

Apport de la technologie plasma pour le développement de procédés de carbonylation en microréacteur gaz/liquide

Marion Gaudeau

▶ **To cite this version:**

Marion Gaudeau. Apport de la technologie plasma pour le développement de procédés de carbonylation en microréacteur gaz/liquide. Génie mécanique [physics.class-ph]. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSLC015 . tel-03549766

HAL Id: tel-03549766

https://pastel.hal.science/tel-03549766

Submitted on 31 Jan 2022

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.

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Apport de la technologie plasma pour le développement de procédés de carbonylation en microréacteur gaz/liquide

Soutenue par

Marion GAUDEAU

Le 8 décembre 2020

Ecole doctorale n° 391

Sciences mécanique, acoustique, électronique et robotique

Spécialité

Energétique, génie des procédés

Composition du jury :

Julien LEGROS Directeur de Recherche CNRS, Université de Rouen	*Président du jury*
Karine LOUBIERE Directrice de Recherche CNRS, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse	*Rapporteur*
Guillaume PRESTAT Professeur des Universités, Université Paris Descartes	*Rapporteur*
Ali ABOU-HASSAN Maitre de conférences, Sorbonne Université	*Examinateur*
Camille LESCOT Chargée de Recherche CNRS, Chimie ParisTech, Université PSL	*Co-encadrante de thèse*
Stéphanie OGNIER Maitre de conférences, Sorbonne Université	*Directrice de thèse*

Chimie Paris ParisTech | PSL

Avant-propos

Cette thèse a été financée par Labex IPGG. Elle a nécessité des compétences variées, en microfluidique, en plasma, et en chimie organique, ce qui a été rendu possible grâce à une collaboration entre l'équipe 2PM de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), qui est spécialisée dans les procédés microfluidiques et plasma, et l'équipe SEISAD de l'Institute of Chemistry for Life and Health Sciences (i-CLeHS), qui a fourni l'expertise chimique.

La réalisation de ce travail a eu lieu eu sein de l'Institut Pierre-Gilles de Gennes pour la microfluidique (IPGG), dont fait partie l'équipe 2PM, et à l'Ecole Nationale Supérieur de Chimie Paris (ENSCP). Il a reçu le soutien financier et matériel des Investissements d'Avenir du gouvernement français, sous la forme du LabEx ANR-10-LABX-31, de l'IdEx ANR-10-IDEX-0001-02 PSL et de l'EquipEx ANR-10-EQPX-34. En particulier, la plateforme technologique partagée de l'IPGG nous a permis de réaliser des étapes de microfabrication.

La valorisation des travaux présentés ici a été réalisée sous la forme :

- D'un article publié :
  Gaudeau M, Zhang M, Tatoulian M, Lescot C, Ognier S. "Fast carbonylation reaction from CO2 using plasma gas/liquid microreactors for radiolabeling applications". ***React Chem Eng***., 2020, **5**, 1981-1991. DOI : 10.1039/D0RE00289E

- Et de la présentation d'un poster à la conférence *Flow Chemistry Europe 2020* à Cambridge, recevant le prix du meilleur poster.

Remerciements

Je tiens tout d'abord, tout naturellement, à remercier Prof. Michael TATOULIAN pour la confiance qu'il m'a accordée en m'attribuant ce sujet, qui était en tout point ce que je recherchais il y a maintenant 3 ans. Je me souviendrai toujours de ce jour où il m'a présenté le projet après une réunion professionnelle en tant qu'Ingénieure au Centre de Recherche d'Hutchinson, où j'ai alors changé de casquette pour enfiler celle de la future doctorante de l'équipe 2PM.

J'aimerais adresser mes sincères reconnaissances auprès de Prof. Guillaume PRESTAT et Dr. Karine LOUBIERE pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Ces remerciements vont aussi à Dr. Julien LEGROS, Dr. Ali ABOU-HASSAN, Dr. Camille LESCOT et Dr. Stéphanie OGNIER, pour m'avoir fait l'honneur de constituer mon jury de thèse.

Je remercie vivement ma directrice de thèse, Dr. Stéphanie OGNIER, pour son encadrement, ses remarques scientifiques pertinentes me poussant à toujours plus approfondir ma réflexion, et son expertise sur le plasma et le génie des procédés. Je la remercie également pour la confiance qu'elle m'a accordée tout au long de cette thèse.

Je remercie également ma co-encadrante de thèse, Dr. Camille LESCOT, pour son encadrement quotidien et son expertise en chimie organique. Je la remercie infiniment pour le temps qu'elle a pris et la patience qu'elle a eue à me former sur la partie chimie organique, sans hésiter à venir manipuler quelques fois avec moi au cours de ces trois ans, et pour avoir toujours répondu à mes questions, même les plus bêtes ! Je la remercie également pour son « coaching » et ses précieux conseils avant chaque présentation orale, car elle savait la difficulté que cela représentait pour moi. De manière générale, je lui suis extrêmement reconnaissante pour tout ce qu'elle m'a appris, pour son soutien permanent, et pour la confiance qu'elle m'a accordée. C'est pour moi une chance d'avoir été sa première « thésarde », et qu'elle ait été mon encadrante. De manière un peu plus personnelle, je tiens à lui exprimer ma gratitude pour sa présence dans les moments de doute, comme le dernier soir avant d'envoyer le manuscrit, ainsi que pour sa bonne humeur constante et les discussions agréables que nous avons pu avoir.

Bien que n'ayant aucune obligation hiérarchique vis-à-vis de moi, Dr. Mengxue ZHANG a tenu un rôle important dans ma thèse, elle a été une sorte de « troisième encadrante », et je lui en suis reconnaissante. Je tiens à la remercier pour sa présence, son encadrement, et l'aide précieuse qu'elle m'a apportée tout au long de cette thèse. Elle a toujours été là, que ce soit pour m'aider à résoudre des problèmes lors d'expériences, pour corriger la rédaction de l'article, pour m'entraîner à la présentation de mon poster, ou tout simplement pour répondre à mes éternelles questions, et ce, même pendant son congés maternité. Merci à elle pour ses précieux conseils et pour tout ce qu'elle m'a appris.

J'exprime ma reconnaissance à Dr. Jacques FATTACCIOLI, Dr. Laurent MICOUIN, et Dr. Ali ABOU-HASSAN, aussi membre du jury de thèse, pour avoir accepté de former mon comité de suivi de thèse, et pour m'avoir apporté de précieux conseils sous un regard scientifique différent.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Prof. Louis FENSTERBANK et Dr. Cyril OLLIVIER de l'IPCM, avec qui j'ai pu échanger à l'occasion de quelques réunions, et qui ont su apporter leur regard de spécialiste de la chimie radicalaire sur la dernière partie de ma thèse. Je les remercie tout particulièrement pour l'aide qu'ils m'ont apportée sur une question précise de ma thèse.

Merci aux permanents de l'équipe 2PM. Dr. Cédric GUYON, pour sa disponibilité, pour tout le travail de gestion informatique et de sécurité au laboratoire. Prof. Siméon CAVADIAS, pour son foisonnement d'idées en matière de bricolage et son immense savoir. Dr. Safwan AL AYOUBI, pour son intérêt pour mes travaux et l'aide qu'il m'a apportée en conception 3D sur ordinateur. Dr. Frédéric ROUSSEAU, pour sa bonne humeur et son humour légendaire. Brunot PELAT, pour son savoir-faire technique et son aide en matière de bricolage.

Merci aux permanents de l'équipe SEISAD. Dr. Fethi BEDIOUI, pour m'avoir accueillie dans l'équipe SEISAD et pour sa gentillesse. Dr. Anne VARENNE, pour sa bienveillance et sa disponibilité. Ainsi que Dr. Cyrine SLIM, Dr. Fanny DORLYE, Dr. Bich-Thuy DOAN, Dr. Sophie GRIVEAU, Dr. Laura TRAPIELLA ALFONSO pour les moments agréables partagés avec l'équipe.

Merci à l'équipe de la plateforme technologique de l'IPGG, Nawel CHERKAOUI, Guillaume LAFITTE, Olivier LESAGE, Bertrand CINQUIN, Nhung DINH, Kevin PHAN, pour leur disponibilité, leur aide et leur patience.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Perrine FRANQUET, Manon POMMIER et Mériam MARSAN pour leur travail de communication au sein de l'IPGG, mais aussi pour l'organisation des événements forts de l'Institut. Je remercie également Rolie KENGUE-MABIALA pour la gestion administrative de mon déplacement à Cambridge. Enfin, j'adresse des remerciements tout particuliers à Sylvia, visage emblématique de l'IPGG, pleine d'enthousiasme, qui sait nous accueillir mieux que personne chaque matin avec d'immenses sourires en nous souhaitant une bonne journée, et qui reste disponible à nos moindres requêtes. Merci à Nathalie OUVRY pour son travail quotidien de gestion de l'IRCP, et particulièrement pour avoir été conciliante face à nos demandes, souvent faites à la dernière minute.

Je voudrais enfin remercier tous les doctorants et stagiaires qui ont contribué, chacun à leur manière, à mon intégration et au bon déroulement de cette thèse.

Un grand merci à Julien et Aurélien, pour m'avoir formée à mon arrivée, que ce soit à la microfabrication, à la microfluidique, à l'impression 3D, ou au plasma. Merci pour leur patience sans limite, leur sympathie et leur transfert de savoir. Même après leur départ, ils ont continué à m'aider et à répondre à mes questions à distance, et pour cela, je leur en suis très reconnaissante.

Merci à Pierre-Alexandre, pour le temps qu'il a pris à répondre à mes nombreuses questions scientifiques, pour les diverses formations, et pour tous les précieux conseils qu'il m'a donnés de manière générale. Merci à lui également d'avoir veillé à la bonne tenue du laboratoire, qui, sans lui, serait vite devenu un dépotoir ! Merci pour ton soutien pendant la rédaction du manuscrit, malgré les nombreuses fois où je perdais espoir, et particulièrement lors de ma dernière nuit blanche, la plus difficile. Merci de m'avoir accompagnée pendant cette épreuve difficile, par ta présence au labo tard le soir et les week-ends, et par ton aide lorsque je cherchais mes mots et restais bloquée 3h sur la même phrase… Merci aussi pour les bons moments, mêmes rares, en dehors du labo.

Merci à Bo, pour les expériences que nous avons faites ensemble, pour la facilité avec laquelle nous avons pu partager des équipements communs, mais aussi pour son aide et son implication lorsque mes expériences semblaient ne jamais vouloir fonctionner. Merci pour tes cadeaux porte-bonheur chinois et les spécialités culinaires chinoises que tu nous ramenais au labo. Je me souviendrai des petites expressions françaises que je t'apprenais, mais aussi de ton inconditionnel kebab du vendredi midi !

Finalement, merci à eux 4, avec qui j'ai passé le plus de temps au labo. Merci à vous pour votre compagnie agréable, pour tous ces moments de science, de discussions informelles, de rires, de jeux, de raclettes, d'escape game…

Je remercie infiniment Sandra, pour m'avoir aidé sur la mise en page du manuscrit, jusqu'à la dernière minute au matin d'une longue nuit blanche... Je la remercie également pour son écoute, son soutien et ses encouragements très réconfortants pendant la rédaction.

Je remercie Elias, pour m'avoir formée au sputtering ITO, mais aussi pour m'avoir aidée à de nombreuses reprises dans le laboratoire. Merci pour ton enthousiasme, ta sympathie et ta volonté d'unir l'équipe 2PM.

Merci à Maria pour son aide technique sur des expériences, mais aussi pour ses explications scientifiques sur des points théoriques. Merci pour ta disponibilité à nous partager tes connaissances, et pour ton extrême gentillesse.

Merci aux anciens thésards et stagiaires de l'équipe 2PM : Jonathan, Lison, Akshay, Thomas, Gauthier, Rebeca ; ainsi qu'aux nouveaux qui prennent la relève : Victor, Maël, Robbie ; que j'ai moins croisé mais tout autant appréciés.

Merci aux thésards, stagiaires, et post-docs de l'équipe SEISAD, Menel, Samantha, Sarah, Jérémie, Getnet, Yuan-Yuan, Joffrey, Cindy, William, Al, pour les bons moments passés au labo et en dehors du labo. Je remercie particulièrement Sarah, arrivée en même temps que moi dans l'équipe, pour son optimisme inconditionnel, pour son aide, sa générosité et sa gentillesse. Merci à Cindy pour les moments de rire passés dans le laboratoire de chimie organique, et pour m'avoir fait découvrir « Voltage », la radio qui m'a accompagnée pendant toutes les expériences de ma thèse ! Merci à Menel, pour son dynamisme, sa joie et son rire pétillant qu'il était agréable de partager.

Pour finir, je remercie ma famille et mes amis pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté pendant la rédaction, mais plus particulièrement mes parents, à qui je suis extrêmement reconnaissante, pour m'avoir toujours soutenue dans mes études, et pour m'avoir encouragée et remise sur les rails dans les moments difficiles.

Et surtout, un immense merci à Etienne, qui m'a accompagnée pendant cette aventure de trois ans, malgré les difficultés que nous a apportées cette folle année 2020. Merci d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir poussée à donner le meilleur de moi-même dans chaque épreuve, et de m'avoir supportée avec amour et patience durant la période très difficile de fin de thèse.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre 1 : Aminocarbonylation à partir de CO commercial en microréacteur gaz/liquide 7

I. Etat de l'art 7

1. Chimie en flux & Microfluidique 7

i. Définition 7

ii. Contexte 8

iii. Notions fondamentales 9

iv. Les réacteurs continus 11

v. Les microréacteurs 14

vi. Mise sous pression 16

vii. Les avantages du microréacteur 17

viii. Conclusion 31

2. Ecoulements gaz/liquide en microréacteur 31

3. La réaction de carbonylation 33

i. Aspects théoriques 33

4. La réaction d'aminocarbonylation 35

i. Aspects théoriques 35

5. Etat de l'art de la carbonylation en flux continu 36

i. Carbonylation en flux à partir de CO 37

ii. Carbonylation en flux à partir de précurseurs de CO 42

II. Etudes préliminaires 44

1. Aminocarbonylation en réacteur batch 45

i. Influence du réacteur et de la température 45

ii. Influence de la température initiale du dioxane et du temps sur la conversion du substrat 47

2. Microréacteurs 49

i. Microréacteur Syrris 50

ii. Microréacteur BiFlow 2.7 60
iii. Conclusion 69
III. Aminocarbonylation en microréacteur à partir du CO – Partie expérimentale 70
1. Matériel et méthodes 70
i. Etapes pré-réaction 71
ii. Montage expérimental pour la réaction d'aminocarbonylation 72
iii. Etapes post-réaction 79
2. Résultats 87
i. Optimisation de la température 87
ii. Optimisation du temps de séjour du liquide 88
iii. Optimisation du débit volumique de CO 89
iv. Etude de la concentration volumique de CO en phase gazeuse 91
v. Influence du temps de séjour du liquide en condition équimolaire 92
3. Conclusion 94
Chapitre 2 : Aminocarbonylation à partir du CO_2 en microréacteur plasma DBD 95
I. Etat de l'art 95
1. Les plasmas 95
i. Définition générale 95
ii. Plasma thermique et non thermique 96
iii. Différents types de décharges plasma non-thermiques 97
iv. Décharges à barrières diélectriques (DBD) 98
v. Mécanisme de décharge dans un plasma DBD à pression atmosphérique 99
vi. La chimie du plasma non thermique 102
vii. Les microplasmas 104
2. Décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD 106
i. Contexte 106
ii. Voies de décomposition du CO_2 en CO 106

iii. Décomposition du CO_2 en CO en plasma DBD 107
iv. Décomposition du CO_2 dilué dans l'argon en plasma DBD 113
v. Mesure de l'efficacité de décomposition du CO_2 en CO 117
vi. Etat de l'art de la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD 119
II. Partie expérimentale 121
1. Décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD 122
i. Matériel et méthodes 122
ii. Résultats 141
iii. Conclusion 158
2. Couplage des deux microréacteurs 159
i. Matériel et méthodes 159
ii. Résultats 164
iii. Conclusion 165
Chapitre 3 : Carbonylation en microréacteur plasma 167
I. Contexte 167
II. Matériel et méthodes 175
1. Microréacteur BiFlow 2.7 avec électrodes 176
i. Dépôt des électrodes plan/plan en ITO/Au 177
ii. Connectiques fluidiques 178
iii. Connectiques électriques 179
iv. Isolation électrique des électrodes 179
2. Mise en place de l'écoulement de la phase gazeuse et de la phase liquide 179
3. Production de la haute tension AC 180
4. Etapes préliminaires 180
i. Vérification des fuites 180
ii. Nettoyage du microréacteur 181
5. Diagnostics 181
i. Mesure de la puissance 181

ii. Mesure de la température 181
iii. Evaluation optique 182
iv. Analyse de la phase gazeuse 182
v. Analyse de la phase liquide 182
III. Résultats 185
1. Carbonylation du benzène à partir du CO_2 185
i. Conditions expérimentales 185
ii. Résultats 186
iii. Interprétation des résultats 188
2. Carbonylation du benzène à partir du CO 189
i. Conditions expérimentales 189
ii. Résultats 190
3. Aminocarbonylation du benzène à partir du CO 192
i. Réaction avec n(benzène)/n(N-hexylamine)=100 192
ii. Réaction avec n(benzène)/n(N-hexylamine)=10 196
iii. Comparaison des deux expériences 199
iv. Réaction avec n(benzène)/n(N-hexylamine)=10 et refroidisseur 201
v. Comparaison des deux expériences avec et sans refroidisseur 204
IV. Conclusion 206
Conclusion générale et perspectives 208
I. Conclusion 208
II. Perspectives 210
Annexes 213
I. Annexe 1 : Etapes de microfabrication d'un microréacteur 213
II. Annexe 2 : Spectre RMN ^{1}H du produit pur amide **1** 214
III. Annexe 3 : Programme Python pour le calcul de la puissance selon la méthode de Lissajous 215
IV. Annexe 4 : Détermination de la molécule à t_R = 9.04 min 216
Références bibliographiques 217

Introduction générale

Les réactions de carbonylation, qui permettent d'introduire un groupe carbonyle entre un nucléophile et un halogénure d'aryle ou de vinyle grâce au monoxyde de carbone comme le montre la Figure 1 ci-dessous, sont d'un grand intérêt dans les secteurs de la chimie fine et de la pharmacie. En effet, le groupement carbonyle est retrouvé dans de très nombreuses molécules biologiquement intéressantes. Ces réactions sont catalysées par un métal de transition, qui est généralement le palladium, offrant un moyen rapide et économique de synthèse de molécules organiques autrement difficiles d'accès. Cependant, la manipulation de bouteille de CO sous pression, gaz hautement toxique et inflammable, est requise, et constitue un frein pour l'industrie.

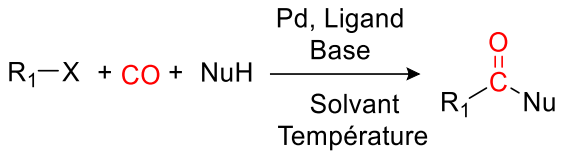


Figure 1: Insertion of CO in a palladium catalysed carbonylation reaction

Par ailleurs, la chimie en flux suscite un intérêt croissant dans le domaine de la chimie organique. En particulier, la microfluidique présente plusieurs avantages : elle permet de mettre en œuvre des procédés dangereux et inflammables, car la quantité de matière infime et le confinement dans des microstructures diminuent les risques de ce type de réactions. D'autre part elle permet d'améliorer les transferts de chaleur et de matière grâce à son rapport surface sur volume très élevé, notamment lorsque des réactions multiphasiques sont mises en œuvre, grâce aux aires interfaciales très élevées. Finalement, la microfluidique permet donc un contrôle très précis de la réaction. Tous ces avantages sont inhérents aux caractéristiques principales de la microfluidique, à savoir la taille microscopique des canaux et le procédé continu. La microfluidique s'inscrit donc dans une démarche de chimie verte, d'intensification de procédés, et de sécurité.

Ainsi, de manière évidente, la mise en œuvre de la réaction de carbonylation en microfluidique a un intérêt indéniable. La microfluidique permettrait de diminuer les risques liés à la manipulation du CO, mais aussi d'améliorer les conditions réactionnelles (température, pression, temps de réaction, stœchiométrie, …).

Cependant, bien que plus sûr qu'en réacteur batch, la microfluidique implique toujours la nécessité d'une bouteille de CO pressurisée. Une approche alternative pour éviter la manipulation de bouteille de CO est la génération *in-situ* en milieu confiné de CO à partir de précurseur, qui viendrait alors améliorer en tout point de vue le procédé de carbonylation en microréacteur. Le dioxyde de carbone, réactif inoffensif et bon marché, s'avère être un précurseur de choix pour la formation du CO. Par ailleurs, cette stratégie s'inscrit dans un contexte de valorisation des émissions de CO_2, qui est l'un des gaz à effet de serre les plus importants. Ainsi, l'utilisation du CO_2 comme matière première pour produire des molécules organiques à haute valeur ajoutée allie bénéfice environnemental et sécurité.

Cependant, la grande stabilité thermodynamique du CO_2 implique une énergie importante ou des catalyseurs puissants pour sa conversion. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour le convertir en CO. Parmi elles, le plasma a été démontré comme un moyen efficace. En effet, sous décharges électriques, les espèces hautement réactives générés dans le plasma permettent de surmonter la stabilité thermodynamique du CO_2 et de rompre la double liaison carbone-oxygène.

Parmi les différents systèmes plasma, le plasma non thermique à barrière diélectrique (DBD) apparaît comme une méthode efficace et innovante pour la conversion du CO_2 en CO. Il se produit dans des conditions ambiantes, est très simple d'utilisation, et est facilement transposable, offrant la possibilité d'une production de CO à grande échelle. Bien que la chimie du plasma atomique et moléculaire puisse être très complexe, la décomposition du CO_2 en CO peut être résumé comme suit :

$$CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2}O_2$$

Dans ce contexte de combinaison de plasma et de microfluidique pour la synthèse de molécules organiques à haute valeur ajoutée, l'objectif de cette thèse a été de développer un procédé de carbonylation en microréacteur gaz-liquide à partir du CO issu de la décomposition du CO_2 par plasma. Le procédé en question peut être décomposé en deux étapes, la première étant la décomposition du CO_2 en CO par plasma, et la deuxième l'insertion du CO formé in-situ dans des molécules organiques d'intérêt par réaction de carbonylation. Chaque étape est conduite dans un microréacteur distinct, et les deux microréacteurs sont connectés en série (Figure 2).

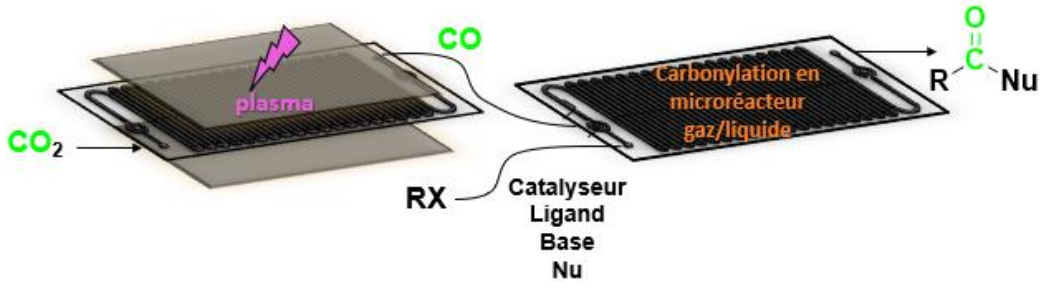


Figure 2: Schéma de principe de l'objectif de thèse

La réaction d'aminocarbonylation du p-iodoanisole et de la N-hexylamine en présence d'un catalyseur au palladium a été choisie comme preuve de concept pour le développement de ce procédé, en raison de sa grande efficacité et de son intérêt particulier pour la formation de molécules organiques biologiquement intéressantes.

Ce procédé représente un fort potentiel dans le contexte du radiomarquage au carbone-11 pour l'imagerie par Tomographie par Emission de Positrons (TEP), qui est une technique d'imagerie médicale utilisant des substances radioactives pour visualiser et mesurer les processus métaboliques et/ou pathologiques dans le corps. En effet, le carbone-11 possède un temps de demi-vie très court (20 min) et nécessite donc un procédé de synthèse du traceur très rapide, afin que la synthèse, la purification, l'analyse et l'injection du traceur dure moins de 40 min (environ 2 fois le temps de demi-vie). La microfluidique permettrait de répondre à cette exigence de temps. La microfluidique représenterait également une solution à la très faible concentration de ^{11}CO dans les gaz inertes porteurs. De plus, le carbone-11 se trouve principalement sous forme de $^{11}CO_2$ produit à partir d'un cyclotron, nécessitant une transformation en une molécule intermédiaire en raison de sa faible réactivité. Le plasma DBD permettrait de répondre à cette contrainte et de convertir $^{11}CO_2$ en ^{11}CO. Par ailleurs, la plupart des molécules traceurs pour le TEP étant composées de groupes fonctionnels tels que les amides, urées, cétones, esters et acides carboxyliques, pouvant être obtenus par carbonylation, le procédé développé dans cette thèse semble tout à fait approprié pour la synthèse de radiotraceurs à partir du $^{11}CO_2$, dans le respect des contraintes de temps.

Le premier Chapitre sera consacré à la deuxième étape du procédé, c'est-à-dire la réaction d'aminocarbonylation du p-iodoanisole et de la N-hexylamine à partir de CO commercial, en microréacteur gaz/liquide. Dans un premier temps, une étude bibliographique variée portant sur la microfluidique, les écoulements gaz/liquide en microréacteur, la théorie de la carbonylation et de l'aminocarbonylation, sera présentée ; suivie d'un état de l'art des réactions de carbonylation conduites en chimie continue. Des études préliminaires en batch et dans différents microréacteurs seront exposées, et le microréacteur choisi sera détaillé. Enfin les résultats issus de l'optimisation des conditions de la réaction d'aminocarbonylation en microréacteur seront développés. Puisque l'objectif final est de réaliser cette réaction à partir du CO issu de la décomposition du CO_2 par plasma, et que, d'après la littérature, une faible quantité de CO est produite à partir du CO_2 par plasma, une étude de la concentration volumique du CO sur la conversion du substrat en amide a été menée. Les résultats seront explicités.

Le deuxième Chapitre sera consacré à la réaction d'aminocarbonylation en microréacteur gaz/liquide à partir du CO_2, et sera scindé en deux parties : d'abord la décomposition du CO_2 en CO par plasma dans un microréacteur plasma, puis le couplage de ce dernier avec le microréacteur gaz/liquide dédié à la réaction d'aminocarbonylation. Dans un premier temps, une étude bibliographique portant sur la physique des plasmas, et la théorie de la décomposition du CO_2 en CO par plasma sera présentée ; suivie d'un état de l'art de la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD. La décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD a été optimisée afin de maximiser la concentration volumique de CO produite et les résultats seront exposés. Puis, en mettant en série les deux microréacteurs, et en utilisant les conditions optimisées de chaque étape, la réaction d'aminocarbonylation à partir du CO_2 a enfin pu être réalisée et les résultats seront dévoilés dans une dernière partie.

Pour aller plus loin, nous avons voulu savoir si le plasma pouvait activer la réaction d'aminocarbonylation, et remplacer le catalyseur au palladium, qui est coûteux, compliqué à recycler et dangereux pour l'environnement. Dans ce contexte, le liquide se retrouve en interaction avec la phase plasma, alors qu'il ne l'était pas jusqu'alors. Nous nous attendons à observer des réactions chimiques différentes, offrant de nouveaux chemins réactionnels qui pourraient simplifier les protocoles de synthèse actuellement complexes

tout en allant dans le sens d'une chimie « verte » en réduisant la consommation d'énergie et de catalyseurs. L'aminocarbonylation du benzène et de la N-hexylamine à partir de CO commercial, avec activation par DBD plasma, a été étudiée, et le troisième Chapitre relatera les résultats de cette partie exploratoire.

Chapitre 1 : Aminocarbonylation à partir de CO commercial en microréacteur gaz/liquide

I. Etat de l'art

1. Chimie en flux & Microfluidique

i. Définition

La chimie en flux, ou chimie en flux continu, consiste à réaliser les synthèses dans différents équipements, traversés par le milieu réactionnel en écoulement, dans lesquels sont effectuées des réactions et des transformations de façon contrôlée. Elle diffère de la chimie en mode discontinu (ou batch) qui s'effectue essentiellement dans un seul et même équipement en mode transitoire, dans lequel on mène de façon séquencée les différentes étapes de la synthèse (Figure 3a).

Une configuration de procédé continu typique pour des applications de synthèse peut être divisée en huit parties: distribution des fluides, mélange, réacteur, trempe (optionnel), régulation de pression (optionnel), collecte, analyse et purification (optionnel) (Figure 3b).

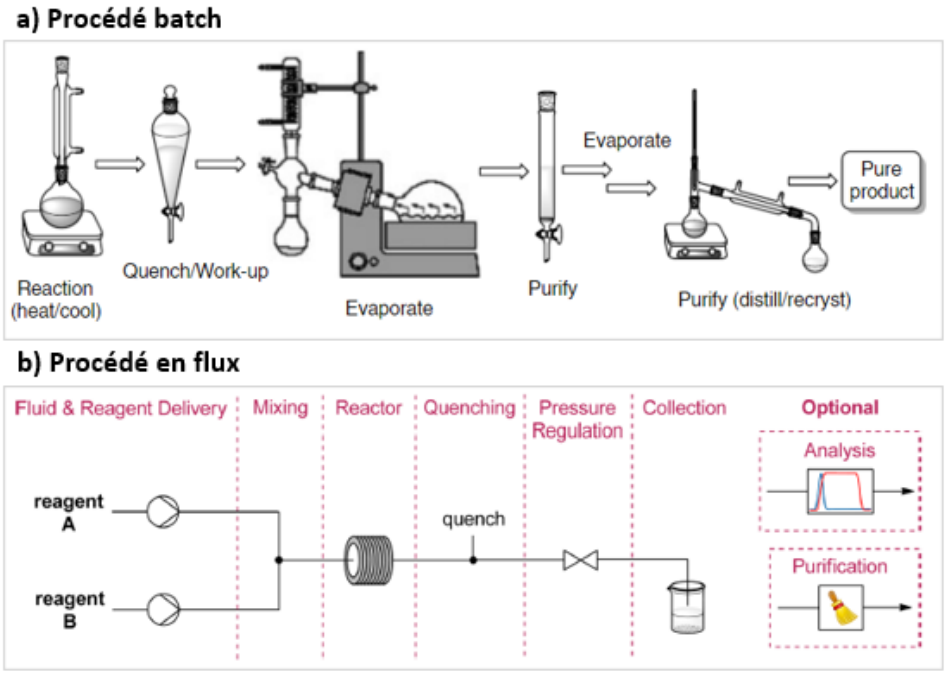


Figure 3: a) Montage expérimental typique pour une synthèse chimique en laboratoire en procédé batch (issu de [1]); b) Montage expérimental typique pour une synthèse chimique en flux (issu de [2])

La principale caractéristique de la chimie en flux est le rapport surface/volume élevé du réacteur continu, permettant des transferts de matière et de chaleur plus élevés qu'en procédé discontinu, comme nous le verrons par la suite.

La microfluidique, elle, est une branche sous-jacente à la chimie en flux. Comme son nom l'indique, la microfluidique est la mise en œuvre de fluides à l'échelle du micromètre. Généralement, on fait référence à des largeurs ou diamètres allant de 10 à 1000 µm. Les réacteurs dotés de canaux internes de ces dimensions sont appelés microréacteurs et ont reçu une attention croissante de la part des chercheurs universitaires et des industriels, en raison de leur capacité à intensifier les procédés et ouvrant l'accès à des transformations autrement interdites ou impossibles [3]–[7]. La réduction du diamètre du canal du microréacteur par rapport à celui des autres réacteurs continus permet d'augmenter davantage le rapport surface sur volume du réacteur tubulaire, et donc les taux de transfert de chaleur et de matière.

ii. Contexte

Depuis de nombreuses années, la synthèse chimique s'est faite par procédé discontinu, en réacteur batch. Cependant, malgré leur facilité d'utilisation, ils présentent des limites incompatibles avec la demande urgente d'améliorer les procédés chimiques (intensification des procédés), et leur transposition à l'échelle pilote et industrielle engendre très souvent des problèmes de dilution [8].

L'intensification des procédés s'inscrit dans le cadre du développement durable, de la protection de l'environnement et de la lutte contre le comportement non durable d'un certain nombre de productions industrielles actuelles. L'intensification des procédés se définit par « produire beaucoup plus et mieux en consommant beaucoup moins », c'est à dire dans de plus petits volumes, avec une plus grande efficacité, avec une réduction de la consommation énergétique et des matières premières, avec une minimisation de l'impact environnemental dû à l'utilisation d'un moins grand nombre de solvants et à des coûts de transports réduits, avec une production industrielle combinant de multiples opérations unitaires dans un unique équipement ou en réduisant le nombre d'étapes et d'unités de production. Stankiewicz est le premier auteur à avoir posé le concept d'intensification des procédés en 2000 [9], [10]. On attend des usines chimiques de demain qu'elles puissent contrôler précisément l'efficacité des atomes afin de minimiser l'impact environnemental. La chimie en continu, et plus particulièrement la microfluidique, permettrait justement de manipuler les molécules de façon à obtenir la chimie précise requise, promettant une plus grande efficacité de l'utilisation des ressources.

Cependant, toutes les opérations unitaires d'un procédé ne peuvent pas être transposées en flux continu. Chaque opération unitaire doit être considérée et optimisée en fonction de ses conditions et exigences de fonctionnement spécifiques, c'est ce qui fait la quintessence de l'intensification des procédés. Les réactions rapides, dont le temps de transfert est limitant, bénéficieront des améliorations du transfert de chaleur et de matière dans les réacteurs continus. Les réactions nécessitant un contrôle plus strict de la température ou avec des intermédiaires instables peuvent également être réalisées en continu, tandis que les réactions sûres et lentes nécessitant de grands volumes pour atteindre la conversion souhaitée seront plus adaptées dans un

réacteur discontinu en raison de son faible coût. Le groupe de Jensen a décrit dans quels cas les réacteurs continus devraient fournir de meilleurs résultats que leurs homologues batch (Figure 4) [11].

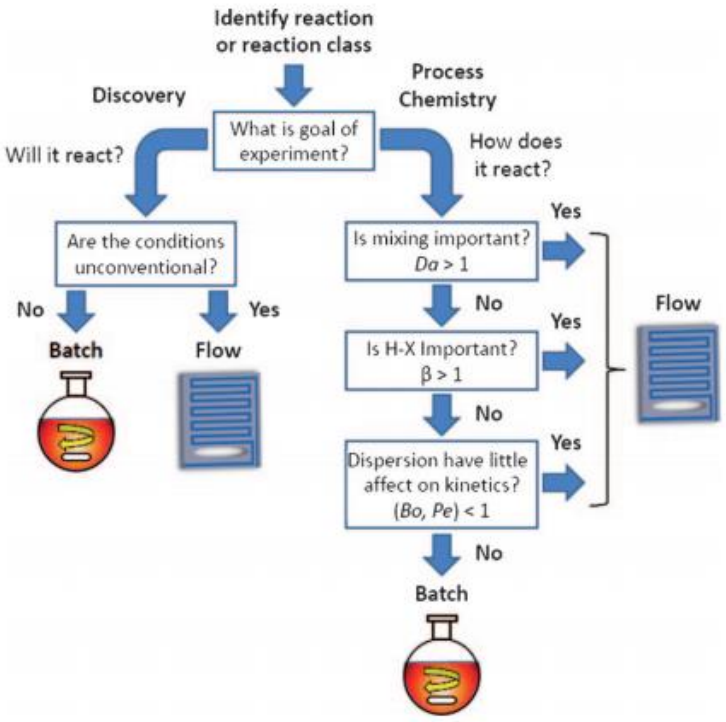


Figure 4: Schéma guide pour la décision de mener la chimie en flux ou batch (H-X signifie transfert de chaleur), issu de [11]

A noter que les différents modules présentés sur la Figure 3b peuvent être disposés de manière interchangeable et répétitive, ce qui entraîne un nombre infini de modifications possibles. Des synthèses en plusieurs étapes très complexes peuvent être mises en œuvre. La chimie en flux ouvre ainsi des possibilités nouvelles tant pour la synthèse en laboratoire que pour la production industrielle dans les domaines de la chimie, de l'agroalimentaire et de la pharmacie [11]–[16], et constitue une des briques de l'usine du futur. La synthèse de produits naturels ou la synthèse d'ingrédients pharmaceutiques actifs constituent actuellement un domaine attractif en chimie en flux [17]–[21].

iii. Notions fondamentales

Des différences majeures existent entre la chimie en batch et la chimie en flux concernant les caractéristiques de la réaction chimique.

