Le premier chapitre permettra de définir plusieurs concepts, et de faire un état de l'art des plasmas en microfluidique dans la recherche académique actuelle. Il portera en premier lieu sur le plasma, sa définition, sa génération, et le cas particulier de la décharge à barrière diélectrique. La deuxième partie traitera de la chimie du plasma avec les réactions qui ont lieu dans le plasma, et ses utilisations lorsqu'il est en interaction avec un gaz, un solide ou un liquide. Le dernier point concernera la chimie en flux et les microréacteurs, puis les utilisations du plasma en microfluidique. L'état de l'art sur les réactions de fonctionnalisation effectuées durant la thèse sera quant à lui présenté dans le Chapitre 3 pour l'amination et le Chapitre 4 pour la carbonylation.

Le deuxième chapitre traitera (i) du matériel utilisé pour la fabrication du microréacteur, (ii) du protocole mis en place lors des réactions, (iii) de l'analyse des résultats et des différents

calculs², (iv) de la mise en place d'une simulation sur le logiciel COMSOL et (v) des références des réactifs et des gaz utilisés.

Le troisième chapitre portera sur la réaction d'amination avec un plasma d'ammoniac. Il présentera un état de l'art sur l'amination de composés aromatiques et les voies de synthèse actuelles utilisées en milieu académique et industriel. Une deuxième partie portera sur la caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique (Optical Emission Spectroscopy, OES). Ensuite, des résultats obtenus avec le benzène seront présentés et discutés pour comprendre quels sont les mécanismes et les réactions radicalaires qui peuvent avoir lieu dans le plasma. En quatrième partie, le mécanisme réactionnel sera simulé avec le logiciel COMSOL Multiphysics, ce qui permettra d'étudier si la sélectivité de la réaction peut être maximisée en changeant les paramètres. Dans une cinquième partie, les résultats expérimentaux et obtenus par simulation seront comparés pour étudier au mieux l'influence de divers paramètres du procédé. Enfin, la réaction d'amination sera appliquée à d'autres molécules, pour comprendre l'influence des propriétés physico-chimiques du substrat sur la performance du procédé.

Le chapitre 4 portera sur la carbonylation directe du benzène avec un plasma de monoxyde de carbone pour la synthèse du benzaldéhyde. Une première partie présentera une étude bibliographique sur la carbonylation puis, plus précisément, sur la synthèse industrielle du benzaldéhyde et enfin un état de l'art sur l'utilisation de plasma de monoxyde de carbone. Dans une deuxième partie, une étude expérimentale ainsi qu'une simulation de la réaction de carbonylation permettront de discuter du mécanisme de cette réaction en s'aidant d'une analyse du plasma par OES. Une troisième partie comparera les résultats de l'étude paramétrique effectuée par simulation avec ceux obtenus expérimentalement en laboratoire. Enfin, une quatrième partie portera sur une application de la réaction de carbonylation sur d'autres substrats.

Enfin, le chapitre 5 présentera une discussion générale des résultats obtenus durant cette thèse sur deux procédés de fonctionnalisations : l'amination et la carbonylation. Il portera sur la comparaison de ces réactions pour voir leurs différences et leurs similitudes d'un point de vue mécanistique, mais aussi sur l'influence des paramètres du procédé.

² Sélectivités, rendements, conversion et pertes de masse, incertitudes, mesures de la puissance par la méthode de Lissajous, pression de vapeur saturante

Chapitre 1 : Etat de l'art sur les plasmas et synthèses chimiques en flux continu

I. Le plasma

A. Définition d'un plasma

Le mot « plasma » est défini par Langmuir en 1929 comme étant « la portion d'une décharge (passage d'un courant électrique) de type arc électrique dans laquelle les densités d'ions et d'électrons sont élevées mais sensiblement égales » [12]. En d'autres termes, un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé, globalement neutre mais composé d'espèces chargées (électrons et ions). Il peut aussi être formé d'espèces neutres comme des atomes, des métastables, des radicaux et des molécules qui peuvent être dans un état électronique, rotationnel et/ou vibrationnel excité [13]. Des photons sont aussi présents dans le plasma dû à l'effet photoélectrique, ce qui lui confère une luminosité. Il est meilleur conducteur électrique que le gaz. Les plasmas existent à l'état naturel, ils composent notamment 99% de la matière ordinaires dans l'Univers (étoiles, nébuleuses) [13]. Sur Terre, ils sont visibles par les éclairs ou les aurores boréales. En laboratoire, les plasmas peuvent être générés à différentes pressions et températures. Le plasma peut être caractérisé par son degré d'ionisation (x_i), calculé comme présenté dans l'Équation 1 avec n_e la densité d'électrons et n_n la densité d'atomes neutres :

Équation 1 : Calcul du degré d'ionisation d'un plasma

$$x_i = \frac{n_e}{n_e + n_n}$$

B. Les plasmas chauds et les plasmas froids

Les plasmas peuvent être classés en fonction de leur température : (i) les plasmas thermiques et (ii) les plasmas non thermiques [13].

D'après R. Michaud, les plasmas ayant un degré d'ionisation inférieur à 10^{-4} sont considérés comme des plasmas froids alors que ceux ayant un x_i plus proche de 1 sont des plasmas chauds [14]. Les plasmas chauds sont à l'équilibre thermodynamique, ainsi, leur température est équivalente dans tout le plasma (donc la température des électrons est environ égale à celle des ions donc $T_i \approx T_e$). A l'inverse, les plasmas froids peuvent rester à température ambiante alors que la température des électrons sera de 10 000 K. La densité d'espèces chargées est comprise entre 10^{-7} et 10^{-2} par espèce neutre. Comme la température globale reste faible (température ambiante),

il est possible d'utiliser le plasma pour de la synthèse avec des molécules organiques sans avoir de dégradation thermique.

C. La génération d'un plasma

Pour générer un plasma, il est possible d'appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes parallèles, séparées d'une distance d avec entre les deux un gaz à une pression p (Figure 3) [15].

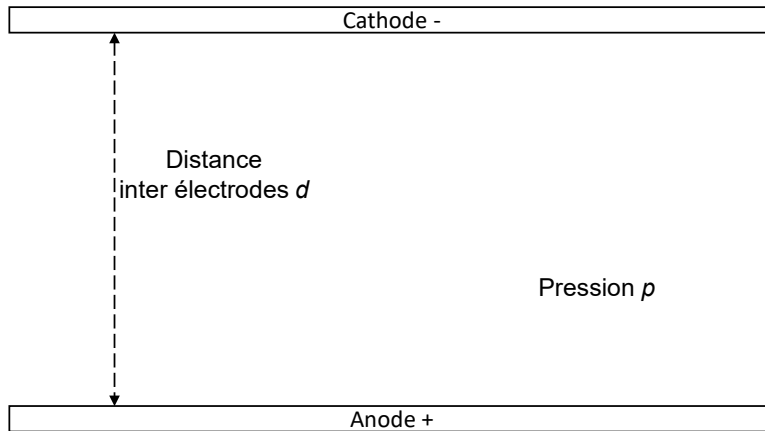


Figure 3 : Schéma de deux électrodes planes séparées par une distance d avec gaz à une pression p

Les électrons libres naturellement présents dans le gaz (en très faible concentration) sont accélérés vers l'anode quand un courant électrique est appliqué (avec formation d'un champ électrique qui va de l'anode à la cathode). Il est possible, si l'énergie des électrons accélérées est assez importante, qu'une collision d'un électron avec un atome ou une molécule puisse provoquer une ionisation de cette espèce. Un nouvel électron (électron primaire) sera alors libéré, accéléré et pourra lui aussi provoquer une collision et une ionisation. C'est alors une avalanche électronique (présentée sur la Figure 4) caractérisée par un courant d'électrons à l'anode. Quand plusieurs avalanches électroniques ont lieu, il y a formation d'un espace dans le gaz composé d'ions, d'électrons et de radicaux mais globalement neutre : c'est le plasma.

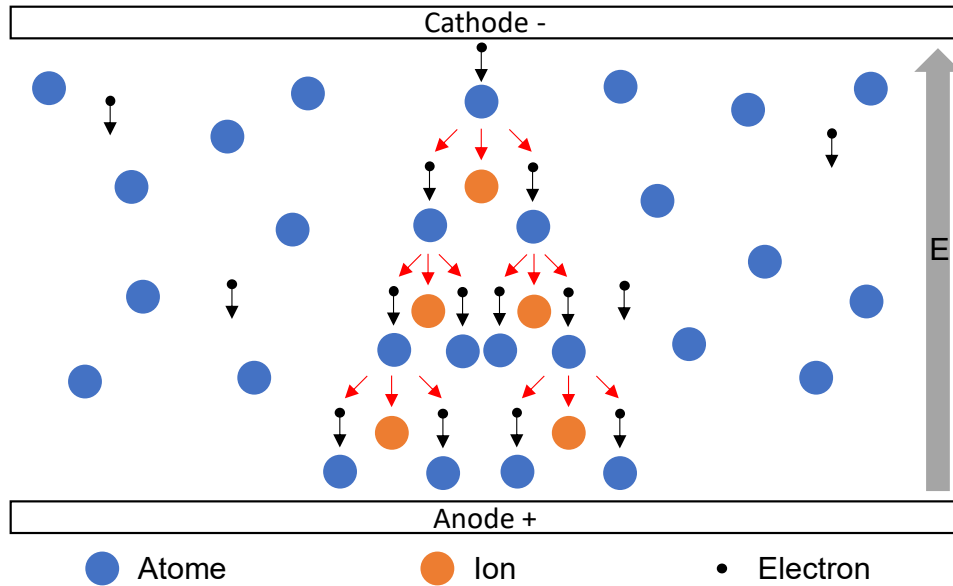


Figure 4 : Avalanche électronique, un électron libre peut aller ioniser un atome ce qui va libérer un deuxième électron qui peut à son tour réagir de la même façon

D. La loi de Paschen

Pour générer le plasma, il faut appliquer une tension minimale appelée tension de claquage [16]. La tension de claquage d'un gaz ($V_{claquage}$) peut être calculée comme présenté dans l'Équation 2 d'après la loi de Paschen et dépend de la pression du gaz (P), de la distance inter-électrodes (d) et de deux constantes B et C qui dépendent de la nature du gaz et de l'électrode.

Équation 2 : Calcul de la tension de claquage d'après la loi de Paschen

$$V_{claquage} = \frac{B * P * d}{C + \ln(P * d)}$$

Ainsi, il est possible de tracer une courbe dite « courbe de Paschen » avec en abscisse le produit de la pression et de la distance inter-électrode et en ordonnée la tension de claquage (Figure 5). Un minimum de tension de claquage peut être atteint en changeant la pression ou la distance inter électrode. A pression atmosphérique, le produit $P*d$, dans le microréacteur (Biflow 2.7) utilisé durant cette thèse, est compris entre 50 et 60 Torr·cm, ce qui donne des tensions de claquages comprises autour de 2 kV pour de l'argon.

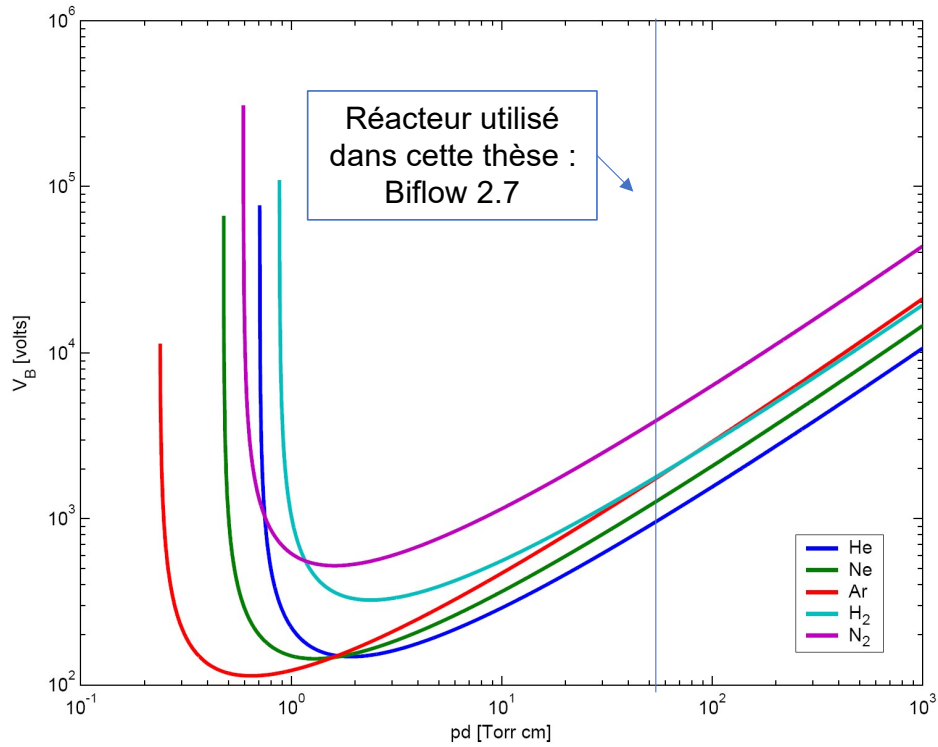


Figure 5 : Courbe de Paschen de différents gaz [17; 18]

E. La décharge contrôlée par barrière diélectrique

Différentes géométries pour générer une décharge à pression atmosphérique existent [19]. Seule la décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD) sera décrite ici. Pour générer un plasma par DBD, il faut placer au moins un solide diélectrique entre une des électrodes (ou les deux) et le gaz (Figure 6a) [19]. Cette méthode de génération du plasma présente l'avantage d'éviter un passage à l'arc électrique par une accumulation de charges sur le diélectrique et donc apparition d'un contre champ.

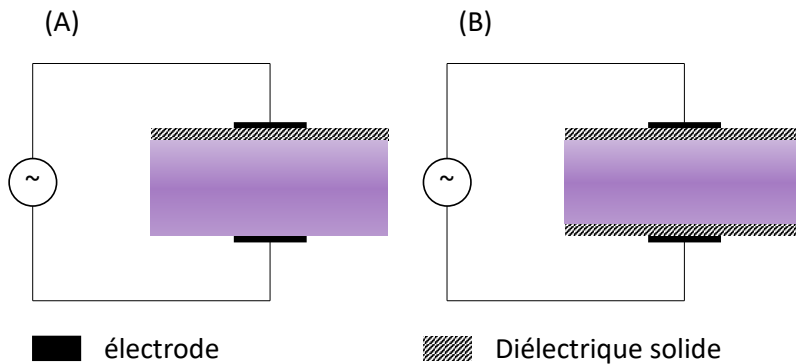


Figure 6 : (A) Schéma d'un montage DBD (B) Schéma d'un montage de double DBD

Il existe aussi une autre méthode qui consiste à mettre deux diélectriques (double DBD) comme présenté sur la Figure 6 (B) et la Figure 7 et c'est ce qui est utilisé dans cette thèse. Il est important que le courant utilisé soit alternatif afin que les charges puissent se déplacer à nouveau une fois qu'elles ont atteint la cathode ou l'anode.

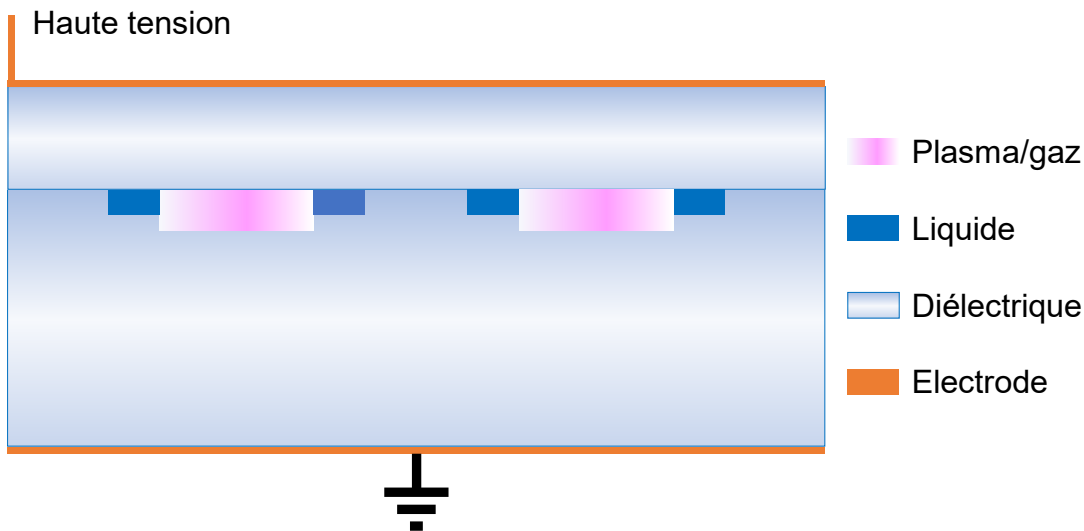


Figure 7 : Schéma du montage d'un Biflow

II. La chimie du plasma

A. Réactions dans le plasma

Dans le plasma, différentes réactions sont possibles entre les électrons et les atomes et molécules (Tableau 1). Ces réactions peuvent être divisées en trois catégories : (i) les réactions d'activation/initiation ayant lieu par impact électronique (un électron va activer un atome ou une molécule) ou avec des photons présents dans le milieu (comme en photochimie), (ii) les réactions de transfert de charge et de propagation radicalaire et (iii) les réactions de recombinaisons.

Tableau 1 : Principales réaction dans un plasma [20] (A, B et M correspondent à un atome ou une molécule)

Réactions d'activation/initiation	
Excitation électronique	$e^- + A \rightarrow e^- + A^*$
Photoexcitation	$h\nu + A \rightarrow A^*$
Dissociation électronique	$e^- + A-B \rightarrow e^- + A^\circ + B^\circ$
Photodissociation	$h\nu + A-B \rightarrow A^\circ + B^\circ$
Ionisation par attachement électronique	$e^- + A \rightarrow A^-$
Ionisation par attachement dissociatif	$e^- + A-B \rightarrow A^- + B$
Ionisation par arrachage électronique	$e^- + A \rightarrow 2e^- + A^+$
Photoionisation	$h\nu + A \rightarrow e^- + A^+$
Ionisation par arrachage dissociatif	$e^- + A-B \rightarrow e^- + A^- + B^+$
Dissociation de Penning	$M^* + A-B \rightarrow M + A^\circ + B^\circ$
Ionisation de Penning	$M^* + A \rightarrow A^+ + M + e^-$
Réactions de transferts de charge et de propagation radicalaire	
Propagation radicalaire	$A^\circ + B \rightarrow A-B^\circ$
Transfert de charge	$A^+ + B \rightarrow A + B^+$
	$A^- + B \rightarrow A + B^-$
Réactions de recombinaisons/terminaison	
Recombinaison ionique	$A^- + B^+ \rightarrow A-B$
Recombinaison atomique	$A^* + B \rightarrow A-B$
Recombinaison radicalaire	$A^\circ + B^\circ \rightarrow A-B$
Attachement électronique	$e^- + A^+ \rightarrow A$
Détachement électronique	$e^- + A^- \rightarrow 2e^- + A$
Recombinaison neutre	$B^* + A-C \rightarrow A-B + C$

Les électrons en mouvement ont différentes énergies : ils vont être répartis selon une fonction de distribution en énergie (fdee) qui va alors influencer les espèces formées dans le plasma car les réactions électroniques ont différentes énergies d'activation. Il est possible de tracer la fdee à l'aide d'une loi de distribution de Maxwell-Boltzmann comme présenté sur la Figure 8.

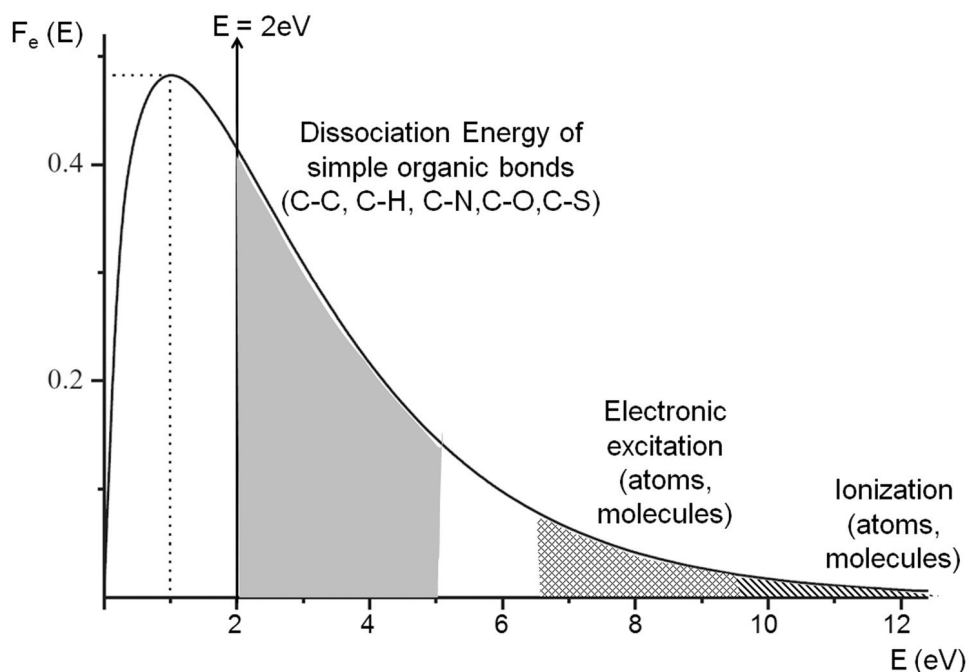


Figure 8 : Fonction de distribution en énergie des électrons dans un plasma [21]

La probabilité qu'une réaction ait lieu dépend du nombre d'électrons capable de la faire. Ainsi, la formation de radicaux par dissociation des liaisons organiques sera plus importante que la formation d'ions car la plupart des électrons auront une énergie comprise entre 1 et 4 eV (il faut entre 2 et 5 eV pour la dissociation d'une liaison organique et plus de 9 eV pour l'ionisation) (1 eV = 96,48 kJ/mol). Cela a pour conséquence que la concentration de radicaux dans le plasma est de mille à cent mille fois plus importantes que la densité d'ions [21–23] dans les conditions utilisées dans cette thèse. Le plasma présente donc un réel intérêt comme nouvelle source d'activation de réactions chimiques de types radicalaires.

B. Les applications du plasma en chimie

Comme vu précédemment, l'utilisation d'un plasma permet la génération de radicaux qui peuvent potentiellement être mis au contact d'un substrat qui peut être gazeux, solide ou liquide pour induire des réactions chimiques. Ces trois types de substrats sont traités avec des réacteurs de différentes géométries (Figure 9). Plusieurs approches au sein d'un même substrat sont possibles, incluant différents types de décharges (DBD, arc, corona, etc) et différentes configuration (jet avec décharge soufflée sur un substrat ou *in situ* avec décharge directement au contact du substrat).

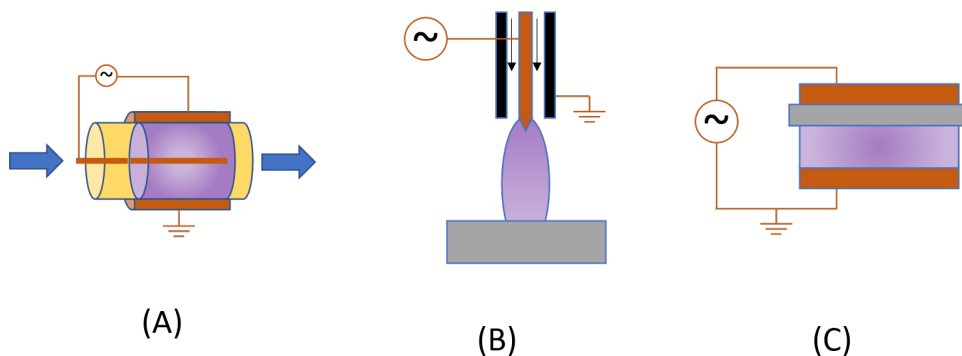


Figure 9 : Différentes géométries pour générer un plasma (A) réacteur DBD tubulaire pour des réactions en phase gazeuse (B) jet de plasma sur un solide (C) DBD planaire pour traiter un solide

1. Interaction gaz/gaz

L'utilisation du plasma peut permettre de faire de la transformation d'espèces gazeuses par DBD (Tableau 2). Pour cela, la ou les espèces gazeuses sont introduites dans un réacteur où a lieu une décharge. Des réactions chimiques auront lieu comme décrit dans la partie précédente et le gaz est ensuite récupéré en sortie du réacteur. Ce type de procédé est donc en flux continu et la méthode la plus courante consiste à utiliser une configuration DBD tubulaire (Figure 9 (A)). Différentes molécules gazeuses peuvent ainsi être produites.

L'ozone est synthétisé par fragmentation de l'oxygène ($O_2 + e^- \rightarrow 2 O + e^-$, énergie de liaison de $498 \text{ kJ/mol} = 5,2 \text{ eV}$) puis recombinaison ($O + O_2 \rightarrow O_3$).

Différentes solutions existent pour la synthèse de l'hydrogène :

- (i) à partir de méthanol et d'eau avec la fragmentation du méthanol ($CH_3OH + e^- \rightarrow CO + 2 H_2 + e^-$) pouvant conduire à la réaction de conversion du gaz à l'eau (water gas shift reaction : $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) et à la consommation du méthanol et de l'eau ($CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 3 H_2$),
- (ii) avec de l'ammoniac qui est fragmenté ($NH_3 + e^- \rightarrow NH_2^\circ + H^\circ$, énergie de liaison de $388 \text{ kJ/mol} = 4,0 \text{ eV}$) et les radicaux H° formés peuvent alors se recombinaison ($H^\circ + H^\circ \rightarrow H_2$) mais il y aussi des sous-produits (tels que N_2 et N_2H_4),
- (iii) en utilisant du méthane qui se fragmente ($CH_4 + e^- \rightarrow \cdot CH_3 + H^\circ$ énergie de liaison de $411 \text{ kJ/mol} = 4,3 \text{ eV}$) pour permettre une recombinaison ($H^\circ + H^\circ \rightarrow H_2$) ce qui forme aussi des produits hydrocarbonés.

L'ammoniac peut être synthétisé à partir d'un mélange d'azote et d'hydrogène qui se fragmentent dans le plasma ($H_2 + e^- \rightarrow 2 H^\circ$; énergie de liaison de $435 \text{ kJ/mol} = 4,5 \text{ eV}$ et $N_2 + e^- \rightarrow 2 N + e^-$; énergie de liaison de $945 \text{ kJ/mol} = 9,8 \text{ eV}$) amenant à la formation de nombreuses espèces réactives qui pourront produire de l'ammoniac par recombinaison (et divers autres sous-produits).

Le monoxyde de carbone est produit par fragmentation du CO_2 ($CO_2 + e^- \rightarrow CO + O + e^-$; énergie de liaison de $532 \text{ kJ/mol} = 5,5 \text{ eV}$) qui donne de l'oxygène comme sous-produit.

L'oxygène peut permettre d'oxyder le méthane pour former du méthanol avec tout d'abord une fragmentation des deux réactifs ($O_2 + e^- \rightarrow 2 O + e^-$ et $CH_4 + e^- \rightarrow CH_3^\circ + H$) puis une réaction de propagation radicalaire ($CH_3^\circ + O \rightarrow H_3CO^\circ$) et finalement une réaction de recombinaison ($H_3CO^\circ + H^\circ \rightarrow H_3COH$).

Toutes ces différentes réactions sont basées sur de la fragmentation du gaz réactif puis de la recombinaison de fragments formés.

Tableau 2 : Différentes méthodes de conversion de gaz par plasma

Entrée	Réactif(s)	Produit(s)	Résultats	Configuration	Sources
1	Oxygène	Ozone		DBD tubulaire	[24]
2	Mélange eau/méthanol dans N ₂	Hydrogène et hydrocarbonés	Conversion 92% Sélectivité (%vol) 59%	DBD tubulaire	[25; 26]
3	Ammoniac	Hydrogène et N ₂	Rendement en H ₂ (%vol) 99,5%	DBD tubulaire	[27–29]
4	Méthane	Hydrogène et hydrocarbonés	Sélectivité en H ₂ > 95% Conversion > 47%	DBD tubulaire	[27; 30–32]
5	N ₂ et H ₂	Ammoniac	Rendement < 15%	DBD tubulaire	[33; 34]
6	CO ₂ dans Argon ou Hélium	CO et O ₂	Conversion 9% Sélectivité CO 80%	DBD tubulaire	[35–37]
7	CH ₄ et O ₂ ou air	CH ₃ OH et divers sous-produits (CO, CO ₂ , H ₂ , C ₂ H ₆ , etc)	Sélectivité en méthanol 36% Rendement 4,7%	DBD tubulaire	[38]

Les exemples précédents illustrent l'utilisation du plasma pour la synthèse de petites molécules à partir de substrats gazeux simples. Un autre défi particulièrement intéressant pour la synthèse organique est la fonctionnalisation de molécules organiques plus complexes. Dans ce cas, au moins deux gaz sont introduits dans un réacteur plasma : le substrat à fonctionnaliser et le gaz apportant la fonction désirée. L'objectif est d'apporter la nouvelle fonction chimique sur le substrat organique sans que celui-ci ne soit altéré par le plasma (Tableau 3) ce qui nécessite donc un meilleur contrôle du plasma que lors de la synthèse de gaz. Comme dans le cas de la synthèse de petites molécules, il est nécessaire de fragmenter au moins un des deux réactifs.

Tableau 3 : Différentes réactions de fonctionnalisation de molécules gazeuses

Entrée	Réaction	Réactif	Gaz	Produit(s)	Résultats	Configuration	Sources
1	Amination	Ethylène ou octène	NH ₃ et He	Ethylamine ou octylamine	Rendements respectifs de 17% et 14%	DBD tubulaire	[39]
2	Hydroxylation	Benzène ou toluène	O ₂ et Ar	Phénol ou hydroxytoluène	Rendements < 1%	DBD tubulaire	[40]
3	Dimérisation	Cyclohexane ou hexane	He	Biscyclohexyle ou isododécane	Sélectivités respectives de 45% et 66% Rendement non spécifié	DBD tubulaire	[41]

2. Interaction gaz/solide

L'une des applications les plus répandues du plasma est le traitement de surface de matériaux. Afin de mettre le plasma au contact d'un solide, deux solutions sont possibles, (i) soit en générant le plasma par jet sur le solide (Figure 9 (B)), (ii) soit en faisant une génération *in situ* (par DBD planaire, Figure 9 (C)) afin de faciliter la mise en contact des espèces réactives du plasma avec le substrat. La deuxième méthode est plus contraignante car il faut disposer le matériau entre les électrodes à l'inverse du jet qui permet de traiter des géométries plus complexes. En mettant un plasma au contact d'un solide, il est possible de faire du traitement de surface (Tableau 4) par (i) décapage ou gravure [42–44], (ii) fonctionnalisation à partir de gaz comme le dioxygène, le diazote, l'ammoniac, etc... [45–47], (iii) réticulation de polymère avec l'utilisation de gaz nobles (He, Ar...) [48] et (iv) dépôt à partir de monomères organiques ou inorganiques [49; 50]. Le traitement de surface peut se faire avec des gaz réactifs dans le but de faire la fonctionnalisation (en greffant des espèces du gaz en extrême surface) ou du dépôt (en déposant sur le substrat un film polymérique généré par plasma). Ces utilisations d'un gaz comme réactif dans les réactions de décapage ou de fonctionnalisation pour modifier le substrat ont directement inspiré l'équipe 2PM pour utiliser le plasma afin de fonctionnaliser des molécules présentes à l'état liquide et faire de la synthèse organique. C'est sur cette réflexion que l'ammoniac et le monoxyde de carbone seront utilisés comme plasma pour fonctionnaliser des molécules organiques présentes en phase liquide.

Tableau 4 : Différentes réactions de fonctionnalisation ou de dépôt de couches minces

Entrée	Réaction	Fonction	Gaz	Configuration	Sources
1	Gravure		Air	DBD planaire	[43]
2	Décapage		O ₂ dans Argon	DBD planaire	[44]
3	Fonctionnalisation	-CF _x	CF ₄	DBD planaire	[51]
4	Fonctionnalisation	-NH ₂	N ₂ /H ₂	DBD planaire	[52]
5	Fonctionnalisation	-NH ₂	N ₂ /NH ₃	DBD planaire	[53]
6	Dépôt	-CF _x	C ₃ F ₆ dans He	DBD planaire	[54]
7	Dépôt	-NH ₂	Aminosilylé dans air	Jet	[55; 56]

3. Interaction plasma/liquide

L'utilisation d'un plasma au contact d'un liquide a été étudiée pour différents types d'applications (Tableau 5) comme la synthèse d'ammoniac (entrées 1 et 2) ou la dégradation de polluants dans de l'eau (dépollution de l'eau). La synthèse de l'ammoniac a été développée de deux façons différentes. La première technique passe par un plasma d'azote enrichi en eau pour former de l'ammoniac dans une solution aqueuse. Cette méthode permet d'avoir une sélectivité de 96% et est basée sur la fragmentation de l'azote et de l'eau ($N_2 + e^- \rightarrow 2 N^\circ + e^-$ et $H_2O + e^- \rightarrow HO^\circ + H^\circ$) suivi de réactions de propagations et de recombinaisons ($N^\circ + H^\circ \rightarrow NH$; $NH + H^\circ \rightarrow NH_2^\circ$; $NH_2^\circ + H^\circ \rightarrow NH_3$). La deuxième technique a lieu en deux étapes avec tout d'abord la formation de NO_x avec un plasma d'air (rendement autour de 11%) puis la réduction de ces espèces par électrochimie en solution aqueuse (rendement final de 10%). La dépollution de l'eau peut passer par un procédé d'oxydation du polluant dont les mécanismes sont basés sur la formation de radicaux hydroxyyles (OH[°]) [57; 58]. Or, il apparaît que le plasma au contact de l'eau peut être une source de ces radicaux [59] et donc permettre de la dépollution d'eau. Cette méthode a été testée pour la dégradation du bleu de méthylène (BM) avec par exemple (i) un réacteur DBD avec un flux gaz/liquide et permettant de dégrader jusqu'à 97% le BM avec une concentration de départ de 5 mg/L (entrée 3) [60], (ii) un jet de plasma sur et dans un liquide qui a permis de dégrader totalement le BM (25 mg/L avant réaction) (entrée 4) [61] et (iii) un réacteur batch et un réacteur continu comparés permettant dans les deux cas la dégradation du BM de 90% à 97% (concentration initiale de 50 mg/L) (entrée 4) [62]. De plus, la recombinaison de OH[°] peut permettre la formation de H₂O₂.

Tableau 5 : Réactions types d'un plasma au contact d'un liquide

Entrée	Utilisation	Réactifs	Résultats	Géométrie	Sources
1	Synthèse d'ammoniac	N ₂ et H ₂ O	Sélectivité en NH ₃ 96%	Jet de plasma sur une solution aqueuse	[63]
2	Synthèse d'ammoniac ³	N ₂ , O ₂ et H ₂ O	Rendement global 10%	DBD avec bulles	[64]
3	Dépollution de l'eau	O ₂	Dégradation de 97% (concentration initiale BM 5 mg/L)	DBD en flux	[60]
4	Dépollution de l'eau	Ar avec O ₂ ou N ₂ ou NH ₃	Dégradation totale (concentration initiale BM 25 mg/L)	Jet de plasma dans/sur une solution aqueuse	[61]
5	Dépollution de l'eau	Ar ou O ₂ ou air	Dégradation > 90% (concentration initiale BM 50 mg/L)	Jet de plasma sur une solution aqueuse	[62]

Une autre utilisation de l'interaction entre un plasma et un liquide est la fonctionnalisation d'un substrat initialement présent sous forme liquide pur ou en solution. L'avantage de cette méthode par rapport à la fonctionnalisation en phase gazeuse est tout d'abord de potentiellement pouvoir traiter des molécules plus lourdes non volatiles par solubilisation dans un solvant. Dans le cas des substrats liquides purs, cela permet d'éviter le passage du substrat en phase gazeuse comme pour l'amination de l'octène [39]. Dans ce cas, soit un gaz est utilisé pour directement fonctionnaliser le substrat comme avec le diazote pour de l'amination par jet (Figure 10 (A)) [65] ou l'oxygène pour de l'époxydation (Figure 10 (B)) [66; 67] soit c'est un liquide qui une fois activé va pouvoir fonctionnaliser un substrat comme en utilisant de l'eau pour faire l'oxydation du cyclohexane avec un film liquide (Figure 10 (C)) [68]. Ces diverses utilisations nécessitent de mettre en contact le plasma et le liquide de manière efficace afin de permettre un transfert rapide des espèces réactives du plasma dans la phase liquide ou encore de favoriser les réactions à l'interface gaz/liquide.

³ Utilisation du plasma pour générer des NO_x puis réaction d'électrochimie avec de l'eau pour obtenir de l'ammoniac

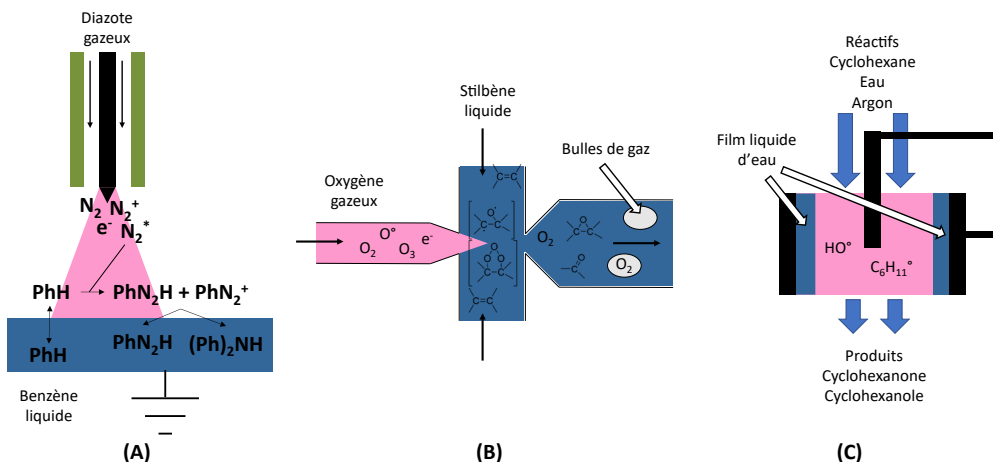


Figure 10 : Géométries et mécanismes de trois réactions de fonctionnalisation avec une interaction gaz liquide

Dans cette thèse, des fonctionnalisations de substrat en phase liquide sont étudiées ; c'est pourquoi, différentes géométries pour mettre le plasma au contact d'un liquide sont présentées dans la partie suivante.

III. Plasma au contact d'un liquide

A. Les différentes géométries possibles

Les réactions types plasma/liquide sont plus difficiles à mettre en place. En effet, il faut créer une grande interface entre le plasma et le liquide pour permettre un transfert des espèces réactives du plasma vers la phase liquide et/ou un passage du substrat liquide dans la phase gazeuse pour qu'il puisse être activé par les espèces réactives en phase gazeuse. Les principales solutions sont de faire [69–72] (Figure 11) : (i) une décharge dans un liquide (A), (ii) un spray sur un liquide (B à D), (iii) un aérosol en diluant la phase liquide dans la phase gazeuse (E), (iv) des bulles de plasma dans un liquide (F) et (v) utiliser la microfluidique pour mettre en contact du plasma et du liquide dans un réacteur avec une décharge DBD (G). Les avantages et inconvénients de ces géométries sont présentés dans le Tableau 6.

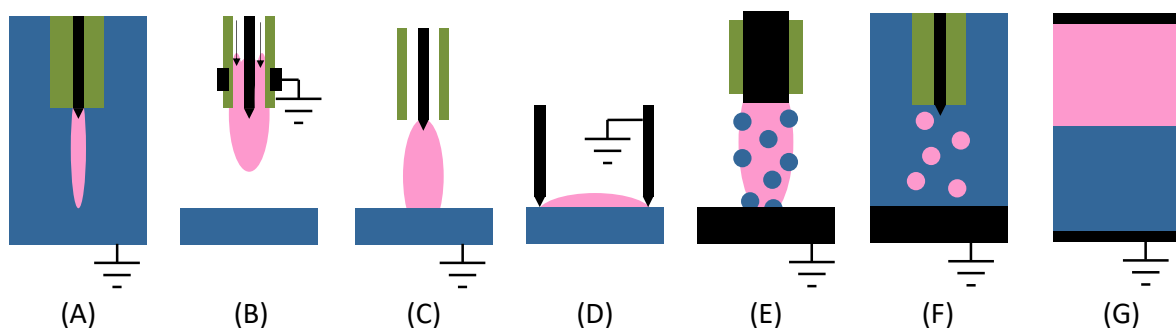


Figure 11 : Schémas de différentes décharges pour des interactions plasma/liquide : (A) décharge d'un plasma directement dans un liquide, (B)-(D) décharges au-dessus d'un liquide (jet), (E) décharge de plasma avec du liquide dilué (aérosol), (F) décharges dans des bulles et (G) plasma en microréacteur avec écoulements parallèles de gaz et de liquide [69]

Tableau 6 Avantages et inconvénients de différentes géométries pour générer un plasma au contact d'un liquide

Entrée	Géométrie	Avantages	Inconvénients
(A)	Décharge dans un liquide	L'agitation du liquide par le plasma permet d'améliorer le transport des espèces entre plasma et liquide	Interaction uniquement là où est la décharge Evaporation importante du liquide
(B) – (D)	Spray sur un liquide	Possible utilisation d'un catalyseur L'agitation du liquide par le plasma permet d'améliorer le transport des espèces entre plasma et liquide Les espèces du plasma sont soufflés vers le liquide	Interaction uniquement à la surface du liquide Evaporation importante du liquide
(E)	Aérosol	Surface de contact importante entre le réactif et le plasma (rapport S/V important)	Le réactif doit être gazeux ou dilué dans une phase gazeuse
(F)	Bulles de gaz	Surface de contact importante entre le réactif et le plasma (rapport S/V) si les bulles sont assez petites	Difficulté à maîtriser les bulles et la reproductibilité Champ électrique très fort ⁴ qui peut impacter la chimie Variations non maîtrisées de la pression
(G)	Microfluidique	Transfert d'espèces et de chaleur important (rapport S/V important) Long contact entre gaz et liquide Diminution du produit $P*d$	Risque de boucher le réacteur par pollution de l'électrode (dépôt) Difficulté à savoir où se passe la réaction

⁴ Dû au liquide qui du fait de sa constante diélectrique peut compliquer la génération du plasma

Au cours de cette thèse, nous avons choisi d'utiliser des dispositifs microfluidiques afin de générer un plasma au contact d'un liquide.

B. Microfluidique et plasma

1. *La chimie en flux et la microfluidique*

La chimie en flux continu est une partie de la chimie qui consiste à faire des réactions chimiques en faisant circuler les réactifs et les produits dans un fluide le long d'un réacteur pendant un temps donné. Il est alors possible de parler de réacteurs continus. A l'inverse, la chimie en batch passe par des procédés dans lesquels les réactifs sont mélangés et agités dans une enceinte fermée pendant un temps donné en fonction de la conversion souhaitée en réactifs. La chimie en flux a gagné en intérêt à toutes les échelles pour de la synthèse organique depuis quelques années ; que ce soit pour de la synthèse de nouvelles molécules biologiquement actives en microfluidique [73 ; 74] ou la production industrielle d'ingrédients actifs pharmaceutiques (Active Pharmaceutical Ingredients : APIs) [75]. Les principales raisons de l'utilisation de la chimie en flux continu sont [76] (i) un meilleur mélange, (ii) une facilité pour la montée en échelle, (iii) un volume régulièrement plus faible de réacteur et (iv) l'accès facilité à de nouvelles voies d'activations comme l'électrochimie [77–80] (en raison du rapport surface d'électrode sur volume du réacteur important comparé à un réacteur batch) ou la photochimie [81–83] (en raison d'une irradiation du milieu plus homogène permise par la faible épaisseur du réacteur). Une publication de M.B. Plutschack *et al* présentent la chimie en flux, ses avantages et proposent notamment de réfléchir à l'intérêt de porter ou non une réaction en chimie en flux continu avec un diagramme de décision (Figure 12) [76].

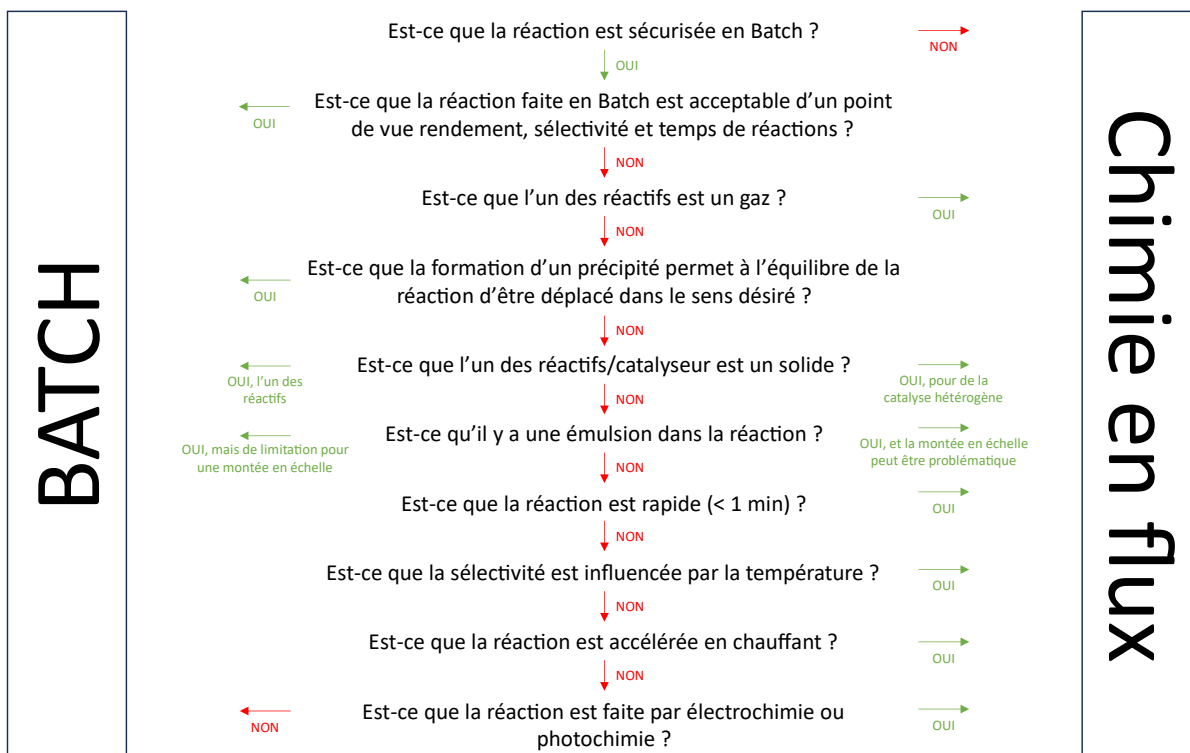


Figure 12 : Diagramme de décision pour la chimie en flux (inspiré de [76])

La microfluidique est une branche de la chimie en flux continu. Elle traite d'une échelle micro à milli métrique. Les avantages de cette échelle sont (i) d'avoir un ratio surface sur volume (S/V) encore plus important [84] (Tableau 7) qui permet de favoriser les échanges de chaleur et/ou de matière pour un meilleur contrôle des réactions, (ii) la diminution des risques [85; 86], (iii) une montée en échelle facilitée [87] et (iv) les forces de surfaces (forces de capillarité) qui sont plus importantes que les forces de volumes (forces gravitationnelles). Du fait de ces divers avantages, la microfluidique a été développée pour mettre en contact un plasma avec un liquide comme c'est le cas dans cette thèse.

Tableau 7 : Ordre de grandeur du rapport S/V pour un réacteur batch de 1 m³, un ballon à fond rond de 10 mL et un Biflow 2.7 (microréacteur utilisé durant cette thèse) [88]

Réacteur	Batch 1m ³	Ballon à fond rond de 10 mL	Biflow 2.7
Dimensions	Diamètre 0,57 m Hauteur 1 m	Diamètre 13,5 mm	Hauteur 300 μm Largeur 80 μm Longueur 1 m
Volume	1 m ³	10 mL	24 μL
Rapport S/V (m ⁻¹)	4,5	222	32 000

2. Utilisation d'un plasma en microfluidique

L'utilisation de la microfluidique couplée au plasma se développe depuis quelques années [71] et c'est un domaine qui possède divers avantages (Figure 13) : (i) maintenir un

écoulement stable avec un liquide et un plasma en flux continu, (ii) favoriser la formation d'une décharge par des distances inter-électrodes réduites (loi de Paschen), (iii) faciliter les transferts de matières entre le plasma et le liquide et (iv) avoir un meilleur contrôle de la température du fait d'une excellente capacité d'échange thermique des systèmes miniaturisés. Les deux principales utilisations actuelles du plasma au contact d'un liquide dans un microréacteur ont déjà été décrit précédemment. Tout d'abord avec la dépollution de l'eau qui est possible grâce à la formation de radicaux hydroxyles avec le plasma tout en arrivant à obtenir une interface importante entre gaz et liquide pour transférer les espèces réactives [60]. Ensuite avec la fonctionnalisation du stilbène par époxydation qui donne un rendement en produit époxydés (hydrobenzoïne et benzaldéhyde) de environ 33% (conversion de 33%, pas d'autres sous-produits) en utilisant des microbulles de plasma d'oxygène au contact du substrat [66; 67]. L'un des enjeux majeurs est de générer et maîtriser l'interface entre le plasma et le liquide dans les microréacteurs plasma gaz/liquide.

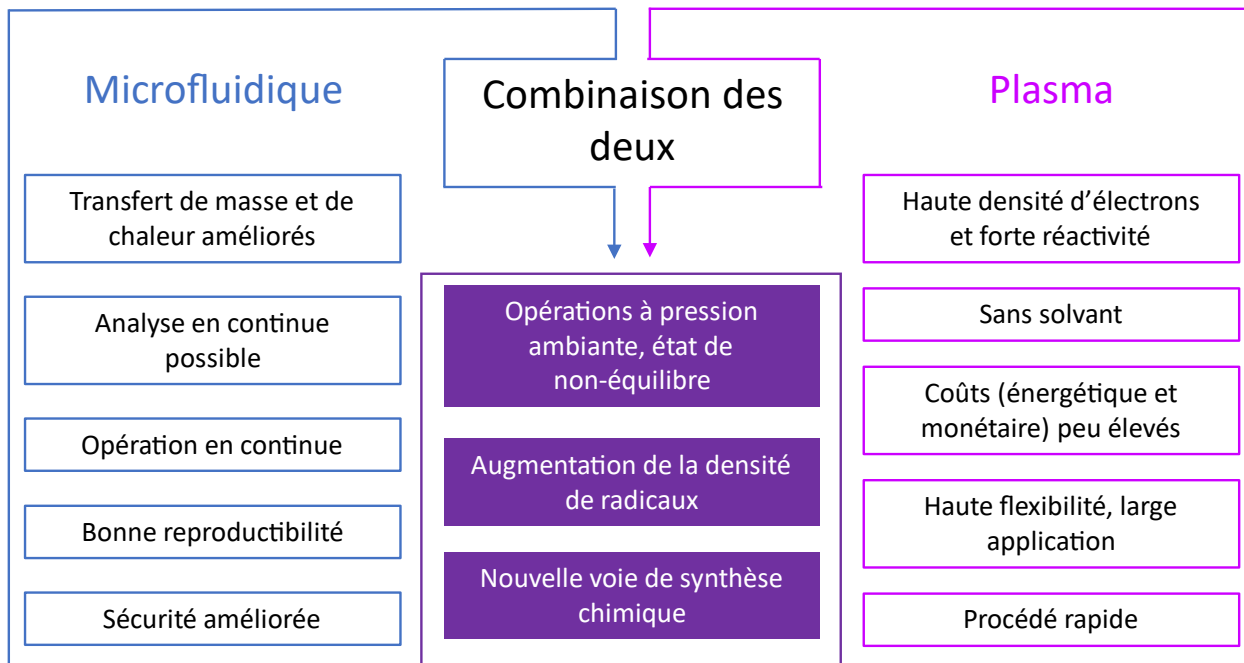


Figure 13 : Combinaison microfluidique et plasma [71]

3. Les réacteurs et les réactions développés au sein de l'équipe 2PM

L'équipe de recherche 2PM a été l'une des premières équipes à s'intéresser au plasma en microfluidique et a déposé en 2016 un premier brevet pour un microréacteur plasma gaz/liquide et en 2019 un deuxième pour un microréacteur à écoulements parallèles de gaz et de liquide. Le premier réacteur est basé sur une cavité de liquide dans laquelle est soufflé un plasma pour faire des réactions chimiques (Figure 14 (A)). Dans ce réacteur, il a été montré qu'un plasma au contact de l'eau pouvait permettre la génération de radicaux hydroxyles (OH^\bullet) et hydrogènes (H^\bullet) dans le liquide, détectés par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Le deuxième réacteur, Biflow 2.7, est basé sur un écoulement parallèle du gaz et du liquide. Les deux phases sont chacune

confinées dans un canal du réacteur et une interface entre ces deux phases existe tout le long du réacteur (Figure 14 (B)). Ainsi, les transferts de radicaux et d'espèces réactives entre le plasma et le liquide sont favorisés. Ce microréacteur est celui utilisé durant cette thèse et sera détaillé dans le Chapitre 2.

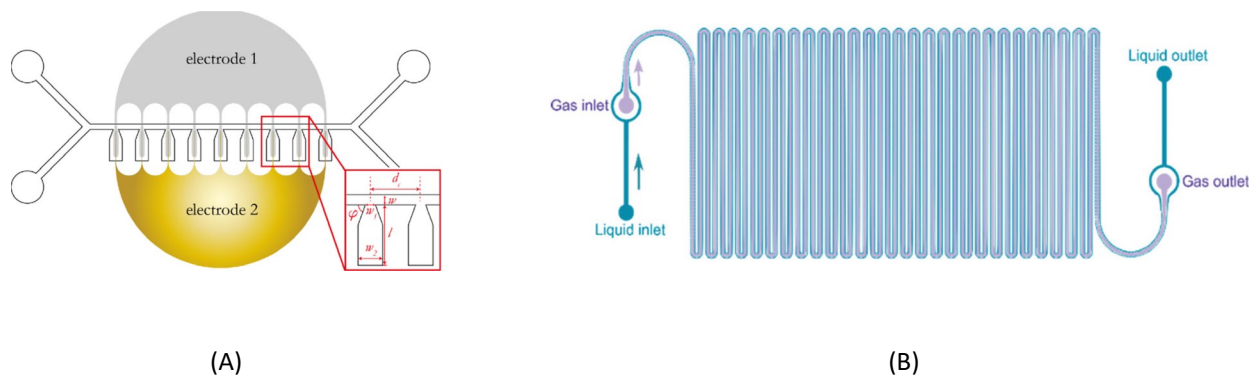


Figure 14 : Schémas des deux réacteurs brevetés par l'équipe 2PM (A) réacteur à cavité et (B) Biflow 2.7 avec écoulements parallèles de gaz et de liquide

Diverses réactions ont déjà été étudiées pour faire de la fonctionnalisation. Les premières études ont porté sur l'utilisation d'un gaz réactif en se basant sur ce qui existe déjà dans le traitement des matériaux comme détaillé précédemment. Ainsi, le plasma d'oxygène a été utilisé pour l'oxydation du cyclohexane pur, donnant une conversion de 30% et une sélectivité en cyclohexanone et cyclohexanol de 70% [6]. Avec un plasma d'ammoniac, l'amination du cyclohexane donne un rendement en cyclohexylamine de 3,2% avec une sélectivité de 50% [8].

Plus récemment, deux études réalisées dans le cadre d'une thèse ont montré la faisabilité d'activer un solvant par plasma d'Argon pour fonctionnaliser un substrat. La première étude a porté sur la N-acylation d'amines avec des esters (activation de l'acétate d'éthyle ou du tert-butyle comme solvant). Cette réaction permet d'obtenir des rendements supérieurs à 90% avec de la pipéridine diluée à 0,1 mol/L dans de l'acétate de tert-butyle avec un plasma d'Argon [10]. La deuxième étude a mis en évidence la possibilité de synthétiser des N,N-aminals trifluorométhylés à partir d'hétérocycles dilués à 0,1 mol/L dans un solvant (du triméthyle(trifluorométhyle)silane) avec un rendement compris entre 65% et 85% [11].

C'est dans ce contexte que cette thèse s'est déroulée avec deux réactions de fonctionnalisation qui ont été ciblées : l'amination et la carbonylation. Du fait de premiers résultats encourageant pour l'amination, il apparaissait important de continuer à étudier cette réaction en la développant sur de nouveaux substrats et en étudiant le rôle des paramètres du procédé (voir. Chapitre 3). Avec un plasma de monoxyde de carbone, la carbonylation pour former des aldéhydes est le deuxième projet étudié durant cette thèse et est présenté dans le Chapitre 4.

Chapitre 2 : Matériel et méthodes

I. Préparation du réacteur

Les réactions effectuées dans cette thèse ont lieu dans un microréacteur plasma gaz/liquide : le Biflow 2.7. Afin d'obtenir des écoulements parallèles (permettant d'avoir une interface stable entre les deux phases dans tout le réacteur) entre le gaz et le liquide et de pouvoir générer le plasma, le réacteur est équipé avec des connectiques microfluidiques et des électrodes. Enfin, dans le but d'éviter toute décharge de surface sur le réacteur qui pourrait endommager les électrodes ou fragiliser le verre, le réacteur doit être isolé électriquement de l'air ambiant.

A. Description du réacteur et fabrication

Le réacteur Biflow 2.7 a été développé en 2016 par J. Wengler durant une thèse précédente [89] puis breveté [5]. Le protocole de fabrication du réacteur a été développé au sein du laboratoire par M. Zhang [90]. Actuellement, le Biflow 2.7 est fabriqué dans du BOROFLOAT® (inerte aux solvants organiques) par gravure laser puis collage thermique de deux lames de verres (la première de 500 μm d'épaisseur gravée avec les canaux et la deuxième de 200 μm qui sert de « couvercle/plafond »). Finalement le microréacteur obtenu (Figure 15) fait 700 μm d'épaisseur, 2,5 cm de largeur et 6 cm de longueur. Actuellement, le réacteur n'est plus fabriqué dans le laboratoire mais par une société extérieure (Little Things Company, LTF).

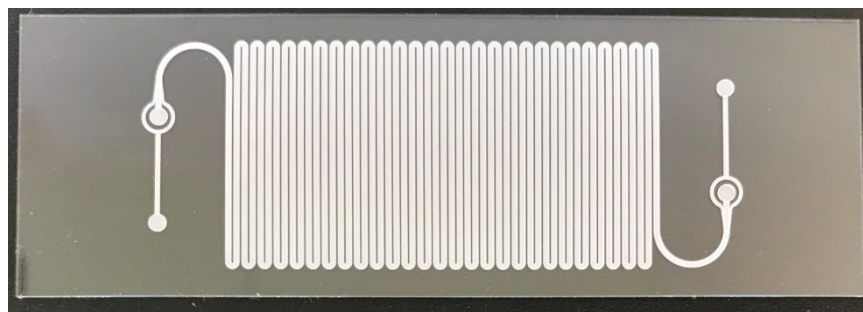


Figure 15 : Vue du dessus du Biflow 2.7

Le Biflow 2.7 permet d'obtenir deux écoulements parallèles de gaz et de liquide et donc d'exposer au maximum le liquide au contact du plasma. Cela est permis par la présence d'une marche entre les deux phases. En effet à l'échelle microfluidique, ce sont les forces de surface (forces de capillarité) qui sont plus importantes que les forces de volume (forces gravitationnelles). Ainsi, le liquide va rester confiné dans ses deux canaux sans pouvoir s'écouler dans le canal central grâce à un point triple à l'interface gaz/liquide/solide décrit dans la thèse de J. Wengler [89]. Le volume de chaque canal de liquide est de 5 μL et celui du canal de gaz est de 24 μL (les principales dimensions du microréacteur et des canaux à l'intérieur sont présentées dans le Tableau 8 et la Figure 16).

Tableau 8 : Dimensions du microréacteur et des canaux de liquide et de gaz

Nom	Valeur
Largeur microréacteur	2,5 cm
Longueur microréacteur	6 cm
Epaisseur verre haut	200 μm
Epaisseur verre bas	500 μm
Hauteur canal liquide	50 μm
Largeur canal liquide	100 μm
Longueur canal liquide	1 m
Volume canal liquide	2*5 μL
Hauteur canal gaz	50 μL
Largeur canal gaz	300 μL
Longueur canal gaz	1 m
Volume canal gaz	24 μL

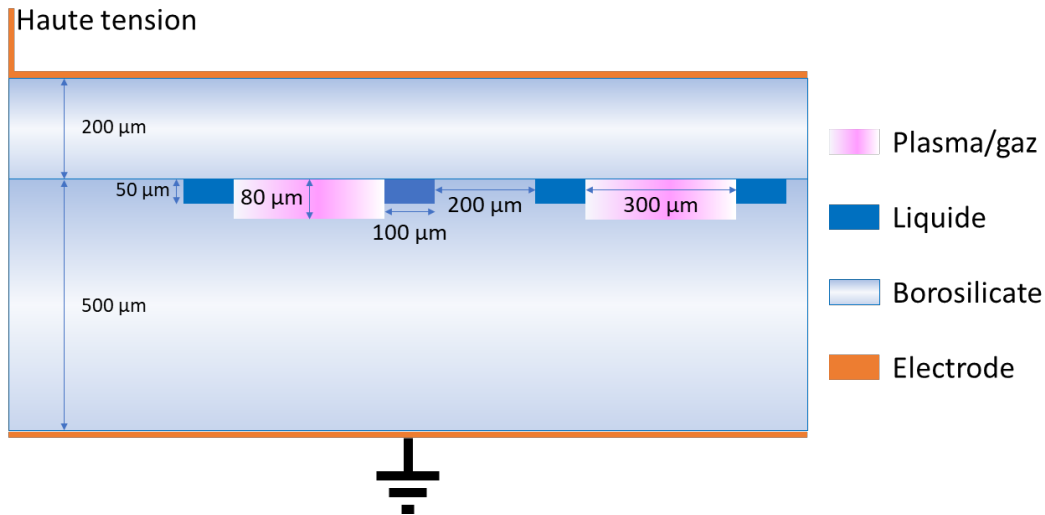


Figure 16 : Vue en coupe du réacteur Biflow 2.7

B. Les électrodes

Une fois le réacteur fabriqué, la deuxième étape consiste à déposer des électrodes de part et d'autre du réacteur afin de pouvoir générer un plasma comme présenté dans la Figure 16. Au cours de la thèse, deux matériaux et géométries d'électrodes ont été utilisés : (i) les électrodes en peignes avec de l'or et du chrome et (ii) les électrodes en scotch de cuivre qui recouvrent totalement la surface du réacteur.