Tout d'abord, le temps de réaction en batch est déterminé par le temps pendant lequel le milieu réactionnel est maintenu aux conditions de la réaction. En chimie continu, on parle plutôt de temps de séjour, qui se réfère au temps pendant lequel les réactifs s'écoulent dans le réacteur.

Contrairement aux réacteurs batch conventionnels qui possèdent généralement un régime d'écoulement turbulent, les microréacteurs ont un régime laminaire en raison de leurs petites dimensions, impliquant une vitesse radiale du fluide non uniforme dans le canal (Figure 5). La vitesse du fluide au centre du canal est plus grande que celle près des parois, et induit de ce fait une distribution de temps de séjour sur la section du canal (Figure 5). Cependant, si le diamètre des canaux du réacteur est petit, le temps de diffusion radial devrait être court en raison des faibles distances de diffusion. Cela mène à une distribution de temps de séjour étroite. Par simplicité, nous ne considérerons que le temps de séjour moyen, égal au volume du réacteur divisé par le débit volumique.

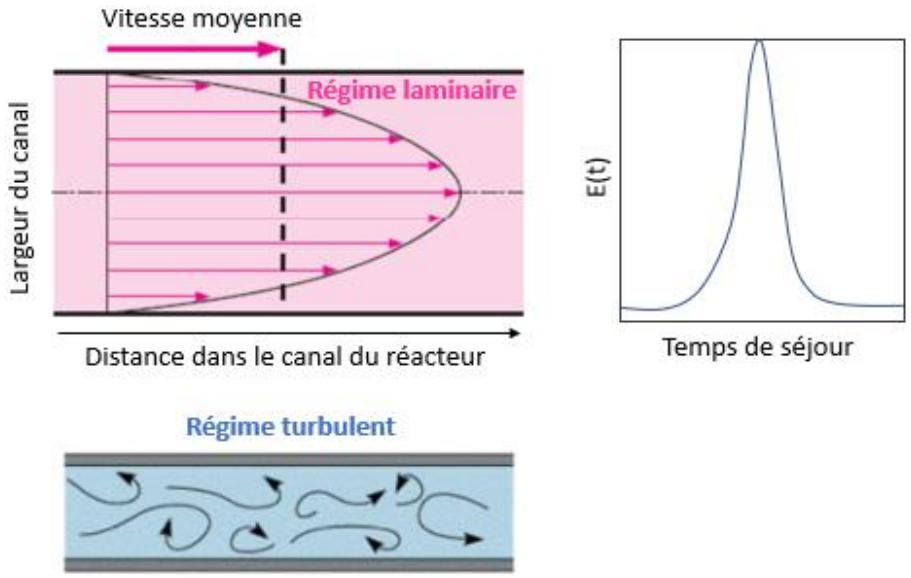


Figure 5: Profil de vitesse dans une conduite en régime laminaire VS régime turbulent, et distribution de temps de séjour associée

Ensuite, la stœchiométrie en flux est définie par le rapport des débits molaires des réactifs (en mol/s). En réacteur batch, elle est définie par le rapport de leur quantité de matière (en mol).

Concernant l'évolution de la réaction, la concentration des réactifs diminue avec le temps dans le réacteur batch, alors qu'en microfluidique, elle diminue avec la distance le long du microréacteur, à mesure qu'ils avancent dans le réacteur [22] (Figure 6).

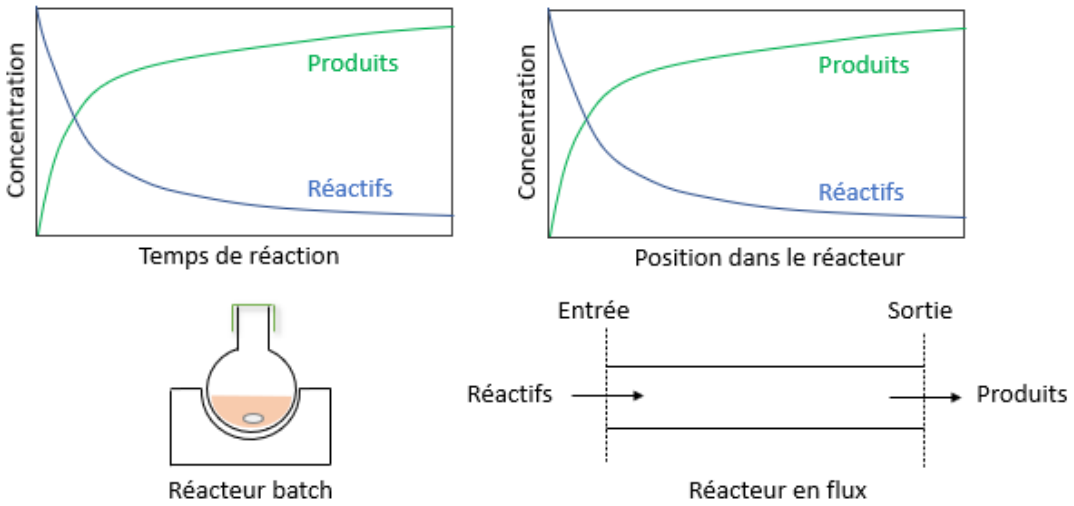


Figure 6: Concentration des réactifs en fonction du temps (batch) ou de la distance (flux) pour une réaction du premier ordre sous condition de mélange homogène

iv. Les réacteurs continus

Les réacteurs continus peuvent aller du simple tube muni de connecteurs construits en laboratoire, aux systèmes commerciaux entièrement intégrés. Ils sont généralement divisés en trois types principaux : les puces microfluidiques, à bobine (ou serpentin), et tubulaire (simple ou à lit fixe) (Figure 7). La nature de la transformation (exo- ou endothermique, électrochimique, photochimique, multiphasique, etc.), la vitesse intrinsèque de la réaction, et le nombre de phases mises en œuvre, déterminent le type et le matériau du réacteur [2], [23].

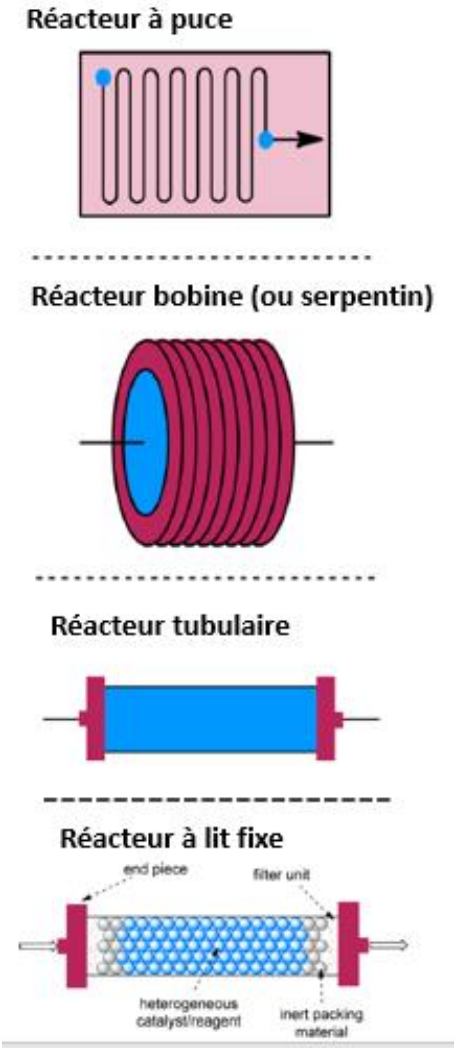


Figure 7: Types de réacteur continu. Schéma issu de [2]

Par leur simplicité et leur faible coût, les réacteurs en serpentin sont les plus largement utilisés dans la synthèse chimique en flux. Ces réacteurs sont généralement fabriqués à partir de tubes simples disponibles dans le commerce, soit à partir de fluoropolymères inertes (PTFE, PFA et FEP), soit en acier inoxydable (SST). Ces tubes ont couramment des diamètres extérieurs de 1/8" ou 1/16" et différents diamètres intérieurs (0.01", 0.02", 0.03 ", 0.04", 1/16 ", etc.). Le choix du matériau dépend de l'application [2].

Si des catalyseurs ou réactifs hétérogènes sont nécessaires dans une transformation chimique continue, des réacteurs à lit fixe sont généralement utilisés [24], [25]. Comme le montre la Figure 7, ils consistent en des colonnes ou des cartouches en verre, en matériaux polymères ou en acier inoxydable, dans lesquels est inséré un volume de matériau(s) solide(s) entre des unités de filtration, et à travers lequel circule la solution réactionnelle. La taille des particules du matériau hétérogène est importante, puisque la réaction se produit en surface, et qu'elle joue également sur la perte de charge. L'avantage d'une catalyse hétérogène en flux par rapport au batch est le rapport molaire catalyseur/réactif significativement plus élevé, diminuant les temps de réaction ; et l'absence d'étape de séparation ultérieure du mélange réactionnel et du catalyseur.

Parmi les trois types de réacteurs, les puces microfluidiques (Figure 8), aussi appelés microréacteurs, offrent les meilleures caractéristiques de transfert de chaleur et de matière en raison des rapports surface/volume extrêmement élevés [26]. Les microréacteurs, étant au cœur de ce projet de recherche, sont plus amplement détaillés dans le paragraphe suivant.

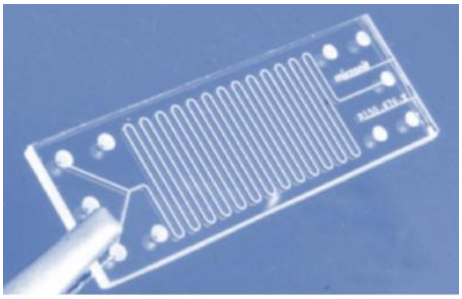


Figure 8: Photographie d'une puce microfluidique

A noter que dans le cas de réactions gaz/liquide, d'autres configurations de réacteur continu sont rencontrées, comme le réacteur à film tombant (ou ruisselant), et le réacteur « *tube-in-tube* ». Ce dernier a été développé par Ley et al [27]. En principe, le réacteur « *tube-in-tube* » se compose d'un tube à membrane en Téflon AF-2400 perméable aux gaz (tube interne) fixé dans un tube imperméable plus grand (tube externe) dans lequel circule le liquide (Figure 9). Ces tubes sont alimentés en fluides indépendamment l'un de l'autre, et seuls les réactifs gazeux peuvent passer la membrane. Cette technique est devenue de plus en plus populaire, puisqu'une solution homogène (saturée) du gaz dans le milieu réactionnel est obtenue. Cependant, l'applicabilité générale du dispositif est limitée en raison de la faible charge de gaz transférée, du mélange radial insuffisant et des caractéristiques de chauffage [28].

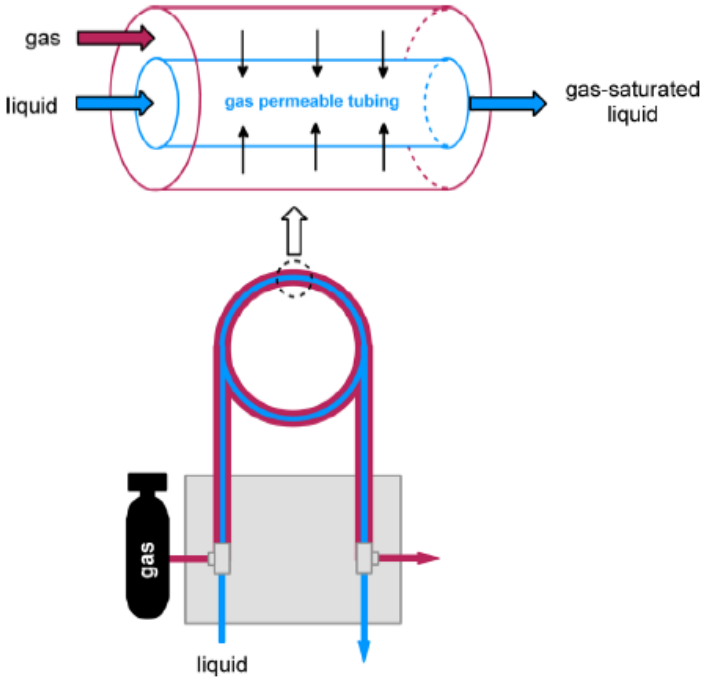


Figure 9: Schéma de principe du réacteur gaz/liquide "tube-in-tube". Schéma issu de [2]

v. Les microréacteurs

Comme il a été expliqué précédemment, les puces microfluidiques, ou les microréacteurs, ont en général des largeurs ou diamètres de canaux allant de 10 à 500 µm, alors que les autres réacteurs méso fluidiques ont des diamètres internes supérieurs à 1000 µm. D'autre part, le rapport surface/volume d'un réacteur est inversement proportionnel à la dimension caractéristique. De ce fait, la propriété fondamentale du microréacteur est la valeur extrêmement élevée du rapport entre sa surface et son volume. Les microréacteurs ont un rapport surface/volume plus élevé que les macroréacteurs. Si la taille du réacteur est divisée par 100, le rapport surface/volume est, lui, multiplié par 100 (Figure 10). À titre d'exemple, des canaux de section carrée de 100 µm ou 1 mm présentent, respectivement, un rapport surface/volume de 40 000 ou 4 000 m^2/m^3.

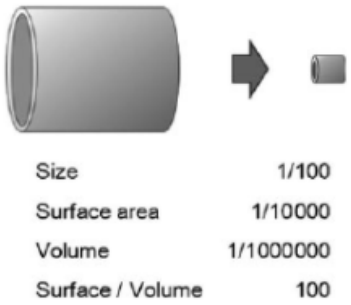


Figure 10: Comparaison des grandeurs géométriques lors de la réduction par 100 de la dimension d'un réacteur. Issu de [29]

Une autre propriété qui découle des dimensions caractéristiques des microréacteurs est l'aire interfaciale spécifique très élevée (jusqu'à ~ 18 000 m^2/m^3) par rapport aux réacteurs conventionnels (Tableau 1). Ils sont idéaux pour mettre en œuvre des réactions chimiques gaz/liquide.

Type de contacteur	**a (m^2/m^3)**
Colonne à bulles	50 - 600
Réacteur continu de Couette-Taylor	200 - 1200
Absorbeur à jet	90 - 2050
Colonne garnie, co-courant	10 - 1700
Colonne garnie, contre-courant	10 - 350
Colonne à spray	75 - 150
Mélangeur statique	100 - 1000
Cuve agitée	100 - 2000
Réacteur tubulaire horizontal et bobine	50 - 700
Réacteur tubulaire vertical	100 - 2000
Microréacteur Gaz/liquide	3400 - 18000

Tableau 1: Aire interfaciale pour différents réacteurs gaz/liquide, tiré de [30]

Bien qu'ils présentent des risques de colmatage dans les cas où un solide est mis en jeu (soit formé au cours de la réaction, soit utilisé en tant que réactif ou catalyseur), ils permettent un transfert de chaleur et de matière intensifié en raison des rapports surface/volume extrêmement élevés. Comme nous le verrons par la suite, les réactions thermiques peuvent donc être contrôlées par une précision autrement difficile à obtenir, faisant de ces réacteurs un outil idéal pour le développement de procédé.

Les microréacteurs sont fabriqués à partir de techniques de microfabrication, car leurs dimensions caractéristiques le nécessitent. Les nombreuses microtechniques disponibles aujourd'hui autorisent des géométries variées et complexes. La fabrication des unités est souvent encore réalisée de façon quasi-artisanale, ce qui permet d'adapter exactement la géométrie à l'opération, et non l'inverse, ce qui est souvent le cas dans les procédés classiques à macro-échelle. Les longueurs des appareils sont très variables, et sont conditionnées par le calcul du temps de séjour qui est nécessaire pour mener à bien l'opération. Il faut alors vérifier quel est le phénomène limitant qui conditionne le dimensionnement : mélange, transfert thermique, ou cinétique chimique. Contrairement aux réacteurs en serpentin, ces systèmes intègrent souvent une section de micromélange (Figure 11). Les microréacteurs sont généralement usinés à partir de silicium, de verre, de céramique ou d'acier inoxydable, le choix du matériau dépendant du type de chimie mise en œuvre. Le verre est le plus souvent utilisé.

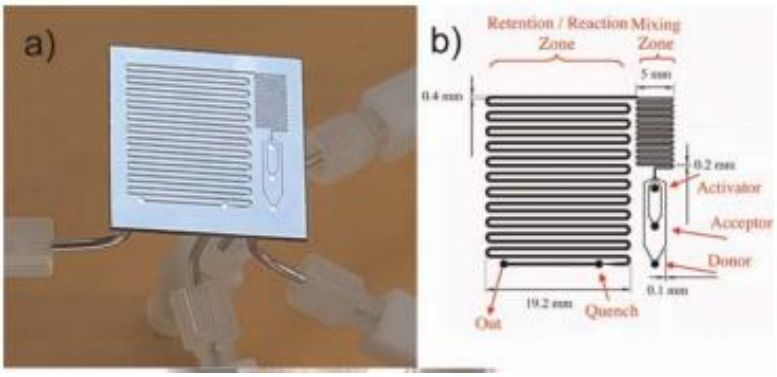


Figure 11: a) Microréacteur en silicium ; b) Schéma du système de microréacteur, composé de trois entrées primaires, une zone de mélange et de réaction, une entrée secondaire pour la trempe et une sortie pour la collecte et l'analyse ; issu de [31]

Les débits de fluide qui sont associés aux microréacteurs se situent dans une gamme allant de 0.1 mL/h à quelques L/h pour les canaux dont les dimensions se situent autour du millimètre. Ceci permet d'envisager des applications, qui vont de la manipulation d'échantillons pour analyse par exemple, jusqu'à de la production industrielle de faible tonnage.

Aujourd'hui, il existe des nombreux types de microréacteurs sur le marché (par exemple les appareils commercialisés par Chemtrix, FutureChemistry, Syrris, Invenios, IMM, Corning, Velocys, Vapourtech…) pour des applications de mélange de fluides miscibles, immiscibles, ou gaz-liquide. D'ailleurs, il existe un microréacteur spécifique aux applications gaz-liquide et disponible commercialement, le microréacteur à film tombant (Figure 12). Son fonctionnement repose sur la création d'un film mince de liquide entre deux lames

de verre qui s'écoule par gravité avec un réactif gazeux s'écoulant à co- ou contre- courant. Il permet un excellent contrôle de la température grâce à son échangeur de chaleur intégré, et possède une aire interfaciale spécifique de l'ordre de 20 000 m^2/m^3 entre le gaz et le liquide [22], [32]. Des exemples sélectionnés de dispositifs microfluidiques sont illustrés sur la Figure 12.

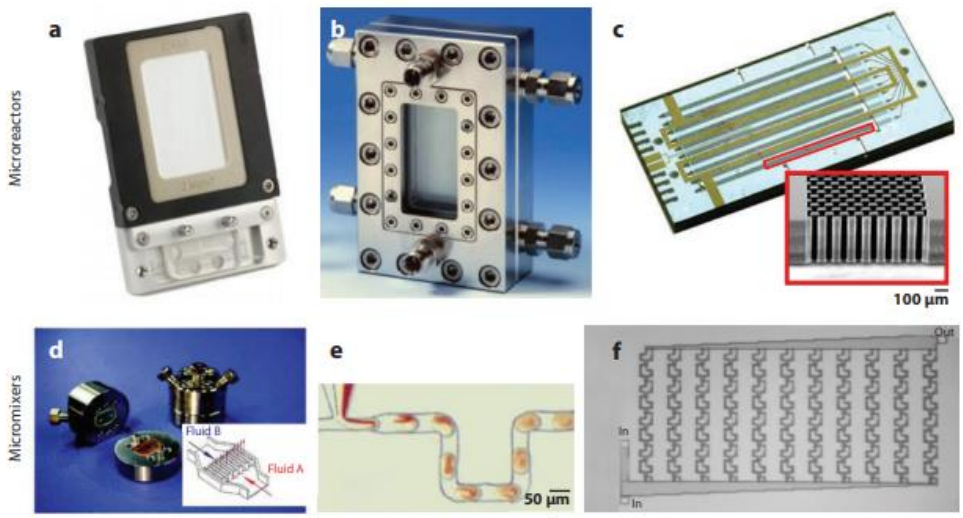


Figure 12: Exemples sélectionnés de dispositifs microfluidiques. a) Microréacteur en verre Asia de Syrris, (b) Réacteur en acier inoxydable fabriqué par l'Institut fur Mikrotechnik Mainz GmbH ; (c) Microréacteur multicanal en silicium, mettant en évidence les piliers revêtus de catalyseur en platine dans le canal ; (d) Micromélangeur par l'Institut fur Mikrotechnik Mainz GmbH ; (e) Exemple d'advection chaotique avec écoulement segmenté liquide-liquide ; (f) Mélangeur fractionné et recombiné. Issu de [33]

vi. Mise sous pression

Comment il a été vu sur le Figure 3b, un régulateur de pression, positionné après le réacteur continu, est souvent utilisé pour instaurer une pression dans le réacteur.

Il existe différentes raisons pour lesquelles la mise sous pression d'un procédé continu a de l'intérêt. De hautes pressions peuvent être nécessaires pour :

- Augmenter le point d'ébullition de solvants lorsque des réactions à hautes températures sont mises en œuvre, où le solvant reflue souvent à température ambiante en mode discontinu.
- Augmenter la solubilité d'un gaz dans une phase liquide dans le cas de réactions gaz-liquide, et donc augmenter la force motrice pour le transfert de matière.
- Mener des réactions dans les conditions supercritiques.

Il est possible de mettre un système en flux continu sous pression au moyen de régulateurs de contre-pression (ou *Back Pressure Regulator* ou *BPR*), qui sont des vannes spéciales installées pour instaurer une pression

constante dans le système en amont, pouvant aller jusqu'à 20 bars. Ils peuvent être utilisés pour des réactions monophasiques et biphasiques (gaz/liquide, liquide/liquide). On trouve couramment deux types de BPR :

- Les BPR préréglés fonctionnant à une valeur de pression prédéfinie. Il s'agit souvent de petits dispositifs où le fluide presse contre un piston à ressort, ouvrant ainsi le chemin d'écoulement lorsqu'une pression prédéfinie est atteinte (Figure 13a). Le fluide s'écoule à travers le BPR tant que la pression reste au-dessus de la valeur prédéfinie.
- Les BPR capables d'ajuster la pression du système sans interrompre le processus d'écoulement. Dans ces systèmes, une pression de référence contre un diaphragme est utilisée pour régler avec précision la pression du système via des forces mécaniques ou une mise sous pression de gaz (Figure 13b).

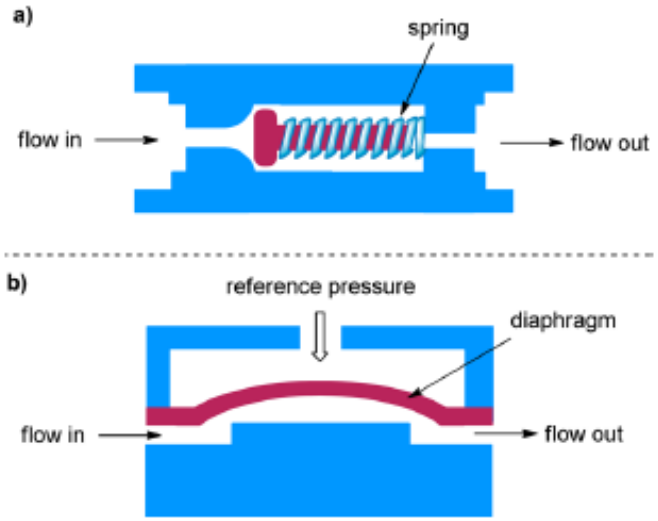


Figure 13: a) Schéma de principe du BPR préréglé fonctionnant à une valeur de pression prédéfinie ; b) BPR capable d'ajuster la pression du système. Schéma issu de [2]

vii. Les avantages du microréacteur

Les microréacteurs offrent, par leurs petites dimensions, de nombreux avantages qui sont présentés ci-après par rapport au réacteur batch.

Intensification du mélange

Typiquement, pour mener une réaction organique avec un rendement et une sélectivité élevés, les transferts de matière et de chaleur doivent être contrôlés attentivement.

En batch, ces processus de transfert sont apportés par un mélangeur mécanique, mais, malgré sa simplicité de mise en œuvre, cela pose généralement des problèmes d'homogénéité, particulièrement lors de la transposition d'échelle lorsqu'on atteint des volumes de l'ordre du mètre cube, ou lorsque les fluides à

mélanger sont visqueux ou de masses volumiques différentes. Le mélange en réacteur batch mène souvent à un régime transitoire, entraînant une ségrégation à l'intérieur du réacteur, avec un mélange turbulent près de l'agitateur et des régimes laminaires aux parties périphériques (Figure 14). Le mouvement des molécules vers et depuis ces régions isolées repose généralement sur la diffusion [34].

La ségrégation est une caractéristique des mélanges. Un mélange peut être homogène à l'échelle macroscopique, toutefois à l'échelle microscopique, l'homogénéité varie entre 2 états :

- Le mélange parfait, ou microfluide, avec un mélange au niveau moléculaire où les molécules se meuvent de manière totalement libre.
- La ségrégation totale, ou macrofluide, avec un mélange composé d'agrégat de molécules se déplaçant ensemble dans le fluide sans échanger avec ce dernier.

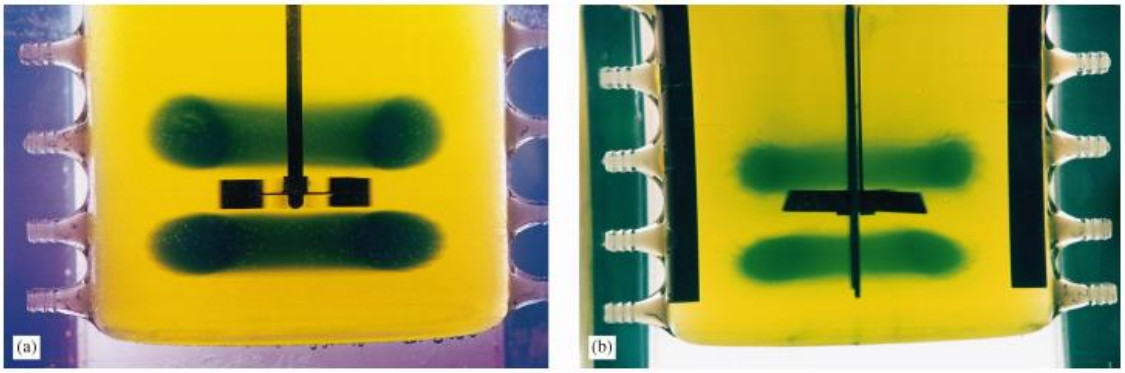


Figure 14: Exemples de ségrégation dans un réacteur batch agité. Mélange à Re=17.28 après 1h avec (a) une turbine à flux radial et (b) une turbine à flux axial. Issu de [34]

On conçoit que, plus le volume du réacteur est important, plus le temps nécessaire pour mélanger le fluide, de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique, est grand. En chimie en flux, la dimension caractéristique qui importe est le diamètre du tube ou du canal du réacteur dans lequel circule le milieu réactionnel. Avec un diamètre d'une centaine de micromètres au stade laboratoire, et de quelques millimètres au stade pilote ou industriel, on conçoit donc que les temps nécessaires au mélange dans les microréacteurs sont fortement réduits. Le temps de mélange en microréacteurs peut atteindre quelques microsecondes alors qu'en batch, il peut prendre plusieurs secondes [22].

En microréacteur, on peut utiliser le terme de « micromélange » pour parler du temps de mélange. Il peut être défini comme le temps nécessaire pour passer de l'état de macrofluide à l'état de microfluide, c'est-à-dire, le temps caractéristique de dissipation des agrégats d'une taille initiale de l'ordre de quelques millimètres. Cette dissipation des agrégats se produit par des processus d'étirement et de diffusion et l'état du fluide s'approche ainsi de celui d'un microfluide.

D’autre part, les petites dimensions des canaux dans les microréacteurs impliquent que le régime d’écoulement est souvent laminaire. Dans ce régime, c’est la diffusion moléculaire régie par la loi de Fick qui contrôle l’opération de mélange – un mécanisme qui est très lent – et non le mécanisme plus rapide de convection, prépondérant dans les écoulements turbulents.

Le temps de mélange caractéristique peut être calculé par l'équation d'Einstein – Smoluchowski, à partir de la distance caractéristique d et du coefficient de diffusion D :

$$t_{mélange} \approx \frac{d^2}{D}$$

D'après cette équation, il est évident que des dimensions plus petites conduisent à un mélange plus rapide comme nous venons de l’expliquer.

Cela a conduit au développement de micromélangeurs dans lesquels la distance de diffusion est réduite en divisant deux courants de réaction en plusieurs lamelles qui sont ensuite recombinées (division et recombinaison sur la Figure 15). Ces micromélangeurs passifs utilisent l'énergie d'écoulement (provenant de la pompe) pour faciliter le micromélange. D'autres micromélangeurs passifs sont, par exemple, des micromélangeurs en forme de T et en Y, des micromélangeurs par multilamination, par convergence hydrodynamique, et des micromélangeurs par advection chaotique [35], [36]. L'advection chaotique est beaucoup plus efficace que la diffusion moléculaire et peut être utilisée pour accélérer l'efficacité du mélange.

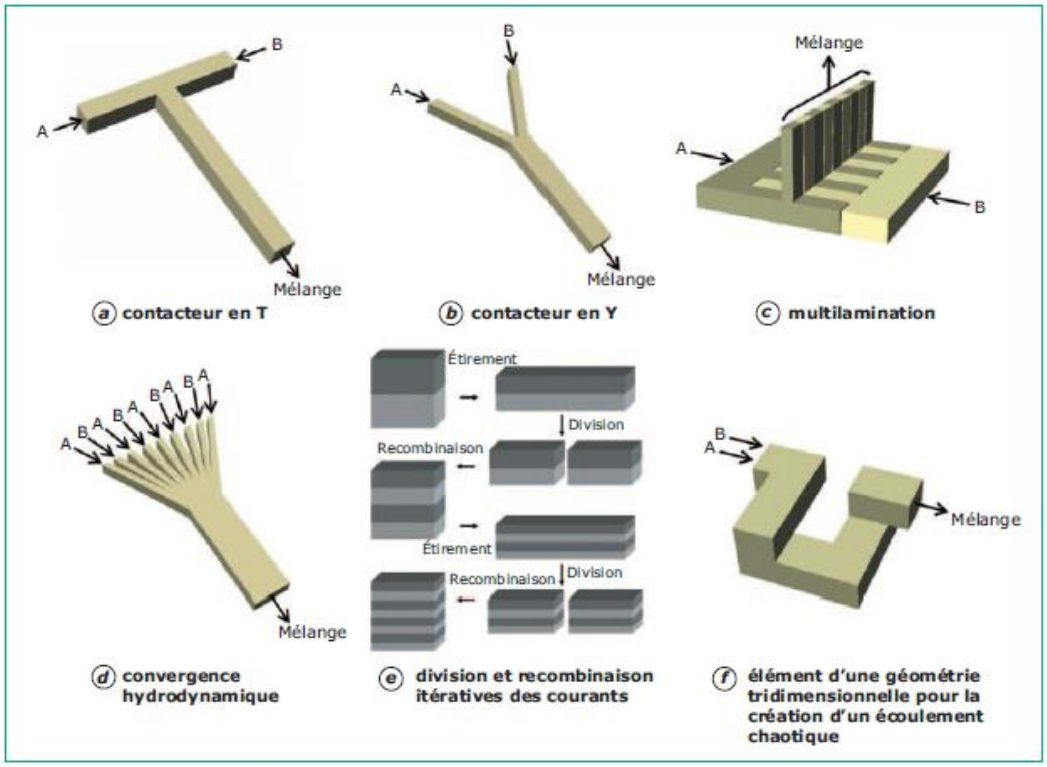


Figure 15: Mécanismes de mise en contact de fluides dans les réacteurs à flux continu. Schéma issu de [37]

Par ailleurs, si le mélange passif apporté par l'énergie d'écoulement (provenant de la pompe) n'est pas suffisant, un mélange « actif » peut être réalisé au moyen d'une énergie externe, tels que les ultrasons, les sondes acoustiques, l'électrohydrodynamique, les micro-vannes, les membranes vibrantes, etc [36], [38], pour introduire des perturbations d'écoulement et ainsi faciliter le mélange.

Le temps caractéristique global de la réaction peut être représenté comme la somme de chacun des deux processus élémentaires du transfert de matière, et de la réaction chimique intrinsèque :

$$t_{global} = t_{transfert} + t_{réaction}$$

La vitesse maximale du processus global de transformation (transfert et réaction) que l'on peut atteindre est égale à la vitesse intrinsèque de la réaction, et il faut donc que le transfert de matière soit le plus rapide possible.

Le nombre adimensionnel de Damköhler II (Da_{II})[1] exprime justement le rapport entre temps de transfert de matière et le temps de réaction intrinsèque. Il peut être considéré comme une mesure de l'efficacité du mélange par transport dispersif ou diffusif.

$$Da_{II} = \frac{t_{mélange}}{t_{réaction}}$$

Pour les réactions où Da_{II} est supérieur à 1, la réaction est plus rapide (généralement de l'ordre de la milliseconde à la seconde) que le mélange. Le régime est donc contrôlé par le mélange ce qui conduit à la génération de gradients de concentration dans le système, pouvant conduire à la formation de sous-produits et donc affecter la sélectivité globale du système réactionnel

Prenons l'exemple où une réaction secondaire a lieu (Figure 16):

$$A + B \rightarrow C$$

$$C + B \rightarrow S$$

[1] A noter que le nombre de Damköhler I, Da_I définit quant à lui le rapport entre le temps de séjour dans le microréacteur (soit le temps de transport par l'écoulement) et le temps de réaction intrinsèque. Il peut être considéré comme une mesure indirecte de la conversion, une conversion totale à la sortie du microréacteur requièrant Da_I>1.

$$Da_I = \frac{t_{séjour}}{t_{réaction}}$$

Comme la diffusion est plus lente que la vitesse de la réaction, A et B réagiront avant d'atteindre l'homogénéité. Des concentrations locales de B à proximité de C sont créées, qui réagissent ensuite pour former des quantités plus élevées de produit secondaire S (Figure 16b).

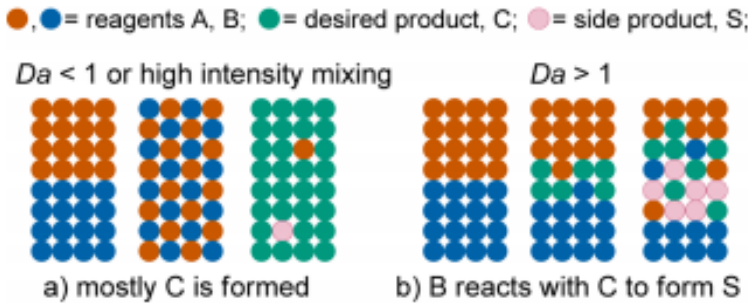


Figure 16: (a) Réactions où Da < 1 et/ou un mélange à haute intensité est appliqué (b) Réactions mal mélangées où Da > 1.