1. Electrodes en peigne en or et chrome

Le dépôt des électrodes en forme de peigne est plus long et compliqué que le dépôt des électrodes en scotch de cuivre. Il nécessite tout d'abord une étape de photolithographie afin de déposer les électrodes uniquement entre les canaux du réacteur dans le but de pouvoir observer les

canaux (et donc potentiellement le plasma) tout au long des expériences comme présenté sur la Figure 27. Cette méthode de dépôt des électrodes n'a pas été utilisée tout au long de la thèse car certains des appareils utilisés ne fonctionnaient pas toujours.

La première étape consiste à faire une photolithographie sur le réacteur avec un négatif afin de choisir où seront placées les électrodes sur le réacteur (Figure 17). Tout d'abord, une résine photosensible (Microposit S1818, Rohm and Haas) est déposée sur le réacteur. L'ensemble est alors centrifugé (3500 tours/min durant 30 secondes) afin d'obtenir une épaisseur de film de 0,5 μm . Le microréacteur recouvert de résine est alors exposé à des UV (365 nm, 250 mJ/cm^2) passant à travers un photomasque dans un appareil d'insolation (UV-KUBE KLOE, France). Comme la résine S1818 est une résine de type positive, les parties qui ont reçu les UV sont retirées en les dissolvant dans un bain développeur (Microposit MF-319) pendant 30 secondes.

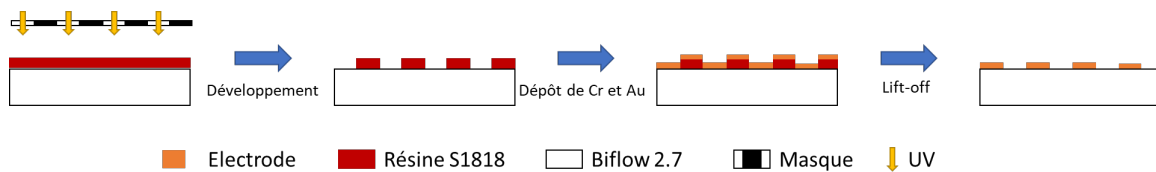


Figure 17 : Etapes du dépôt des électrodes en forme de peigne sur le Biflow 2.7

Une fois la résine exposée aux UV à travers le masque (Figure 18), l'électrode de chrome et d'or est déposée grâce à un évaporateur à basse pression. Cette méthode permet de faire un dépôt homogène sur le réacteur. Le chrome ayant une meilleure adhérence au verre que l'or, c'est lui qui est déposé en premier puis c'est l'or qui est utilisé car cela permet d'avoir des électrodes plus conductrices (conductivités : Cr = 7,9 MS/m et Au = 45,2 MS/m). L'évaporateur va permettre de faire un ultra vide (pression inférieure à 10^{-5} mbar) pour pouvoir vaporiser les deux métaux et les déposer sur le réacteur en une fine couche (chrome environ 10 nm et or environ 100 nm). Les deux métaux (commandés chez Neyco S.A. ; le chrome ayant pureté de 99,95% et l'or une pureté de 99,99%) sont chacun placés dans un creuset en bas de l'appareil sous le réacteur (placé lui-même tout en haut sur une plaque tournante) et c'est en chauffant le creuset par application d'un courant électrique que les métaux vont passer à l'état gazeux (passage d'abord par un état liquide pour l'or et sublimation directement avec le chrome) et se déposer sur le réacteur. L'évaporateur utilisé est un Auto500, Edwards Goup, LLC, USA. Quand le réacteur est sorti de l'évaporateur, l'un de ses faces est entièrement recouverte d'or et de chrome comme visible sur la Figure 19.



Figure 18 : Masque utilisé pour la photolithographie

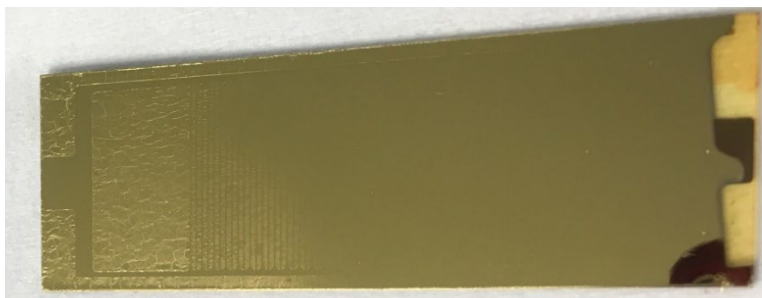


Figure 19 : Photo du Biflow 2.7 après dépôt du chrome et de l'or sur l'une des faces

La dernière étape consiste à enlever la couche restante de photolithographie par lift-off (décollage) en plaçant le réacteur dans un bain d'acétone qui va dissoudre la résine restant sur le réacteur. Le réacteur a alors ses électrodes en forme de peigne (Figure 21). Ce type d'électrode a été utilisé durant une partie du projet portant sur la carbonylation.

2. Électrodes en scotch de Cu

L'utilisation d'un scotch de cuivre (Ruban de cuivre 25 mm, RS Pro) a été développée en cours de thèse par E. Abedelnour [91] pour palier le problème de pannes récurrentes sur l'évaporateur. Il a été proposé de directement coller sur le réacteur un scotch conducteur en cuivre qui recouvrirait totalement le réacteur. C'est ce type d'électrode qui a été utilisé pour le projet portant sur l'amination et une partie du projet de carbonylation.

3. Connection des électrodes

Une fois les électrodes déposées sur le réacteur, afin de les relier au générateur de haute tension et à la terre, une électrode en aluminium (épaisseur 0,05 mm) est collée avec de la pâte d'argent (Pelco[®] conductive silver paint) et du scotch de cuivre pour maintenir un bon contact électrique.

C. Les connectiques fluidiques

Afin de connecter les arrivées et sorties de gaz et de liquide au réacteur, il faut disposer dessus des connectiques fluidiques : des NanoPorts[™]. La partie femelle avec son joint en téflon doit être placée sur le réacteur au contact des entrées et sorties du microréacteur. La partie mâle est quant à elle reliée à un tube en PTFE de 1/16 de pouce (Cluzeau Info Labo, CIL) et peut être vissée sur la partie femelle du NanoPort[™].

1. Discussion sur l'utilisation d'une coque et les difficultés

Dans le but de pouvoir retirer facilement les NanoPorts[™] du réacteur, des réflexions ont eu lieu pour essayer de faire une coque pour le réacteur (idée basée sur les puces microfluidiques développées par Micronit [92]). Le principe est décrit sur la Figure 20. Différents essais ont été effectués mais finalement, le réacteur étant en verre, il a été impossible de parvenir à une coque fonctionnelle sans le casser. Il serait peut-être possible d'améliorer le concept en fabriquant la coque plus précisément et en la rendant parfaitement lisse ou en mettant une couche d'un matériau qui peut se compresser sous le réacteur pour limiter les risques de cassure du verre.

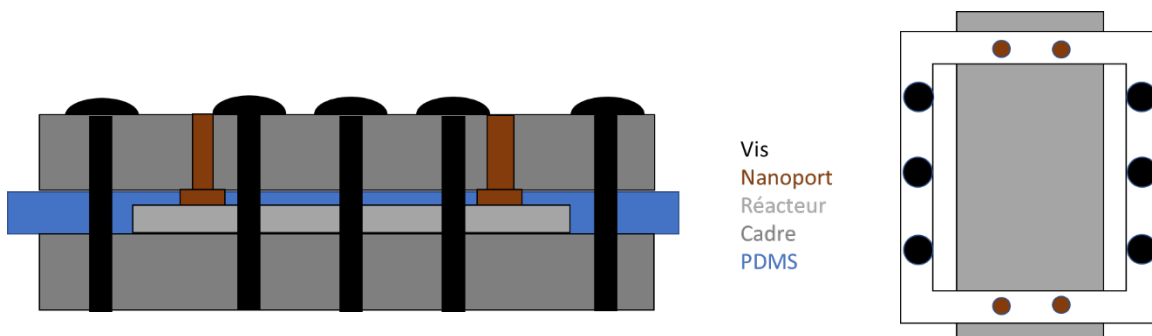


Figure 20 : Idée de faire une coque/cadre pour maintenir les NanoPorts™ sans passer par de la résine époxy

2. Utilisation de la résine époxy et limitations

A défaut d'une coque permettant de maintenir les plots contre le verre grâce à une pression, les plots sont maintenus à l'aide d'une résine époxy (Loctite Hysol 9492). Les réacteurs obtenus avec les deux types d'électrodes sont présentés sur la Figure 21. Une fois les NanoPorts™ collés avec de la résine époxy sur le réacteur, la seule façon de les retirer est de chauffer l'ensemble à 250-300 °C sur une plaque chauffante et de venir les enlever avec une lame de rasoir.



Figure 21 : Biflow 2.7 avec des NanoPorts™ et présentation de deux types d'électrodes (à gauche forme en peigne avec chrome et or, à droite avec du scotch de cuivre)

L'avantage de la résine est d'arriver à maintenir collé le NanoPort™ au réacteur. Ainsi les fuites sont évitées et cela peut tenir plusieurs bars (jusqu'à 5 bars essayés pendant la thèse). Malgré cela, lors d'une réaction avec du benzofurane, une fuite a été constatée, le réactif est venu directement attaquer la résine et la ronger (Figure 22). Suite à cela, il a été proposé d'utiliser au maximum les joints thoriques fournis par le fabricant en maintenant un poids sur les NanoPorts™ au moment du séchage de la résine époxy.



Figure 22 : Biflow 2.7 après que le benzofurane ait contaminé la résine (à droite la résine est jaune au lieu d'être blanche)

D. Isolation du réacteur

Une fois le réacteur équipé des électrodes et des NanoPorts™, il est important de l'isoler électriquement. En effet, le but étant de générer un plasma en envoyant une haute tension (autour de la dizaine de kV) au réacteur, s'il n'est pas isolé électriquement, il est possible qu'un arc se crée à l'extérieur du réacteur (formation d'une décharge parasite dans l'air ambiant). Deux méthodes ont été mises en place, pour isoler le réacteur, basées sur l'utilisation de poly-diméthyle-siloxane (PDMS) et d'un bain d'huile.

1. PDMS couplé à un Peltier

Afin d'isoler le réacteur électriquement, il peut être placé dans un bloc de PDMS. Cela permet d'éviter toute décharge parasite (résistivité de $4 \cdot 10^{13} \Omega \cdot m$). Pour contrôler la température du réacteur, l'ensemble a été placé sur un bloc composé de deux unités Peltier pour refroidir ou chauffer l'ensemble en fonction des besoins. Malgré tout, il est impossible de connaître parfaitement la température dans le réacteur et il est possible qu'un gradient existe entre le Peltier (mettant en œuvre la thermoélectricité et l'effet Peltier) et le réacteur qui est dans le PDMS (conductivité thermique de $0,16 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Cette méthode d'isolation a été utilisée en début de thèse mais a été abandonnée par la suite au profit de l'utilisation d'un bain d'huile thermostaté.

2. Bain d'huile et bain thermostaté

Le réacteur peut être isolé électriquement en le plongeant dans un bain liquide à base de silicone (JULABO Thermal H5, résistivité de $4 \cdot 10^{16} \Omega \cdot m$) afin d'éviter toute décharge parasite. L'avantage du bain d'huile est qu'il peut facilement être régulé au niveau de la température (conductivité thermique de $0,116 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) en utilisant par exemple un bécher à double enveloppe (Figure 25). Le bain d'huile étant agité, la température autour du réacteur devrait être mieux contrôlée qu'avec du PDMS et un Peltier (malgré une conductivité thermique plus importante avec le PDMS). C'est ce montage qui a été utilisé pendant la majorité de la thèse.

E. Limites du Biflow 2.7

Le Biflow 2.7 est un microréacteur permettant de générer un plasma au contact d'un liquide et de maintenir un écoulement stable et des résultats répétables. Néanmoins, ce réacteur montre des limites lors de son utilisation. Les deux défauts principaux trouvés sur ce réacteur sont : (i) la formation d'un dépôt dans le réacteur pendant les réactions et (ii) l'impossibilité de générer un plasma dans n'importe quel liquide. Ces deux défauts semblent être liés à un problème de géométrie lors de la fabrication du microréacteur.

Le Biflow 2.7 est aujourd'hui fabriqué par gravure laser puis collage. Or, il apparaît que la gravure laser à l'échelle micrométrique semble atteindre sa limite de précision, ainsi les canaux au lieu d'avoir des murs verticaux comme désirés ont des murs avec un angle supérieur à 90° . Des photos fournies par LTF et effectuées par G. Morand avec un microscope électronique à balayage (MEB) montrent que la marche désirée pour le canal de gaz ne correspond pas parfaitement à ce qui est attendu au départ (Figure 23 et Figure 24). De plus, d'après les photos, la gravure laser semble donner une certaine porosité au fond des canaux.

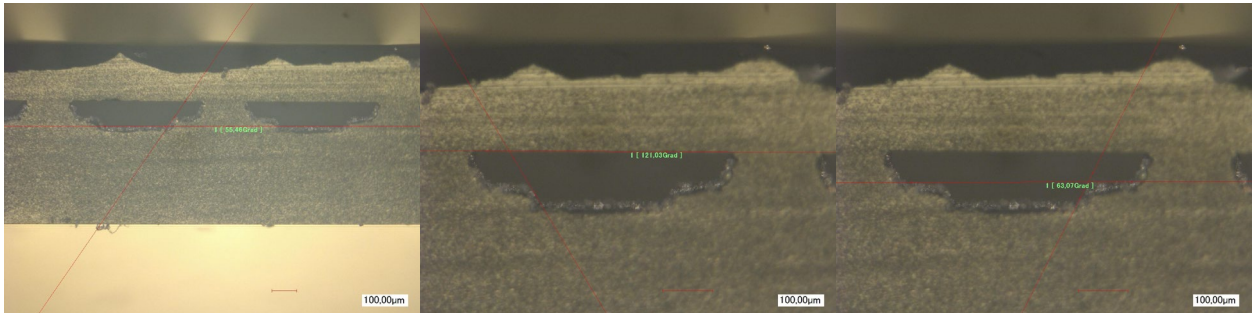


Figure 23 : Photos en coupe d'un canal du Biflow 2.7 fournies par le fabricant (LTF)

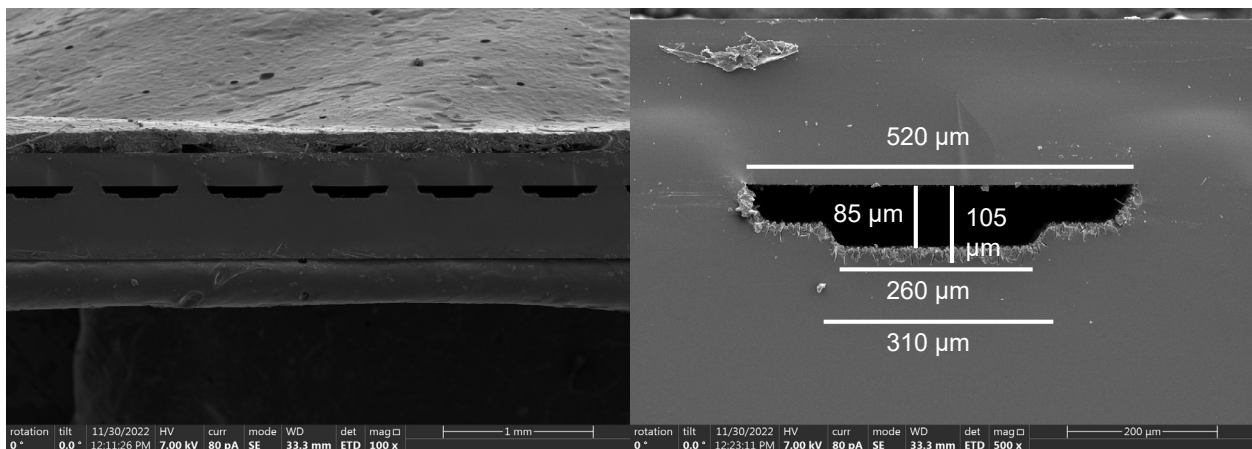


Figure 24 : Photos en coupe, du Biflow 2.7 et d'un canal, effectuées par G. Morand par MEB

Ainsi, si la marche n'est pas parfaitement verticale, il est possible qu'un film de liquide puisse venir se déposer au fond du réacteur. Cela pourrait alors expliquer le bouchage du réacteur dans tous les canaux avec en plus la porosité qui pourrait retenir les sous-produits formés. Enfin,

la présence d'un film de liquide pourrait expliquer l'impossibilité de générer un plasma avec différents liquide (dès que leur constante diélectrique est supérieure à 10 il est très difficile de générer un plasma, ce qui limite l'utilisation du Biflow 2.7 à seulement certains solvant ou réactifs purs [91]).

II. Protocole de mise en place des réactions

Une fois le réacteur prêt (avec électrodes, connecteurs fluidiques et isolement électrique), les réactions désirées peuvent être mises en place.

A. Schéma du montage et description des différents éléments

Le gaz est introduit dans le réacteur au débit désiré à l'aide d'un contrôleur massique et le liquide est injecté avec un pousse-seringue. Une caméra est placée au-dessus du réacteur pour vérifier l'écoulement du gaz et du liquide dans les canaux (Figure 25).

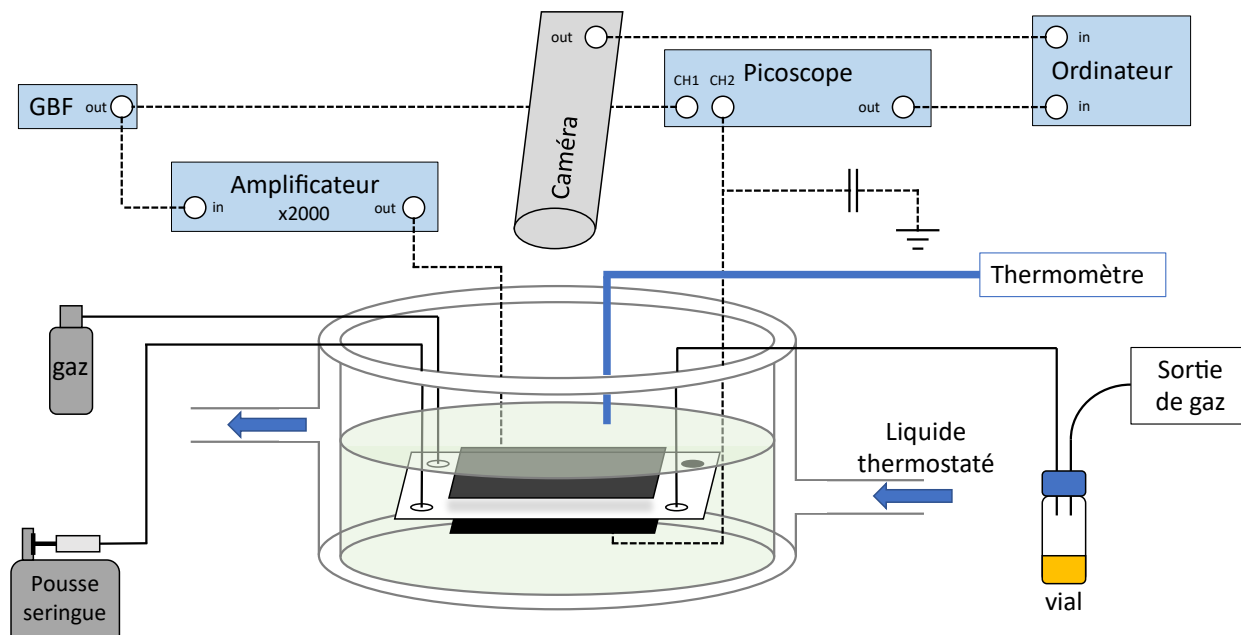


Figure 25 : Schéma du montage

1. Le contrôle de la température

Le contrôle de la température a lieu tout au long de la réaction. Avant même de faire l'écoulement gaz/liquide au sein du réacteur, il est important de programmer une température fixe pour la réaction. Cette température est fixée sur le bain thermostaté. La mesure de la température lors de la réaction est effectuée avec un thermomètre plongé dans le bain d'huile au plus proche du réacteur tout en évitant d'avoir une potentielle décharge parasite dans l'air entre la sonde et l'électrode de haute tension.

2. L'écoulement gaz/liquide

La première étape pour faire une réaction chimique dans le réacteur est d'injecter du gaz et du liquide. Le liquide est injecté à l'aide d'un pousse seringue (Kd Scientific Legato 180) avec un débit variant de 6 à 24 $\mu\text{L}/\text{min}$ (l'ordre de grandeur est de la dizaine de $\mu\text{L}/\text{min}$ pour le débit de liquide dans le Biflow 2.7 [89]). Le gaz est injecté avec un débitmètre massique à gaz (Bronkhorst avec le logiciel FlowSuite) qui varie en fonction du gaz utilisé (NH_3 : LOW- ΔP -FLOW F-200DV, autres gaz : EL-FLOW Prestige FG-201CV). Le débit usuel pour le gaz est autour de 1 à 10 mL/min pour des débits de liquides de 6 à 24 $\mu\text{L}/\text{min}$. En fonction du liquide, le débit de gaz varie pour maintenir un écoulement stable dans le microréacteur. Toutes les conditions sur l'écoulement sont précisées pour chaque réaction effectuée dans les autres chapitres de la thèse.

Une fois l'écoulement gaz/liquide généré, il est important de vérifier que chaque phase est bien dans son canal et que l'écoulement est stable (Figure 26). Pour cela, une caméra ultrarapide (caméra PL-B781U) est installée sur un système optique (LEICA Z16APO) qui permet d'observer précisément les canaux. Le logiciel de traitement de l'image est PixelLINK capture. Afin d'avoir la lumière nécessaire pour voir l'écoulement, une lampe est placée sous le bain d'huile. Une fois l'écoulement vérifié, il est alors possible de collecter un blanc (échantillon du réactif étant passé dans le réacteur mais sans plasma) avant d'allumer le plasma.

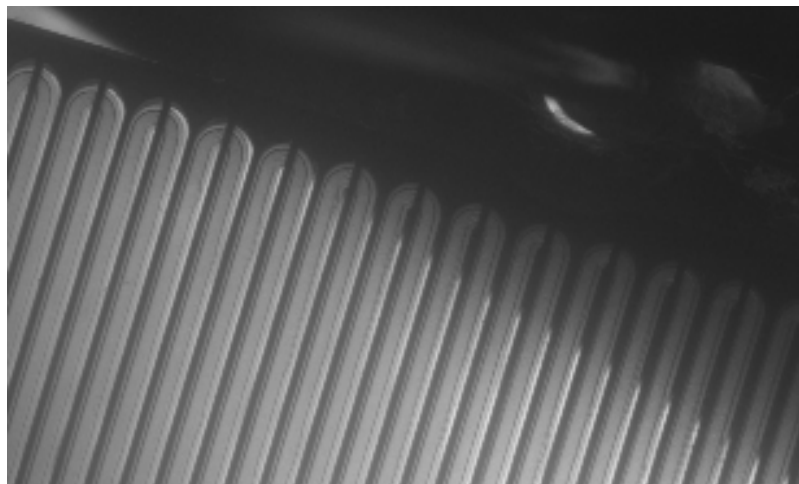


Figure 26 : Photographie d'un réacteur (électrodes en peigne) neuf avec un écoulement gaz/liquide stable (l'interface se superpose parfaitement avec la marche dans le canal)

Pour collecter les produits, l'une des deux sorties du réacteur est bouchée et c'est dans l'autre sortie que le gaz et le liquide passent (le gaz et le liquide ne peuvent pas être récupérés séparément en branchant les deux sorties à des tubings séparés) et sont collectés dans un vial. Lors des collectes, trois temps de séjour (temps que le liquide passe dans le réacteur, t_s , Équation 3) sont attendus après chaque changement de paramètre (afin d'atteindre un régime permanent dans le réacteur). De plus, pour chaque expérience ou paramètre essayés, deux vials sont collectés.

Équation 3 : Calcul du temps de séjour

$$t_s = \frac{\text{Volume liquide}}{\text{débit liquide}}$$

3. La génération du plasma

Afin de générer un plasma, un signal de haute tension est appliqué avec un générateur de basse fréquence (GBF) (RS Pro Arbitrary Function Generator AGF-21025) puis amplifié avec un amplificateur de signal (Trek Model 20/20C-HS). Le signal envoyé est mesuré (Picoscope 5000 Series, logiciel Picoscope 6) sur l'ordinateur et le signal amplifié est envoyé au réacteur. De l'autre côté du réacteur, l'électrode est reliée à une masse. De plus, la tension est mesurée à cet endroit et un condensateur est placé pour calculer la puissance du plasma à l'aide de la méthode de Lissajous (voir la partie III.B.). Avec le GBF utilisé, le signal peut présenter plusieurs formes : sinusoïdal, carré, triangulaire et arbitraire (à coder sur ordinateur). Dans la plupart des réactions effectuées lors de cette thèse, le signal était sinusoïdal sauf lors de quelques tests détaillés avec une fréquence comprise entre 1 et 2 kHz.

4. La caméra pour la décharge

Une fois le courant électrique envoyé au réacteur, la lumière du plasma de certains gaz comme le monoxyde de carbone ou l'argon (pas le plasma d'ammoniac) peut être observée avec une caméra spécifique (Princeton Instruments 7601-0001-KURO) qui permet de capter la lumière même en très faible quantité et donc de voir la décharge. Le logiciel utilisé pour l'acquisition de l'image est LighField. Deux photos lors de l'allumage du plasma sont présentées sur la Figure 27. Une fois le plasma allumé et bien visible, il est possible de faire une collecte du liquide en sortie de réacteur après avoir attendu trois temps de séjour.

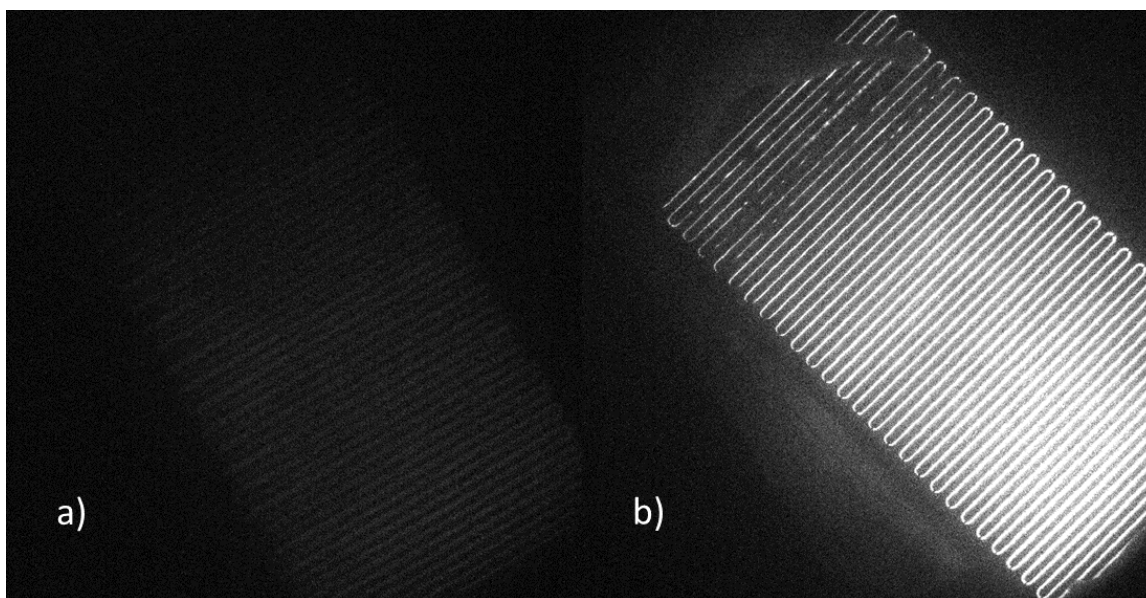


Figure 27 : 2 photos de l'allumage d'un plasma de monoxyde de carbone (10 mL/min, 20 °C) dans un Biflow 2.7 avec des électrodes en peigne : a) avant le plasma et b) une fois que le plasma est allumé

B. Méthodes de caractérisation physico-chimiques

Les deux principales méthodes de caractérisations sont la chromatographie en phase gazeuse pour le liquide et la spectroscopie d'émission optique (OES) pour le plasma. La chromatographie a lieu une fois l'échantillon liquide collecté dans un vial alors que l'OES a lieu pendant la décharge (caractérisation in-situ des espèces réactives).

1. La chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est un procédé d'analyse courant en chimie de synthèse et analytique. Cela permet de séparer les différents composés présents dans un échantillon en phase liquide. Durant la thèse, la chromatographie (GC 7890B) était couplée avec (i) un détecteur par spectroscopie de masse (GC-MS) (5977B MSD) permettant de fragmenter et de mesurer la masse des fragments des différents composés présents dans la solution injectée (avec une identification possible de chaque composant) et (ii) un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) (directement dans le module de GC 7890B) permettant d'avoir des aires pour chaque composé et donc de pouvoir faire des calculs de rendement, conversion, sélectivité. La colonne utilisée était la Agilent 190915-433 (dimensions : 30 m * 250 μm * 0,25 μm).

Afin de séparer au mieux les produits des différentes réactions effectuées au cours de cette thèse, deux méthodes de chromatographie ont été utilisées : (i) *general splitter* (méthode standard), (ii) *general splitter long* (méthode standard rallongée pour l'étude de certains résultats de la carbonylation). Les deux méthodes sont résumées dans la Figure 28.

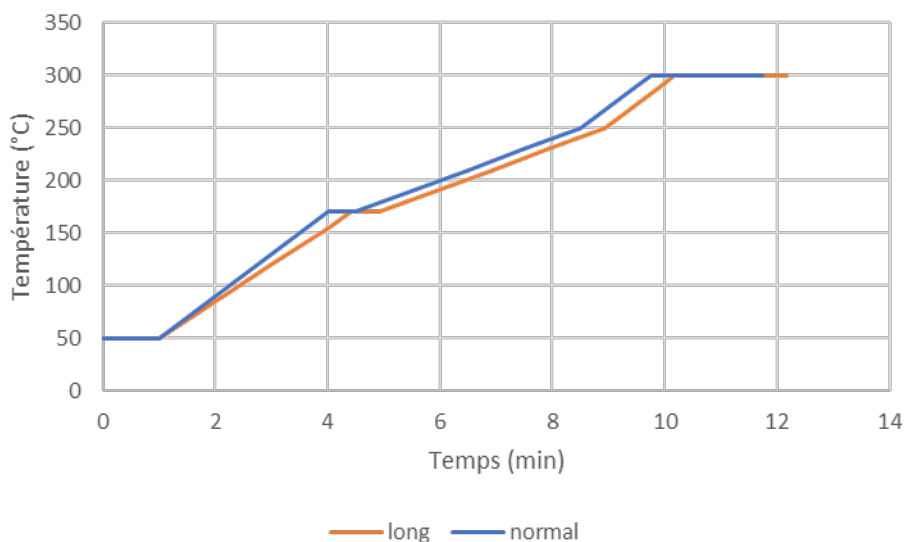


Figure 28 : Evolution de la température en fonction du temps pour les deux méthodes de GC utilisées

2. La spectroscopie d'émission optique

Afin de caractériser le plasma lors de sa génération dans le réacteur, de l'OES a été faite. Cette méthode permet d'étudier le plasma en mesurant et décomposant la lumière émise par le plasma et ainsi d'analyser les espèces excitées générées et peut donc aider à comprendre les

mécanismes des réactions chimiques mais aussi à bien caractériser le plasma. Pour cela, une fibre optique est plongée dans le l'huile assez proche du réacteur (l'objectif étant de voir au mieux le plasma tout en évitant une potentielle décharge dans l'huile entre la haute tension et la fibre optique). Le matériel utilisé était un Ocean Optics Maya Pro 2000 spectrometer et un Acton Research Corporation SpectraPro-500i.

C. Nettoyage et entretien du réacteur

Une fois la réaction terminée, du dépôt peut être visible dans le réacteur (Figure 29 A et B) ; il est alors possible de le nettoyer en faisant passer du diméthyle sulfoxyde (DMSO) qui va enlever la plupart des impuretés (Figure 29 C) puis de l'acétone pour ne pas avoir de traces de DMSO dans le réacteur (constante diélectrique de $46,7 > 10$, impossible de générer un plasma comme expliqué dans la partie I.E.). Enfin, le réacteur est séché avec le gaz utilisé pour la prochaine réaction.

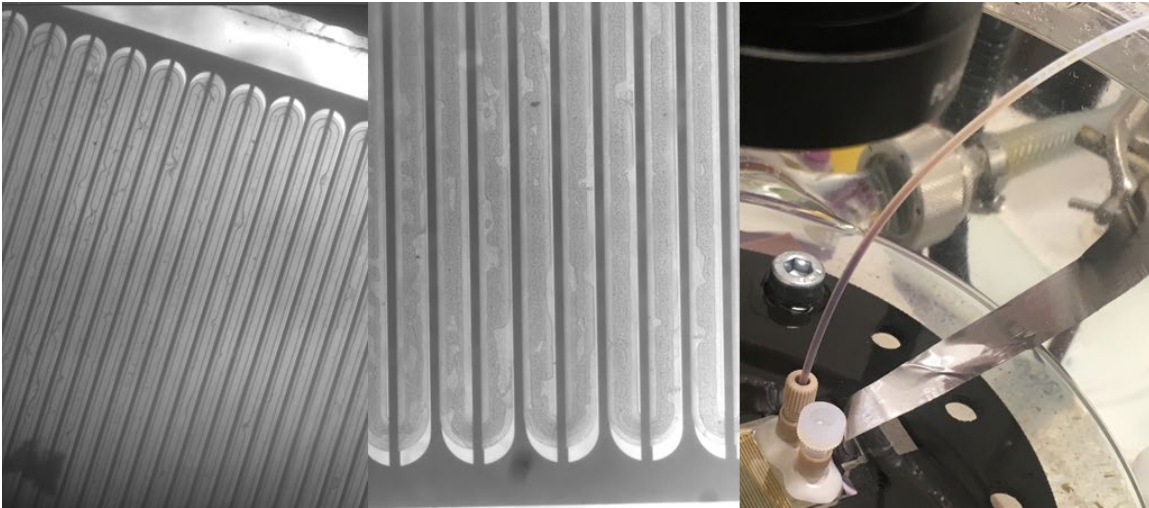


Figure 29 : Photos A et B réacteurs sales, photo C couleur du DMSO après passage dans un réacteur pour le nettoyer (en marron les impuretés qui sortent emportées par le DMSO)

Malgré un nettoyage entre chaque réaction, le réacteur s'encrasse peu à peu (Figure 30) et il est important de trouver une autre solution pour enlever ce dépôt qui ne s'élimine pas avec le DMSO.

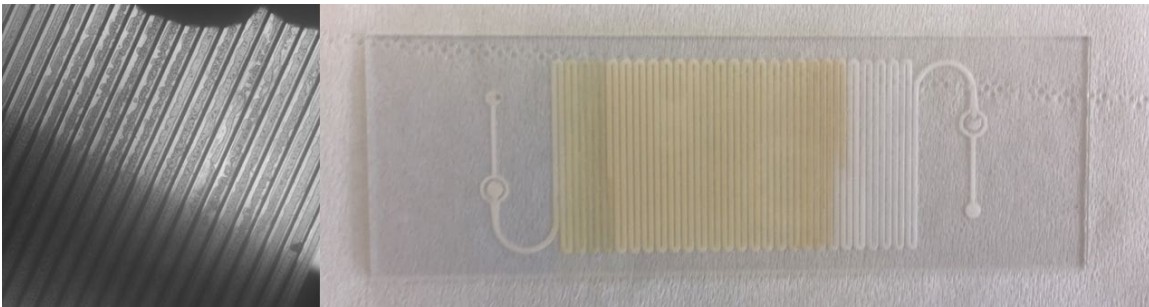


Figure 30 : Photos d'un réacteur bouché après plusieurs réactions malgré des nettoyages réguliers

Pour éliminer le dépôt, il a été proposé de laisser le réacteur plusieurs heures (de 48 à 100 heures) dans un four à 500 °C afin de carboniser et enlever les dépôts du réacteur. Il a été observé qu'une fois le réacteur carbonisé, celui-ci donne les mêmes résultats qu'un réacteur neuf.

III. Analyse des résultats

Une fois la réaction effectuée, la phase liquide est analysée avec une GC-MS et GC-FID.

A. Calculs à partir du chromatogramme

Le chromatogramme avec les résultats en MS permet d'analyser les différents composés formés en étudiant leur spectre de masse (analyse du spectre et comparaison avec la base de données du National Institute of Standards and Technology, NIST). Avec le chromatogramme obtenu en GC-FID, il est possible d'intégrer les aires des pics et de procéder aux calculs de conversion et de rendements détaillés ensuite. Il est important de noter qu'en GC-FID, chaque produit pourra répondre plus ou moins en fonction (i) du nombre de carbone qu'il possède et (ii) des fonctions chimiques et des différents atomes qui le composent.

1. Calculs de sélectivité

Afin de calculer la sélectivité, l'aire de chacun des produits principaux est mesurée et le calcul effectué ensuite est présenté dans l'Équation 4. Cette méthode de calcul est basée sur l'hypothèse d'un coefficient de réponse similaire pour chaque produit et il est donc possible que ces résultats soient différents de ceux obtenus avec un étalonnage de chacun des produits.

Équation 4 : Calcul de la sélectivité

$$\text{Sélectivité}_x(\%) = \frac{\text{Aire}_x}{\text{Somme des aires } (A_x + A_y + A_z + \dots)} * 100$$

2. Calculs des rendements

En plus de la sélectivité, il est possible de calculer le rendement en un produit. Le calcul du rendement est fait en connaissant le coefficient de réponse du produit par rapport à un étalon interne. Pour cela, des droites d'étalonnages ont été tracées pendant la thèse (Annexe 1 : Droites d'étalonnage). Après la collecte de l'échantillon en sortie de réacteur, une masse précise d'étalon interne peut être ajoutée. Ainsi, il est alors possible de calculer la masse d'un produit connu dans l'échantillon avec l'Équation 5 et de déduire le rendement selon l'Équation 6. Il est aussi possible de connaître alors la masse finale de réactif après la réaction.

Équation 5 : Calcul de la masse de produit à l'aide d'un étalon interne

$$\frac{m_{\text{étalon}}}{m_{\text{produit}}} = C * \frac{\text{Aire}_{\text{étalon}}}{\text{Aire}_{\text{produit}}} (=) m_{\text{produit}} = C * \frac{\text{Aire}_{\text{produit}}}{\text{Aire}_{\text{étalon}}} * m_{\text{étalon}}$$

Équation 6 : Calcul du rendement

$$\eta (\%) = \frac{m_{\text{produit}}}{m_{\text{réactif avant réaction}}} * 100$$

3. Conversion et perte de masse

Le calcul de la conversion peut s'effectuer de différentes façons selon (i) si la sélectivité et la conversion d'un produit précis sont connues (Équation 7) ou si (ii) les masses initiales et finales de réactif sont connues (grâce à l'étalon interne ajouté dans le vial avant l'analyse par chromatographie) (Équation 8). Or, pendant les calculs de cette thèse, les résultats obtenus en appliquant ces deux méthodes n'étaient pas les mêmes. Plusieurs causes sont possibles : (i) l'incertitude de la sélectivité basée sur un coefficient de réponse similaire pour chaque produit, (ii) la perte de masse par évaporation du liquide (détaillée par la suite) et (iii) le dépôt d'une partie du produit dans le réacteur sous forme solide (polymérisation). C'est pourquoi, une dernière méthode utilisant les aires du réactif avant et après la réaction a été utilisée (Équation 9). Le calcul de la conversion n'est alors pas basé sur l'utilisation d'un étalon interne et perd donc théoriquement en précision. La perte de masse du produit lié à son passage en phase gazeuse a été évaluée tout au long de la thèse de 10 à 20% en fonction des produits. Malgré ces différentes méthodes, il a parfois été impossible de connaître précisément la perte de masse dans certaines réactions.

Équation 7 : Calcul de la conversion en fonction de la sélectivité et du rendement d'un produit précis

$$X = \frac{\eta}{S}$$

Équation 8 : Calcul de la conversion en fonction des masses initiale et finale de réactif

$$X(\%) = \frac{m_{\text{initiale}} - m_{\text{finale}}}{m_{\text{initiale}}} * 100$$

Équation 9 : Calcul de la conversion en fonction des aires de réactif avant et après réaction

$$X(\%) = \frac{A_{\text{initiale sans plasma}} - A_{\text{finale après plasma}}}{A_{\text{initiale sans plasma}}} * 100$$

4. Incertitudes

Afin d'évaluer la répétabilité des réactions faites pendant cette thèse, certaines réactions ont été répétées plusieurs fois sur plusieurs jours différents avec différents réacteurs (amination du benzène répétée 5 fois, amination du benzène avec des conditions optimales répétée 5 fois, carbonylation du benzène répétée 4 fois). De plus, pour chaque condition de chaque expérience, deux vials étaient collectés. L'incertitude exprimée dans les mesures de rendement et de sélectivité est l'écart-type mesurée pour les différentes répétitions des réactions.

B. Calculs de la puissance

Afin de mieux comprendre l'effet du plasma sur la mise en œuvre de la réaction chimique, il est important de connaître la puissance injectée dans le réacteur. Pour cela, la méthode de Lissajous est utilisée ; elle permet également d'obtenir une figure de Lissajous qui s'ouvre lorsqu'un plasma est formé dans le réacteur (Figure 31) (en traçant la tension mesurée après la capacité du côté de la terre en fonction de la tension envoyée par le générateur). Pour cela, il faut placer une capacité qui possède une valeur plus importante (au moins cent fois plus grande) que celle du réacteur. Comme la capacité du Biflow 2.7 une fois fabriqué est d'environ 0,03 pF, la capacité utilisée pendant la thèse dans le circuit électrique est de 9,6 nF. La démonstration mathématique de la méthode de Lissajous est présentée en Annexe 2 : méthode de Lissajous.

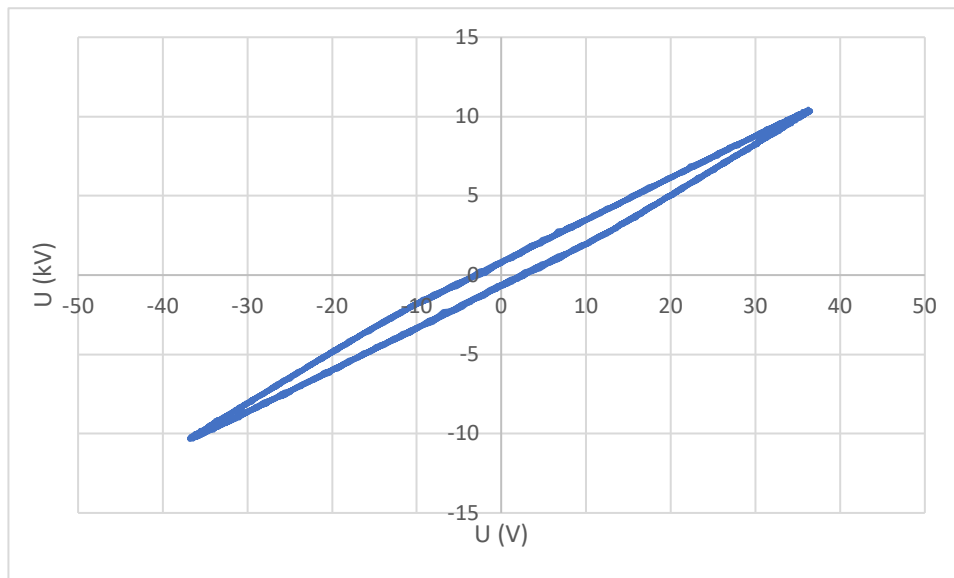


Figure 31 : Figure de Lissajous obtenue avec du benzène au contact d'un plasma d'ammoniac (débit de gaz 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, 10 kV, 2 kHz, 20 °C)

1. La puissance du plasma et l'ouverture du Lissajous avec différents gaz

Une fois la puissance mesurée, il est possible de tracer des courbes de la puissance mesurée en fonction de la tension. La puissance augmente après la tension de claquage (changement de pente). Les courbes présentées sur la Figure 32 ont été tracées avec différents gaz. Avec l'Argon, l'hydrogène et le monoxyde de carbone, la courbe montre bien une tension de claquage là où il y a un changement de pente très nette (elles sont détaillées en Annexe 3 : Courbes de claquages pour différents gaz), autour de 3 kV pour l'Argon, 5,5 kV pour l'hydrogène et 9 kV pour le monoxyde de carbone). A l'inverse, avec l'ammoniac le changement de pente est moins net.

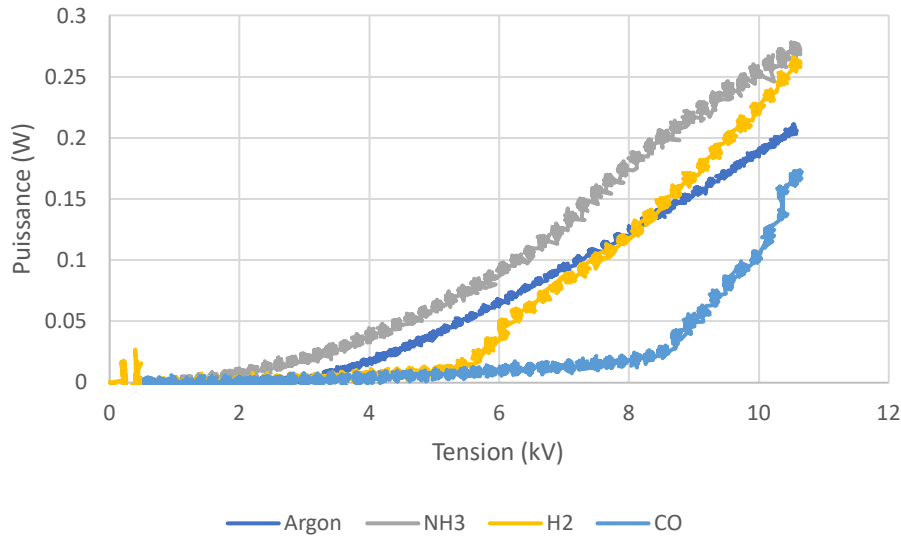


Figure 32 : Evolution de la puissance en fonction de la tension pour quatre gaz différents avec des électrodes en scotch de cuivre (fréquence 1 kHz, température 20 °C)

C. Calculs de la pression de vapeur saturante

La pression de vapeur saturante d'un liquide est calculée d'après la loi d'Antoine en fonction de 3 paramètres A, B et C (Équation 10) qui sont propres à chaque composé. Les données obtenues pour les différents liquides sont obtenues sur un site du NIST [93] sauf si précisé. Quand le liquide est dilué dans un solvant, le calcul utilise la fraction molaire (notée X) (Équation 11).

Équation 10 : Loi d'Antoine

$$\log_{10} = A - \frac{B}{T + C}$$

Équation 11 : Calcul de la pression de vapeur saturante en fonction de la fraction molaire (pour des liquides dilués)

$$P \text{ vap sat}_{\text{benzène dilué}} = \frac{C_{\text{benzène}}}{C_{\text{solvant}}} * P \text{ vap sat}_{\text{benzène pur}} = X_{\text{benzène}} * P \text{ vap sat}_{\text{benzène pur}}$$

IV. Références des produits utilisés

A. Liquides

La liste des produits chimiques liquides utilisés durant la thèse est présentée dans le Tableau 9

Tableau 9 : références des différents produits chimiques liquides utilisés durant la thèse

Nom	Vendeur	Qualité	Pays de production
(trifluorométhyle)benzène	Sigma-Aldrich	99%	-
1,3-cyclohexadiène	Sigma-Aldrich	97%	Chine
1,4-cyclohexadiène	Sigma-Aldrich	97%	USA
1-dodécène	Sigma-Aldrich	94%	-
1-octène	Sigma-Aldrich	97%	-
Acétone	VWR	99%	-
Benzène	VWR	99,7%	France
Benzofurane	Sigma-Aldrich	99%	-
Cyclohexane	Merck	99,9%	Allemagne
Cyclohexène	Sigma-Aldrich	99%	Japon
Diméthyle sulfoxyde	VWR	99,5%	-
Fluorobenzène	Sigma-Aldrich	99%	Chine
Furane	Sigma-Aldrich	99%	-
Hexafluorobenzène	Sigma-Aldrich	99%	-
Indane	Sigma-Aldrich	95%	République Tchèque
Indène	Sigma-Aldrich	95,5%	Allemagne
Pentafluorobenzène	Sigma-Aldrich	98%	USA

B. Gaz

Les gaz utilisés et leurs puretés sont :

Monoxyde de carbone : Air Liquide N47 CO \geq 99,997%

Argon : Air Liquide ALPHAGAZ 2 SMARTOP Ar \geq 99,9999%

Dihydrogène : générateur de H₂ F-DGSi COSMOS.MD.H₂.110 H₂ > 99,9996%

Ammoniac : Air Liquide N36 NH₃ \geq 99,96%

V. Mise en place d'une simulation sur le logiciel COMSOL

Afin d'aider à comprendre les mécanismes des réactions et l'influence des paramètres opératoires du procédé, des simulations basées sur des cinétiques réactionnelles ont été mises en place sur le logiciel COMSOL Multiphysics version 5.5. Ces simulations sont faites en 0D, c'est-à-dire que (i) les phases gaz et liquide sont considérées comme parfaitement mélangées de part et d'autre de l'interface et homogènes dans tout le réacteur et (ii) la pression est la même dans tout le réacteur et les transferts de masses sont instantanés. La physique utilisée est « génie réactionnel » (méthode de calcul propre à COMSOL Multiphysics parmi d'autres méthodes comme « plasma », etc...) et l'étude est temporelle. Différentes hypothèses sont posées pour ces

simulations : (i) toutes les réactions se passent en phase gaz à une pression constante de 1 atm et une température constante de 20 °C (sauf quand précisé) (la pression de vapeur saturante du liquide est donc fixée et ne varie pas dans le réacteur), (ii) la concentration de gaz (NH₃ ou CO ou CO/H₂) est de 41-x mol/m³ avec x la concentration de réactif dans la phase gazeuse (4,1 mol/m³ à 20 °C pour le benzène) et (iii) les cinétiques des réactions sont extraites du site du NIST [94] sauf quand elles sont inconnues de la littérature actuelle. Les calculs des simulations sont effectués grâce à la loi d'Arrhenius (Équation 12). T_{ref} vaut 1 K et E_a est l'énergie d'activation en kJ/mol.

Équation 12 : Loi d'Arrhenius explicite

$$k = A \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^n * e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Chapitre 3 : Etude de réactions d'amination en plasma d'ammoniac

L'utilisation de la chimie radicalaire issue d'un plasma est possible dans l'équipe 2PM grâce au procédé mis en place et aux réacteurs microfluidiques fabriqués dans cette optique. Des travaux antérieurs ont montré que ce procédé est utilisable avec différents types de gaz pour mettre en œuvre diverses réactions de fonctionnalisation. Ici, c'est l'amination qui a été étudiée et en particulier la synthèse de l'aniline à partir du benzène. Une partie de ce chapitre a fait l'objet d'une publication scientifique dans le journal *Chemistry A European Journal* intitulée « Direct amination of benzene with ammonia plasma » [95].

Dans ce chapitre, les objectifs sont de voir (i) s'il est possible d'amincer des molécules simples avec un plasma d'ammoniac, (ii) comprendre les mécanismes mis en jeu dans cette réaction et de les simuler, (iii) étudier l'influence des paramètres opératoires sur l'amination du benzène, (iv) voir l'influence de la nature du substrat sur l'amination et (v) étudier si l'amination directe avec un plasma d'ammoniac de molécules simples peut être un procédé pour le futur de la chimie verte.

I. Etat de l'art de la synthèse d'aniline à partir du benzène

L'amination avec un plasma est un procédé déjà existant industriellement pour le traitement de surface de différents polymères [96–99]. Cette modification de surface peut permettre d'apporter de nouvelles caractéristiques que ce soit pour permettre des interactions spécifiques et le greffage de biomolécules ou encore augmenter la mouillabilité [100; 101].

Les amines organiques sont des produits aujourd'hui utilisés dans l'industrie chimique, que ce soit vers la chimie de la santé ou dans les produits phytosanitaires. Leur synthèse en accord avec la chimie verte est donc un enjeu majeur dans l'objectif d'être moins polluant [102].

En premier lieu, il est important de distinguer l'amination du benzène qui est un composé aromatique, de l'amination d'autres produits carbonés. En effet, les aromatiques réagissent de façon différente et l'amination du benzène passera donc par des voies qui peuvent différer de celles avec des chaînes carbonées ou d'autres molécules.

A. Amination du benzène

L'amination du benzène permet de former l'aniline (Figure 33). Ce produit est majoritairement utilisé pour la synthèse du 4,4-MDI (méthylène diphenyle 4,4-diisocyanate) (Figure 34) qui est l'un des monomères utilisés dans la synthèse du polyuréthane (Figure 35). Il est aussi utilisé pour la synthèse de caoutchouc ou pour la synthèse d'herbicides [103; 104].

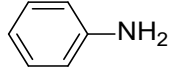


Figure 33 : Aniline

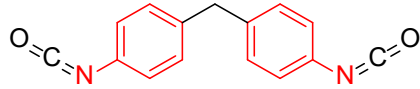


Figure 34 : Structure du 4,4-MDI avec en rouge la partie provenant de l'aniline

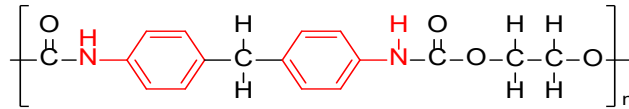


Figure 35 : Structure d'un polyuréthane avec en rouge la partie provenant de l'aniline

Historiquement, l'aniline est une molécule utilisée dans la synthèse de colorants (mauvéine, fuschine, violet de méthyle, vert de méthyle, etc...) et la recherche continue à étudier son utilisation dans la synthèse de nouveaux pigments [105]. L'aniline peut également servir comme précurseur pour différentes synthèses chimiques [106]. Par exemple, le para-aminophénol, molécule très proche de l'aniline, est utilisé dans la synthèse du paracétamol (Figure 36) qui est aujourd'hui le médicament le plus prescrit en France.

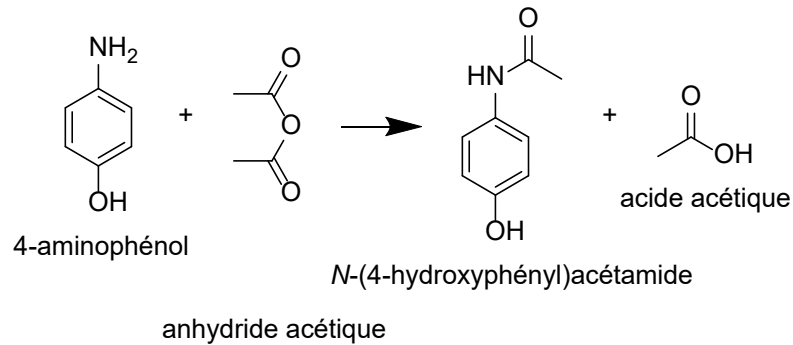


Figure 36 : Synthèse du paracétamol à partir du para-aminophénol

En 2021, l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) annonce que dans l'Union Européenne la quantité d'aniline produite ou importée est supérieure à un million de tonnes par an [104]. Actuellement, l'aniline est synthétisée à partir du nitro benzène, lui-même issu du benzène. C'est donc un procédé en 2 étapes qui est couramment utilisé (Figure 37).

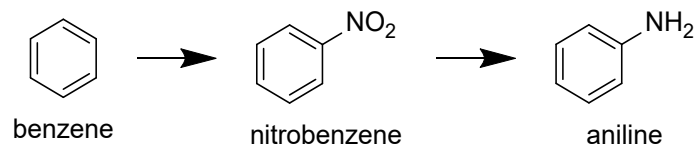


Figure 37 : Voie de synthèse usuelle de l'aniline à partir du benzène

1. Amination du benzène en deux étapes

a) Nitrosation du benzène

La synthèse du nitrobenzène passe par l'utilisation de deux acides forts : l'acide nitrique et l'acide sulfurique. C'est l'acide sulfurique qui va activer l'acide nitrique qui réagira alors sur le benzène pour former le nitro benzène comme présenté sur la Figure 38. Cette étape nécessite donc l'utilisation de deux acides forts et peut être dangereuse et doit être parfaitement contrôlée dans l'industrie chimique.

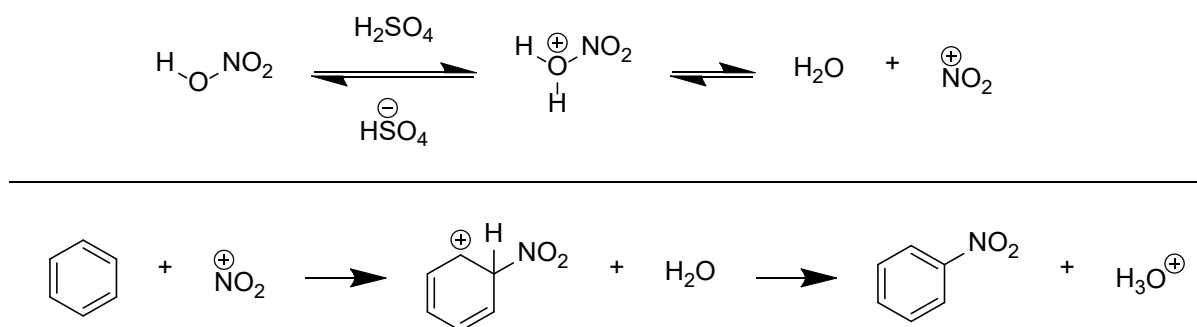


Figure 38 : Synthèse du nitrobenzène avec activation de l'acide nitrique par l'acide sulfurique puis réaction sur le benzène

b) Réduction du groupement nitro

Une fois le nitrobenzène formé, il faut le réduire pour former de l'aniline. Plusieurs méthodes ont été développées pour faire cette réaction d'hydrogénation. Elles nécessitent majoritairement l'emploi d'un catalyseur.

Le principal procédé utilise la réaction de Béchamp [107] nécessitant du fer et de l'acide chlorhydrique. Cette méthode existe aussi avec du chlorure de calcium dans de l'éthanol à 60 °C [108] pour remplacer l'acide. Il est aussi possible de faire une réaction d'hydrogénation du nitrobenzène en utilisant du lithium [109]. D'autres procédés sont possibles en utilisant un catalyseur métallique comme du palladium [110–112], du platine [113–115], du cuivre [116; 103], du fer [116; 117] ou des nanoparticules d'or et d'argent [118; 119]. Le procédé de Lonza [103] passe par l'hydrogénation catalytique du nitrobenzène en utilisant du cuivre avec une température comprise entre 250 et 350 °C. Le réactif est pulvérisé dans de l'hydrogène et passe dans un lit de catalyseur. La réaction a lieu avec un excès d'hydrogène.

Des réductions sont aussi possibles avec d'autres voies d'activation comme l'électrochimie [120–123], l'électrochimie avec une biocatalyse [124] ou la photochimie [125; 126].

Aussi, la synthèse de l'aniline peut avoir lieu à partir du phénol (Figure 39) [103] qui peut être lui-même issu du benzène (procédé Hock) mais ce n'est pas cette synthèse qui est principalement utilisée industriellement.

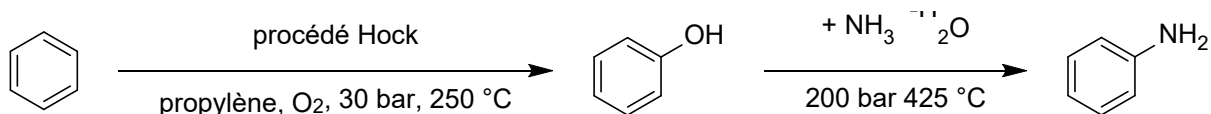


Figure 39 : Exemple de synthèse de l'aniline à partir du phénol

Actuellement, la réduction/hydrogénation du nitrobenzène en aniline est étudiée et peut passer par diverses voies avec ou sans catalyseur ou en utilisant de nouvelles méthodes d'activation. Aussi, la formation de l'aniline peut aussi être faite avec du phénol lui-même issu du benzène. Arriver à faire la formation de l'aniline directement à partir du benzène pourrait être l'une des clés pour améliorer cette synthèse.

2. Amination du benzène en une seule étape

L'amination du benzène directement en une seule étape est étudiée dans la recherche académique. Dans le Tableau 10 sont résumées les principales solutions proposées pour le moment dans la recherche académique. Toutes ces réactions nécessitent l'utilisation d'au moins un catalyseur (ainsi que sa préparation).

Les meilleurs rendements obtenus nécessitent l'utilisation de vanadium et d'un acide fort (HCl ou H₂SO₄), mais la réaction est exothermique et peut s'emballer. Elle nécessite un refroidissement constant et son développement pour un procédé industriel peut s'avérer difficile et dangereux.

Tous les autres résultats présentent des rendements inférieurs à 15% et peuvent nécessiter des conditions de température ou de pression importante (entrée 2 : T = 300 °C et P = 300 bar ; entrée 3 : T = 450 °C).

L'entrée 7 montre l'utilisation d'un plasma de diazote (et l'ajout d'aniline dans le benzène avant la réaction) pour parvenir à un rendement de 8,7% en aniline. Cette réaction est mise en place dans un réacteur DBD avec un plasma de gaz qui passe sur un film liquide statique qui peut être ou non en contact avec une silice et/ou un oxyde comme catalyseur. Divers produits aminés sont obtenus comme l'aniline et la diphenylamine. Cette réaction d'amination du benzène est très proche du sujet traité ici. Les différences majeures sont liées à la nature du gaz (diazote ou ammoniac), l'utilisation ou non d'un catalyseur et enfin l'utilisation d'un procédé continu ou non.

Une voie d'amination d'alcène en utilisant un plasma d'ammoniac a été développée dans une autre équipe [39]. Cette étude porte sur l'éthylène puis sur l'octène avec des rendements en produits aminés de 17% et 14% respectivement. Cette synthèse est effectuée avec un DBD en flux continu. Néanmoins, le substrat doit être gazeux (éthylène) ou être dilué dans une phase gazeuse (octène) pour ensuite réagir en phase gazeuse.

Au sein de l'équipe 2PM, des études ont déjà été réalisées sur l'amination [127; 8]. Elles portaient sur le cyclohexane et ont été effectuées dans un réacteur similaire à celui utilisé cette thèse. Ce sont des réactions avec une interface entre un plasma d'ammoniac et un liquide et les rendements obtenus sont de l'ordre de 3%.