Ainsi, il est donc important de vérifier que le mélange n'est pas limitant quand on met en œuvre une réaction en microréacteur. Si tel est le cas, des micromélangeurs comme ceux présentés précédemment peuvent être utilisés.

Pour les réactions où Da_{II} est inférieur à 1, le temps de mélange par diffusion transversale est très court devant le temps de réaction intrinsèque, un mélange efficace (homogénéité > 95%) peut être obtenu avant que la réaction ne se produise. Le régime est contrôlé par la vitesse de réaction intrinsèque. Sur la Figure 16a, on voit que l'homogénéité est atteinte entraînant une sélectivité élevée pour la formation du produit souhaité C. Dans ces cas-là, le mélange n'a pas besoin d'être amélioré, et de simples unités de connexion en forme de T ou de Y suffisent.

Il est à noter que Da_I et Da_{II} sont liés entre eux par la relation suivante :

$$Da_{II} = \frac{1}{Fo} Da_I$$

Pour un nombre Da_I donné, Da_{II} est linéairement dépendant de l'inverse du nombre de Fourier (Fo). Le nombre de Fourier décrit le transfert de matière transitoire par diffusion :

$$Fo = \frac{temps\ de\ séjour}{temps\ de\ diffusion} = \frac{4D\tau}{d^2}$$

où D est la diffusivité, τ le temps de séjour et d le diamètre du canal.

Ainsi, les concentrations sont considérées comme homogènes dans la direction transverse en sortie du microréacteur si Da_{II} et $\frac{1}{Fo}$ sont inférieurs à 1. Dans ce cas, aucun gradient de concentration n'est généré dans la direction transversale dans la mesure où le temps de diffusion transversale est plus petit que le temps de

séjour et le temps de réaction. C'est souvent le cas pour les microréacteurs, de par leur petite dimension induisant une diminution des valeurs de Da_{II} et $\frac{1}{Fo}$.

Le calcul du nombre de Damköhler n'est pas toujours facile car il nécessite la connaissance des constantes de vitesse et du modèle cinétique. Récemment, Jensen et al. ont proposé une estimation du nombre de Damköhler à partir du nombre de Fourier (Fo) et d'un coefficient χ qui dépend de la cinétique et du rapport des concentrations molaires initiales des réactifs [39] :

$$Da_{II} = \frac{\chi}{Fo} = \frac{\chi\, d^2}{4D\tau}$$

Les nombres sans dimension donnent des indications sur les phénomènes limitants (temps de séjour requis, existence de limitation par le mélange, etc…), et Da_{II} joue un rôle particulier, pouvant avoir un impact significatif sur la conversion en sortie du microréacteur. L'existence de telles limitations et leurs conséquences ont été mis en évidence dans le cas d'une réaction photochimique en microréacteur par Aillet et al. [40]

Intensification du transfert de matière

Les réactions multiphasiques, telles que les hydrogénations, les oxydations, les carbonylations et les halogénations impliquant un réactif gazeux, sont des piliers de l'industrie chimique [41]. Dans de telles réactions, le transfert de matière de la phase gaz vers la phase liquide constitue souvent l'étape limitante de la vitesse globale de réaction. Il est donc très important que l'aire interfaciale soit élevée. Les réacteurs multiphasiques conventionnels possèdent des aires interfaciales limitées et sont difficiles à agrandir.

Comme cela a déjà été mentionné, les microréacteurs possèdent des rapports surface/volume beaucoup plus élevés que les réacteurs batch conventionnels et même les réacteurs méso-fluidiques, permettant d'améliorer le transfert de matière entre les deux phases non miscibles et ainsi accélérer la réaction chimique en question.

La comparaison entre une méthode typique d'extraction liquide-liquide en batch et en flux est présentée sur la Figure 17. Alors qu'un mélange vigoureux est nécessaire en batch pour améliorer le transfert de matière entre la phase aqueuse et la phase organique lors de l'extraction, un « simple » écoulement laminaire avec une surface interfaciale élevée suffit à permettre un rapide transfert de matière en flux.

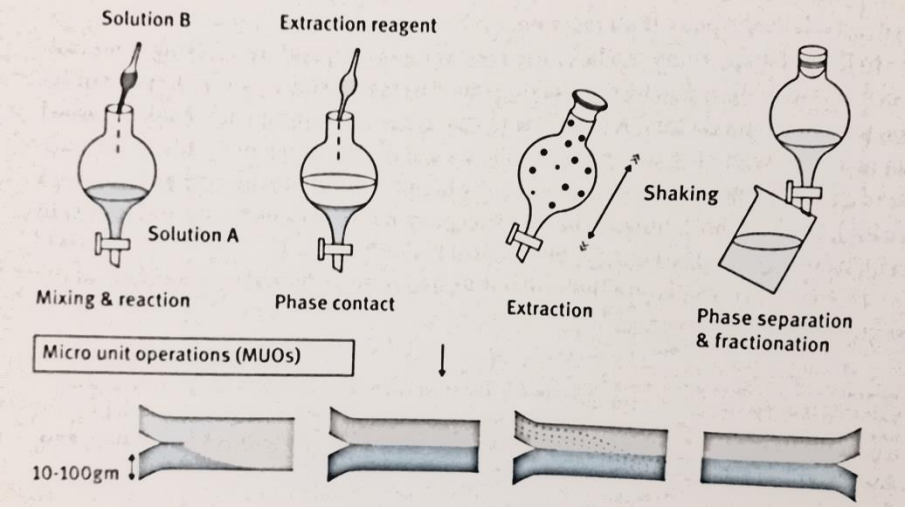


Figure 17: Comparaison d'un transfert de matière en batch et en flux. Issu de [22]

Le transfert de matière dans les réactions multiphasiques peut être décrit avec le modèle dit à double films (Figure 18). Un réactif gazeux A réagit après transfert avec le liquide B selon : A + B → produits ; avec la vitesse de la forme $r = kC_A C_B^n$.

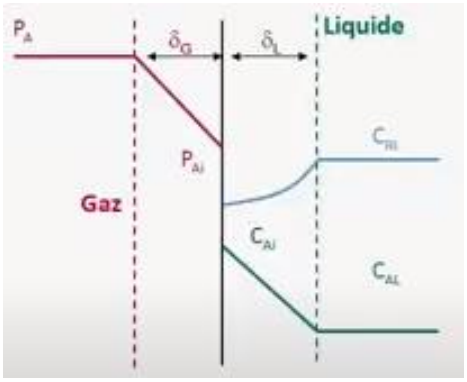


Figure 18: Représentation schématique du modèle à deux films dans le cas d'une réaction chimique entre la phase gaz et la phase liquide.

Le moteur de ce phénomène de transfert de matière, qui est limité par la diffusion, est l'existence d'un gradient de concentration de part et d'autre de l'interface gaz/liquide. Les concentrations au cœur des phases de liquide et de gaz (*bulk*), loin de l'interface, sont considérées comme homogènes. Si la réaction est rapide par rapport à la vitesse de transfert du réactif A dans le film, la réaction peut être localisée dans le film liquide et pas dans le noyau du liquide.

L'efficacité du transfert de matière est souvent représentée par le coefficient de transfert de matière volumétrique côté liquide ($k_L a$), qui est le produit entre le coefficient de transfert de matière (k_L) et la surface interfaciale (a). Dans les microréacteurs, le coefficient de transfert de matière volumétrique côté liquide ($k_L a$)

et la surface interfaciale peuvent, respectivement, atteindre jusqu'à 21 s^{-1} et 9 000 m^2/m^3 [42]. Les valeurs de k_La y sont au moins un à deux ordres de grandeur plus élevées que celles obtenues dans les réacteurs classiques (Tableau 2). Cette augmentation est principalement due à une augmentation de la surface interfaciale spécifique disponible pour le processus de transport de matière [43].

Type de contacteur	k_La x10^{-2} (s^{-1})
Colonne à bulles	0.5 - 24
Réacteur continu de Couette-Taylor	3 - 21
Absorbeur à jet	2.5 - 122
Colonne garnie	0.04 - 102
Colonne à spray	1.5 - 2.2
Mélangeur statique	10 - 250
Cuve agitée	3 - 40
Réacteur tubulaire	0.5 - 70
Microréacteur	30 - 2100

Tableau 2: Coefficients de transfert de matière volumétrique côté liquide (k_La) pour différent réacteurs gaz/liquide, issu de [30]

Ce coefficient de transfert de matière côté liquide (k_La) intervient dans le nombre adimensionnel de Hatta (Ha), qui compare la vitesse de réaction dans le film liquide à la vitesse de diffusion à travers le film pour les conditions de réaction biphasique gaz-liquide et liquide-liquide [42].

$$Ha^2 = \frac{{\delta_L}^2 k C_{BL}^n}{D_{AL}} = \frac{k\, C_{BL}^n\, D_{AL}}{{k_L}^2}$$

Où δ_L est l'épaisseur de la couche limite côté liquide, k la constante de la réaction, C_{BL} la concentration de B dans la phase liquide, D_{AL} la diffusivité du réactif A dans le liquide, et k_L le coefficient de transfert côté liquide.

La valeur de Ha peut être utilisée pour évaluer les limitations de transfert de matière de la phase gazeuse à la phase liquide. Deux régimes principaux peuvent être distingués (Figure 19). Lorsque ce critère de Hatta est petit (< 0.3), la réaction au sein du film liquide est très lente, la cinétique globale est gouvernée par la cinétique chimique. Il n'y a pas de limitation du transfert de matière de gaz-liquide dans ce régime, et la réaction a lieu dans le noyau du liquide. En revanche, si le nombre de Hatta est élevée (> 3), la réaction se produit à l'interface gaz-liquide. Pour favoriser la réaction, il faut générer une grande aire interfaciale afin de promouvoir le transfert gaz/liquide. La cinétique globale est gouvernée par les processus diffusionnels. En analogie avec le nombre adimensionnel de Damköhler II Da_{II} détaillé précédemment, ce régime de réaction se produit lorsque le temps de diffusion (ou mélange) est un ordre de grandeur plus long que le temps de réaction.

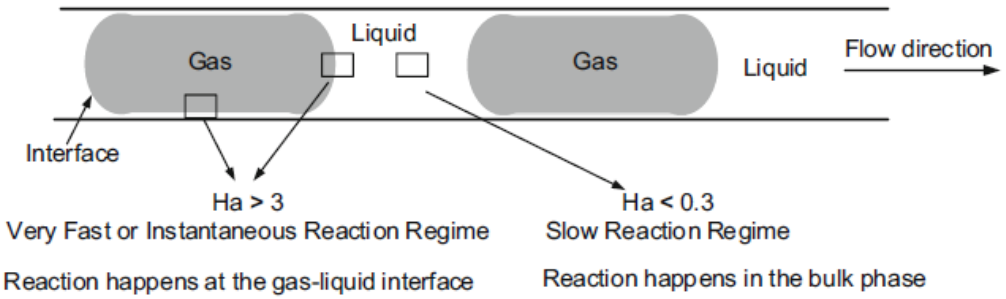


Figure 19: Représentation schématique des différents régimes de réaction pour une réaction gaz-liquide en flux selon le nombre de Hatta. Issu de [42]

Une augmentation supplémentaire de l'aire interfaciale peut être obtenue en utilisant des microréacteurs à lit fixe. Ces réacteurs ont souvent des dimensions caractéristiques de plusieurs millimètres mais les vides interstitiels entre les particules peuvent être considérés comme des microcanaux. Les fluides non miscibles s'écoulent dans des interstices confinés à des débits élevés. Cela provoque un cisaillement accru entre les fluides et se traduit par une bonne dispersion, résultant en une efficacité de mélange et des taux de transfert de matière plus élevés par rapport à un régime d'écoulement segmenté (ou *slug*, présenté par la suite) [44]–[46]. Les microréacteurs à lit fixe ont été largement utilisés pour réduire les temps de réaction dans des conditions de réaction multiphasiques. Le lit est typiquement un matériau inerte qui est simplement utilisé pour intensifier la surface de contact entre les deux phases non miscibles et améliorer le transfert de matière. Cependant, il est important d'avoir à l'esprit qu'un tel dispositif engendre une résistance élevée à l'écoulement de fluide, donc une perte de charge élevée, qui nécessite un apport d'énergie accru pour le pompage des fluides. A savoir que le lit fixe peut aussi être constitué de catalyseur, dans le cas des réactions à catalyse hétérogène.

En plus d'améliorer le transfert de matière au niveau de l'aire interfaciale des deux phases non-miscibles de la réaction, les microréacteurs permettent d'intensifier les transferts de matière à la paroi qui ne sont ainsi plus négligeables. Cette propriété peut être utilisée pour des opérations de réaction catalytique hétérogène par exemple, où la paroi constitue le support sur lequel le dépôt de catalyseur est réalisé.

Intensification des transferts de chaleur

Une gestion adéquate de l'énergie est cruciale dans la conception de tout réacteur pour garantir un rendement et une sélectivité élevés. Ceci est particulièrement obligatoire pour les réactions hautement exothermiques, dans lesquelles la génération de chaleur incontrôlée peut conduire à des emballements thermiques et finalement à des explosions.

Les transferts de chaleur dans une réaction en solution se produisent classiquement par convection et conduction. En raison des très faibles distances induites dans le microréacteur, c'est la conduction qui y est

favorisée. La conduction thermique depuis le centre vers les parois des canaux du microréacteur est la force motrice du transfert de chaleur.

La chaleur est transférée entre l'intérieur et l'extérieur d'un réacteur via sa surface, selon la théorie des transferts de chaleur, donc, le rapport surface/volume d'un réacteur est un facteur crucial pour le transfert de chaleur. Or, comme il a été expliqué précédemment, les microréacteurs ont un rapport surface/volume extrêmement élevé comparé aux réacteurs batch ou autres réacteurs continus méso-fluidiques, ce qui leur confère un transfert de chaleur par conduction accru, avec des coefficients de transferts thermiques très élevés (20 - 30 000 W/m²K) [22].

En réacteur piston, le bilan thermique classique peut être utilisé sans tenir compte de l'effet de dispersion axiale :

$$\frac{dT}{dV} = \frac{r\,(-\Delta H_R)}{mC_p} - \frac{U\,a\,(T - T_c)}{mC_p}$$

où T est la température du mélange réactionnel, V est le volume du réacteur, a est la surface spécifique d'échange thermique, ΔH_R est l'enthalpie de réaction, C_p est la capacité thermique spécifique moyenne du mélange réactionnel, et U est le coefficient de transfert thermique global. Le premier élément à droite décrit le taux de chaleur généré par la réaction et le deuxième élément représente le taux de chaleur évacuée à travers la paroi du canal.

Le profil de température dans un réacteur chimique est en réalité dépendant du coefficient de transfert thermique global (U), qui représente toutes les résistances de transfert thermique et peut être exprimé comme suit :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{in}} + \frac{e}{\lambda_{paroi}} + \frac{1}{h_{out}}$$

Le premier terme décrit la résistance entre la paroi du canal et le mélange réactionnel, le deuxième terme représente la résistance de la paroi du canal (d'épaisseur e et de conductivité λ_{paroi}), et le troisième indique la résistance située entre la paroi externe et le fluide de refroidissement ou l'environnement extérieur. Les coefficients de transfert de chaleur par convection de part et d'autre de la paroi (h_{in} et h_{out}) sont liés à l'hydrodynamique et au diamètre hydraulique des réacteurs, qui peuvent être calculés par le nombre de Nusselt (Nu):

$$h_{in} = Nu \times \lambda_{fluide}/d_h$$

Selon cette corrélation, une réduction du diamètre hydraulique (d_h) se traduira par une augmentation du coefficient de transfert thermique. Ceci, en combinaison avec le rapport surface/volume très élevé, fait que les microréacteurs sont parfaitement adaptés à des fins d'échange thermique [42].

Pour assurer un bon équilibre énergétique au sein du réacteur chimique, il est essentiel de s'assurer que le taux d'évacuation de la chaleur est au moins égal au taux de génération de chaleur. Cela signifie que le rapport entre le taux de génération de chaleur et le taux d'évacuation de chaleur doit être inférieur à 1 [42]:

$$\beta = \frac{taux\ de\ génération\ de\ chaleur}{taux\ d'évacuation\ de\ chaleur} = \frac{-r\ \Delta H_R d_h}{6\ \Delta T_{ad} h_{in}} \leq 1$$

Où r est la vitesse de la réaction, ΔH_R l'enthalpie de la réaction, ΔT_{ad} est l'élévation de température dans le pire scénario de génération de chaleur, c'est-à-dire au cours d'une réaction exothermique en l'absence de toute dissipation de chaleur. L'élévation de température ΔT_{ad} est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta T_{ad} = \frac{c_0\ (-\Delta H_R)}{\rho C_p}$$

Où c_0 est la concentration d'entrée du substrat et ρ est la densité moyenne du mélange réactionnel.

En raison du rapport surface/volume élevé, les propriétés des matériaux et les caractéristiques de surface des microcanaux jouent un rôle dominant dans l'efficacité de l'échange thermique. Cela se confirme par l'équation du coefficient de transfert thermique global U, qui fait intervenir la conductivité thermique du matériau λ_{paroi}. Une conductivité plus élevée se traduit par un coefficient de transfert de chaleur global (U) plus élevé.

De ce fait, l'utilisation de microréacteurs est particulièrement intéressante pour les réactions rapides, et l'exemple emblématique de ce type de réactions est celles impliquant des organolithiens, qui sont les plus rapides que l'on peut trouver (temps caractéristique < 1 ms) [47], [48]. Les microréacteurs sont également intéressant pour la mise en œuvre de réactions hautement exothermiques (ΔH_R> 50 kJ/mol) afin de refroidir efficacement le milieu réactionnel et éviter la formation de points chauds et tout emballement thermique [49]. De manière opposée, les microréacteurs sont aussi idéalement adaptés aux réactions lentes et endothermiques, où il est nécessaire d'apporter de la chaleur à la réaction.

Le transfert de chaleur amélioré en microréacteur induit un excellent contrôle de la température. Cette propriété est très avantageuse pour éliminer ou réduire les réactions secondaires ayant une énergie proche de celle de la réaction souhaitée. En réacteur batch, le profil de température est plutôt large, ce qui peut mener à l'activation de plusieurs réactions alors qu'une seule n'est désirée. Au contraire, la distribution de température étroite dans les microréacteurs restreint la réaction au produit désiré, grâce au contrôle précis de l'énergie apportée à la réaction. Ainsi, le haut contrôle de la température, induit par le transfert de chaleur élevé en microréacteur, permet d'améliorer la sélectivité de la réaction.

Le transfert de chaleur très efficace permet de réduire l'apport d'énergie et constitue, de ce fait, un intérêt considérable d'un point de vue industriel.

Sécurité renforcée

Les avantages apportés par la chimie en continu précédemment cités engendrent de manière évidente une sécurité renforcée du procédé. Il est beaucoup plus facile de réaliser en flux continu des réactions considérées dangereuses en procédé batch.

Les explosions thermiques sont causées par une augmentation exponentielle de la vitesse de réaction selon l'équation d'Arrhenius avec l'augmentation des températures. Cela conduit à une nouvelle augmentation de la température et éventuellement à un emballement thermique de la réaction. L'augmentation de la température et de la pression dans des conditions d'emballement peut finalement conduire à une rupture du réacteur et donc à une explosion. En raison du transfert de chaleur amélioré dans les microréacteurs et du meilleur contrôle de la température, il est possible d'évacuer la génération de chaleur causée par la réaction exothermique, et de refroidir efficacement le milieu rapide [50].

La puissance d'une explosion est proportionnelle à la masse du mélange explosif dans le réacteur avec une puissance de 1/3. Étant donné la miniaturisation du réacteur, les risques de surpression/explosion sont donc amoindris et peuvent être maitrisés, ce qui rend possible la manipulation de hautes pressions, dont l'utilité a été précédemment décrite.

Les petites dimensions d'un microréacteur typique offrent également la possibilité de traiter de petites quantités de matières dangereuses et, par conséquent, de minimiser les risques associés à sa manipulation [49].

De plus, des intermédiaires réactionnels dangereux peuvent être générés in situ au cours d'une synthèse multi-étapes en flux à partir de précurseurs non dangereux. Cela permet de minimiser l'inventaire des composés dangereux et donc de réduire les risques associés.

Meilleure transposition d'échelle

Amener une synthèse chimique d'une échelle de laboratoire à une échelle pilote ou de production est une tâche difficile pour l'ingénieur des procédés. Souvent, la chimie développée à petite échelle n'est pas compatible avec les conditions de traitement à grande échelle, qui doivent prendre en compte la sécurité des procédés et la rentabilité. De plus, l'hydrodynamique et les propriétés de transport doivent être maintenues à chaque échelle, ce qui complique encore plus la mise à l'échelle. La notion de similitudes, se basant sur des nombres adimensionnels caractéristiques des phénomènes physico-chimiques mis en œuvre, peut être employée pour effectuer la transposition d'échelle.

La technologie des microréacteurs a été considérée comme une technologie capable de surmonter les problèmes de mise à l'échelle en mettant simplement plusieurs appareils en parallèle. Cependant, cette affirmation a été rejetée ces dernières années car il est devenu évident qu'il était technologiquement loin d'être facile d'y parvenir [42]. Plusieurs stratégies de mise à l'échelle avec des réacteurs à flux continu peuvent être distinguées :

- Utilisation de temps de fonctionnement plus longs,
- Augmentation du débit,
- Parallélisation des unités (« *numbering-up* »),
- Elargissement des dimensions,
- Approche adimensionnelle.

L'utilisation de temps de collecte plus longs est la stratégie la plus utilisée à l'échelle du laboratoire. Les réactifs sont alimentés en continu dans le microréacteur jusqu'à ce que la quantité souhaitée de produit soit collectée. Les principaux avantages de cette stratégie sont la simplicité et l'utilisation du même appareil pour l'optimisation et la mise à l'échelle. En règle générale, plusieurs milligrammes à quelques centaines de grammes peuvent être obtenus, ce qui rend la stratégie parfaitement adaptée aux premières étapes d'un processus de découverte de médicaments.

L'augmentation du débit dans les microréacteurs est une autre façon d'augmenter la production (Figure 20a). Des longueurs de réacteur plus longues sont utilisées dans ce cas pour maintenir le temps de séjour constant. Des débits élevés se traduisent par des propriétés de transport améliorées (mélange et dissipation thermique), ce qui peut entraîner une réduction du temps de réaction.

La parallélisation des microréacteurs est la méthode la plus courante pour transposer à l'échelle de la production un procédé en microréacteur (Figure 20b) [51]. Cette méthode présente un avantage majeur : celui de passer directement de l'échelle des essais, à l'échelle de la production, sans hypothèse lourde sur les facteurs d'extrapolation. Ceci permet, d'une part, de limiter les risques intrinsèques à tout changement d'échelle (dégradation de qualité du produit, perte des performances énergétiques, mauvaises estimations des durées opératoires, dysfonctionnements hydrodynamiques, …) et, d'autre part, de réduire le temps qui sépare la mise au point du produit de sa phase de fabrication industrielle [52], [53].

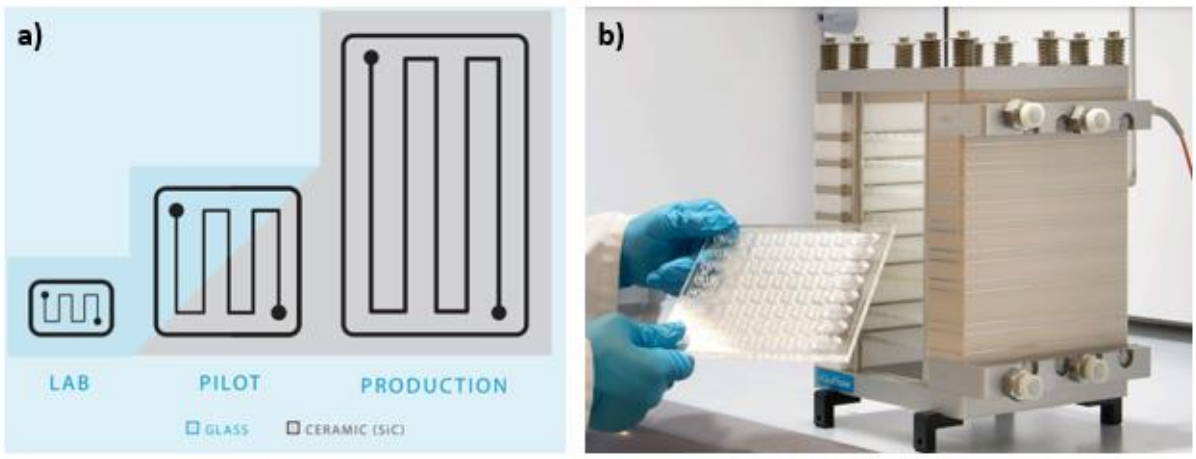


Figure 20: a) Principe du scale up par augmentation du débit, donc du volume du microréacteur pour maintenir le même temps de séjour ; b) Parallélisation des microréacteurs avec le module Kiloflow® de Chemtrix.

Une autre méthode pour augmenter la productivité des microréacteurs consiste à augmenter raisonnablement le volume des microréacteurs, de manière à augmenter la capacité de production tout en conservant les multiples atouts de la micro échelle [54], [55]. Des mélangeurs actifs sont utilisés dans ces milli réacteurs pour garantir les mêmes caractéristiques intensifiées de transfert de chaleur et de matière obtenues dans les microréacteurs.

Enfin, la dernière technique de transposition d'échelle est d'utiliser l'approche adimensionnelle. En maintenant constant les nombres adimensionnels représentant les phénomènes physico-chimiques dominants du système (comme par exemple le nombre adimensionnel de Damköhler Da_{II} [8], [56]*)* entre les étapes de *scale-up*, les performances du système (conversion et sélectivité) sont conservées. Ainsi, le réacteur continu n'a pas besoin d'être repensé, mais uniquement adapté aux nouvelles cadences de production.

Chimie pluridisciplinaire

La chimie en flux peut être appliquée à la photochimie et l'électrochimie, techniques durables d'activation en synthèse. Ces méthodes fournissent des réactifs « sans trace » sous la forme de photons ou d'électrons, respectivement. L'apport du procédé continu pour la photochimie est une irradiation plus efficace et uniforme des mélanges de réactions, et pour l'électrochimie, les petites dimensions éliminent le besoin d'électrolytes de support [57], [58].

Les petites dimensions du microréacteur sont également exploitées pour la maîtrise qu'elles offrent sur la manipulation physique des produits. Les tailles de canaux sont idéales pour des inclusions, de type bulles, gouttes ou solides. De ce fait, les microréacteurs permettent de produire des émulsions monodisperses et hautement reproductibles, alors qu'en procédé batch, les émulsions sont souvent moins homogènes en termes de taille de gouttelettes [59].

Enfin, les microréacteurs présentent un avantage pour réaliser des criblages où les matières premières sont rares. En effet, ces réacteurs de petit volume permettent à un chimiste d'effectuer et d'analyser un grand nombre de réactions en utilisant des quantités minimales d'un réactif.

Il est également possible d'automatiser les microréacteurs en leur intégrant des capteurs chimiques et physiques. Les avantages de cette automatisation sont multiples : une meilleure reproductibilité des expériences ; un contrôle en direct des paramètres variables de la réaction [60] ; la capacité à mener des études de criblage et d'optimisation des réactions très rapidement, permettant de rassembler une mine de connaissances sur les réactions dans un délais très court, et de ce fait réduire les coûts de développement [61], [62] ; et une meilleure transposition du procédé à méso-échelle [63]. De plus, elle améliore également la sécurité grâce à l'élimination des erreurs humaines.

viii. Conclusion

De manière générale, la chimie en flux permet, grâce à la miniaturisation des équipements, d'améliorer les phénomènes fondamentaux qui conditionnent les conversions et les rendements des réactions chimiques : le transfert de chaleur, le transfert de matière, le mélange, le contrôle de l'écoulement. Pour ces raisons, la vitesse de réaction, la transposition d'échelle et la sécurité peuvent être améliorées.

De plus, les microréacteurs sont un moyen idéal pour mettre en œuvre des réactions chimiques multiphasiques gaz-liquide dont le transfert de matière est souvent l'étape limitante de la vitesse globale de réaction, puisqu'ils permettent un mélange interfacial amélioré [41]. Cette raison chevauche d'autres stratégies (haute température/pression, sécurité, etc.) pour améliorer la réaction gaz/liquide en question. De plus, le dosage précis et reproductible du gaz dans le réacteur en flux continu facilite la manipulation et permet à l'utilisateur de réguler avec précision la stœchiométrie de la réaction.

2. Ecoulements gaz/liquide en microréacteur

Comme nous l'avons vu précédemment, les microréacteurs sont idéaux pour mettre en œuvre des réactions gaz/liquide. Néanmoins, le contrôle du régime d'écoulement et de la taille caractéristique de la dispersion reste complexe. Ces caractéristiques dépendent, non seulement des paramètres physico-chimiques des fluides (viscosité, densité, tension superficielle, …), mais aussi des conditions opératoires (rapport de débits des phases continue et dispersée, débit total, …), de la géométrie du mélangeur, et des propriétés à l'interface fluide-matériaux (mouillabilité, rugosité, …).

En fonction de ces paramètres, différents régimes d'écoulement gaz-liquide peuvent être obtenus. Sur la Figure 21 figurent les principaux types d'écoulements gaz/liquide rencontrés en microréacteurs : le régime d'écoulement à bulles (ou *bubble flow*), le régime d'écoulement à « bouchons » (ou *slug flow* ou *Taylor flow*), le régime d'écoulement annulaire (ou *annular flow*), le régime d'écoulement intermédiaire « bouchon »/annulaire, et le régime transitoire, ou aussi appelé régime hétérogène.

Nous pouvons trouver, dans la littérature scientifique, des diagrammes de régime d'écoulement tracés en fonction des vitesses superficielles du gaz et du liquide pour les écoulement gaz/liquide en microréacteurs, pour différentes tailles de canaux, sections transversales (circulaires, triangulaires, carrées et rectangulaires) et matériaux ainsi que les propriétés des fluides [64]–[71]. C'est justement ce que représente la Figure 21, sur laquelle figurent les régimes d'écoulement air-eau identifiés pour des vitesses superficielles de gaz (U_{GS}) et de liquide (U_{LS}) dans un microcanal circulaire d'environ 1 mm en diamètre [9]. Bien que les positions exactes des lignes de transition entre les différents régimes soient propres au système étudié, la disposition et la taille des régions occupées par les divers régimes sont assez représentatives d'un grand nombre de systèmes.

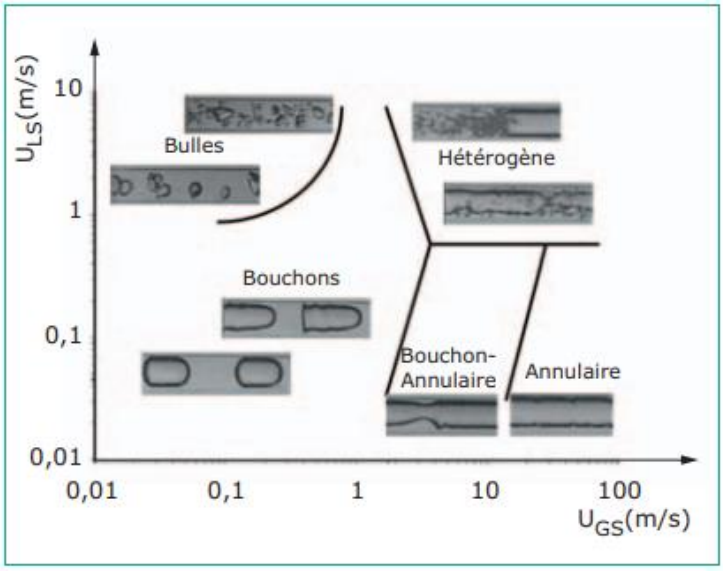


Figure 21: Exemple d'une carte de régimes d'écoulement gaz-liquide (air-eau) dans un microcanal circulaire, d = 1.097 mm (d'après [68])

Le régime à bulles apparaît lorsque le débit de liquide est significativement plus grand que le débit gaz, il est caractérisé par la formation de bulles de petit diamètre par rapport aux dimensions du canal. Lorsque le débit de gaz est plus important que le débit liquide, un régime annulaire est obtenu. Dans ce cas, le corps du canal est rempli de gaz, séparé de la paroi par un film liquide. En augmentant le débit de liquide, l'interface gaz-liquide est perturbée, formant alors de petites bulles de gaz dans le film liquide, c'est le régime hétérogène (ou *churn flow*). À des faibles à moyens débits de gaz et de liquide, on obtient le régime dit *slug*. L'écoulement est plus régulier, caractérisé par la formation régulière et alternée de segments de gaz et liquide. Dans ce cas, les bulles sont entourées d'un mince film liquide et occupent presque toute la section du canal. Des mouvements de recirculation dans les « slugs » de liquide permettent le renouvellement de l'interface et, par conséquent, des performances intéressantes en termes de transfert de matière (Figure 22) [30].

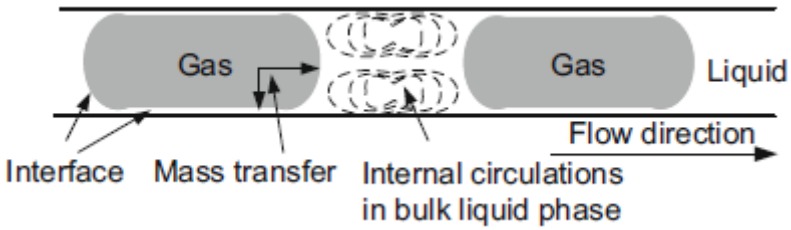


Figure 22: Schéma d'un écoulement slug, avec recirculation dans les slug de liquide. Issu de [42]

Le type de régime d'écoulement intervenant dans le microcanal influence fortement les performances de la réaction et il est donc important de pouvoir prédire le régime d'écoulement généré.

Le coefficient de transfert de matière volumétrique côté liquide k_La a été mesuré en microréacteur sur des écoulements gaz/liquide CO_2/eau, CO_2/éthanol et CO_2/n-propanol. Plusieurs tailles de microcanaux ont été étudiées (40 x 240 µm ; 100 x 800 µm ; 100 x 2000 µm). Les résultats ont montré que quel que soit le liquide utilisé et la taille des microcanaux, la valeur maximale de k_La est obtenue pour le régime d'écoulement annulaire [72]. Ainsi, il semblerait que l'écoulement annulaire soit le régime le plus intéressant pour le transfert de matière en microréacteur gaz/liquide.

3. La réaction de carbonylation

i. Aspects théoriques

Dans cette étude, nous nous intéressons aux réactions de couplage carbonylant (la carbonylation), qui met en œuvre un halogénure d'aryle ou de vinyle, catalysées par un métal de transition, avec du monoxyde de carbone (CO) et un nucléophile approprié (Figure 23). La carbonylation a été découverte par Schoenberg et Heck en 1974 [73], et permet d'introduire un groupe carbonyle entre le nucléophile et l'halogénure d'aryle ou de vinyle [74]–[76]. Dans ce cas, le CO constitue une source de carbone attrayante.