Tableau 10 : Liste des différentes voies de synthèses de l'aniline à partir du benzène en une seule étape

Entrée	Source	Conditions	Catalyseur	Espèces	Résultats
1	[128]	T _{amb} λ = 300 nm	Co et photo-catalyseur	NH ₃ et HCN	Conversion 16% Sélectivité 89% Rendement 14%
2	[129]	T = 300 °C P = 300 bar	Rh/Ni-Mn/K-TiO ₂		Conversion 10% Sélectivité >95% Rendement 9,5%
3	[130]	Dans un PFR ⁵ ou un CSTR ⁶ T = 450 °C	Ru/Al ₂ O ₃	NH ₃ gazeux	Rendement 1,21%
4	[131]	T = 80 °C	NaVO ₃	CH ₃ COOH, H ₂ O, HCl, NH ₂ OH.HCl	Rendement 64%
5	[132]	T = 90 °C	V ₂ O ₅ /TiO ₂ ou Pd avec MoO ₃ /SiO ₂	H ₂ SO ₄ , CH ₃ COOH et NH ₂ OH	Rendement 48% ou 51%
6	[133]	T = 60 °C	Cu/SiO ₂	NH ₃ , H ₂ O, H ₂ O ₂	Rendement 5,4% Sélectivité 74%
7	[65]	T _{amb}	MgO sur SiO ₂ Aniline (4% vol) dans le benzène avant la réaction	Plasma de N ₂	Rendement 8,7%
8	[134]	T _{amb} , λ = 254 – 365 – 405 nm	Pt/TiO ₂	NH ₃ aqueuse	Sélectivité 97% Rendement 0,028%
9	[135]	T = 50 °C λ = 365-370 nm	Ti-V-MCM-41	NH ₃ gazeux, H ₂ O ₂	Sélectivité 90% Rendement 6%

L'aniline est une molécule très utilisée en chimie organique à l'heure actuelle, que ce soit pour la synthèse de polymère, de médicaments ou d'autres applications. Industriellement, sa synthèse est effectuée principalement en passant par le nitrobenzène, formé à partir du benzène. Des recherches sont effectuées pour améliorer le procédé d'hydrogénation du nitrobenzène. De plus, plusieurs voies de synthèses sont étudiées pour former l'aniline directement à partir du benzène en une seule étape mais toutes ces réactions nécessitent l'utilisation d'un catalyseur. Trois approches pour « aminer » des réactifs avec un plasma ont été développés récemment. La première

⁵ Plug Flow Reactor (PFR) = réacteur à écoulement piston

⁶ Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) = Réacteur Parfaitement Agité Continu

utilisant un plasma d'ammoniac nécessite le passage du réactif à l'état gazeux, La deuxième utilise un plasma de diazote mais requiert l'utilisation d'un catalyseur pour obtenir un rendement de 6,5% en aniline. La troisième méthode consiste à utiliser un plasma d'ammoniac au contact du cyclohexane dans un microréacteur gaz/liquide ; cette méthode a été développée au sein de l'équipe 2PM dans une thèse antérieure. Parvenir à synthétiser de l'aniline à partir du benzène liquide dans un plasma d'ammoniac sans catalyseur pourrait permettre de mettre en avant une nouvelle méthode de synthèse de ce produit.

B. Analyse du plasma de NH₃ par spectroscopie d'émission optique

L'ammoniac est un gaz composé de quatre atomes et dont le spectre d'émission optique a déjà été décrit dans la littérature [136–138] mais à des conditions différentes de celles utilisées dans cette thèse (Tableau 11) notamment au niveau de la pression. À pression atmosphérique le plasma d'ammoniac est très peu lumineux ce qui complique son étude alors que cela est facilité à basse pression. Le spectre d'émission optique de ce gaz a déjà été étudié par A. Lepoêtre durant sa thèse [127] dans des conditions similaires à cette thèse. Il y a montré que deux pics à 336 nm et 337 nm sont visibles et qui correspondent respectivement au radical biradicaux NH° et au N₂^{*}, tous les deux formés dans un plasma d'ammoniac. L'étude avait été effectuée avec un mélange de NH₃ et d'Argon afin d'augmenter la luminosité du plasma.

Tableau 11 : Comparaison des différentes méthodes de génération d'un plasma d'ammoniac pour analyse par l'OES

Source	Type de décharge	Fréquence (MHz)	Puissance (W)	Pression (Pa)
[136]	Radiofréquence	13,56	325	50
[137]	Radiofréquence	13,56	50 à 1000	10 à 90
[138]	Radiofréquence	13,56	100 à 400 W	133,322
Cette thèse	DBD	2 ^E -3	1 à 4 W	101325

Ici, le plasma a été caractérisé avec du NH₃ pur mais en utilisant un appareil moins précis (Ocean Optics Maya Pro 2000 spectrometer avec un réseau de 200 à 1200 nm) c'est pourquoi le spectre permet de voir des pics caractéristiques du NH₃ nettement (comme visible sur la Figure 40) mais ne distingue pas les 2 pics du biradical NH° et du N₂. Néanmoins, les mesures mettent en évidence la décomposition de l'ammoniac avec formation de N₂ et du biradical NH°. Cela a aussi été constaté dans d'autres analyses du spectre d'ammoniac [138].

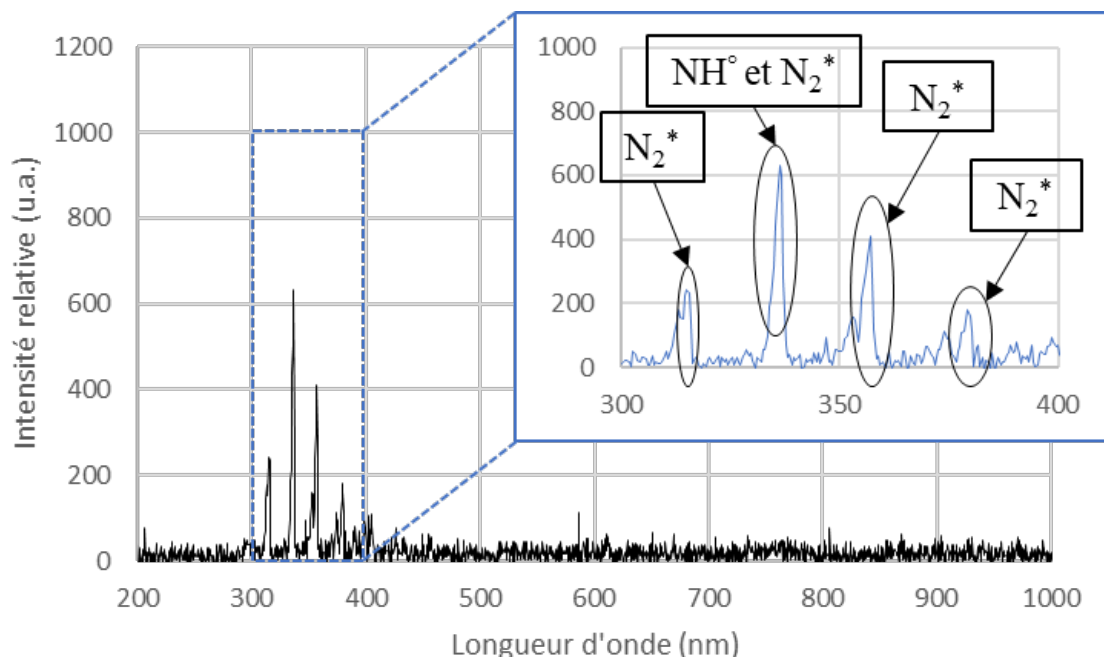


Figure 40 : Spectre d'émission optique d'un plasma de NH_3 . Conditions expérimentales : NH_3 pure à 10 mL/min dans un Biflow 2.7 avec des électrodes de cuivre et un espace laissé à 15 kV et 1 kHz

En plus des espèces NH° (biradical) et N_2 caractérisées ici, d'autres espèces sont formées dans un plasma d'ammoniac. En effet, il a été montré [139] que du radical NH_2° (très difficilement visible par OES) et du H_2 sont aussi présents ainsi que N_2H_2 et N_2H . Le radical majoritairement formé est le NH_2° [139] et les mécanismes présentés par la suite seront basés sur cette espèce.

La spectroscopie d'émission optique du plasma d'ammoniac couplée à une étude bibliographique montre qu'il y a différents types de radicaux dans le plasma de NH_3 et que les biradicaux NH° sont les plus visibles. Les mécanismes d'amination sont basés sur les radicaux NH_2° qui ne sont pas visibles avec l'OES mais présents dans le plasma.

II. Amination directe du benzène par un plasma d'ammoniac

A. Expérience préliminaire du benzène au contact d'un plasma d'ammoniac

Le benzène a été traité avec un plasma d'ammoniac dans les conditions suivantes : un débit de liquide de 12 $\mu\text{L}/\text{min}$ (correspondant à un temps de séjour de 50 secondes dans le réacteur), un débit de gaz de 4 mL/min, un signal électrique sinusoïdal de 20 kV à 2 kHz, et une température de 20°C. La solution collectée en sortie est de couleur jaune. Comme le montre le chromatogramme (Figure 41), la solution sortant du microréacteur contient plusieurs produits (identifiés par leur spectre de masse à l'aide de la base de données du NIST). Ces produits ont été classés en trois catégories : (i) produits hydrogénés/insaturés (cyclohexadiène et cyclohexène), (ii) produits

aminés (aniline, deux cyclohexadièneamines différentes et une cyclohexèneamine), et (iii) dimères (diphényle mais aussi des dimères avec des cycles non aromatiques insaturés).

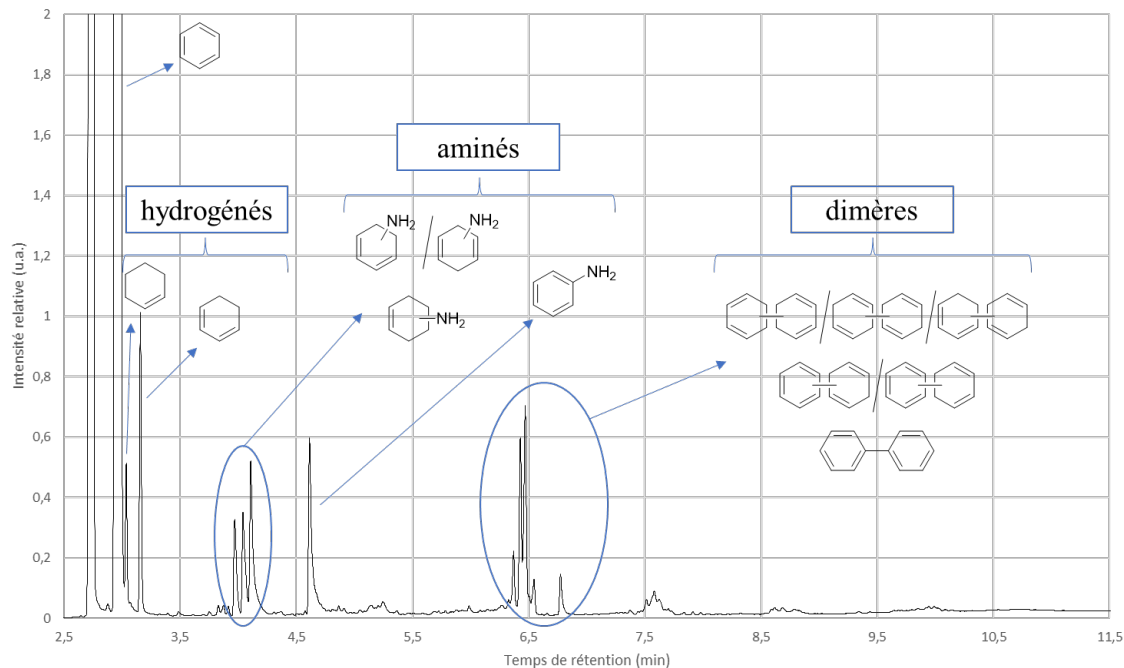


Figure 41 : Analyse par GC/MS après réaction d'un plasma d'ammoniac (4 mL/min, 20 kV, 2 kHz, 2 W, 20 °C) et le benzène (12 µL/min) dans un Biflow équipé d'électrodes en scotch de cuivre

Le chromatogramme révèle que 49% des produits sont aminés. Parmi ces produits, 35% sont associés à l'aniline, ce qui donne une sélectivité globale pour l'aniline de 17%. Dans ce chromatogramme, aucun produit poly-aminé n'est visible et les dimères ne contiennent pas d'azote (masses des potentiels dimères aminés recherchées et non trouvées dans le spectre).

B. La réactivité du benzène et des produits dans le plasma

1. Les réactions proposées

Dans un plasma, il a été montré précédemment que l'ammoniac se dissocie pour former notamment des radicaux H° et NH_2° (Réaction 1) et en moindre quantité le biradical NH° . Il apparaît que le benzène peut être activé de différentes manières dans le plasma. Il peut soit :

- (i) Réagir avec les radicaux H° pour former les radicaux cyclohexadiényles ($C_6H_7^\circ$) et phényles ($C_6H_5^\circ$) (Réactions 2 et 3)
- (ii) Réagir avec les radicaux NH_2° pour former le radical phényle $C_6H_5^\circ$ (Réaction 4)
- (iii) Réagir avec les électrons générés par le plasma (Réaction 5).

D'après la littérature, les réactions 3 et 4 ont des constantes cinétiques inférieures d'environ quatre ordres de grandeur à la réaction 2 (Tableau 18). Par conséquent, la réaction du benzène avec des radicaux issus de l'ammoniac donne presque exclusivement le radical cyclohexadiényle ($C_6H_7^\circ$). Si l'on suppose que l'aniline est formée par la recombinaison du radical phényle et des

radicaux aminés NH_2° (Réaction 6), l'activation directe du benzène par impact électronique avec rupture d'une liaison C-H (Réaction 5) ne peut pas être négligée vu que la sélectivité en aniline est de 17%.

Tableau 12 : Liste des réactions (1) à (6)

Réaction 1	$\text{NH}_3 + e^- \rightarrow \text{NH}_2^\circ + \text{H}^\circ + e^-$
Réaction 2	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7^\circ$
Réaction 3	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{H}_2$
Réaction 4	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NH}_2^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{NH}_3$
Réaction 5	$\text{C}_6\text{H}_6 + e^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{H}^\circ$
Réaction 6	$\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{NH}_2^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

L'activation du benzène dans un plasma d'ammoniac conduit donc à la formation des radicaux $\text{C}_6\text{H}_7^\circ$ et $\text{C}_6\text{H}_5^\circ$ principalement par les réactions 2 et 5. Une fois le radical phényle formé, il peut réagir avec (i) des radicaux NH_2° pour produire de l'aniline (Réaction 6), des radicaux H° pour reformer du benzène (Réaction 7) et (ii) lui-même (Réaction 8) ou un radical cyclohexadiényle (Réaction 9) pour former des dimères. De même, le radical $\text{C}_6\text{H}_7^\circ$ (issu de la Réaction 2) peut réagir (i) avec des radicaux NH_2° pour produire de la cyclohexadiénamine (Réaction 10), (ii) avec des radicaux H° pour former du cyclohexadiène (Réaction 11) et (iii) avec lui-même pour former des dimères (Réaction 12).

Tableau 13 : Liste des réactions 7 à 11

Réaction 7	$\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$
Réaction 8	$\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{C}_6\text{H}_5^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$
Réaction 9	$\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{C}_6\text{H}_7^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_7$
Réaction 10	$\text{C}_6\text{H}_7^\circ + \text{NH}_2^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{NH}_2$
Réaction 11	$\text{C}_6\text{H}_7^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8$
Réaction 12	$\text{C}_6\text{H}_7^\circ + \text{C}_6\text{H}_7^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_7$

Pour expliquer la formation de cyclohexène et de cyclohexèneamine, il est supposé que les cyclohexadiènes formés pourraient être activés, de la même manière que le benzène, pour former le radical cyclohexadiényle (Réaction 13) et le radical cyclohexényle ($\text{C}_6\text{H}_9^\circ$) (Réaction 14). Le radical cyclohexadiényle pourra réagir comme décrit précédemment (Réactions 9 à 12). Le radical $\text{C}_6\text{H}_9^\circ$ pourra lui former de la cyclohexèneamine (Réaction 15), du cyclohexène (Réaction 16) et des nouveaux dimères (Réactions 17 à 19).

Tableau 14 : Liste des réactions 12 à 18

Réaction 13	$C_6H_8 + e^- \rightarrow C_6H_7^\circ + H^\circ$
Réaction 14	$C_6H_8 + H^\circ \rightarrow C_6H_9^\circ$
Réaction 15	$C_6H_9^\circ + NH_2^\circ \rightarrow C_6H_9NH_2$
Réaction 16	$C_6H_9^\circ + H^\circ \rightarrow C_6H_{10}$
Réaction 17	$C_6H_9^\circ + C_6H_5^\circ \rightarrow C_6H_9C_6H_5$
Réaction 18	$C_6H_9^\circ + C_6H_7^\circ \rightarrow C_6H_9C_6H_7$
Réaction 19	$C_6H_9^\circ + C_6H_9^\circ \rightarrow C_6H_9C_6H_9$

Même si l'ensemble de ces 19 réactions permet d'expliquer la formation de tous les produits obtenus (Figure 41), d'autres réactions sont encore possibles et proposées. Les radicaux phényle, cyclohexadiényle et cyclohexényle peuvent réagir entre eux sans forcément former des dimères mais en formant deux composés (benzène et/ou cyclohexadiène et/ou cyclohexène) par des réactions de recombinaison (Réactions 20 à 23). Les radicaux issus de l'ammoniac (Réaction 1 formant les radicaux NH_2° et H°) peuvent réagir entre eux pour former du N_2H_4 (Réaction 24), du H_2 (Réaction 25) et reformer du NH_3 (Réaction 26).

Tableau 15 : Liste des réactions 19 à 26

Réaction 20	$C_6H_5^\circ + C_6H_7^\circ \rightarrow 2 C_6H_6$
Réaction 21	$C_6H_7^\circ + C_6H_9^\circ \rightarrow 2 C_6H_8$
Réaction 22	$C_6H_5^\circ + C_6H_9^\circ \rightarrow C_6H_6 + C_6H_8$
Réaction 23	$C_6H_7^\circ + C_6H_7^\circ \rightarrow C_6H_6 + C_6H_6$
Réaction 24	$NH_2^\circ + NH_2^\circ \rightarrow N_2H_4$
Réaction 25	$H^\circ + H^\circ \rightarrow H_2$
Réaction 26	$NH_2^\circ + H^\circ \rightarrow NH_3$

Le benzène peut être activé, par les radicaux issus de la décomposition de l'ammoniac et par des électrons de 2 manières principales dans le plasma pour former des radicaux phényle ($C_6H_5^\circ$) et cyclohexadiényle ($C_6H_7^\circ$). Ces deux radicaux peuvent réagir avec des radicaux NH_2° et H° issus du plasma d'ammoniac pour former (i) du benzène et du cyclohexadiène ou (ii) des produits aminés mais peuvent aussi réagir entre eux pour former (iii) des dimères. Le cyclohexadiène formé peut à son tour être activé dans le plasma de la même façon que le benzène pour former le radical cyclohexényle ($C_6H_9^\circ$) qui pourra réagir lui aussi de la même façon que les radicaux $C_6H_5^\circ$ et $C_6H_7^\circ$. Cela expliquerait la formation du cyclohexène et de la cyclohexèneamine.

2. Influence de la pression de vapeur saturante du réactif et des produits sur le mécanisme d'amination

Il est notable qu'aucun produit poly-aminé ou dimère aminé n'a été formé dans le microréacteur plasma/liquide. Ce résultat indiquerait que les dimères et les produits mono-aminés ne peuvent pas réagir à nouveau une fois formés dans le réacteur. A l'inverse, comme du cyclohexène et de la cyclohexèneamine sont formés, il apparaît que les cyclohexadiènes formés

pourraient réagir dans une nouvelle réaction comme proposé précédemment. Ces observations peuvent être expliquées par la pression de vapeur saturante des produits (Tableau 16) (les pressions de vapeur saturante de la cyclohexadièneamine et de la cyclohexèneamine ne sont pas connues mais il est supposé qu'elles se situent entre celles de l'aniline et de la cyclohexylamine).

Compte tenu de leur faible pression de vapeur, il est probable que les produits aminés et les dimères se condensent facilement une fois créés et passent en phase liquide pour y rester, où ils sont moins exposés aux espèces réactives issus du plasma. D'autre part, du fait de la grande volatilité du cyclohexadiène et du cyclohexène, la phase gazeuse est riche en ces deux composés qui peuvent alors réagir à nouveau avec les espèces actives générées par le plasma. Cela confirme que les réactions plasma/liquide se produisent principalement dans la phase gazeuse ou à l'interface, comme cela a déjà été supposé dans la littérature [6]. L'influence de la pression de vapeur saturante sur le procédé sera évaluée plus tard dans le chapitre (influence de la température, utilisation d'un solvant, comparaison de 2 alcènes linéaires avec des pressions de vapeurs différentes).

Tableau 16 : Pressions de vapeurs saturantes du benzène et de produits formés au contact d'un plasma d'ammoniac

Nom	Type de produit	Pression de vapeur saturante à 20 °C (mbar)
Benzène	Réactif	100,1
1,3-cyclohexadiène	Produits hydrogénés	103,1
1,4-cyclohexadiène		-
Cyclohexène		93,8
Aniline		0,58
Cyclohexadièneamine	Produits aminés	-
Cyclohexèneamine		-
Cyclohexylamine		9,08
Biphényle	Dimère	0,02

Afin de vérifier que l'amine produite reste en phase liquide, une expérience a été faite avec de la cyclohexylamine à une concentration de 1 mol/L (1M) dans du benzène et un plasma d'ammoniac. Il apparait que seul un produit en plus est obtenu en quantité non négligeable. Ce produit pourrait être la méthylecyclohexylamine issue de la fragmentation de la cyclohexylamine. La cyclohexylamine, même en plus forte concentration que lorsqu'elle est obtenue après la réaction d'amination du benzène, ne semble pas réagir de façon assez importante pour former de nouveaux produits à part un (dans le réacteur, la concentration en produits aminés après plasma est de 0,15M avec 1,4% de rendement). Cela confirme l'hypothèse que la cyclohexylamine formée dans le réacteur lors de l'amination du benzène ne va pas réagir à nouveau. Même si la cyclohexylamine sort au même endroit qu'une autre amine issue du benzène (visible en Annexe 5 : Chromatogrammes de l'amination du benzène en solvant), ce sont bien deux amines distinctes. Le benzène pur ne forme pas de cyclohexylamine au contact d'un plasma d'ammoniac.

La pression de vapeur saturante joue un rôle déterminant dans les mécanismes proposés lors de l'amination directe du benzène avec un plasma d'ammoniac. Elle permet d'expliquer

pourquoi aucun produit poly-aminé ou dimère aminé n'est formé (non-réaction des produits aminés et des dimères car ils restent en phase liquide) et pourquoi les produits hydrogénés (comme les cyclohexadiènes) semblent réagir à nouveau pour former de nouveaux produits (cyclohexène et cyclohexèneamine).

C. Conclusion

L'étude de l'amination du benzène avec un plasma d'ammoniac a permis de mettre en évidence la formation de 3 groupes de produits : (i) les hydrogénés, (ii) les aminés (composés d'amminés hydrogénés et de l'aniline) et (iii) les dimères. Une fois tous les produits analysés, une liste des différentes réactions possibles a été proposée. Enfin, d'après l'absence de produits poly-aminés et la présence de cyclohexène il a été conclu que la pression de vapeur saturante jouait un rôle déterminant sur la réactivité du réactif et des produits. Par exemple les dimères et les produits aminés passent en phase liquide et ne réagissent plus une fois formés alors que le cyclohexadiène reste en phase gazeuse et peut réagir à nouveau pour former du cyclohexène ou des produits aminés ou des nouveaux dimères. Maintenant qu'une liste des possibles réactions a été faite, il est possible de mettre en place une simulation cinétique du procédé d'amination du benzène.

III. Simulation sur COMSOL

COMSOL Multiphysics est un logiciel, présenté dans le Chapitre 2, qui permet de faire de nombreux types de simulation différents et est utilisé dans la thèse afin de simuler cinétiquement les réactions qui peuvent avoir lieu dans le réacteur entre le benzène et un plasma d'ammoniac.

A. Objectifs de la simulation

La simulation de la réaction d'amination, à l'aide des cinétiques de réaction, a plusieurs objectifs : (i) vérifier que l'ensemble des réactions proposées permet d'obtenir un modèle assez proche de la réalité, (ii) voir si une sélectivité parfaite en aniline ou en produits aminés est possible en jouant sur les paramètres plus largement qu'avec des expériences en laboratoire et (iii) aider à comprendre l'influence des paramètres étudiés en laboratoire.

B. Construction et mise en place du modèle

1. Premières hypothèses

Pour lancer la simulation sur COMSOL Multiphysics, différentes hypothèses ont été posées en premier lieu. Tout d'abord, il est supposé que toutes les réactions aient lieu en phase gazeuse et que les cinétiques utilisées peuvent donc être issues de réactions expérimentalement faites en phase gazeuse. Deuxièmement, les radicaux générés à chaque décharge dans le plasma (issus des réactions 1, 6 et 13) sont directement créés à l'aide d'une source supplémentaire dans le modèle et leurs concentrations sont fixées à : (i) $10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le radical NH_2° d'après des travaux précédents [127], (ii) $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le benzène ce qui correspond à une activation de

1000 ppm du benzène présent dans la phase gazeuse à 20 °C (Tableau 17) et (iii) $10^E-3 + 4,1^E 3 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (la somme des radicaux NH_2° et $\text{C}_6\text{H}_5^\circ$) pour le radical H° . Enfin, le gaz et le liquide ont été supposés en équilibre thermodynamique à tout moment.

Tableau 17 : Conversion de la pression de vapeur saturante du benzène à sa concentration en phase gazeuse à l'aide de la loi des gaz parfaits

Pression de vapeur saturante du benzène à 20 °C (bar)	Concentration de benzène dans la phase gazeuse à 20 °C (mol/m^3)
0,100	4,10

2. Les réactions du modèle

Le modèle cinétique est constitué de 24 réactions présentées dans le Tableau 18. Par rapport aux 26 réactions présentées précédemment, les réactions manquantes sont les réactions correspondant à l'activation de l'ammoniac, du benzène et du cyclohexadiène avec des électrons. La réaction 13 n'est pas prise en compte dans le modèle car elle est trop difficile à mettre en place du fait que le cyclohexène est à la fois un produit et un réactif et que cette réaction implique de générer des radicaux $\text{C}_6\text{H}_7^\circ$ à chaque décharge de la même façon que l'activation de l'ammoniac et du benzène. De plus, un équilibre liquide/vapeur est ajouté (en tant que réaction dans le modèle COMSOL) pour le cyclohexène afin qu'une partie ce produit passe théoriquement dans la simulation en phase liquide.

En raison de leur faible volatilité, aucune réaction entre les dimères ou les produits aminés et les espèces réactives du plasma n'a été prise en compte. Cela est en accord avec les résultats obtenus et présentés dans la partie précédente.

3. Les cinétiques du modèle

Les constantes cinétiques ont été obtenues auprès du NIST, sauf quand elles sont inconnues de la littérature scientifique actuelle. Dans ce cas-là, la cinétique a été fixée à $4^E-11 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ car c'est la moyenne de toutes les cinétiques connues sauf pour les réactions de dimérisation basées sur une cinétique connue de dimérisation (réaction 8). La liste des réactions et leurs cinétiques entrées dans COMSOL sont présentées dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Liste des réactions dans le modèle COMSOL et leurs constantes cinétiques

Types de réaction	n°	Constantes cinétiques			Réaction	Source
		A (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	n	Ea (kJ/mol)		
Formation de radicaux	3	6,71E-11	-	18,04	$C_6H_6 + H^\circ \rightarrow C_6H_7^\circ$	[140]
	5	6,00E-12	-	60,59	$C_6H_6 + H^\circ \rightarrow C_6H_5^\circ + H_2$	[141]
	4	3,60E-13	-	52,38	$C_6H_6 + NH_2^\circ \rightarrow C_6H_5^\circ + NH_3$	[142]
	14	1,73E-12	-	-	$C_6H_8 + H^\circ \rightarrow C_6H_9^\circ$	[143]
Formation de produits hydrogénés	11	4E-11	-	-	$C_6H_7^\circ + H^\circ \rightarrow C_6H_8$	-
	16	4E-11	-	-	$C_6H_9^\circ + H^\circ \rightarrow C_6H_{10}$	-
Formation de produits aminés	10	4E-11	-	-	$C_6H_7^\circ + NH_2^\circ \rightarrow C_6H_7NH_2$	-
	7	4E-11	-	-	$C_6H_5^\circ + NH_2^\circ \rightarrow C_6H_5NH_2$	-
	15	4E-11	-	-	$C_6H_9^\circ + NH_2^\circ \rightarrow C_6H_9NH_2$	-
Dimérisation	8	2,31E-11	-	0,47	$C_6H_5^\circ + C_6H_5^\circ \rightarrow C_6H_5C_6H_5$	[144]
	9	2,31E-11	-	0,47	$C_6H_5^\circ + C_6H_7^\circ \rightarrow C_6H_5C_6H_7$	-
	12	2,31E-11	-	0,47	$C_6H_7^\circ + C_6H_7^\circ \rightarrow C_6H_7C_6H_7$	-
	18	2,31E-11	-	0,47	$C_6H_7^\circ + C_6H_9^\circ \rightarrow C_6H_7C_6H_9$	-
	17	2,31E-11	-	0,47	$C_6H_5^\circ + C_6H_9^\circ \rightarrow C_6H_5C_6H_9$	-
	19	2,31E-11	-	0,47	$C_6H_9^\circ + C_6H_9^\circ \rightarrow C_6H_9C_6H_9$	-
Autres réactions	6	1,63E-10	-	0,15	$C_6H_5^\circ + H^\circ \rightarrow C_6H_6$	[140]
	20	4E-11	-	-	$C_6H_5^\circ + C_6H_7^\circ \rightarrow 2 C_6H_6$	-
	21	4E-11	-	-	$C_6H_7^\circ + C_6H_9^\circ \rightarrow 2 C_6H_8$	-
	22	4E-11	-	-	$C_6H_9^\circ + C_6H_5^\circ \rightarrow C_6H_8 + C_6H_6$	-
	23	9,61E-12	-	-	$C_6H_7^\circ + C_6H_7^\circ \rightarrow C_6H_6 + C_6H_8$	[145]
	24	2,5E-11	-	-	$NH_2^\circ + NH_2^\circ \rightarrow N_2H_4$	[146]
	26	2,5E-11	-	-	$NH_2^\circ + H^\circ \rightarrow NH_3$	[146]
	25	2,5E-11	-	-	$H^\circ + H^\circ \rightarrow H_2$	[146]

4. Comparaison des résultats expérimentaux et issus de la simulation

La simulation a donné des sélectivités de 11% pour l'aniline, 35% pour les produits aminés-hydrogénés, 11% pour les produits hydrogénés et 43% pour les dimères. En comparaison, les expériences ont montré des sélectivités de 16%, 31%, 20% et 33%, respectivement. La simulation a également donné un rendement total de 2,1% pour les produits aminés, alors qu'il a été calculé à 1,4% ± 0,1 dans les expériences. Les différences peuvent être expliquées par (i) les incertitudes liées aux termes sources simulant la dissociation du NH₃ et du benzène dans le plasma, (ii) au modèle cinétique pas forcément complet de toutes les réactions qui ont lieu dans le plasma et (iii) aux valeurs de certaines constantes cinétiques qui ont été fixées par défaut.

Malgré les différences entre le modèle cinétique COMSOL et les résultats expérimentaux, le modèle sera utilisé pour étudier les tendances de sélectivités lors du changement de certains paramètres du procédé et aider à comprendre l'influence de ces changements. En effet, l'objectif avec ce modèle est d'essayer d'être assez proche de la réalité afin de voir les tendances qui se

dégagent quand un paramètre varie dans le but d'aider à la compréhension des mécanismes mais il n'est pas là pour prévoir parfaitement les résultats expérimentaux.

5. Temps de vie des radicaux et diffusion dans la phase gazeuse

La simulation COMSOL permet de voir l'évolution des radicaux pendant une décharge. La simulation est alors effectuée sur une seule décharge et les concentrations des radicaux sont tracées à partir des données obtenues dans COMSOL (Figure 42).

La concentration des radicaux atteint un maximum au moment de la décharge (à $t=0$ sec) sauf pour les radicaux $C_6H_7^\circ$ qui sont formés suite à la génération de radicaux par la décharge (maximum à $t=6,48 \mu\text{sec}$).

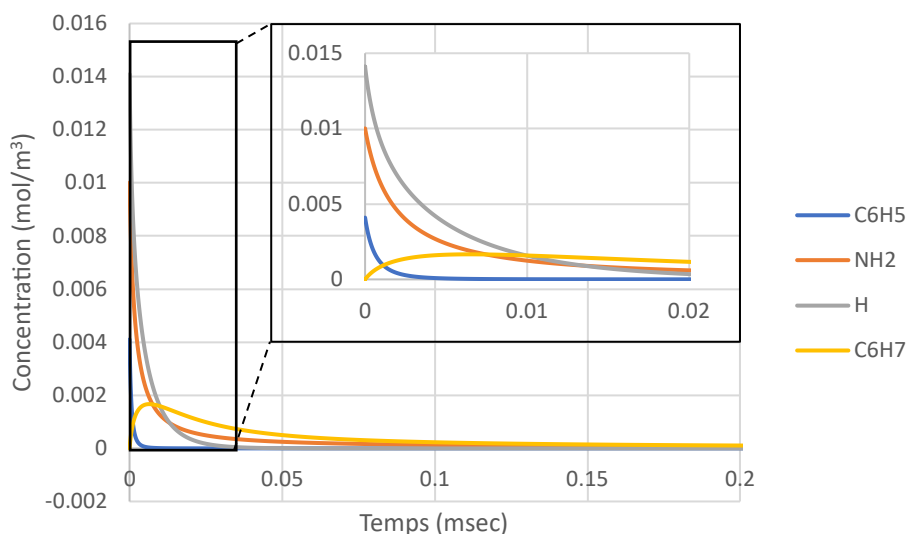


Figure 42 : Evolution de la concentration des radicaux suite à la génération d'une décharge dans le plasma par la simulation COMSOL (concentration en benzène dans la phase gazeuse de $4,1 \text{ mol/m}^3$, concentration en ammoniac de $41-4,1=36,9 \text{ mol/m}^3$, taux de dissociation 1000 ppm)

Les radicaux sont consommés par différentes réactions (Tableau 19). Les radicaux NH_2° vont surtout réagir avec des radicaux H° pour reformer du NH_3 (55% des radicaux NH_2° réagissent vers du NH_3). Les radicaux H° vont former du NH_3 (39% des radicaux H° réagissent pour former du NH_3 et 24% pour du benzène). Les radicaux issus du benzène vont former du benzène (82% des radicaux $C_6H_5^\circ$ réagit avec un radical H° et reforme du benzène) et du cyclohexadiène (37% des radicaux $C_6H_7^\circ$ réagissent avec un radical H° et 30% entre eux).

Tableau 19 : Concentration maximale des différents produits après une décharge (concentration initiale en benzène $4,1 \text{ mol/m}^3$, concentration initiale en NH_3 $36,9 \text{ mol/m}^3$)

Concentration maximale (mmol/m ³)	N ₂ H ₄	NH ₃	H ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₇ NH ₂	C ₆ H ₉ NH ₂	C ₁₂ H ₁₀	C ₁₂ H ₁₂	C ₁₂ H ₁₄
	2,3	5,5 ⁷	7	3.3	0,6	1,5	0,1	7,5 ^E -2	2,5 ^E -2	0,76

⁷ Sans considérer le NH_3 déjà existant, ceci est la concentration de NH_3 reformé à partir des radicaux NH_2° et H°

Afin d'évaluer précisément la durée de vie des radicaux, dans le Tableau 20 sont présentés les temps pour que 50% et 95% de chaque radical soit consommé. Il faut 0,03 ms pour que 95% des radicaux soient consommés. Ainsi, même si les décharges venaient à être plus fréquentes, il faudrait une décharge toutes les 0,03 ms soit une fréquence de 33 kHz pour que des radicaux de la première décharge soient encore présents dans la deuxième et aient une potentielle influence.

Tableau 20 : Temps de consommation de 50% et 95% des radicaux issus du benzène et de l'ammoniac dans la décharge (concentration en benzène dans la phase gazeuse de 4,1 mol/m³, concentration en ammoniac de 41-4,1=36,9 mol/m³, taux de dissociation 1000 ppm)

Radical	C ₆ H ₅ [°]	NH ₂ [°]	H [°]	C ₆ H ₇ [°]	Total
Concentration maximale (mmol/m ³)	4,1	10	14,1	1,66 (à 6.48 ^E -3 msec)	28,2
T _{demi-vie} (msec)	4,62 ^E -4	1,65 ^E -3	1,58 ^E -3	3,03 ^E -2	1,65 ^E -3
T _{95%} (msec)	2,87 ^E -3	2,40 ^E -2	1,50 ^E -2	2,56 ^E -1	2,80 ^E -2

Afin de voir si les radicaux auront le temps d'aller jusqu'à la phase liquide, il est possible de comparer leur durée de vie au temps de diffusion des espèces de la phase gazeuse à la phase liquide (calculé selon l'Équation 13). La vitesse de diffusion dans un milieu est définie par un coefficient de diffusion D (m².s⁻¹) qui dépend du milieu et qui vaut environ 10⁻⁵ m²/s dans un gaz à 20 °C.

Équation 13 : Calcul du temps de diffusion

$$t_{diffusion} = \frac{l^2}{D} = \frac{(150 \mu m)^2}{10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}} = 2,25 ms$$

Le temps de diffusion pour parvenir à la phase liquide à partir du centre du canal de gaz étant supérieur au temps de vie des radicaux, il est très improbable que des réactions puissent avoir lieu dans la phase liquide du réacteur. Cela est en accord avec la conclusion que les réactions se passent majoritairement dans la phase gazeuse.

Si la concentration en benzène dans la phase gazeuse pouvait diminuer à 0,41 mol/m³ ou 0,041 mol/m³ en utilisant un solvant par exemple, la durée de vie des radicaux serait alors différente comme présentée dans le Tableau 21 (les différentes évolutions des concentrations pour les deux nouvelles concentrations initiales en benzène sont présentées en Annexe 4 : Consommation des radicaux dans la simulation COMSOL Multiphysics de l'amination). Les radicaux C₆H₇[°] ont une durée de vie supérieure à la milli seconde quand la concentration en benzène est de 0,041 mol/m³. Ainsi, si le benzène est utilisé dilué dans un solvant, il est possible que les radicaux du benzène puissent rejoindre la phase liquide et réagir avec le solvant.

Tableau 21 : Temps de consommation de 50% et 95% des radicaux issus du benzène et de l'ammoniac dans la décharge (concentration en benzène dans la phase gazeuse fixée à 0,41 et 0,041 mol/m³, concentration en ammoniac de 40,59 et 40,959 mol/m³, taux de dissociation de 1000 ppm)

Concentration initiale	Radical	C ₆ H ₅ [°]	NH ₂ [°]	H [°]	C ₆ H ₇ [°]
0,41 mol/m ³	Concentration maximale (mmol/m ³)	0,41	10	10,41	0,33 à (3,23E-2 ms)
	T _{demi-vie} (msec)	6,05 ^{E-4}	1,85 ^{E-3}	9,39 ^{E-3}	0,224
	T _{95%} (msec)	3,13 ^{E-3}	1,93 ^{E-2}	2,43 ^{E-1}	1,6
0,041 mol/m ³	Concentration maximale (mmol/m ³)	0,041	10	10,041	4,1 ^{E-2} (à 8.28 ^{E-2} ms)
	T _{demi-vie} (msec)	5,9 ^{E-4}	1,87 ^{E-3}	1,32 ^{E-2}	2,1
	T _{95%} (msec)	3,05 ^{E-3}	1,84 ^{E-2}	6,86 ^{E-1}	13,8

6. Optimisation du procédé et sélectivité

Avec toutes les réactions possibles dans le plasma il semble qu'obtenir un procédé parfaitement sélectif en produits aminés (en produits hydrogénés aminés et/ou en aniline) est difficile. Avec le modèle COMSOL, il est possible de faire varier les paramètres plus largement et plus rapidement que de façon expérimentale voir même de changer des données dans le but d'étudier théoriquement les solutions qui pourraient amener le procédé à être parfaitement sélectif.

D'après la simulation numérique, en diminuant la concentration en benzène de 4,1 mol/m³ (correspondant à 20 °C) à 0,41 ou même 0,041 mol/m³, la sélectivité en produits aminés atteint un maximum de 55% puis rediminue au profit des hydrogénés (résultats présentés dans le Tableau 22). Ainsi, même si la quantité de dimères peut diminuer, la quantité de produits hydrogénés va augmenter. Enfin, quand la quantité de benzène dans le gaz diminue, le rendement en produits aminés diminue lui aussi, ce qui n'est pas avantageux pour le procédé.

Les raisons du changement de sélectivité et de rendement peuvent être expliquées par le fait que la quantité de benzène activée est directement liée à la concentration du benzène en phase gazeuse (mol/m³) et au coefficient d'ionisation (en ppm) (Équation 14). Plus il y a de benzène en phase gazeuse, plus la sélectivité en dimères et le rendement sont importants. La quantité de radical C₆H₅[°] augmentant, il y aura plus de probabilité qu'il réagisse avec lui-même pour former des dimères. De même, plus de radicaux C₆H₅[°] pourront réagir avec des radicaux NH₂[°] pour former des produits aminés. Cela sera discuté plus tard en faisant l'étude expérimentalement. Finalement, même si les réactions de dimérisation pourraient être évitées en activant très peu de benzène dans le plasma, il y aura toujours des réactions d'hydrogénation. Les radicaux H[°] étant issus du plasma d'ammoniac, ils sont présents en aussi grandes quantités que les radicaux NH₂[°] et peuvent donc entraîner des réactions d'hydrogénations.

Équation 14 : Calcul de la concentration en radical phényle en fonction de la concentration en benzène dans la phase gazeuse et du coefficient d'ionisation

$$\text{Concentration}_{\text{phényle}} = \text{Concentration}_{\text{benzène}} * \text{coefficient d'ionisation}$$

Tableau 22 : Simulation COMSOL ; influence de la concentration en benzène dans la phase gazeuse sur la sélectivité du procédé et le rendement en produits aminés

Concentration en benzène dans la phase gazeuse	Hydrogénés	Amines hydrogénées	Aniline	Dimères	Rendement en produits aminés
4,1 mol/m ³	11	35	11	43	2,1
0,41 mol/m ³	22	55	2	21	1,0
0,041 mol/m ³	58	37	0	4	0,2

Dans la simulation, si les radicaux H° produits par la dissociation de l'ammoniac sont retirés alors la sélectivité en aniline passe à 68% à 20 °C et pourrait théoriquement passer à 95% en diminuant encore la concentration du benzène dans la phase gazeuse (Tableau 23). Il pourrait donc être intéressant de chercher expérimentalement une façon de piéger ces radicaux (non effectué dans cette thèse mais des espèces sont connues pour piéger des radicaux comme le DMSO qui réagit très vite avec les radicaux OH° et permet d'éviter leur réaction avec d'autres espèces dans le milieu par exemple [147]).

Tableau 23 : Simulation COMSOL : sélectivité du procédé et rendement en produits aminés en l'absence de radicaux H°

Concentration en benzène dans la phase gazeuse	Hydrogénés	Amines hydrogénées	Aniline	Dimères	Rendement en produits aminés
4,1 mol/m ³	0	68	0	32	1,2
0,41 mol/m ³	0	95	0	5	0,2
0,041 mol/m ³	0	99	0	1	0,0

Finalement, il apparait par la simulation qu'obtenir une sélectivité de 100% en produits aminés est impossible actuellement. Même si la quantité de dimères pourrait théoriquement être diminuée en limitant la quantité de benzène en phase gazeuse, limiter l'hydrogénation ne serait possible qu'en retirant complètement les radicaux H° qui sont eux-mêmes issus du NH₃.

C. Conclusion

Un modèle COMSOL a été mis au point basé sur les premiers résultats obtenus avec le benzène et un plasma de NH₃. La simulation donne des résultats proches de ceux obtenus expérimentalement malgré des différences potentiellement liées aux différentes hypothèses formulées pour construire le modèle et aux cinétiques parfois supposées qui sont intégrées. Malgré ces différences, la simulation est utilisée théoriquement pour montrer que le procédé ne pourra pas atteindre une sélectivité parfaite en produits aminés. Elle sera utilisée par la suite en parallèle des

résultats expérimentaux pour aider dans la discussion et la compréhension du procédé d'amination du benzène. Arriver à piéger les radicaux H° issus du plasma d'ammoniac apparait comme une solution théorique au problème de sélectivité.

IV. Influence des paramètres opératoires du procédé

Pour améliorer l'efficacité du procédé en termes de rendement et de sélectivité, trois paramètres ont été étudiés : (i) le temps de séjour (contrôlé par le débit), (ii) la pression de vapeur saturante (en jouant sur la température contrôlée par un bain thermostatique ou en utilisant un solvant) et (iii) la puissance du plasma (évaluée par la variation de la tension et de la fréquence du signal électrique). Ces paramètres ont été étudiés à la fois expérimentalement et théoriquement à l'aide de la modélisation COMSOL afin de comprendre leur influence.

A. Influence du temps de séjour

Le temps de séjour est déterminé par le débit de liquide et le volume du réacteur. Comme le volume du réacteur Biflow 2.7 ne change pas, c'est le débit de liquide qui varie dans ces expériences. Afin d'obtenir un écoulement stable du gaz et du liquide dans le réacteur, le débit de gaz est aussi changé. Dans la simulation, le temps de réaction est choisi dans les paramètres initiaux, cela permet de fixer le nombre de décharges qui auront lieu. Les résultats obtenus par l'expérience et par la simulation sont présentés dans la Figure 43.

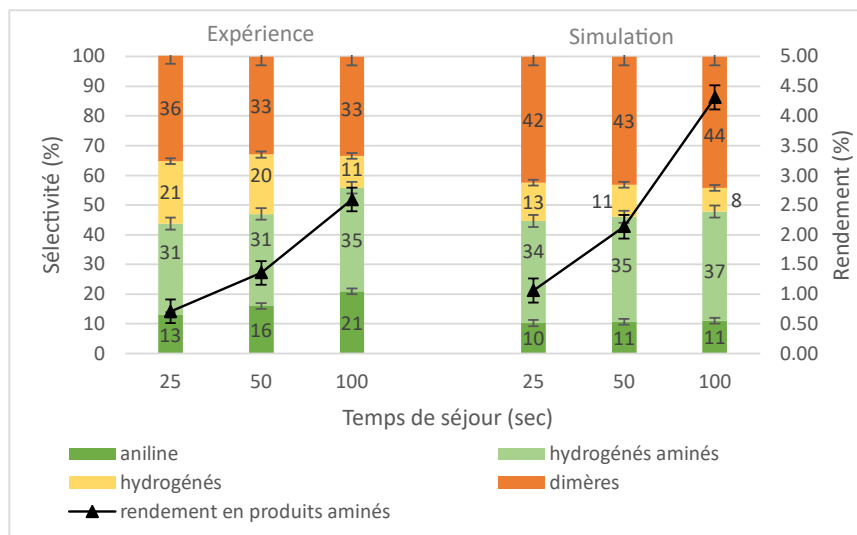


Figure 43 : Influence du temps de séjour sur sélectivités et rendement en produits aminés mesurés expérimentalement et obtenus par la simulation (conditions opératoires : débit de liquide de 6 à 24 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit d'ammoniac de 2 à 8 mL/min , tension 20 kV , fréquence 2 kHz et température 20 $^{\circ}\text{C}$)

D'après la simulation, une augmentation du temps de séjour de 25 à 100 secondes augmente le rendement de 1,1% à 4,3% avec une diminution de la sélectivité en produits hydrogénés (de 13% à 8%). Expérimentalement, entre 25 et 100 secondes la sélectivité pour les produits hydrogénés suit la même tendance (diminution de 21% à 11%) mais une augmentation de la

sélectivité en aniline (13% à 21%) est notable. Le rendement suit également la même tendance puisqu'il augmente d'un facteur 4 passant de 0,7% à 2,6%.

L'augmentation du temps de séjour augmente l'activation du benzène, ce qui accroît la conversion et donc le rendement de tous les produits. La diminution de la sélectivité des produits hydrogénés avec le temps de séjour peut s'expliquer par leur réactivité avec les espèces actives dans le plasma combinée à leur volatilité (ils restent dans la phase gazeuse et ont plus de temps pour réagir). Le rendement en composés aminés augmente comme l'indique la simulation avec un optimum observé expérimentalement à 2,6% avec le temps de résidence le plus élevé (100 secondes). Cette augmentation de rendement peut permettre d'obtenir une concentration plus élevée en produits aminés mais ne permet pas d'augmenter la production en produits aminés car le débit est diminué. Il faudrait alors augmenter la longueur du réacteur pour garder le même débit tout en augmentant le temps de séjour.

B. Influence de la pression de vapeur saturante

Comme le Biflow 2.7 est un réacteur basé sur l'interaction gaz/liquide, une partie du réactif va passer en phase gazeuse selon la pression de vapeur saturante de l'espèce chimique. Cette valeur dépend de la température et de la concentration du substrat dans la phase liquide. Néanmoins, il est aussi possible d'évaluer l'influence de la pression de vapeur saturante en prenant deux espèces proches chimiquement mais possédant des pressions de vapeur saturante différentes (étude effectuée plus tard dans le chapitre dans la partie V. C.).

1. Effet de la Température

Comme le réacteur est isolé électriquement en étant plongé dans un bain d'huile, il est possible de contrôler sa température en utilisant un bain thermostaté et en faisant une agitation dans l'huile. La gamme de température étudiée est comprise entre 20 et 45 degrés car (i) une dimérisation trop importante obstrue le réacteur à température élevée et (ii) le benzène devient solide à 5 °C. Dans la simulation, l'augmentation de température est appréhendée en modifiant la concentration de benzène dans la phase gazeuse initialement. La comparaison expérience/simulation (Figure 44) permet d'identifier les tendances suivantes :

- (i) Expérience : l'augmentation de la température augmente la dimérisation (de 33% à 20 °C à 47% à 45 °C) et diminue la quantité de produits hydrogénés passant de 20% à 9%. Le rendement en produits aminés atteint un maximum à 35 °C puis diminue ensuite à 45°C (21,4% à 20 °C puis 1,8% à 35°C et 1,7% à 45 °C) comme la sélectivité en produits aminés (de 47% à 49% puis 44%). Le rendement maximal obtenu est finalement de 1,8% à 35 °C
- (ii) Simulation : l'augmentation de température conduit à une augmentation de la quantité de dimère qui passe de 43% à 57% alors que la quantité en aniline diminue de 35% à 21% sans variation importante des hydrogénés et des amines hydrogénés (2% de variation). Le rendement en produits aminés augmente continuellement (2,1% à 20 °C puis 2,6% à 35°C et 2,8% à 45 °C).

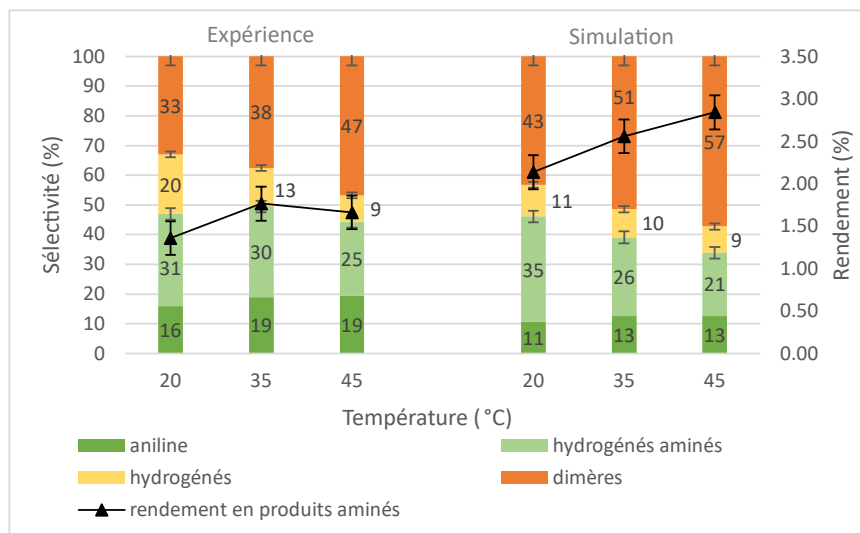


Figure 44 : Comparaison expérience/simulation sur l'évolution des sélectivités et rendement en produits aminés en fonction de la température (conditions opératoires : débit de liquide 12 μ L/min, débit d'ammoniac de 4 mL/min, tension 20 kV, fréquence 2 kHz et température de 20 à 45 °C)

L'augmentation de la quantité de dimère et du rendement en produits aminés peut être liée à une concentration plus élevée de benzène dans la phase gazeuse, lorsque la température est augmentée, car sa pression de vapeur augmente (0,1 bar à 20 °C ; 0,2 bar à 35 °C ; 0,3 bar à 45 °C). Ainsi, plus la température augmente, plus il y a de benzène en phase gazeuse ce qui conduit à une activation plus importante de benzène dans le plasma. L'augmentation de la température augmente la formation de radicaux phényles mais pas celle des radicaux NH_2^\bullet . Comme la dimérisation est liée à deux molécules de benzène, cette réaction a augmenté plus que les autres. Entre 35 °C et 45 °C le rendement diminue expérimentalement malgré une hausse probable de la conversion car la sélectivité en produits aminés diminue de façon plus importante. Dans la simulation, il est possible que la conversion de benzène soit plus importante et donc que le rendement continue à augmenter malgré une diminution de la sélectivité.

Comme la température augmente dans le réacteur, les hydrogénés formés resteront en quantité plus importante dans la phase gazeuse et pourront donc réagir à nouveau. Cela explique que la quantité des produits hydrogénés diminue en augmentant la température. Dans la simulation, cela est moins visible mais peut être lié à la réaction d'équilibre liquide/gaz du cyclohexène formé qui n'est pas modifiée dans le modèle malgré la température.

2. Effet de la dilution du réactif

Dans l'objectif de diminuer la pression de vapeur saturante du benzène dans le procédé sans changer la température, il est possible de diluer le réactif dans un solvant. Les concentrations du benzène dans la phase gazeuse pour une solution pure et diluée dans deux solvants différents sont présentées dans le Tableau 24. Le calcul de la pression de vapeur saturante du benzène dilué est basé sur la fraction molaire du benzène dans le mélange et sa pression de vapeur saturante pur (Équation 11 dans le Chapitre 2).

La concentration en benzène dans la phase gazeuse est toujours supérieure à la concentration du solvant dans la phase gazeuse sauf dans le nonane à 0,1 M.

Tableau 24 : Concentration du benzène dans le ciel gazeux (dans la phase gazeuse) dans deux solvants à deux concentrations différentes

T (20 °C)	Benzène pur	Solvant : nonane		Solvant : tétradécane	
		0,1 M	1 M	0,1 M	1 M
% volume de gaz de benzène	10% vol de gaz (4,1 mol/m ³)	0,005%	0,05%	0,007	0,07
% volume de gaz de solvant	0%	0,007%	0,007%	0,001%	0,001%

Les résultats d'amination du benzène en solvant par plasma d'ammoniac montrent les spécificités selon la nature du solvant et le taux de dilution (Tableau 25 et les chromatogrammes sont présentées en Annexe 5 : Chromatogrammes de l'amination du benzène en solvant) :

- A 1 M, dans les deux solvants, les produits majoritaires sont des dimères (les produits issus de la réactivité du solvant avec le benzène ou lui-même sont considérés dans les dimères)
- A 0,1 M, la sélectivité en dimères diminue (nonane de 98% à 78% et tétradécane de 98% à 65%), les sélectivités en produits hydrogénés, en produits aminés et en aniline augmentent ainsi que le rendement.
- Dans les deux solvants, il y a formation de cyclohexylamine et de nouveaux types de dimères sont formés. Il n'y pas de produit aminé issus de l'un des solvants.

La formation de la cyclohexylamine peut être expliquée par la faible concentration en benzène dans la phase gazeuse. En effet, les produits hydrogénés formés vont avoir tendance à rester en phase gazeuse et moins il y a de benzène plus ils pourront réagir à nouveau. Comme la quantité de NH₂^o dans la phase gazeuse ne diminue pas, les hydrogénés réagissant à nouveaux vont plus facilement former des produits aminés comme la cyclohexylamine.

Tableau 25 : Sélectivités et rendement de l'amination du benzène avec un plasma de NH₃ avec et sans solvants (conditions opératoires : débit de liquide 12 µL/min, débit d'ammoniac de 4 mL/min, tension 20 kV, fréquence 2 kHz et température de 20 à 45 °C)

Conditions (concentration et solvant)	Sélectivités				Conversion benzène	Rendement
	Hydrogénés	Aminés	Aniline	Dimères		
Benzène pur	20	31	16	33	- ⁸	1,4
0,1 M dans nonane	1	1 ⁹	0	98 ¹⁰	37% ¹¹	0,4 ¹²
1 M dans nonane	9	7 ¹³	6	78 ¹⁴	1% ¹⁵	2,8
0,1 M dans tétradécane	1	1 ¹⁶	-	98	24% ¹⁷	0 ¹⁸
0 M dans tétradécane	13	17 ¹⁹	5	65	35% ²⁰	4

La formation de nouveaux dimères est dû à la réactivité du solvant avec le plasma à l'interface gaz/liquide. Le solvant va former des dimères avec lui-même ou réagir avec le benzène (formation de produits benzène/solvant et solvants/solvants considérés dans les dimères). L'absence de produits aminés issus du solvant montre que le solvant n'est activé que à l'interface gaz/liquide et qu'il ne passe pas en phase gazeuse (ou en trop faibles quantités pour être détecté ensuite). La faible quantité de produits aminés et d'aniline avec des concentrations de 0,1 M concentration pourrait être expliquée par le peu de radicaux issus du benzène dans la phase gazeuse.

C. Influence des paramètres opératoires du plasma

1. Lien entre puissance, tension, fréquence et forme du signal

Le plasma est caractérisé par la puissance mesurée à l'aide de la méthode de Lissajous (présentée dans le Chapitre 2). Sa puissance dépend de la tension imposée ainsi que de la fréquence du signal et de la forme du signal.

⁸ Non calculée (voir matériel et méthode)

⁹ Formation de cyclohexylamine, les autres produits aminés ne sont pas pris en compte car dans le pic du solvant

¹⁰ Formation de 3 types de dimères : (i) benzène/benzène, (ii) benzène/nonane, (iii) nonane/nonane

¹¹ Calcul effectué à partir des masses de réactifs calculés avec les droites d'étalonnages

¹² Formation de cyclohexylamine, les autres produits aminés ne sont pas pris en compte car dans le pic du solvant

¹³ Formation de cyclohexylamine, les autres produits aminés ne sont pas pris en compte car dans le pic du solvant

¹⁴ Formation de 3 types de dimères : (i) benzène/benzène, (ii) benzène/nonane, (iii) nonane/nonane

¹⁵ Calcul effectué à partir des masses de réactifs calculés avec les droites d'étalonnages

¹⁶ Amines à l'état de traces, 1% indiqué pour montrer qu'il y en a mais plus faible réellement

¹⁷ Calcul effectué à partir des masses de réactifs calculés avec les droites d'étalonnages

¹⁸ Amines à l'état de traces mais non mesurées pour le rendement car en trop faible quantité

¹⁹ Formation de cyclohexylamine en plus des autres aminés hydrogénés formées

²⁰ Calcul effectué à partir des masses de réactifs calculés avec les droites d'étalonnages

Le type de signal utilisé peut exercer une influence sur la puissance du plasma. Pour générer du plasma de type DBD, il est usuel d'utiliser un signal pulsé ou un signal sinusoïdal. Néanmoins, il est possible d'utiliser 2 autres types de signaux qui sont (i) le signal carré et (ii) le signal triangulaire. Comme la puissance mesurée par la méthode de Lissajous est proportionnelle à l'aire de la figure de Lissajous, elle-même liée à l'aire de la courbe du signal envoyé, la puissance mesurée à tension et fréquence égale devrait être plus importante avec un signal carré Figure 45. Un signal carré et un signal triangulaire seront donc essayés afin de voir l'influence par rapport au signal sinusoïdal.

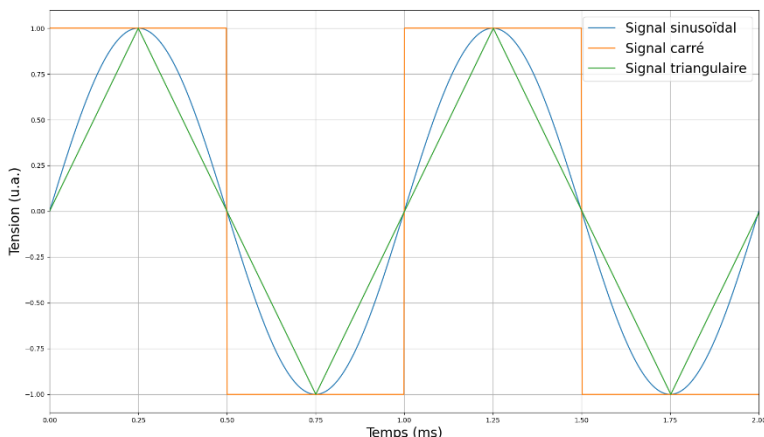


Figure 45 : Signaux carré, triangulaire et sinusoïdal

2. Augmentation de la fréquence et de la tension du signal électrique

Si la fréquence est doublée à tension constante, la puissance du plasma devrait doubler et il y aura alors 2 fois plus de réactivité possible dans le système. Dans la simulation, l'augmentation de la fréquence augmente linéairement le nombre d'espèces activées (radicaux tels que NH_2° , H° et $\text{C}_6\text{H}_5^\circ$). De plus, quand la fréquence augmente, le rendement augmente linéairement ($R^2 = 0,9999$) et les sélectivités ne varient pas (Figure 46). Lorsque la tension est augmentée, il y a plus d'énergie dans le plasma et plus de radicaux sont formés par décharge. Ainsi, si on veut évaluer l'impact de la puissance du plasma sur le procédé d'amination du benzène, il est important d'essayer d'étudier l'impact de la fréquence et de la tension séparément avant de faire un lien direct entre le procédé et la puissance du plasma.