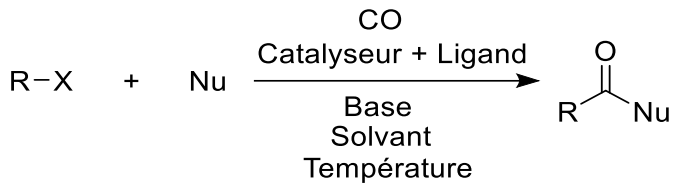


Figure 23 : Réaction d'insertion du carbonyle catalysée par un métal de transition (carbonylation)

Les réactions de carbonylation présentent un grand intérêt dans les secteurs de la chimie fine et de la pharmacie, puisqu'elles peuvent être utilisées comme voie d'accès à un certain nombre de molécules biologiquement intéressantes telles que les amides, les lactames, les esters et les lactones.

Les réactions de couplage carbonylant font intervenir un métal de transition associé à un ligand qui constituent le catalyseur. Le catalyseur utilisé pour de telles réactions est extrêmement important et peut modifier profondément le rendement, la vitesse et la sélectivité de telles réactions. Le catalyseur peut être soit recyclé directement, soit récupéré pour le retraitement. Souvent, il s'agit d'un catalyseur au palladium, offrant une voie de synthèse rapide et économique de plusieurs classes de molécules organiques qui seraient autrement plus difficiles à obtenir. Ils se sont notamment avérés être des catalyseurs polyvalents pour les couplages carbonylants, et sont peu sensibles à l'oxygène et à l'humidité. C'est pourquoi nous avons utilisé un catalyseur au palladium pour les travaux de cette thèse et que nous nous focaliserons sur celui-ci.

Les réactions de carbonylation catalysées par le palladium se déroulent en trois étapes distinctes dans le cycle catalytique, comme le montre la Figure 24:

- L’addition oxydante de l’halogénure d’aryle ou de vinyle sur le catalyseur ;
- L’insertion du CO et sa migration pour former un intermédiaire acyl-Pd ;
- L’attaque nucléophile, suivie rapidement de l’élimination réductrice pour donner le composé carbonyle et régénérer l’espèce catalytique.

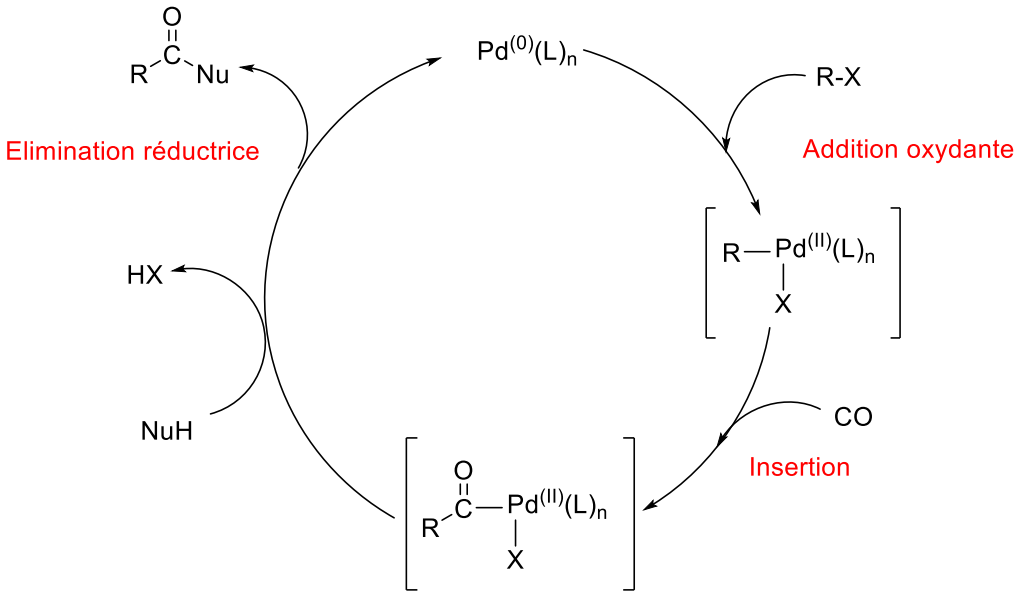


Figure 24: Cycle catalytique de la réaction de carbonylation catalysée au palladium

Les trois étapes de ce cycle peuvent être limitantes en fonction du substrat, du nucléophile, du solvant et des conditions de température et de pression utilisées pour la réaction [77] :

- L'étape d'addition oxydante est sensible aux influences électroniques et stériques, la réaction étant plus facile pour les substrats selon l’ordre : I > Br > Cl.
- L'étape d'élimination réductrice dépend de la nature du nucléophile : les alkylamines primaires ou secondaires, plus nucléophiles, ont tendance à réagir plus rapidement que les amines ou les alcools aromatiques.
- La pression est un facteur clé, en raison de la faible solubilité du CO dans les solvants organiques. Lorsque la pression de monoxyde de carbone est faible, l’étape d’insertion migratoire du CO peut être limitante en raison du faible transport de CO dans la phase liquide. Des pressions généralement plus élevées conduiront à une meilleure insertion du CO, à des vitesses de réaction plus grandes et à de meilleurs rendements. L'augmentation de la pression du CO pour améliorer sa solubilité constitue souvent la première étape dans l'optimisation de telles réactions de carbonylation. Les pressions optimales sont normalement comprises entre 5 et 20 bars. De plus, l’augmentation de la pression favorise la formation de sous-produit à double insertion de CO (formation de ketoamides).

- Les températures sont généralement comprises entre 50 et 150 °C, en fonction du solvant. De manière évidente, les rendements en produits chimiques augmentent avec la température, cependant des températures plus élevées peuvent dégrader le catalyseur.

De plus, le catalyseur (métal et ligand) a une influence particulièrement notable sur le rendement et les vitesses de réaction de carbonylation. Miller et al. ont étudié différents ligands et leur impact sur le rendement de la réaction [77]. Ils ont montré que les catalyseurs phosphine bidentates semblent avoir une plus grande stabilité thermique en produisant moins de Pd(0) « black » que les monodentates et conviennent donc mieux aux réactions de couplage à plus haute température. Parmi les phosphines bidentates, le Xantphos (4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene) (Figure 25) se démarque largement des autres ligands. Son large angle de chélation (108°) permet un environnement flexible qui est important pour la stabilisation du centre métallique, et qui a un effet bénéfique sur la réaction. Le Xantphos est un ligand de choix pour l'aminocarbonylation, donnant des conversions élevées dans des conditions dans lesquelles d'autres ligands phosphine bidentates et monodentates donnent de moins bons résultats.

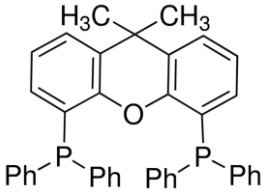


Figure 25: Formule semi-développée du Xantphos

4. La réaction d'aminocarbonylation

i. Aspects théoriques

Comme le montre la Figure 26, l'aminocarbonylation est une réaction de carbonylation où le nucléophile est une amine. Un amide est formé, par le couplage de cette amine et d'un halogénure d'aryle ou de vinyle à une molécule de monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur au palladium. Le cycle catalytique de la réaction est représenté sur la Figure 27.

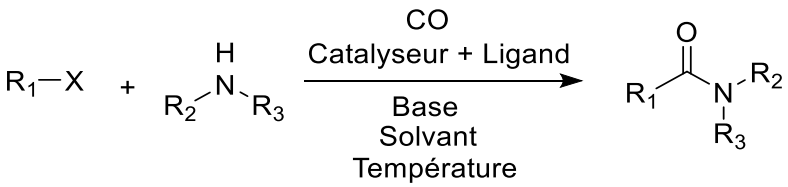


Figure 26: Schéma de la réaction d'aminocarbonylation

Cette réaction est particulièrement intéressante car le motif amide est très souvent rencontré dans les molécules d'intérêt biologique.

La réaction d'aminocarbonylation a été choisie comme réaction modèle pour le développement du procédé microfluidique plasma dont cette thèse fait l'objet.

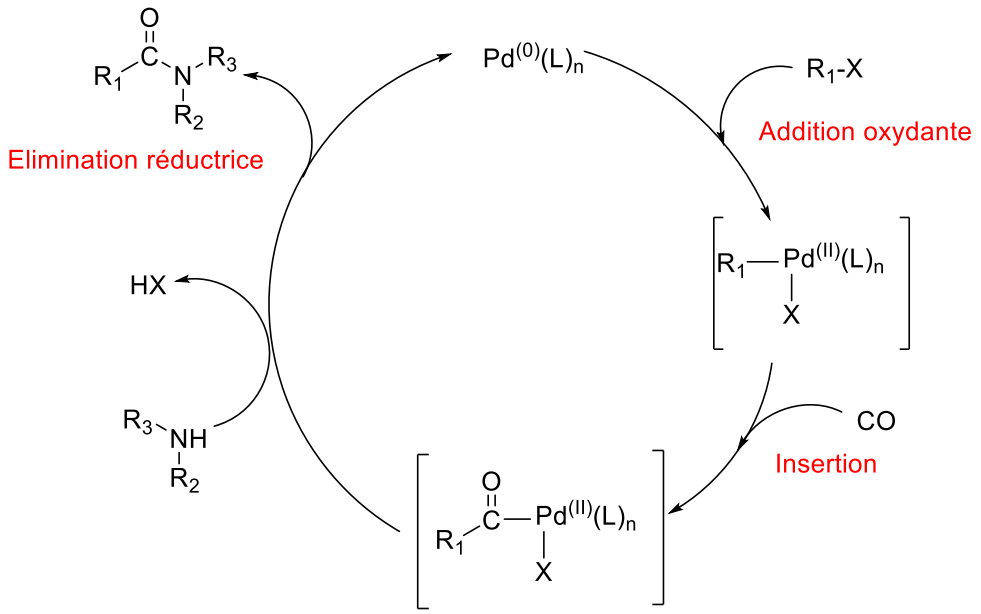


Figure 27: Cycle catalytique de la réaction d'aminocarbonylation catalysée au palladium

5. Etat de l'art de la carbonylation en flux continu

Malgré l'intérêt que suscite la réaction de carbonylation, elle présente l'inconvénient d'utiliser le CO, qui est un gaz hautement toxique et inflammable, nocif pour la santé à des concentrations aussi faibles que 100 ppm.

A l'échelle du laboratoire en réacteur batch, la réaction de carbonylation peut se faire dans deux types de réacteurs selon la pression utilisée pour la réaction. A pression atmosphérique, un ballon à fond rond équipé d'un septum et d'un ballon de baudruche contenant le CO est utilisé. Cette configuration mène souvent à des temps de réaction très longs, en raison de la faible solubilité du monoxyde de carbone dans les solvants organiques courants, mais aussi de la petite aire interfaciale. Dans les cas où la carbonylation est réalisée sous pression pour justement améliorer la solubilité du CO, des autoclaves sont généralement utilisés, en utilisant du CO commercial. Cependant, ces équipements ont l'inconvénient d'être coûteux et de nécessiter des précautions de sécurité particulières.

A plus grande échelle, les réactions de carbonylation sont généralement effectuées dans des autoclaves de plus grand volume, sous forte pression de CO. Or l'énergie libérée en cas de défaillance mécanique/explosion étant proportionnelle au volume, la pressurisation de réacteurs batch à grande échelle constitue un risque majeur.

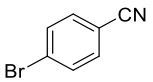
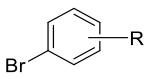
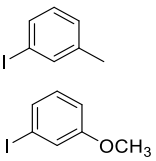
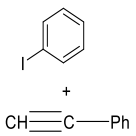
En revanche, la chimie en flux, et plus précisément à l'échelle micrométrique, présente tous les avantages pour mettre en œuvre ce genre de réaction. Comme nous l'avons vu, la microfluidique permet une manipulation sûre des réactifs toxiques et/ou dangereux tel que le CO [78], à la fois grâce au très faible volume de CO mis en œuvre, mais aussi par la diminution de l'énergie cinétique qui serait libérée en cas de défaillance mécanique.

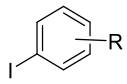
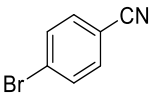
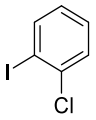
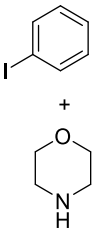
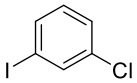
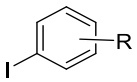
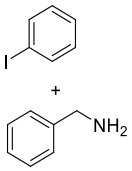
De plus, la faible solubilité de CO, et la faible réactivité qui en résulte, peuvent ainsi être améliorées sans recourir à des pressions excessivement élevées. Ainsi, les microréacteurs sont tout à fait adaptés aux réactions diphasiques gaz-liquide telles que les réactions de carbonylation.

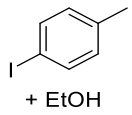
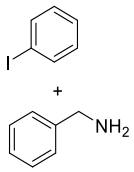
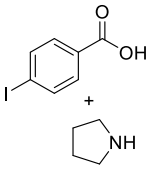
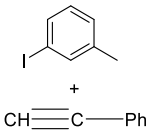
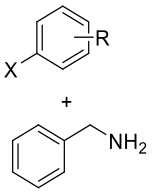
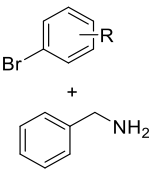
Divers groupes de recherche ont évalué la faisabilité des réactions de carbonylation catalytique utilisant du CO [27], [77]–[94], et des précurseurs du CO [95]–[97], en chimie en flux continu.

i. Carbonylation en flux à partir de CO

Dans cette partie, un état de l'art de la mise en œuvre de réactions de carbonylation à partir de CO en flux est présenté. Les conditions permettant d'atteindre la meilleure conversion ou le meilleur rendement, avec la meilleure sélectivité possible (quand lesdites informations sont disponibles) sont recensées dans le tableau suivant (Tableau 3).

Entrée	Référence	Substrat	Type de réacteur continu	Régime d'écoulement	Température et pression	Temps de séjour	Résultats
1	[79]	Aminocarbonylation  	Réacteur serpentin de 230 µL	Slug	8.3 bars, 140°C	3 min	Conversion 100%, sélectivité en amide de 50%
2			Tube en acier inoxydable (id 5mm, volume 2 mL) rempli de sphères en acier inoxydable	NA	3.4 bars, 130°C	2 min	Conversion 100%
3	[80]	Aminocarbonylation 	Tube-in-tube Téflon® AF-2400 (1,0 mm o.d, 0,8 mm i.d) + réacteur serpentin de 30 mL	Pas d'écoulement biphasique car le CO est dissous dans le dioxane dans le tube-in-tube avant d'atteindre le réacteur serpentin	Pression de CO 6.9 bar, 100°C	38 min	Conversion 100%
4	[81]	Carbonylation  dans un liquide ionique	Tube en acier inoxydable, diamètre interne 1mm, 18m de long (volume 14 mL)	Slug	120°C, 5 bars	12 min	Rendement de 83%, sélectif

5	[82]	Alcoxycarbonylation  + H_2O ou R'OH	Réacteur en flux du commerce : Système Uniqsis FlowSyn, modifié pour utiliser du gaz, ajout d'une Bobine de PTFE	Slug	120°C, 7 bars	4 min	91% de conversion (86% de rendement)
6	[83]	Aminocarbonylation 	Microréacteur gravé en silicium de 78µL	Slug	160°C, 2.7bar	7.1min	100% de conversion et 83% de rendement pour l'amide, Sélectivité 100%
7	[84]	Carboxylation 	Tube-in-tube Teflon AF-2400, CO au milieu à contre-courant	NA	110°C, 17 bars	2h	99% conversion, 90% rendement.
8	[85]	Aminocarbonylation 	Microréacteur XCube (ThalesNano), à lit garni Pd(PPh_3) placé dans une cartouche CatCart™	NA	100°C, 40 bars	?	Sélectivité 100% et conversion 64% Ou Conversion 100% sélectivité 63% pour la mono-insertion – 37% pour la kéto-amide
9	[27]	Methoxycarbonylation  + MeOH	Tube-in-tube en teflon AF-2400 + 3 bobines de 10 mL. Le CO se dissout dans le solvant dans le tube-in-tube, puis le mélange rencontre la phase liquide dans les réacteurs bobines	NA	100°C, 6.9 bars	2h20	93% de rendement et 95% de conversion
		Diméthylaminocarbonylation  + Me_2NH + CO		NA	100°C, 6.9 bars	43 min	93% de rendement
10	[86]	Aminocarbonylation 	Microréacteur (canal semi-circulaire 100µm x 220µm) + Tube PFE (i.d 800µm).	Slug	100°C , 2 bars	10 min	96% rendement

11	**[87]**	Alcoxycarbonylation  + EtOH	Tube in tube, Teflon AF-2400 + 2 bobines de 15 mL	NA	120°C, 12 bars	2h	97% conversion
12	[77]	Aminocarbonylation 	Microréacteur en verre, canal 200 x 75 µm, 5m de long, volume 75µL.	Annulaire	120°C	2 min	Rendement de 94%
13	[88]	Aminocarbonylation 	Microréacteur X-Cube ThalesNano, avec cartouches de catalyseur	NA	100°C, 30 bars	2 min	Conversion de 96%
14	[89]	Carbonylation  dans un liquide ionique	Réacteur tubulaire en acier inoxydable (i.d 1000µm, longueur 18m, 14.1 mL)	Slug	120°C, 3 ou 5 bars	12 min	Conversion 92%
15	[90]	Aminocarbonylation 	Microréacteur en verre, canal 200 x 75 µm, longueur 5m, volume 75µL.	Annulaire	80°C, 2 à 3 bars	2 min	Rendement de 58% avec la bromopyridine et 0% de double-insertion La kéto-amide est le produit majoritaire avec le p-iodoanisole, avec un rapport kéto-amide/amide de 2/1
16	[91]	Aminocarbonylation 	Réacteur tubulaire avec lit catalytique	NA	75°C	12 min	Rendements >99%

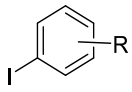
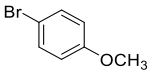
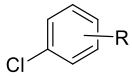
17	[92]	Méthoxycarbonylation  + MeOH	Réacteur Tube-in-Tube Teflon AF-2400 + 3 bobines de 10 mL	Pas d'écoulement biphasique car le CO est dissous dans la phase liquide dans le tube-in-tube avant d'atteindre le réacteur serpentin	100°C, 7 bars	37 min	m-iodotoluène : 90% de conversion avec 10 bars de CO 3-chloroiodobenzene : 93% de rendement et 95% de conversion avec 7 bars de CO.
18	[93]	Carbonylation  + SynGas CO/H2	Réacteur tubulaire 60 mL (i.d 1/8'')	Slug	120°C, 10 bars de CO/H2 (1 :3)	35 min	99% conversion et 98% rendement
19	[94]	Methoxycarbonylation  + MeOH	Réacteur Phoenix de ThalesNano : bobine en acier inoxydable de 40 mL	Malgré l'utilisation d'un régulateur de débit massique, aucun écoulement segmenté n'a été observé. Puisqu'une très faible quantité de CO (2 à 3 équiv.) a été utilisée, le gaz s'est dissous dans la solution à haute pression	170°C, 23 bars	16 min	100% conversion, rendement 96%

Tableau 3 : Etat de l'art des réactions de carbonylation à partir du CO réalisées en flux

On remarquera que, très souvent, des unités de mélange *tube-in-tube* sont utilisées, couplées avec un ou des réacteurs en serpentin (Tableau 3, Entrées 3, 7, 9, 11, 17). Le contacteur *tube-in-tube* est utilisé pour dissoudre le CO dans une première phase liquide, souvent le solvant, avant d'atteindre le réacteur serpentin dans lequel il est mis au contact de la phase liquide organique contenant les réactifs, le catalyseur, et la base. Cette configuration ne donne pas lieu à un écoulement biphasique gaz/liquide.

De plus, dans presque tous les cas, de fortes pressions (>3 bars) et de hautes températures (>100°C) sont utilisées. Les conditions les plus douces qu'il est possible de rencontrer sont 120°C à pression atmosphérique, avec un temps de séjour de 2 min en microréacteur en verre avec un écoulement annulaire, donnant un rendement de 94% (Tableau 3, Entrée 12) [77].

Il a été remarqué que la température et la pression pouvaient influencer les rendements relatifs d'amide et d'a-kétoamide. Une augmentation de la température favoriserait la formation d'amide (Tableau 3, Entrées 6, 8, 12) [77], [83], [85], tandis qu'une pression de CO élevée favoriserait la formation de kéto-amide (Tableau 3, Entrées 1, 2, 4, 6) [79], [81], [83]. La plus haute température requise pour améliorer la sélectivité de l'amide souligne l'avantage de pouvoir effectuer des expériences à des pressions élevées, de manière à augmenter le

point d'ébullition du solvant (Tableau 3, Entrée 6) [83]. Toutefois, en raison du grand nombre de paramètres intervenant dans l'efficacité de la réaction (transfert de matière, cinétiques des réactions intrinsèques en fonction des différents substrats, nucléophiles et catalyseurs utilisés), il est difficile de prédire quelles conditions de température et de pression permettront un rendement optimal. Les conditions optimales de pression et de température dépendront en partie du type de réacteur utilisé puisque c'est lui qui conditionne le transfert de matière gaz-liquide.

Une autre étude, non présentée dans le Tableau 3, portant sur la carbonylation directe du nitrobenzène en phénylisocyanate ($PhNO_2 + 3\ CO \rightarrow PhNCO + 2\ CO_2$) a été décrite dans des réacteurs tubulaires de 0.5 mm et 1 mm de diamètre [98]. Le rapport surface sur volume était deux fois plus élevé dans le tube de 0.5 mm que dans celui de 1 mm de diamètre. Il a été montré que le rendement dépendait du diamètre interne du microréacteur. Pour un même temps de résidence, un rendement deux fois plus élevé a été obtenu dans le tube étroit, en raison des slugs plus courts créés, qui engendrent une plus grande surface d'échange gaz/liquide. La concordance quantitative entre l'augmentation du rapport S/V et celle du rendement suggère que la réaction se fait dans le régime contrôlé par transfert de matière, c'est-à-dire que la vitesse de réaction globale est déterminée principalement par le transfert de matière de CO dans le liquide.

Gong et al. ont montré dans des études antérieures que le régime annulaire engendrait un temps de réaction trop court, et des traces indésirables de palladium métallique s'accumulaient à la surface des canaux. Ils ont de ce fait privilégier le régime d'écoulement en slug pour augmenter le temps de réaction et empêcher l'agrégation de palladium (Tableau 3, Entrée 10) [86]. Rahman et al. ont également pris le parti de l'écoulement slug, déclarant qu'il permettrait une plus grande surface spécifique entre le CO et la phase liquide et que cela faciliterait la diffusion du CO (Tableau 3, Entrée 14) [89].

A contrario, Miller et al. sont partisans de l'écoulement de type annulaire, qui d'après eux, fournirait une plus grande surface de contact gaz-liquide (Tableau 3, Entrées 15, 12) [77] [90], et qu'il serait plus facile à reproduire par rapport à l'écoulement en slug qui est difficile à contrôler sur la longueur de l'échelle de temps expérimentale.

Une autre étude particulièrement intéressante d'automatisation d'un procédé microfluidique de carbonylation a été menée par Noël et al. (non présentée dans le Tableau 3). Ils ont développé un système microfluidique entièrement automatisé capable d'empêcher l'encrassement des microcanaux dû aux réactifs solides et la précipitation des produits via une activation acoustique [99]. Les réactions d'aminocarbonylation de plusieurs substrats et de plusieurs amines ont été étudiées, et des conversions totales ont été obtenues avec des temps de séjour compris entre 20 s et 5 min.

Pour finir, il a été observé que l'augmentation de la pression de CO entrainait la désactivation du palladium, de par la nature π-acide du CO pouvant agir en tant que ligand du palladium. Le CO et le palladium formeraient des clusters de pd-carbonyle, et qui pourraient former irréversiblement du palladium « black » (Tableau 3, Entrées 7 et 18) [93] [84].

ii. Carbonylation en flux à partir de précurseurs de CO

Bien que la chimie en flux apporte de nombreux avantages d'un point de vue sécurité concernant la réaction de carbonylation par rapport aux réacteurs batch, une bouteille de CO externe (avec tous les problèmes de sécurité associés) est toujours nécessaire. Une approche alternative est la génération à la demande de CO à partir de précurseur, qui viendrait alors améliorer en tout point de vue le procédé de carbonylation en flux.

Différentes sources de CO ont été utilisées avec succès en réacteurs discontinus, pour la réalisation *ex-situ* de la réaction de carbonylation, comme par exemple les complexes métal-carbonyle, les aldéhydes, les formamides, les anhydrides formiques, les formiates d'aryle et la N-formyl saccharine. Cependant, peu de procédés de carbonylation simples et efficaces en flux sans utilisation d'une alimentation externe en gaz CO ont été rapportés.

Les premiers furent Alonso et al. [96], qui rapportent la première réaction de carbonylation en flux utilisant des formiates d'aryle, tels que le 2,4,6-trichlorophényl formate, comme précurseur de CO. D'excellentes conversions (>90%) de plusieurs iodures d'aryle ont été obtenues dans le réacteur à flux commercial Vapourtec de 2 mL, à une pression de 17 bars, à 150°C, avec un temps de séjour de 5 min.

Hansen et al. ont également synthétisé le CO à partir de NaOH et de chlorure d'oxalyle dans un réacteur *tube-in-tube*. Alors que la solution de NaOH et de chlorure d'oxalyle s'écoulait dans le tube central du réacteur, le CO diffusait à travers la membrane en Téflon au fur et à mesure de sa production, pour réagir avec la phase liquide qui s'écoulait à contre-courant dans le tube co-axial externe. Un réacteur en serpentin a été placé en aval pour prolonger le temps de séjour (Figure 28). Des réactions de methoxycarbonylation, d'alkoxycarbonylation et d'aminocarbonylation d'iodures de vinyle et d'aryle ont été menées avec succès pour fournir les produits carbonylés correspondants avec de bons rendements [95]. La réaction d'aminocarbonylation du 1-Iodo-3-nitrobenzene avec la propylamine a été menée à 120°C, à 7.2 bars, pendant un temps de séjour de 80 min et a donné 74% de conversion.

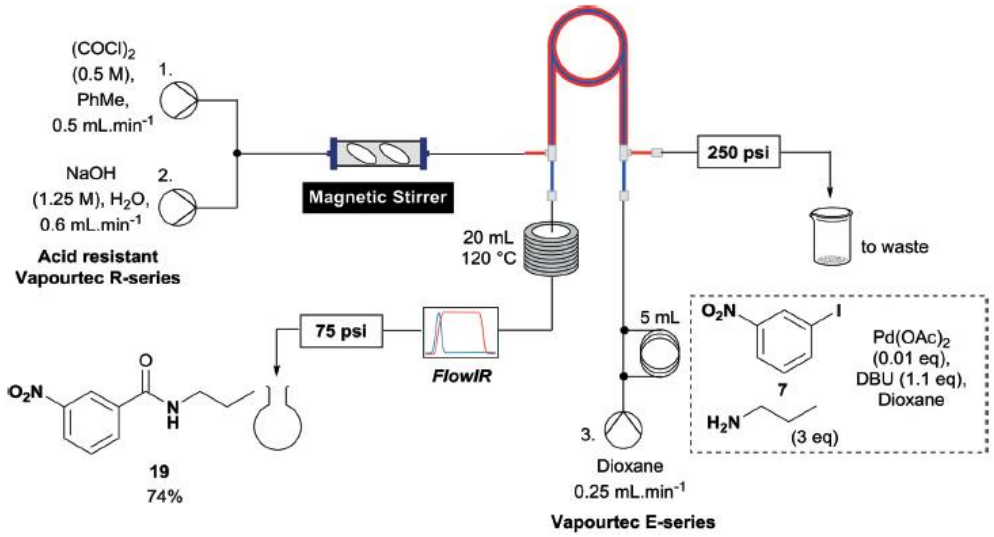


Figure 28: Schéma du montage expérimental pour la réaction de d'aminocarbonylation à partir de NaOH et de chlorure d'oxalyle [95]

Enfin, Skrydstrup et Ryu. ont synthétisé le CO à partir de la réaction de Morgan (déshydratation de l'acide formique par l'acide surfurique HCOOH + H_2SO_4 → CO + H_2O), qu'ils ont ensuite fait réagir par réactions de carbonylation catalysées par le palladium [97]. La réaction d'aminocarbonylation du p-iodoanisole et de la N-hexylamine a été menée en utilisant un système « *tube-in-tube* » à 80°C, avec un temps de séjour de 2h42. Une solution d'acide formique et de H_2SO_4 circulait à travers le tube interne pour générer du CO, traversant la membrane perméable aux gaz où il pouvait réagir avec le mélange réactionnel contenu dans le tube externe (Figure 29). Un rendement de 81% a été obtenu. Grâce à la membrane en téflon perméable seulement au gaz, cette étude a été la première à réaliser une carbonylation en présence d'acide sulfurique, habituellement difficile à cause des réactions parasites que provoque le mélange de l'acide sulfurique avec de la triéthylamine (réaction acide/base).

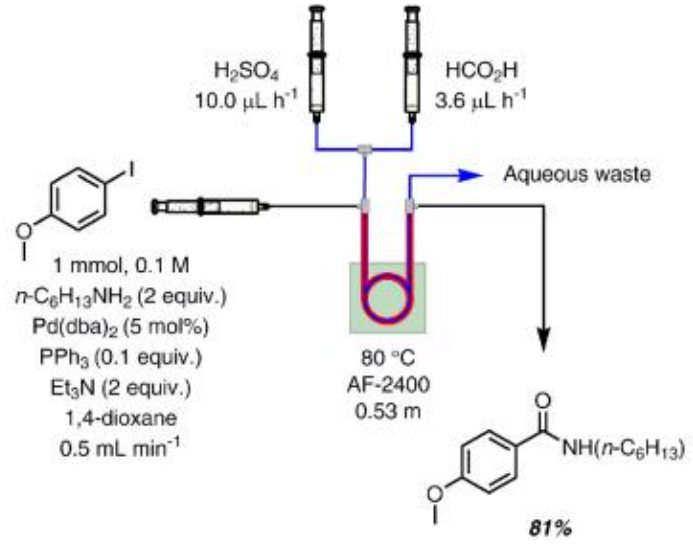


Figure 29: Schéma du montage expérimental pour la réaction de d'aminocarbonylation à partir de la déshydratation de l'acide formique par l'acide sulfurique. Schéma issu de [27]

Pour conclure, aucune étude de carbonylation en flux à partir de CO_2 en tant que précurseur n'a été menée, certainement à cause de la très haute énergie nécessaire à la décomposition du CO_2 en CO. Les précurseurs précédemment présentés ont l'inconvénient d'être des produits chimiques plus chers (en obtention, en atome, et en toxicité), alors que le CO_2, lui, est très bon marché, puisqu'il peut s'agir d'un déchet valorisable, et est très peu toxique.

II. Etudes préliminaires

La réaction « modèle » d'aminocarbonylation qui a été choisie pour l'étape d'incorporation du CO dans une molécule organique est présentée en Figure 30. Elle met en œuvre le p-iodoanisole, qui est le substrat, la N-hexylamine, et le monoxyde de carbone, qui sont les trois réactifs de cette réaction. Le système catalytique est composé de Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) ($Pd(dba)_2$) (5 %mol), de 4,5-bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene (Xantphos) (10 %mol) qui est le ligand du catalyseur. La triéthylamine (Et_3N) est utilisée en tant que base pour la régénération du catalyseur au palladium. Le produit obtenu est l'amide N-hexyl-4-methoxybenzamide que l'on nommera « amide **1** ». Le solvant utilisé est le dioxane. La réaction est chauffée.

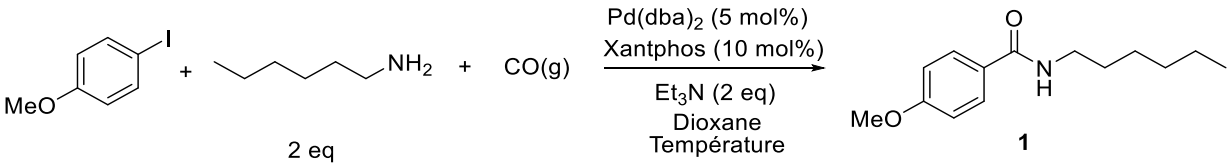


Figure 30: Schéma de la réaction d'aminocarbonylation du p-iodoanisole

Cette réaction a été choisie car elle est beaucoup décrite dans la littérature, et est très efficace en termes d'incorporation de CO. Même en cas de très faible quantité de CO disponible, la totalité du CO est incorporée dans la réaction. De plus, elle a l'avantage d'être modulable, puisqu'en changeant le substrat (p-iodoanisole), d'autres molécules organiques d'intérêt biologique peuvent être synthétisées.

Cette réaction a d'abord été étudiée en procédé discontinu (procédé batch), puis en procédé continu en microréacteur, afin de pouvoir comparer les performances de la réaction entre ces deux procédés.

1. Aminocarbonylation en réacteur batch

i. Influence du réacteur et de la température

L'influence du réacteur batch et de la température initiale du dioxane sur la cinétique de montée en température du mélange réactionnel a été étudiée. Deux réacteurs batch ont été comparés : un ballon de 100 mL, et un ballon de 25 mL ; et le dioxane a été ajouté en dernier au reste des matières premières à deux températures différentes : 90°C ou température ambiante. Un thermomètre plongé dans chacun des ballons a permis un suivi de la température en fonction du temps, à partir du moment où le dioxane a été ajouté au réacteur.

La phase liquide a été préparée selon le protocole décrit dans la section [Chapitre 1 – III – 1 - i] en utilisant les quantités de matière indiquées dans le Tableau 4 pour le ballon de 25 mL et dans le Tableau 5 pour le ballon de 100 mL, à la seule différence que le dioxane était ajouté à la fin. Un agitateur magnétique a été ajouté dans le réacteur au moment de la pesée de matières premières solides ; et un thermomètre a été introduit dans le septum fermant le ballon (étape 1 de la Figure 31). Dans le cas du dioxane chauffé à 90°C, la quantité nécessaire de dioxane anhydre (voir section [Chapitre 1 – III – 1 - i]) a été chauffée à part à 90°C avec un chauffe-ballon sous argon. Le ballon de baudruche d'argon a été remplacé par un ballon de baudruche de CO, et l'atmosphère du réacteur a été purgé avec le CO en plantant une aiguille et en pressant le ballon de baudruche du CO (étape 2 de la Figure 31). Puis, le dioxane anhydre (chauffé à 90°C ou à température ambiante) a été ajouté en retirant légèrement le septum de manière à toujours garder l'atmosphère inerte dans le ballon en verre, sous le poids de l'argon (de densité 1.39). Le ballon est placé rapidement dans un chauffe-ballon à 90°C (t=0), et le chronomètre enclenché (étape 3 de la Figure 31). Un suivi de la température toutes les 30 secondes pendant 30 min a été réalisé. Les résultats sont présentés sur la Figure 32.

	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mmol)	Masse (mg)	Densité (g/mL)	Volume (mL)	Volume (µL)	Concentration (mmol/mL)
$Pd(dba)_2$ (s)	575	0.0125	7.19				4.2×10^{-3}
Xantphos (s)	262.29	0.025	6.56				8.3×10^{-3}
p-iodoanisole (s)	234.03	0.25	58.51				8.3×10^{-2}
Dioxane (l)	88.10	35.07	3090	1.03	3	3000	11.69
N-hexylamine (l)	101.19	0.5	50.595	0.77	0.0657	65.7	0.17
Et_3N (l)	101.19	0.5	50.595	0.73	0.0697	69.7	0.17

Tableau 4: Quantités de matière utilisées pour la réaction d'aminocarbonylation en réacteur batch de 25 mL

	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mmol)	Masse (mg)	Densité (g/mL)	Volume (mL)	Volume (µL)	Concentration (mmol/mL)
$Pd(dba)_2$ (s)	575	0.0250	14.38				4.2×10^{-3}
Xantphos (s)	262.29	0.050	15.91				8.3×10^{-3}
p-iodoanisole (s)	234.03	0.50	117.02				8.3×10^{-2}
Dioxane (l)	88.10	70.15	6180	1.03	6	6000	11.69
N-hexylamine (l)	101.19	1.0	101.19	0.77	0.1314	131.4	0.17
Et_3N (l)	101.19	1.0	101.19	0.73	0.1394	139.4	0.17

Tableau 5 : Quantités de matière utilisées pour la réaction d'aminocarbonylation en réacteur batch de 100 mL

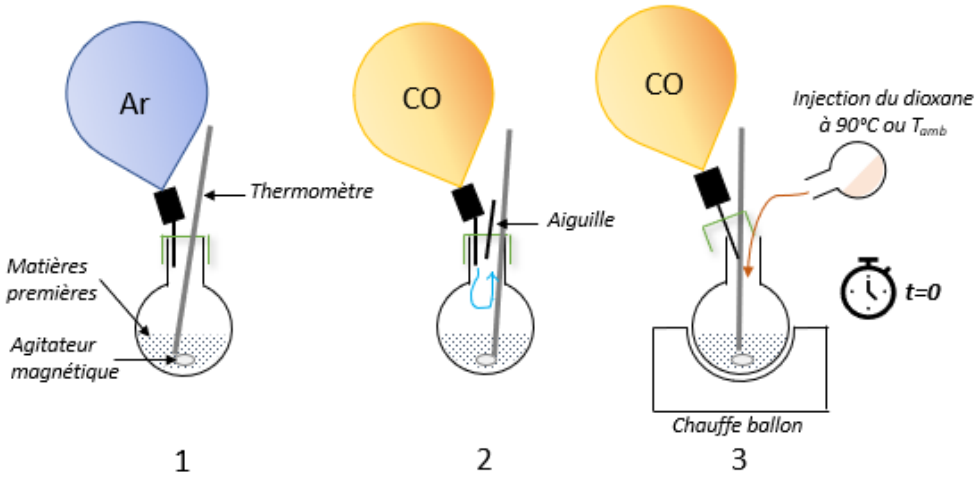


Figure 31: Etapes de préparation de la phase liquide réactionnelle

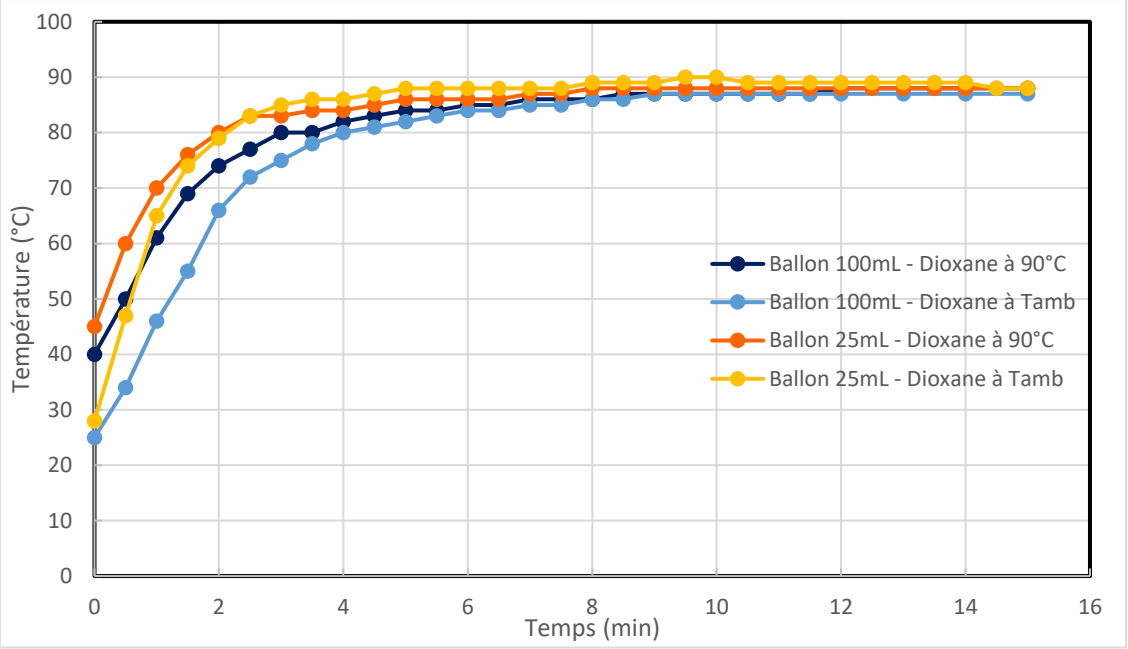


Figure 32: Résultats de l'étude de l'influence du réacteur batch et de la température initiale du dioxane sur la cinétique de montée en température du mélange réactionnel, avec maintien à 90°C

On observe que la taille du ballon a un impact sur la montée en température : plus le ballon est petit, plus la température augmente rapidement, ce qui est logique. En procédé batch, les transferts de chaleur sont d'autant plus efficaces que le réacteur est petit, la quantité de chaleur transférée par unité de volume du réacteur étant directement proportionnelle au ratio S/V.

De plus, pour les deux réacteurs, la montée en température est plus rapide lorsque le dioxane à 90°C est ajouté, ce qui est logique également. La température du milieu réactionnel atteint la température de consigne au bout de 2 min environ dans le ballon de 25 mL, et au bout de 6 min environ dans le ballon de 100 mL.

ii. Influence de la température initiale du dioxane et du temps sur la conversion du substrat

Ensuite, l'influence de la température initiale du dioxane et du temps de réaction sur la conversion du substrat en amide **1** a été étudiée, en utilisant le réacteur batch de 25 mL.

La phase liquide a été préparée selon le protocole décrit dans la section [Chapitre 1 – III – 1 - i] en utilisant les quantités de matière indiquées dans le Tableau 4, à la seule différence que le dioxane anhydre (chauffé à 90°C ou à température ambiante) était ajouté à la fin. Un agitateur magnétique a été ajouté dans le réacteur au moment de la pesée de matières premières. Le ballon de baudruche d'argon a été remplacé par un ballon de baudruche de CO et l'atmosphère du réacteur a été purgé en plantant une aiguille et en pressant le ballon de baudruche du CO (étape 2 de la Figure 33). Puis, le dioxane anhydre (chauffé à 90°C ou à température

ambiante) a été ajouté en retirant légèrement le septum de manière à toujours garder l'atmosphère inerte dans le ballon en verre, sous le poids de l'argon (de densité 1.39). Le ballon fût vite placé dans un chauffe-ballon (t=0), et le chronomètre enclenché (étape 3 de la Figure 33). Des échantillons de 0.1 mL ont été prélevés à différents temps, versés dans des ballons de 10 mL et placés dans un bain de glace pour stopper la réaction (étape 4 de la Figure 33). Les ballons contenant le produit ont été mis à la rampe à vide, puis analysés par ^{1}H RMN, selon le protocole décrit dans la section [Chapitre 1 – III – 1 - iii].

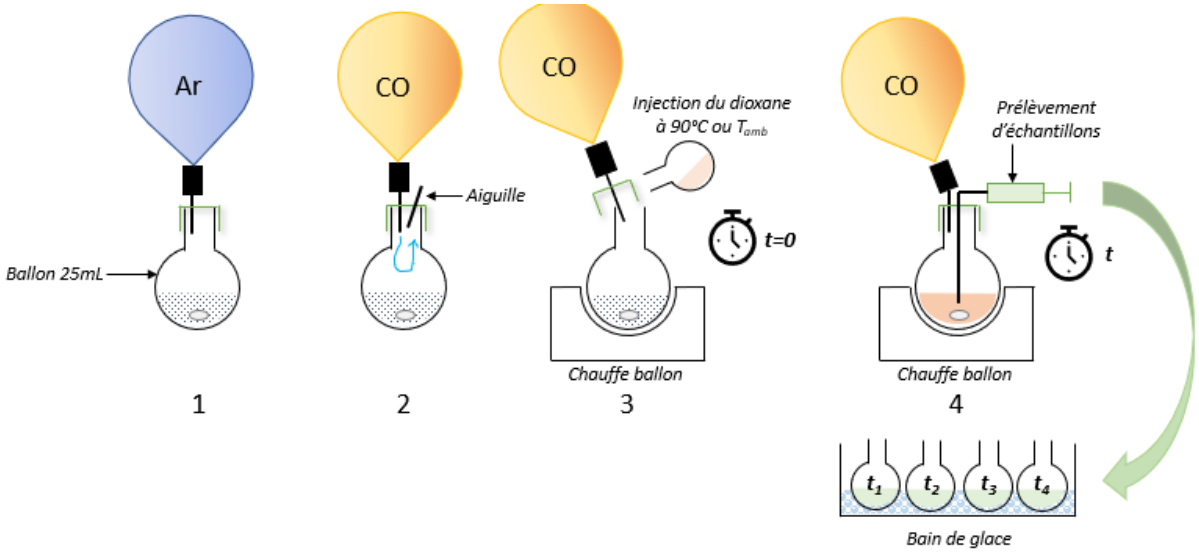


Figure 33 : Schéma du protocole pour l'étude de la température initiale du dioxane et du temps sur la conversion du substrat

Une conversion totale du substrat en amide **1** a été obtenue au bout de 1 min dans le cas où le dioxane à 90°C a été ajouté. Dans le cas du dioxane à température ambiante, la conversion du substrat en amide **1** était de 54% après 5 min, et totale après 15 min. Les résultats sont représentés sur la Figure 34.

On constate tout d'abord que le fait d'ajouter le dioxane chaud change la cinétique de la réaction, ce qui montre qu'une élévation de la température accélère la réaction d'aminocarbonylation en batch.

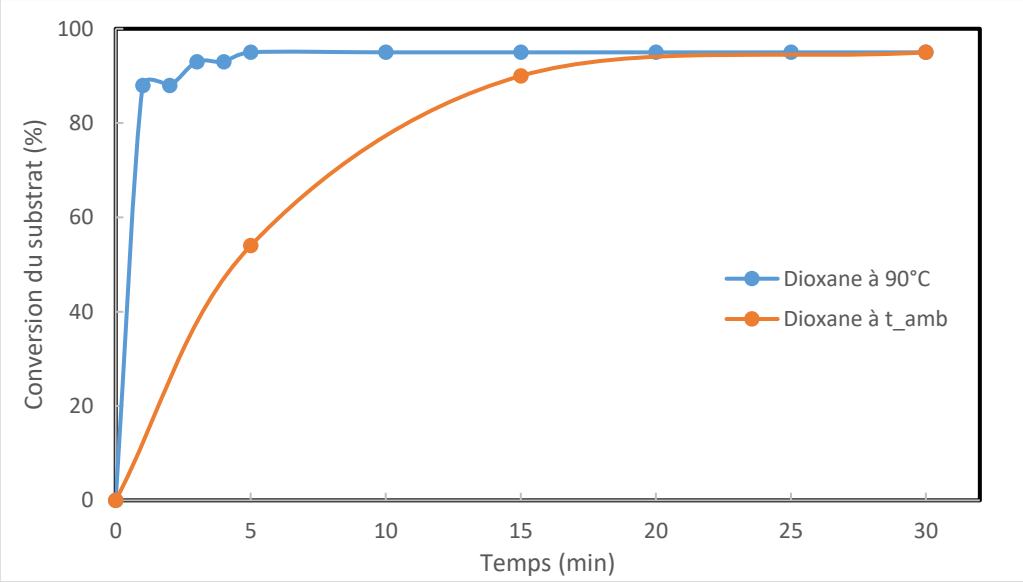


*Figure 34 : Conversion du substrat en amide **1** en fonction du temps et de la température du dioxane, en réacteur batch*

De plus, la réaction est plutôt rapide puisqu'après 1 minute à 90°C une conversion totale est déjà presque obtenue (88%). La réaction d'aminocarbonylation étant rapide, l'étape limitante pourrait être le transfert de CO en phase liquide, et cette réaction est donc intéressante à effectuer en microréacteur pour intensifier les échanges de matière au niveau de l'interface gaz/liquide.

2. Microréacteurs

Comme il a été vu dans la section [Chapitre 1 – I – 1], la microfluidique apporte de nombreux avantages pour la mise en œuvre de réactions chimiques. Afin d'améliorer l'efficacité de la réaction d'aminocarbonylation précédemment étudiée en batch, celle-ci a été mise en œuvre en système microfluidique. Deux microréacteurs différents ont été utilisés et comparés : un microréacteur « commercial » de la marque Syrris, et un microréacteur conçu par l'équipe de recherche 2PM de l'IRCP. Une étude de l'écoulement gaz/liquide a été réalisée dans chacun de ces réacteurs, ainsi que l'étude de la réaction d'aminocarbonylation à partir de CO commercial. Dans la partie qui va suivre, le design des deux microréacteurs et les résultats de ces études seront explicités.

i. Microréacteur Syrris

Présentation du microréacteur

Le microréacteur Syrris, de la gamme Asia, est un réacteur continu en verre transparent, d'un volume de 250 µL. Un support (Chip Header, Figure 35) est fixé sur la puce en verre, permettant le raccordement rapide des tubes de fluides 1/16''. Le microréacteur possède 3 entrées, dont la disposition est schématisée sur la Figure 36. Des bouchons d'obturation de puce peuvent être placés dans le Chip Header pour réduire le nombre d'entrées utilisées. Il possède une seule sortie. Il offre une large gamme de température (-20°C à 250°C) et peut résister à 30 bars de pression. Le microcanal a une forme d'ellipse de dimension 300 x 250 µm pour la partie mélange, et 400 x 250 µm pour la partie réactionnelle (Figure 36).

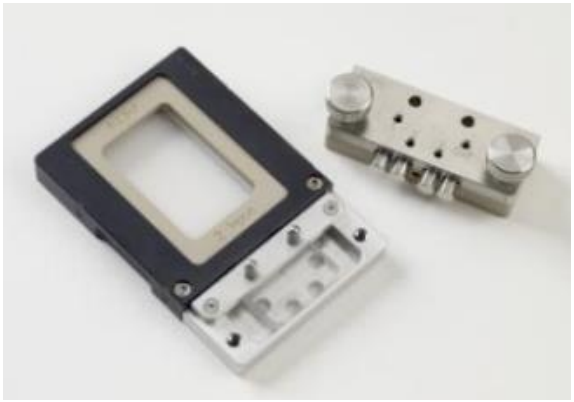


Figure 35: Photographie du microréacteur Syrris avec le support Chip Header

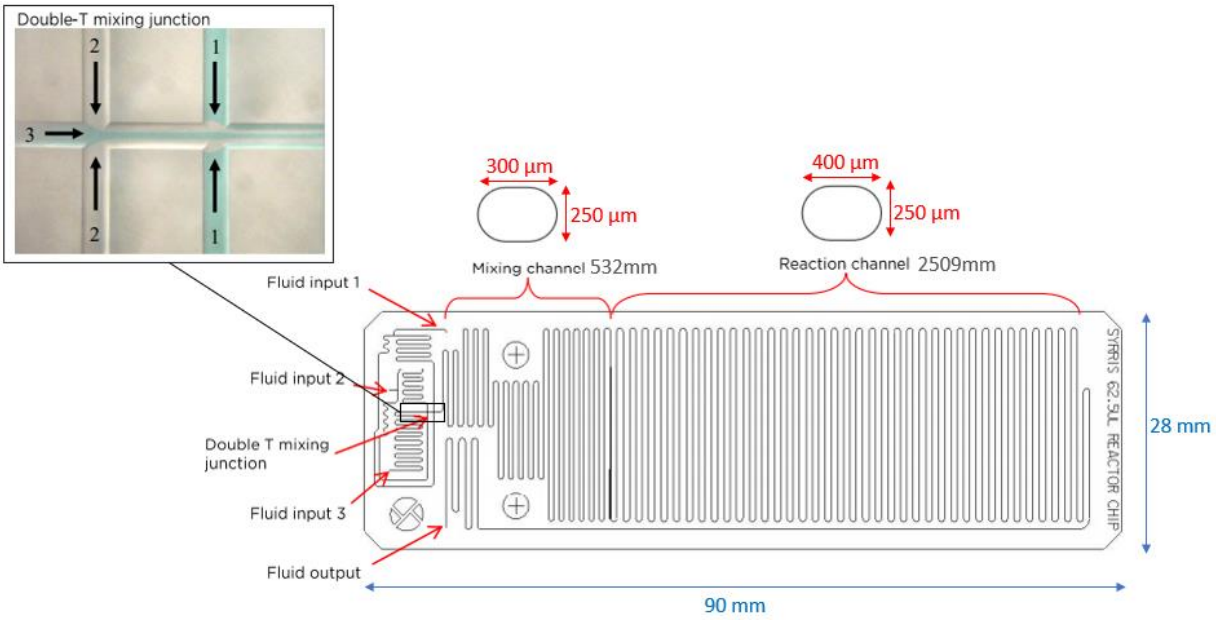


Figure 36: Schéma des microcanaux du microréacteur Syrris 250 µL

Etude de l'écoulement gaz/liquide

Comme le rappelle la Figure 37, il existe différents régimes d'écoulement gaz/liquide en microréacteur : écoulement à bulles, écoulement « slug », écoulement intermittent et écoulement annulaire, selon la vitesse superficielle du gaz et la vitesse superficielle du liquide. Cependant, ces cartes de régime d'écoulement sont dépendantes des conditions expérimentales utilisées, comme la géométrie des microcanaux, la géométrie du mélangeur, les caractéristiques physico-chimiques de la phase gaz et de la phase liquide, la température, la pression, etc… Il existe donc autant de cartes de régime d'écoulement que de solutions existantes à la mise en œuvre d'un écoulement gaz/liquide.

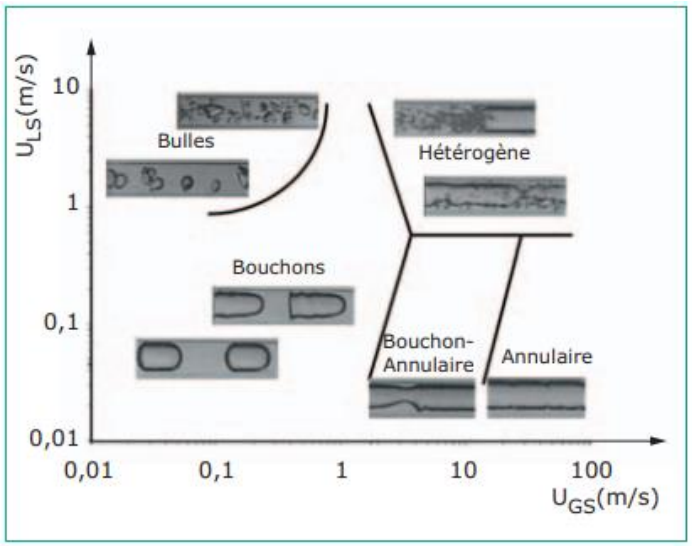


Figure 37: Exemple d'une carte de régimes d'écoulement gaz-liquide (air-eau) dans un microcanal circulaire, d = 1.097 mm (d'après [68])

Nous avons donc voulu établir la carte de régime d'écoulement gaz/liquide, spécifique à nos conditions expérimentales et au microréacteur Syrris. Pour cela, les mêmes conditions expérimentales que celles employées pour la réaction d'aminocarbonylation ont été utilisées, c'est-à-dire à 80°C, avec du dioxane en tant que phase liquide, et du monoxyde de carbone en tant que phase gazeuse. Pour des raisons d'économie, nous avons décidé de ne pas inclure les réactifs ni le catalyseur dans la phase liquide.

Le matériel utilisé a été commercialisé par Syrris et appartient à la même gamme que le microréacteur (Asia). L'application de la température à 80°C a été possible grâce à un module de chauffage (Asia Chip Climate Controller) dans lequel était inséré le microréacteur en verre de 250 µL Syrris (Figure 38). Le débit liquide a été établi en utilisant les pompes seringues (Asia Syringe Pump) (Figure 38), possédant un capteur de pression intégré, et permettant une plage de débit de 1.0 µL à 10 mL/min. Les données de pression de la pompe en fonction du temps sont enregistrées sur le disque dur du Asia Chip Climate Controller. Le monoxyde de carbone à partir de bouteille a été utilisé, et son débit de gaz a été contrôlé à l'aide d'un contrôleur de débit massique Bronkhorst EL-FLOW PRESTIGE FG-110C. La phase liquide entrante a été connectée sur l'entrée 1 du microréacteur, et la phase gazeuse entrante sur l'entrée 3, l'entrée 2 étant obstruée. La sortie du

microréacteur a été plongée dans un flacon, le dioxane y est récupéré pendant que le CO s'échappe sous la hotte.

Une large gamme de débits de CO et de dioxane a été étudiée, entre 10 à 300 µL/min pour le débit de dioxane, et entre 100 µL/min et 3 mL/min pour le débit de CO, sans l'utilisation d'une contre-pression en sortie du microréacteur. Le montage expérimental dans son ensemble est schématisé sur la Figure 39.



Figure 38: Photographies du système microfluidique commercialisé par Syrris, composé du module de pompes seringues (Asia Syringe Pump), du module de chauffage (Asia Chip Climate Controller) et du microréacteur en verre de 250 µL.

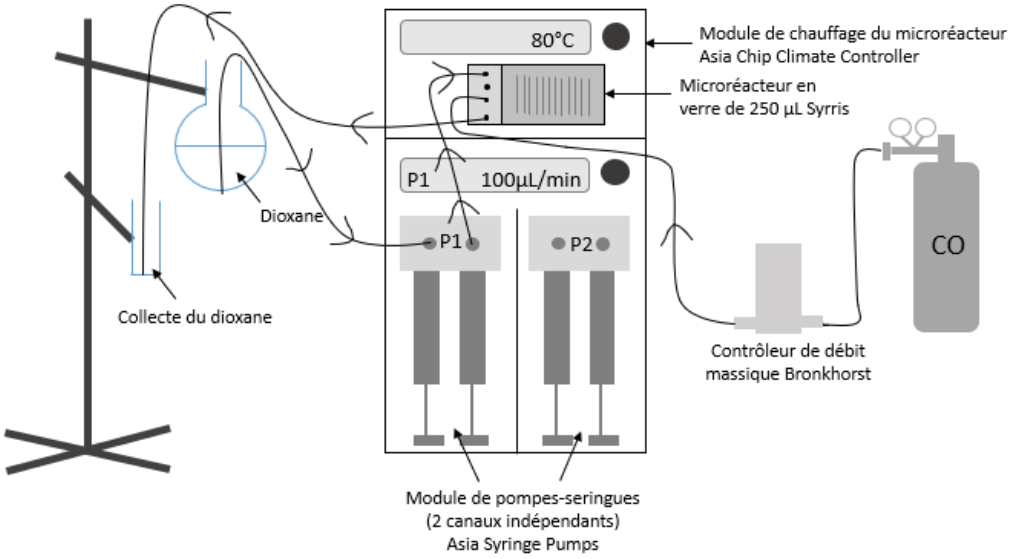


Figure 39: Schéma du montage expérimental pour l'étude de l'écoulement CO/dioxane dans le microréacteur Syrris

Les propriétés physico-chimiques du dioxane et du CO sont présentées dans le Tableau 6. Elles sont notamment utiles pour calculer des nombres sans dimension tels que les nombres de Reynolds ou Capillaire, et ainsi savoir les forces dominantes et le régime d'écoulement. A noter que la température d'ébullition du dioxane à pression atmosphérique est de 101 °C.

	Température (°C)	**Masse volumique ρ (à 20°C) (kg/m³)**	**Tension superficielle (N/m)**	**Viscosité (Pa.s)**
Dioxane (l)	20	1034.03	3.37×10^{-2}	1.30×10^{-3}
	80	965.03	2.51×10^{-2}	5.63×10^{-4}
CO (g)	20	1.15	NA	1.74×10^{-5}
	80	0.95	NA	2.01×10^{-5}

Tableau 6: Propriétés physico-chimiques du dioxane et du CO à 20°C et 80°C

Le nombre de Reynolds estime l'importance relative entre les forces d'inertie et les forces visqueuses, et se calcule selon

$$Re = \frac{\rho u L}{\mu}$$

Où ρ (kg/m³) est la masse volumique du fluide, u la vitesse du fluide (m/s), L la dimension caractéristique (m), et µ la viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

Le nombre Capillaire compare les effets de la viscosité et de la tension superficielle, et se calcule selon :

$$Ca = \frac{\mu u}{\gamma}$$

Où γ est la tension superficielle de fluide (N/m).

Le Tableau 7 présente les valeurs des nombres de Reynolds et Capillaire du dioxane pour le débits utilisé les plus élevés, c'est-à-dire 300 µL/min, à 80°C et 20°C. La vitesse du fluide u a été obtenue en divisant le débit volumique du fluide (m^3/s) par la section du microcanal de réaction A (m^2) selon la Figure 36. La longueur caractéristique L a été choisie comme étant le diamètre hydraulique, calculée selon la formule :

$$L = \frac{4A}{P_{mouillé}}$$

Où $P_{mouillé}$ (m) est le périmètre mouillé du microcanal.

	Température (°C)	**Nombre de Reynolds**	**Nombre Capillaire**
Dioxane (l)	20	15	2.5×10^{-3}
	80	33	4.8×10^{-5}

Tableau 7 : Calcul des nombres adimensionnels de Reynold et Capillaire pour le dioxane à 300 µL/min e à 20°C et 80°C

Les nombres de Reynolds et Capillaire montrent que le régime d'écoulement est bien laminaire, et que les forces interfaciales sont dominantes pour le dioxane.

L'écoulement a été observé à travers la fenêtre du module de chauffage (Figure 38), et la pression de la pompe enregistrée a été récupérée sur clé USB. La courbe de la pression en fonction du temps a pu être tracée.

Pour la plupart des couples [débit de CO – débit de dioxane] utilisés, des variations de pression importantes ont été observées. Ces variations de pression en fonction du temps ont l'allure de « pics » très angulaires (Figure 40), où chaque pic s'assimile à une sorte de « cycle » de pressurisation/dépressurisation. Chaque moment de ce cycle se caractérise par un comportement particulier de l'écoulement gaz/liquide. Pendant la phase du cycle représenté par « 1 » sur la Figure 40, correspondant à la montée en pression, de longues bulles de gaz (ou « slug » de gaz, la phase liquide étant la phase continue) s'écoulent dans le microréacteur (Figure 41). Plus la pression augmente et plus les slugs de gaz sont accélérés. Pendant la phase du cycle représenté par « 2 », les slugs de gaz sont très rapides. Pendant la phase du cycle représenté par « 3 », les slugs vont tellement vite qu'une sorte de « flash » apparait dans le microréacteur. Puis le cycle reprend du début.

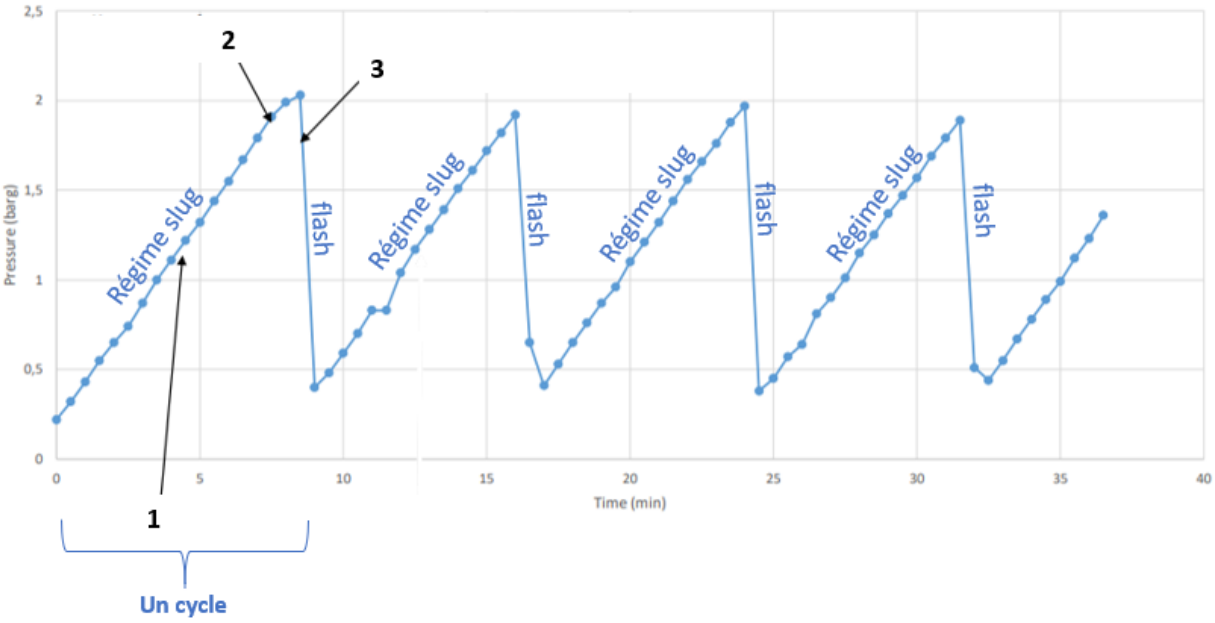


Figure 40: Courbe de pression de la pompe en fonction du temps, pour un débit de CO de 400µL/min et un débit de dioxane de 25 µL/min

La Figure 41 ci-après est une photographie d'un écoulement dioxane/CO en régime « slug ». On peut tout d'abord observer sur la photographie que l'écoulement en slug est irrégulier avec des tailles de slugs de gaz et de liquide qui diminuent entre l'entrée et la sortie du réacteur.

La diminution de taille des slugs de liquide le long du microréacteur pourrait s'expliquer par une vaporisation du dioxane en phase gaz et d'une compression du gaz. En effet, à 80°C, la pression de vapeur saturante du dioxane est d'environ 0.51 bar [100], et d'après la loi de Raoult, la fraction molaire de dioxane dans la phase gazeuse est égale à :

$$x^{g}_{dioxane} = \frac{x^{l}_{dioxane} \times P^{sat}_{vap\ dioxane}}{P}$$

Où $x^{g}_{dioxane}$ est la fraction molaire du dioxane dans la phase gazeuse, $x^{l}_{dioxane}$ la fraction molaire du dioxane dans la phase liquide (ici égal à 1), $P^{sat}_{vap\ dioxane}$ la pression de vapeur saturante du dioxane à la température de l'expérience, et P la pression totale du système.

Comme la pression est plus grande à l'entrée du microréacteur qu'en sortie, cela induit une fraction molaire de dioxane dans la phase gaz plus faible en entrée qu'en sortie. Autrement dit, plus le dioxane liquide s'approche de la sortie du microréacteur, et plus il est vaporisé, ce qui se traduit par une diminution de la taille des slugs de liquide. La diminution de la taille des slugs de gaz que l'on observe par la même occasion pourrait s'expliquer par une compression du gaz causée par l'augmentation de la pression du système pendant la phase du cycle représentée par « 1 » sur la Figure 40.

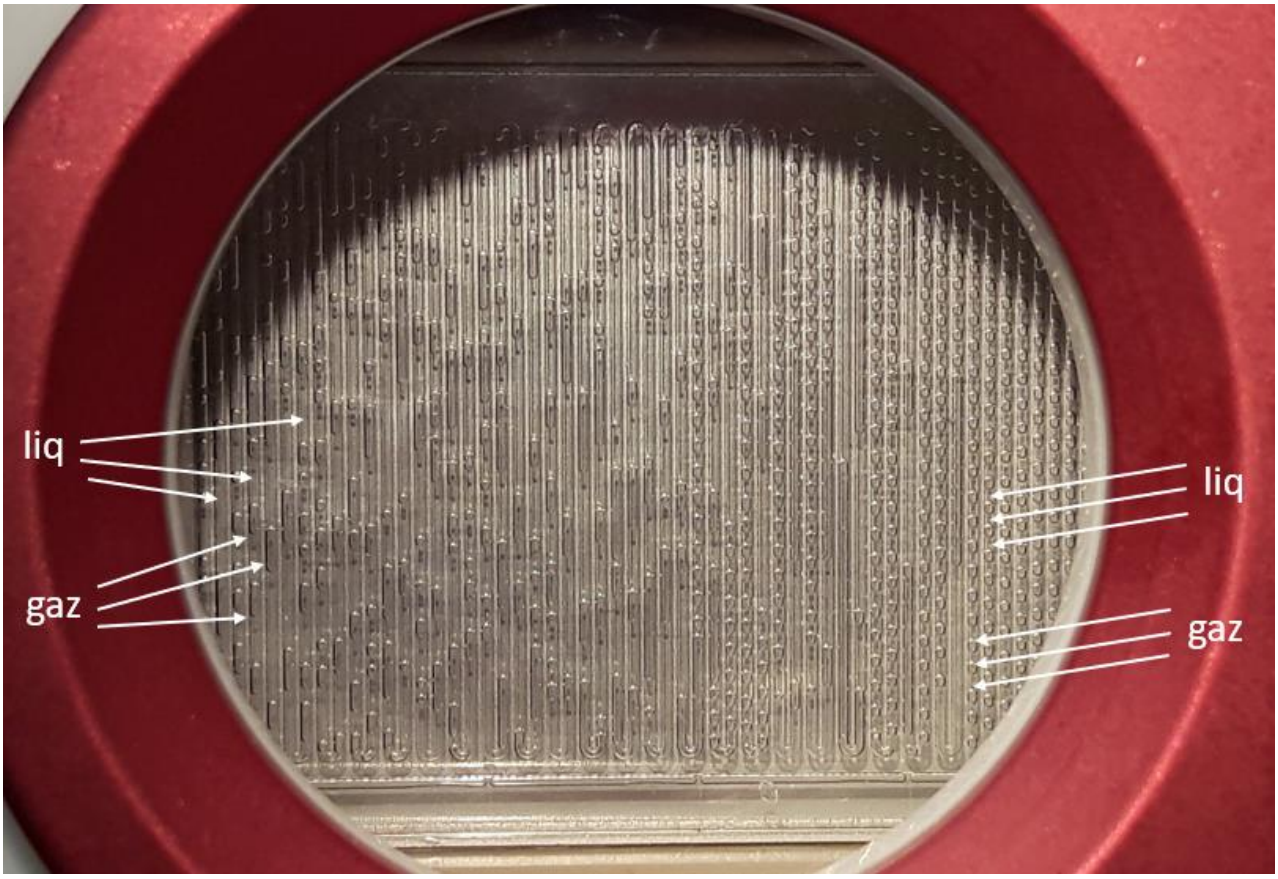


Figure 41: Photographie de la fenêtre du Asia Chip Climate Controller dans lequel est inséré le microréacteur Syrris 250 µL, où l'on peut voir les slugs de gaz dans le liquide

Lors d'un écoulement gaz/liquide, le ratio entre la pression de liquide et la pression du gaz est primordial pour obtenir un écoulement stable. Dans notre cas, il semblerait que le phénomène observé de pressurisation/dépressurisation sous forme de cycle provienne d'une pression de liquide trop grande par rapport à celle du gaz. Ainsi, le phénomène observé pourrait être expliqué scientifiquement comme suit : Au début de la phase ascendante de la montée en pression, les slugs de gaz rentrent dans le microréacteur avec le gaz sans encombre. Puis, la pression du liquide étant plus élevée que la pression du gaz, le liquide repousse le gaz dans son tube d'entrée tout en remplissant de plus en plus le microréacteur. La pression dans le microréacteur continue alors de monter sous l'effet de la pression induite par le liquide entrant, et le gaz se comprime de plus en plus dans son tube d'entrée jusqu'à ce que sa pression augmente suffisamment pour dépasser celle du liquide. Le gaz « relâche » alors totalement sa pression et chasse d'un seul coup tout le liquide contenu dans le microréacteur : c'est le fameux « flash » que l'on observe dans le microréacteur. Le gaz emplit alors tout le microréacteur, et la pression chute drastiquement pour revenir à la pression initiale, permettant ainsi à la pression du liquide de dominer à nouveau, et que le cycle se répète. L'accélération des slugs de gaz s'explique par le fait que, à cause de la pression plus élevée du liquide par rapport au gaz, moins de gaz rentre dans le microréacteur, donc le volume V_G de gaz dans le microréacteur diminue, et à débit de gaz constant, le temps de séjour du gaz τ_G diminue, ce qui se traduit par une accélération des slugs de gaz.