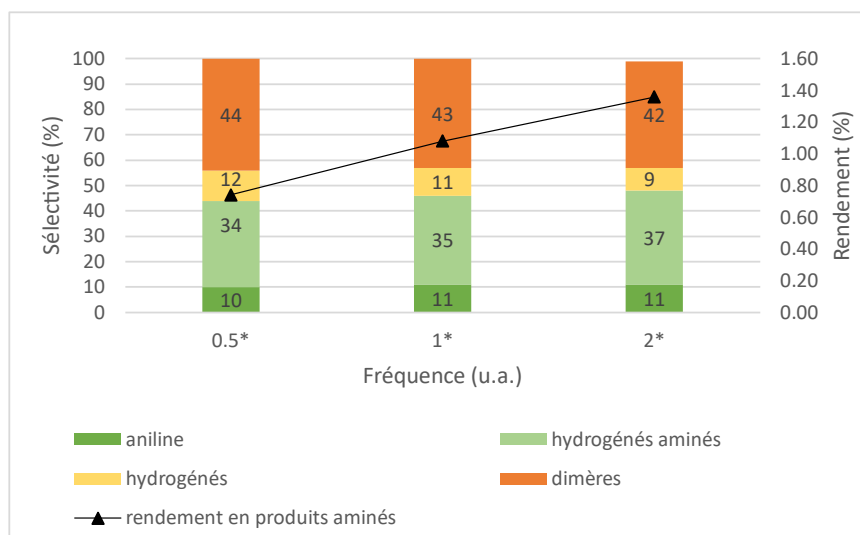


Figure 46 : Sélectivités et rendement en faisant varier la fréquence par la simulation

La puissance est augmentée expérimentalement en jouant sur la fréquence et sur la tension.

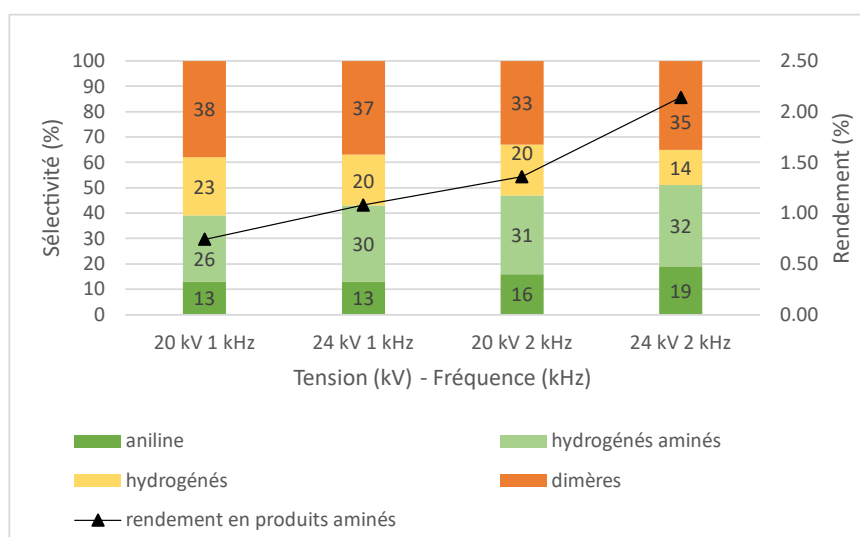


Figure 47 : Sélectivités et rendement en faisant varier la puissance expérimentalement) (conditions opératoires : débit de liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit d'ammoniac de 4 mL/min , tension de 20 à 24 kV, fréquence de 1 à 2 kHz et température 20 °C)

Les résultats expérimentaux (Figure 47) montrent les spécificités suivantes :

- Lorsque la fréquence double, le rendement double pour passer de 0,7% à 1,4% à 20 kV et de 1,1% à 2,1% à 24 kV tandis que la sélectivité n'évolue pas.
- Quand la tension est augmentée de 20 à 24 kV, le rendement augmente de 0,7% à 1,1% à 1 kHz et de 1,4% à 2,1% à 2 kHz.
- Le meilleur rendement obtenu est de 2,1% avec pour une puissance de 2,3 W (24 kV - 2 kHz).
- Aucune variation de la sélectivité n'a été observée.
- Le rendement semble linéairement lié à la puissance mesurée du plasma ($R^2 = 0,98$).

Lorsque la fréquence augmente, il y a plus de décharges dans un temps donné mais les décharges n'ont pas d'influence entre elles (tous les radicaux sont consommés avant qu'une nouvelle décharge n'ait lieu comme démontré dans la partie III. B. 5.), il y a donc uniquement plus de réactivité. Ainsi, augmenter la fréquence a globalement le même effet qu'augmenter le temps de séjour (augmentation de la réactivité et du rendement sans variation importante de la sélectivité).

En augmentant la tension, il y a plus d'espèces activées par le plasma et donc les radicaux formés à partir de l'ammoniac et du benzène seront présents en plus grande quantité. Le rendement augmente quand la tension augmente sans variation importante de la sélectivité car les conditions dans le plasma (les concentrations tous les radicaux augmentent de la même façon) ne changent pas.

3. Influence de la forme du signal

Changer la forme du signal devrait permettre de moduler la puissance et donc le rendement en produits aminés. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Résultats (puissances, sélectivités et rendements) obtenus pour différents types de signaux électriques pour l'amination du benzène (conditions opératoires : débit de liquide 12 μ L/min, débit de gaz 4 mL/min, tension 20 kV, fréquence 2 kHz, température 20 °C)

Type de signal	Puissance mesurée (W)	Sélectivités				Rendement
		Hydrogénés	Hydrogénés aminés	Aniline	Dimères	
Sinusoïdal	1,5	20 \pm 1	31 \pm 2	16 \pm 1	33 \pm 3	1,4 \pm 0,2
Triangulaire	2,1	17 \pm 1	28 \pm 2	14 \pm 1	41 \pm 3	1,4 \pm 0,2
Carré	1,8	18 \pm 1	29 \pm 2	15 \pm 1	38 \pm 3	2,9 \pm 0,8

Le rendement en produits aminés ne varie pas entre le signal triangulaire et le signal sinusoïdal mais passe de 1,4% à près de 3% avec un signal carré. Avec les deux nouveaux signaux, la puissance mesurée est plus importante. Sur la sélectivité, il y a plus de dimères avec les signaux triangulaires et carrés qu'avec le sinusoïdal (respectivement 41% et 38% au lieu de 33%).

Changer de signal par rapport au sinusoïdal permet d'augmenter la puissance. La conversion devrait être plus importante et donc le rendement plus important comme observé avec le signal carré. Cela ne se voit pas avec le signal triangulaire pour le rendement car même si la conversion peut avoir augmentée, comme la sélectivité en hydrogénés aminés et en aniline a diminuée, le rendement reste stable. Ainsi, passer à un nouveau signal peut permettre d'améliorer l'efficacité du procédé. Avec le signal carré, le rendement calculé présente une incertitude assez importante (2,9% \pm 0,8) mais montre une augmentation. Ces tests ayant été effectués plus tard durant les travaux de thèse, le signal carré n'a pas été utilisé dans les tests d'optimisation des conditions opératoires.

D. Essai avec les conditions opératoires optimales

1. Présentation des résultats

Dans des conditions optimisées basées sur les résultats précédents (24 kV, 2 kHz, 35 °C, temps de séjour 100 secondes, débit de liquide 6 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 2 mL/min) avec un plasma de benzène et d'ammoniac, le rendement en produits aminés a atteint $3,8\% \pm 0,2$ (respectivement 2,1% pour les produits aminés et hydrogénés et 1,7% pour l'aniline, conversion de $3\% \pm 0,8\%$).

2. Présentation des difficultés (répétabilité, bouchage du réacteur)

La réaction dans les meilleures conditions obtenues avec le benzène et un plasma d'ammoniac a été répétée 3 fois mais présentait des difficultés. Le réacteur pouvait assez facilement se boucher du fait d'une quantité plus importante de dimères formés dans ces conditions. Ainsi, même si ce sont les meilleures conditions théoriques, elles ne sont applicables pour le moment que pendant un temps réduit dans le réacteur.

Afin de lever la difficulté évoquée précédemment, le potentiel d'un réacteur à canaux plus grands a été exploré. Ce réacteur présente l'avantage donc d'augmenter la production en moles par minute du procédé. Le réacteur « SymFlow » dont les caractéristiques sont détaillées dans le Tableau 27 est utilisé. L'objectif étant simplement de voir si à temps de séjour égal, il est possible de retrouver les mêmes rendements qu'avec le Biflow 2.7 mais en ayant un débit plus important et donc une production journalière plus importante. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 28.

Tableau 27 : Caractéristiques principales des réacteurs Biflow 2.7 et SymFlow

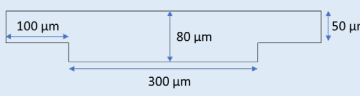

	Biflow 2.7	SymFlow
Vue en coupe		
Longueur du canal	100 cm	275 cm
Volume gaz	24 μL	90,75 μL
Volume liquide (des 2 canaux)	10 μL	38,5 μL
Gamme débit liquide - gaz	10 $\mu\text{L}/\text{min}$ – 4 mL/min	50 $\mu\text{L}/\text{min}$ – 5 mL/min

Tableau 28 : Comparaison des résultats obtenus entre réacteurs Biflow 2.7 et SymFlow pour l'amination du benzène avec un plasma de NH₃ à 20 °C

Réacteur	Biflow 2.7			SymFlow				
Débit liquide (μL/min)	6	12	24	25	50	75		
Temps de séjour (sec)	100	50	25	92	46	31		
Tension/fréquence – puissance	20 kV / 2 kHz – 2W			20 kV / 2 kHz – 8 W				
Rendement (%)	2,6	1,4	0,7	2,1	1,1	0,5		
Production par heure théorique (μL/heure)	9,4	10,1	10,1	31,5	33	22,5		
Sélectivités (hydrogénés, hydrogénés aminés, aniline, dimères) pour 50 sec et 46 sec de temps de séjour	20	31	16	33	17	32	14	37

Entre le Biflow et le SymFlow, les rendements sont équivalents pour des temps de séjour très proches avec aucun problème de bouchage sur le SimFlow sur un temps d'expérience similaire à celui du Biflow 2.7. Ainsi, l'utilisation d'un SymFlow est une preuve de concept pour montrer que le procédé peut monter en échelle sans diminution du rendement.

E. Conclusion

L'amination du benzène a été étudiée en faisant varier différents paramètres opératoires. Il a été démontré que le rendement en produits aminés évolue linéairement avec le temps de séjour et la puissance du plasma et atteint un maximum à 35 °C. La sélectivité des différents produits varie en fonction des différents paramètres : (i) l'augmentation du temps de séjour diminue les hydrogénés, et (ii) l'augmentation de la température augmente surtout la dimérisation et diminue la sélectivité en produits hydrogénés. L'utilisation de solvants présente un potentiel pour l'amélioration du procédé mais il semble difficile d'éviter la réactivité de ces espèces avec le plasma (malgré une potentielle utilisation du solvant comme réactif [11; 10] pour générer d'autres espèces). L'utilisation d'un réacteur ayant un volume plus important que le Biflow 2.7 permet d'obtenir des rendements égaux à temps de séjour égaux mais de produire plus de produits aminés dans le temps. L'utilisation d'un signal carré au lieu d'un signal sinusoïdal a permis d'améliorer le rendement en augmentant la puissance du plasma pour une même tension et fréquence.

V. Influence du substrat sur le procédé d'amination avec un plasma d'ammoniac






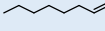
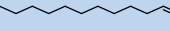



Outre le benzène, divers composés ont été testés (Tableau 29) pour évaluer l'influence de :

- (i) La présence de doubles liaisons non conjuguées,
- (ii) La conjugaison de doubles liaisons,
- (iii) L'aromaticité,

- (iv) La pression de vapeur saturante sur la réaction d'amination avec un plasma d'ammoniac,
- (v) La différence de réactivité entre aromatique et alcane/alcène sur une même molécule
- (vi) La possibilité de faire une double amination sur de la cyclohexylamine pure.

Les chromatogrammes respectifs se trouvent en Annexe 6 : Chromatogrammes des différents substrats sauf quand ils sont présentés directement dans le chapitre.

Tableau 29 : nom et intérêt, pression de vapeur saturante, formule et représentation des molécules testées

Molécule et intérêt	Pression de vapeur saturante à 20 °C (mbar)	Formule	Représentation
Cyclohexane Substrat sans double liaison	103,3	C ₆ H ₁₂	
Cyclohexène - double liaison	93,8	C ₆ H ₁₀	
1,3-cyclohexadiène Doubles liaisons conjuguées	103,1	C ₆ H ₈	
1,4-cyclohexadiène Doubles liaisons non conjuguées	-	C ₆ H ₈	
Benzène Aromatique	100,1	C ₆ H ₆	
Octène Pression de vapeur saturante	17,5	C ₈ H ₁₆	
Dodécène Pression de vapeur saturante	0,1	C ₁₂ H ₂₄	
Indane - Compétition aromatique/alcane	1,76	C ₉ H ₁₀	
Indène - Compétition aromatique alcène	1,7	C ₉ H ₈	
Cyclohexylamine Double amination	9.1	C ₆ H ₁₁ NH ₂	

A. Influence de la présence d'une double liaison : amination du cyclohexane et du cyclohexène

La sélectivité en produits aminés et en dimères est plus faible avec le cyclohexane qu'avec le cyclohexène (Tableau 30). A noter que la sélectivité en produits aminés avec le cyclohexane est proche des résultats obtenus par A. Lepoêtre [8] (13%). Le cyclohexane forme beaucoup de produits de fragmentations en atteste la proportion de produits « hydrogénés », ce qui permet d'expliquer la diminution en sélectivité des autres produits. La fragmentation du cyclohexane pourrait s'expliquer par l'énergie de dissociation plus faible de la liaison C-C (350 kJ/mol) par rapport à la liaison C-H (>400 kJ/mol). L'ajout d'une double liaison semble favoriser l'amination.

Tableau 30 : Sélectivités pour la réaction d'amination sur le cyclohexane et le cyclohexène ainsi que leur pression de vapeur saturante (conditions opératoires : débit liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit gaz variable, 20 kV, 2 kHz, 20 °C)

Nom	Pression de vapeur saturante (mbar)	Conversion + perte de masse	Sélectivité		
			Hydrogénés	Aminés	Dimères
Cyclohexane	103,3	2%	51 ²¹	16	33
Cyclohexène	93,8	16%	14	28	58

Le cyclohexane se fragmente très facilement dans le plasma. Le cyclohexène peut facilement former des dimères. Les résultats obtenus sont en accord ceux de A. Lepoître [8].

B. Comparaison entre cyclohexène, les cyclohexadiènes et le benzène

1. Influence de la conjugaison des doubles liaisons et de l'aromaticité : cyclohexène, cyclohexadiènes et benzène et stabilité des intermédiaires

La sélectivité en produits aminés avec les cyclohexadiènes est plus faible qu'avec le cyclohexène (16% et 18% pour le 1,3 et le 1,4-cyclohexadiène) mais augmente avec le benzène (49%). Le phénomène inverse a été observé pour la dimérisation (Tableau 31).

Tableau 31 : Sélectivités pour la réaction d'amination sur le cyclohexène, les cyclohexadiènes et le benzène ainsi que leur pression de vapeur saturante (conditions opératoires : débit liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit gaz variable, 20 kV, 2 kHz, 20 °C)

Nom	Pression de vapeur saturante (mbar)	Conversion + perte de masse	Sélectivité		
			Hydrogénés	Aminés	Dimères
Cyclohexène	93,8	16%	14	28	58
1,3-cyclohexadiène	103,1	39%	8	16	76 ²²
1,4-cyclohexadiène	-	31%	38	18	44
Benzène	100,1	- ²³	17	49 ²⁴	34

La dimérisation nécessite une collision entre deux radicaux carbonés. Il est notable qu'un radical formé a plus de probabilité de réagir avec un radical NH_2° ou H° qu'avec un autre radical tel que lui-même (sur la base de la concentration des différents radicaux dans le plasma obtenu par simulation comme présenté dans la Figure 42). Ainsi, ce sont les espèces ayant la plus longue durée de vie qui auront le plus chance de réagir entre elles et donc de former des dimères. La durée de vie de ces espèces est liée à la stabilité et donc possiblement à leur mésomérie. Par exemple entre le 1,3-cyclohexadiène et le 1,4-cyclohexadiène, les sélectivités sont différentes pour les

²¹ Inclus du cyclohexène, des produits de fragmentation du cyclohexane (toluène, éthyle cyclohexane, iso cyclohexane) et phénol

²² Présence de produits non identifiés placés avec les dimères pour le calcul de sélectivité

²³ Valeur non connue, voir le chapitre 2

²⁴ Dans les produits aminés, amines hydrogénés 65% et aniline 35%

produits hydrogénés (8% et 38%) et les dimères (76 et 44%). Les radicaux formés par ces réactifs sont présentés dans la Figure 48. Le 1,3-cyclohexadiène peut donner deux intermédiaires qui seront stabilisés par mésomérie alors que le 1,4-cyclohexadiène n'en donne qu'un seul qui est stabilisé, il est donc normal que celui qui donne le plus d'intermédiaires stables ait une plus grande facilité à produire des dimères.

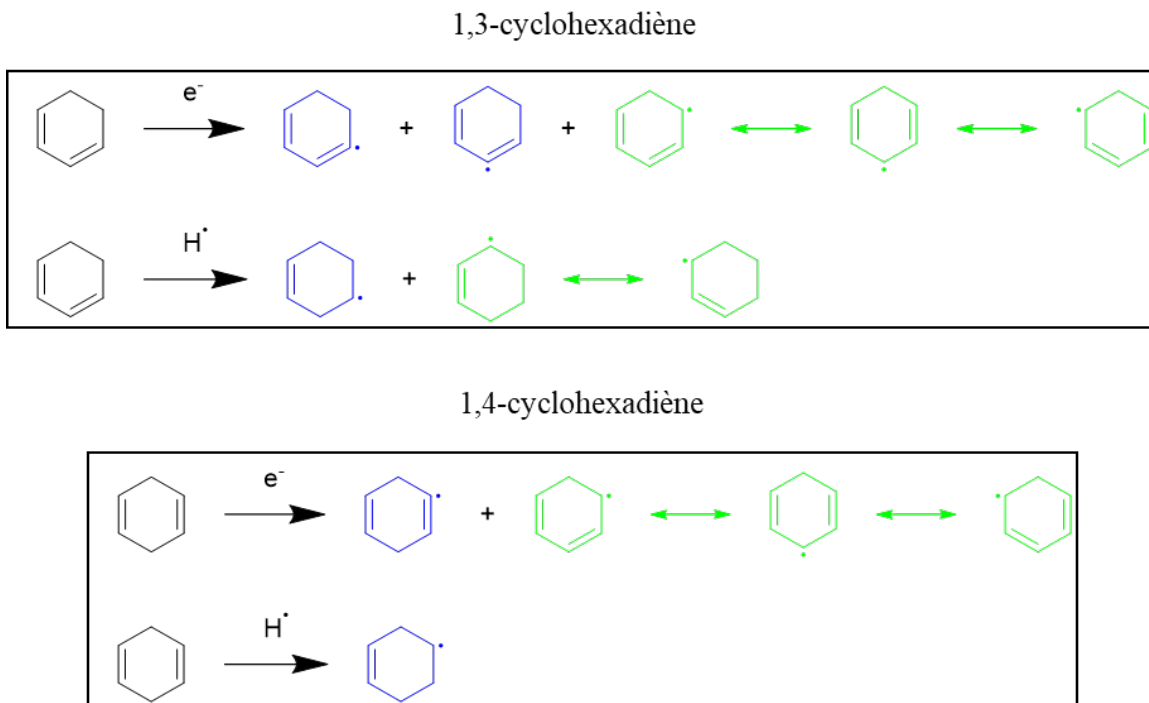


Figure 48 : Intermédiaires formés par les cyclohexadiènes et leur stabilité par mésomérie (bleu : intermédiaire non stabilisé, en vert : intermédiaire stabilisé par mésomérie même si cela peut former à nouveau le même intermédiaire)

Le cyclohexène va former un seul intermédiaire stabilisé par mésomérie (Figure 49), cela pourrait expliquer pourquoi sa sélectivité en produits aminés est plus importante (28%) qu'avec les cyclohexadiènes (16% et 18%). Les intermédiaires étant moins stables ils vont réagir plus facilement avec les radicaux dans le plasma et notamment des radicaux NH_2^\bullet .

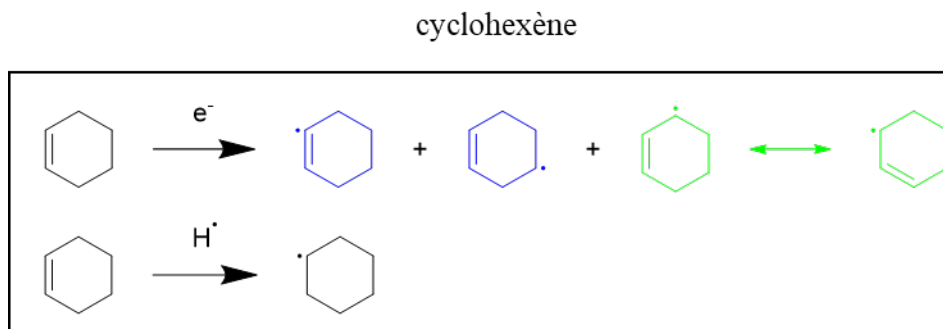


Figure 49 : Intermédiaires formés par le cyclohexène et leur stabilité par mésomérie (bleu : intermédiaire non stabilisé, en vert : intermédiaire stabilisé par mésomérie même si cela peut former à nouveau le même intermédiaire)

2. Différence de réactivité entre le 1,3-cyclohexadiène et le 1,4-cyclohexadiène

Les chromatogrammes obtenus avec les deux cyclohexadiènes sont présentés dans la Figure 50 (et détaillés en Annexe 6 : Chromatogrammes des différents substrats), avec des zooms sur trois types de produits formés : (i) les produits aminés, (ii) les dimères et (iii) les dimères aminés de masse molaire 177 ou 178 g/mol (non formés en utilisant le benzène).

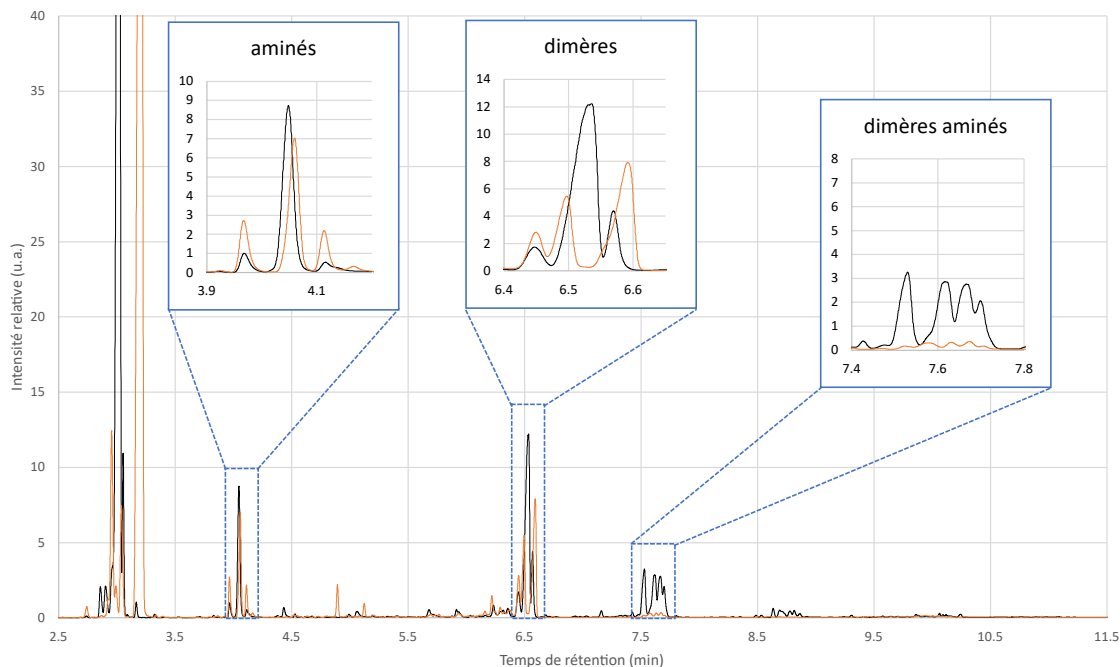


Figure 50 : Chromatogrammes de la réaction entre un plasma d'ammoniac (4 et 5 mL/min, 20 kV, 2 kHz, 2 W, 20 °C) et les cyclohexadiènes (noir 1,3 et jaune 1,4 ; 12 µL/min) dans un Biflow 2.7 équipé d'électrodes en scotch de cuivre

Avec le 1,4-cyclohexadiène il n'y a que très peu de dimères aminés (de masses molaires de 178 g/mol d'après le spectre de masse) alors qu'ils sont présents en quantités non négligeables avec le 1,3-cyclohexadiène. De plus, les deux substrats ne donnent pas les mêmes proportions dans les différents produits aminés et dans les différents dimères (Tableau 32). La proportion en cyclohexadièneamine passe de 37% à 13% en utilisant le 1,3-cyclohexadiène au lieu du 1,4-cyclohexadiène. L'utilisation du substrat ayant des doubles liaisons conjuguées permet de former des dimères aminés. Cela montre que les deux substrats du fait de la conjugaison de leurs liaisons ne vont pas être activés et réagir de la même façon dans le plasma d'ammoniac.

Tableau 32 : Proportions (%) de deux produits aminés et de deux dimères différents

	Produits aminés		Dimères	
	Cyclohexadièneamines	Cyclohexèneamine	Dimères	Dimères aminés
1,3-cyclohexadiène	13	87	63	37
1,4-cyclohexadiène	37	63	93	7

Le 1,3-cyclohexadiène semble être activé plus facilement par les radicaux H° que le 1,4-cyclohexadiène (la conversion est plus importante avec le 1,3-cyclohexadiène en accord avec les cinétiques d'additions du radical H° : $2,34^E-12 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le 1,3-cyclohexadiène et $1,73^E-12 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le 1,4-cyclohexadiène [148]). Il va donc former en plus grande quantité de la cyclohexèneamine. Cela explique la différence de sélectivité dans les produits aminés.

De plus, il est supposé que ce produit formé (cyclohexèneamine) a une pression de vapeur saturante plus importante que celle des cyclohexadièneamines (basées sur les pressions de vapeur saturantes de l'aniline et de la cyclohexylamine dans le Tableau 16). Il pourra alors potentiellement réagir plus facilement à nouveau pour former des dimères aminés (dont la masse molaire devrait être de 177 g/mol) et cela expliquerait la différence de sélectivités pour les dimères. Avec le benzène, la cyclohexèneamine est obtenue en trop faible quantité pour ensuite réagir en dimères aminés. Pour ce qui est de la réaction avec du cyclohexène et du cyclohexane, aucun dimère aminé n'est obtenu, cela peut être dû à l'absence de liaison double dans le cycle, qui semblaient favoriser la réactivité dans un plasma d'ammoniac comme détaillé précédemment. Des essais avec différentes amines (cyclohexylamine, cyclohexèneamine et cyclohexadièneamine) pourraient être envisagées dans le futur afin de comprendre au mieux les mécanismes et étudier cette formation de dimères aminés.

De plus, la formation d'un produit de masse molaire 178 g/mol pourrait aussi être expliquée par une potentielle réaction de Diels-Alder (Figure 51). En effet, sur les deux cyclohexadiènes, seul le 1,3-cyclohexadiène pourrait former des dimères aminés. Cette réaction nécessite usuellement d'être chauffée pour avoir lieu et pourrait donc se passer dans le réacteur. De plus, elle a déjà été étudiée dans des réactions initiées par plasma [149].

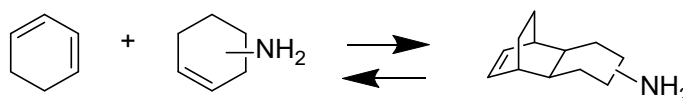


Figure 51 : Réaction de Diels-Alder entre le 1,3-cyclohexadiène et le cyclohexèneamine

3. Conclusion

Les espèces ayant une durée de vie plus longue étant plus stables, elles devraient avoir plus de chances de rencontrer un autre radical activé et de former des dimères. Les espèces les plus stables pourraient être expliquées par la mésomérie. Cela explique les différences de sélectivité entre les substrats ayant des doubles liaisons conjuguées ou non.

Le 1,3-cyclohexadiène pourrait être plus facilement activé par des radicaux H° que le 1,4-cyclohexadiène ce qui pourrait expliquer les différences de sélectivités entre les différents produits aminés formés. La formation de dimères aminés pourrait être expliquée par la réactivité de l'amine formée ou par une réaction de Diels-Alder activée thermiquement.

C. Influence de la pression de vapeur saturante du substrat : octène et dodécène

La réaction d'amination a également été effectuée avec deux alcènes linéaires : l'octène et le dodécène. Les sélectivités résultantes en produits aminés sont respectivement de 32% et 4%

(Tableau 33). Avec l'octène, il est possible de voir qu'un peu de dimères aminés a été formé (chromatogramme en Annexe 6 : Chromatogrammes des différents substrats).

La différence de réactivité entre ces deux alcènes linéaires pourrait s'expliquer par la volatilité des réactifs. En effet, le dodécène est présent en plus faible quantité que l'octène dans la phase gazeuse étant donné sa plus faible pression de vapeur saturante (Tableau 33). Il est donc moins enclin à réagir avec le radical NH_2° et à réagir avec des radicaux issus de son activation à l'interface gaz/liquide. Ce résultat confirme que les réactions peuvent avoir lieu dans la phase gazeuse et à l'interface gaz/liquide. Il est important de souligner que le produit obtenu n'est pas une amine terminale mais le produit d'addition selon la règle de Markovnikov (amine non terminale) (le spectre de masse obtenue ainsi que les spectres de masses des 2 amines possibles sont présentés en Annexe 6 : Chromatogrammes des différents substrats), contrairement à une étude réalisée dans un autre réacteur [39]. Dans cette étude, la réaction est effectuée dans un réacteur DBD avec de l'octène dilué dans de l'Argon puis mis au contact d'un plasma d'ammoniac, il est donc possible que la réactivité soit différente de ce qui est obtenu avec une interaction gaz/liquide. De plus, l'ajout d'Argon pourrait influencer sur la réactivité et permettre d'arriver à l'autre amine.

Tableau 33 : Sélectivités pour la réaction d'amination de l'octène et du dodécène (conditions opératoires : débit liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz variable, tension 20 kV, fréquence 2 kHz, température 20 °C)

Nom	Pression de vapeur saturante (mbar)	Conversion + perte de masse	Sélectivités		
			Hydrogénés	Aminés	Dimères
Octène	17,5	6%	- ²⁵	32	68
Dodécène	0,1	3%	- ²⁶	4	96

La pression de vapeur saturante joue un rôle clé sur l'activation du réactif et sur la possibilité de faire de l'amination ou non. Quand le réactif reste en phase liquide, il aura tendance à dimériser en faisant des réactions à l'interface gaz/liquide.

D. Réactivité de l'aromatique et d'un alcane (ou alcène) sur un même substrat avec l'indane et l'indène

La réaction d'amination a été testée sur l'indane et l'indène. Ces deux molécules possèdent chacune un groupement aromatique et une partie alcane (indane) ou une partie alcène (indène). L'objectif est de voir quel groupement va réagir le plus vite (entre l'aromatique et l'alcane/alcène) quand ils sont sur la même molécule et si le comportement est en accord avec les résultats déjà obtenus.

²⁵ Formation d'octane mais impossible de le séparer du pic d'octène

²⁶ Formation de dodécane mais impossible de le séparer du pic du dodécène

La sélectivité en produits aminés augmente entre l'indane et l'indène (de 6% à 16%) alors qu'elle diminue pour les dimères (de 94% à 84%). Le produit aminé obtenu est composé d'une amine sur la partie non-aromatique. Avec l'indane, il n'y a pas de produits hydrogénés alors qu'avec l'indène il y a formation d'indane mais ce produit sort en même temps que le réactif dans la méthode de chromatographie. Aucun produit avec une hydrogénation de la partie aromatique n'est visible dans les chromatogrammes (présentés en Annexe 6 : Chromatogrammes des différents substrats).

Malgré des pressions de vapeur saturante similaires, l'indène semble avoir plus réagi que l'indane d'après les mesures de conversion et de perte de masse. Ainsi, l'ajout de la double liaison permettrait d'activer plus facilement le réactif dans le plasma et favoriserait l'amination comme supposé avec le cyclohexane et le cyclohexène.

L'absence de réactivité de la partie aromatique face à la partie alcène dans l'indène pourrait être expliquée par des différences d'énergie de liaison carbone-hydrogène : 473 kJ/mol pour C₆H₅-H et 464 kJ/mol pour C=C-H. Ainsi, l'indène sera activé plus facilement du côté de la double liaison plutôt que de l'aromatique.

Tableau 34 : Sélectivités pour la réaction d'amination de l'indane et l'indène (conditions opératoires : débit liquide 12 µL/min, débit gaz variable, 20 kV, 2 kHz, 20 °C)

Nom	Pression de vapeur saturante (mbar)	Conversion + perte de masse	Sélectivité		
			Hydrogénés	Aminés	Dimères
Indane	1,76	1%	0	6	94
Indène	1,7	4%	²⁷	16	84

L'amination de l'indane et de l'indène est possible et aura lieu sur la partie non aromatique. Les résultats obtenus montrent que l'ajout d'une double liaison permettrait de favoriser l'amination du substrat utilisé.

E. Etude de la cyclohexylamine

L'amination est évaluée sur la cyclohexylamine dans le but de voir si une double amination est possible et étudier si des dimères aminés sont produits. La réaction est effectuée avec de l'ammoniac (conversion + perte de masse = 16%) et avec un mélange ammoniac/Argon (25/75) (conversion + perte de masse = 15%). Les chromatogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 52.

Aucun produit monocyclique et doublement aminé n'est obtenu lors de la réaction. Les produits principaux sont composés de deux cycles, d'une ou deux amines et peuvent avoir des

²⁷ Formation d'indane mais impossible de le séparer du pic d'indène

doubles liaisons. L'ajout de l'Argon dans le plasma a favorisé la formation d'un produit bicyclic mono aminé et possédant une double liaison.

Les radicaux formés à partir de la cyclohexylamine semblent avoir tendance à réagir entre eux pour former des composés bicycliques. L'activation de la cyclohexylamine peut passer par un arrachage de l'amine (formation de bicyclic mono aminé) ou la perte d'un radical H°.

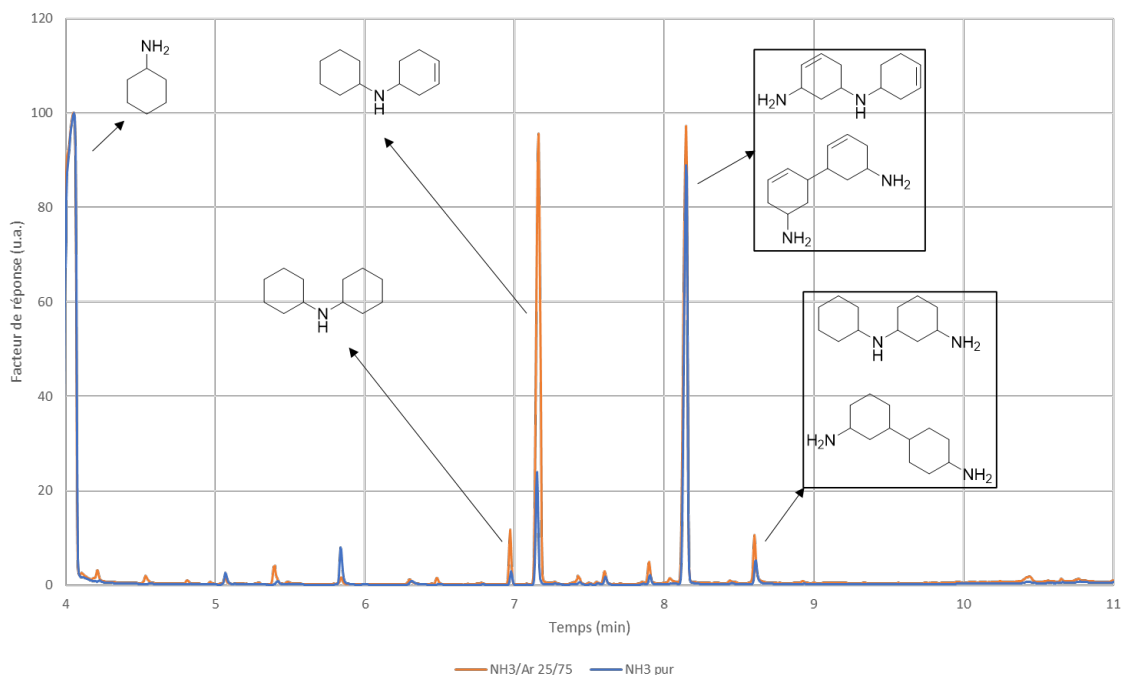


Figure 52 : Chromatogrammes de la réaction entre la cyclohexylamine et un plasma d'ammoniac ou ammoniac/Argon (conditions opératoires : débit de liquide 12 μ L/min, débit de gaz 4 mL/min, 20 kV, 2 kHz, 20 °C)

L'amination de l'aniline n'a pas été testée car l'utilisation de cette molécule ne permet pas de générer un plasma d'ammoniac dans le BiFlow 2.7 du fait de sa constante diélectrique supérieur à 10 (voir Chapitre 2).

L'utilisation de l'ammoniac pur ou couplé avec de l'Argon dans le plasma ne permet pas de faire une double amination sur la cyclohexylamine.

F. Conclusion

Il a été mis en évidence que la nature du substrat a une influence significative sur l'efficacité du processus d'amination par plasma d'ammoniac et que la stabilité de l'intermédiaire formé semble jouer un rôle clé sur la sélectivité. En effet, plus le substrat donne des intermédiaires stables plus il formera des dimères au contact du plasma d'ammoniac. De plus, l'ajout d'une double liaison sur un cycle composé de liaisons simples permet de favoriser l'amination. Enfin, quand il y a un cycle aromatique et une partie alcane sur la même molécule, la réaction d'amination a tendance à se produire vers les liaisons simples, ce qui peut être lié aux énergies de liaison. La meilleure sélectivité en produits aminés est obtenue avec le benzène. La cyclohexylamine n'a pas été

doublément aminée avec un plasma d'ammoniac et le cyclohexane se fragmente au contact du plasma.

VI. Mécanisme globale de la réaction d'amination

Une fois les études sur les paramètres du procédé et l'influence du substrat effectuées, il est possible de décrire un mécanisme global de la réactions d'amination ainsi que des différentes réactions qui ont lieu dans le microréacteur à l'interface gaz/liquide. Dans la Figure 53 sont détaillés les différentes réactions possibles. En résumé, le benzène est en équilibre liquide/vapeur et il peut être activé de deux façons différentes dans le plasma (par des électrons ou des radicaux H°). Les radicaux formés pourront alors réagir : (i) avec un radical H° pour former du benzène ou du cyclohexadiène, (ii) entre eux pour former des dimères ou (iii) avec des radicaux NH_2° (issus de la dissociation de l'ammoniac dans le plasma) pour former des produits aminés (et potentiellement hydrogénés). Tous les produits formés sont eux-mêmes en équilibre liquide/vapeur. Les produits les plus lourds vont avoir tendance à revenir dans la phase liquide (produits aminés et dimères) alors que les produits légers (cyclohexadiènes) vont rester dans la phase gazeuse et pouvoir ainsi réagir à nouveau de la même façon que le benzène pour former de nouveaux produits.

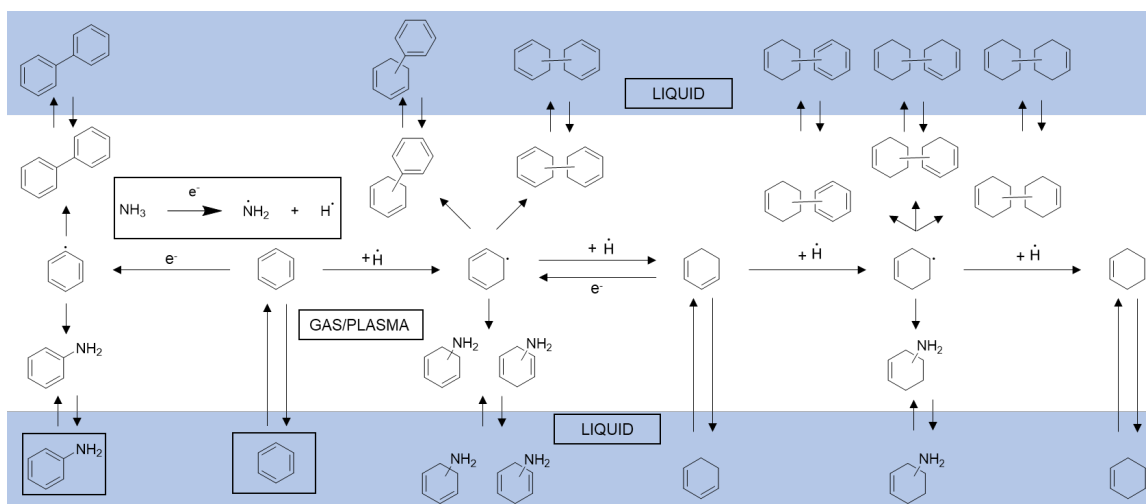


Figure 53 : Schéma de la réactivité du benzène dans un plasma d'ammoniac avec l'interaction gaz/liquide

VII. Conclusion sur le procédé d'amination en plasma d'ammoniac

L'amination par plasma du benzène a été réalisée dans un microréacteur. Il a été montré que différents types de produits pouvaient être formés : (i) des produits hydrogénés, (ii) des produits aminés dont l'aniline et (iii) des dimères non aminés. Les produits aminés et les dimères vont dans la phase liquide une fois formés et ne réagissent plus. A l'inverse, les produits hydrogénés restent dans la phase gazeuse et peuvent réagir à nouveau. Ainsi, la pression de vapeur

saturante des composés présents dans le microréacteur exerce une influence directe sur leur réactivité dans le plasma et sur la réaction d'amination. Le mécanisme global proposé avec les réactions possibles est résumé sur la Figure 53. L'ensemble du procédé est basé sur l'équilibre liquide/vapeur de chaque molécule et les réactions ont lieu dans le gaz ou à l'interface gaz/liquide.

Une fois la liste des réactions possibles dans le réacteur mise en place, un modèle cinétique a été développé avec le logiciel COMSOL Multiphysics. Ce modèle permet d'obtenir des résultats du même ordre de grandeur que ceux obtenus expérimentalement pour la sélectivité et le rendement. Il a été montré avec la simulation qu'une sélectivité de 100% en produits aminés ne peut être atteinte. En effet, il est possible d'améliorer la sélectivité en diminuant la quantité de benzène dans la phase gazeuse afin de limiter les dimères mais il est impossible de supprimer les réactions d'hydrogénations à cause des radicaux H° (issus majoritairement de la fragmentation de l'ammoniac) présents en quantités trop importantes dans le plasma.

L'influence des différents paramètres du procédé a été évaluée expérimentalement et confrontée aux études de simulation COMSOL. L'augmentation du temps de séjour et de la puissance du plasma permet une augmentation linéaire du rendement. La sélectivité change avec le temps de séjour, les produits hydrogénés diminuent quand le temps de séjour augmente. Une variation de la température permet d'augmenter le rendement dans la simulation et d'atteindre un maximum expérimentalement à 35 °C. En utilisant un solvant, des problèmes de réactivité de cette espèce sont visibles et il apparait que faire la réaction avec du benzène pur permet de produire plus de produits aminés dans un temps donné. Les meilleures conditions avec du benzène pur et un plasma d'ammoniac sont (i) une température de 35°C, (ii) un temps de séjour de 100 secondes (iii) et un plasma généré à 24 kV et 2 kHz. Ces conditions permettent d'obtenir un rendement global en produits aminés de 3,8%. La réaction est aussi essayée dans un réacteur de plus grand volume et il est montré que les rendements sont similaires pour des temps de séjour similaires.

La réaction d'amination a été testée également sur différents substrats. La présence de doubles liaisons ou d'aromaticité permet de favoriser la réaction d'amination. Cela peut être lié à la stabilité des intermédiaires formés qui pourront plus ou moins facilement réagir entre eux pour former des dimères ou réagir avec des radicaux NH_2° pour produire des produits aminés. L'influence de la pression de vapeur saturante est démontrée à nouveau en utilisant deux alcènes linéaires n'ayant pas la même pression de vapeur saturante. Celui qui passera plus facilement en phase gazeuse aura tendance à plus réagir et à former plus de produits aminés. Enfin, la cyclohexylamine est essayée avec un plasma d'ammoniac et il semble impossible de greffer directement dessus une deuxième amine. Ce sont des dimères mono ou bi-aminés qui sont formés.

Chapitre 4 : Mise en œuvre de réactions de carbonylation en réacteur plasma gaz/liquide

L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre les mécanismes en jeu lors de la carbonylation par un plasma de CO et de déterminer si la carbonylation directe avec un plasma de monoxyde de carbone de molécules simples (ici le benzène : $C_6H_6 + CO \rightarrow C_6H_5COH$) pourrait être envisagé comme procédé dans le futur. Tout d'abord, une étude bibliographique sur la synthèse industrielle du benzaldéhyde à partir du benzène ou d'autres réactifs sera discutée afin de comprendre les difficultés actuelles. Un état de l'art de l'utilisation des plasmas de CO sera également présenté. Dans un deuxième temps, l'étude expérimentale et par simulation de la carbonylation par plasma sera conduite de façon similaire à ce qui a été fait dans le chapitre amination avec dans l'ordre (i) la caractérisation du plasma de monoxyde de carbone par OES, (ii) la présentation d'un résultat préliminaire de carbonylation du benzène dans le but de voir les différentes familles de produits et comprendre quels sont les mécanismes radicalaires qui pourraient avoir lieu dans le plasma, (iii) une simulation cinétique basée sur les mécanismes radicalaires en phase gazeuse, (iv) une étude expérimentale de l'influence des paramètres plasma lors de la carbonylation du benzène et enfin (v) une étude expérimentale de la carbonylation sous plasma d'autres substrats.

I. Etat de l'art

A. La réaction de carbonylation industriellement

La réaction de carbonylation consiste en l'utilisation de monoxyde de carbone comme synthon pour ajouter du carbone et de l'oxygène à une molécule. Cela permet de former différents types de fonctions chimique comme une cétone, un aldéhyde, un ester, un acide, un alcool, un amide, un isocyanate, un anhydride, etc. Cette réaction est basée sur l'utilisation d'un catalyseur organométallique ou acide. La carbonylation d'un alcène permet la formation d'un acide carboxylique (synthèse de Koch, Figure 54) en utilisant du chlorure d'aluminium ou d'un aldéhyde (hydroformylation, Figure 55). Il est aussi possible de fonctionnaliser un composé aromatique avec la réaction de Gattermann, (Figure 56) qui nécessite d'utiliser du chlorure de zinc et de l'acide chlorhydrique. Il y a un réel intérêt à essayer d'éviter l'utilisation d'un catalyseur et d'acide fort pour initier et mettre en œuvre cette réaction chimique.

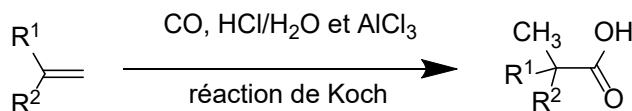


Figure 54 : Réactions de Koch

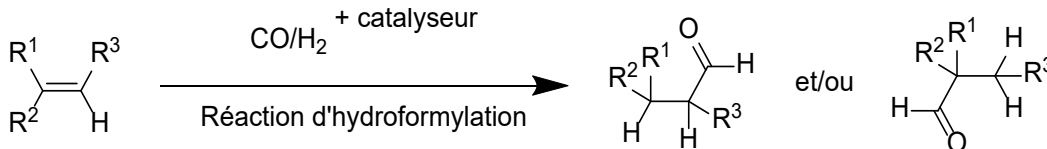


Figure 55 : Réaction d'hydroformylation d'un alcène

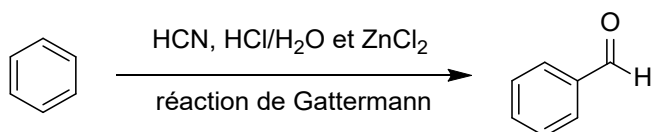


Figure 56 : Réaction de Gattermann

B. La synthèse du benzaldéhyde

Les aldéhydes sont usuellement des molécules odorantes et peuvent être utilisés pour la parfumerie [150]. Le benzaldéhyde par exemple est un composant naturel de divers fruits et possède une odeur d'amande. De nombreuses molécules proches du benzaldéhyde possèdent différentes odeurs (Figure 57) et peuvent être synthétisées à partir du benzaldéhyde.

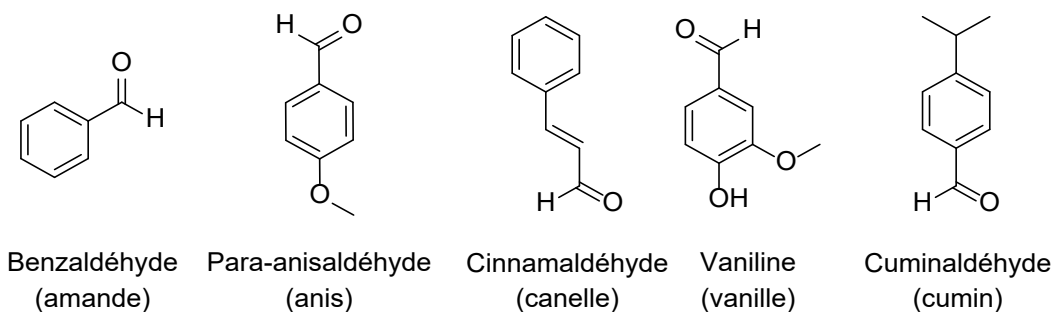


Figure 57 : Structures d'aldéhydes proches du benzaldéhyde avec différentes odeurs

1. Voies industrielles classiques

La production annuelle de benzaldéhyde dans l'union européenne est comprise entre 10 000 et 100 000 tonnes d'après l'agence européenne des produits chimiques [151]. Actuellement la production du benzaldéhyde est possible avec deux voies de synthèses majeures (Figure 58) : (i) par oxydation du toluène avec la réaction d'Étard (sous-produit : acide benzoïque) ou (ii) par hydrolyse du dichlorométhylbenzène (sous-produits : traces de produits chlorés) [152]. La première synthèse nécessite l'utilisation de chlorure de chromyle [153]. La deuxième voie de synthèse passe tout d'abord par la dichloration du toluène suivie d'une hydrolyse cependant, celle-ci fournit des déchets chlorés et nécessite d'importantes étapes de lavages [154]. D'autres voies

pour produire du benzaldéhyde sont possibles comme par exemple (iii) l'oxydation de l'alcool benzylique ou (iv) la réduction du chlorure de benzoyle [153] (Figure 58).

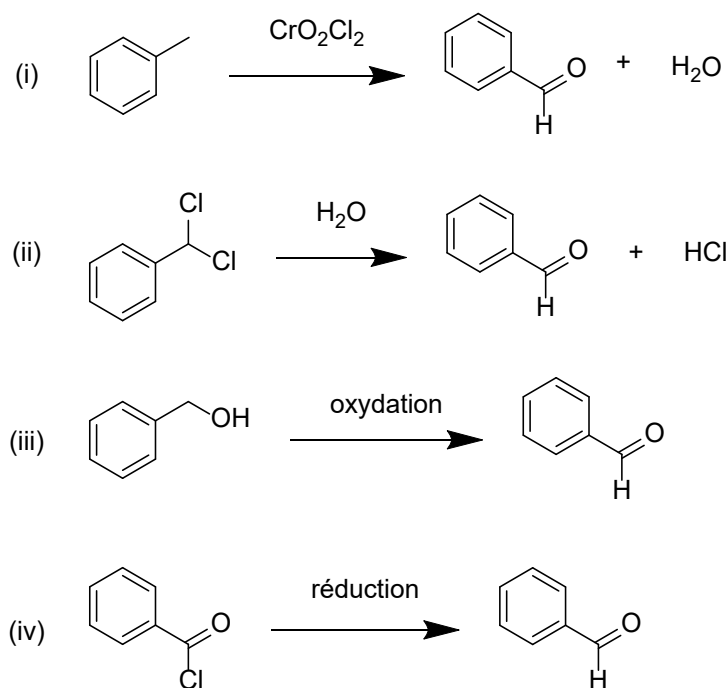


Figure 58 : Synthèse du benzaldéhyde par 4 voies différentes

2. La carbonylation directe du benzène

La carbonylation du benzène est aussi une voie de synthèse du benzaldéhyde. Cette réaction est possible de différentes façons (Tableau 35). Les différentes solutions proposées nécessitent toujours un temps de réaction de plusieurs heures à plusieurs jours (dans un souci de productivité, il est intéressant de diminuer le temps de réaction tout en gardant un rendement important) et un catalyseur avec un complexe de rhodium comme catalyseur (entrées 1 et 2) mais avec un temps de réaction de plusieurs heures à plusieurs jours ou de cobalt (entrées 3 et 4) avec des pressions supérieures à dix bars (et un temps de réaction de l'ordre de 24 heures) (les réactions ayant lieu à pression et température ambiantes sont plus sécuritaires et moins coûteuses). Pour s'affranchir d'un complexe métallique, il est possible d'utiliser un acide ionique (liquide ionique de chloroaluminate, entrée 5) nécessitant de monter à plus de 40 bars de pression pendant dix heures. La carbonylation directe du benzène est donc un sujet qui peut encore être développé et éviter d'utiliser un catalyseur en activant la réaction par plasma à pression et température ambiante pourrait être une solution prometteuse.

Tableau 35 : Différentes méthodes de carbonylation du benzène (inconvenients : - ; avantages : +) (les structures des catalyseurs des entrées 1 et 2 sont présentées dans l'Annexe 7 : Structure des différents catalyseurs)

Entrée	Source	Conditions	Catalyseur	Autres espèces	Résultats	Géométries	Inconvénients/avantages
1	[155]	T _{amb} P = 0,8 bar de CO λ = 366 nm 15 heures	Complexes d'iridium et de rhodium : IrCl(CO)(PPh ₃) ₂ et RhCl(CO)(PPh ₃) ₂		Rendement : 0,13%	Réaction dans un tube RMN scellé	(-) Rendement faible (-) Temps de réaction (+) Conditions douces
2	[156]	T _{amb} P _{atm} 5 jours	Complexe de phosphore, azote et rhodium	KN(SiMe ₃) ₂ , HCl, THF, CO gazeux	Rendement : 90%	Schlenk (verrerie sous atmosphère d'Argon ou de CO)	(-) Temps de réaction (+) Conditions douces (+) Rendement
3	[157]	T = 100 °C P = 10 bar 24 h	Complexe de cobalt (acétate de cobalt)	K ₂ S ₂ O ₈ , CCl ₃ COOH, pyridine	Rendement : 38,3%	Autoclave	(-) Pression importante (-) Temps de réaction (+) Rendement
4	[158]	T = 130 °C P = 12 bar de CO et 4 bar de O ₂ 26 h	Complexe de cobalt (acétate de cobalt)	CCl ₃ COOH, pyridine, CO et O ₂	Rendement : 37,3% Sélectivité : 80%	Autoclave	(-) Pression importante (-) Temps de réaction (+) Rendement
5	[159]	T = 70 °C P = 40 bar de CO 17 h	Acide ionique	AlCl ₃	Rendement : 91% Sélectivité : 96%	Autoclave	(-) Pression importante (-) Temps de réaction (+) Rendement

3. Synthèse de benzaldéhyde par plasma [66]

Récemment, Ogunyika *et al* ont travaillé sur l'époxydation du trans-stilbène avec un plasma d'oxygène (Figure 59). Cette réaction a donné le 2,3-diphényloxirane avec un rendement de 33% et une sélectivité de 91%. Le sous-produit de cette réaction est le benzaldéhyde. En effet, la partie alcène peut être rompue dans le mécanisme pour former du benzaldéhyde. Le type de géométrie utilisé est un jet de plasma en microfluidique (Figure 60). Le mécanisme sera donc différent de ce qui pourrait être fait avec un plasma de monoxyde de carbone.

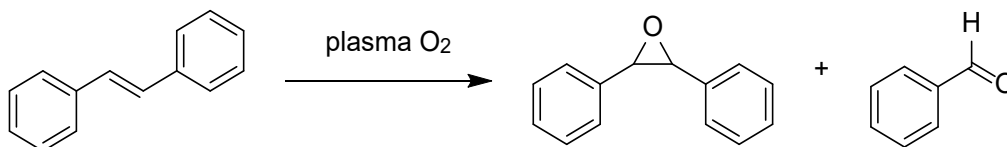


Figure 59 : Réaction d'époxydation du trans-stilbène avec un plasma d'oxygène

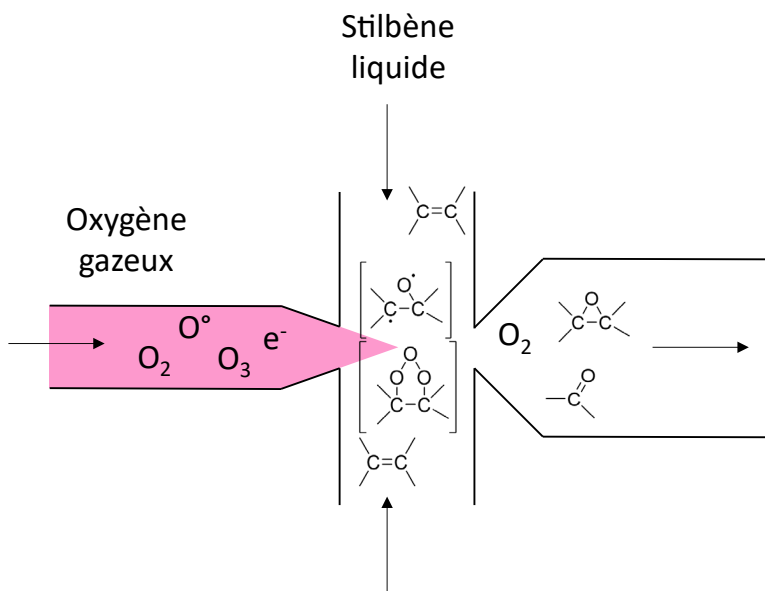


Figure 60 : Réaction d'époxydation avec un plasma d'oxygène soufflé sur une phase liquide

C. Le plasma de monoxyde de carbone en synthèse organique

Le plasma de CO peut être utilisé pour la synthèse du méthane avec de l'hydrogène et un catalyseur au Nickel [160], le traitement de surface [161; 162] et la préparation d'isotope du carbone et de l'oxygène [163]. Le monoxyde de carbone étant un gaz toxique, différentes recherches existent pour sa conversion par oxydation en dioxyde de carbone [164; 165]. La plupart des recherches concernant un plasma de CO portent sur sa synthèse à partir de la dissociation du CO₂ [166–168; 37] ou pour faire de la méthanation (source méthanation). Utiliser un plasma de CO pour de la synthèse organique d'aldéhydes semble donc être novateur.

Le plasma de CO est encore très peu utilisé dans la chimie actuellement. L'étude la plus proche pour l'utilisation du CO en synthèse organique avec du plasma a été effectuée au sein du laboratoire par M. Gaudeau *et al* [7] pour l'utilisation du plasma de CO pour la carbonylation directe du benzène [169].

D. Conclusion

La synthèse du benzaldéhyde se fait industriellement à partir du toluène soit en une étape par de l'oxydation, soit en deux étapes par une chloration puis suivie d'une hydrolyse. D'autres méthodes de synthèses à partir de diverses molécules sont possibles (oxydation de l'alcool benzylique, réduction du chlorure de benzoyle). La carbonylation directe du benzène est possible mais nécessite forcément un complexe comme catalyseur ou l'utilisation d'un liquide ionique (Tableau 35). Cette réaction nécessite plusieurs heures ou jours de réaction avec des rendements compris entre 0,1 et 91%. L'utilisation d'un plasma de CO sans catalyseur apparaît donc comme une solution prometteuse pour cette synthèse.

II. Carbonylation directe du benzène par un plasma de monoxyde de carbone

A. Analyse du plasma de monoxyde de carbone par OES

Une analyse par OES du plasma de CO a été effectuée afin de voir quels sont les espèces excitées formées. Le spectre obtenu (Figure 61) met en évidence différentes raies attribuées à l'aide de la littérature aux bandes du système Angström, au CO^+ et à la désexcitation du CO^* (Tableau 36) [36; 170–176]. Il apparaît finalement qu'avec un plasma de monoxyde de carbone, l'espèce majoritaire reste le CO. L'ion CO^+ n'est pas considéré dans le mécanisme à cause de son temps de vie très court. Il est supposé que le CO^* n'est pas assez réactif pour activer le benzène et qu'une activation électronique du benzène dans le plasma pour former le radical phényle est nécessaire. Le monoxyde de carbone peut aussi former du CO_2 et du carbone [170]. Il est notable que sur le spectre il y a des radicaux OH° (présence potentielle d'eau dans le réacteur) et il semble y avoir des restes de N_2 .

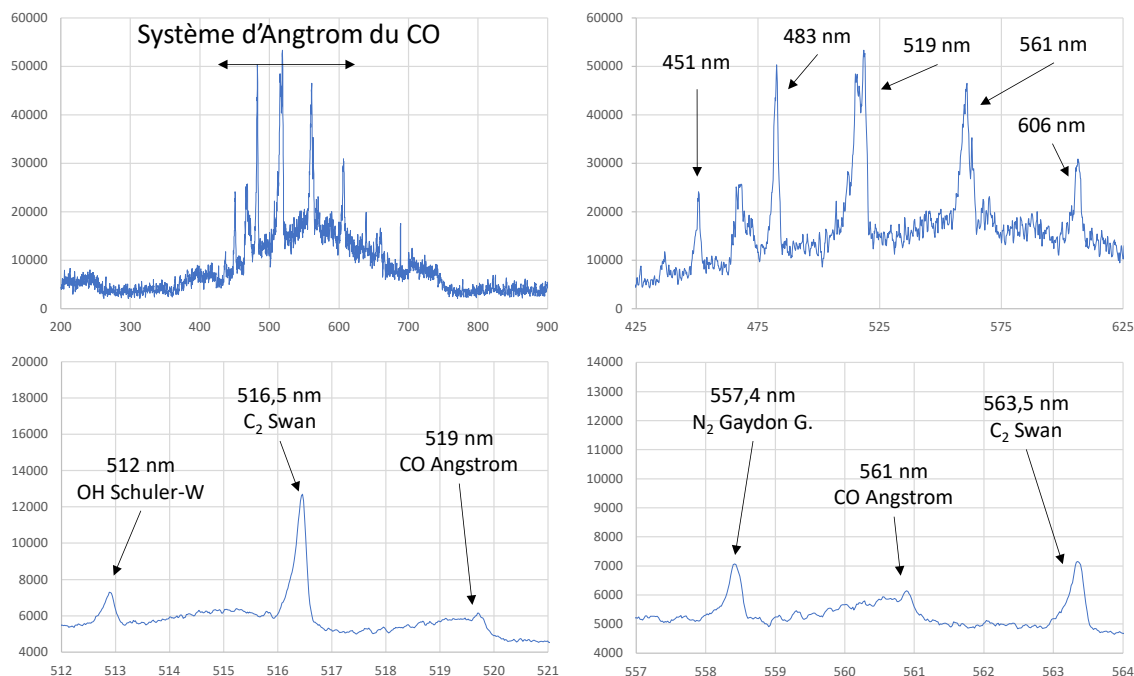


Figure 61 : Spectre d'OES d'un plasma de CO (paramètres opératoires : débit de gaz 8 mL/min, U : 10 kV, f : 1 kHz, T : 20 °C)

Tableau 36 : bandes observées du systèmes Angstrom du CO ($B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$) [171; 174]

Longueur d'onde (nm)	Espèce
451	CO*
483	CO ⁺
519	CO*
561	CO*
606	CO*

B. Résultats préliminaires

Le benzène est mis au contact d'un plasma de monoxyde de carbone selon les conditions suivantes (débit de liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 4 mL/min, 16 kV, 1 kHz, 20 °C) dans un microréacteur Biflow 2.7 avec des électrodes en cuivre. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la Figure 62 avec les différents produits obtenus détaillés. Les produits sont classés en plusieurs grandes familles : (i) le cyclohexadiène (produit d'hydrogénation), (ii) trois différents produits (le toluène, le phénylacéthylène/phényléthylène et le phénol), (iii) le benzaldéhyde, (iv) les dimères avec une hydrogénation, (v) le diphenyle, (vi) les dimères mono-carbonylés et (vii) les dimères di-carbonylés. Aucun trimère, dimère tri-carbonylé ou produit hydrogéné carbonylé semble produit car non visible sur le chromatogramme (malgré une recherche par masse). Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus lors de tests préliminaires effectués par M. Gaudeau [169] de par les produits obtenus. La réactivité du benzène dans un plasma de CO est à discuter pour comprendre la formation de ces différents produits. La formation du toluène et du

phénylacétylène pourraient être expliqués par la fragmentation du benzène dans le plasma comme décrit dans la littérature [177–179].

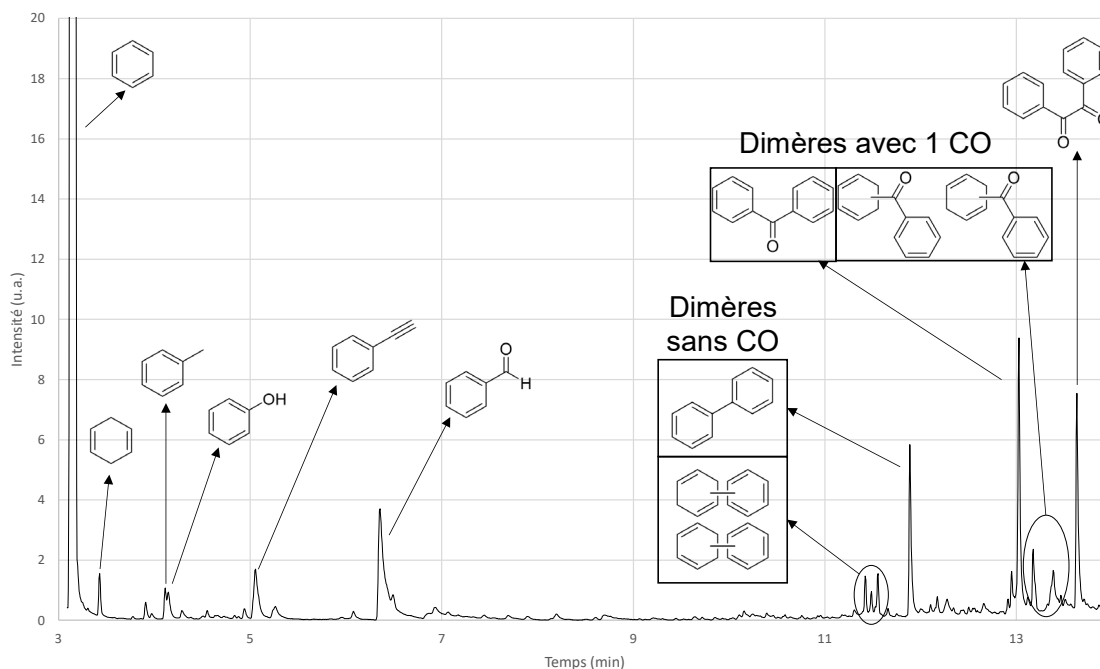


Figure 62 : Chromatogramme du benzène avec un plasma de CO (conditions expérimentales : débit de liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 4 mL/min, tension 16 kV, fréquence 1 kHz, puissance 0,5 W et température 20 °C)

C. La réactivité du benzène et des produits dans le plasma de CO

1. Réactions proposées avec le benzène et un plasma de CO

Le benzène semble pouvoir être activé de deux façons différentes dans le plasma de CO : (i) avec des électrons pour former le radical phényle $\text{C}_6\text{H}_5^\circ$ (Réaction 1) et (ii) avec des radicaux H° issus de la réaction 1 pour former le radical cyclohexadiényle $\text{C}_6\text{H}_7^\circ$ (Réaction 2) ou, à nouveau, le radical phényle (Réaction 3). De plus, le CO peut être fragmenté par un électron en carbone et en oxygène (Réaction 4) [180; 181] malgré une haute énergie de liaison (1077 kJ/mol soit 11,16 eV [182]) ou être activé par un radical H° pour former du radical HCO° (Réaction 5).

Tableau 37 : Liste des réactions d'activation (réactions 1 à 5)

Réaction 1	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{H}^\circ$
Réaction 2	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7^\circ$
Réaction 3	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{H}_2$
Réaction 4	$\text{CO} + \text{e}^- \rightarrow \text{C} + \text{O}^-$
Réaction 5	$\text{CO} + \text{H}^\circ \rightarrow \text{HCO}^\circ$

Une fois formé, le radical phényle issu de l'activation du benzène pourrait réagir par propagation avec une molécule de monoxyde de carbone (Réaction 6). Le radical sera alors sur le

carbone porteur de l'oxygène. La même réaction est envisageable avec le radical cyclohexadiényle (Réaction 7). Cependant, aucun produit issu de ce radical ($C_6H_7CO^\circ$) n'est visible dans le chromatogramme, alors que des produits issus du radical $C_6H_5CO^\circ$ sont visibles et potentiellement formés comme détaillés par la suite. Ce résultat surprenant pourrait s'expliquer soit par (i) l'absence de réaction 7 (cinétique très lente par rapport à la Réaction 6) ou (ii) l'instabilité du radical $C_6H_7CO^\circ$ qui pourrait reformer du radical $C_6H_7^\circ$ et du CO. Dans la suite, le radical $C_6H_7CO^\circ$ ne sera donc pas considéré (à préciser que la réaction de carbonylation est usuellement une étape réversible qui nécessite donc une forte pression).

Tableau 38 : Liste des réactions de propagation (réactions 6 et 7)

Réaction 6	$C_6H_5^\circ + CO \rightarrow C_6H_5CO^\circ$
Réaction 7	$C_6H_7^\circ + CO \rightarrow C_6H_7CO^\circ$

Ensuite, différentes réactions de recombinaison/terminaison sont possibles formant : (i) du benzène, du cyclohexadiène et du benzaldéhyde par addition d'un radical H° sur les radicaux précédemment obtenus (Réactions 8 à 10), (ii) des dimères non-carbonylés à partir des radicaux phényles et cyclohexadiényles (Réactions 11 à 13), (iii) des dimères mono-carbonylés (Réactions 14 et 15), (iv) des dimère di-carbonylé (Réaction 16), (v) des produits issus de la réactivité du radical HCO° (Réactions 17 à 20), (vi) du dihydrogène issu de deux radicaux H° (Réaction 21) et (vi) du benzène et un radical H° à partir du cyclohexadiényle (Réaction 22).

Tableau 39 : Réactions de recombinaison/terminaison (réactions 8 à 25)

Réaction 8	$C_6H_5^\circ + H^\circ \rightarrow C_6H_6$
Réaction 9	$C_6H_7^\circ + H^\circ \rightarrow C_6H_8$
Réaction 10	$C_6H_5CO^\circ + H^\circ \rightarrow C_6H_5COH$
Réaction 11	$C_6H_5^\circ + C_6H_5^\circ \rightarrow C_6H_5C_6H_5$
Réaction 12	$C_6H_5^\circ + C_6H_7^\circ \rightarrow C_6H_5C_6H_7$
Réaction 13	$C_6H_7^\circ + C_6H_7^\circ \rightarrow C_6H_7C_6H_7$
Réaction 14	$C_6H_5^\circ + C_6H_5CO^\circ \rightarrow C_6H_5COC_6H_5$
Réaction 15	$C_6H_7^\circ + C_6H_5CO^\circ \rightarrow C_6H_7COC_6H_5$
Réaction 16	$C_6H_5CO^\circ + C_6H_5CO^\circ \rightarrow C_6H_5COCOC_6H_5$
Réaction 17	$HCO^\circ + H^\circ \rightarrow CO + H_2$
Réaction 18	$HCO^\circ + H^\circ \rightarrow CH_2O$
Réaction 19	$HCO^\circ + HCO^\circ \rightarrow (CHO)_2$
Réaction 20	$HCO^\circ + HCO^\circ \rightarrow CH_2O + CO$
Réaction 21	$H^\circ + H^\circ \rightarrow H_2$
Réaction 22	$C_6H_7^\circ \rightarrow C_6H_6 + H^\circ$

La formation du toluène et du phénylacétylène (C_6H_5CCH) pourrait être expliquée par une fragmentation du benzène à cause de la présence de certains électrons de haute énergie. En effet, ces deux produits sont obtenus avec des plasma de CO et d'Argon mais pas de NH_3 (Figure 63) comme lors d'études précédentes [169; 127]. Il est possible que les plasmas de

monoxyde de carbone et d'argon soient plus énergétiques et puissent fragmenter le benzène en cassant la liaison carbone-carbone aromatique alors que le plasma d'ammoniac ne le fait pas (Tableau 40). En effet, ces deux plasmas présentent des puissances plus importantes au contact d'un benzène (autour de 2 W au lieu de 1,6 W pour l'ammoniac à 10 kV et 1 kHz). La fragmentation du benzène pourrait former de l'acétylène (C_2H_2) [177] qui pourrait alors réagir avec le benzène pour former le phénylacétylène [169]. Une autre hypothèse pourrait être liée à la présence d'hydrogène dans le plasma d'ammoniac qui empêcherait la formation du toluène et du phénylacétylène. Il n'y a pas eu dans cette thèse de recherche plus approfondie sur ces différences entre le plasma d'ammoniac et le plasma de monoxyde de carbone.

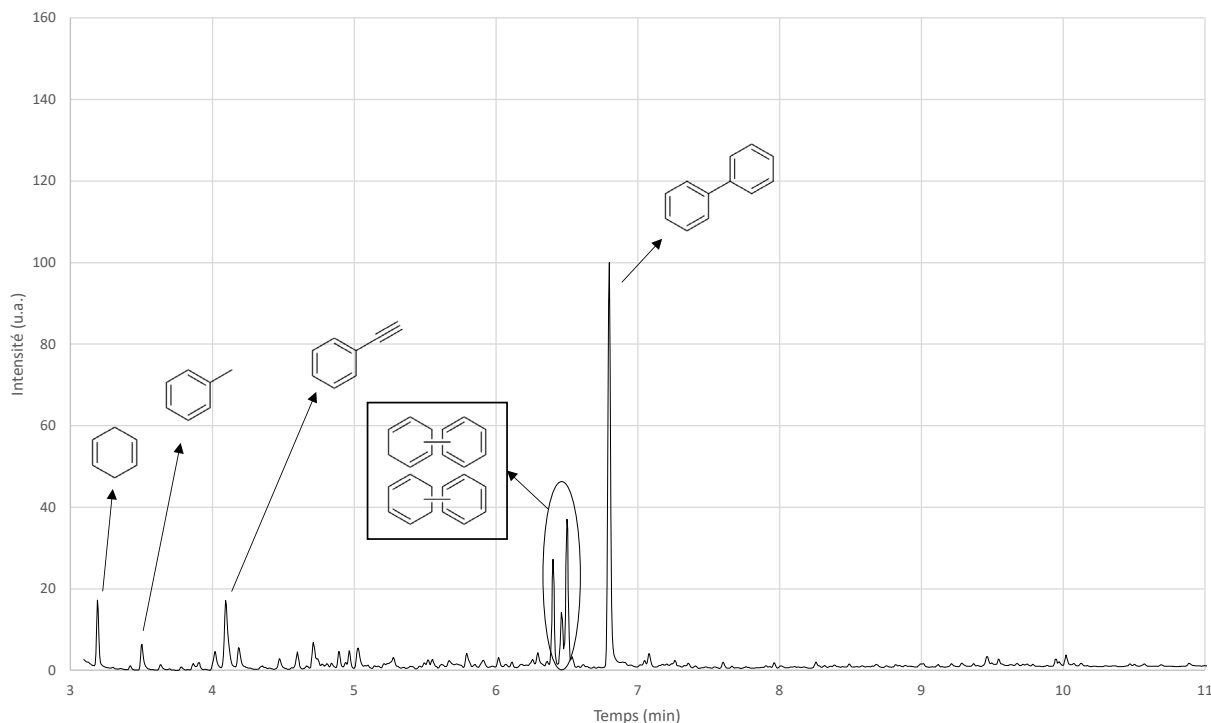


Figure 63 : Chromatogramme du benzène avec un plasma d'Argon (conditions expérimentales débit de liquide $12 \mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz $4 \text{ mL}/\text{min}$, 20 kV ; 2 kHz ; $20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Tableau 40 : Tension de claquage et puissance mesurées pour différents plasmas

Gaz	Gaz pur		Avec benzène
	Tension de claquage	Puissance (W) (à 10 kV et 1 kHz , $20 \text{ }^\circ\text{C}$)	Puissance (W) (à 20 kV et 2 kHz , $20 \text{ }^\circ\text{C}$)
CO	$8,5 \text{ kV}$ à 1 kHz	0,1	2,0
Ar	3.2 kV 1 kHz	0,2	1,9
NH ₃	⁻²⁸	0,3	1,6

²⁸ Voir en annexe le tracé de la puissance en fonction de la tension des différents gaz pour comprendre voir qu'il n'y pas de nette tension de claquage avec l'ammoniac

Enfin, la formation du phénol pourrait être due à la présence d'eau résiduelle dans le réacteur (due à l'adsorption d'eau de l'atmosphère sur la paroi) qui permettrait l'oxydation du benzène.

2. Influence de la pression de vapeur saturante des produits dans la réaction de carbonylation

La pression de vapeur saturante de chacun des produits formés pourrait avoir une influence sur leur réactivité ensuite dans le microréacteur (comme pour la réaction d'amination). En effet, aucun produit (i) monocyclique et poly-carbonylé et (ii) polycyclique et tri-carbonylé n'est visible dans le chromatogramme. Cela pourrait indiquer que le benzaldéhyde et les différents bicyclics ne réagiraient pas dans le réacteur une fois formés. Cette observation pourrait être expliquée par la pression de vapeur saturante des différents composés (Tableau 41). En effet, le benzaldéhyde et les différents dimères ayant une faible pression de vapeur, il est possible que ces produits se condensent rapidement dans le réacteur et passent dans la phase liquide où ils seront alors moins exposés au plasma. Comme aucun produit hydrogéné carbonylé n'est formé il est supposé que la quantité de cyclohexadiène formée soit trop faible pour que ce produit puisse réagir à nouveau dans le réacteur mais s'il était en quantité plus importante, possiblement des produits carbonylés hydrogénés pourraient être visibles. Ces résultats pourraient confirmer que les réactions plasma/liquide semblent se produire surtout à l'interface gaz/liquide ou dans la phase gazeuse [6]. Il est aussi possible que le radical $C_6H_9CO^\circ$ soit très peu stable et se décompose ($C_6H_9CO^\circ \rightarrow C_6H_9^\circ + CO$), ce qui empêcherait la formation d'un produit carbonylé et hydrogéné.

Tableau 41 : Réactifs et produits et leurs pressions de vapeurs saturantes [183]

Nom	Type de produit	Pression de vapeur saturante à 20 °C (mbar)
Benzène	Réactif	100,1
Cyclohexène	Produit hydrogéné	93,8
Benzaldéhyde	Produit carbonylé	1,3
Biphényle	Dimère	0,02
Benzophénone	Dimère mono-carbonylé	0,001
Benzil	Dimère di-carbonylé	0,001

D. Conclusion

Une première étude de la réaction de carbonylation du benzène avec un plasma de monoxyde de carbone a permis de montrer que plusieurs groupes de produits sont obtenus : (i) les hydrogénés, (ii) des produits divers (composés du toluène, du phénol et du phénylacétylène), (iii) le benzaldéhyde, (iv) les dimères avec une hydrogénation, (v) le diphényle, (vi) les dimères mono-carbonylés et (vii) les dimères di-carbonylés. Une fois tous les produits obtenus analysés, une liste des réactions possibles ayant lieu dans le réacteur a été proposée passant par une activation du benzène par des électrons ou des radicaux H° . De plus, comme aucun produit monocyclique et poly-carbonylé et, poly-cyclisé et tri-carbonylé n'est visible, il en a été conclu que la pression de

vapeur saturante de chaque produit pouvait jouer un rôle important sur l'efficacité de la réaction. Plus le produit obtenu est lourd, moins il devrait réagir à nouveau avec le plasma car il passe plus rapidement dans la phase liquide. Enfin l'absence de produits hydrogénés carbonylés pourrait être due à l'instabilité des radicaux carbonylés formés à partir de radicaux hydrogénés comme le $C_6H_7^\circ$ (à préciser que la réaction de carbonylation est usuellement une étape réversible qui nécessite donc une forte pression). Une simulation peut maintenant être construite sur la base des différents mécanismes proposés.

III. Simulation sur COMSOL

Le logiciel COMSOL Multiphysics, présenté au Chapitre 2, a été utilisé durant la thèse pour faire une simulation cinétique en 0 D des différentes réactions possibles lors de la carbonylation du benzène avec un plasma de CO. Utiliser la simulation pour la réaction de carbonylation devrait permettre de (i) vérifier que les réactions proposées permettent de retrouver des résultats proches de la réalité et donc potentiellement confirmer les propositions faites, (ii) étudier et comprendre l'influence de différents paramètres du procédé tels que le temps de séjour, la température et la puissance du plasma et (iii) optimiser les conditions pour maximiser la sélectivité en benzaldéhyde.

A. Hypothèses de mise en place du modèle

Afin de mettre en place la simulation, des hypothèses ont été posées :

- Premièrement, toutes les réactions sont supposées avoir lieu dans la phase gazeuse et ainsi, les cinétiques utilisées sont celles de la base de données des réactions en phase gazeuse du NIST.

- Deuxièmement, à chaque pulse de plasma (tous les 1 ms à 1 kHz), des radicaux sont générés ($C_6H_5^\circ$ et H°) et leur quantité est fixée sur une activation de 1000 ppm du benzène présent en phase gazeuse à 20 °C (soit finalement $4.1^E-3 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) d'après les résultats de A. Lepoêtre quand il a étudié par simulation un plasma au contact d'un liquide [127].

- Enfin, le gaz et le liquide sont supposés en équilibre thermodynamique à tout moment. Du fait de la faible volatilité du benzaldéhyde et des dimères, aucune réaction entre ces espèces et le plasma n'a été intégrée dans le modèle cinétique.

B. Les cinétiques du modèle

Les constantes cinétiques utilisées proviennent du NIST sauf quand elles sont inconnues de la littérature. Dans ce cas, soit (i) la cinétique a été fixée à $4,91^E-11 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (réactions 9, 24, 30 et 32) ce qui correspond à la moyenne de toutes les cinétiques connues ici, soit (ii) la constante cinétique d'une réaction similaire a été utilisée (réaction 7 basée sur la 6, et réactions 12 à 16 basées sur la réaction 11). La liste des réactions, leurs constantes cinétiques et les sources sont

présentées dans le Tableau 42. Aucune réaction de fragmentation du benzène n'a été inclus dans le modèle cinétique afin de faciliter sa mise en place et sa compréhension.

Tableau 42 : Liste des réactions dans le modèle COMSOL et leurs constantes de cinétiques, la réaction 5 est une réaction d'ordre 3, dans la simulation une espèce M (de même concentration que le gaz) est ajoutée comme réactif et comme produit

Types de réaction	n°	Constantes cinétiques			Réaction	Source
		A (m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)	n	Ea (kJ/mol)		
Formation de radicaux	2	6,71 ^E -11	-	18,04	C ₆ H ₆ + H° → C ₆ H ₇ °	[140]
	3	6,00 ^E -12	-	60,59	C ₆ H ₆ + H° → C ₆ H ₅ ° + H ₂	[141]
Formation de produits carbonylés et monocyclisés	6	1,41 ^E -12	-	12,53	C ₆ H ₅ ° + CO → C ₆ H ₅ CO°	[184]
	7	1,41 ^E -12	-	12,53	C ₆ H ₇ ° + CO → C ₆ H ₇ CO°	-
	10	4,98 ^E -11	-	-	C ₆ H ₅ CO° + H° → C ₆ H ₅ COH	[185]
Formation de dimères non-carbonylés	11	2,31 ^E -11	-	0,47	C ₆ H ₅ ° + C ₆ H ₅ ° → C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	[144]
	12	2,31 ^E -11	-	0,47	C ₆ H ₅ ° + C ₆ H ₇ ° → C ₆ H ₅ C ₆ H ₇	-
	13	2,31 ^E -11	-	0,47	C ₆ H ₇ ° + C ₆ H ₇ ° → C ₆ H ₇ C ₆ H ₇	-
Formation de dimères mono-carbonylés	14	2,31 ^E -11	-	-	C ₆ H ₅ CO° + C ₆ H ₅ ° → C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	-
	15	2,31 ^E -11	-	-	C ₆ H ₅ CO° + C ₆ H ₇ ° → C ₆ H ₅ COC ₆ H ₇	-
Formation de dimère di-carbonylé	16	2,31 ^E -11	-	-	C ₆ H ₅ CO° + C ₆ H ₅ CO° → C ₆ H ₅ COCOC ₆ H ₅	-
Autres réactions de recombinaison	5	0,06 m ⁶ /mol ² /s	-	3,08	CO + H° + M → HCO° + M	[186]
		6,61 ^E -11	-	429	HCO° + H° → O° + H ₂ C°	[187]
	17	1,83 ^E -10	-	-	HCO° + H° → CO + H ₂	[188]
	18	3,21 ^E -30	-2,57	1,79	HCO° + H° → CH ₂ O	[189]
		3,64 ^E -11	-	-	HCO° + HCO° → 2 CO + H ₂	[190]
	19	5,00 ^E -11	-	-	HCO° + HCO° → (CHO) ₂	[191]
	20	4,48 ^E -11	-	-	HCO° + HCO° → CH ₂ O + CO	[188]
	23	6,00 ^E -11	-	64,20	HCO° → CO + H°	[192]
	8	1,63 ^E -10	-	0,15	C ₆ H ₅ ° + H° → C ₆ H ₆	[140]
	25	1,52 ^E -04	-3,10	1073	CO + e ⁻ → C _(s) + O°	[193]
	9	4,91 ^E -11	-	-	C ₆ H ₅ ° + C ₆ H ₇ ° → 2 C ₆ H ₆	-
	12	9,61 ^E -12	-	-	C ₆ H ₇ ° + C ₆ H ₇ ° → C ₆ H ₆ + C ₆ H ₈	[145]
	21	10 ^E -13	-	-	H° + H° → H ₂	[194]
	22	3 ^E 4 s ⁻¹	-	-	C ₆ H ₇ ° → C ₆ H ₆ + H°	[195]
	26	5,21 ^E -35	-	-7,48	O° + O° → O ₂	[196]
	27	1,04 ^E -14	2,73	156	C ₆ H ₅ + O° → C ₆ H ₅ O°	[197]
	38	3,54 ^E -12	0,42	-2,64	C ₆ H ₅ + O ₂ → C ₆ H ₅ OO°	[198]
	29	3,13 ^E 14	-0,25	161	C ₆ H ₅ OO° → C ₆ H ₅ O° + O°	[199]
	30	4,91 ^E -11	-	-	C ₆ H ₅ O° + C ₆ H ₆ → C ₆ H ₅ OH + C ₆ H ₅ °	-
	31	3,76 ^E -05	-5,65	31,86	C ₆ H ₅ O° + H° → C ₆ H ₅ OH	[200]
24	4,91 ^E -11	-	-	2 CO → CO ₂ + C _(s)	-	
32	4,91 ^E -11	-	-	C ₆ H ₅ ° + O° → C ₆ H ₅ O°	-	

C. Comparaison des résultats expérimentaux et issus de la simulation

Les résultats de simulation obtenus avec les cinétiques sont présentés dans le Tableau 43. Tout d'abord, aucun produit de fragmentation n'est obtenu avec la simulation car les réactions conduisant à des ruptures du cycle benzénique n'ont pas été intégrées dans le modèle comme expliqué précédemment. Les résultats obtenus avec la simulation présentent quelques différences notables avec ceux obtenus expérimentalement : (i) les hydrogénés sont quatre fois plus importants dans la simulation (3% vs 12%) (potentiellement dû au fait qu'aucune réaction du cyclohexadiène n'a été mise en place dans le modèle alors qu'ils pourraient réagir une fois formés), et (ii) les dimères avec deux CO (di-carbonylés) sont deux fois plus importants dans la simulation que dans l'expérience (15% vs 35%).

Tableau 43 : Comparaison des sélectivités expérimentales et issues de la simulation

Méthode	Hydrogéné	Fragmentation	Benzaldéhyde	Dimères sans CO	Dimères 1 CO	Dimères 2 CO	Rendement
Expérimentale	3	22	20	15	24	15	0,7
Simulation	12	0	13	16	25	35	0,35

Malgré les différences entre le modèle cinétique COMSOL et les résultats expérimentaux, le modèle sera utilisé pour étudier les tendances de sélectivités lors du changement de certains paramètres du procédé et aider à comprendre l'influence de ces changements. En effet, l'objectif de ce modèle est d'essayer d'être assez proche de la réalité afin de voir les tendances qui se dégagent quand un paramètre varie dans le but d'aider à la compréhension des mécanismes mais il n'est pas là pour prévoir parfaitement les résultats expérimentaux.

D. Temps de vie des radicaux

Quand la simulation est mise en place, il est possible de voir l'évolution de la concentration des radicaux pendant une période de 1 ms suivant la génération des radicaux par la décharge supposée instantanée. Sur la Figure 64 sont tracées les concentrations de divers radicaux (les graphiques pour chaque espèce séparément sont présentés dans l'Annexe 8 : Durée de vie des radicaux par la simulation COMSOL Multiphysics pour la réaction de carbonylation). A partir des données obtenues sur une décharge, la durée de vie des radicaux est calculée et présentée dans le Tableau 44.

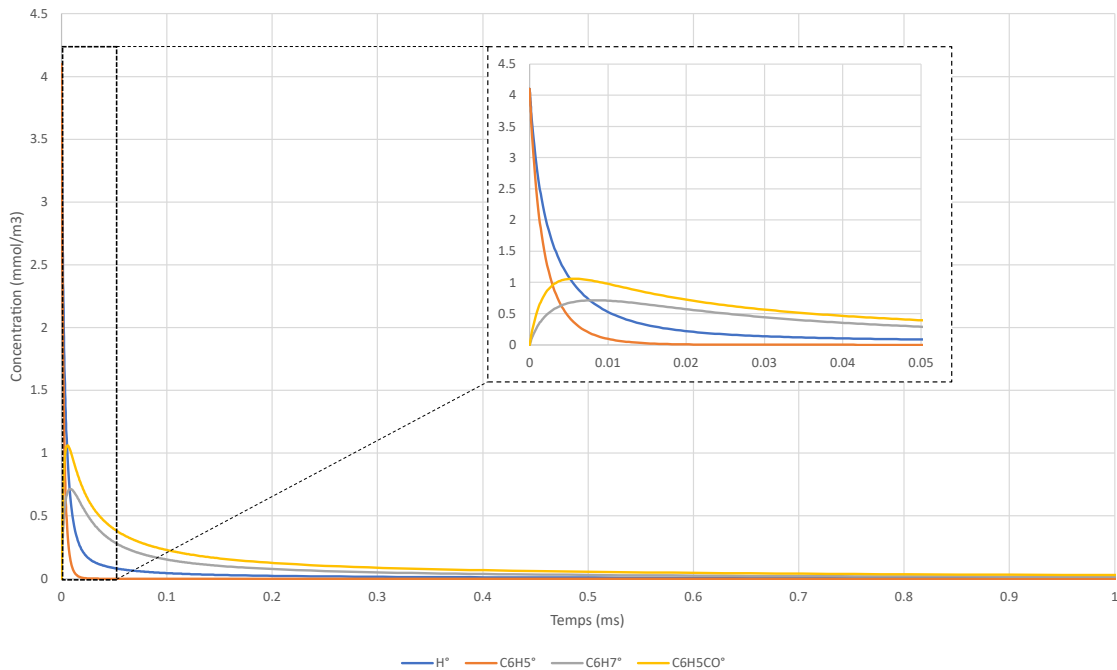


Figure 64 : Evolution de la concentration de différents radicaux dans le milieu après une décharge (concentration en benzène dans la phase gazeuse de $4,1 \text{ mol/m}^3$, concentration en monoxyde de carbone de $41-4,1=36,9 \text{ mol/m}^3$, le benzène est supposé être dissocié instantanément au début de chaque micro-décharge avec un taux de dissociation 1000 ppm soit $4,1 \text{ mol/m}^3$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Il est notable que les radicaux $\text{C}_6\text{H}_5^\circ$ et H° générés au début de la décharge sont tout de suite consommés, à l'inverse, les radicaux $\text{C}_6\text{H}_7^\circ$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\circ$ vont augmenter très rapidement après la décharge avant d'être consommés à leur tour. Les temps de demi-vie (temps nécessaire pour consommer 50% de l'espèce) sont présentés dans le Tableau 44. La simulation montre que comme les radicaux H° sont consommés très vite par addition sur le benzène, ils ne sont plus disponibles pour réagir avec les radicaux $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\circ$ et former le benzaldéhyde. La conséquence est que les radicaux $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\circ$ réagiront alors avec d'autres radicaux carbonés et formeront divers dimères. Le problème qui se pose est donc la disponibilité des radicaux H° pour venir se recombinaison avec le radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\circ$ et former le benzaldéhyde. Il pourrait être possible d'essayer d'ajouter de l'hydrogène dans le milieu afin de favoriser la formation du benzaldéhyde (ou de limiter la consommation des radicaux H° par addition sur le benzène, non étudié dans cette thèse)

Tableau 44 : Temps de consommation de 50% et 95% des radicaux issus du benzène et du CO dans la décharge (concentration en benzène dans la phase gazeuse de $4,1 \text{ mol/m}^3$, concentration en monoxyde de carbone de $41-4,1=36,9 \text{ mol/m}^3$, taux de dissociation 1000 ppm)

Radical	H°	$\text{C}_6\text{H}_5^\circ$	$\text{C}_6\text{H}_7^\circ$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\circ$
Concentration maximale (mmol/m^3)	4,1	4,1	0,71 (à $8,3^{\text{E}}-3 \text{ ms}$)	1,06 (à $5,6^{\text{E}}-3 \text{ msec}$)
$T_{\text{demi-vie}}$ (msec)	$2,1^{\text{E}}-3$	$1,2^{\text{E}}-3$	$4^{\text{E}}-2$	$3,3^{\text{E}}-2$
$T_{95\%}$ (msec)	$2,1^{\text{E}}-2$	$7,6^{\text{E}}-3$	$4,1^{\text{E}}-1$	0,5

E. Conclusion

Une simulation de la réaction de carbonylation du benzène avec un plasma de benzène a été mise en place avec le logiciel COMSOL en se basant principalement sur les cinétiques de réactions extraites du NIST. Le temps de vie des radicaux a été étudié ; il a été montré qu'après 0,08 ms, 95% des radicaux générés dans la décharge sont consommés et que le problème est la consommation trop rapide des radicaux H° qui ne sont alors plus disponibles pour réagir avec les radicaux acyles. Malgré des écarts dans les résultats entre la simulation et les résultats expérimentaux, il a été décidé de poursuivre l'étude avec le modèle mis en place afin d'étudier l'influence de certains paramètres (température, temps de séjour, puissance du plasma, ajout d'hydrogène dans la phase gazeuse) en parallèle des résultats expérimentaux.

IV. Influence des paramètres opératoires du procédé

Dans le but d'améliorer le procédé en termes de sélectivité et de rendement, différents paramètres ont été étudiés : (i) le temps de séjour (en faisant varier le débit), (ii) la température (qui influe sur la concentration du substrat en phase gazeuse), (iii) la puissance du plasma (en faisant varier la tension et la fréquence du signal) et (iv) l'ajout de H_2 (en faisant des mélanges CO/H_2). Tous ces paramètres sont étudiés expérimentalement mais aussi théoriquement avec la simulation COMSOL dans le but de comprendre au mieux leur influence sur le procédé de carbonylation. Comme les résultats obtenus pour la conversion du benzène (basés sur les calculs présentés dans le Chapitre 2) étaient très variable, ils ne sont pas présentés.

A. Influence du temps de séjour

Le temps de séjour peut être modifié en changeant la longueur du canal ou en faisant varier le débit de liquide (et de gaz pour maintenir un écoulement gaz/liquide stable dans le réacteur tout en notant que le débit de gaz évolue de la même façon que le débit de liquide, c'est-à-dire que le ratio gaz/liquide ne change pas). Ici, ce sont les débits qui sont changés pour étudier ce paramètre. Les résultats expérimentaux (Figure 65) montrent que les sélectivités des différents produits n'évoluent pas de plus de 6% lorsque le temps de séjour augmente. Les principales évolutions concernent le cyclohexadiényle qui passe de 7% à 2% et le benzaldéhyde qui évolue de 19% à 25% quand le temps de séjour augmente de 25 à 100 secondes. Quand le temps de séjour augmente, les hydrogénés qui restent en phase gazeuse du fait de leur pression de vapeur saturante auront plus de temps pour réagir à nouveau, c'est pourquoi leur sélectivité diminue. Il est possible que ces produits lorsqu'ils sont activés par des électrons donnent un radical H° ($C_6H_8 + e^- \rightarrow C_6H_7^\circ + H^\circ$). Cela augmenterait alors un peu la quantité de radicaux H° dans le milieu avec pour conséquence une moindre formation des dimères di-carbonylés en faveur du benzaldéhyde. En effet, une fois le radical $C_6H_5CO^\circ$ formé, s'il y a plus de radicaux H° dans le milieu, le benzaldéhyde pourra se former plus facilement par recombinaison avec un radical H° au lieu de réagir avec lui-même pour former des dimères doublement carbonylés. Le rendement en benzaldéhyde augmente avec le temps de séjour mais pas de façon linéaire : il est multiplié par

quatre entre 25 et 50 secondes (de 0,1% à 0,4%) et presque par deux entre 50 et 100 secondes (de 0,4 à 0,7%) (malgré un $R^2 = 0,9935$ en faisant passer la droite par 0 ; 0).

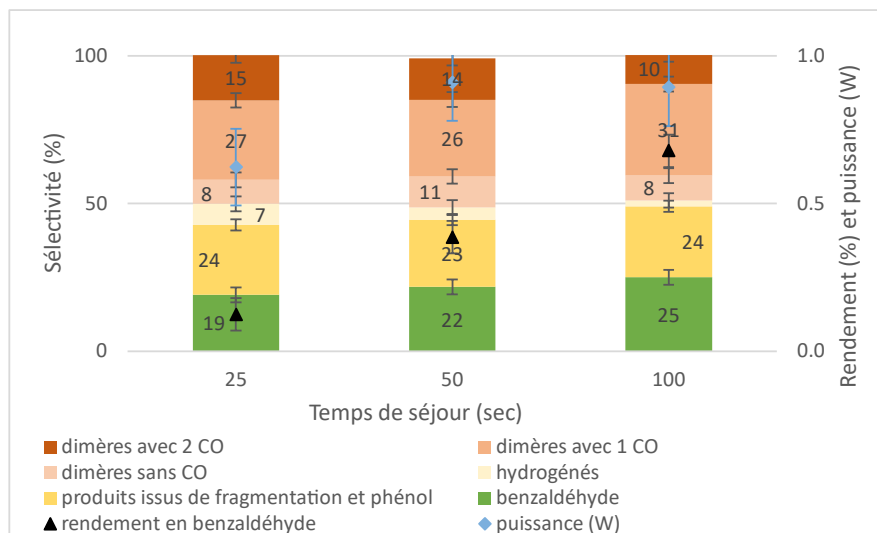


Figure 65 : Evolution de la sélectivité, du rendement en benzaldéhyde et de la puissance mesurée en fonction du temps de séjour (conditions opératoires : débit de liquide de 6 à 24 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de CO de 2 à 8 mL/min , tension 16 kV , fréquence 2 kHz et température 20 $^{\circ}\text{C}$)

La puissance évolue en fonction du temps de séjour. Cela peut être lié à l'augmentation du débit qui pourrait induire une perte de charge plus importante dans le réacteur et donc une modification de la pression. Alors la puissance du plasma serait modifiée. C'est cela qui est expliquerait que le rendement en benzaldéhyde d'augmente pas linéairement avec le temps de séjour. En effet, la conversion du benzène n'augmenterait alors pas linéairement du fait de la puissance du plasma. En traçant le rendement en fonction de l'apport d'énergie spécifique (communément appelée SEI pour *specific energy input*), il est remarquable qu'il y a une corrélation linéaire entre les deux ($R^2 = 0,9944$). Ainsi, il y a bien une corrélation entre l'apport d'énergie par le plasma et le rendement.

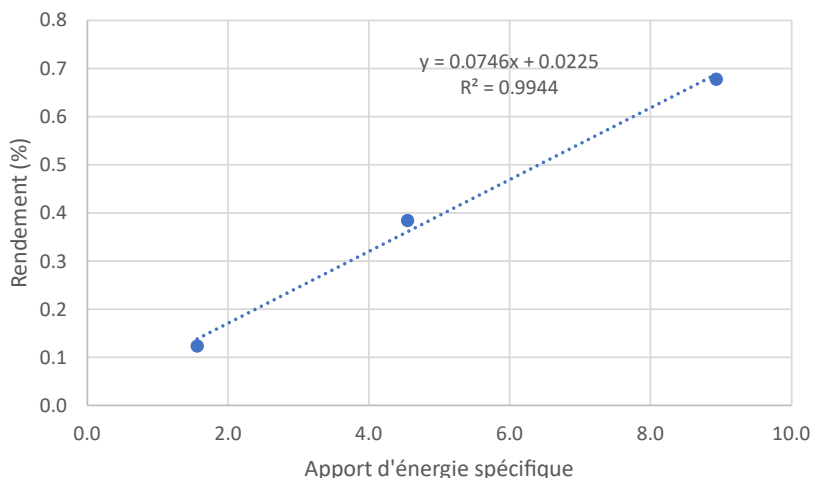


Figure 66 : Evolution du rendement en fonction de la SEI

Dans la simulation, les sélectivités ne changent pas lorsque le temps de séjour augmente (Figure 67). Ce résultat était attendu car aucune réactivité du cyclohexadiène formé n'a été incluse dans le modèle COMSOL (comme expliquée précédemment). Si des réactions sur ce produit avaient été mises en place dans la simulation, alors ce produit aurait plus de temps pour réagir quand le temps de séjour augmente et sa sélectivité aurait pu diminuer. Par conséquent le rendement évolue linéairement avec le temps de séjour dans la simulation (de 0,2% à 0,7% avec $R^2 = 1$).

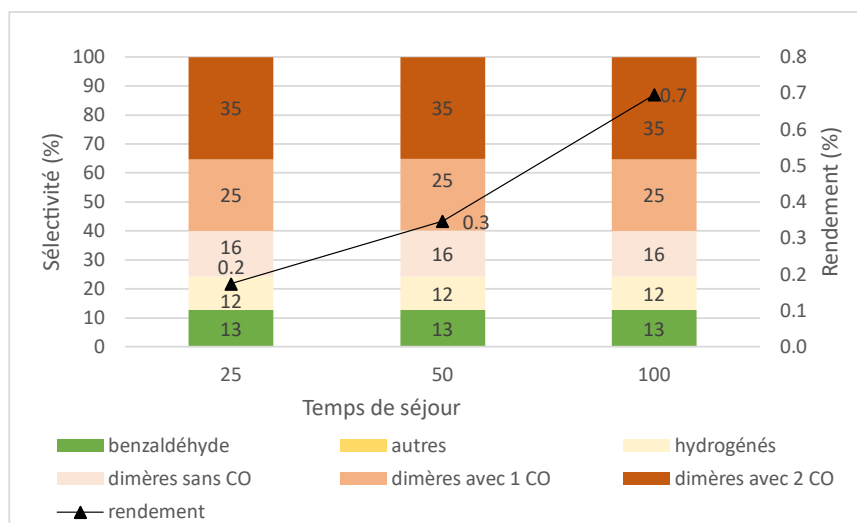


Figure 67 : Evolution de la sélectivité et du rendement en benzaldéhyde mesurée en fonction du temps de séjour (activation du benzène à 1000 ppm, concentration du benzène en phase gazeuse de 4,1 mol/m³)

L'augmentation du temps de séjour n'a pas de nette influence sur les sélectivités même si une légère diminution du cyclohexadiène (qui a plus de temps pour réagir) et une augmentation du benzaldéhyde sont notables. Quand le temps de séjour augmente, le benzaldéhyde est favorisé et

son rendement augmente mais pas linéairement, contrairement à ce qui est attendu dans la simulation.

B. Influence de la température

Comme le Biflow 2.7 est un réacteur basé sur l'interaction gaz/liquide, une partie du réactif va passer en phase gazeuse. C'est la pression de vapeur saturante d'une espèce chimique qui détermine la concentration de cette espèce en phase gazeuse, d'où l'importance de contrôler la température du réacteur à l'aide d'un bain thermostaté. Comme le benzène se solidifie à 5 °C et qu'il peut polymériser à haute température et boucher le réacteur, (voir Chapitre 2), la gamme de température étudiée ici varie entre 20 et 42 °C.

Les résultats obtenus en faisant varier la température expérimentalement sont présentés dans la Figure 68. Quand la température augmente, le rendement en benzaldéhyde diminue (de 0,4% à 0,2%) et la puissance diminue (de 0,9 W à 0,6 W). Cette diminution du rendement en benzaldéhyde peut être liée aux variations de sélectivités. En effet, la sélectivité des différents produits varie quand la température augmente : (i) les dimères avec 1 ou 2 CO et les produits de fragmentation ainsi que le benzaldéhyde diminuent et (ii) des hydrogénés et les dimères sans CO augmentent (la sélectivité en dimères a triplé en passant de 11% à 33%). La diminution du rendement en benzaldéhyde pourrait aussi être liée à une possible diminution de la conversion du benzène à cause de la diminution de la puissance.

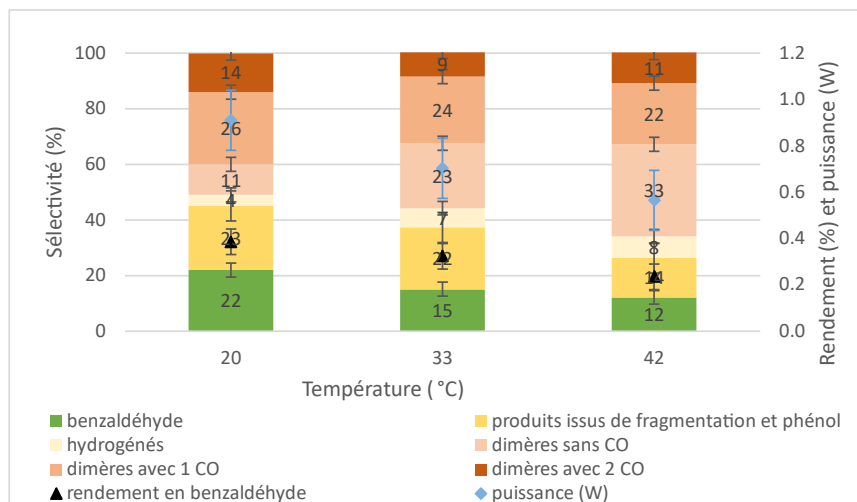


Figure 68 : Evolution de la sélectivité, du rendement en benzaldéhyde et de la puissance mesurée en fonction de la température (conditions opératoires : débit de liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 4 mL/min , tension 16 kV, fréquence 2 kHz et température variable)

Quand la température augmente, la concentration en substrat dans la phase gazeuse augmente aussi et donc plus de substrat pourrait être activé mais cet effet pourrait être limitée par la diminution de la puissance. Le rendement en benzaldéhyde pourrait être diminué du fait (i) d'une conversion plus faible à cause de la diminution de la puissance malgré une présence plus importante du substrat en phase gazeuse ou (ii) de la diminution de la sélectivité qui est presque divisée par deux passant de 22% à 12%. Comme il est supposé qu'il y a plus de benzène activé

dans la phase gazeuse, la dimérisation simple (liée uniquement à la quantité de dimères) augmente. De plus, si la quantité de substrat activé augmente, cela augmente aussi la quantité de radicaux H° et donc potentiellement la formation des produits hydrogénés (comme le temps de séjour n'augmente pas, ils n'auront pas forcément le temps de réagir à nouveau malgré la température élevée). La sélectivité en benzaldéhyde qui diminue peut être liée au fait que la concentration en CO n'augmente pas dans le milieu. Ainsi même s'il y a plus de radicaux phényles dans le milieu, il n'est pas certains qu'ils réagissent plus avec du CO. Enfin, la sélectivité en produits fragmentés qui diminue quand la température augmente pourrait être liée à la puissance du plasma. Plus la température augmente, plus la puissance du plasma diminue et si cette diminution de la puissance est liée à l'énergie moyenne des électrons, alors la fragmentation du benzène devient moins probable (à noter que d'après des calculs effectués avec la loi de Hagen Poiseuille, la différence de perte de charge avec de l'air entre 20 °C et 45 °C est de 30 mbar et ne devrait donc pas avoir d'influence significative sur la distribution d'énergie des électrons dans le plasma, les calculs sont détaillés dans Annexe 9 : Pertes de charge avec la loi de Hagen Poiseuille).

Les résultats obtenus par la simulation (Figure 69) montrent que le rendement augmente quand la température augmente sans variation importante des sélectivités malgré des tendances similaires aux résultats expérimentaux (diminution du benzaldéhyde et du dimère avec 1 CO et augmentation des dimères sans CO). Dans la simulation, comme la sélectivité en benzaldéhyde diminue de façon moins importante qu'expérimentalement, le rendement continue à augmenter du fait d'une plus grande activation de benzène par le plasma (le taux de dissociation du benzène étant directement lié à la concentration du benzène en phase gazeuse).

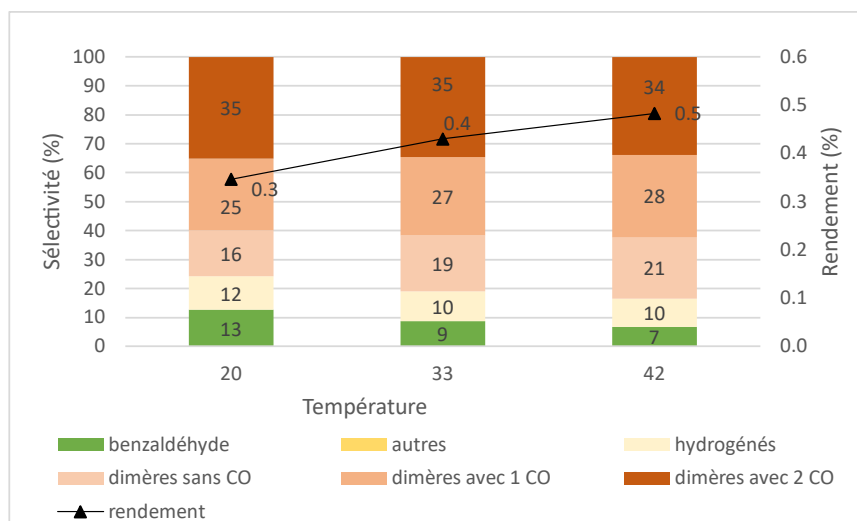


Figure 69 : Evolution de la sélectivité et du rendement en benzaldéhyde mesurée en fonction de la température (activation du benzène à 1000 ppm, concentration du benzène en phase gazeuse variable)

Dans les résultats obtenus par simulation, le rendement en benzaldéhyde augmente (passant de 0,3% à 0,5%) même si sa sélectivité est presque divisée par deux (de 43% à 7%). Les sélectivités des dimères sans CO et des dimères mono-carbonylés augmentent (respectivement de 16% et 25% à 21% et 28%).

Il est possible que le rendement en benzaldéhyde augmente du fait que l'activation du benzène augmente elle aussi. En effet, dans la simulation, la concentration de benzène dans la phase gazeuse est modifiée en fonction de sa pression de vapeur saturante et le taux d'activation reste de 1000 ppm par rapport à la concentration du benzène en phase gazeuse. Ainsi, si la concentration en benzène dans la phase gazeuse augmente, il y aura plus de benzène activé. Donc, la conversion augmente avec la température et cela améliore le rendement (malgré une diminution de la sélectivité). Pour aider à comprendre l'évolution des sélectivités, il est possible d'obtenir grâce à la simulation, les vitesses de réactions (Tableau 45). Par exemple, en comparant les vitesses de la réaction 2 ($C_6H_6 + H^\circ \rightarrow C_6H_7^\circ$) et de la réaction 5 ($C_6H_5CO^\circ + H^\circ \rightarrow C_6H_5COH$), il est visible que quand la concentration en benzène dans la phase gazeuse augmente, la vitesse de la réaction 2 (qui a plus que doublé) augmente plus que la vitesse de la réaction 5 (qui n'a même pas doublé).

Tableau 45 : Vitesse des réactions 2 et 5

Température		20 °C	33 °C	42 °C
Vitesse de réaction ($m^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)	Formation de $C_6H_7^\circ$ (réaction 2)	8,53	13,78	18,49
	Formation de C_6H_5COH (réaction 5)	0,78	0,96	1,06

L'augmentation de la température expérimentalement ne permet pas d'améliorer ni le rendement ni la sélectivité pour la formation du benzaldéhyde. Augmenter la température permet d'avoir plus de benzène dans la phase gazeuse mais cela favorise la formation des différents dimères. C'est pourquoi, malgré une probable augmentation de la conversion en benzène, le rendement en benzaldéhyde n'augmente pas expérimentalement.

C. Influence de la puissance du plasma

Le plasma est caractérisé par la puissance mesurée à l'aide de la méthode de Lissajous (présentée dans le Chapitre 2). La puissance dépend de la tension imposée ainsi que de la fréquence du signal et de la forme du signal. Dans ce chapitre, l'influence de la forme du signal ne sera pas étudiée. Pour évaluer l'impact de la puissance du plasma sur le procédé de carbonylation du benzène, l'impact de la fréquence et de la tension ont été étudiés séparément avant de faire un lien entre le procédé et la puissance du plasma.

La mesure de la puissance en fonction de la tension et de la fréquence présentée dans le Tableau 46 montre que la puissance double quand la fréquence est doublée et qu'elle augmente avec la tension. Il apparaît que doubler la fréquence permet de multiplier par deux le rendement (passage de 0,2% à 0,4% à 16 kV et de 0,3% à 0,7% à 20 kV). Augmenter la tension permet aussi d'augmenter le rendement (passage de 0,2% à 0,3% à 1 kHz et de 0,5% à 0,6% à 2 kHz). Finalement, le rendement augmente linéairement avec la puissance mesurée du plasma (Figure 70, $R^2 = 0,9975$). Quand la puissance augmente, il est possible que la conversion du benzène augmente linéairement et donc que le rendement évolue de façon similaire.

Tableau 46 : Puissance (W) mesurée et rendement en fonction de la tension (kV) et de la fréquence (kHz) avec du benzène au contact d'un plasma de monoxyde de carbone (débit de liquide 12 µL/min, débit de gaz 4 mL/min et température 20 °C)

		Tension (kV)	
		16	20
Fréquence (kHz)	1	0,5 W – 0,2%	0,8 W - 0,3%
	2	0,9 W – 0,4%	1,7 W 0,7%

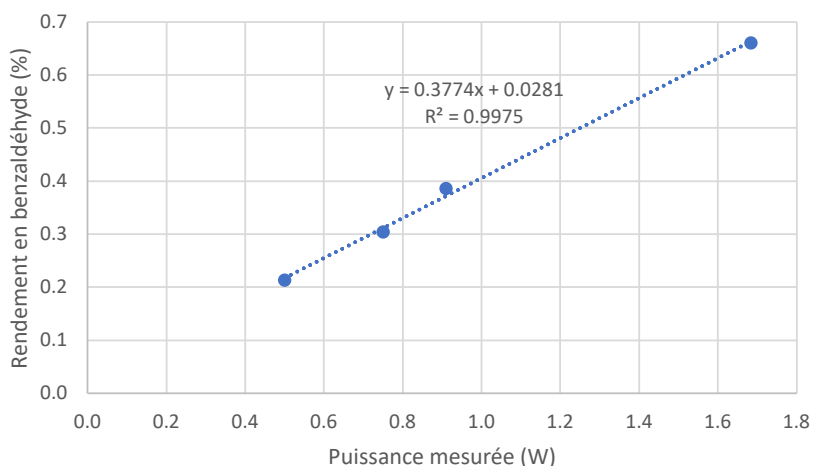


Figure 70 : Evolution du rendement en benzaldéhyde en fonction de la puissance mesurée avec du benzène au contact d'un plasma de monoxyde de carbone (débit de liquide 12 µL/min, débit de gaz 4 mL/min et température 20 °C)

Les sélectivités obtenues en faisant varier la tension et la fréquence expérimentalement sont présentées sur la Figure 71. Les sélectivités des différents produits varient peu expérimentalement (de 5% au maximum) en faisant varier la fréquence et/ou la tension.

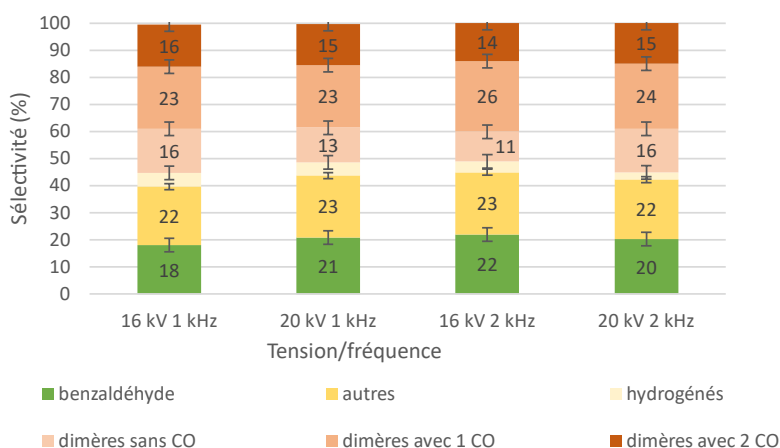


Figure 71 : Evolution de la sélectivité en fonction du couple tension/fréquence (conditions opératoires : débit de liquide 12 µL/min, débit de gaz 4 mL/min, tension et fréquence variables et température 20 °C)

Dans la simulation en faisant varier la fréquence, les sélectivités ne varient pas (pas de variation supérieure à 2%) et le rendement augmente linéairement ($R^2 = 1$).

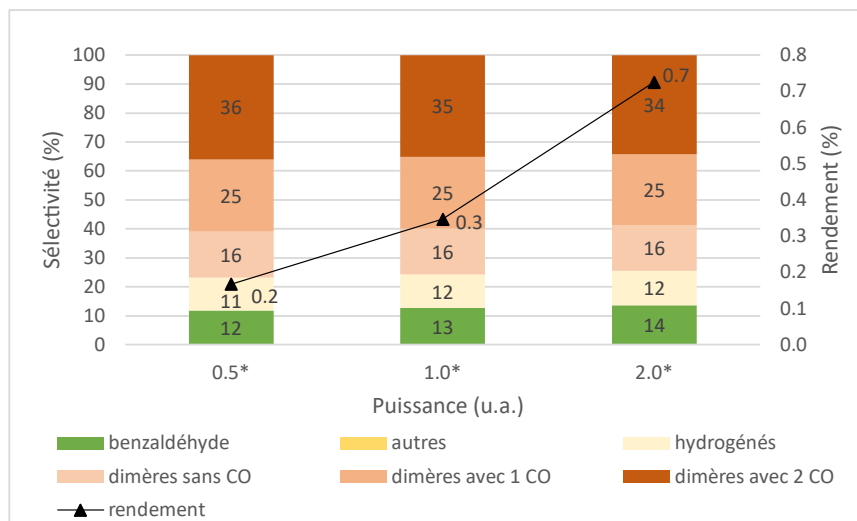


Figure 72 : Evolution de la sélectivité et du rendement en benzaldéhyde mesurée en fonction de la puissance (activation du benzène à 1000 ppm, concentration du benzène en phase gazeuse 4,1 mol/m³)

Quand la fréquence augmente, la quantité d'électrons produits sur un même temps donné augmente mais les décharges n'ont pas d'influences entre elles (consommation totale de toutes les espèces réactives entre chaque décharge d'après la simulation, voir partie III). Ainsi, la réactivité du substrat va augmenter sans entraîner de variation sur la sélectivité. Il apparaît ainsi qu'augmenter la fréquence est équivalent à augmenter le temps de séjour (quand la fréquence est multipliée par deux, cela est équivalent à multiplier par deux le temps de séjour). En faisant varier la tension, la quantité d'espèces activées dans le plasma va varier elle aussi. Si la tension augmente, il devrait y avoir plus de benzène activé par le plasma. Ainsi le rendement en chaque produit devrait augmenter sans que la sélectivité ne soit modifiée (pas de variation des quantités de chaque espèce entre elles).

Dans la gamme étudiée, augmenter la tension et/ou la fréquence augmente le rendement en benzaldéhyde. Si la fréquence est doublée à tension constante, la puissance du plasma devrait doubler et il y aura alors deux fois plus de réactivité possible dans le système. L'augmentation de la fréquence augmente linéairement le nombre d'espèces activées (radicaux tels que H[°] et C₆H₅[°]). Lorsque la tension est augmentée, il y aura plus d'énergie dans le plasma et plus de radicaux seront formés par décharge. Finalement, une augmentation de puissance semble permettre d'activer plus de benzène sans modifier la sélectivité. Néanmoins si la puissance est trop élevée, le réacteur pourrait se boucher (potentielle dimérisation du benzène discutée dans le Chapitre 2).

D. Influence de l'hydrogène

Le mécanisme proposé pour la carbonylation du benzène se déroule en trois étapes (Figure 73) avec (i) l'activation du benzène par un électron, (ii) la réactivité du radical phényle formé sur une molécule de CO et (iii) la recombinaison entre un radical H[°] et un radical acyle

$C_6H_5CO^\circ$ pour former le benzaldéhyde. Même si les radicaux H° sont formés en début de réaction, il est possible qu'ils soient consommés par des réactions indésirables et ne soit plus disponibles pour la dernière étape du mécanisme. Ainsi, il pourrait être possible de faciliter la dernière étape en augmentant la production des radicaux H° grâce à l'ajout de H_2 dans le milieu en réalisant un mélange CO/H_2 .

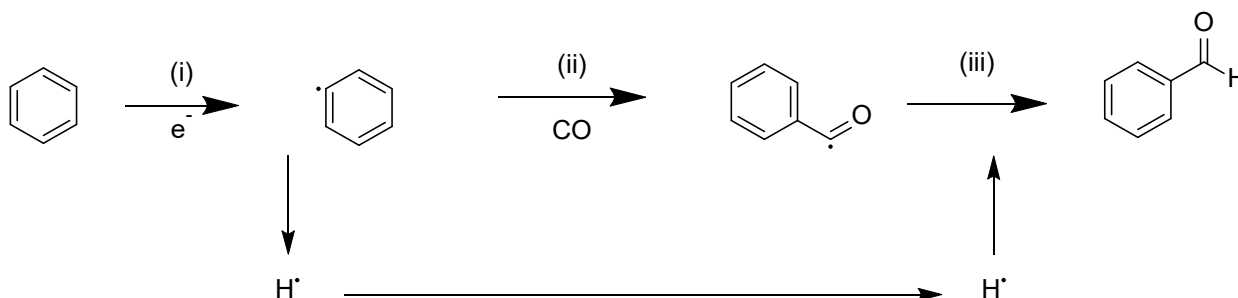


Figure 73 : Carbonylation du benzène en 3 étapes

Les résultats obtenus avec l'ajout de H_2 expérimentalement sont présentés dans la Figure 74. Le rendement en benzaldéhyde et la puissance diminuent avec l'ajout de H_2 (comme présenté dans le Chapitre 2, le plasma d'hydrogène a une puissance mesurée plus importante que le plasma de monoxyde de carbone quand ils sont comparés purs donc il n'y a pas d'explication à la diminution de la puissance du plasma ici ; 0,23 W à 10 kV et 1 kHz pour l'hydrogène et 0,11 W avec le monoxyde de carbone dans les mêmes conditions). L'ajout d'hydrogène jusqu'à un ratio de 50/50 dans le plasma n'a pas d'influence notable sur la sélectivité en benzaldéhyde comme cela est aussi montré dans la simulation. La sélectivité en hydrogénés et en dimères sans CO augmente quand il y a du H_2 (en passant de 3% et 16% à 20% et 37%).

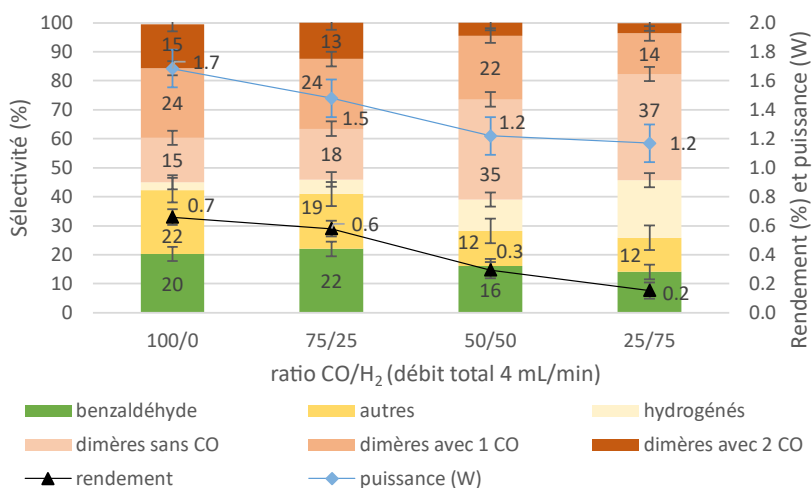


Figure 74 : Evolution de la sélectivité, du rendement en benzaldéhyde et de la puissance mesurée en fonction du ratio de CO/H_2 (conditions opératoires : débit de liquide $12 \mu L/min$, débit de gaz 4 mL/min, tension 20 kV, fréquence 2 kHz, température $20^\circ C$)

Pour étudier l'ajout d'hydrogène par la simulation. Une réaction de dissociation de H₂ a été ajoutée (constante cinétique de 3,64^E-8 s⁻¹ [201]). Dans la simulation (Figure 75), le rendement et la sélectivité en benzaldéhyde sont assez stables avec l'ajout de H₂ jusqu'à un ratio de 25/75 en CO/H₂. La sélectivité en dimères di-carbonylés diminue comme expérimentalement. A l'inverse des résultats expérimentaux, la sélectivité en dimères mono-carbonylés augmente.