Le BPR (Back Pressure Regulator) Syrris a été utilisé dans le but de stabiliser la pression, et donc l'écoulement gaz/liquide dans le microréacteur. Le BPR est un régulateur de contre-pression, qui se branche en aval du microréacteur (Figure 42), et crée de la résistance à l'écoulement, générant une pression constante dans le réacteur. La pression du BPR la plus faible possible, c'est-à-dire 1 bar relatif, donc 2 bars absolu, a été fixée. Un manomètre a été installé en aval du contrôleur de débit massique de gaz, pour connaitre la pression du gaz en entrée.

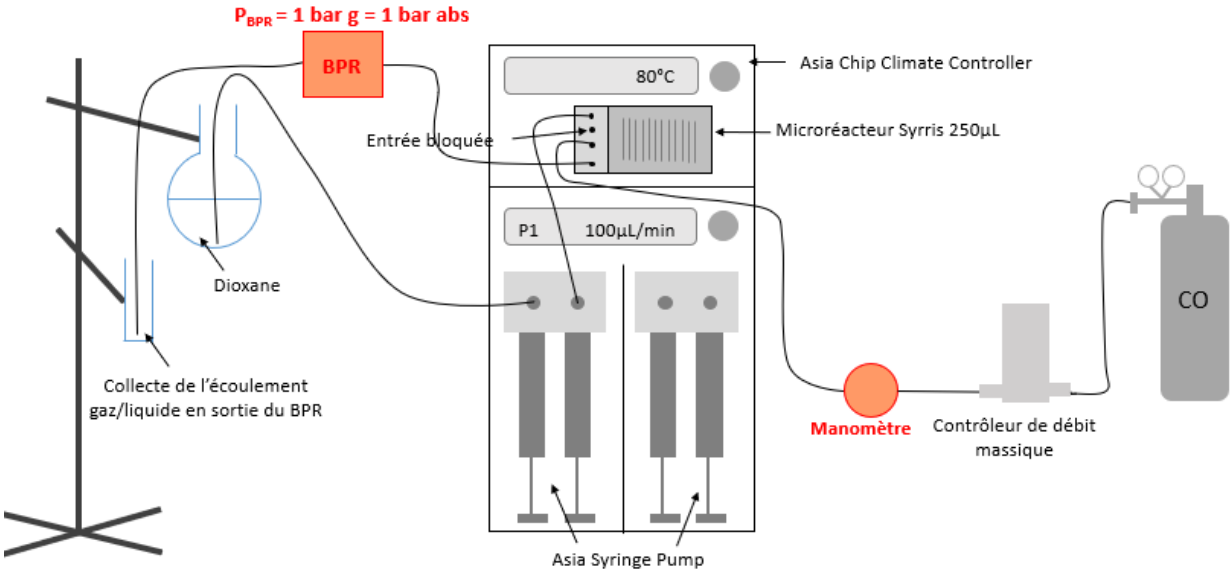


Figure 42: Schéma du montage expérimental de l'étude de l'écoulement gaz/liquide avec BPR

Le gaz est d'abord introduit seul dans le microréacteur, dans lequel il reste bloqué par l'effet du BPR dans un premier temps, le gaz monte alors en pression dans le microréacteur, et ressort du BPR que lorsque sa pression a dépassé la valeur fixée sur le BPR de 1 barg. Le liquide est ensuite introduit via les pompes seringues, un train de bulles (les slugs de gaz) se forme dans le microréacteur, puis les slugs de gaz se font de plus en plus rare, jusqu'à totalement disparaitre, ne laissant que du liquide dans le microréacteur. Le liquide repousse alors le gaz dans son tube d'entrée et ce dernier ne peut plus rentrer dans le microréacteur. Le gaz se comprime de plus en plus dans son tube d'entrée, et sa pression augmente de plus en plus, jusqu'au moment où elle dépasse la pression du liquide. La pression du gaz est alors « relâchée », le gaz chasse tout le liquide du microréacteur (c'est le « flash » que l'on observe), et la pression du système lue sur le manomètre retombe à 1 barg. Et le cycle recommence. Ainsi, on observe le même phénomène cyclique de pressurisation/dépressurisation que sans BPR, car la pression d'entrée du liquide est plus élevée que la pression d'entrée du gaz.

Pour conclure, il n'a pas été possible d'obtenir un écoulement gaz/liquide entre le CO et le dioxane stable sur les plages de débits utilisées (entre 10 à 300 µL/min pour le débit de dioxane, et entre 100 µL/min et 3 mL/min), que ce soit en régime annulaire ou segmenté, même en utilisant un BPR. Le problème provient d'une pression trop basse de CO par rapport à la pression du liquide. La solution pour avoir un écoulement gaz/liquide stable dans le microréacteur Syrris est de trouver le bon différentiel de pression (autrement dit le bon ratio de débits) entre le gaz et le liquide. Il serait nécessaire d'introduire d'abord le liquide dans le

microréacteur, puis d'appliquer un débit de gaz aléatoire et de l'augmenter progressivement jusqu'à temps de voir se former des slugs de gaz et des slugs de liquide de même longueur. En utilisant le BPR avec une pression de système plus élevées (3-5 bars), cela permettrait de réguler la pression du gaz sur une plage plus large, et donc de trouver le bon différentiel de pression entre le gaz et le liquide beaucoup plus facilement.

Mise en œuvre de la réaction d'aminocarbonylation

Malgré l'instabilité de l'écoulement gaz/liquide entre le CO et le dioxane, nous avons voulu étudier la réaction d'aminocarbonylation dans le microréacteur Syrris, à 80°C, sans BPR.

Le même montage expérimental que celui schématisé sur la Figure 39 est utilisé, cependant, la phase liquide contient cette fois les réactifs et le catalyseur.

La phase liquide a été préparée en utilisant les quantités de matière indiquées dans le Tableau 8, selon le protocole décrit dans la section [Chapitre 1 – III – 1 - i]. Le microréacteur Syrris a été rincé avec du dioxane pendant une trentaine de minute. La phase liquide sortante du microréacteur a été lavée puis analysée par ^{1}H RMN, selon le protocole décrit dans la section [Chapitre 1 – III – 1 - iii].

	Masse molaire (g/mol)	**Quantité de matière (mmol)**	**Masse (mg)**	**Densité (g/mL)**	**Volume (mL)**	**Volume (µL)**	**Concentration (mmol/mL)**
$Pd(dba)_2$ (s)	575	0.0125	7.19				4.2×10^{-3}
Xantphos (s)	262.29	0.025	6.56				8.3×10^{-3}
p-iodoanisole (s)	234.03	0.25	58.51				8.3×10^{-2}
Dioxane (l)					3		
N-hexylamine (l)	101.19	0.5	50.595	0.77	0.0657	65.7	0.17
Et_3N (l)	101.19	0.5	50.595	0.73	0.0697	69.7	0.17

Tableau 8 : Quantités de matière utilisées pour la préparation de la phase liquide pour la réaction d'aminocarbonylation en microréacteur Syrris

La réaction a été menée pour 2 couples de débit de gaz et de liquide différents, correspondant à des ratios molaires CO/substrat de 1.1 et 107.1 :

- Débit liquide 100 µL/min - Débit CO 200 µL/min : $\frac{F_{CO}}{F_{p-iodoanisole}} = 1.1$
- Débit de phase liquide 5 µL/min - Débit de CO 1000 µL/min : $\frac{F_{CO}}{F_{p-iodoanisole}} = 107.1$

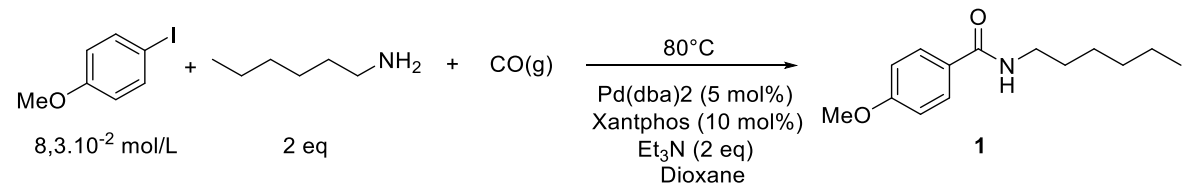
Avec :

$$F_{CO}(mol/s) = \frac{Q_{CO}\ (mL/min)}{22.4\ (L/mol) \times 1000 \times 60}$$

$$F_{p-iodoanisole}(mol/s) = \frac{Q_{liquide}\ (\mu L/min)\ \times C_{p-iodoanisole}(mol/\mu L)}{60}$$

La durée de l'expérience, c'est-à-dire la durée pendant laquelle le CO et la phase liquide réactionnelle sont injectés dans le microréacteur, était de 15 min pour le couple de débits [liquide 100 µL/min - CO 200 µL/min], et d'1h pour le couple de débits [liquide 5 µL/min - CO 1000 µL/min], de façon à avoir une quantité suffisante de produit pour le traitement et l'analyse. Concernant les temps de séjour, il est difficile de les évaluer de manière exacte du fait que nous ne connaissons pas la répartition des volumes de gaz et de liquide au sein du microréacteur, mais nous pouvons toutefois calculer un temps de séjour approximatif en divisant le volume total du microréacteur (250 µL) par le débit total de gaz et de liquide. Sur ce principe, pour le couple de débits [liquide 100 µL/min - CO 200 µL/min], le temps de séjour serait de 50 s, et pour le couple de débits [liquide 5 µL/min - CO 1000 µL/min], il serait de 15 s.

La conversion du substrat en amide **1** a été calculée et les résultats sont présentés dans le Tableau 9. Aucun sous-produit n'a été obtenu. La réaction avec le débit de liquide de 100 µL/min et le débit de gaz de 200 µL/min a été effectuée 3 fois, et à chaque fois, le phénomène de pressurisation/dépressurisation sous forme de cycle apparaissait, engendrant un écoulement gaz/liquide très instable dans le microréacteur. Ceci peut s'expliquer par le trop faible débit de CO utilisé, induisant une pression d'entrée trop faible de CO par rapport à la pression d'entrée du liquide. On remarque cependant que cela n'a pas empêché pour autant d'avoir de relativement bonnes conversions du substrat en amide **1** (Tableau 9, entrées 1 à 3). Les conversions obtenues très différentes entre-elles reflètent le caractère totalement aléatoire de l'écoulement, qu'il est difficile de contrôler.



Entrée	Débit de phase liquide (µL/min)	Débit de CO (µL/min)	Allure de l'écoulement gaz/liquide	Taux de conversion du substrat en amide 1
1	100	200	Instable	>90%
2			Instable	58%
3			Instable	79%
4	5	1000	Annulaire	>90%

Tableau 9: Résultats de la réaction d'aminocarbonylation à 80°C dans le microréacteur Syrris

Lors de la réaction avec le débit de liquide de 5 µL/min et le débit de gaz de 1000 µL/min, un écoulement gaz/liquide relativement stable en régime annulaire a été observé (Tableau 9, entrée 4). Il semblerait alors que ce couple de débit corresponde à un bon ratio de pression entre le CO et le liquide. Ceci se confirme sur la courbe de pression en fonction du temps qui a été obtenue, où la pression restait constante. Pourtant, ce couple de débits avait été testé lors de l'étude de l'écoulement gaz/liquide présentée dans le paragraphe précédent et avait engendré un cycle de pressurisation/dépressurisation. L'ajout de réactifs et/ou la consommation de CO pourrait expliquer ce résultat. Un taux de conversion supérieur à 90% a été obtenu, ce qui indique qu'un écoulement gaz/liquide stable permet d'obtenir une bonne conversion de manière plus certaine.

Lors de cette même réaction, un dépôt de palladium dans les microcanaux a été observé après 2h de temps de fonctionnement, et a provoqué leur obturation par accumulation. L'apparition de palladium « black » apparait quand il n'est plus engagé dans le cycle catalytique et que le milieu réactionnel est maintenu plus longtemps. La précipitation du palladium black peut s'expliquer par 2 raisons : soit la réaction n'a pas fonctionné, soit elle est terminée depuis longtemps et le cycle catalytique s'arrête. Dans notre cas, il s'agirait plutôt du dernier cas puisque la conversion est totale (Tableau 9, entrée 4). Le palladium (0) se décomposerait en perdant ses ligands, ce qui causerait sa précipitation.

Ainsi, le microréacteur Syrris n'a pas permis d'obtenir de résultats reproductibles, ce qui constitue un problème majeur pour l'étude de la réaction d'aminocarbonylation en microréacteur et le développement de notre procédé.

ii. Microréacteur BiFlow 2.7

Comme le microréacteur Syrris a montré des problèmes de reproductibilité, nous avons décidé de travailler avec un autre microréacteur en verre appelé « BiFlow 2.7 », dans l'espoir d'obtenir un écoulement gaz/liquide stable et répétable afin de mieux contrôler la réaction.

Présentation du microréacteur

Le microréacteur appelé «BiFlow 2.7» a été mis au point et breveté par l'équipe 2PM de l'Institut de Recherche de Chimie Paris [101]–[103]. Son fort caractère novateur provient de la géométrie particulière des canaux, permettant le confinement d'un écoulement liquide en parallèle d'un écoulement gazeux. Il a fait l'objet de plusieurs années de travail, et est l'aboutissement d'une longue évolution de la configuration des réacteurs.

Il est important de spécifier que cette géométrie optimale a initialement été mise au point pour mener à bien des réactions entre un plasma de gaz et une phase liquide. Cependant, dans notre cas, nous l'utiliserons dans un premier temps sans plasma, en exploitant ses atouts propres liés à sa géométrie, pour mettre en œuvre la réaction d'aminocarbonylation.

Cette configuration de type film liquide, où les deux phases s'écoulent parallèlement dans les microcanaux, a été montré comme la plus efficace, contrairement à l'autre configuration fréquemment rencontrée en écoulement biphasique sous forme de bulles (ou de gouttes) [101]. Les raisons sont multiples :

- L'écoulement en bulles dans des puces microfluidiques demande une grande stabilité dans la taille, la forme et la fréquence de formation des bulles, afin de prétendre à une certaine répétabilité et un certain contrôle, c'est pourquoi un tensio-actif est souvent introduit pour stabiliser les interfaces gaz/liquide. Or, de telles molécules se situeraient précisément à l'interface gaz/liquide, là où d'une part elles sont exposées à une dégradation rapide par le plasma, et où d'autre part elles gêneraient le transfert de matière d'une phase à l'autre.
- L'application d'un fort champ électrique nécessaire pour déclencher le plasma vient modifier la forme des interfaces. Dans certains cas, il peut même s'avérer impossible de générer la moindre bulle en présence de ce champ électrique.
- Dans un objectif de synthèse organique avec un gaz actif, au fur et à mesure de la consommation du gaz, la taille des bulles varie et l'écoulement peut en être déstabilisé.
- Les volumes de gaz et de liquide mis en œuvre sont du même ordre de grandeur, et leurs débits relatifs ne peuvent varier que sur une gamme très restreinte pour conserver la bonne segmentation des flux. En raison du rapport des densités des deux phases, la quantité de gaz est insuffisante, et il n'est donc pas possible de convertir quantitativement la phase liquide.

L'avantage des écoulements de type film liquide par rapport aux écoulements segmentés est que les débits des différentes phases peuvent être ajustés séparément sur une large gamme, et permettent un meilleur contrôle des paramètres de l'écoulement. Il est notamment plus facile de calculer le temps de séjour de chaque phase dans cette configuration, en divisant simplement le volume du canal de gaz ou de liquide par leur débit de gaz ou de liquide respectivement.

La stabilisation de l'écoulement parallèle entre le gaz et le liquide dans le microréacteur BiFlow 2.7 est due au phénomène de « piégeage de la ligne triple ». Expliquons tout d'abord ce que signifie le terme « ligne triple ». Il s'agit de la ligne sur laquelle s'exerce la tension interfaciale gaz/liquide au point de rencontre de l'interface et du solide (Figure 43). Autrement dit, c'est la ligne sur laquelle s'exercent les trois forces de chaque interface. On l'appelle la *ligne triple*, car elle est à l'intersection de trois phases.

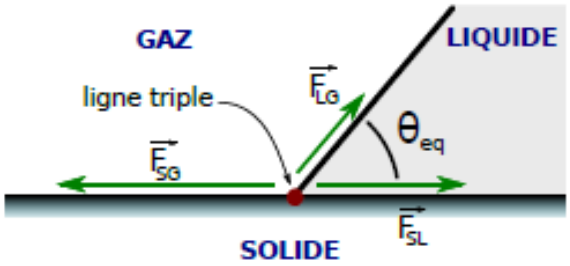


Figure 43: Équilibre des forces exercées sur une ligne triple solide-liquide-gaz [101]

Expliquons ensuite le terme de « piégeage ». Forcer chaque phase à rester dans une partie du canal bien définie revient à forcer la position de l'interface entre les deux phases. Or la position de l'interface dépend des débits imposés de chaque phase, et plus précisément des pressions qui l'entourent comme le veut la loi de Young-Laplace, et reste donc de toute façon déformable sous les effets de variation de pression. Il n'est donc pas possible de la piéger. La seule partie qu'il est ainsi possible de piéger est la ligne triple, c'est-à-dire la ligne d'intersection entre cette interface gaz/liquide et la surface solide du canal.

Il est possible de piéger la ligne triple au moyen d'une discontinuité ou d'une arête vive. Ce principe de piégeage de la ligne triple par des lignes anguleuses est connu depuis longtemps [104], [105]. Dans ce contexte, une forme particulière de marche a été donnée au canal, avec une géométrie à deux profondeurs, le canal de gaz étant le plus profond (Figure 44).

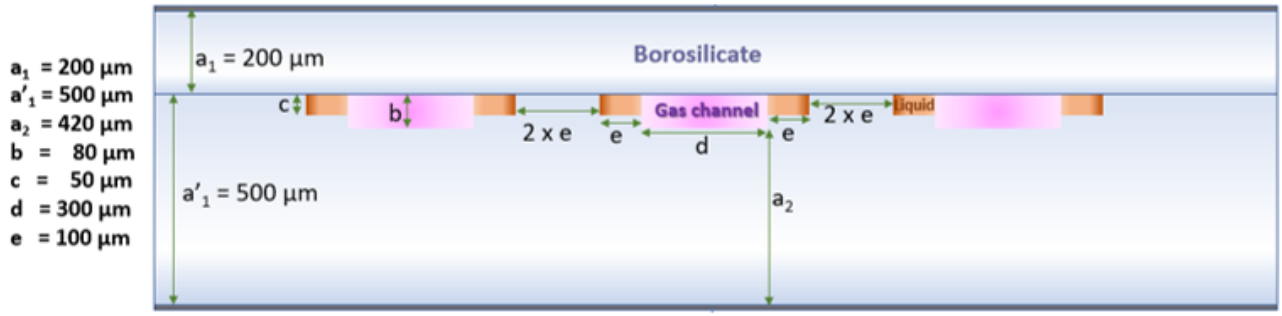


Figure 44: Vue en coupe du microcanal du BiFlow 2.7

Pour mieux comprendre comment se produit le piégeage de la ligne triple au moyen de la marche, considérons le schéma de la Figure 45 qui représente un liquide et un gaz confinés dans une structure avec une forme de marche. Partons de la situation du milieu qui est une situation d'équilibre. Si la pression dans le gaz change, la forme de l'interface est modifiée, donc l'angle de contact aussi, les forces ne se compensent plus et la ligne triple se déplace dans un sens ou dans l'autre. Ce déplacement plus ou moins important de la ligne triple fait à son tour revenir l'angle de contact à sa valeur d'équilibre. Sur la Figure 45 nous voyons que, bien que la ligne triple du haut se déplace considérablement, la ligne triple du bas se déplace à peine. Grâce à la courbure du rebord de la marche, il est offert à la ligne triple, sur un espace très réduit, une grande quantité d'angles de contact possibles. Ainsi, il est toujours possible de trouver, sur l'arête, une position de la triple ligne pour laquelle l'angle de contact est à sa valeur d'équilibre.

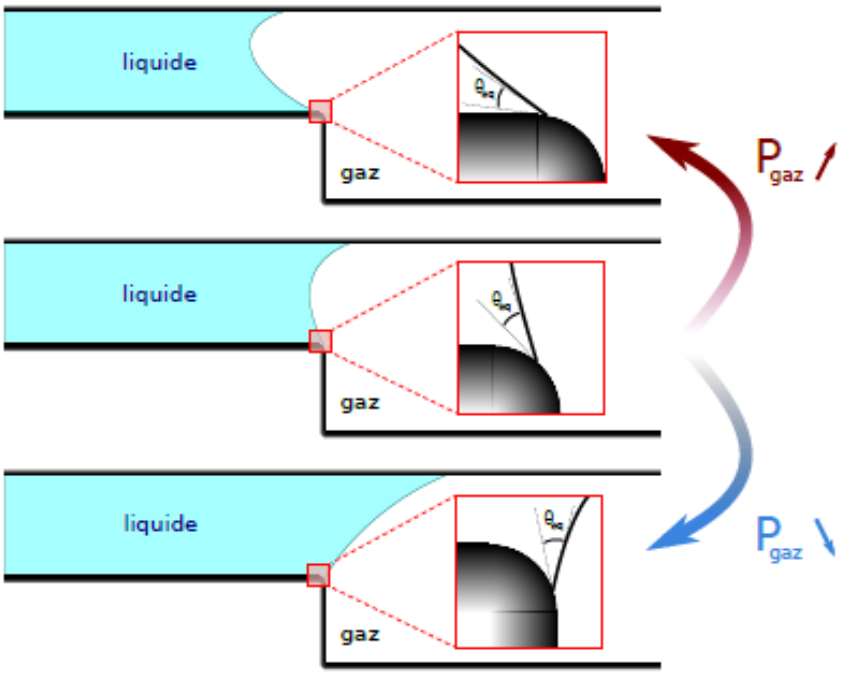


Figure 45: Schéma illustrant le piégeage d'une ligne triple sur une arête vive. L'exemple donné ici représente la configuration du microréacteur BiFlow 2.7 qui est celle d'une interface gaz-liquide et du bord d'une marche [101]

Ainsi, grâce aux forces capillaires, un "mur virtuel" entre le liquide et le gaz est créé, tout en permettant un contact direct et des échanges rapides entre eux.

Du point de vue géométrique et fonctionnel, le réacteur est constitué par un seul long canal en serpentin d'environ 1.1 m de long, replié en 50 canaux de 20 mm (Figure 46). Le canal central dédié au gaz est large de 300 µm et haut de 80 µm et a un volume de 25 µL. Les deux canaux de liquide ont chacun une largeur de 100 µm et une hauteur de 50 µm, pour un volume total de 10 µL. Le volume total du microréacteur est donc de 35 µL (Figure 44). L'aire interfaciale spécifique (aire de la surface d'échange gaz/liquide divisée par le volume de liquide) est de 11 000 m^{-1}.

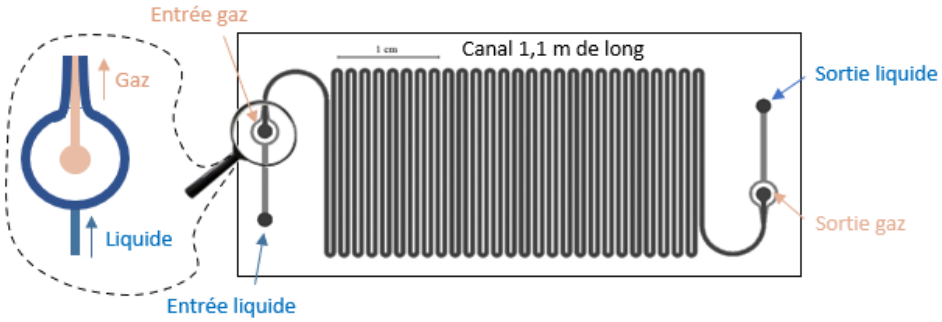


Figure 46: Schéma du microréacteur BiFlow 2.7

Deux entrées et deux sorties sont destinées aux phases gazeuse et liquide. Le réacteur étant symétrique, les entrées et les sorties sont interchangeables. L'entrée de la phase liquide est placée en amont de l'entrée de la phase gazeuse, de sorte que le flux liquide se scinde en deux flux entourant le flux gazeux (Figure 46). L'écoulement gaz/liquide est récupéré en sortie du microréacteur par une seule sortie, la seconde étant bouchée. Tout au long du canal, gaz et liquide forment un écoulement parallèle stable rendu possible grâce à la marche.

Pendant longtemps, la fabrication des microréacteurs se faisait au sein de la plateforme technologique de l'Institut Pierre-Gilles de Gennes. Les réacteurs étaient tout d'abord modélisés sur le logiciel CleWin, permettant de dessiner en 2D des photomasques dont la précision dépasse le micromètre, puis fabriqués au moyen de techniques usuelles de microfabrication composées d'étapes de lithographie et de moulages (voir Annexe 1). Le canal était alors délimité d'une part par des lames de verre, et d'autre part par un polymère photoréticulable appelé NOA 81 commercialisé par la compagnie *Norland Optical Adhesive,* qui était structuré de manière à créer la forme exacte du canal.

Cependant, la fabrication des microréacteurs BiFlow 2.7 en NOA 81 a entrainé un certain nombre de limitations, à commencer tout d'abord par le nombre important d'étapes nécessaires, ainsi que la concentration et la minutie requises à certaines étapes, rendant la microfabrication extrêmement chronophage.

De plus, il a été montré que la NOA avait un caractère hydrophobe et donc son utilisation a suscité des problèmes d'hydrodynamique se traduisant par une difficulté à stabiliser un écoulement d'eau. Au niveau de la réactivité chimique, il n'est pas impossible que la NOA participe à celle du plasma en y injectant des atomes non désirés ou en catalysant à sa surface des réactions particulières. Même si aucun produit directement imputable à une telle pollution n'a été détecté, nous ne pouvions en être certains qu'en éliminant totalement ce matériau.

Pour finir, seuls quelques solvants se sont révélés compatibles avec la NOA, tels que des solvants peu polaires (alcanes linéaires ou cycliques), le benzène, et l'isopropanol. En revanche, l'éthanol, le méthanol, le toluène, l'acétate d'éthyle dissolvent lentement la NOA; et des solvants comme le THF, le chloroforme, le DMF, le dichlorométhane, le dichloroéthane, l'acétonitrile ou l'acétone la dissolvent très rapidement [106]. Ceci limite grandement le nombre de réactifs pouvant être utilisés. Des essais ont été menés avec le dioxane, solvant de la réaction d'aminocarbonylation modèle choisie, dans un réacteur BiFlow en NOA, et il a été observé par caméra CCD (PixeLINK PL-B781U) que le passage du dioxane dans le microréacteur avait totalement détruit la structure des canaux (Figure 48). Sur la Figure 48, les cercles représentent les plots de PDMS sur lesquels sont construit les murs en NOA des microcanaux.

Le dioxane n'est donc pas compatible avec la NOA. De plus, il n'était pas possible d'utiliser des solvants tels que les acides forts pour nettoyer le microréacteur dans le cas où celui-ci se boucherait, par exemple avec un dépôt solide de palladium.

Ainsi, pour s'abstenir de toutes ces limitations et pouvoir pleinement exploiter les atouts du microréacteur BiFlow 2.7 pour la synthèse chimique, il a été décidé de le fabriquer entièrement en verre, en sous-traitant la fabrication auprès d'entreprises spécialisées dans la gravure du verre (Figure 47). Les dimensions du

microréacteur sont 2.5 x 7 cm avec une épaisseur de 0.7 mm. Ainsi, la surface d'échange par volume de réacteur est de 500 cm^{-1} (alors qu'elle est de 0.04 cm^{-1} pour un réacteur agité d'un mètre de diamètre).

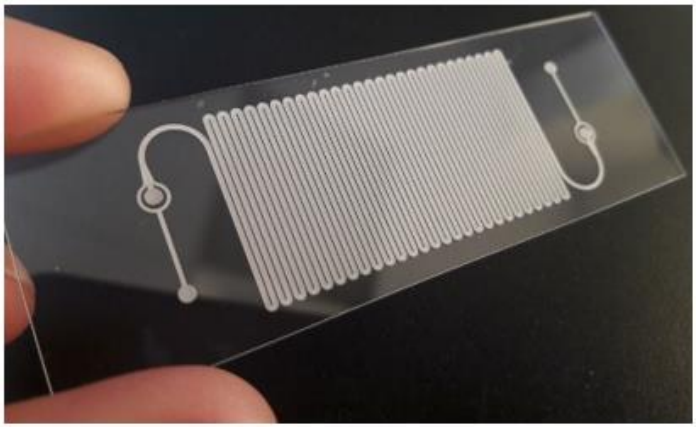


Figure 47: Photographie du microréacteur BiFlow 2.7 en verre

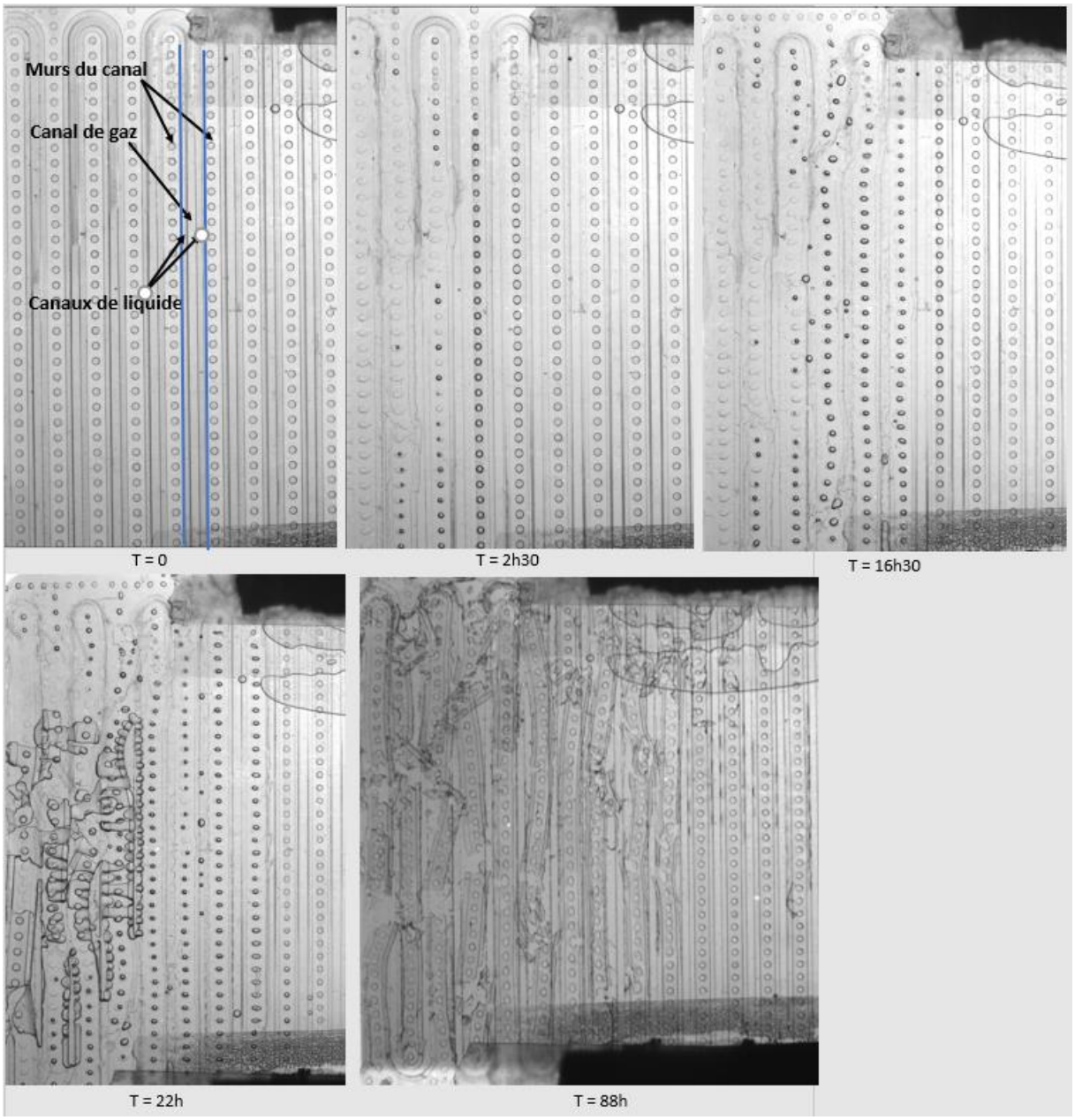


Figure 48 : Photographies des microcanaux du microréacteur BiFlow 2.7 en NOA ayant été rempli de dioxane, à différents temps

Etude de l'écoulement gaz/liquide

Comme pour le microréacteur Syrris, nous avons étudié l'écoulement gaz/liquide à l'intérieur du microréacteur BiFlow 2.7. Cependant, avec ce microréacteur, il n'a pas été utile d'établir une carte de régime d'écoulement, puisque sa géométrie particulière lui confère un écoulement imposé sous forme annulaire. Il a donc simplement été question de rechercher les couples de débit de gaz et de liquide permettant un écoulement stable, sans que le gaz n'empiète sur les deux canaux latéraux du liquide, ou inversement que le liquide n'empiète sur le canal central réservé au gaz. Les couples de débit de gaz et de liquide étudiés ont été

choisis de manière à garder un temps de séjour du gaz et du liquide suffisamment long pour que la réaction ait lieu, mais pas trop long pour maintenir un processus efficace.

Les détails concernant l'installation des connectiques fluidiques sur le microréacteur en verre « nu » sont donnés dans la section [Chapitre 1 – III – 1 – ii].

L'étude de l'écoulement gaz/liquide dans le microréacteur BiFlow 2.7 a été réalisée avec le CO et le dioxane, à 80°C. Le microréacteur a été rétro-éclairé par une lampe LED diffuse de manière à observer précisément l'écoulement gaz/liquide à l'intérieur des microcanaux avec une caméra CCD (PixeLINK PL-B781U) couplée à un macroscope (Leica Z16 APO). Une lampe infrarouge (Bioseb Lab Instruments) a été utilisée pour chauffer le microréacteur, et la température a été contrôlée par un thermocouple glissé entre la lampe LED diffuse et le microréacteur. La température à l'intérieur des microcanaux a été supposée être égale à la température affichée par le thermocouple, en négligeant la résistance thermique de la lame de verre. La température a été contrôlée et maintenue à 80°C en adaptant la distance de la lampe IR du microréacteur. Une photographie du montage expérimental est présentée sur la Figure 49.

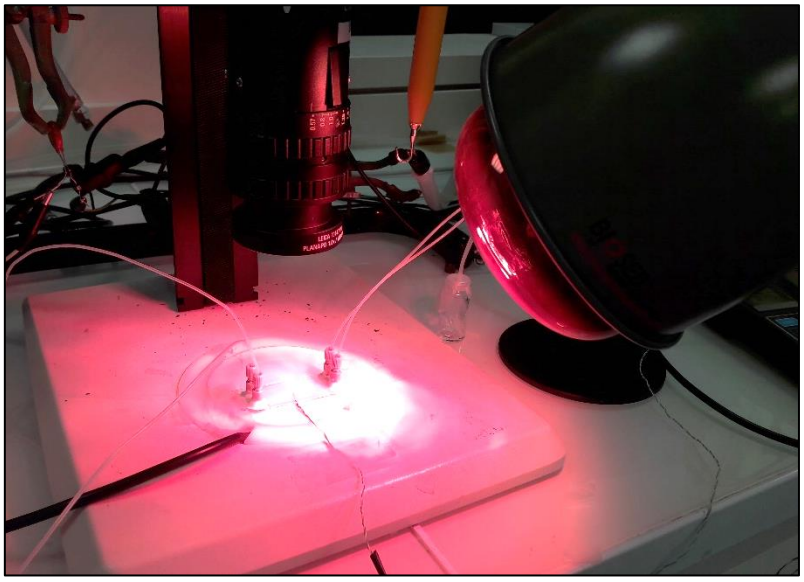


Figure 49 : Photographie du montage pour l'étude de l'écoulement gaz/liquide dans le microréacteur Biflow 2.7

Le débit de gaz a été contrôlé à l'aide d'un contrôleur de débit massique Bronkhorst EL-FLOW PRESTIGE FG-110C, et a varié entre 1 mL/min et 2.5 mL/min. Le dioxane, contenu dans une seringue (Terumo Syringe 3 mL), est acheminé dans le microréacteur grâce à un pousse-seringue (kd Scientific Legato 180) dont la gamme de débit est 7.5 – 20 µL/min. Le tube d'entrée du dioxane est branché sur l'entrée liquide du microréacteur, et le tube d'entrée du CO est branché sur l'entrée gaz du microréacteur. Le mélange gaz/liquide ressort du microréacteur par sa sortie liquide, et la sortie gaz est bouchée (Figure 50). La séparation directe des deux phases se fait par gravité, le CO s'échappe sous aspiration, et le liquide est récupéré dans un flacon.

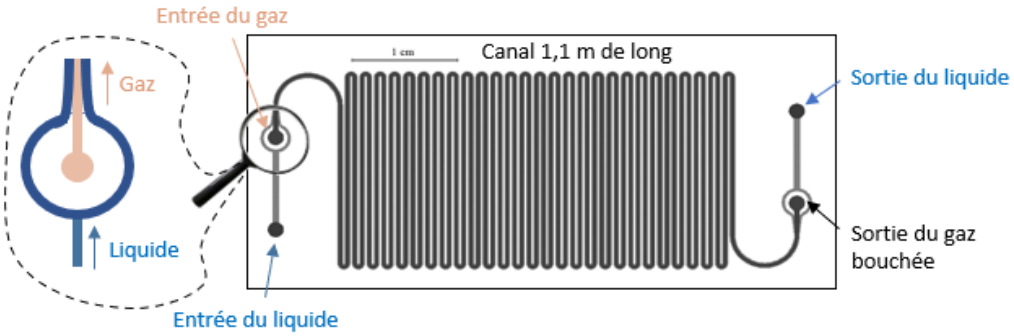


Figure 50: Schéma du microréacteur BiFlow 2.7

Pour chaque couple de débit de gaz et de liquide, l'écoulement a donc été observé grâce à la caméra CCD, et a été évalué comme stable ou instable selon la forme de l'interface gaz/liquide. Par exemple, sur la Figure 51a, une photographie d'un écoulement Argon 2 mL/min - dioxane 7.5 µL/min à 90°C, montre une interface Argon/dioxane qui ondule, présumant un écoulement assez instable. La Figure 51b représente une photographie d'un écoulement Argon 1 mL/min - dioxane 7.5 µL/min à 90°C stable, où l'interface gaz/liquide reste rectiligne, présumant un écoulement assez stable. Cette instabilité pourrait être causée par les limitations purement hydrodynamiques du phénomène de piégeage de la ligne triple où les phases pourraient se chevaucher et ne plus rester dans leur canal respectif, mais aussi par l'évaporation du dioxane dans ces conditions de température et de débits.

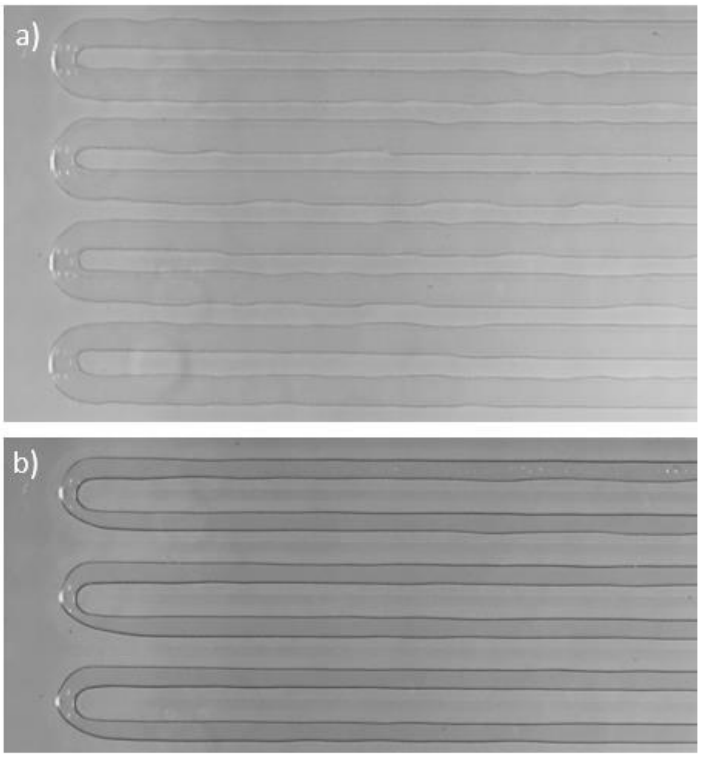


Figure 51: a) Photographie prise par caméra CCD d'un écoulement de dioxane 7.5 µL/min – Argon 2000 µL/min à 90°C ; b) Photographie prise par caméra CCD d'un écoulement de dioxane 7.5 µL/min – Argon 1000 µL/min à 90°C

En plus de l'aspect visuel de l'interface gaz/liquide, il a été observé des « flash » comme ceux obtenus dans le microréacteur Syrris, où tout le liquide est chassé par le gaz très rapidement. De façon identique, on peut supposer que cela provienne du ratio des débits de gaz et de liquide non adapté, engendrant un phénomène de pressurisation/dépressurisation.

La Figure 52 représente justement la cartographie des régimes d'écoulement CO/dioxane à 80°C, avec les couples de débits de gaz et de liquide permettant un écoulement stable (en orange) et ceux montrant des signes d'instabilités (en bleu), soit au niveau de l'aspect visuel de l'interface gaz/liquide, soit par la présence de « flash ».

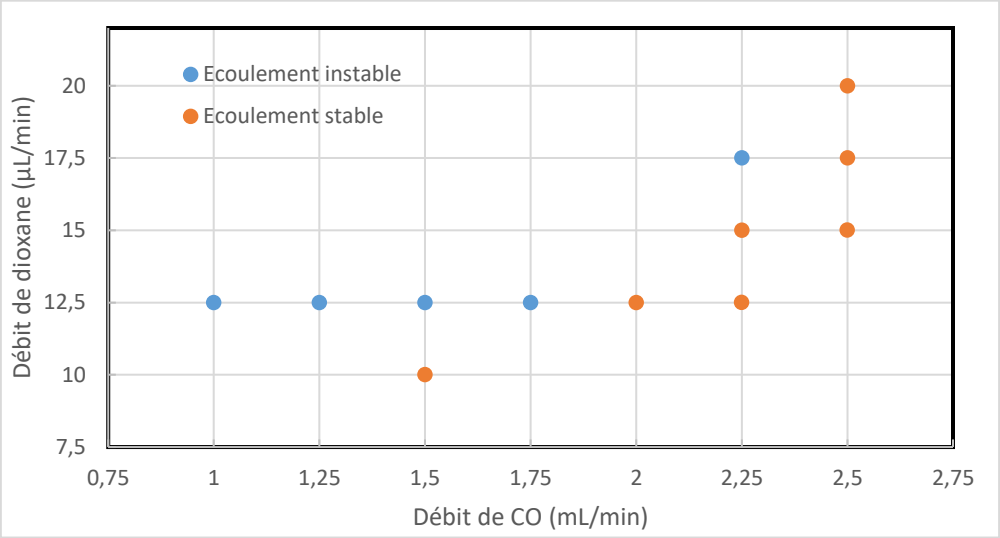


Figure 52: Cartographie de régime d'écoulement CO/dioxane à 80°C

Pour comparer ces résultats avec l'écoulement annulaire obtenu dans le microréacteur Syrris (bien que non répétables) où un ratio débit de gaz/débit de liquide = 1000/5 = 200 était utilisé, dans le cas présent, un ratio de 150 d'après la Figure 52 a été obtenu dans le microréacteur BiFlow 2.7. Ce ratio gaz/liquide plus faible dans le microréacteur BiFlow 2.7 est plus avantageux d'un point de vue chimique, pour avoir un temps de séjour du CO suffisant pour son transfert en phase liquide, mais aussi d'un point de vue économique car plus économe en CO.

iii. Conclusion

En raison des problèmes de répétabilité et de la difficulté à obtenir un écoulement gaz/liquide stable dans le microréacteur Syrris avec un débit de gaz raisonnable, nous avons décidé de poursuivre notre étude avec le microréacteur BiFlow 2.7. Ce dernier, grâce à sa géométrie particulière, apporte un meilleur contrôle de l'écoulement gaz/liquide, ainsi qu'une bonne reproductibilité des expériences. De plus, comme il a été dit dans la section [Chapitre 1 – I – 2], la configuration de l'écoulement gaz/liquide en flux parallèle semblerait être optimale pour la mise en œuvre de réactions chimiques gaz/liquide [72].

III. Aminocarbonylation en microréacteur à partir du CO – Partie expérimentale

Après avoir déterminé les gammes de débits de liquide et de gaz permettant d'avoir un écoulement stable dans le microréacteur BiFlow 2.7, nous avons étudié la réaction d'aminocarbonylation du p-iodoanisole à partir de CO commercial dans celui-ci. Le schéma réactionnel est rappelé sur la Figure 53.

Ce travail vise à optimiser les conditions de réaction (température, débit de gaz, débit de liquide) dans le but d'obtenir une conversion maximale du p-iodoanisole en amide **1**. Dans un premier temps, le matériel et les méthodes utilisés seront détaillés, puis dans un second temps, les résultats de la réaction d'aminocarbonylation à partir de CO commercial seront présentés.

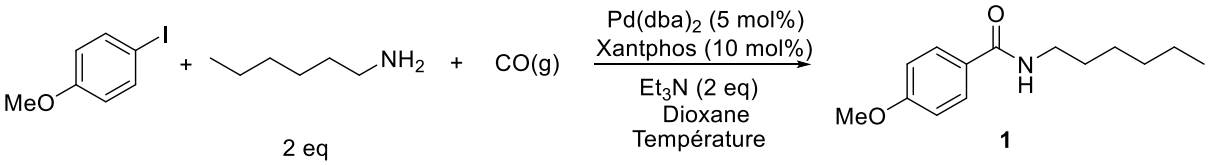


Figure 53: Schéma de la réaction d'aminocarbonylation du p-iodoanisole

1. Matériel et méthodes

Autour de la réaction d'aminocarbonylation proprement dite, il existe un certain nombre d'étapes à réaliser, que ce soit avant ou après la réaction (Figure 54). Ici, nous présenterons donc les étapes pré-réaction et les étapes de traitement. Concernant la réaction en elle-même, le montage expérimental utilisé, les méthodes, et quelques prérequis pour aborder la partie résultat sont détaillés.

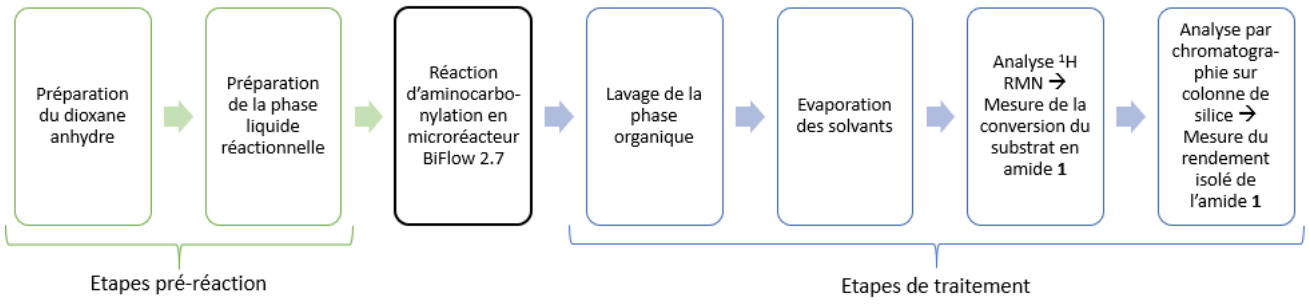


Figure 54: Etapes pré et post-réaction

i. Etapes pré-réaction

Séchage du dioxane sur tamis moléculaire

Au préalable, le dioxane, qui est le solvant de la réaction choisie, est séché sur tamis moléculaire de 4A. Dans un premier temps, le tamis moléculaire est activé par cycles de chauffage à 400°C et de vide, puis mis en contact du dioxane sous atmosphère d'argon. Toutes les réactions d'aminocarbonylation ont été réalisées avec du dioxane anhydre.

Préparation de la phase liquide réactionnelle

La phase liquide réactionnelle des expériences qui sont présentées dans cette partie a été préparée à partir des matières premières suivantes :

- Bis(dibenzylideneacetone)palladium(0) ($Pd(dba)_2$) (Aldrich) (n° CAS 32005-36-0)
- 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene (Xantphos) (Alfa Aesar 97%) (n° CAS 161265-03-8)
- p-iodoanisole (Aldrich 98%) (n° CAS 696-62-8)
- Dioxane (VWR ≥99% stabilised with BHT 25 ppm) (n° CAS 123-91-1)
- N-hexylamine (Aldrich 99%) (n° CAS 111-26-2)
- Triéthylamine (Alfa Aesar ≥99%) (n° CAS 121-44-8)

Le Tableau 10 recense les quantités de chaque matière première. Les trois matières premières solides sont d'abord pesées en suivant l'ordre du Tableau 10, puis ajoutées dans un ballon de 25 mL. Le ballon est ensuite mis sous atmosphère inerte d'argon. Le dioxane anhydre est ensuite prélevé sous atmosphère inerte puis injecté dans le ballon de 25 mL. Les deux matières liquides (N-hexylamine et triéthylamine) sont ensuite ajoutées sous atmosphère inerte.

	Masse molaire (g/mol)	**Quantité de matière (mmol)**	**Masse (mg)**	**Densité (g/mL)**	**Volume (mL)**	**Volume (µL)**	**Concentration (mmol/mL)**
$Pd(dba)_2$ (s)	575	0.0125	7.19				4.2×10^{-3}
Xantphos (s)	262.29	0.025	6.56				8.3×10^{-3}
p-iodoanisole (s)	234.03	0.25	58.51				8.3×10^{-2}
Dioxane (l)	88.10	35.07	3090	1.03	3	3000	11.69
N-hexylamine (l)	101.19	0.5	50.595	0.77	0.0657	65.7	0.17
Et_3N (l)	101.19	0.5	50.595	0.73	0.0697	69.7	0.17

Tableau 10: Quantités de matière utilisées pour la préparation de la phase liquide pour la réaction d'aminocarbonylation en microréacteur BiFlow 2.7

ii. Montage expérimental pour la réaction d'aminocarbonylation

Le microréacteur utilisé pour la mise en œuvre de la réaction d'aminocarbonylation était le microréacteur BiFlow 2.7, décrit dans la section [Chapitre 1 – II – 2 – ii]. Un schéma du montage expérimental est présenté sur la Figure 55, dont les éléments sont détaillés ci-après.

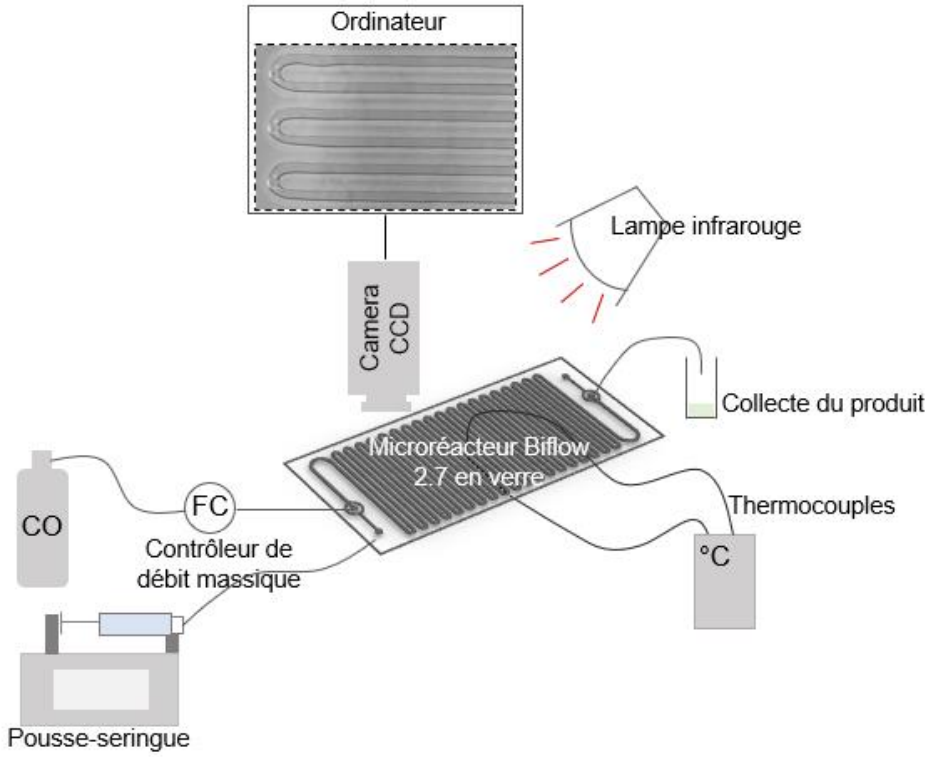


Figure 55: Schéma du montage expérimental pour la mise en œuvre de la réaction d'aminocarbonylation du p-iodoanisole à partir du CO commercial en microréacteur BiFlow 2.7

Connectiques fluidiques

Afin d'acheminer le gaz et le liquide au sein du microréacteur BiFlow 2.7, nous avons utilisé des tuyaux en PTFE 1/16'' (int = 0.8 mm ; ext = 1.59 mm) et des connectiques « NanoPort™ » (IDEX Health & Science LLC.) en polymère PEEK qui offrent une excellente résistance chimique.

Comme présenté sur la Figure 56a, les connectiques « NanoPort™ » sont un assemblage de plusieurs composants.

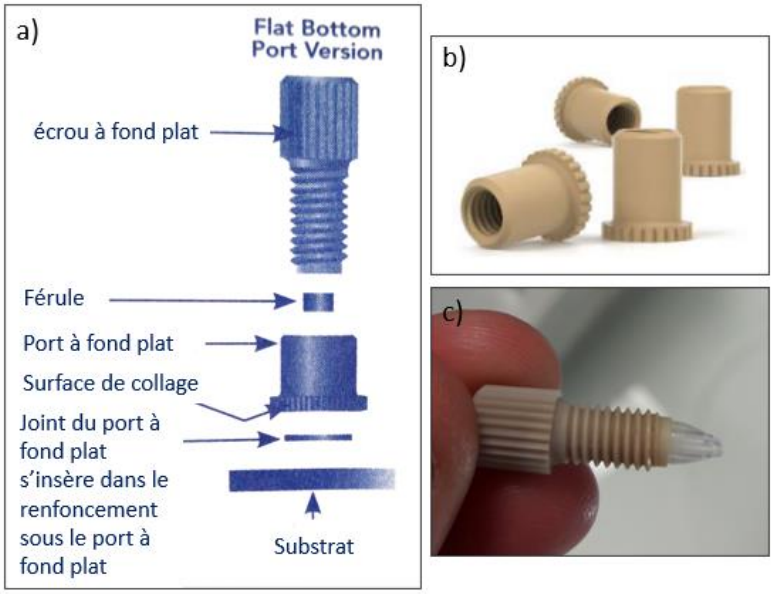


Figure 56: a) Schéma de l'assemblage NanoPort™ ; b) Photographie des ports à fond plat ; c) Photographie d'un écrou à fond plat et de la férule fixés au bout d'un tube en PTFE 1/16''

Un joint en téflon est inséré dans le renfoncement du port à fond plat (Figure 57) pour assurer l'étanchéité.

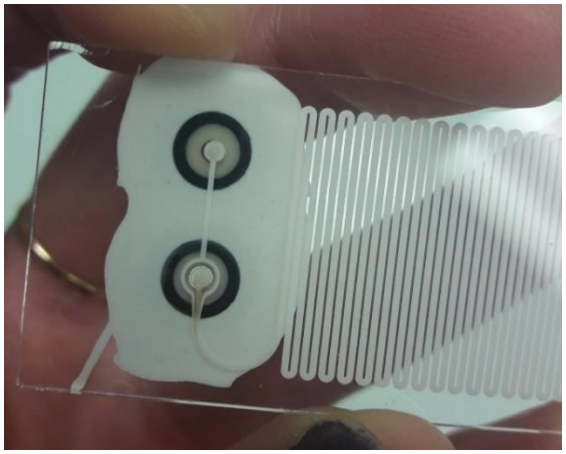


Figure 57: Photographie des connectiques fluidiques collées sur le microréacteur vu du dessous

Le port à fond plat (Figure 56b) est ensuite collé par de l'adhésif en résine époxy (Loctite 9492) résistante à haute température jusqu'à 180°C sur la surface en verre du microréacteur en face des trous d'entrée et de sortie du microréacteur, en posant la colle sur la surface de collage (Figure 58). Le joint doit parfaitement adhérer à la surface en verre du microréacteur afin que la colle ne s'interpose pas entre le joint et la surface en verre, sinon le liquide réactionnel pourrait venir dissoudre la colle et décoller les ports.

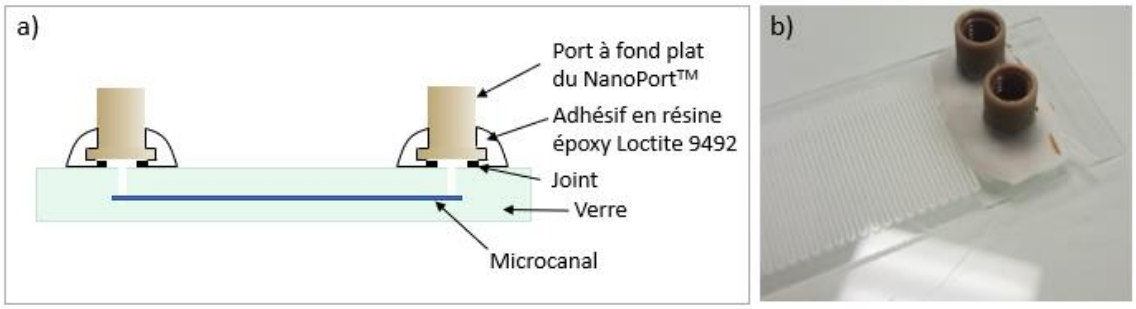


Figure 58: a) Schéma du collage des ports à fond plat NanoPortTM sur la surface du microréacteur ; b) Photographie des connectiques fluidiques collées sur le microréacteur vu du dessus

L'écrou à fond plat (Figure 56c) et la férule (Figure 56a) sont fixés sur le tube en PTFE 1/16'' (CIL), et l'écrou est vissé sur le port à fond plat pour connecter les tubes d'arrivée et de sortie des fluides au microréacteur.

Alimentation des phases liquide et gazeuse

La totalité de la phase liquide réactionnelle préparée est prélevée à l'aide d'une seringue sous argon. Un embout en polypropylène avec une pointe émoussée en acier inoxydable (Phymep LS21) est vissé sur la seringue, et la pointe est parfaitement insérée dans le tube 1/16'' en PTFE (Figure 59). La seringue est ensuite installée sur le pousse-seringue (kd Scientific Legato 180) (Figure 60) dont la gamme de débits est 7.5 – 20 µL/min. La phase liquide est acheminée dans le microréacteur par son entrée liquide, et en ressort par la même sortie que la phase gazeuse, où la séparation directe des deux phases se fait par gravité. Le liquide est collecté dans un flacon et le gaz est capté par la hotte (Figure 60). La sortie utilisée est celle du liquide comme expliqué précédemment, afin de ne pas laisser de zone de rétention dans le microréacteur, tandis que la sortie gaz du réacteur est bouchée.

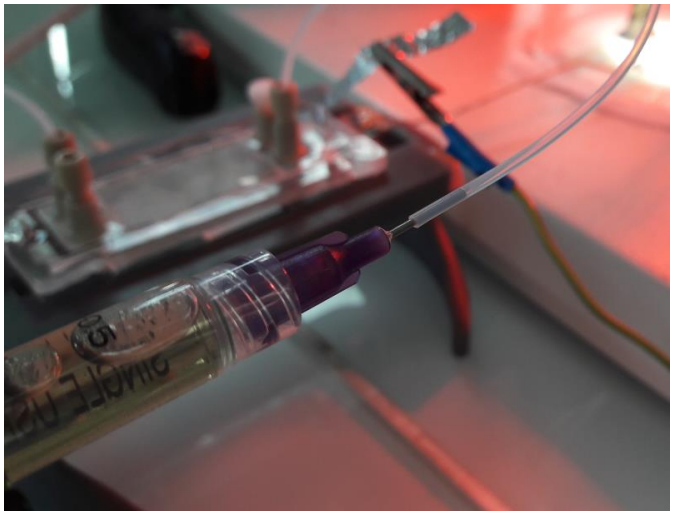


Figure 59: Photographie de la seringue avec l'embout en PP avec pointe émoussée insérée dans le tube 1/16'' en PTFE

Dans cette première partie, du CO pur provenant d'une bouteille de CO commerciale (Air Liquide, monoxyde de carbone comprimé CO - N47) a été utilisé. Un contrôleur de débit massique (Bronkhorst EL-FLOW PRESTIGE FG-201CV) permet l'alimentation en CO du réacteur dans la plage de [0.2 – 10 mL/min]. Un mélange de CO et d'argon a été par la suite utilisé : le CO est alors alimenté au moyen du même contrôleur de débit massique dans la plage de [0.014 – 0.7 mL/min] tandis que l'argon est alimenté au moyen d'un second contrôleur de débit massique (Bronkhorst EL-FLOW PRESTIGE FG-201CV) dans la plage de [0.2 – 10 mL/min] (Figure 60).

Un détecteur de CO (X-Sense CO05S) est placé sur la paillasse (Figure 60).

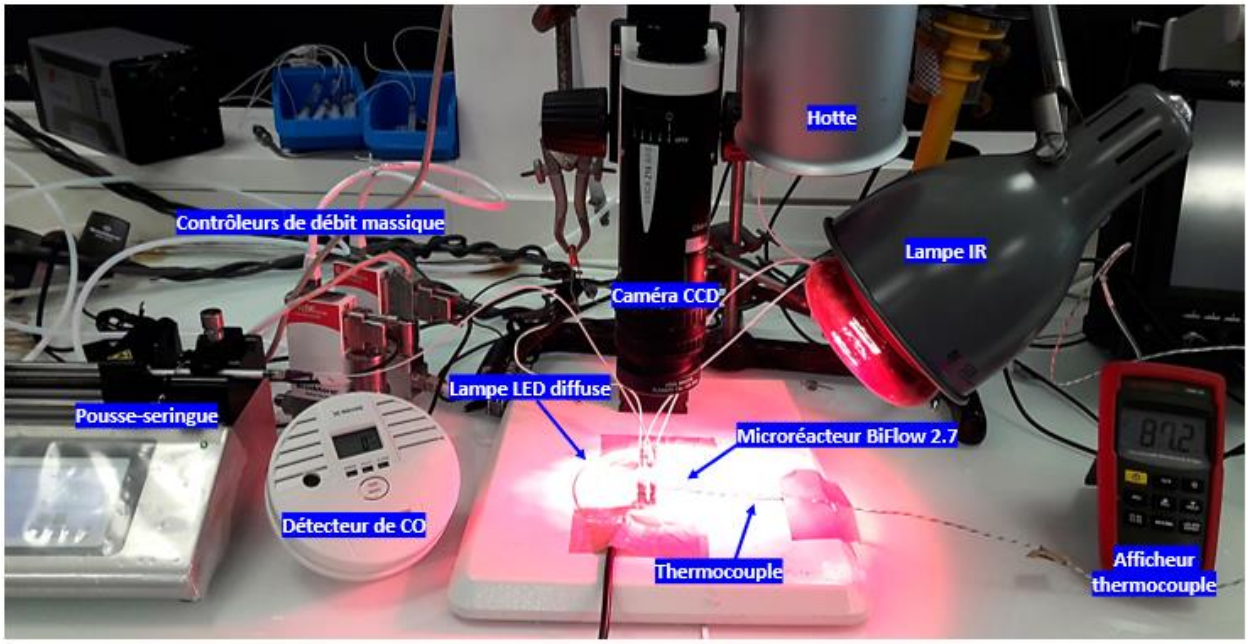


Figure 60: Photographie du montage expérimental pour la mise en œuvre de la réaction d'aminocarbonylation du p-iodoanisole à partir du CO commercial en microréacteur BiFlow 2.7

Caractérisation optique

Le microréacteur a été rétro-éclairé par une lampe LED diffuse de manière à observer précisément l'écoulement gaz/liquide à l'intérieur des microcanaux avec une caméra CCD (PixeLINK PL-B781U) couplée à un microscope (Leica Z16 APO) placée juste au-dessus de lui (Figure 60). Aucune mesure quantitative n'a été faite, mais cela a permis de vérifier en temps réel la bonne stabilité de l'écoulement gaz/liquide. C'était également un moyen de prévention, pour la détection de problèmes invisibles à l'œil nu, comme par exemple des fuites de liquide ou de gaz qui auraient pu être causées en amont du microréacteur, ou une obstruction dans le microcanal. En effet, en cas de fuite de liquide ou de gaz, on voit alors, à l'aide de la caméra, que le liquide ou le gaz ne rentrent plus dans le microréacteur, ou alors avec un débit très faible.

Contrôle de la température

Une lampe infrarouge (Bioseb Lab Instruments) a été utilisée pour obtenir la température nécessaire pour la mise en œuvre de la réaction d'aminocarbonylation dans le microréacteur. Un premier thermocouple a été glissé sous le microréacteur, entre celui-ci et la lampe LED diffuse qui apporte elle aussi de la chaleur, et un second thermocouple a été posé sur la surface supérieure du microréacteur (Figure 61). La différence de température entre les deux thermocouples était d'environ 10°C. L'approximation a été faite que la moyenne des deux températures des thermocouples était la température à l'intérieur des microcanaux, négligeant ainsi la résistance thermique du verre. En effet, d'après la Figure 44, en considérant la paroi en verre la plus épaisse de 420 µm, et une conductivité thermique du verre de 1.15 $W.m^{-1}.K^{-1}$, la résistance thermique surfacique du verre est de 3.65 $x10^{-4}$ $K.m^2/W$. La température requise pour la réaction d'aminocarbonylation a donc été fixée en adaptant la distance entre la lampe IR et le microréacteur.

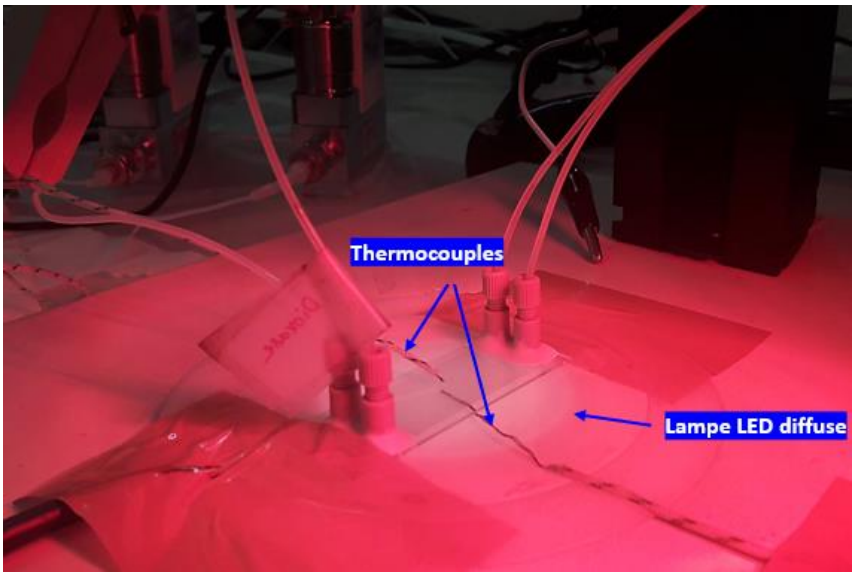


Figure 61: Photographie des deux thermocouples installés sous et sur le microréacteur pour la mesure et le contrôle de la température dans les microcanaux

Rinçage du microréacteur

Avant chaque réaction, une solution de dioxane (en utilisant les mêmes débits que pour la réaction) circule dans le microréacteur pendant environ 30 min pour le rincer, en même temps que la température à l'intérieur des microcanaux se stabilise selon le protocole expliqué précédemment. La solution de rinçage est collectée à la sortie du microréacteur dans un flacon « déchet ». Cela permet de mettre en place l'écoulement gaz/liquide stabilisé à la bonne température, avant de remplacer la seringue de dioxane par une seringue contenant le mélange réactionnel. La réaction est ensuite effectuée, en collectant la solution à la sortie du microréacteur dans un nouveau flacon. Après la réaction, le réacteur est de nouveau rincé soigneusement en faisant circuler un écoulement dioxane pendant environ 15 min.

Temps de collecte

Afin de déterminer le temps de collecte, c'est-à-dire le temps pendant lequel le CO et la phase liquide réactionnelle s'écoulent dans le microréacteur, il a fallu déterminer le temps nécessaire à l'atteinte du régime stationnaire, c'est-à-dire le temps au bout duquel la conversion du substrat en amide **1** ne varie plus.

Pour cela, une réaction a été réalisée pendant 1h30, à 80°C, avec un débit de liquide de 10 µL/min et un débit de CO de 1.5 mL/min. La phase liquide réactionnelle a été préparée en doublant les quantités de matière par rapport au protocole expliqué à la section [Chapitre 1 – III – 1 – i], mais en gardant les mêmes concentrations. La phase liquide en sortie du microréacteur a été récupérée par fraction, en fonction du temps :

- Entre le début de la réaction et 10 min : échantillon 1
- Entre 10 min et 20 min : échantillon 2
- Entre 20 min et 30 min : échantillon 3
- Entre 30 min et 1h : échantillon 4
- Entre 1h et 1h30 : échantillon 5

Les échantillons ont été analysés par ^{1}H RMN et la conversion du substrat en amide **1** a été calculée comme cela est décrit par la suite. Les résultats sont présentés sur la Figure 62. On remarque que la réaction est complète au bout de 30 min environ. Même si ces résultats ont été obtenus dans des conditions bien spécifiques de température, de débits de gaz et de liquide, cela nous a donné un ordre de grandeur du temps requis pour atteindre le régime stationnaire. Ainsi, il a été choisi de réaliser toutes les réactions d'aminocarbonylation avec un temps de collecte de 45 min, de manière à atteindre largement le régime stationnaire, et d'avoir une quantité de produit suffisante pour l'analyse. Aucune formation de palladium « black » n'a été observé sur ce temps de réaction.