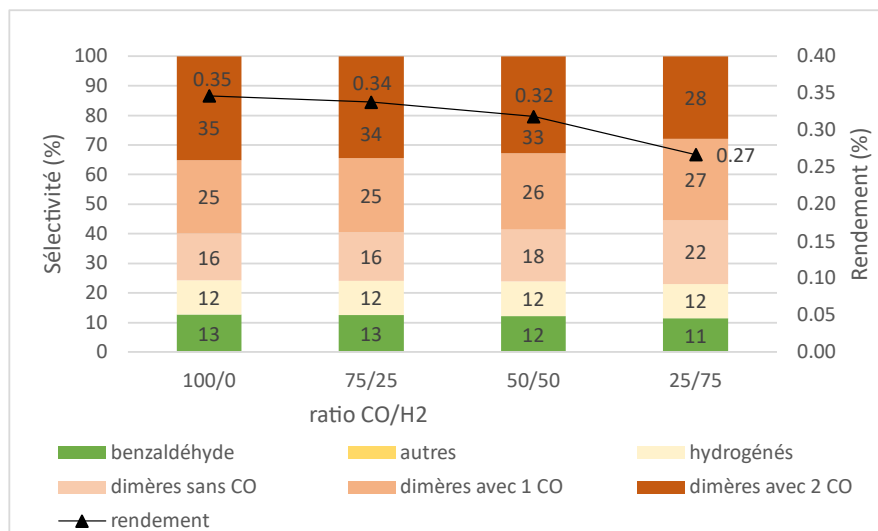


Figure 75 : Evolution de la sélectivité et du rendement en fonction du ratio de CO/H₂ (activation du benzène à 1000 ppm, concentration du benzène en phase gazeuse de 4,1 mol/m³)

Il est possible que l'ajout de H₂ permette d'augmenter la sélectivité jusqu'à un maximum puis lorsque le H₂ est trop important dans le milieu, il va trop réagir et faciliter d'autres réactions ((i) hydrogénation et (ii) hydrogénation suivie d'une dimérisation). L'amélioration de la sélectivité en benzaldéhyde causée par l'ajout de 25% d'hydrogène dans le milieu ne s'accompagne pas d'une augmentation du rendement en benzaldéhyde en raison de la diminution de la puissance du plasma et donc de la quantité de benzène activé. La quantité de dimères sans CO va augmenter expérimentalement. Dans la simulation, cette augmentation est faible mais reste visible sur les dimères avec mono-carbonylés.

L'ajout d'hydrogène dans le milieu n'améliore pas la sélectivité en benzaldéhyde malgré une supposition sur son apport dans le mécanisme désiré de la formation du benzaldéhyde (en deux étapes telles que $C_6H_6 + e^- \rightarrow C_6H_5^\circ + H^\circ$ puis $C_6H_5^\circ + CO \rightarrow C_6H_5CO^\circ$ et finalement $C_6H_5CO^\circ + H^\circ \rightarrow C_6H_5COH$). De plus, comme la puissance diminue avec l'ajout d'hydrogène, le rendement en benzaldéhyde est maximal quand le CO est pur. Des recherches pourraient être effectuées en essayant de garder une puissance constante malgré l'ajout d'hydrogène (en augmentant la tension ou la fréquence) afin d'étudier plus précisément l'influence de l'hydrogène.

E. Conclusion

La carbonylation du benzène a été étudiée en faisant varier différents paramètres. Dans le cas de l'utilisation de CO pur, le rendement en benzaldéhyde évolue quasi-linéairement avec le temps de séjour, il est maximal à 20 °C, avec un temps de séjour de 100 secondes et un couple

tension/fréquence de 20 kV/2 kHz. La sélectivité des différents produits varie surtout en fonction de la température du milieu. Les différents paramètres optimaux obtenus n'ont pas été essayés conjointement dans cette thèse. L'ajout de H₂ n'a pas permis d'améliorer la sélectivité en benzaldéhyde.

V. Influence du substrat sur le procédé de carbonylation avec un plasma de monoxyde de carbone

Dans le but de voir si la carbonylation avec un plasma de monoxyde de carbone peut être applicable à d'autres substrats, différentes molécules ont été traitées avec ce procédé : (i) l'anisole et (ii) des composés fluorés.

A. Anisole

L'anisole est une molécule composée d'un groupement méthoxy (-OMe) permettant d'appréhender l'influence d'un oxygène sur un cycle benzénique. Le groupement méthoxy est un groupement électroattracteur qui présente un effet inductif négatif, et a donc tendance à attirer les électrons. Il est aussi mésomère donneur. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la Figure 76.

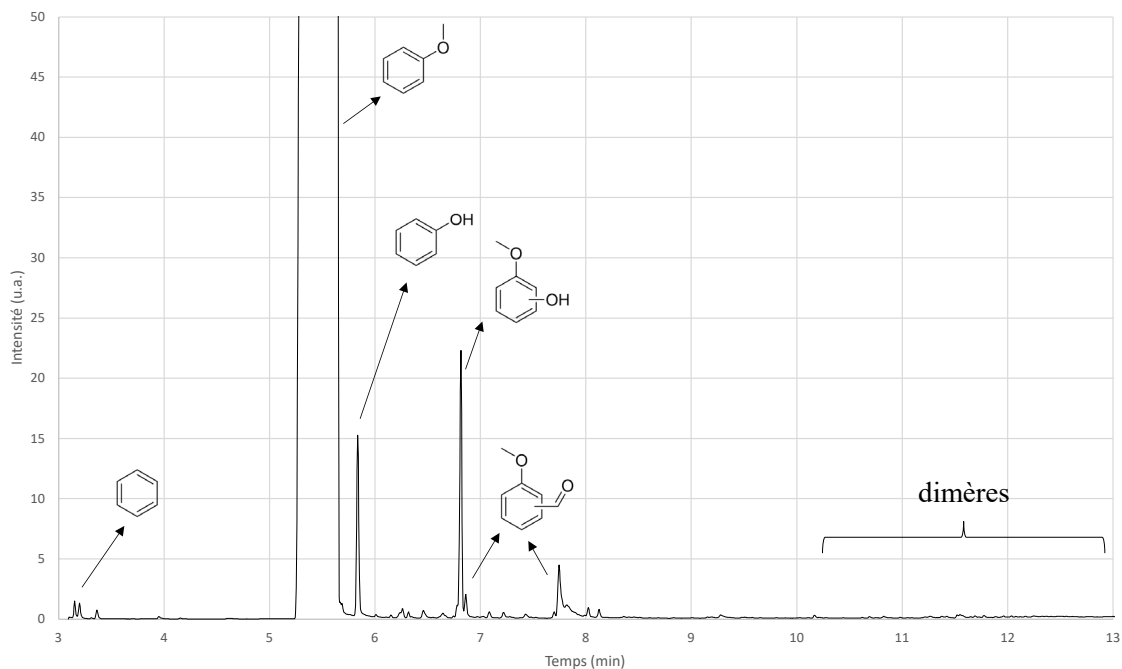


Figure 76 : Chromatogramme de l'anisole avec un plasma de CO (conditions expérimentales : débit de liquide 6 μ L/min, débit de gaz 2 mL/min, tension 18 kV, fréquence 1 kHz et température 20 °C)

Les principaux produits obtenus sont du benzène, du phénol, du méthoxyphénol, et supposément du méthoxybenzaldéhyde (la localisation de l'aldéhyde sur le cycle n'a pas été identifiée) (les spectres de masses sont détaillés en Annexe 10 : Chromatogramme et spectres de

masse pour la réaction de carbonylation sur l'anisole). Des traces de dimères sont visibles (recherche de masse à 214 g/mol). Une carbonylation de l'anisole est donc possible avec un plasma de CO avec une sélectivité de 13%.

Les principales réactions parasites ne sont pas des réactions de dimérisation mais des réactions engendrées par la fragmentation de l'anisole dans le plasma. Ainsi, la formation du benzène serait due à la perte du groupement méthoxy alors que celle du phénol à la perte du méthyle uniquement (l'énergie de liaison de $C_6H_5O-CH_3$ vaut $272 \text{ kJ/mol} = 2,82 \text{ eV}$ [202] et celle de $C_6H_5-OCH_3$ vaut $418 \text{ kJ/mol} = 4,33 \text{ eV}$ [203]).

La partie hydroxyle du méthoxyphénol pourrait provenir de potentielles impuretés dans l'anisole (présence d'eau ou d'oxygène ?) ou dans le réacteur (adsorption d'eau dans les canaux). Très peu de dimères sont formés, l'ajout d'un groupement sur le cycle aromatique semble empêcher sa dimérisation avec un plasma de CO.

Dans le but de comprendre au mieux l'origine des produits formés, la réaction est aussi effectuée avec un plasma d'Argon. Le chromatogramme obtenu est présenté sur la Figure 77 (en bleu), il est superposé avec le chromatogramme de la réaction avec un plasma de CO. Les temps de rétention sont différents par rapport à la Figure 76 car la méthode d'analyse de GC n'est pas la même (deux méthodes sont utilisées comme précisé dans le Chapitre 2). Le résultat obtenu montre bien que la formation du phénol et du méthoxyphénol est liée à la fragmentation de l'anisole dans le plasma et potentiellement la présence d'eau ou d'oxygène dans l'anisole. De plus, la dimérisation reste très faible avec un plasma d'Argon.

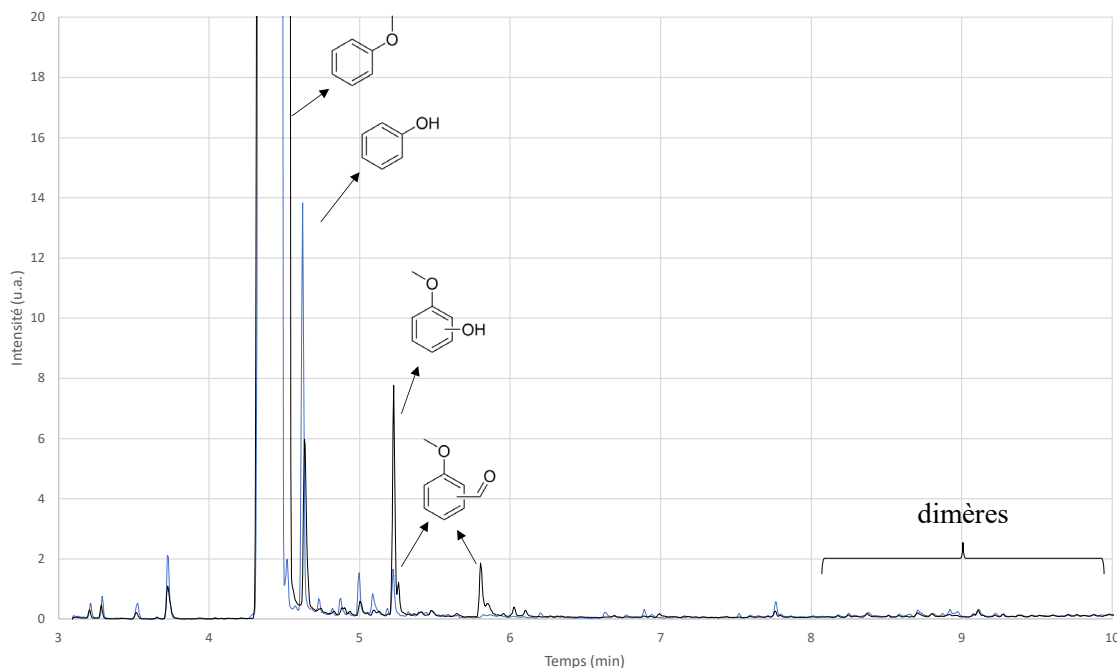


Figure 77 : Chromatogramme de l'anisole avec un plasma de CO (noir) (conditions expérimentales : débit de liquide $10 \mu\text{L/min}$, débit de gaz 7 mL/min , tension $17,5 \text{ kV}$, fréquence 1 kHz et température $20 \text{ }^\circ\text{C}$) et un plasma d'Ar (bleu) (conditions expérimentales : débit de liquide $6 \mu\text{L/min}$, débit de gaz 2 mL/min , tension 18 kV , fréquence 1 kHz et température $20 \text{ }^\circ\text{C}$)

Afin de voir si de l'eau présente dans l'anisole pouvait participer à la formation du méthoxyphénol, la réaction a été reproduite avec du réactif « mouillé » (anisole mélangé avec de l'eau puis décanté et injecté au contact du plasma) et un plasma d'Argon. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 47. Avec de l'anisole « mouillé », la quantité de méthoxyphénol augmente (de 8% à 21%). Ainsi, l'ajout d'un groupement hydroxyle sur l'anisole conduisant au méthoxyphénol pourrait être dû à la présence d'eau dans le milieu.

Tableau 47 : Pourcentage d'air des deux principaux produits obtenus avec un plasma d'Argon (conditions opératoires : débit de liquide 6 μ L/min, débit de gaz 2 mL/min, tension 18 kV, fréquence 1 kHz, température 20 °C)

	Phénol	Méthoxyphénol
« Tel quel »	92%	8%
« Mouillé »	79%	21%

L'utilisation d'un substrat qui possède un groupement méthoxy semble permettre d'éviter les réactions de dimérisation. La carbonylation est possible mais le substrat peut se fragmenter pour former du phénol. De plus, la présence d'eau dans le milieu entraîne la formation de méthoxyphénol.

B. Fluorobenzène

Dans le but de voir si l'influence du groupement méthoxy peut être directement liée à son électro-attractivité, un autre groupe électro attracteur est étudié avec des composés fluorés (classement électro-attractivité : $\text{CF}_3 > \text{F} > \text{OMe}$).

Le premier composé fluoré testé pour la carbonylation est le fluorobenzène. Le chromatogramme obtenu (Figure 78 révèle la présence d'un grand nombre de produits : (i) du fluorobenzène hydrogéné, (ii) du difluorotoluène, (iii) du fluorophénol, (iv) du fluorure de benzoyle, (v) du fluorobenzaldéhyde, (vi) du benzaldéhyde et différents types de dimères ((vii) diphényles, (viii) diphényle hydrogéné, (ix) diphényles mono et bifluorés, (x) diphényle fluoré et carbonylé et (xi) diphényle fluoré et di-carbonylé). Les trois fluorophénols obtenus ne sortent pas au même endroit dans la méthode du fait de leur différents points d'ébullition (para 152 °C, ortho 178 °C, méta 185 °C).

La présence de l'ensemble de ces produits est cohérente avec les mécanismes proposés lors de la carbonylation du benzène. Seuls le difluorotoluène et fluorophénol semblent provenir d'une potentielle fragmentation du fluorobenzène (activation du fluorobenzène telle que $\text{C}_6\text{H}_5\text{F} + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{F}^\circ + \text{e}^-$ ou $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^\circ + \text{H}^\circ + \text{e}^-$ puis potentielle recombinaison telle que $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^\circ + \text{F}^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2$) et d'hydroxylation par la présence d'eau ou d'oxygène dans le milieu. La carbonylation est possible mais est moins sélective par rapport au benzène : de nombreux sous-produits parasites sont observés. La dimérisation reste importante et conduit à la formation de nombreux dimères. Ainsi, il apparait qu'avoir un groupement électroattracteur ne permet pas d'éviter la dimérisation ; ce serait la présence du groupement méthoxy qui permettrait d'éviter la dimérisation avec l'anisole (ou alors la facilité à solubiliser de l'eau ou de l'oxygène dans ce réactif).

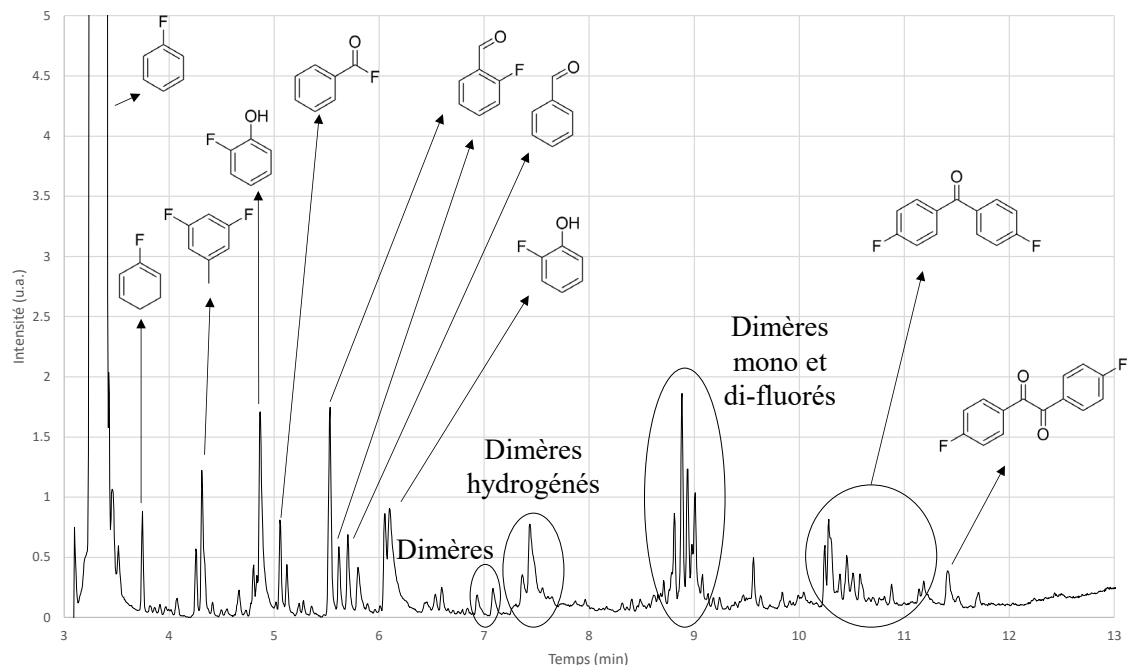


Figure 78 : Chromatogramme du fluorobenzène avec un plasma de CO (conditions expérimentales : débit de liquide 6 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 2 mL/min , tension 18 kV , fréquence 1 kHz et température 20 $^{\circ}\text{C}$)

C. Le (trifluorométhyle)benzène

Le (trifluorométhyle)benzène, composé d'un groupement CF_3 , a été étudié en parallèle du fluorobenzène pour voir (i) si la perte de fluor est plus ou moins facile et (ii) si des groupements CF_3 sont libérés dans le plasma (certaines énergies de liaisons sont présentées dans le Tableau 48). D'après les énergies de liaisons, c'est le CF_3 qui devrait s'éliminer le plus facilement par rapport à la perte d'un fluor seul mais l'intermédiaire radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_2^{\circ}$ devrait être stabilisé par l'effet inductif des fluors. Enfin, le groupement CF_3 est le plus électroattracteur des groupements testés (méthoxy et fluor seul) ; il pourrait y avoir une influence dans le plasma.

Tableau 48 : Energies de liaisons

Liaison	Energie (kJ/mol)	Energie (eV)	Source
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-H}$	431 [182]	4,5	[182]
F-CH_3	452 [182]	4,7	[182]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CF}_3$	464 [204]	4,8	[204]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-F}$	> 485 [182]	> 5,0	[182]
C=C dans le benzène	553	5,7	[205]
F-CF_3	523	5,4	[182]
C-F	536	5,6	[182]

Le chromatogramme obtenu à partir de la mise en contact du (trifluorométhyle)benzène au sein d'un plasma de monoxyde de carbone (Figure 79) montre la formation (i) de fluorure de

benzoyle, (ii) de (trifluorométhyle)benzaldéhyde, (iii) de (trifluorométhyle)phénol et (iv) de dimères. Il est notable qu'une très faible quantité de dimère est obtenue par rapport aux autres produits comme avec l'anisole et en opposition avec le benzène et le fluorobenzène. Comme avec l'anisole et le fluorobenzène, la formation de produits hydroxylés pourrait être due à la présence d'eau ou d'oxygène dans le milieu. La formation de fluorure de benzoyle (et bis(trifluorométhyle)benzène) montre bien que des F° et des CF_3° sont présents dans le milieu (formation d'une faible quantité de bis(trifluorométhyle)benzène qui provient de cela). Malgré l'arrachage des CF_3° , la formation de benzène n'a pas été observée.

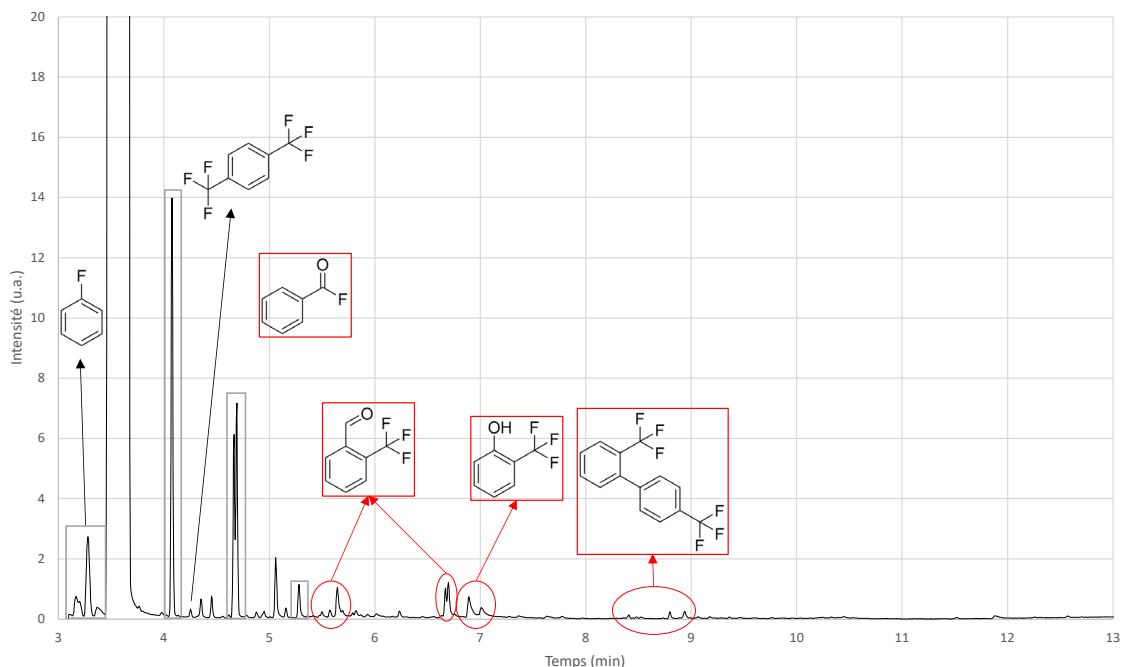


Figure 79 : Chromatogramme du (trifluorométhyle)benzène avec un plasma de CO (en cadre gris les impuretés déjà présentes dans le réactif sans plasma) (conditions expérimentales : débit de liquide 6 μ L/min, débit de gaz 2 mL/min, tension 18 kV, fréquence 1 kHz et température 22 $^{\circ}$ C)

D. Pentafluorobenzène

Le pentafluorobenzène est un benzène où cinq atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes de fluor. Avec cette molécule, le but est de voir si une carbonylation est possible et où aura lieu l'activation de la molécule. D'après le Tableau 49, l'énergie de liaison du C-H dans un cycle aromatique augmente quand la quantité de fluor augmente (de 481 à 485 kJ/mol en passant du tétra au pentafluorobenzène).

Tableau 49 : Energie de liaison avec des composés fluorés

Liaison	Energie (kJ/mol)	Energie (eV)	Source
C_6F_5-H	485	5,0	[206]
C_6F_4H-H	481	5,0	[207]
C_6H_5-H	431	4,5	[182]

Le chromatogramme obtenu avec le pentafluorobenzène et un plasma de monoxyde de carbone met en évidence la formation de nombreux sous-produits (Figure 80). Néanmoins, il est notable que le pentafluorobenzène peut soit perdre un fluor, soit être carbonylé, soit dimériser (formation de dimères carbonylés ou non). Il semble réagir d'une façon similaire au benzène avec, malgré tout, la formation de nombreux sous-produits dus à l'activation multiple de la molécule initiale qui peut (i) perdre un atome d'hydrogène ou (ii) perdre un atome de fluor sur plusieurs positions possibles.

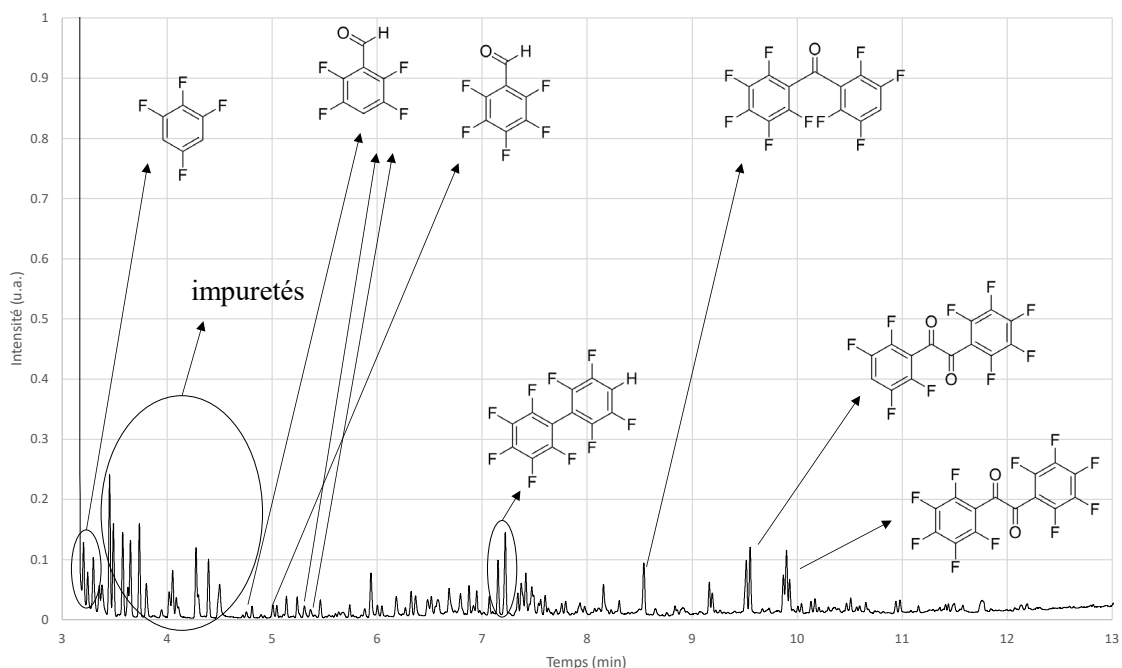


Figure 80 : Chromatogramme du pentafluorobenzène avec un plasma de CO (les impuretés étaient présentes dans le substrat) (conditions expérimentales : débit de liquide 6 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 2 mL/min , tension 18 kV, fréquence 1 kHz et température 20 $^{\circ}\text{C}$)

Comme le pentafluorobenzène semble réagir d'une façon similaire au benzène, il a été proposé de réaliser un mélange de CO/H₂ dans le plasma afin de voir si les résultats seraient similaires à ceux du benzène et pour voir si l'ajout d'hydrogène permet d'améliorer l'efficacité de la réaction. Le chromatogramme obtenu avec un mélange CO/H₂ 50/50 met clairement en évidence que la formation en produits carbonylés est améliorée avec l'ajout de H₂ (Figure 81). La formation de tétrafluorobenzaldéhyde en quantité supérieure au pentafluorobenzaldéhyde indique que le pentafluorobenzène semble perdre plus facilement un fluor qu'un hydrogène (comme attendu avec les énergies de liaison présentées dans le Tableau 49).

Afin de mieux identifier l'influence de l'hydrogène sur la réaction de carbonylation, différents mélanges ont été testés et les sélectivités obtenues en différents produits sont présentées au sein de la Figure 82. Il est important de noter que cette réaction n'a pas été répétée et qu'un seul échantillon a été collecté pour chaque expérience. D'après les résultats obtenus, ajouter de l'hydrogène dans le mélange ne permet pas d'augmenter la sélectivité en aldéhydes et contribue à augmenter la quantité de dimères (hydrogénés ou non, sans CO). Néanmoins, il est notable que

l'ajout d'hydrogène pourrait permettre d'améliorer le rendement en divers aldéhydes car les aires des différents aldéhydes doublent lorsque la composition du mélange varie entre 0% et 75% de H₂ en passant de 2,3^{E6} à 4,7^{E6} u.a. (l'évolution des aires de chaque produit est présentée dans l'Annexe 11 : Carbonylation du pentafluorobenzène, évolution de l'aire de chaque produit) sans modifier la sélectivité en aldéhydes.

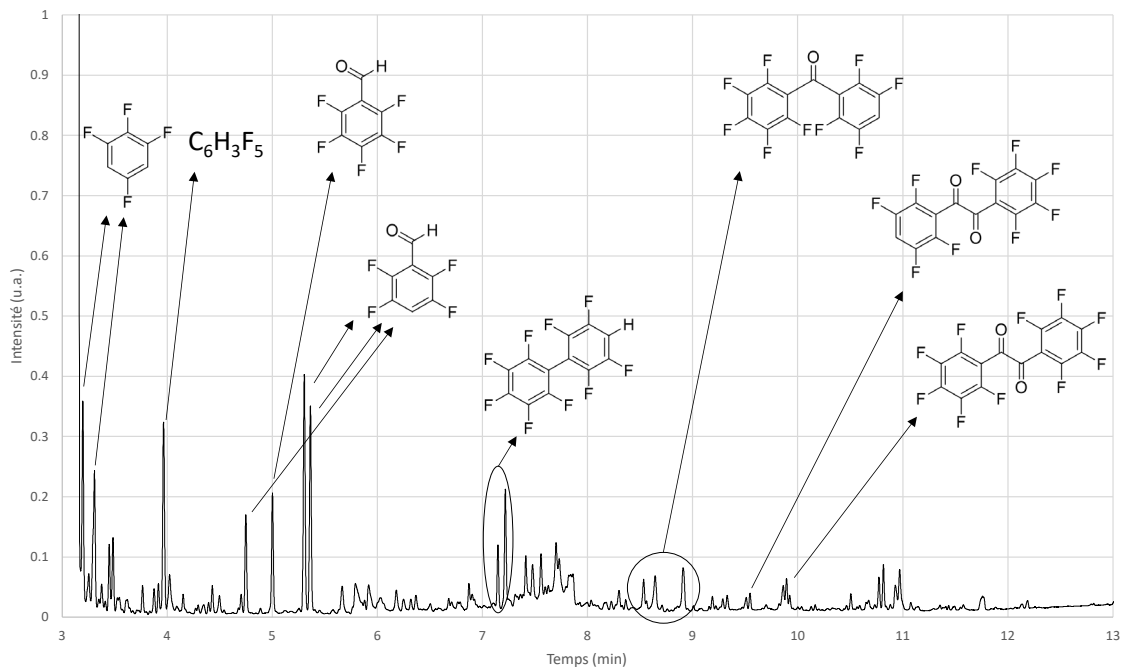


Figure 81 : Chromatogramme du pentafluorobenzène avec un plasma de CO/H₂ (conditions expérimentales : débit de liquide 6 µL/min, débit de gaz 1+1 mL/min, tension 18 kV, fréquence 1 kHz et température 20 °C)

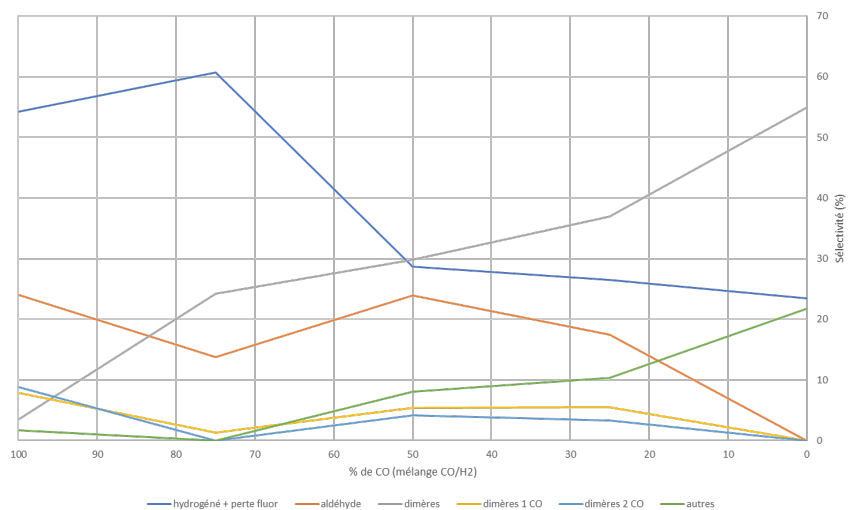


Figure 82 : Résultats de sélectivité pour des mélanges CO/H₂

E. Conclusion

L'utilisation de composés fluorés permet de montrer que différents aldéhydes peuvent être formés avec un plasma de monoxyde de carbone. En effet, avec ces composés, l'activation peut avoir lieu avec la perte d'un fluor ou d'un hydrogène. Les résultats montrent que la dimérisation ne peut être évitée avec ces composés (sauf pour le (trifluorométhyle-benzène), mais que l'ajout d'hydrogène dans le milieu (essayé avec le pentafluorobenzène) permettrait d'améliorer le rendement en aldéhydes (comme obtenu avec le benzène) sans améliorer la sélectivité. De plus, ces composés semblent très réactifs ; il est possible que les électrons présents dans le plasma soient attirés par les fluors (espèces très électronégatives) ce qui pourrait favoriser la réactivité du substrat.

VI. Mécanisme global de la carbonylation en microréacteur plasma

Une fois les études effectuées avec du benzène sur l'influence des paramètres et d'autres substrats, il est possible de présenter un mécanisme global de la réaction de carbonylation dans un microréacteur plasma gaz/liquide (Figure 83) (aucune surréaction n'a été mise en place sur le cyclohexadiène formé car aucun produit carbonylé hydrogéné n'est formé mais il se peut qu'il réagisse à nouveau notamment pour former divers dimères).

En premier lieu, le benzène est en équilibre entre les deux phases. Dans la phase liquide, il peut être activé de deux façons différentes (avec un e^- ou un radical H^\bullet). De ces 2 radicaux seront formés 3 types de produits : (i) le benzaldéhyde, (ii) les cyclohexadiènes (produits hydrogénés) et (iii) des dimères composés de groupements CO (un ou deux) ou non. Tous ces produits formés sont eux aussi en équilibre liquide vapeur. Les produits les plus lourds auront tendance à aller rapidement dans la phase liquide.

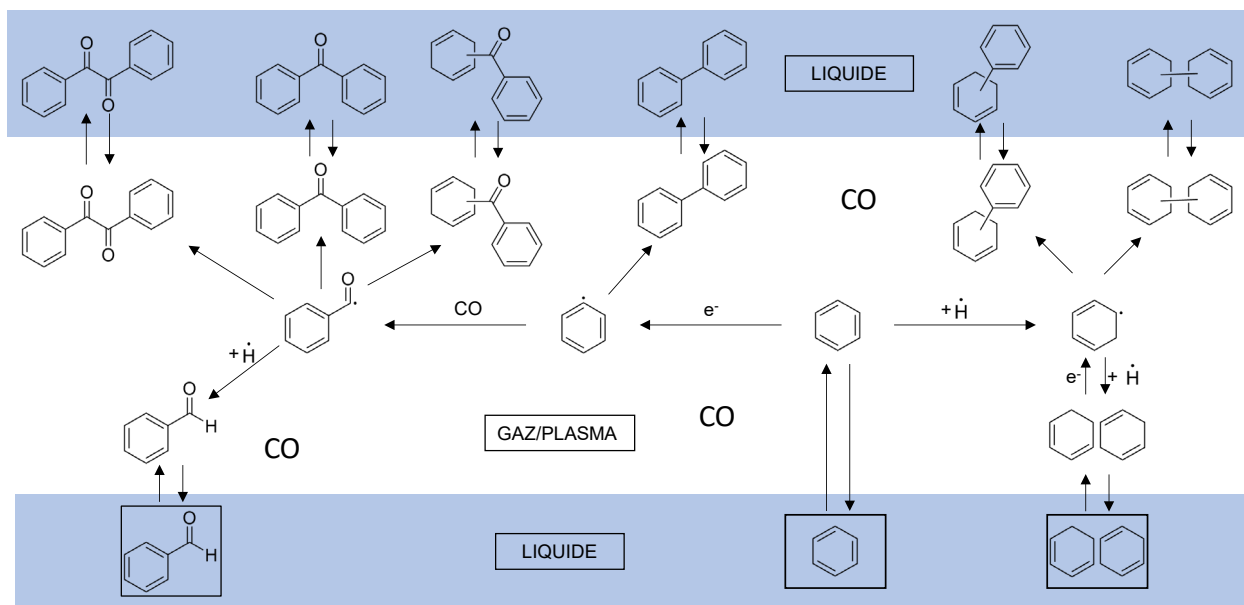


Figure 83 : Schéma global des réactions possibles dans le Biflow 2.7 entre un plasma de CO et une phase liquide de benzène

VII. Conclusion

La réaction de carbonylation par plasma de monoxyde de carbone est une réaction présentant un enjeu important pour la chimie, permettant de générer des aldéhydes et notamment le benzaldéhyde sans solvant ni catalyseur en conditions douces.

Il apparaît que le mécanisme de carbonylation du benzène dans un réacteur plasma gaz/liquide passe par un équilibre liquide vapeur. L'ensemble du mécanisme présenté sur la Figure 83 passe par trois étapes principales : (i) l'activation du benzène, (ii) l'ajout du groupement CO sur le radical formé et (iii) la formation du benzaldéhyde. D'autres composés sont obtenus et leur formation sont expliquées à partir des différents intermédiaires réactionnels supposés dans le milieu. Comme les composés formés les plus lourds ne semblent pas réagir (du fait d'un piégage en phase liquide), l'ensemble des réactions semble avoir lieu en phase gazeuse avec un équilibre/vapeur dans le réacteur.

Une fois les mécanismes supposés, une simulation COMSOL a été mise en place. Le modèle a été utilisé afin d'avoir une idée globale de la durée de vie des radicaux après une décharge (95% des radicaux sont consommés après 2,3 ms). Il a aussi été utilisé pour étudier l'influence des paramètres sur la sélectivité des produits et sur le rendement en benzaldéhyde.

Une fois le modèle COMSOL mis en place, l'influence des paramètres a été étudiée expérimentalement et sur la simulation. Tout d'abord, augmenter le temps de séjour et la fréquence augmente le rendement et la sélectivité en benzaldéhyde. De plus, si la tension augmente, le rendement va aussi augmenter linéairement (comme la puissance). La température augmente aussi le rendement ainsi que la puissance mesurée dans le plasma. Enfin, l'ajout d'hydrogène dans le milieu permet d'augmenter la sélectivité en benzaldéhyde mais le rendement n'est pas meilleur. L'ajout d'hydrogène a aussi été évalué sur le pentafluorobenzène et les résultats montrent que la sélectivité semble aussi augmenter avec l'ajout de H₂.

D'autres composés ont été étudiés pour la carbonylation, il est notable que l'anisole ne permet pas d'obtenir une carbonylation mais permet d'éviter les dimères (avec un plasma de monoxyde de carbone ou d'argon). Ce composé pourrait être intéressant à essayer sur d'autres types de réactions au contact d'un plasma. En effet, si aucun dimère n'est formé et que la fonctionnalisation est possible avec d'autres gaz, alors la sélectivité pourrait être haute. Les autres composés sont fluorés, ces produits semblent réagir de la même façon que le benzène dans le plasma (formation de produits carbonylés et de différents types de dimères). Il est notable qu'avec les composés fluorés, la perte d'un hydrogène est plus facile que la perte d'un fluor.

Finalement, la carbonylation avec un plasma de monoxyde de carbone est une réaction possible sans catalyseur ni solvant sur différents substrats. Elle peut être appliquée à d'autres substrats et il serait intéressant de continuer à étudier cette réaction.

Chapitre 5 : Discussion sur l'amination et la carbonylation du benzène par plasma

Comme étudiées durant cette thèse et détaillées dans les chapitres précédents (Chapitres 3 et 4), l'amination par plasma d'ammoniac et la carbonylation par plasma de monoxyde de carbone sont deux fonctionnalisations possibles dans un microréacteur gaz/liquide. L'étude de ces deux réactions a permis de mettre en avant l'influence des paramètres du procédé (que ce soit la température, le temps de séjour ou la puissance du plasma) mais aussi l'influence du substrat utilisé pour faire ces réactions. Dans ce chapitre, nous allons comparer dans un premier temps les résultats obtenus pour les deux réactions puis (i) les mécanismes ayant lieu dans les deux réactions de fonctionnalisation étudiées durant cette thèse et (ii) l'influence des paramètres pour voir s'il y a des résultats similaires malgré des mécanismes différents.

I. Spécificités des deux plasmas

A. Les espèces présentes dans la phase gazeuse

Comme les deux gaz ne sont pas composés des mêmes atomes et des mêmes liaisons, les énergies de liaison des deux gaz ne sont pas les mêmes et les espèces formées dans le plasma vont varier (Figure 84). En effet, avec l'ammoniac, des radicaux NH_2° et H° sont formés en quantités importantes en plus d'avoir des électrons et le biradical NH° alors que dans le plasma de monoxyde de carbone, seuls le CO et des électrons qui sont présents (présence aussi de CO^* qui n'est pas considéré comme assez énergétique pour prendre part au mécanisme proposé). Ainsi, avec ces deux plasmas un point commun est que le substrat en phase gazeuse peut potentiellement être activé par des électrons et les espèces excitées présents dans le milieu. En revanche si dans le plasma d'ammoniac, des espèces radicalaires très réactives (NH_2° et H°) sont formées par dissociation du gaz, dans le cas du plasma de monoxyde de carbone, il n'y a pas ou très peu de dissociation du gaz réactif.

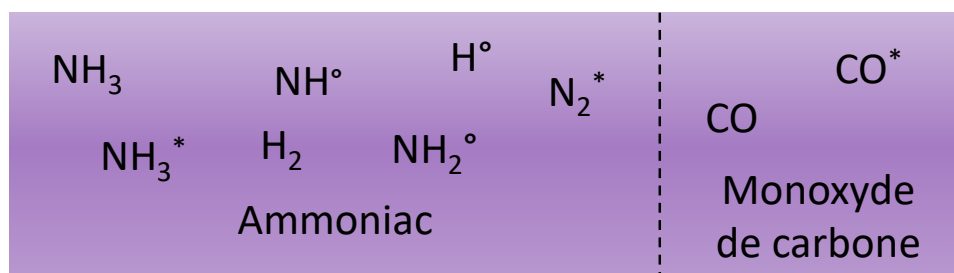


Figure 84 : Espèces présentes dans le plasma d'ammoniac et de monoxyde de carbone

Comme les espèces présentes dans le plasma ne sont pas les mêmes, les activations du substrat (ici le benzène) présentent des différences ; le benzène peut être activé par des électrons dans les deux plasmas mais il peut aussi réagir avec des radicaux NH_2° ou H° dans le plasma d'ammoniac (Tableau 50). Dans les deux plasmas, le benzène peut former le radical phényle $\text{C}_6\text{H}_5^\circ$ au contact des électrons, il peut aussi réagir avec des radicaux H° pour former le radical cyclohexadiényle mais cela sera en quantité plus faible dans le monoxyde de carbone que dans le plasma d'ammoniac où les radicaux H° peuvent être formés par la dissociation du NH_3 en plus de la dissociation du benzène.

Tableau 50 : Réactions d'activation du benzène dans les deux plasmas

Plasma d'ammoniac	Plasma de monoxyde de carbone
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{H}^\circ + \text{e}^-$	
$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7^\circ$	

B. Les réactions

Une fois le benzène activé, il peut réagir pour former différentes espèces. Dans les deux plasmas, les espèces issues du benzène peuvent réagir entre elles pour former des dimères (Tableau 51)

Tableau 51 : Formation de dimères dans les deux plasmas

Plasma d'ammoniac	Plasma de monoxyde de carbone
$\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{C}_6\text{H}_5^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$	
$\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{C}_6\text{H}_7^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_7$	
$\text{C}_6\text{H}_7^\circ + \text{C}_6\text{H}_7^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_7$	

Les radicaux phényle et cyclohexadiényle peuvent aussi réagir avec des espèces issues du plasma. Dans le cas de l'ammoniac, les réactions avec des radicaux NH_2° ou H° sont des réactions de terminaison et permettent de former des produits aminés stables. Avec le monoxyde de carbone, la réaction de carbonylation nécessite de former un nouveau radical intermédiaire acyle par réactions du radical phényle avec le CO avant que le produit carbonylé final (benzaldéhyde) puisse être formé par réaction de terminaison avec un radical H° . Toutes ces réactions sont résumées dans le Tableau 52.

Tableau 52 : réactivité des radicaux $\text{C}_6\text{H}_5^\circ$ et $\text{C}_6\text{H}_7^\circ$ avec des espèces des deux plasmas et réaction du radical $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\circ$ avec un radical H°

Plasma d'ammoniac	Plasma de monoxyde de carbone
$\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{NH}_2^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{CO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\circ$
$\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{NH}_2^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$
$\text{C}_6\text{H}_5^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$	
$\text{C}_6\text{H}_7^\circ + \text{H}^\circ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8$	

Dans le plasma de monoxyde de carbone, d'autres réactions sont donc possibles avec les radicaux composés de CO et d'un radical issu du benzène qui vont amener à la formation de divers dimères mono ou di-carbonylés ou non-carbonylés. Dans les deux plasmas, des dimères (type diphényle) peuvent aussi être formés (Tableau 53).

Tableau 53 : Formations de divers dimères dans deux plasmas différents

Plasma d'ammoniac	Plasma de monoxyde de carbone
-	$C_6H_5CO^\circ + C_6H_5^\circ \rightarrow CH_3COC_6H_5$
-	$C_6H_5CO^\circ + C_6H_7^\circ \rightarrow C_6H_5COC_6H_7$
-	$C_6H_5CO^\circ + C_6H_5CO^\circ \rightarrow C_6H_5COCOC_6H_5$
$C_6H_5^\circ + C_6H_5^\circ \rightarrow C_6H_5C_6H_5$	
$C_6H_5^\circ + C_6H_7^\circ \rightarrow C_6H_5C_6H_7$	
$C_6H_7^\circ + C_6H_7^\circ \rightarrow C_6H_7C_6H_7$	

C. Les mécanismes de l'amination et de la carbonylation

Finalement, pour former de l'aniline ou de la cyclohexadièneamine, la réaction passe par l'activation du benzène et de l'ammoniac puis la rencontre des radicaux issus de ces deux réactions. Alors que pour la formation du benzaldéhyde, le CO n'est pas directement activé mais va réagir avec un radical issu du benzène et ce nouveau radical pourra lui-même réagir à nouveau. Le mécanisme de carbonylation est plus long et se passe par 3 étapes (Figure 85).

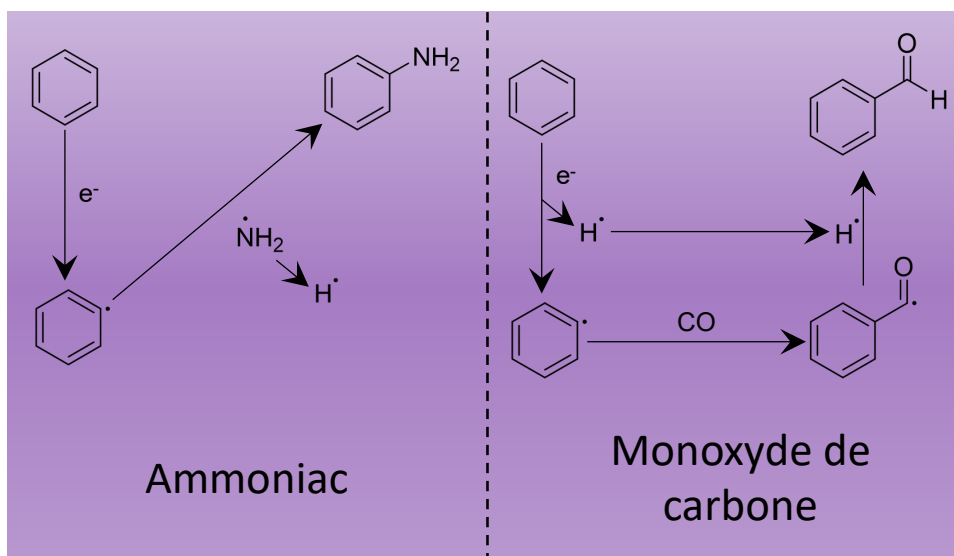


Figure 85 : Schéma réactionnel pour la fonctionnalisation du benzène par deux plasmas différents

D. L'équilibre liquide/vapeur

Dans les deux mécanismes, des sous-produits sont formés et pourraient réagir à nouveau en étant activés par le plasma. Or, il a été démontré dans les Chapitres 3 et 4 qu'ils ne réagissent pas sauf les produits d'hydrogénation (cyclohexadiènes) dans le cas du plasma d'ammoniac. Cela

est lié aux pressions de vapeur saturantes des produits. En effet, plus leur pression de vapeur saturante sera faible et plus ils pourront se condenser en phase liquide et ne plus être contact du plasma. A l'inverse, les produits les plus légers pourront réagir à nouveau au contact du plasma (formation de cyclohexène issu du cyclohexadiène dans le plasma d'ammoniac au contact du benzène). Ainsi, il a été démontré que dans les réactions de fonctionnalisation du benzène pur avec un plasma, les réactions se passent en phase gazeuse ou à l'interface gaz/liquide et tous les produits ou réactifs sont en équilibres liquide/vapeur.

E. Conclusion

Dans le plasma, les radicaux phényles ($C_6H_5^\circ$) sont formés par réaction du benzène avec des électrons. Cette espèce peut aussi être formées par réaction du benzène avec un espèce excitée comme les NH_2° mais cette réaction est plus lente. Les radicaux H° peuvent alors réagir avec le benzène pour former le radical cyclohexadiényle qui pourront par la suite former des produits hydrogénés. Dans le plasma d'ammoniac, comme des radicaux H° sont produits par la décomposition du NH_3 , les réactions d'hydrogénation sont favorisées par rapport au plasma de monoxyde de carbone. Globalement, dans la réaction de carbonylation il y a un équilibre stœchiométrique ($C_6H_6 + CO \rightarrow C_6H_5COH$) alors que la réaction d'amination n'est pas équilibrée ($C_6H_6 + NH_3 \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H^\circ$) ce qui va conduire à la formation de produits hydrogénés (et potentiellement aminés). Ainsi, malgré des similitudes (formation de cyclohexadiène et dimères), les deux plasmas au contact du benzène ne donnent pas forcément les mêmes produits du fait de mécanismes différents.

II. L'influence des paramètres sur les deux procédés de fonctionnalisation du benzène

Lors de la fonctionnalisation du benzène par plasma, des études expérimentales et théoriques ont été effectuées pour étudier l'influence de divers paramètres. Cette partie a pour objectif de comparer les résultats obtenus pour le temps de séjour, la température et la puissance du plasma sur les sélectivités et les rendements.

A. Influence du temps de séjour

Le temps de séjour a été étudié pour l'amination dans le Chapitre 3 et pour la carbonylation dans le Chapitre 4. Les résultats obtenus expérimentalement sont résumés dans la Figure 84. Pour les deux plasmas, les résultats sont similaires. Tout d'abord, les rendements en produits désirés augmentent quand le temps de séjour augmente, ce qui est lié à l'augmentation de la conversion du substrat. Concernant les sélectivités, elles varient de la même façon : (i) la sélectivité en produits hydrogénés diminue quand le temps de séjour augmente et (ii) la sélectivité en produits désirés augmente avec le temps de séjour. Cela est cohérent car les produits hydrogénés (cyclohexadiènes et cyclohexène pour le plasma d'ammoniac et cyclohexadiène pour le plasma de monoxyde de carbone) étant plus léger que le benzène (pression de vapeur saturante plus élevée), ils vont rester

dans la phase gazeuse et avoir plus de temps pour réagir. Cela va avoir pour effet d'augmenter la sélectivité en produits désirés.

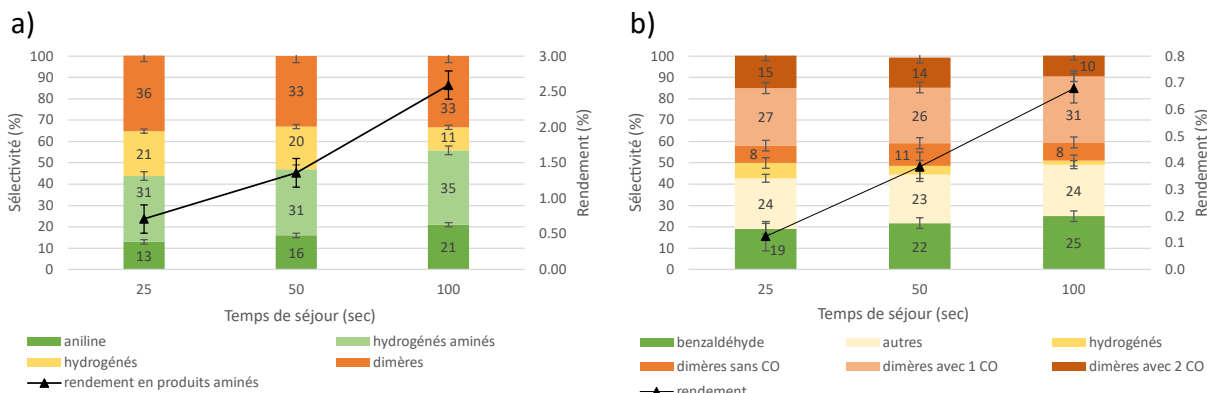


Figure 86 : Résultats obtenus expérimentalement lors de la variation du temps de séjour avec du benzène au contact de deux plasmas différents

B. Influence de la température

Les résultats obtenus en faisant varier la température sont résumés sur la Figure 87. Avec un plasma d'ammoniac, le rendement et la sélectivité en produits aminés présentent un maximum à 35 °C puis diminuent quand la température continue d'augmenter. La sélectivité en dimères augmente continuellement avec la température. A l'inverse, la sélectivité des produits hydrogénés diminue. Avec un plasma de monoxyde de carbone, le rendement et la sélectivité en benzaldéhyde diminuent quand la température augmente, tandis que la sélectivité en dimères (non-carbonylés particulièrement) augmente.

L'augmentation de la température a donc le même impact sur la sélectivité des dimères pour les deux procédés : elle augmente la sélectivité des dimères. Cela peut être dû à la quantité de benzène qui augmente dans la phase gazeuse et qui favorise donc la dimérisation. Dans le cas de l'amination, l'augmentation de la concentration du benzène dans la phase gazeuse permet d'augmenter la sélectivité en aniline et le rendement en produits aminés alors que c'est l'inverse pour la carbonylation. En effet, dans la carbonylation, la dimérisation est favorisée quand la quantité de radicaux $C_6H_5^\circ$ dans le milieu augmente et comme il y a encore une étape une fois que le CO a réagi avec le radical phényle, des réactions de dimérisation restent possibles et peuvent augmenter avec la température, ce qui n'est pas le cas dans l'amination.

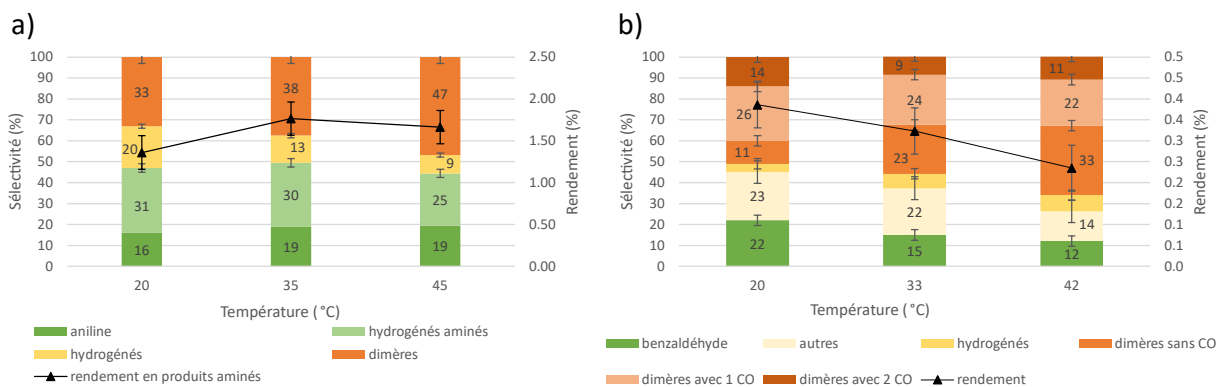


Figure 87 : Résultats obtenus expérimentalement lors de la variation de la température avec du benzène au contact de deux plasmas différents

C. Influence de la puissance

Avec les deux plasmas, les résultats sont très similaires (Figure 88) : (i) le rendement en produits aminés et en benzaldéhyde augmente quand la fréquence et la tension augmente et (ii) les sélectivités ne varient pas de façon notable.

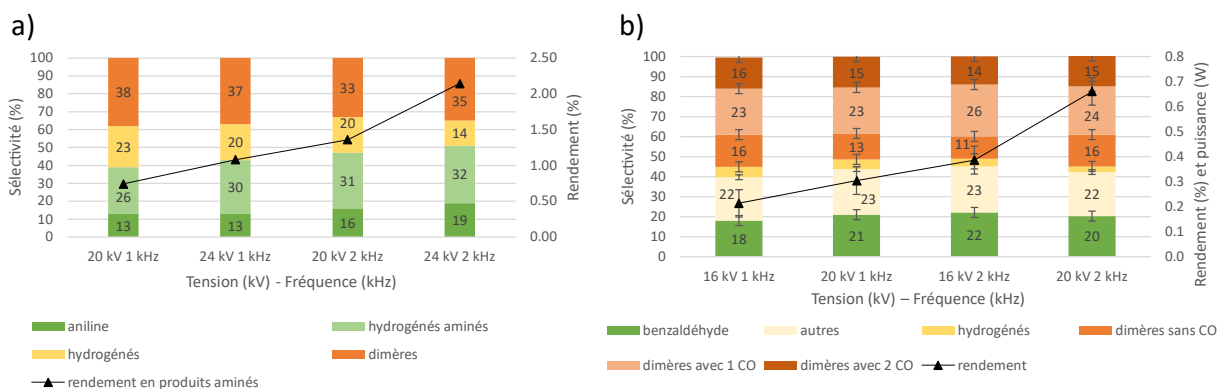


Figure 88 : Résultats obtenus expérimentalement lors de la variation de la puissance (en changeant la fréquence et la tension) avec du benzène au contact de deux plasmas différents

D. Conclusion

L'influence des paramètres est assez similaire sur les deux procédés. Quand le temps de séjour augmente, la sélectivité en produits hydrogénés diminue dans les deux procédés et le rendement augmente. Lorsque la puissance du plasma augmente (par augmentation de la fréquence et/ou de la tension), le rendement augmente dans les deux cas et les sélectivités restent inchangées. A l'inverse, quand la température augmente, les deux procédés ne donnent pas les mêmes résultats. En effet, les mécanismes n'étant pas les mêmes, il est normal que les sélectivités et le rendement n'évoluent pas de la même façon. Dans la réaction d'amination, la sélectivité et le rendement en produits aminés atteint un maximum puis diminue. Dans la carbonylation, le rendement et la

sélectivité ne font que diminuer. Dans les deux, la sélectivité en hydrogénés diminue et celle en dimères augmente.

III. Conclusion

L'utilisation d'un plasma pour fonctionnaliser le benzène pur est possible. En fonction du gaz utilisé, les mécanismes seront différents. Avec un plasma d'ammoniac, différentes activations sont possibles et la formation du produit aminé passe par deux étapes : (i) formation des deux radicaux $C_6H_5^\circ$ ou $C_6H_7^\circ$ et NH_2° puis (ii) réaction radicalaire de type terminaison entre les radicaux formés précédemment. A l'inverse, avec le monoxyde de carbone, le mécanisme se passe en trois étapes : (i) activation du benzène et formation du radical phényle ($C_6H_5^\circ$), (ii) addition sur un CO pour obtenir un radical acyle ($C_6H_5CO^\circ$) puis (iii) réaction radicalaire de type terminaison avec un radical H° pour obtenir le benzaldéhyde. Ainsi, les deux procédés n'ont pas le même nombre d'étapes réactionnelles pour parvenir au produit. Dans les deux cas il y a formation de dimères, mais avec la carbonylation, des dimères carbonylés sont obtenus et avec l'amination ce sont des produits hydrogénés qui sont formés en quantité non négligeable. Cette différence de mécanisme a une influence sur les sélectivités et le rendement quand la température augmente du fait que l'augmentation de la température change la concentration du benzène dans la phase gazeuse et donc peut influencer sur les sélectivités en fonction des différents mécanismes. A l'inverse, avec la puissance et le temps de séjour, les évolutions sont similaires entre les deux procédés.

Conclusion

I. Résultats principaux

Les deux objectifs de cette thèse étaient d'étudier (i) la réaction d'amination d'un substrat à l'aide d'un plasma d'ammoniac et (ii) la carbonylation d'un substrat avec un plasma de monoxyde de carbone dans un microréacteur plasma gaz/liquide : le Biflow 2.7.

L'amination par plasma du benzène a été réalisée dans Biflow 2.7. Il a été montré que différents types de produits sont formés : (i) des hydrogénés, (ii) des produits aminés dont l'aniline et (iii) des dimères non aminés. Pour la réaction de carbonylation, les produits obtenus étaient (i) du cyclohexadiène (hydrogénation), (ii) des produits issus de la fragmentation du benzène dans le plasma, le benzaldéhyde, (iii) des dimères et (iv) des dimères mono et di-carbonylés. Dans les deux procédés de fonctionnalisation, il a été montré que la pression de vapeur saturante des différents produits formés exerce une influence directe sur leur réactivité dans le plasma. En effet, les produits les plus légers (cyclohexadiènes) peuvent réagir à nouveau alors que les produits les plus lourds (aniline, benzaldéhyde, dimères) passent en phase gazeuse et ne sont plus au contact du plasma.

L'influence des différents paramètres de l'amination et de la carbonylation a été évaluée expérimentalement et confrontée aux études de simulation COMSOL. L'augmentation du temps de séjour et de la puissance du plasma permet une augmentation linéaire du rendement (en produits aminés et en benzaldéhyde respectivement). Avec l'amination, les meilleures conditions avec du benzène pur et un plasma d'ammoniac sont (i) une température de 35°C, (ii) un temps de séjour de 100 secondes (iii) et un plasma généré à 24 kV et 2 kHz. Ces conditions permettent d'obtenir un rendement global en produits aminés de 3,8%. La réaction a aussi été essayée dans un réacteur de plus grand volume et il a été montré que les sélectivités des différents produits et le rendement en aniline sont similaires pour des temps de séjour proches.

La réaction d'amination a été testée également sur différents substrats. Il a été démontré que la présence de doubles liaisons ou d'aromaticité permet de favoriser la réaction d'amination. Cela peut être lié à la stabilité des intermédiaires formés qui pourront plus ou moins facilement réagir entre eux pour former des dimères ou réagir avec des NH_2° pour produire des produits aminés. L'influence de la pression de vapeur saturante est démontrée à nouveau en utilisant deux alcènes linéaires n'ayant pas la même pression de vapeur saturante. Celui qui passera plus facilement en phase gazeuse aura tendance à plus réagir et à former plus de produits aminés. Enfin, la cyclohexylamine est essayée avec un plasma d'ammoniac et il semble impossible de greffer directement dessus une deuxième amine. Ce sont des dimères mono ou bi-aminés qui sont formés.

L'amination directe du benzène dans un plasma d'ammoniac pur est possible mais d'autres sous-produits sont formés. Ce procédé est novateur et pourrait être amélioré afin d'être plus tard

mis en place dans l'industrie chimique pour la synthèse de l'aniline. Malgré un rendement encore faible (meilleur rendement 3,8%), ce procédé est prometteur.

La réaction de carbonylation a été effectuée sur différents substrats. Il a été montré que l'utilisation d'un substrat portant un groupement méthoxy (-OMe) permettait d'éviter la dimérisation et que la présence d'eau dans le milieu pouvait aboutir à la formation de produits hydroxylés. Avec des composés aromatiques fluorés, différents aldéhydes peuvent être formés en fonction de si c'est le fluor ou l'hydrogène qui est attaqué par les électrons. Ces composés présentent une forte réactivité vis-à-vis du plasma, potentiellement à cause de l'électronégativité du fluor qui pourrait alors attirer les électrons et favoriser l'activation de la molécule. L'ajout d'hydrogène dans le milieu a permis d'améliorer la sélectivité en aldéhyde.

Finalement, il a été démontré durant cette thèse que la fonctionnalisation de molécules organiques tel que le benzène était possible avec un plasma d'ammoniac ou de monoxyde de carbone. En fonction du gaz utilisé, les mécanismes seront différents. Dans le plasma d'ammoniac, la réaction passe par l'activation du benzène et de l'ammoniac puis par une réaction de type terminaison dans un mécanisme radicalaire pour former l'aniline. Avec le monoxyde de carbone, seul le benzène est activé, il pourra alors réagir avec le CO dans un mécanisme de propagation et la dernière étape nécessite un radical H°. Du fait des différences de mécanismes, les sous-produits ne sont pas les mêmes dans les deux réactions développées dans cette thèse. Cette différence de mécanisme a une influence sur les sélectivités et le rendement quand la température augmente du fait que l'augmentation de la température change la concentration du benzène dans la phase gazeuse et donc peut influencer sur les sélectivités en fonction des différents mécanismes. A l'inverse, avec la puissance et le temps de séjour, les évolutions sont similaires entre les deux procédés. Enfin, il a été démontré que pour ces deux mécanismes, les réactions se passent en phase gazeuse.

II. Perspectives

Afin de comprendre au mieux les mécanismes qui ont lieu dans le réacteur, différents substrats pourraient être évalués pour l'amination comme (i) les cyclohexadiène et des molécules proches pour comprendre parfaitement la formation de dimères aminés avec 1,3-cyclohexadiène, (ii) des hétérocycles afin d'évaluer l'influence d'hétéroatomes sur l'amination et la position de l'amination (furane, benzofurane, pipéridine, pyridine) et (iii) des molécules plus complexes pour essayer directement des réactions d'intérêts (comme le para-aminophénol pour la synthèse du paracétamol). De plus, comme les amines peuvent facilement être extraites, il pourrait être possible d'envisager d'extraire les amines formées dans une phase aqueuse puis de réinjecter le brut de la réaction afin de faire à nouveau réagir le benzène. Les dimères formés étant plus lourds, ils ne devraient pas avoir d'influence sur la réaction. Cela permettrait de réutiliser le réactif qui n'a pas encore réagi (économie d'atomes en accord avec la chimie verte) et de concentrer facilement les amines sans les autres produits. Cette étape a été étudiée et mise en place par M. Arveiler *et al* [208] mais n'a pas été essayée directement sur le brut en sortie du Biflow 2.7 pour le moment.

Les mécanismes ont été étudiés pour voir ce qui pourrait être amélioré dans ces deux procédés. Il semble encore possible d'augmenter les rendements en produits désirés en essayant d'utiliser un signal carré dans les conditions optimales trouvés durant la thèse. L'utilisation d'un réacteur plus grand et d'un signal électrique plus important (en augmentant la tension et la fréquence sans casser le réacteur ni le boucher) pourrait permettre d'augmenter la productivité des deux procédés. De plus, il serait possible d'essayer d'évaluer l'impact de la pression sur le plasma et sur la réactivité des radicaux, un refroidisseur pourrait être installée en sortie de réacteur pour collecter plus de produits mais les produits intéressants sont les plus lourds et donc normalement sont ceux déjà collectés actuellement.

A propos du réacteur utilisé durant cette thèse, il est constitué de deux canaux pour le liquide et un canal pour le gaz, l'objectif de ce réacteur est de se servir des forces de capillarité plus importantes que les forces de gravités à l'échelle microfluidique pour contenir le liquide dans ses deux canaux et avoir une interface gaz/liquide tout le long du réacteur. Cette géométrie est composée d'une marche et des études ont montrées que l'angle théorique de 90° de la marche n'était pas atteint lors sa fabrication, ce qui peut participer à la formation d'un film de liquide au fond du réacteur et empêcher la génération d'un plasma avec certains solvants, c'est l'une des premières limites de ce réacteur. L'autre limite est sa taille car il ne permet pas de traiter débit supérieur à l'ordre de la dizaine de μL par min mais il a été démontré qu'avec un réacteur similaire mais plus long et plus grand en volume, les résultats obtenus étaient très proches, ce qui promet une potentielle montée en échelle. Ainsi, le développement de nouvelles géométries qui permettent d'avoir une interaction plasma/liquide et le claquage dans tous les liquides possibles permettraient d'augmenter l'utilisation des procédés développés dans cette thèse. De plus, si le réacteur a un volume interne plus important, il pourrait permettre d'augmenter la production journalière.

Références

- [1] La consommation d'énergie dans l'industrie est stable en 2018, la facture s'accroît encore. <https://www.insee.fr/fr/statistiques/4289935#consulter>. 31/08/2023.
- [2] Bilan 2018 de la production de déchets en France. https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2021-06/datalab_essentiel_249_bilan_2018_dechets_juin2021.pdf. 31/08/2023.
- [3] 12 Principles of Green Engineering. <https://www.acs.org/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html>. 25/07/2023.
- [4] Décarbonation de l'industrie : publication de la feuille de route de la filière Chimie. <https://www.economie.gouv.fr/plan-de-relance/decarbonation-industrie-publication-feuille-route-chimie#>. 31/08/2023.
- [5] J. Wengler ; S. Al Ayoubi ; S. Ognier ; M. Tatoulian. Biphasic plasma microreactor and method of using the same. EP 3 533 519 A1.
- [6] J. Wengler ; S. Ognier ; M. Zhang ; E. Levernier ; C. Guyon ; C. Ollivier ; L. Fensterbank ; M. Tatoulian. *Reaction Chemistry & Engineering* (2018). 930–941. doi.org/10.1039/C8RE00122G.
- [7] M. Gaudeau ; M. Zhang ; M. Tatoulian ; C. Lescot ; S. Ognier. *Reaction Chemistry & Engineering* (2020). 1981–1991. doi.org/10.1039/D0RE00289E.
- [8] A. Lepoetre ; S. Ognier ; M. Zhang ; J. Wengler ; S. Al Ayoubi ; C. Ollivier ; L. Fensterbank ; X. Duten ; M. Tatoulian. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (2021). 351–368. doi.org/10.1007/s11090-020-10140-9.
- [9] P.-A. Royoux ; S. Ognier ; M. Zhang ; C. Thomas ; M. Tatoulian. *Reaction Chemistry & Engineering* (2022). 1115–1125. doi.org/10.1039/D1RE00464F.
- [10] E. Abedelnour ; S. Ognier ; M. Zhang ; L. Schio ; O. Venier ; J. Cossy ; M. Tatoulian. *Chemical communications (Cambridge, England)* (2022). 7281–7284. doi.org/10.1039/d2cc01940j.
- [11] E. Abedelnour ; S. Ognier ; O. Venier ; L. Schio ; M. Tatoulian ; J. Cossy. *Chemical communications (Cambridge, England)* (2023). 4213–4216. doi.org/10.1039/d3cc00942d.
- [12] L. Tonks ; I. Langmuir. *Physical Review* (1929).
- [13] Plasma Chemistry (2008). ISBN : 978-0-521-84735-3.
- [14] Michaud Ronan. Développement et caractérisation de microréacteurs plasma à base de silicium élaborés par micro-nanotechnologies (2019). Université d'Orléans.

- [15] K. Hassouni, F. Massines, J.-M. Pouvesle. Plasmas hors-équilibre à des pressions atmosphériques (2004). Plasmas froids - Génération, caractérisation et technologies. 2-86272-339-8.
- [16] F. Paschen. *Annalen der Physik (1889)*. 69–96. doi.org/10.1002/andp.18892730505.
- [17] P. Dedieu. *Journal de physique et de chimie des étudiants (2022)*.
- [18] M. Lieberman ; A. Lichtenberg. Principles of plasma discharges and materials processing. Wiley-Interscience (2005). ISBN : 0471720011.
- [19] Plasmas froids - Génération, caractérisation et technologies (2004). ISBN : 2-86272-339-8.
- [20] Baldur Eliasson ; Ulrich Kogelschatz. *IEEE Transactions on Plasma Science (1991)*. 1063–1077. doi.org/10.1109/27.125031.
- [21] D. Thiry ; S. Konstantinidis ; J. Cornil ; R. Snyders. *Thin Solid Films (2016)*. 19–44. doi.org/10.1016/j.tsf.2016.02.058.
- [22] M. Hori. *Reviews of Modern Plasma Physics (2022)* doi.org/10.1007/s41614-022-00084-2.
- [23] Mitchel Shen and Alexis T. Bell. *Plasma polymerization (1979)*. 1–33. doi.org/10.1021/bk-1979-0108.ch001.
- [24] S. Pekárek. *Acta Polytechnica (2003)* doi.org/10.14311/498.
- [25] D. Lee ; T. Kim. *International Journal of Hydrogen Energy (2013)*. 6039–6043. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.12.132.
- [26] H.-Y. Lian ; J.-L. Liu ; X.-S. Li ; X. Zhu ; A. Weber ; A.-M. Zhu. *Chemical Engineering Journal (2019)*. 245–252. doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.069.
- [27] N. Budhreja ; A. Pal ; R. Mishra. *International Journal of Hydrogen Energy (2023)*. 2467–2482. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.143.
- [28] Y. Hayakawa ; S. Kambara ; T. Miura. *International Journal of Hydrogen Energy (2020)*. 32082–32088. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.178.
- [29] Y. Hayakawa ; T. Miura ; K. Shizuya ; S. Wakazono ; K. Tokunaga ; S. Kambara. *International Journal of Hydrogen Energy (2019)*. 9987–9993. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.141.
- [30] J. Mizeraczyk ; M. Jasiński. *The European Physical Journal Applied Physics (2016)* doi.org/10.1051/epjap/2016150561.
- [31] M. Moshrefi ; F. Rashidi. *Plasma Chemistry and Plasma Processing (2018)*. 503–515. doi.org/10.1007/s11090-018-9875-5.
- [32] M. Kheirollahivash ; F. Rashidi ; M. Moshrefi. *Plasma Chemistry and Plasma Processing (2019)*. 445–459. doi.org/10.1007/s11090-018-9950-y.
- [33] D. Zhou ; R. Zhou ; R. Zhou ; B. Liu ; T. Zhang ; Y. Xian ; P. Cullen ; X. Lu ; K. Ostrikov. *Chemical Engineering Journal (2021)* doi.org/10.1016/j.cej.2021.129544.

- [34] J. Hong ; S. Praver ; and A. B. Murphy. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (2018) doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02381.
- [35] C. Douat ; P. Escot Bocanegra ; S. Dozias ; É. Robert ; R. Motterlini. *Plasma Processes and Polymers* (2021) doi.org/10.1002/ppap.202100069.
- [36] Y. Liu ; F. Rehman ; W. Zimmerman. *Fuel* (2017). 117–126. doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.097.
- [37] D. Yap ; J.-M. Tatibouët ; C. Batiot-Dupeyrat. *Journal of CO2 Utilization* (2015). 54–61. doi.org/10.1016/j.jcou.2015.07.002.
- [38] P. Chawdhury ; Y. Wang ; D. Ray ; S. Mathieu ; N. Wang ; J. Harding ; F. Bin ; X. Tu ; C. Subrahmanyam. *Applied Catalysis B: Environmental* (2021) doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119735.
- [39] J. Dieu ; F. Jérôme ; C. Batiot-Dupeyrat. *Reaction Chemistry & Engineering* (2021). 2266–2269. doi.org/10.1039/D1RE00407G.
- [40] H. Sekiguchi ; M. Ando ; H. Kojima. *Journal of Physics D: Applied Physics* (2005). 1722–1727. doi.org/10.1088/0022-3727/38/11/013.
- [41] S. V. Kudryashov, A. Yu. Ryabov, E. E. Sirotkina, and G. S. Shchegoleva. *High Energy Chemistry* (2001). 120–122. doi.org/10.1023/A:1004125607204.
- [42] D. Hegemann ; S. Gaiser. *Journal of Physics D: Applied Physics* (2022). 173002. doi.org/10.1088/1361-6463/ac4539.
- [43] T. Wang ; X.-Z. Fu ; S. Wang. *Green Energy & Environment* (2022). 365–371. doi.org/10.1016/j.gee.2021.03.005.
- [44] E. Shun'ko ; V. Belkin. *Journal of Applied Physics* (2007) doi.org/10.1063/1.2794857.
- [45] P. Dong ; X. Nie ; Z. Jin ; Z. Huang ; X. Wang ; X. Zhang. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2019). 7734–7741. doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00047.
- [46] S. Porrhng ; N. Rahemi ; S. Davaran ; M. Mahdavi ; B. Hassanzadeh ; A. Gholipour. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* (2021). 47–58. doi.org/10.1016/j.jtice.2021.05.024.
- [47] A. Uricchio ; F. Fanelli. *Processes* (2021). 2069. doi.org/10.3390/pr9112069.
- [48] M. Hoque ; C. McDonagh ; B. Tiwari ; J. Kerry ; S. Pathania. *Applied Sciences* (2022) doi.org/10.3390/app12031346.
- [49] S. Banerjee ; E. Adhikari ; P. Sapkota ; A. Sebastian ; S. Ptasinska. *Materials (Basel, Switzerland)* (2020) doi.org/10.3390/ma13132931.
- [50] J. Ibrahim ; S. Al-Bataineh ; A. Michelmore ; J. Whittle. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (2021). 47–83. doi.org/10.1007/s11090-020-10135-6.
- [51] C. Zhang ; Y. Zhou ; T. Shao ; Q. Xie ; J. Xu ; W. Yang. *Applied Surface Science* (2014). 468–477. doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.091.

- [52] C. Sarra-Bournet ; S. Turgeon ; D. Mantovani ; G. Laroche. *Journal of Physics D: Applied Physics* (2006). 3461–3469. doi.org/10.1088/0022-3727/39/16/S03.
- [53] C. Sarra-Bournet ; S. Turgeon ; D. Mantovani ; G. Laroche. *Plasma Processes and Polymers* (2006). 506–515. doi.org/10.1002/ppap.200600012.
- [54] F. Fanelli ; R. d'Agostino ; F. Fracassi. *Plasma Processes and Polymers* (2007). 797–805. doi.org/10.1002/ppap.200700059.
- [55] S. Ben Said ; F. Arefi-Khonsari ; J. Pulpytel. *Plasma Processes and Polymers* (2016). 1025–1035. doi.org/10.1002/ppap.201600079.
- [56] G. Morand ; C. Guyon ; P. Chevallier ; M. Saget ; V. Semetey ; D. Mantovani ; M. Tatoulian. *Plasma Processes and Polymers* (2022) doi.org/10.1002/ppap.202200047.
- [57] A. Barjasteh ; Z. Dehghani ; P. Lamichhane ; N. Kaushik ; E. Choi ; N. Kaushik. *Applied Sciences* (2021) doi.org/10.3390/app11083372.
- [58] J. Foster. *Physics of Plasmas* (2017) doi.org/10.1063/1.4977921.
- [59] M. Zhang ; S. Ognier ; N. Touati ; I. Hauner ; C. Guyon ; L. Binet ; M. Tatoulian. *Plasma Processes and Polymers* (2018) doi.org/10.1002/ppap.201700188.
- [60] L. Patinglag ; D. Sawtell ; A. Iles ; L. Melling ; K. Shaw. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (2019). 561–575. doi.org/10.1007/s11090-019-09970-z.
- [61] S. Yehia ; M. Zarif ; B. Bitu ; M. Teodorescu ; L. Carpen ; S. Vizireanu ; N. Petrea ; G. Dinescu. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (2020). 1485–1505. doi.org/10.1007/s11090-020-10111-0.
- [62] P. Roszkowska ; A. Dickenson ; J. Higham ; T. Easun ; J. Walsh ; A. Slater. *Lab on a chip* (2023). 2720–2728. doi.org/10.1039/d3lc00016h.
- [63] Y. Gorbanev ; E. Vervloessem ; A. Nikiforov ; A. Bogaerts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (2020). 2996–3004. doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07849.
- [64] J. Sun ; D. Alam ; R. Daiyan ; H. Masood ; T. Zhang ; R. Zhou ; P. Cullen ; E. Lovell ; A. Jalili ; R. Amal. *Energy & Environmental Science* (2021). 865–872. doi.org/10.1039/D0EE03769A.
- [65] X. Xu ; X. Zhao ; J. Tang ; Y. Duan ; Y.-H. Tian. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* (2022). e202203680. doi.org/10.1002/anie.202203680.
- [66] O. Ogunyinka ; F. Iza ; B. Buckley ; H. Bandulasena. *Chemical Engineering Science* (2021). 116665. doi.org/10.1016/j.ces.2021.116665.
- [67] O. Ogunyinka ; A. Wright ; G. Bolognesi ; F. Iza ; H. Bandulasena. *Microfluidics and Nanofluidics* (2020) doi.org/10.1007/s10404-019-2316-9.
- [68] R. Wandell ; S. Bresch ; K. Hsieh ; I. Alabugin ; B. Locke. *IEEE Transactions on Plasma Science* (2014). 1195–1205. doi.org/10.1109/TPS.2014.2304183.

- [69] P. Bruggeman ; M. Kushner ; B. Locke ; J. Gardeniers ; W. Graham ; D. Graves ; R. Hofman-Caris ; D. Maric ; J. Reid ; E. Ceriani ; D. Fernandez Rivas ; J. Foster ; S. Garrick ; Y. Gorbanev ; S. Hamaguchi ; F. Iza ; H. Jablonowski ; E. Klimova ; J. Kolb ; F. Krcma ; P. Lukes ; Z. Machala ; I. Marinov ; D. Mariotti ; S. Mededovic Thagard ; D. Minakata ; E. Neyts ; J. Pawlat ; Z. Petrovic ; R. Pflieger ; S. Reuter ; D. Schram ; S. Schröter ; M. Shiraiwa ; B. Tarabová ; P. Tsai ; J. Verlet ; T. von Woedtke ; K. Wilson ; K. Yasui ; G. Zvereva. *Plasma Sources Science and Technology* (2016). 53002. doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/053002.
- [70] P. Bruggeman ; A. Bogaerts ; J. Pouvesle ; E. Robert ; E. Szili. *Journal of Applied Physics* (2021). 200401. doi.org/10.1063/5.0078076.
- [71] L. Lin ; Z. Zhang ; Y. Min. *Green Processing and Synthesis* (2022). 1064–1071. doi.org/10.1515/gps-2022-0092.
- [72] T.-Y. Chen ; Y. Hsiao ; M. Baker-Fales ; F. Cameli ; P. Dimitrakellis ; D. Vlachos. *Chemical science* (2022). 10644–10685. doi.org/10.1039/d2sc01684b.
- [73] T. Cernak ; N. Gesmundo ; K. Dykstra ; Y. Yu ; Z. Wu ; Z.-C. Shi ; P. Vachal ; D. Sperbeck ; S. He ; B. Murphy ; L. Sonatore ; S. Williams ; M. Madeira ; A. Verras ; M. Reiter ; C. Lee ; J. Cuff ; E. Sherer ; J. Kuethe ; S. Goble ; N. Perrotto ; S. Pinto ; D.-M. Shen ; R. Nargund ; J. Balkovec ; R. DeVita ; S. Dreher. *Journal of medicinal chemistry* (2017). 3594–3605. doi.org/10.1021/acs.jmedchem.6b01543.
- [74] J. Zhang ; Q. Ji ; H. Duan. *Micromachines* (2019) doi.org/10.3390/mi10110754.
- [75] Corning Advances Flow Reactor Technology For Industrial Chemical Production. <https://www.corning.com/worldwide/en/about-us/news-events/corning-advances-flow-reactor-technology-for-industrial-chemical-production.html>. 29 June 2023.
- [76] M. Plutschack ; B. Pieber ; K. Gilmore ; P. Seeberger. *Chemical reviews* (2017). 11796–11893. doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00183.
- [77] M. Elsherbini ; T. Wirth. *Accounts of chemical research* (2019). 3287–3296. doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00497.
- [78] T. Noël ; Y. Cao ; G. Laudadio. *Accounts of chemical research* (2019). 2858–2869. doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00412.
- [79] C. Schotten ; T. Nicholls ; R. Bourne ; N. Kapur ; B. Nguyen ; C. Willans. *Green Chemistry* (2020). 3358–3375. doi.org/10.1039/D0GC01247E.
- [80] F. Walsh ; C. Ponce de León. *Electrochimica Acta* (2018). 121–148. doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.027.
- [81] L. Buglioni ; F. Raymenants ; A. Slattery ; S. Zondag ; T. Noël. *Chemical reviews* (2022). 2752–2906. doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00332.
- [82] C. Sambigioglio ; T. Noël. *Trends in Chemistry* (2020). 92–106. doi.org/10.1016/j.trechm.2019.09.003.

- [83] D. Cambié ; C. Bottecchia ; N. Straathof ; V. Hessel ; T. Noël. *Chemical reviews* (2016). 10276–10341. doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00707.
- [84] K. Elvira ; X. Casadevall i Solvas ; R. Wootton ; A. deMello. *Nature chemistry* (2013). 905–915. doi.org/10.1038/nchem.1753.
- [85] K. Geyer ; J. Codée ; P. Seeberger. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* (2006). 8434–8442. doi.org/10.1002/chem.200600596.
- [86] B. Sun ; J. Jiang ; N. Shi ; W. Xu. *Process Safety Progress* (2016). 365–373. doi.org/10.1002/prs.11801.
- [87] P. Watts ; C. Wiles. *Organic & biomolecular chemistry* (2007). 727–732. doi.org/10.1039/b617327f.
- [88] J. de Souza ; R. Galaverna ; A. de Souza ; T. Brocksom ; J. Pastre ; R. de Souza ; K. de Oliveira. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias* (2018). 1131–1174. doi.org/10.1590/0001-3765201820170778.
- [89] J. Wengler. Synthèse organique en micro-réacteur plasma (2018). Sorbonne Université.
- [90] M. Zhang. Développement d'un microréacteur plasma pour la synthèse chimique (2016). ENSCP.
- [91] E. Abdelnour. Plasma-assisted synthesis of N-acylamines and trifluoromethyl N,N-aminals in a gas/liquid microreactor (2023). ENSCP.
- [92] Fluidic Connect Pro chip holder - topconnect. https://store.micronit.com/fluidic_connect_pro.html. 17/08/2023.
- [93] WebBook de Chimie Nist, SRD 69. <https://webbook.nist.gov/>. 11/07/2023.
- [94] Kinetics Database. <https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>. 11/07/2023.
- [95] V. Dupont ; S. Ognier ; G. Morand ; C. Ollivier ; L. Fensterbank ; M. Tatoulian. *Chemistry A European Journal* (2023) doi.org/10.1002/chem.202301666.
- [96] A. Ashraful ; W. Chaoying ; T. McNally. *European Polymer Journal* (2017). 422–448. doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.004.
- [97] C.-P. Klages ; A. Grishin. *Plasma Processes and Polymers* (2008). 368–376. doi.org/10.1002/ppap.200700142.
- [98] S. Holmes ; P. Schwartz. *Composites Science and Technology* (1990). 1–21. [doi.org/10.1016/0266-3538\(90\)90068-G](https://doi.org/10.1016/0266-3538(90)90068-G).
- [99] K. Siow ; L. Britcher ; S. Kumar ; H. Griesser. *Plasma Processes and Polymers* (2006). 392–418. doi.org/10.1002/ppap.200600021.
- [100] C. Sarra-Bournet. Fonctionnalisation de surface de polymères par plasma à la pression atmosphérique : Amination de surface et dépôt de couches minces par un procédé de décharge par barrière diélectrique (2009). Faculté des études supérieures de l'Université Laval.

- [101] K. Siow ; L. Britcher ; S. Kumar ; H. Griesser. *Plasma Processes and Polymers* (2006). 392–418. doi.org/10.1002/ppap.200600021.
- [102] P. Anastas ; N. Eghbali. *Chemical Society reviews* (2010). 301–312. doi.org/10.1039/b918763b.
- [103] A. Nallet. *Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique* (1984) doi.org/10.51257/a-v1-j6020-j713.
- [104] T. Sodano ; L. Combee ; C. Stephenson. *ACS medicinal chemistry letters* (2020). 1785–1788. doi.org/10.1021/acsmchemlett.9b00687.
- [105] K. Jurek ; J. Kabatc ; K. Kostrzewska. *Dyes and Pigments* (2016). 273–279. doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.05.027.
- [106] T. Kahl ; K.-W. Schröder ; F. Lawrence ; W. Marshall ; H. Höke ; R. Jäckh. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. John Wiley & Sons, Inc (2005). ISBN : 9783527303854.
- [107] Z. Wang. *Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents*. John Wiley & Sons, Inc (2010). ISBN : 9780471704508.
- [108] S. Chandrappa ; K. Vinaya ; T. Ramakrishnappa ; K. Rangappa. *SYNLETT* (2010). 3019–3022.
- [109] H. Brown ; S. Kim ; S. Krishnamurthy. *The Journal of Organic Chemistry* (1980).
- [110] S. El-Hout ; S. El-Sheikh ; H. Hassan ; F. Harraz ; I. Ibrahim ; E. S. El-Sharkawy. *Applied Catalysis A: General* (2015). 176–185. doi.org/10.1016/j.apcata.2015.06.036.
- [111] P. Sangeetha ; K. Shanthi ; K. Rao ; B. Viswanathan ; P. Selvam. *Applied Catalysis A: General* (2009). 160–165. doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.044.
- [112] F. Harraz ; S. El-Hout ; H. Killa ; I. Ibrahim. *Journal of Catalysis* (2012). 184–192. doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.001.
- [113] M. Macias Pérez ; C. Salinas Martinez de Lecea ; A. Linares Solano. *Applied Catalysis A: General* (1996). 461–475.
- [114] F. Zhao ; Y. Ikushima ; M. Arai. *Journal of Catalysis* (2004). 479–483. doi.org/10.1016/j.jcat.2004.01.003.
- [115] C.-H. Li ; Z.-X. Yu ; K.-F. Yao ; S. Ji ; J. Liang. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2005). 101–105. doi.org/10.1016/j.molcata.2004.09.046.
- [116] W.-Y. Xu ; T.-Y. Gao ; J.-H. Fan. *Journal of hazardous materials* (2005). 232–241. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.04.011.
- [117] W. Yin ; J. Wu ; P. Li ; X. Wang ; N. Zhu ; P. Wu ; B. Yang. *Chemical Engineering Journal* (2012). 198–204. doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.030.
- [118] T. Zeng ; X. Zhang ; H. Niu ; Y. Ma ; W. Li ; Y. Cai. *Applied Catalysis B: Environmental* (2013). 26–33. doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.037.

- [119] H. Zhu ; X. Ke ; X. Yang ; S. Sarina ; H. Liu. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* (2010). 9657–9661. doi.org/10.1002/anie.201003908.
- [120] A. Cyr ; P. Huot ; J.-F. Marcoux ; G. Belot ; E. Laviron ; J. Lessard. *Electrochimica Acta* (1989). 439–445.
- [121] Y.-P. Li ; H.-B. Cao ; C.-M. Liu ; Y. Zhang. *Journal of hazardous materials* (2007). 158–163. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.021.
- [122] C. Liu ; A.-Y. Zhang ; D.-N. Pei ; H.-Q. Yu. *Environmental science & technology* (2016). 5234–5242. doi.org/10.1021/acs.est.6b00730.
- [123] D. Silvester ; A. Wain ; L. Aldous ; C. Hardacre ; R. Compton. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2006). 131–140. doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.07.028.
- [124] A.-J. Wang ; H.-Y. Cheng ; B. Liang ; N.-Q. Ren ; D. Cui ; N. Lin ; B. Kim ; K. Rabaey. *Environmental science & technology* (2011). 10186–10193. doi.org/10.1021/es202356w.
- [125] J. Barltrop ; N. Bunce. *J. Chem. Soc. C* (1968). 1467–1474. doi.org/10.1039/J39680001467.
- [126] L. Zhang ; X. He ; X. Xu ; C. Liu ; Y. Duan ; L. Hou ; Q. Zhou ; C. Ma ; X. Yang ; R. Liu ; F. Yang ; L. Cui ; C. Xu ; Y. Li. *Applied Catalysis B: Environmental* (2017). 1–8. doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.003.
- [127] A. Lepoetre. Fonctionnalisation de Molécules Organiques Modèles en Micro-réacteur Plasma (2019). ENSCP.
- [128] Y.-W. Zheng ; B. Chen ; P. Ye ; K. Feng ; W. Wang ; Q.-Y. Meng ; L.-Z. Wu ; C.-H. Tung. *Journal of the American Chemical Society* (2016). 10080–10083. doi.org/10.1021/jacs.6b05498.
- [129] P. Desrosiers ; S. Guan ; A. Hagemeyer ; D. Lowe ; C. Lugmair ; D. Poojary ; H. Turner ; H. Weinberg ; X. Zhou ; R. Armbrust ; G. Fengler ; U. Notheis. *Catalysis Today* (2003). 319–328. [doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00129-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00129-9).
- [130] J. Becker ; W. Hölderich. *Catalysis Letters* (1998). 125–128. doi.org/10.1023/A:1019048526516.
- [131] L. Zhu ; B. Guo ; D. Tang ; X. Hu ; G. Li ; C. Hu. *Journal of Catalysis* (2007). 446–455. doi.org/10.1016/j.jcat.2006.11.007.
- [132] N. Kuznetsova ; L. Kuznetsova ; L. Detusheva ; V. Likholobov ; G. Pez ; H. Cheng. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2000). 1–9. [doi.org/10.1016/S1381-1169\(00\)00206-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(00)00206-5).
- [133] T. Yu ; R. Yang ; S. Xia ; G. Li ; C. Hu. *Catal. Sci. Technol.* (2014). 3159–3167. doi.org/10.1039/C4CY00432A.
- [134] H. Yuzawa ; H. Yoshida. *Chemical communications (Cambridge, England)* (2010). 8854–8856. doi.org/10.1039/c0cc03551c.
- [135] C. Yang ; X. Wang ; C.-H. Lin ; W. Zhu. *RSC advances* (2022). 18773–18778. doi.org/10.1039/d2ra02427f.

- [136] F. Bretagnol ; M. Tatoulian ; F. Arefi-Khonsari ; G. Lorang ; J. Amouroux. *Reactive and Functional Polymers* (2004). 221–232. doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2004.06.003.
- [137] A. Draškovič-Bračun ; M. Mozetič ; R. Zaplotnik. *Plasma Processes and Polymers* (2018). e1700105. doi.org/10.1002/ppap.201700105.
- [138] S. Kang ; V. Donnelly. *Plasma Sources Science and Technology* (2007). 265–272. doi.org/10.1088/0963-0252/16/2/008.
- [139] A. Fridman. *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press (2008). ISBN : 978-0-511-39857-5.
- [140] D. Baulch ; C. Cobos ; R. Cox ; C. Esser ; P. Frank ; T. Just ; J. Kerr ; M. Pilling ; J. Troe ; R. Walker ; J. Warnatz. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1992). 411–734. doi.org/10.1063/1.555908.
- [141] Ö. Yönder ; G. Schmitz ; C. Hättig ; R. Schmid ; P. Debiagi ; C. Hasse ; A. Locaspi ; T. Faravelli. *The journal of physical chemistry. A* (2020). 9626–9637. doi.org/10.1021/acs.jpca.0c07133.
- [142] M. Batiha ; M. Altarawneh ; A. Alsofi ; M. Al-Harabsheh ; I. Altarawneh ; S. Alrawadieh. *Theor Chem Acc* (2011). 823–832.
- [143] R. R. Knutti. *Chemical Physics* (1975). 229–243.
- [144] J. Park ; M. Lin. *The Journal of Physical Chemistry A* (1997). 14–18. doi.org/10.1021/jp961569i.
- [145] F. Berho ; M.-T. Rayez ; R. Lesclaux. *The Journal of Physical Chemistry A* (1999). 5501–5509. doi.org/10.1021/jp9904318.
- [146] G. Altinay ; R. Macdonald. *The journal of physical chemistry. A* (2012). 2161–2176. doi.org/10.1021/jp212280q.
- [147] Y. Ma ; X. Gong ; B. He ; X. Li ; D. Cao ; J. Li ; Q. Xiong ; Q. Chen ; B. Chen ; Q. Liu. *Journal of Physics D: Applied Physics* (2018). 155205. doi.org/10.1088/1361-6463/aab379.
- [148] R. Knutti ; R. Bühler. *Chemical Physics* (1975). 229–243. [doi.org/10.1016/0301-0104\(75\)87005-4](https://doi.org/10.1016/0301-0104(75)87005-4).
- [149] X. Yopez ; H. Baykara ; L. Xu ; K. Keener. *Journal of the American Oil Chemists' Society* (2021). 103–113. doi.org/10.1002/aocs.12416.
- [150] *Flavourings : Production, Composition, Applications, Regulations*. Wiley-VCH (2007). ISBN : 978-3-527-31406-5.
- [151] Benzaldehyde. <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.002.601>. 18/08/2023.
- [152] M. Bisson ; R. Diderich ; C. Hulot ; G. Lacroix ; J.P. Lefevre ; S. Leveque ; H. Magaud ; L. Malleret ; S. Tissot. *Benzaldéhyde* (2005).
- [153] J. A. B. Satrio ; L.K. Doraiswamy. *Chemical Engineering* (2001). 43–56.

- [154] H. Shoukat ; A. Altaf ; M. Hamayun ; S. Ullah ; S. Kausar ; M. Hamza ; S. Muhammad ; A. Badshah ; N. Rasool ; M. Imran. *ACS omega* (2021). 19606–19615. doi.org/10.1021/acsomega.1c02163.
- [155] A. J. Kunin ; R. Eisenberg. *Organometallics* (1988). 2124–2129.
- [156] C. Zhou ; J. Hu ; Y. Wang ; C. Yao ; P. Chakraborty ; H. Li ; C. Guan ; M.-H. Huang ; K.-W. Huang. *Organic Chemistry Frontiers* (2019). 721–724. doi.org/10.1039/C8QO00892B.
- [157] G. L. Zhan ; X. Z. Jiang. *Catalysis Letters* (2003) doi.org/10.1023/A:1023459610534.
- [158] W. Zhao ; X. Jiang ; G. Zhuo. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (2005). 131–135. doi.org/10.1016/j.molcata.2004.05.019.
- [159] W. Zhao ; X. Jiang. *Catalysis Letters* (2006). 123–125. doi.org/10.1007/s10562-005-9740-Z.
- [160] Y. Mok ; H.-C. Kang ; H.-J. Lee ; D. Koh ; D. Shin. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (2010). 437–447. doi.org/10.1007/s11090-010-9231-x.
- [161] C.-C. Wu ; J. Wen ; S. Walck ; R. Pesce-Rodriguez ; I. Arslan. *Journal of Applied Physics* (2021). 63302. doi.org/10.1063/5.0037637.
- [162] R. Zaldivar ; J. Nokes ; P. Adams ; K. Hammoud ; H. Kim. *Carbon* (2012). 2966–2975. doi.org/10.1016/j.carbon.2012.02.079.
- [163] S. MORI ; H. AKATSUKA ; M. SUZUKI. *Journal of Nuclear Science and Technology* (2001). 850–858. doi.org/10.1080/18811248.2001.9715105.
- [164] M. Kirkpatrick ; E. Odic ; J.-P. Leininger ; G. Blanchard ; S. Rousseau ; X. Glipa. *Applied Catalysis B: Environmental* (2011) doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.05.020.
- [165] J. Zhang ; X. Yao ; Q. Shao ; B. Xu ; X. Liang ; C. Long. *The Journal of Physical Chemistry C* (2019). 16721–16730. doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03010.
- [166] M. Capitelli ; G. Colonna ; G. D’Ammando ; V. Laporta ; A. Laricchiuta. *Chemical Physics* (2014). 31–36. doi.org/10.1016/j.chemphys.2014.04.003.
- [167] G. Evans. *Journal of Physics: Conference Series* (2016). 11001. doi.org/10.1088/1742-6596/755/1/011001.
- [168] H. Mistry ; Y.-W. Choi ; A. Bagger ; F. Scholten ; C. Bonifacio ; I. Sinev ; N. Divins ; I. Zegkinoglou ; H. Jeon ; K. Kisslinger ; E. Stach ; J. Yang ; J. Rossmeisl ; B. Roldan Cuenya. *Angewandte Chemie* (2017). 11552–11556. doi.org/10.1002/ange.201704613.
- [169] M. Gaudeau. Apport de la technologie plasma pour le développement de procédés de carbonylation en microréacteur gaz/liquide (2020). ENSCP.
- [170] S. Civiš ; D. Babánková ; J. Cihelka ; P. Sazama ; L. Juha. *The journal of physical chemistry. A* (2008). 7162–7169. doi.org/10.1021/jp712011t.
- [171] A. Persson ; M. Berglund. *Journal of Applied Physics* (2020). 64502. doi.org/10.1063/1.5134947.

- [172] Y. Du ; K. Tamura ; S. Moore ; Z. Peng ; T. Nozaki ; P. Bruggeman. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* (2017). 29–41. doi.org/10.1007/s11090-016-9759-5.
- [173] G. Garcia-Cosio ; H. Martinez ; M. Calixto-Rodriguez ; A. Gomez. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* (2011). 2787–2793. doi.org/10.1016/j.jqsrt.2011.09.008.
- [174] F. Poncin-Epaillard ; M. Aouinti. *Plasmas and Polymers* (2002) doi.org/10.1023/A:1015277316825.
- [175] D. Coster ; F. Brons. *Physica* (1934) [doi.org/10.1016/S0031-8914\(34\)90019-7](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90019-7).
- [176] S. Strickler. *Journal of Chemical Education* (1964). A398. doi.org/10.1021/ed041pA398.
- [177] A. Ogata ; N. Shintani ; K. Mizuno ; S. Kushiyama ; T. Yamamoto. *IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRY APPLICATIONS* (1999) doi.org/10.1109/28.777181.
- [178] H. Yasuda, M. O. Bumgarner, J. J. Hillman. *Journal of Applied Polymer Science* (1975) doi.org/10.1002/app.1975.070190216.
- [179] S. Kudryashov ; S. Perevezentsev ; A. Ryabov ; G. Shchegoleva ; E. Sirotkin. *Petroleum Chemistry* (2012). 60–64. doi.org/10.1134/S0965544112010057.
- [180] G. Dey ; S. Kamble. *Journal of CO2 Utilization* (2020). 101207. doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101207.
- [181] G. Dey. *Chemical Engineering Journal Advances* (2021). 100099. doi.org/10.1016/j.cej.2021.100099.
- [182] N. Lange. Lange's handbook of chemistry. McGraw-Hill (1999). ISBN : 0070163847.
- [183] WebBook de Chimie NIST. <https://webbook.nist.gov/chemistry/>. 21/08/2023.
- [184] G.-J. Nam ; W. Xia ; J. Park ; M. Lin. *The Journal of Physical Chemistry A* (2000). 1233–1239. doi.org/10.1021/jp993245a.
- [185] R. Buth, K. Hoyeremann, G. Rohde. *Symposium (International) on Combustion* (1992). 669–674. [doi.org/10.1016/S0082-0784\(06\)80082-2](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(06)80082-2).
- [186] C. J. Hochenadel ; T. J. Sworski ; P. J. Ogren. *The journal of physical chemistry* (1980) doi.org/10.1021/j100440a001.
- [187] T. Tsuboi ; K. Hashimoto. *Combustion and Flame* (1981). 61–76. [doi.org/10.1016/0010-2180\(81\)90142-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(81)90142-5).
- [188] G. Friedrichs ; J. Herbon ; D. Davidson ; R. Hanson. *Physical Chemistry Chemical Physics* (2002). 5778–5788. doi.org/10.1039/b205692e.
- [189] B. Eiteneer, C.-L. Yu, M. Goldenberg, and M. Frenklach. *The Journal of Physical Chemistry A* (1998). 5196–5205. doi.org/10.1021/jp981184v.
- [190] M. J. Yee Quee, J. C. J. Thynne. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* (1968). 211–217. doi.org/10.1002/bbpc.19680720225.

- [191] F. Stoeckel ; M.D. Schuh ; N. Goldstein ; G.H. Atkinson. *Chemical Physics* (1985). 135–144. [doi.org/10.1016/0301-0104\(85\)80154-3](https://doi.org/10.1016/0301-0104(85)80154-3).
- [192] L. Krasnoperov ; E. Chesnokov ; H. Stark ; A. Ravishankara. *The Journal of Physical Chemistry A* (2004). 11526–11536. doi.org/10.1021/jp0403994.
- [193] H.-J. Mick ; M. Burmeister ; P. Roth. *AIAA Journal* (1993). 671–676. doi.org/10.2514/3.11602.
- [194] Y. Yue ; V. Kondeti ; P. Bruggeman. *Plasma Sources Science and Technology* (2020). 04LT01. doi.org/10.1088/1361-6595/ab7853.
- [195] A. Kumar ; P.D. Naik, R.D. Saini, J.P. Mittal. *Chemical Physics Letters* (1999) [doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)00697-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)00697-1).
- [196] W. Tsang ; R. Hampson. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1986). 1087–1279. doi.org/10.1063/1.555759.
- [197] N. Kuniyoshi ; M. Touda ; S. Fukutani. *Combustion and Flame* (2002). 292–300. [doi.org/10.1016/S0010-2180\(01\)00353-4](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(01)00353-4).
- [198] F. Zhang ; A. Nicolle ; L. Xing ; S. Klippenstein. *Proceedings of the Combustion Institute* (2017). 169–177. doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.021.
- [199] G. Da Silva ; J. Bozzelli. *The journal of physical chemistry. A* (2008). 3566–3575. doi.org/10.1021/jp7118845.
- [200] L. Pratali Maffei ; M. Pelucchi ; T. Faravelli ; C. Cavallotti. *Reaction Chemistry & Engineering* (2020). 452–472. doi.org/10.1039/C9RE00418A.
- [201] E. S. Campbell ; R. M. Fristrom. *Chemical reviews* (1958). 173–438. doi.org/10.1021/cr50020a001.
- [202] P. Mulder ; O. Mozenson ; S. Lin ; C. Bernardes ; M. Da Minas Piedade ; A. Santos ; M. Da Ribeiro Silva ; G. Dilabio ; H.-G. Korth ; K. Ingold. *The journal of physical chemistry. A* (2006). 9949–9958. doi.org/10.1021/jp062781h.
- [203] Thermochemical Data of Organic Compounds. *Chapman and Hall* (1986). ISBN : 978-94-009-4099-4.
- [204] Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds. *The Texas A&M University System* (1994). ISBN : 1-883400-01-5.
- [205] W. Gordy. *The Journal of Chemical Physics* (1947). 305–310. doi.org/10.1063/1.1746501.
- [206] M. Krech ; S. Price ; W. Yared. *International Journal of Chemical Kinetics* (1974). 257–263. doi.org/10.1002/kin.550060205.
- [207] L. Pratt ; A. Fattahi ; S. Kass. *European journal of mass spectrometry (Chichester, England)* (2004). 813–818. doi.org/10.1255/ejms.699.
- [208] M. Arveiler ; S. Ognier ; O. Venier ; L. Schio ; M. Tatoulian. *Reaction Chemistry & Engineering* (2023) doi.org/10.1039/D3RE00332A.

Annexes

I. Annexe 1 : Droites d'étalonnage

Toutes les droites d'étalonnage sont tracées en utilisant l'acétate d'éthyle comme étalon interne dans une solution de dichlorométhane (Figure 89).

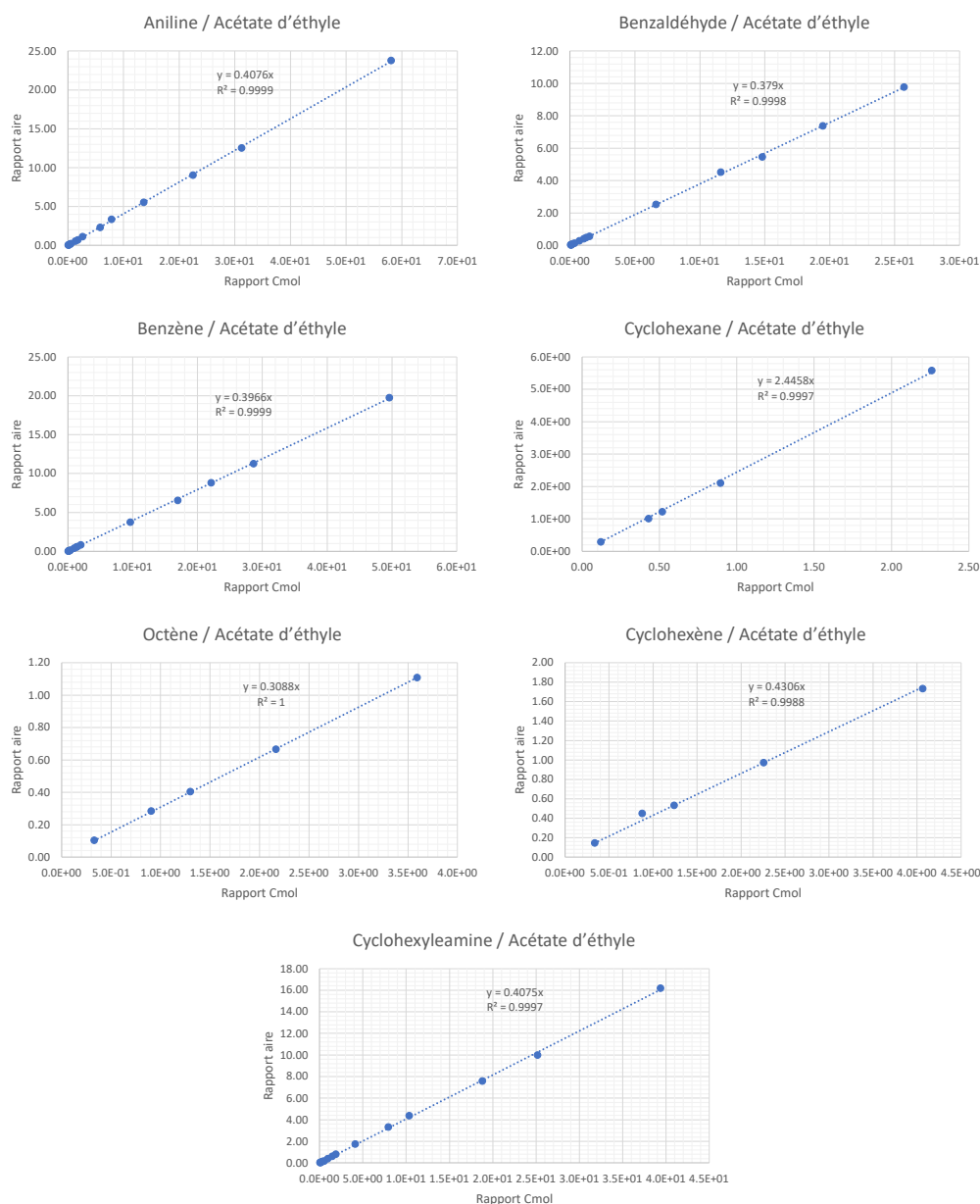


Figure 89 : Droites d'étalonnage

II. Annexe 2 : méthode de Lissajous

La méthode de Lissajous permet de calculer la puissance dans le réacteur (et donc du plasma) en mettant une capacité plus importante après le réacteur.

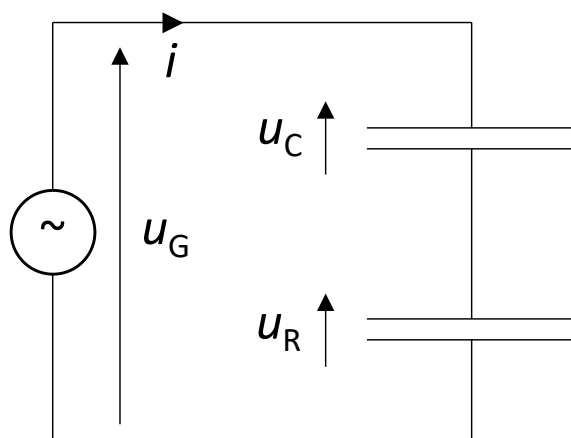


Figure 90 : Schéma du montage électrique

D'après la loi des mailles il est notable que :

$$U_G(t) = U_R(t) + U_C(t)$$

Or, comme $C_C \gg C_R$ alors :

$$U_G(t) \approx U_R(t)$$

Et comme :

$$i(t) = \frac{dQ_R}{dt}$$

Donc :

$$i(t) = C_R \frac{dU_R}{dt} = C_C \frac{dU_C}{dt}$$

Ainsi la puissance calculée s'écrit :

$$P(t) = \frac{1}{T} * \int_0^T p(t) dt = \frac{1}{T} * \int_0^T U_G(t) * i(t) * dt = \frac{1}{T} * \int_0^T U(t) * C_C * \frac{dU_C}{dt} * dt$$

Donc il est possible d'écrire que :

$$P \approx \frac{1}{T} * \int_0^T U_R(t) * C_C * dU_C = \frac{1}{T} * C_C * \int_0^T U_R(t) * dU_C$$

III. Annexe 3 : Courbes de claquages pour différents gaz

Il est important de préciser que les droites ne sont tracées que pour voir nettement la rupture de pente et qu'elles n'ont aucune valeur mathématique.

A. Argon

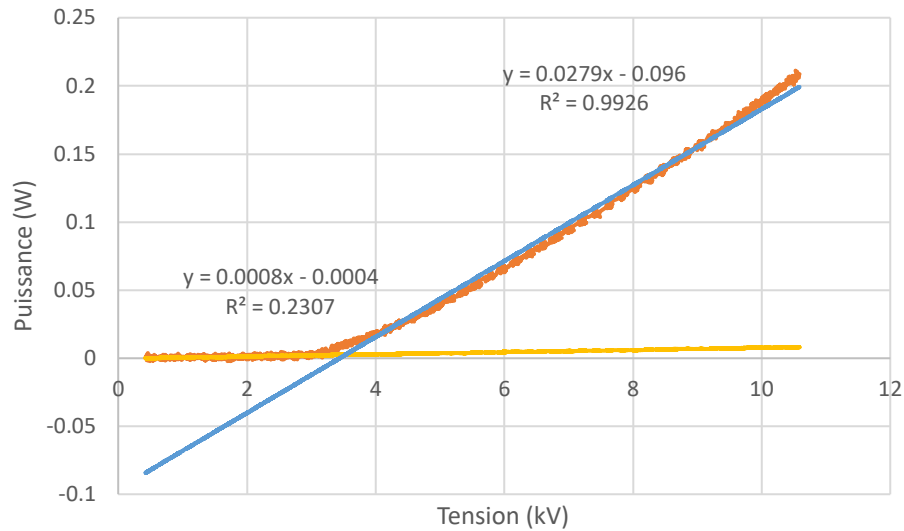


Figure 91 : Mesure de la tension en fonction de la puissance et tracés des deux droites linéaires pour voir la rupture de pente avec de l'Argon

B. Ammoniac

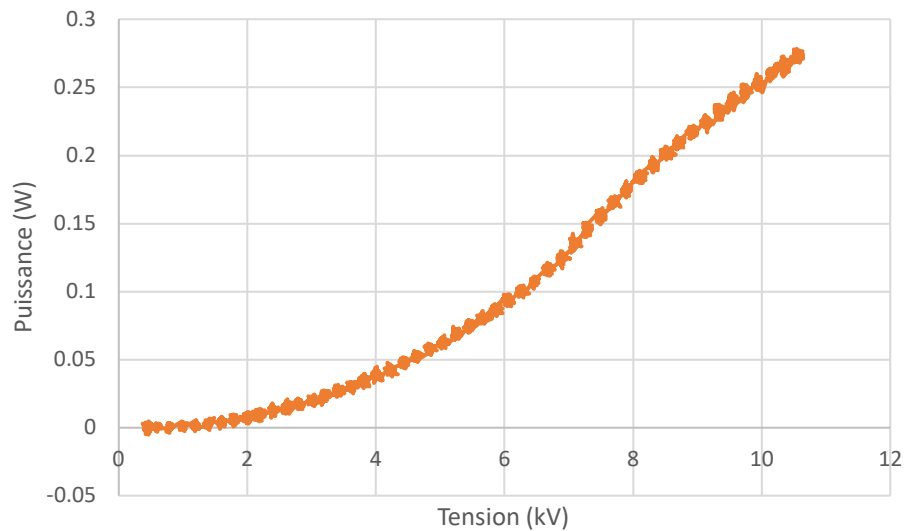


Figure 92 : Mesure de la tension en fonction de la puissance avec de l'ammoniac

C. Hydrogène

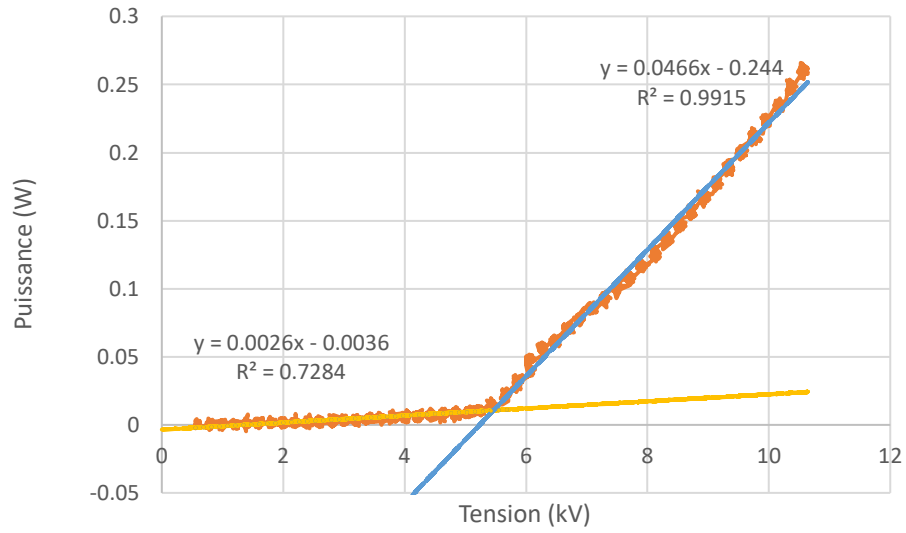


Figure 93 : Mesure de la tension en fonction de la puissance et tracés des deux droites linéaires pour voir la rupture de pente avec de l'hydrogène

D. Monoxyde de carbone

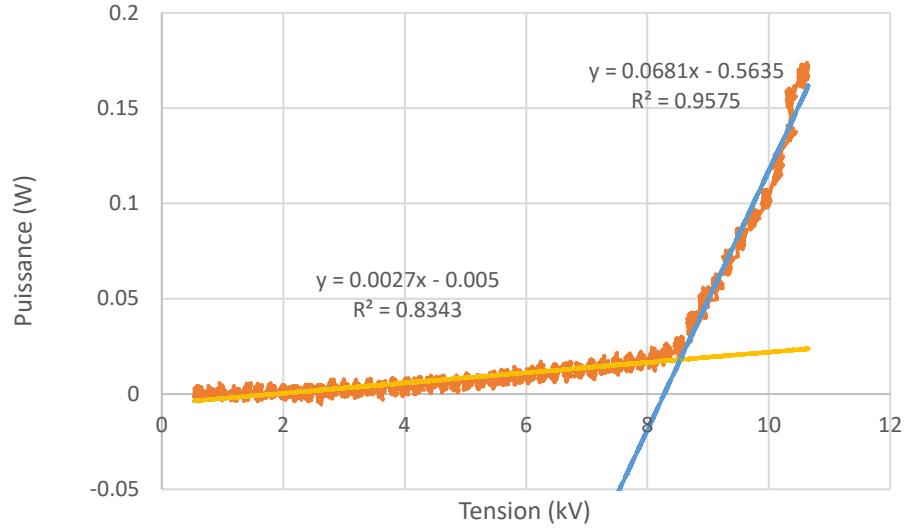


Figure 94 : Mesure de la tension en fonction de la puissance et tracés des deux droites linéaires pour voir la rupture de pente avec du monoxyde de carbone

IV. Annexe 4 : Consommation des radicaux dans la simulation COMSOL Multiphysics de l'amination

A. Consommation des radicaux avec une concentration initiale de benzène de $0,41 \text{ mol/m}^3$

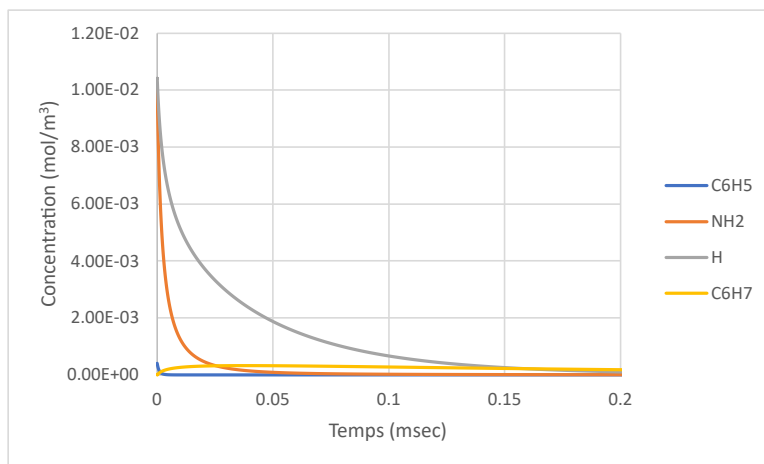


Figure 95 : Evolution de la concentration des radicaux suite à une décharge dans le plasma par la simulation COMSOL (concentration en benzène dans la phase gazeuse de 0.41 mol/m^3 , concentration en ammoniac de $41-0.41=40.59 \text{ mol/m}^3$, taux de dissociation 1000 ppm)

B. Consommation des radicaux avec une concentration initiale de benzène de $0,041 \text{ mol/m}^3$

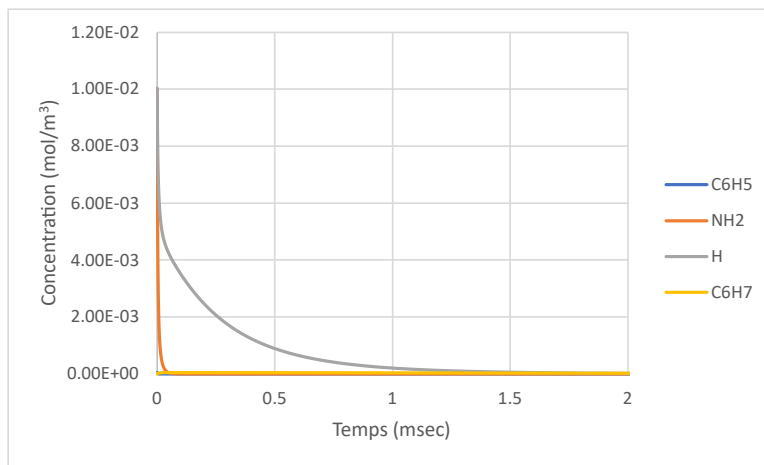


Figure 96 : Evolution de la concentration des radicaux suite à une décharge dans le plasma par la simulation COMSOL (concentration en benzène dans la phase gazeuse de 0.041 mol/m^3 , concentration en ammoniac de $41-0.041=40.959 \text{ mol/m}^3$, taux de dissociation 1000 ppm)

V. Annexe 5 : Chromatogrammes de l'amination du benzène en solvant

A. Benzène dans tétradécane à 1 M et 0,1 M avec plasma d'ammoniac

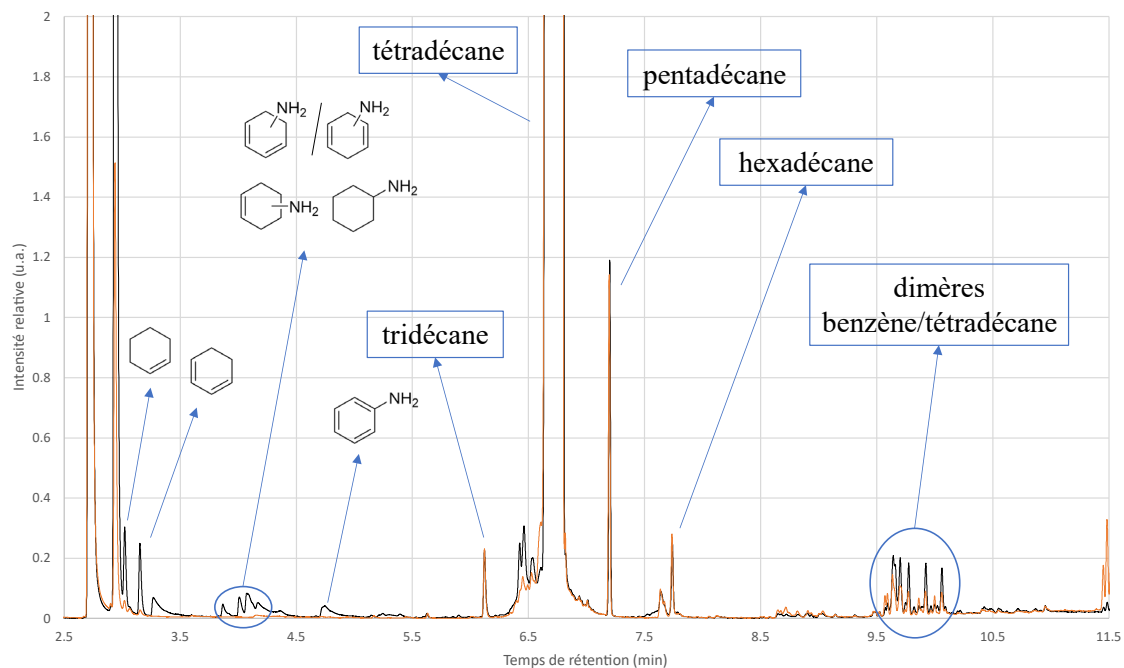


Figure 97 : Benzène dans tétradécane (1M en noir et 0.1M en orange) avec un plasma d'ammoniac (débit liquide 12 μ L/min, débit de gaz 4 mL/min, 20 kV, 2 kHz, 20 °C)

B. Benzène dans nonane à 1 M et 0,1 M avec plasma d'ammoniac

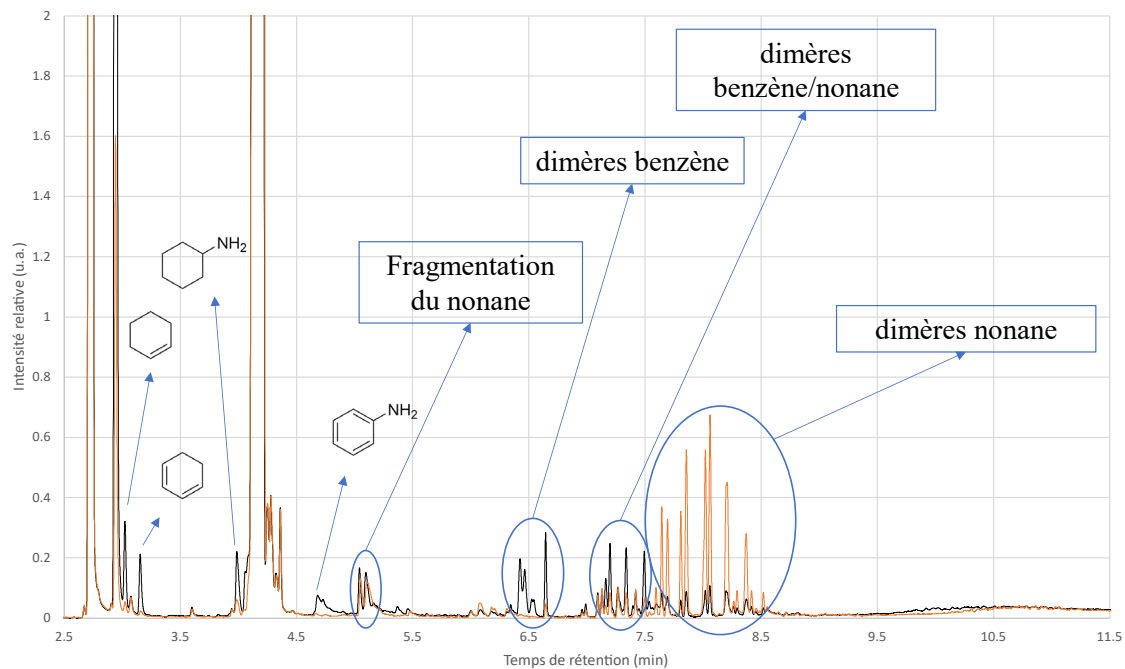


Figure 98 : Benzène dans nonane (1M en noir et 0.1M en orange) avec un plasma d'ammoniac (débit liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 4 mL/min , 20 kV, 2 kHz, 20 °C)

VI. Annexe 6 : Chromatogrammes des différents substrats pour la réaction d'amination avec un plasma d'ammoniac

A. Cyclohexylamine dans benzène à 1 M dans un plasma d'ammoniac

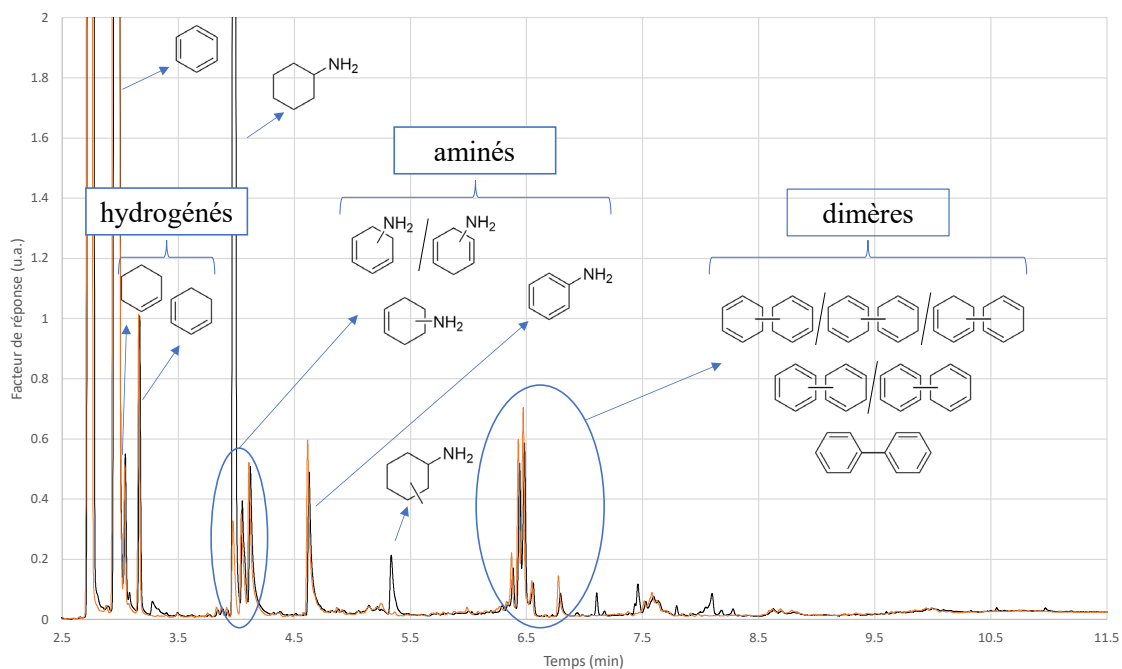


Figure 99 : Cyclohexylamine dans benzène 1M (en noir) et benzène pur en orange avec un plasma d'ammoniac (débit liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 4 mL/min , 20 kV, 2 kHz, 20 °C)

B. Cyclohexane avec plasma d'ammoniac

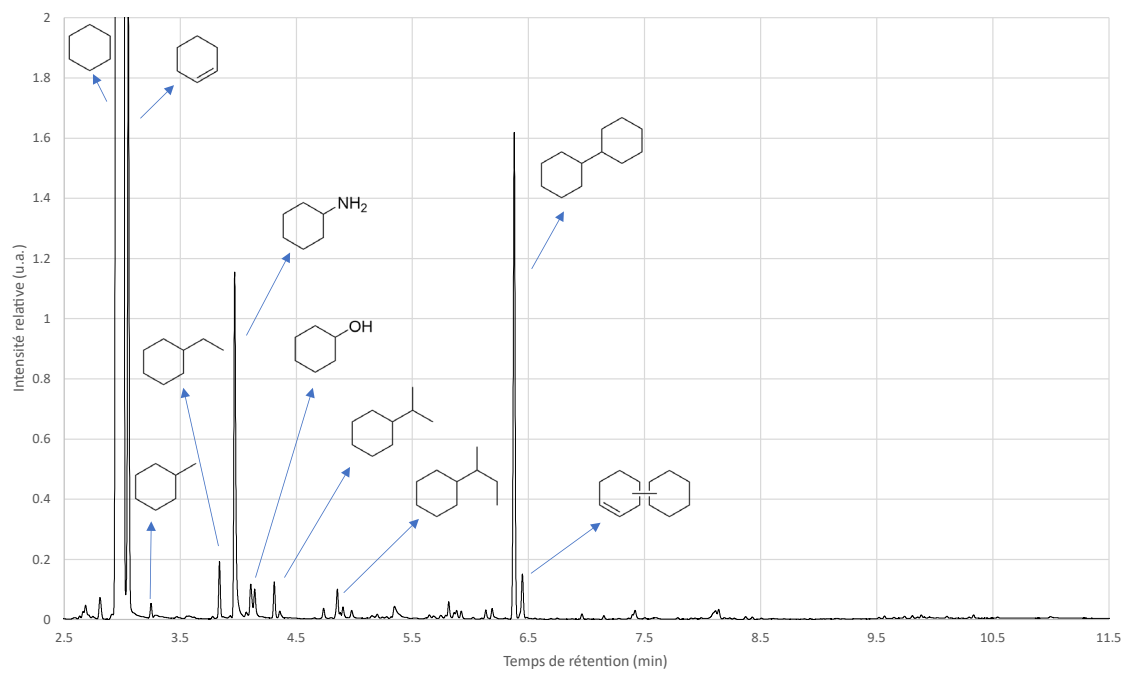


Figure 100 : Cyclohexane avec un plasma d'ammoniac (débit liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 4 mL/min , 20 kV , 2 kHz , 20 $^{\circ}\text{C}$)

C. Cyclohexène avec plasma d'ammoniac

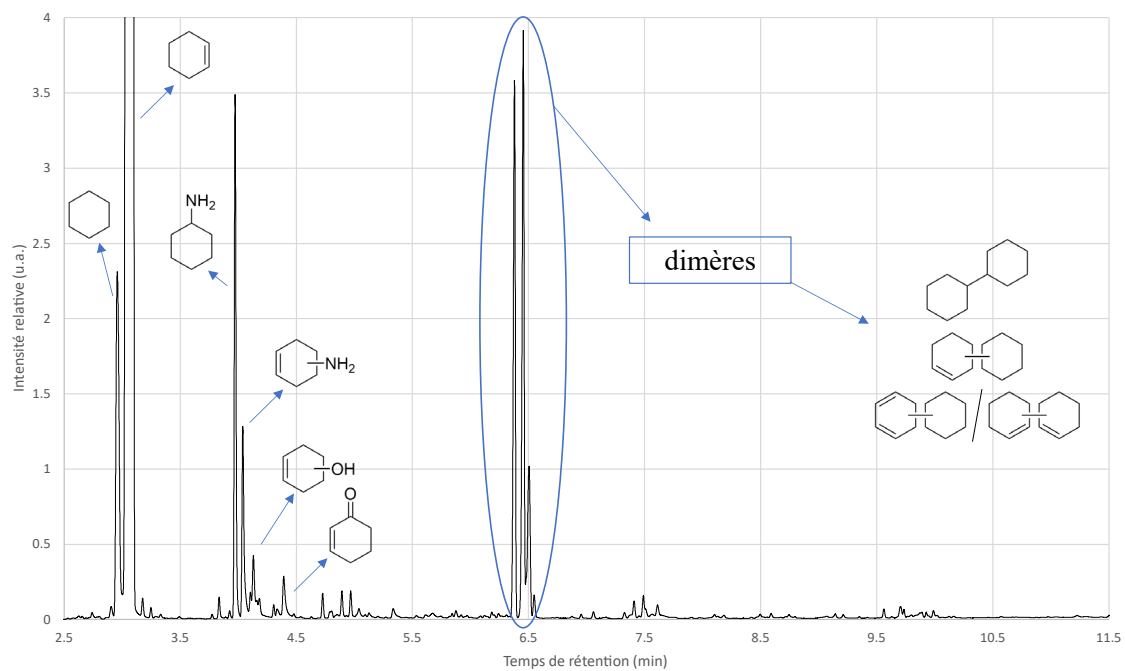


Figure 101 : Cyclohexène avec un plasma d'ammoniac (débit liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 4 mL/min , 20 kV, 2 kHz, 20 $^{\circ}\text{C}$)

D. 1,4-cyclohexadiène avec plasma d'ammoniac

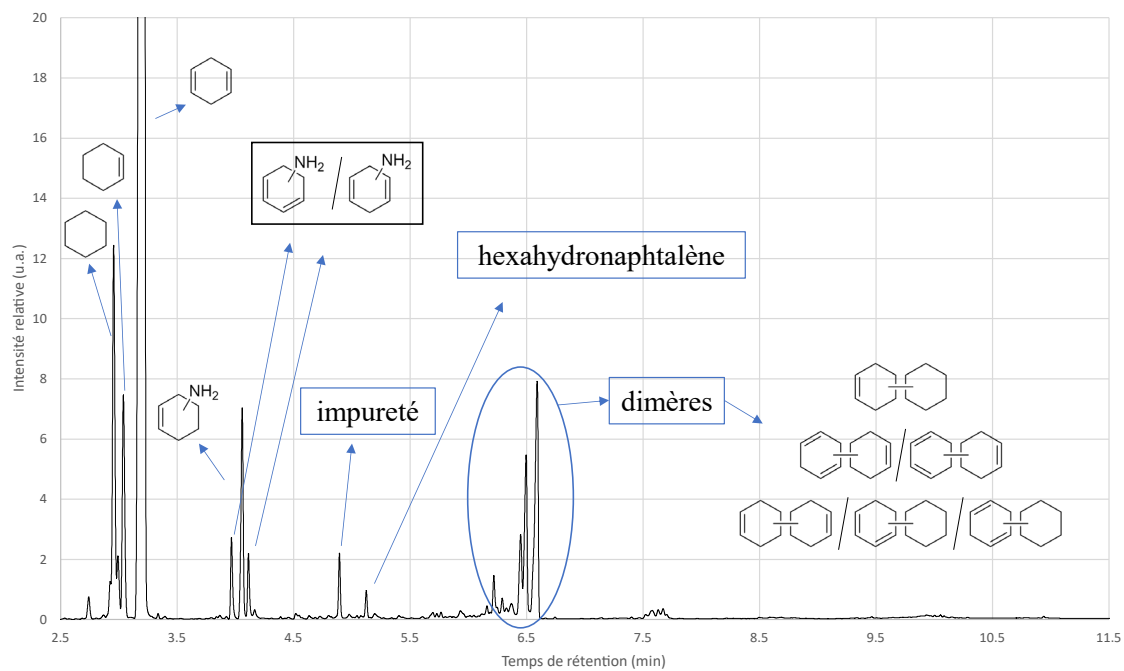


Figure 102: 1,4-cyclohexadiène avec un plasma d'ammoniac (débit liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 5 mL/min , 20 kV , 2 kHz , 20 $^{\circ}\text{C}$)

E. 1,3-cyclohexadiène avec plasma d'ammoniac

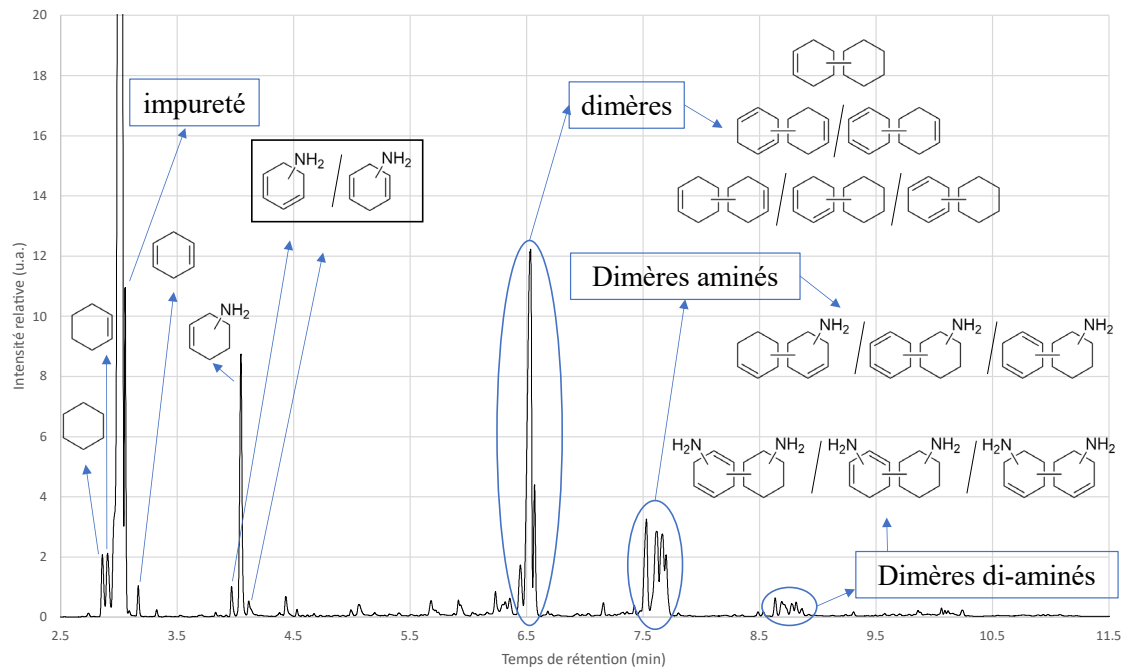


Figure 103 : 1,3-cyclohexadiène avec un plasma d'ammoniac (débit liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 4 mL/min , 20 kV , 2 kHz , 20 $^\circ\text{C}$)

F. 1-octène avec plasma d'ammoniac

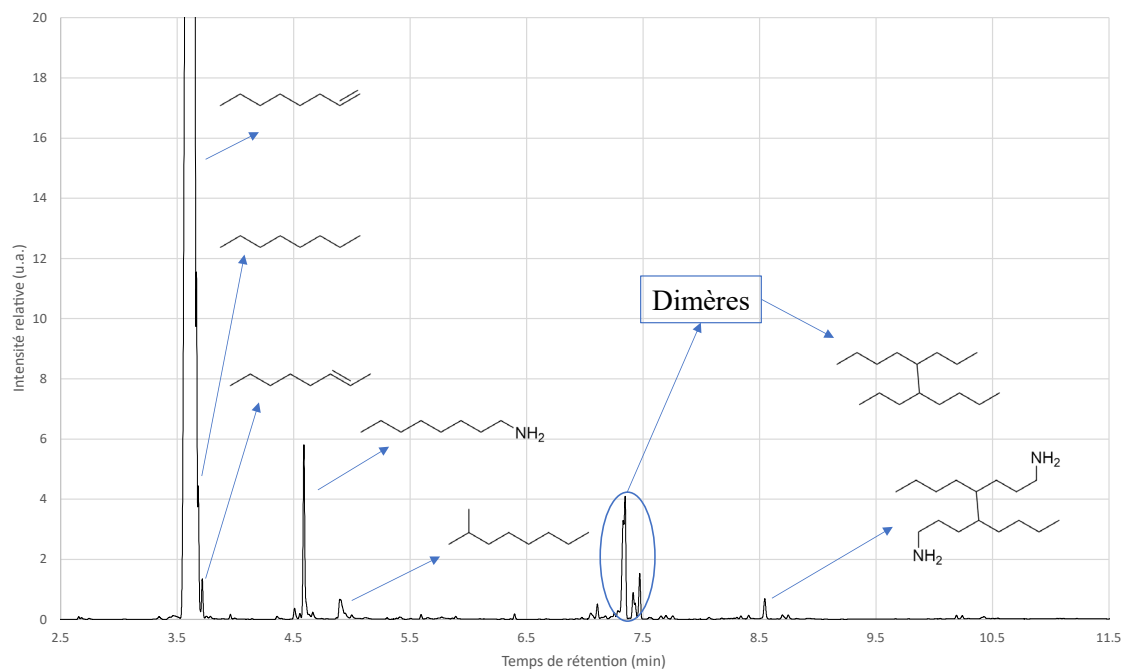


Figure 104 : 1-octène avec un plasma d'ammoniac (débit liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 4 mL/min , 20 kV , 2 kHz , 20 $^{\circ}\text{C}$)

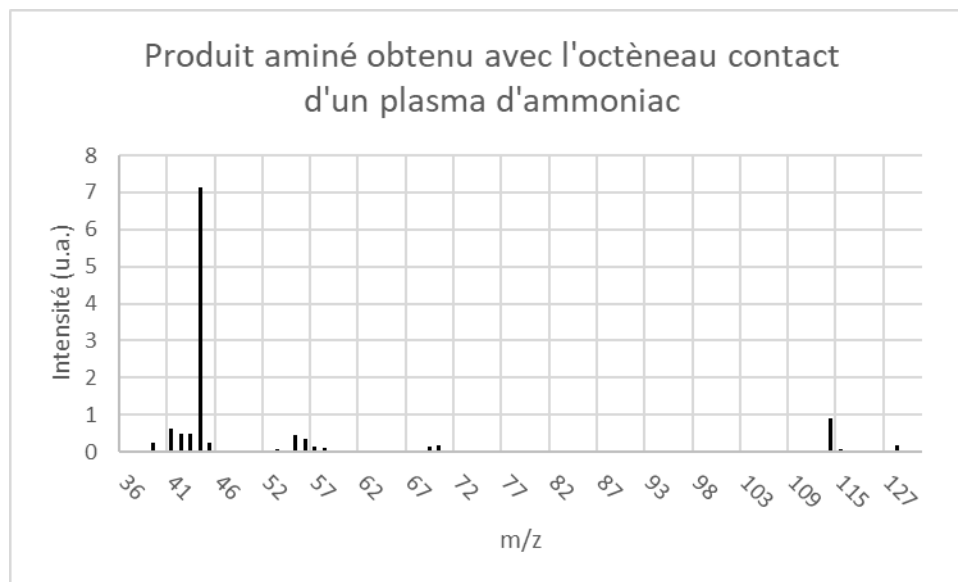


Figure 105 : Spectre de masse obtenu du produit aminé

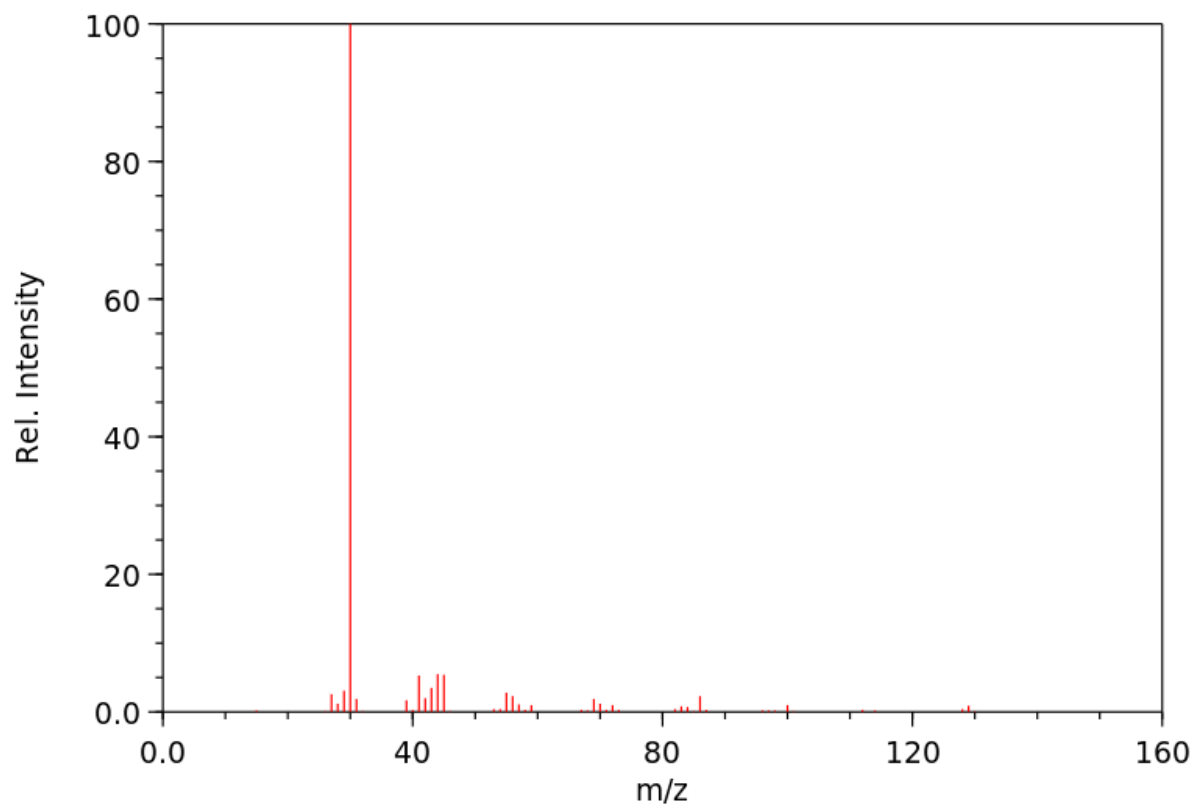


Figure 106 : Spectre de masse de la 1-octanamine

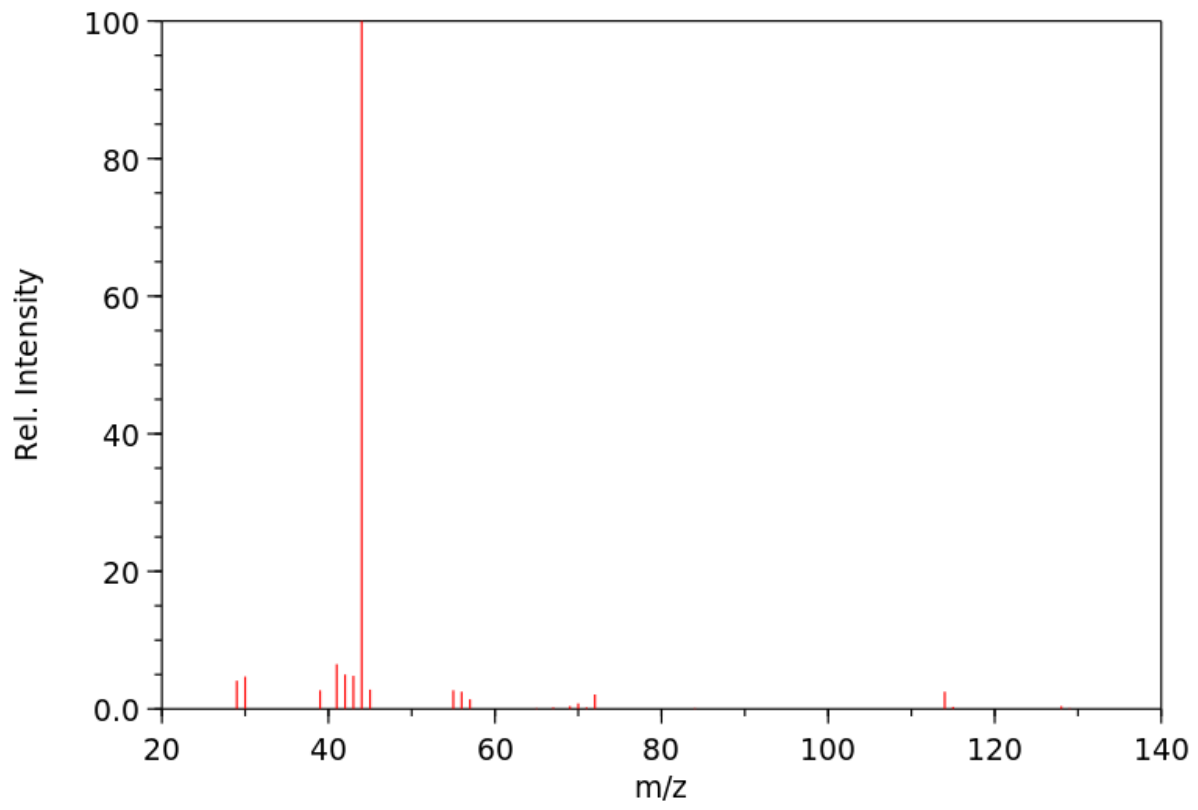


Figure 107 : Spectre de masse de la 2—octanamine

G. 1-dodécène avec plasma d'ammoniac

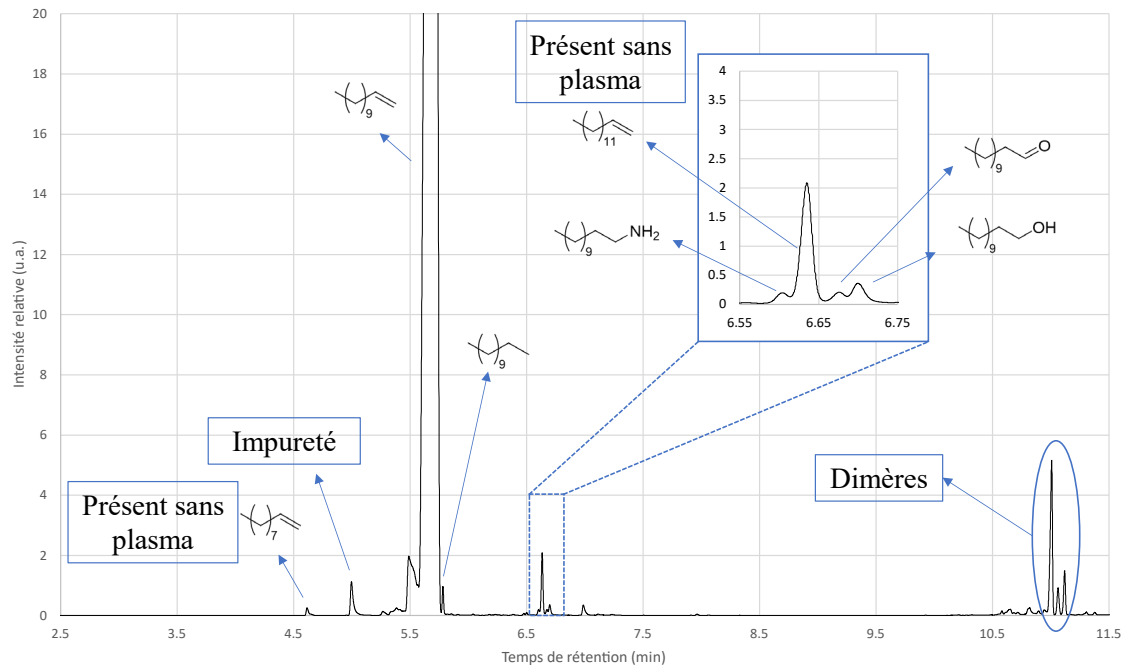


Figure 108 : 1-dodécène avec un plasma d'ammoniac (débit liquide 12 μ L/min, débit de gaz 8 mL/min, 20 kV, 2 kHz, 20 °C)

H. Indane avec un plasma d'ammoniac

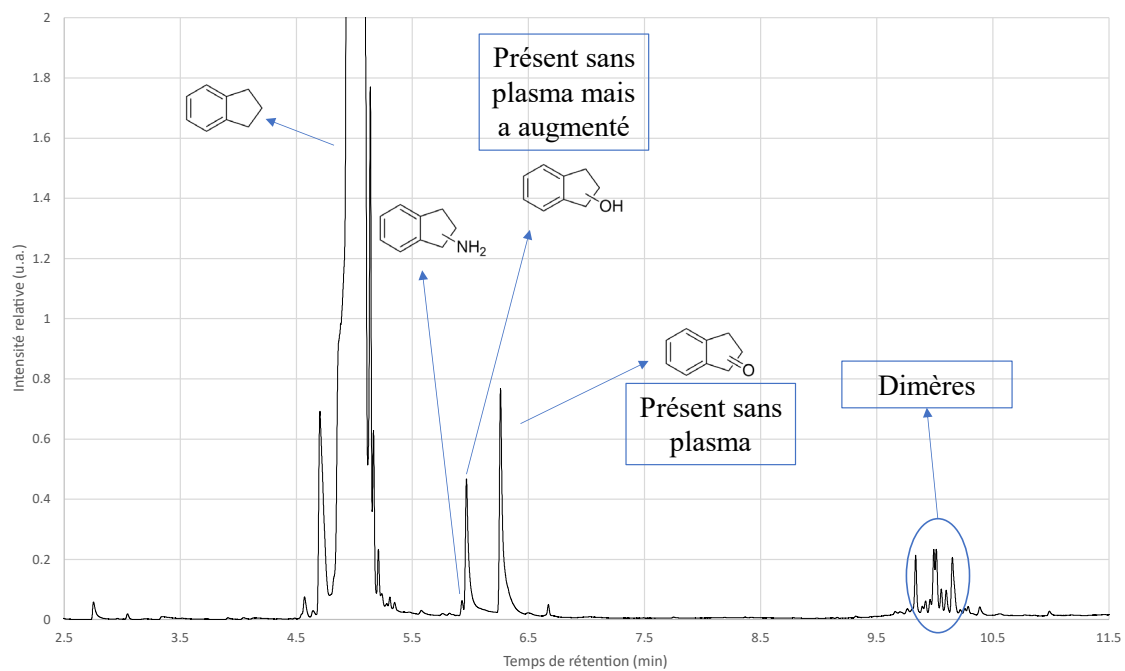


Figure 109 : indane avec un plasma d'ammoniac (débit liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 10 mL/min , 20 kV , 2 kHz , 20 $^{\circ}\text{C}$)

I. Indène un plasma d'ammoniac

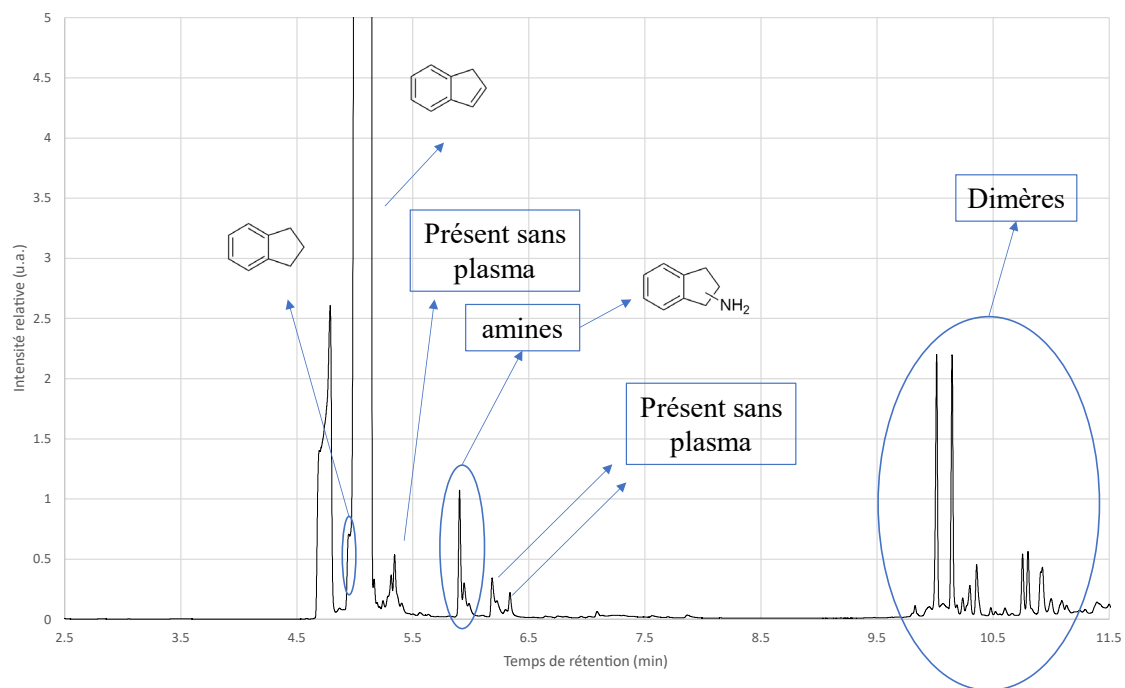


Figure 110 : indène avec un plasma d'ammoniac (débit liquide 12 $\mu\text{L}/\text{min}$, débit de gaz 6 mL/min , 20 kV , 2 kHz , 20 $^{\circ}\text{C}$)

VII. Annexe 7 : Structure des différents catalyseurs

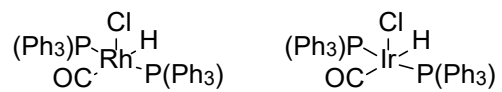


Figure 111 : Complexes de rhodium et d'iridium (entrée 1)

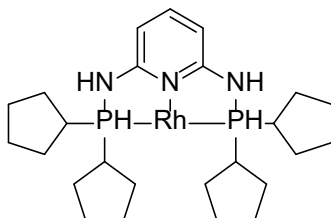


Figure 112 : Complexe de phosphore, azote et rhodium, entrée 2 du Tableau 35

VIII. Annexe 8 : Durée de vie des radicaux par la simulation COMSOL Multiphysics pour la réaction de carbonylation

A. Radicaux H°

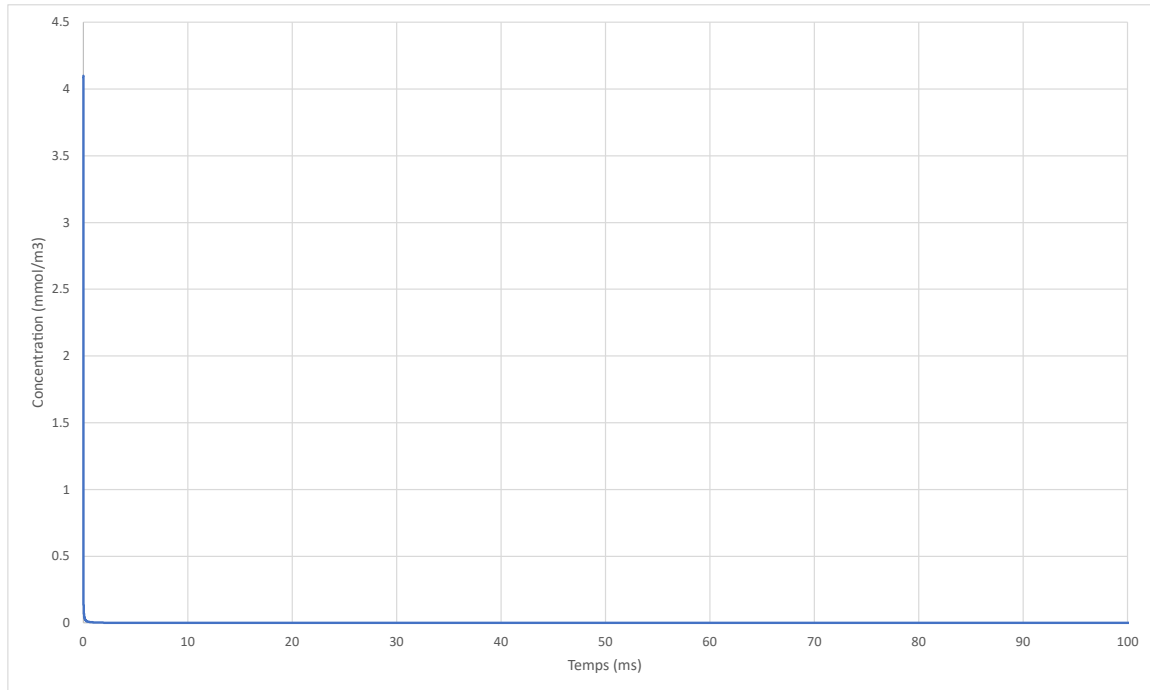


Figure 113 : Evolution de la concentration des radicaux H° dans le milieu après une décharge

B. Radicaux $C_6H_5^\circ$

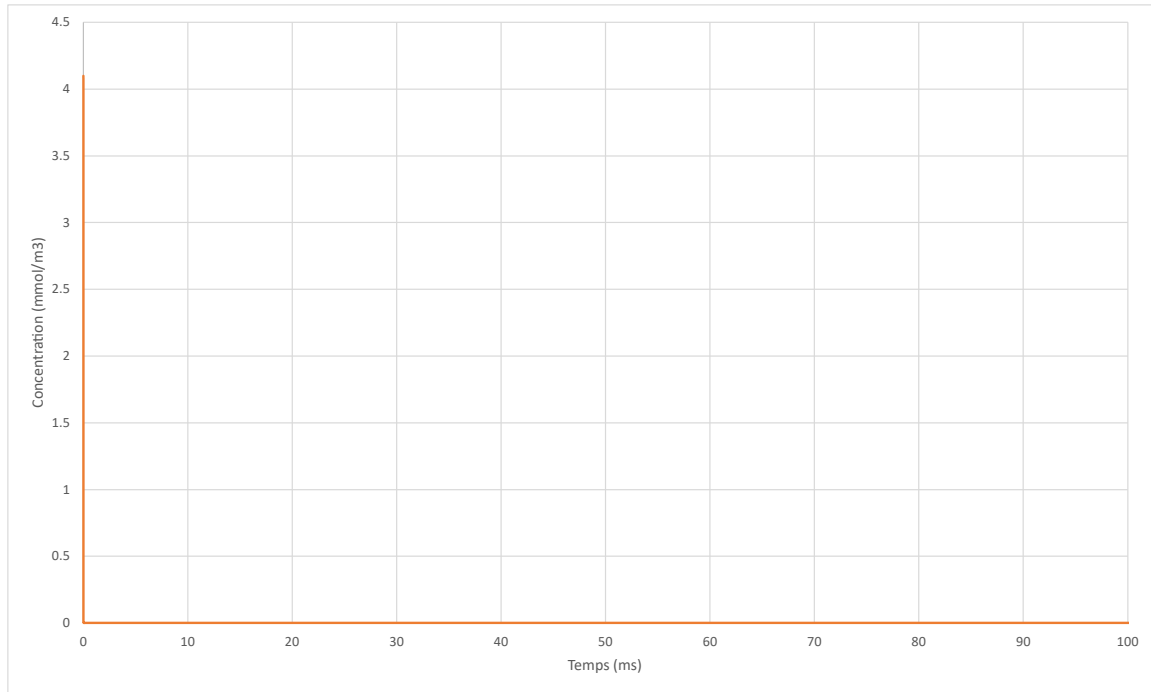


Figure 114 : Evolution de la concentration des radicaux $C_6H_5^\circ$ dans le milieu après une décharge

C. Radicaux $C_6H_7^\circ$

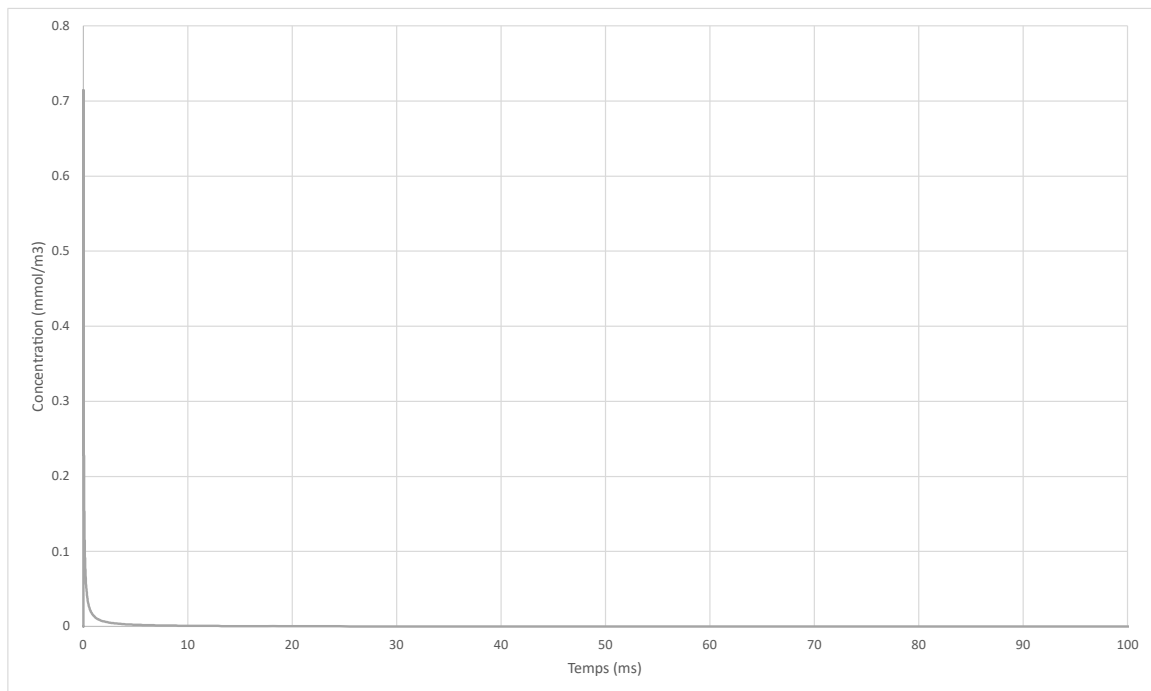


Figure 115 : Evolution de la concentration des radicaux $C_6H_7^\circ$ dans le milieu après une décharge

D. Radicaux $C_6H_5CO^\circ$

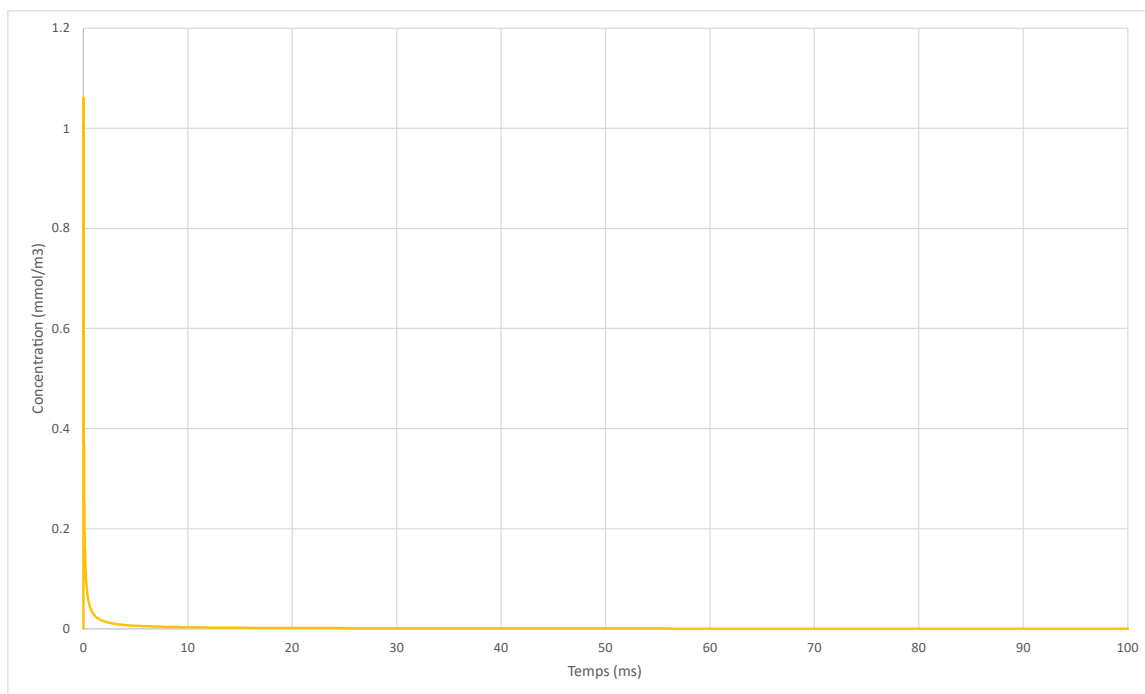


Figure 116 : Evolution de la concentration des radicaux $C_6H_5CO^\circ$ dans le milieu après une décharge

IX. Annexe 9 : Pertes de charge avec la loi de Hagen Poiseuille

Afin de voir la différence de pression dans le réacteur à deux température données (20 et 45 °C), la perte de charge a été calculé à l'aide de la loi de Hagen Poiseuille. Pour ce calcul, le gaz prit est l'air (données dans le Tableau 54), le calcul est fait en calculant en premier lieu le nombre de Reynolds et le diamètre hydraulique est utilisé pour connaître l'équivalence entre un canal rond et un canal carré (comme dans le Biflow 2.7).

Tableau 54 : Données utilisées pour l'air à 20 °C et 45 °C

Température	Densité (kg/m ³)	Viscosité (Pa.s)
20 °C	1,204	2,20 ^E -5
35 °C	1,109	2,15 ^E -5

L'équation du diamètre hydraulique est : $diamètre\ hydraulique = \frac{4 * Aire}{Périmètre}$

L'équation du nombre de Reynolds est : $Re = \frac{\rho * vitesse * diamètre\ hydraulique}{viscosité\ dynamique}$

Le calcul de la perte de charge est : $\Delta P = \frac{64 * longueur * \rho * vitesse^2}{Re * diamètre\ hydraulique}$

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 55.

Tableau 55 : Résultats du calcul de perte de charge par la loi de Hagen Poiseuille

Nom (unité)	Valeur
Longueur de canal (m)	1,06
Largeur canal gaz (µm)	300
Hauteur canal gaz (µm)	80
Section de gaz (m ²)	2,4 ^E -8
Périmètre (µm)	760
Diamètre hydraulique (4*Aire/Périmètre) (m)	1,26 ^E -4
Débit volumique (mL/min)	4
Vitesse (m/s)	2,78
Re (sans unité)	19,2 à 20 °C et 18,1 à 35 °C
Perte de charge (bar)	1,30 à 20 °C et 1,27 à 45 °C

X. Annexe 10 : Chromatogramme et spectres de masse pour la réaction de carbonylation sur l'anisole

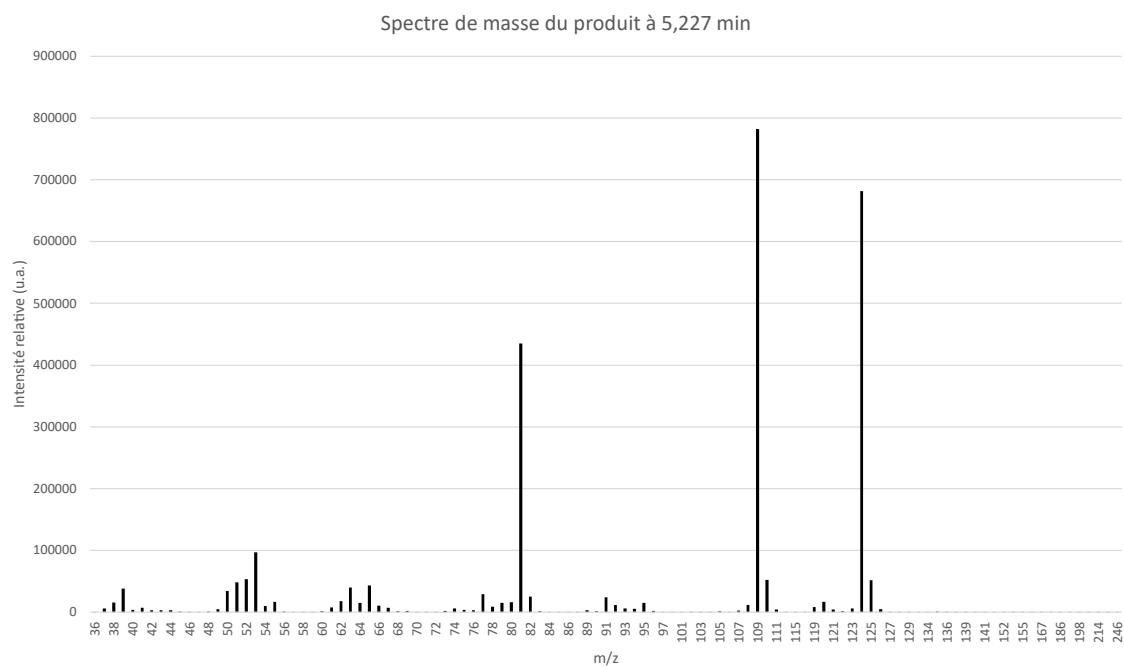


Figure 117 : Spectre de masse du produit à 5.227 avec de l'anisole et un plasma de CO, supposément du méthoxyphénol

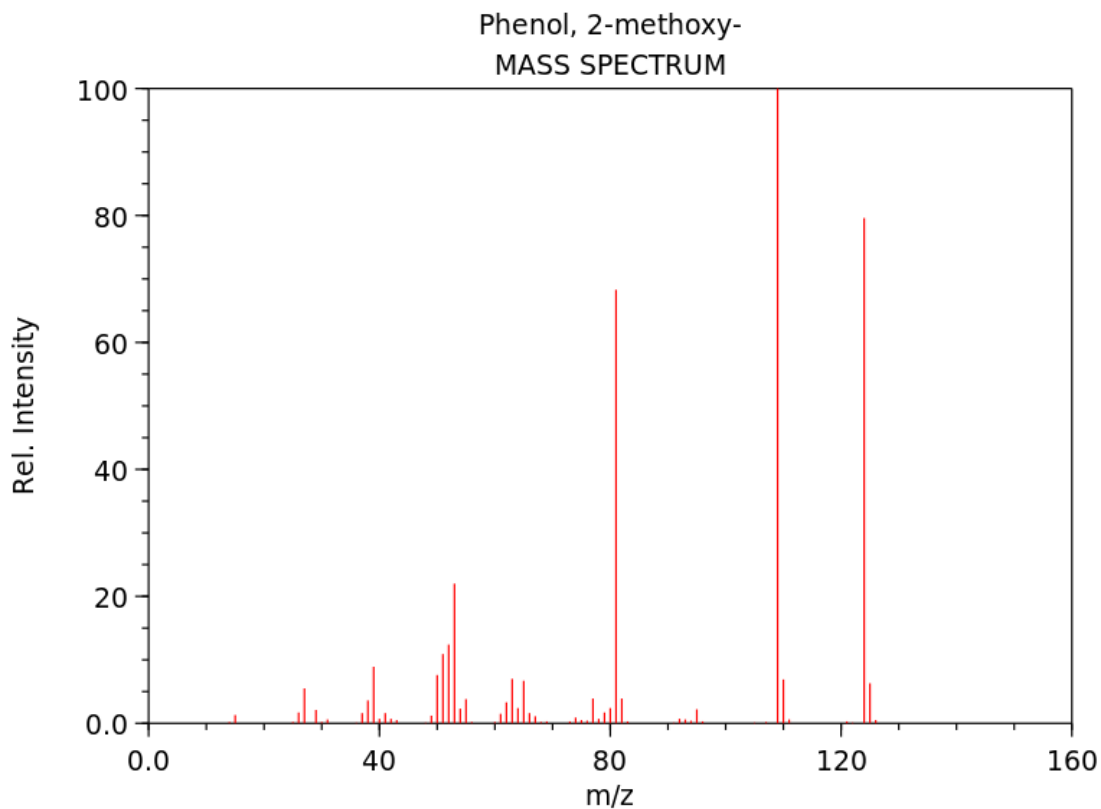


Figure 118 : Spectre de masse du 2-méthoxyphénol d'après le NIST

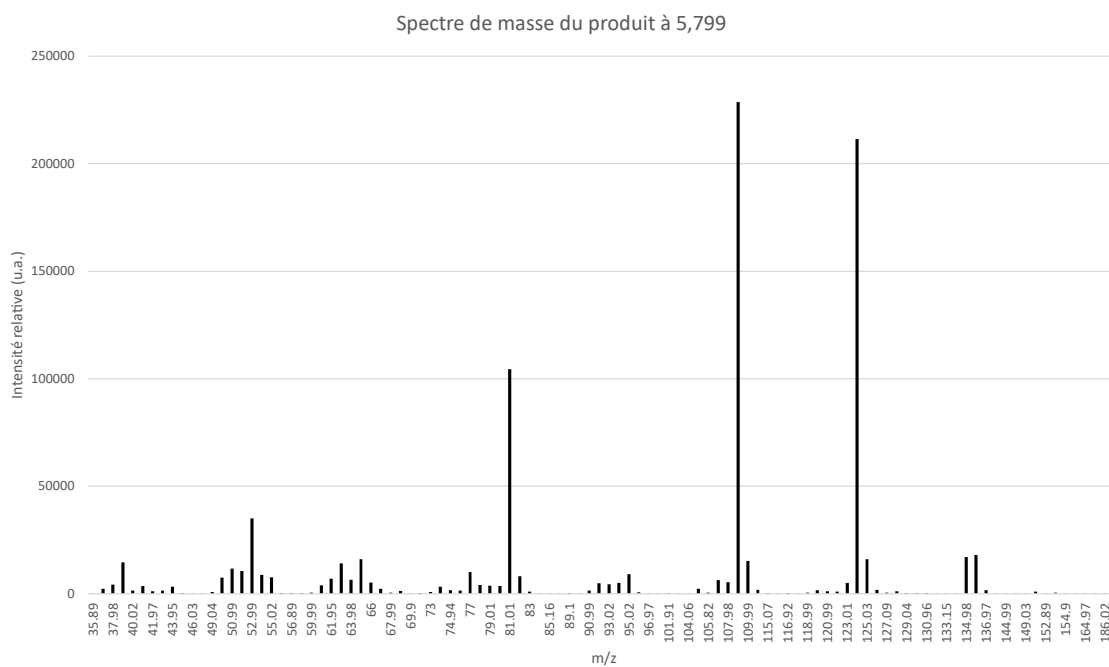


Figure 119 : Spectre de masse du produit à 5,799 avec de l'anisole et un plasma de CO, supposément du méthoxybenzaldéhyde

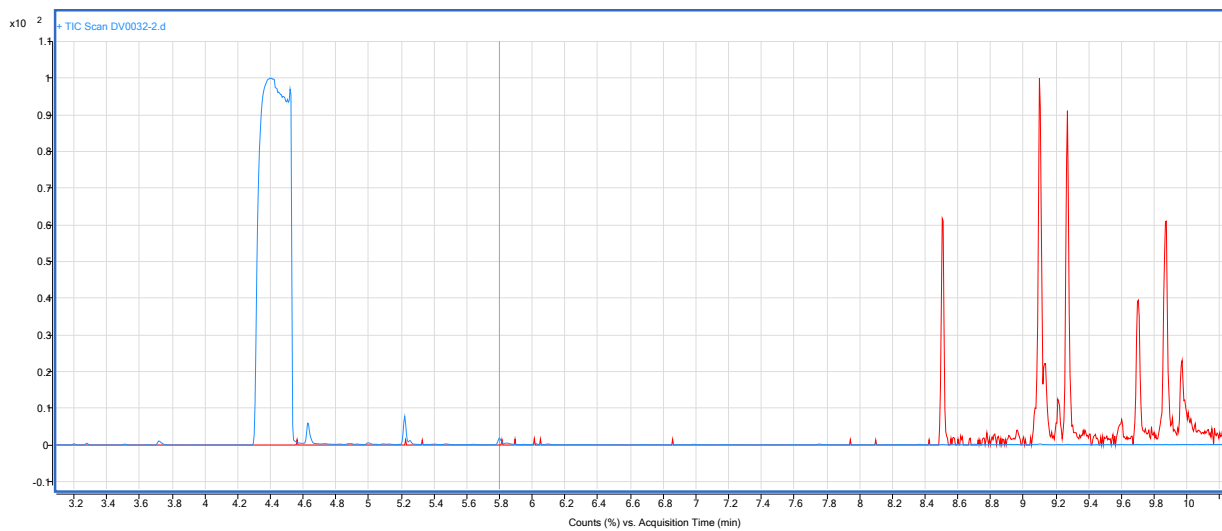


Figure 120 : Chromatogramme dézoomé de l'anisole avec un plasma de CO (en bleu) et le BPC de la masse 214 (en rouge)

XI. Annexe 11 : Carbonylation du pentafluorobenzène, évolution de l'aire de chaque produit

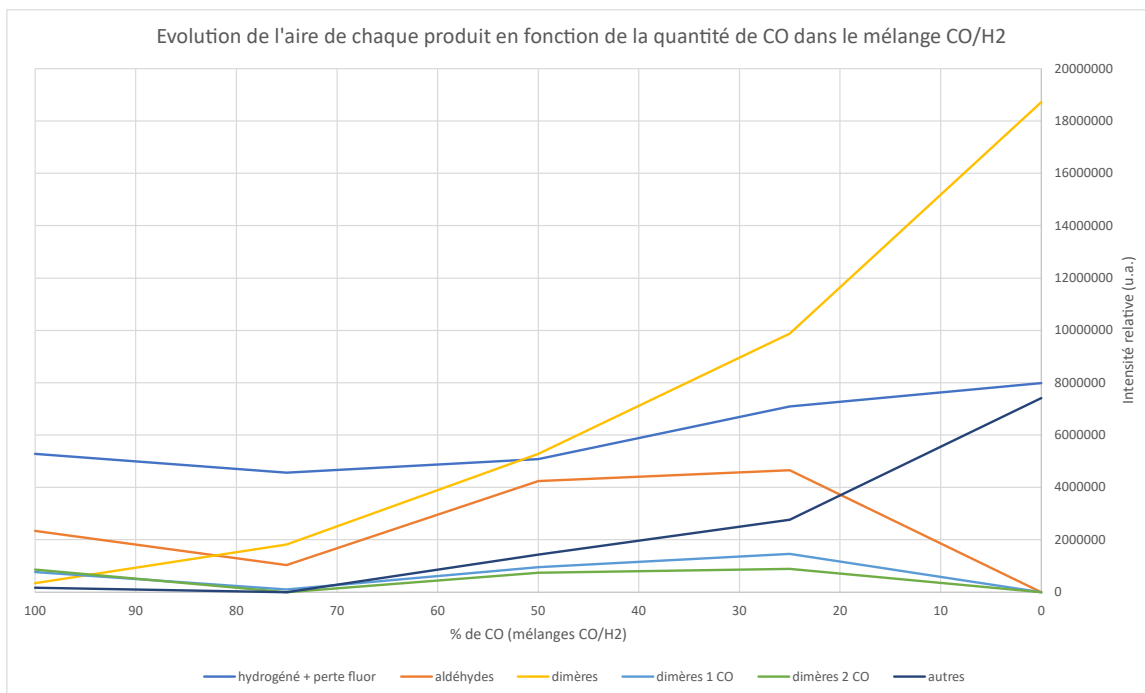


Figure 121 : Evolution de l'aire de chaque produit pour la carbonylation du pentafluorobenzène

RÉSUMÉ

Dans le but de réduire les déchets et la consommation énergétique de l'industrie chimique (1ère industrie consommatrice d'énergie), de nouvelles technologies peuvent être mises en place pour développer des procédés de synthèse chimique en accord avec les principes de la chimie verte. L'une de ces technologies utilise le plasma qui est un gaz ionisé très réactif pouvant permettre d'initier des réactions chimiques à température et pression ambiantes. Ainsi, le plasma peut apporter directement une fonction chimique à une molécule : (i) l'ammoniac permet de faire de l'amination (ajout de NH_3 sur une molécule) et (ii) le monoxyde de carbone de la carbonylation (ajout de CO sur une molécule). Ces deux réactions sont étudiées dans un microréacteur plasma gaz/liquide. La microfluidique permet de maintenir le plasma au contact du liquide afin de favoriser les échanges de matières entre les deux phases et ainsi permettre un contrôle réactions chimiques.

MOTS CLÉS

Microréacteur – plasma – synthèse chimique - radicaux

ABSTRACT

With the aim of reducing waste and energy consumption in the chemical industry (the number 1 energy-consuming industry), new technologies can be introduced to develop chemical synthesis processes in line with the principles of green chemistry. One of these technologies uses plasma, a highly reactive ionised gas that can initiate chemical reactions at ambient temperature and pressure. Plasma can directly add a chemical function to a molecule: (i) ammonia was used for amination (adding NH_3 to a molecule) and (ii) carbon monoxide for carbonylation (adding CO to a molecule). These two reactions are studied in a gas/liquid plasma microreactor. Microfluidics is used to keep the plasma in contact with the liquid in order to promote exchanges of matter between the two phases and thus enable chemical reactions to be controlled.

KEYWORDS

Microreactor – plasma – chemical synthesis - radicals