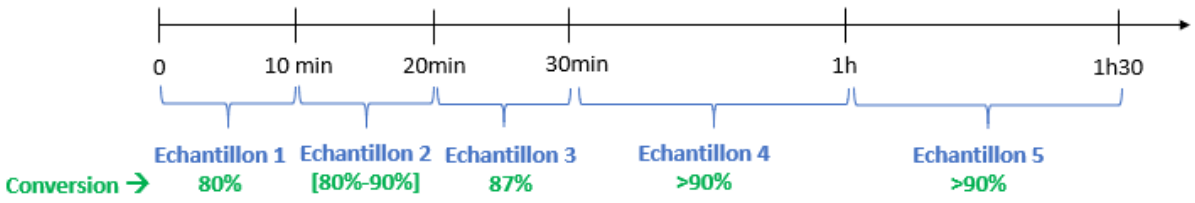


*Figure 62: Conversion du substrat en amide **1** sur différentes fractions de réaction en fonction du temps pendant lequel la phase liquide et le CO circule dans le microréacteur*

Calcul de la pression de CO

Afin de pouvoir expliquer certains résultats expérimentaux, il a été utile de connaitre la pression du gaz fourni par le contrôleur de débit massique, c'est-à-dire la pression de gaz à l'entrée du microréacteur.

Pour cela, nous nous sommes servis de mesures expérimentales qui avaient été précédemment faites par l'équipe 2PM sur un écoulement stable Argon/Cyclohexane. Le liquide est acheminé par un pousse-seringue tandis que le gaz est acheminé par un contrôleur de pression (Fluigent) en imposant une pression (et non un débit volumique comme cela fût le cas pour toutes les expériences). Un contrôleur de débit massique avec sa vanne complètement ouverte est placé en aval du contrôleur de pression pour mesurer le débit volumique correspondant à la pression de gaz imposée. Le débit volumique a été vérifié à l'aide d'un débitmètre à bulles placé en sortie du microréacteur. Le montage expérimental est schématisé sur la Figure 63.

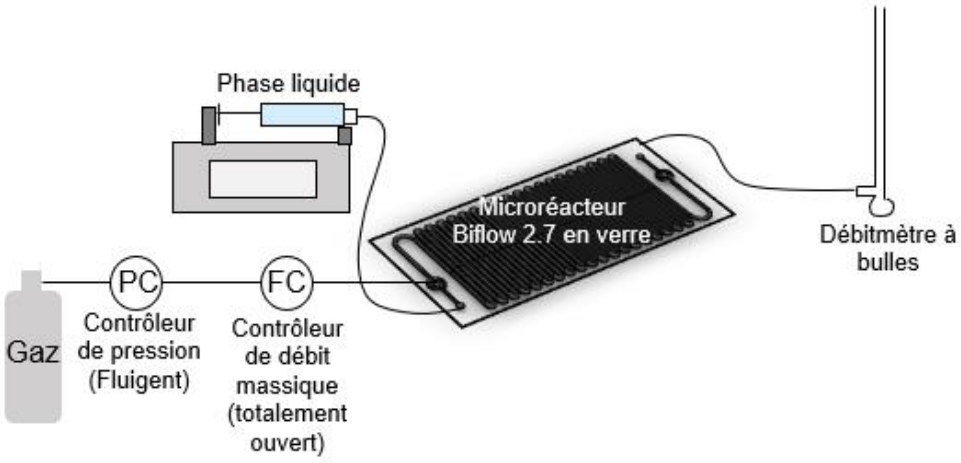


Figure 63 : Schéma du montage expérimental pour les mesures de pression d'entrée de gaz

Plusieurs pressions de gaz ont été étudiées, à trois débits de liquide différents (6, 12 et 18 µL/min), et les débits de gaz ont été mesurés par le contrôleur de débit massique. Cela a permis de tracer une courbe d'étalonnage, présentée sur la Figure 64, permettant de connaitre la pression du gaz associée pour un débit de gaz donné.

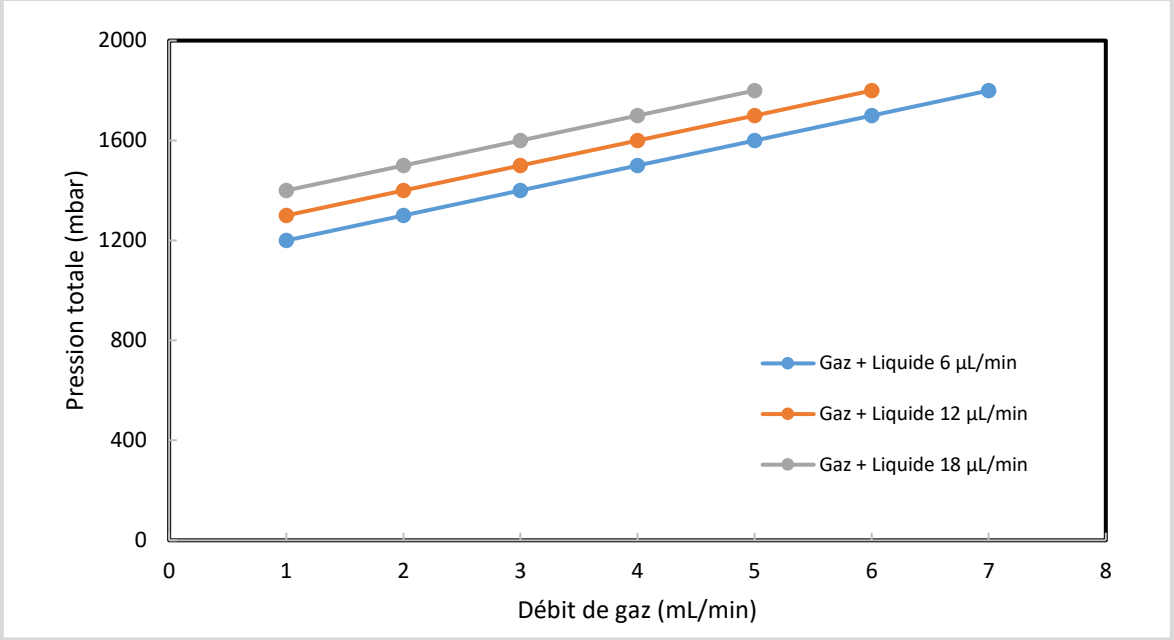


Figure 64: Graphique de la pression du gaz d'entrée en fonction du débit de gaz d'entrée pour différents débits de liquide, à température ambiante

Pour notre étude, nous avons fait l'approximation que le type de liquide et de gaz n'avait aucune influence sur la mesure de la pression de gaz. Ainsi ces données expérimentales ont pu être exploitées pour déterminer la pression d'entrée de notre mélange de gaz Ar/CO (voir section [Chapitre 1 – III – 2 – v]) en écoulement avec la phase liquide réactionnelle.

Des régressions linéaires ont été effectuées pour calculer la pression totale du gaz à l'entrée du microréacteur pour un certain débit de liquide et de gaz. Pour connaitre la pression partielle de CO lorsqu'un mélange de gaz CO/Ar est utilisé, il suffit simplement de multiplier cette pression totale de gaz par la fraction molaire du CO dans le mélange de gaz en question, avec la formule :

$$x_{co} = \frac{F_{CO}(\frac{mol}{s})}{F_{CO}\left(\frac{mol}{s}\right) + F_{Ar}(\frac{mol}{s})}$$

iii. Etapes post-réaction

Lavage de la phase organique et séchage

La phase organique obtenue en sortie du microréacteur est lavée par extraction liquide-liquide. Un premier lavage à l'eau permet de retirer la triéthylamine, qui est la base pour régénérer le catalyseur au palladium, puis un deuxième lavage avec une solution aqueuse saturée en NaCl permet d'éliminer les traces d'eau issues

du premier lavage. La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de sodium en excès pour enlever toute trace d'eau, puis filtrée sur coton.

Les solvants organiques sont ensuite évaporés sous vide en utilisant un évaporateur rotatif, utilisant un bain marie à 40°C. Dans notre cas, les solvants à distiller sont le solvant d'extraction du lavage de la phase organique, c'est-à-dire l'acétate d'éthyle, et le dioxane qui est le solvant de la réaction d'aminocarbonylation. Une première pression de consigne de 240 mbar est appliquée sur le régulateur pour évaporer l'acétate d'éthyle, qui correspond à sa pression de vapeur saturante à 40°C. Puis la pression du rotavap est diminuée à 107 mbar pour évaporer le dioxane, qui correspond à sa pression de vapeur saturante à 40°C.

Enfin, le produit est séché sous haut-vide pendant plusieurs heures au moyen d'une rampe à vide, afin d'éliminer les dernière traces de solvant.

Analyse par 1H RMN du produit brut

Préparation de l'échantillon

Le produit brut séché récupéré de la rampe à vide est ensuite analysé par spectroscopie du proton dissous ^{1}H.

Pour cela, le produit est dissous dans 1 mL de chloroforme deutéré ($CDCl_3$). Avec une pipette pasteur, 0.5 mL du mélange est transféré dans un tube RMN propre et séché.

Le spectromètre utilisé pour les analyses est un spectromètre Bruker Ultrashield 300WB de fréquence 300 MHz pour l'atome de ^{1}H et 75 MHz pour l'atome de ^{13}C.

Calcul de la conversion

Pour expliquer comment le spectre RMN est traité, nous prendrons directement notre cas applicatif de la réaction d'aminocarbonylation entre le p-iodoanisole et la N-hexylamine. Le calcul de la conversion du substrat en amide **1** à l'issue de l'analyse du spectre est également présenté.

Chaque spectre RMN est calibré sur le pic du chloroforme deutéré.

Le spectre de l'amide **1** est présenté sur la Figure 65. Les signaux apparents du spectre sont attribués à chaque groupe de protons magnétiquement équivalents par un schéma. L'intégration a été faite sur le signal du doublet à 7.72 - 7.69 ppm en lui attribuant une aire de 2, car il intègre pour 2 protons. L'aire relative de chaque signal est ensuite mesurée, nous permettant de confirmer la structure de la molécule.

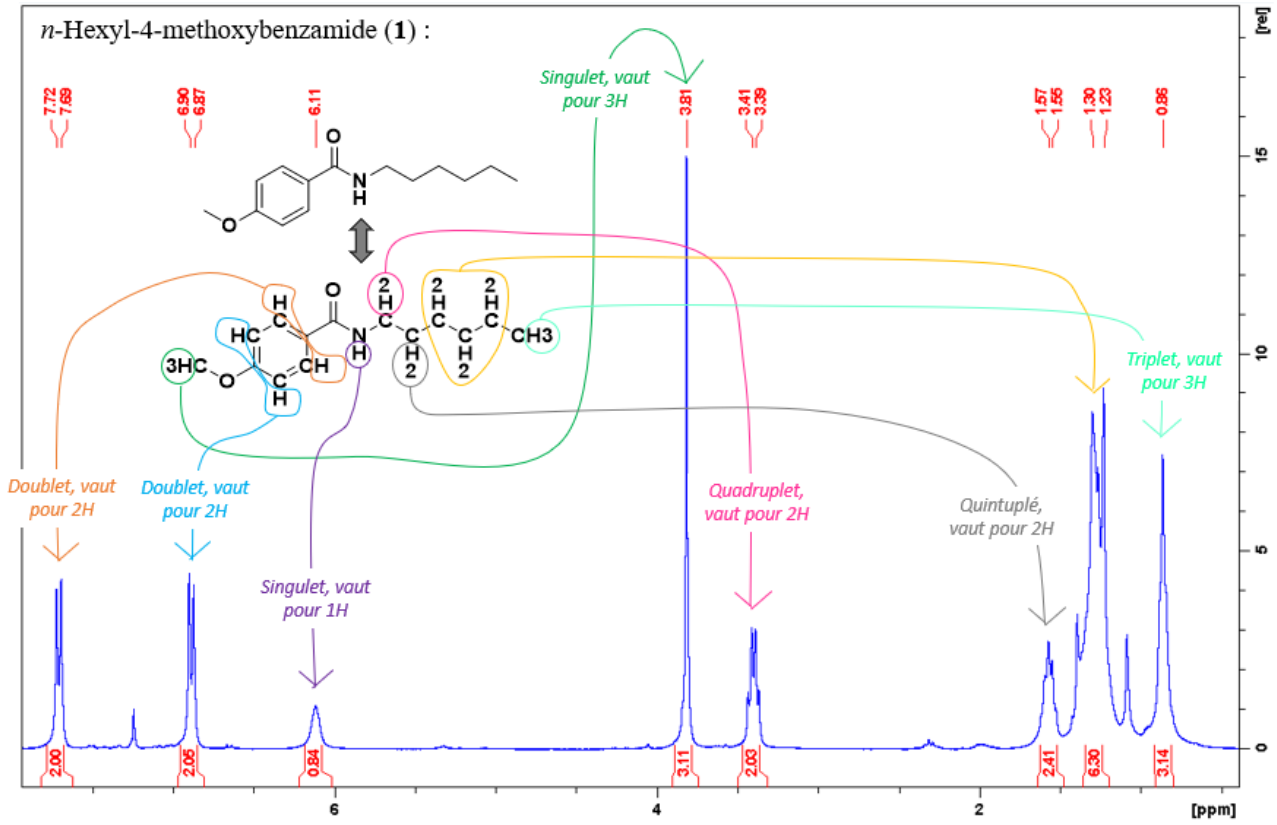


*Figure 65: Spectre ^{1}H RMN de l'amide **1** (n-Hexyl-4-methoxybenzamide)*

La même chose est faite avec le spectre du produit de départ, le p-iodoanisole (substrat), sur la Figure 66. L'intégration a été faite sur le signal du singulet à 3.75 ppm dans ce cas-là, en lui attribuant une aire de 3, car il intègre pour 3 protons.

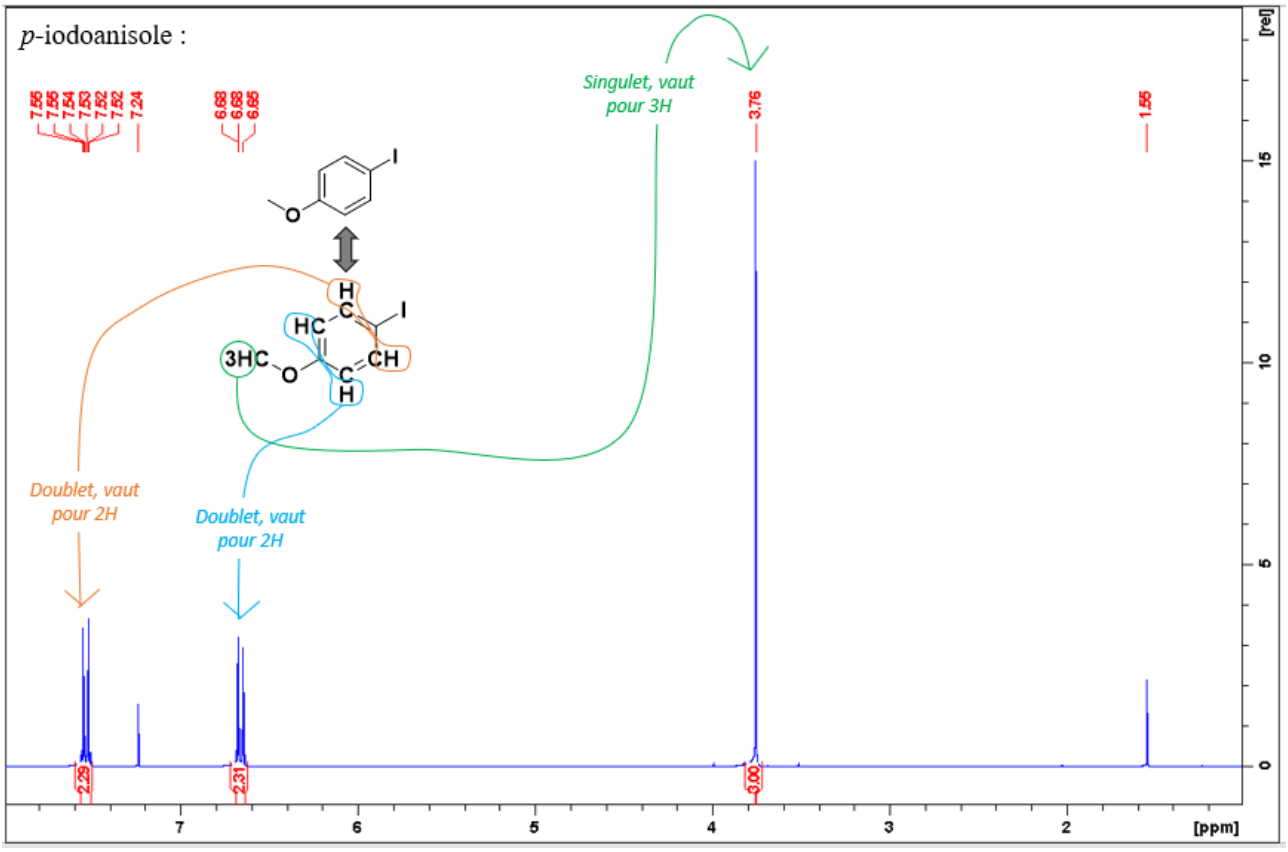


Figure 66: Spectre ^{1}H RMN du p-iodoanisole

La Figure 67 représente un spectre typique d'un produit de synthèse où la conversion du p-iodoanisole en amide **1** n'est pas totale. Les pics de l'amide **1** et du p-iodoanisole apparaissent donc sur le même spectre. On peut voir d'ailleurs le signal du chloroforme deutéré pour la calibration du spectre.

Tous les signaux de l'amide **1** sont décalés vers la gauche par rapport à ceux du p-iodoanisole car le groupe carbonyle qui a été inséré par la réaction de carbonylation est électroattracteur (plus que l'atome d'iode), ce qui explique que les signaux soient plus déblindés.

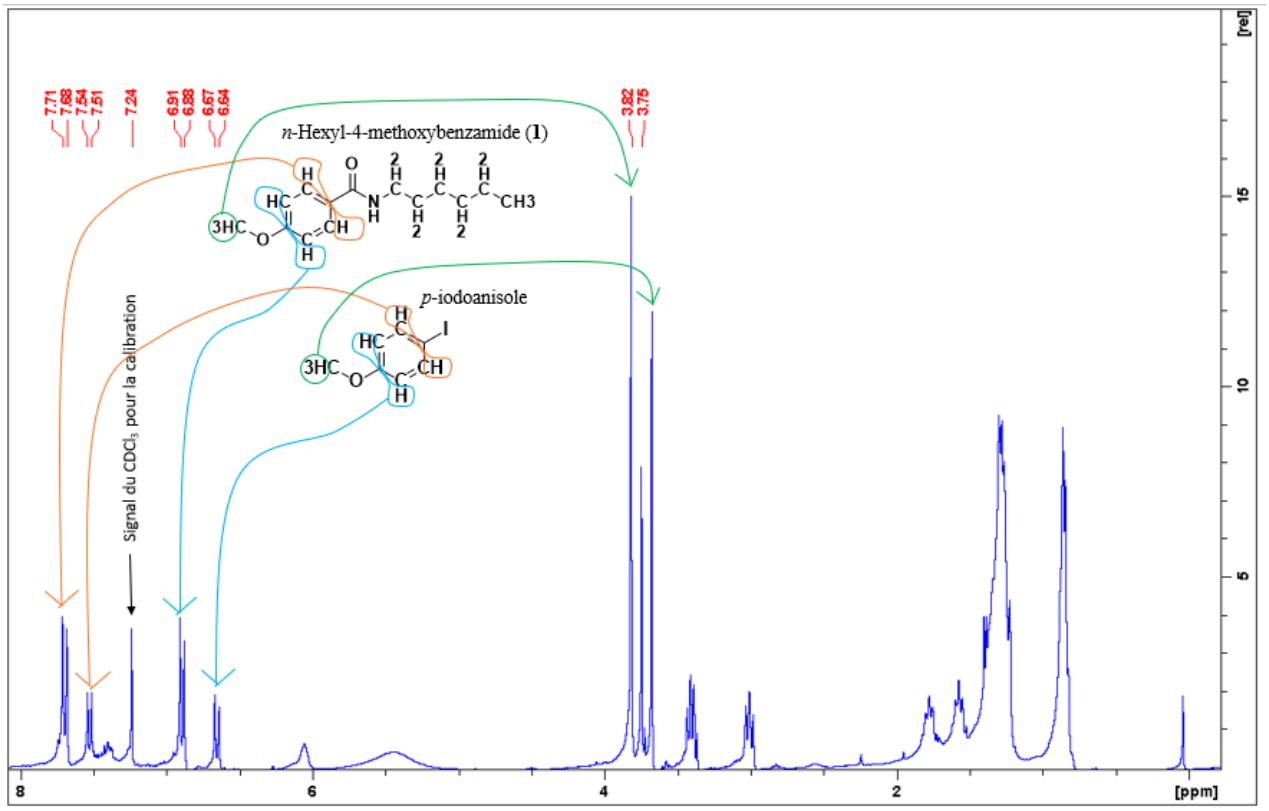


Figure 67: Spectre ^{1}H RMN d'un produit de synthèse issus de la réaction d'aminocarbonylation entre le p-iodoanisole et le N-hexylamine où la conversion n'est pas complète

Pour calculer la conversion, il est d'abord important de bien identifier les signaux appartenant à chaque molécule (amide **1** et p-iodoanisole). Ensuite, les intégrations de leurs signaux, rapportées à leur nombre de protons, sont comparées. L'important est de prendre les signaux avec des intégrations les plus précises possibles, c'est-à-dire avec peu de bruit de fond. C'est pourquoi ce sont les signaux correspondant aux doublets (en bleu et en orange sur la Figure 67) ou au singulet (en vert sur la Figure 67) qui sont très souvent choisis pour le calcul de la conversion.

Par exemple, sur la Figure 68, la conversion a été calculée en se basant sur les singulets correspondant au groupe méthoxy (flèches vertes sur la Figure 67). Pour cela, on fixe l'intégration du singulet de l'amide **1** à 3.0 (car le signal intègre pour 3 protons), et l'intégration du singulet du substrat est mesurée par le logiciel.

Par définition, la conversion du substrat en amide **1** s'écrit :

$$X = \frac{n_{substrat\ initial} - n_{substrat\ final}}{n_{substrat\ initial}}$$

Avec $n_{substrat\ initial}$ la quantité de matière de p-iodoanisole initiale, et $n_{substrat\ final}$ la quantité de matière de p-iodoanisole restante à la fin de la réaction.

Etant donné qu'il n'y a pas de sous-produit, et que l'amide est le seul produit formé, on peut réécrire la conversion du substrat en amide **1** comme :

$$X = \frac{n_{amide\ final}}{n_{substrat\ \ initial}}$$

$$X = \frac{n_{amide\ final}}{n_{substrat\ \ final} + n_{amide\ \ final}}$$

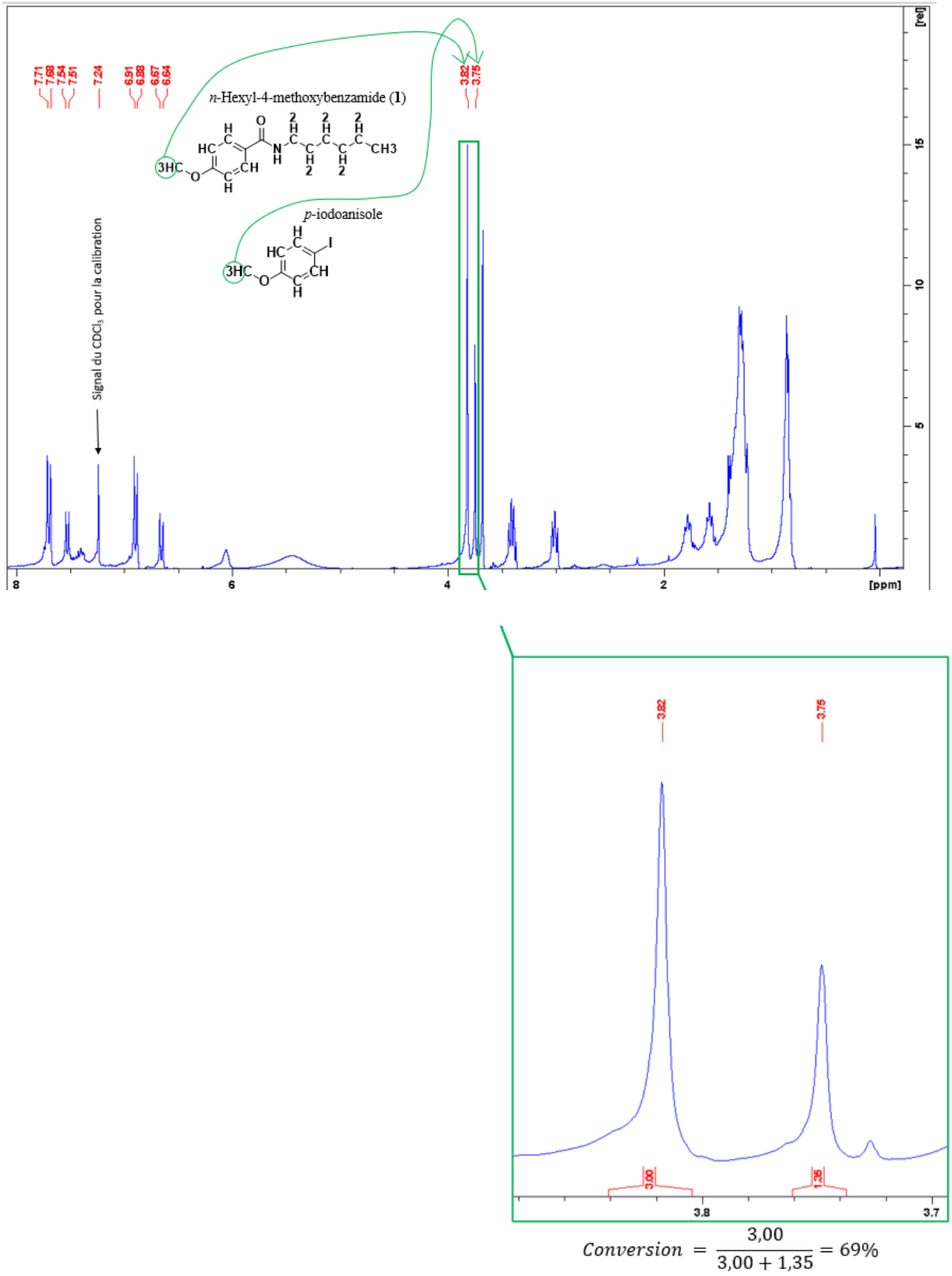
Avec $n_{amide\ final}$ la quantité de matière de l'amide **1** obtenue en fin de réaction.

En utilisant les intégrations du spectre RMN, on peut réécrire la conversion du substrat en amide **1** comme :

$$X = \frac{Aire\ du\ singulet\ de\ l'amide\ \text{à}\ 3.81\ ppm}{Aire\ du\ singulet\ du\ substrat\ \text{à}\ 3.75\ ppm + Aire\ du\ singulet\ de\ l'amide\ \text{à}\ 3.81\ ppm}$$

Les signaux de l'amide à 3.81 ppm et du substrat à 3.75 ppm intègrent tous les deux pour 1 proton donc dans ce cas il est inutile de rapporter l'intégration du signal au nombre de proton.

Une erreur de 5% est appréciée sur les résultats RMN. La limite de détection de la spectroscopie RMN est de 5 à 10%, c'est pourquoi le résultat « > 90% » sera donné lorsqu'aucune trace de produit de départ n'a été détectée.



$$Conversion = \frac{3{,}00}{3{,}00 + 1{,}35} = 69\%$$

*Figure 68: Exemple de calcul de la conversion du p-iodoanisole en amide **1***

Purification par chromatographie sur colonne de silice

Après avoir analysé le produit de synthèse par spectroscopie RMN, il est possible de purifier le produit et de calculer le rendement isolé en amide **1**.

La purification du produit de synthèse se fait au moyen d'une chromatographie sur colonne de silice. La séparation des composés est provoquée par l'écoulement continu d'un éluant passant dans la colonne par gravité ou sous l'effet d'une faible pression. Les composés sont entraînés par l'éluant à des vitesses différentes en fonction de leurs affinités avec la silice et avec l'éluant. Ce procédé permet de séparer les différents composants d'un produit mais aussi de purifier le produit d'une réaction.

L'éluant est composé de 20% volumique d'AcOEt et 80% volumique d'heptane. La phase mobile est récupérée dans des tubes à essais, et ces derniers sont analysés par CCM. Les tubes contenant le même produit pur sont regroupés dans un ballon qui est ensuite mis à l'évaporateur rotatif, puis à la rampe à vide. Le produit pur doit être un solide. S'il garde un aspect huileux, c'est que le produit n'a pas été correctement purifié et qu'il reste des impuretés.

Le ballon contenant le produit pur séché est pesé.

Le rendement de l'amide **1** se calcule par :

$$Rendement = \frac{m_{réelle\ amide\ \mathbf{1}}}{m_{théorique\ amide\ \mathbf{1}}}$$

Où $m_{théorique\ amide\ \mathbf{1}}$ est la masse théorique d'amide **1** que l'on est censé obtenir si la réaction est complète, et $m_{réelle\ amide\ \mathbf{1}}$ la masse réelle de l'amide **1,** obtenue par différence entre la masse du ballon après l'étape de séchage à la rampe à vide et la masse du ballon vide qui a été préalablement pesé.

La masse théorique de l'amide **1** $m_{théorique\ amide\ \mathbf{1}}$ se calcule par :

$$m_{théorique\ amide\ \mathbf{1}} = \frac{m_{p-iodianisole}}{M_{p-iodoanisole}} \times M_{amide\ \mathbf{1}}$$

Où $m_{p-iodianisole}$ est la masse réelle de p-iodoanisole utilisée lors de la préparation de la phase liquide réactionnelle, $M_{amide\ \mathbf{1}}$ la masse molaire de l'amide **1** (235.33 g/mol), et $M_{p-iodoanisole}$ la masse molaire du p-iodoanisole (234.03 g/mol).

Ensuite, une analyse ^{1}H RMN du produit qui vient d'être purifié est réalisé afin de s'assurer de sa pureté. Pour cela, environ 1 mL de chloroforme deutéré est ajouté au ballon contenant le produit purifié, et avec une pipette pasteur, 0.5 mL du mélange est transféré dans un tube RMN propre et séché. L'analyse ^{1}H RMN est ensuite réalisée comme décrit précédemment.

2. Résultats

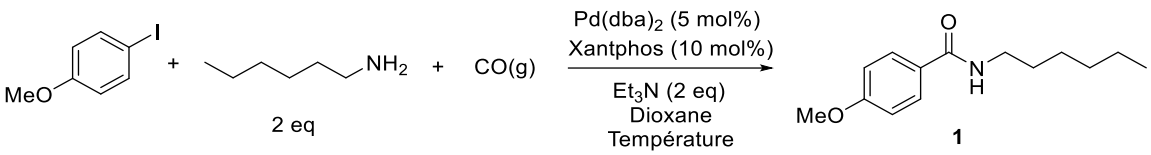
Dans la partie qui suit, les résultats des expériences d'aminocarbonylation à partir de monoxyde de carbone en bouteille sont présentés. L'influence de la température, du temps de séjour du liquide, et du temps de séjour du CO dans le microréacteur sur le taux de conversion du substrat en amide **1** ont d'abord été étudiés, dans le but de trouver les conditions optimales conduisant à une conversion maximale du substrat en amide **1**. Ensuite, l'influence de la concentration volumique du CO dans la phase gazeuse et l'influence du temps de séjour du liquide en condition équimolaire de CO/substrat sur le taux de conversion du substrat en amide **1** ont été étudiés. Chaque réaction d'aminocarbonylation a été réalisée au moins deux fois. Les résultats présentés dans la partie qui suit correspondent ainsi à la moyenne des conversions du substrat en amide **1** obtenues. L'erreur sur les conversions correspond donc à l'écart type des différentes valeurs de conversion obtenues sur les essais de répétabilité.

i. Optimisation de la température

Dans un premier temps, la température de réaction a été optimisée, en partant de 80°C, qui était la température utilisée pour cette même réaction en procédé batch par Lescot et al [107].

Toutes les réactions ont été réalisées avec un débit liquide de 10 µL/min, correspondant à un temps de séjour du liquide de 60 s (volume des canaux dédiées au liquide de 10 µL), et un débit de CO de 1.5 mL/min, correspondant à un temps de séjour du CO de 1 s (volume du canal dédié au gaz de 25 µL). Ces débits de liquide et de gaz ont été choisis en se basant sur la carte de régime d'écoulement CO/dioxane à 80°C présentée à la section [Chapitre 1 – II – 2 – ii], en prenant le couple de débits les plus faibles permettant un écoulement gaz/liquide stable. Dans cette configuration, le rapport entre les débits molaires de CO et du substrat ($F_{CO}/F_{SUBSTRAT}$) est de 80, le CO est donc en large excès.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 11. Une conversion totale a été obtenue pour des températures supérieures à 50°C (Tableau 11, entrées 1 à 4). La réduction de la température à 40°C et 30°C a conduit à des conversions de 81% et 76% respectivement (Tableau 11, entrées 5 et 6). Enfin, une conversion de 56% a été obtenue à température ambiante (Tableau 11, entrée 7).



Entrée	Température (°C) *[erreur +/- 1°C]*	Conversion du p-iodoanisole en amide 1 (%)	Ecart type (%)
1	80	>90	0
2	70	>90	0
3	60	>90	0
4	**50**	**>90**	**0**
5	40	81	± 14
6	30	76	± 8
7	20	56	± 8

Tableau 11: Optimisation de la température, pour un débit de liquide de 10 µL/min et un débit de CO de 1.5 mL/min

La température optimisée permettant d'atteindre une conversion totale du substrat en amide **1** pour les débits de gaz et de liquide utilisés est de 50°C. Les expériences suivantes ont donc toutes été menées à 50°C.

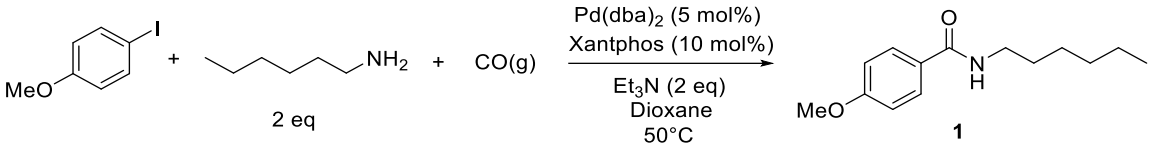
Nous avons voulu comparer ce résultat obtenu en microréacteur avec le procédé batch dans les mêmes conditions. La préparation de la phase liquide réactionnelle a été faite selon le protocole décrit à la section [Chapitre 1 – III – 1 – i] dans un ballon à fond rond de 25 mL. Ainsi, les concentrations molaires des matières premières sont identiques dans le cas de la réaction d'aminocarbonylation en microréacteur BiFlow 2 .7 et celle en réacteur batch. Le ballon a été fermé avec un septum et un ballon rempli de CO a été aiguilleté à travers lui. La réaction a été effectuée pendant 45 min à 50°C dans un chauffe-ballon avec un agitateur magnétique. Seulement 41% de conversion du substrat en amide **1** a été obtenu pour un temps de réaction de 45 min à 50°C, alors que la conversion est totale dans le microréacteur avec un temps de séjour du liquide de 60 s. Le meilleur résultat obtenu en microréacteur s'explique par les transferts de matière et de chaleur intensifiés dû au très grand rapport surface/volume dans le microréacteur.

ii. Optimisation du temps de séjour du liquide

En chimie en flux, le temps de séjour est le temps caractéristique. Dans cette étude, nous nous sommes particulièrement concentrés sur le temps de séjour du liquide plutôt que celui du gaz, car la réaction a lieu en phase liquide. Le temps de séjour du liquide peut être facilement obtenu en divisant le volume théorique de la phase liquide dans le microréacteur (10 µL) par le débit de liquide. En maintenant la température à 50°C, le temps de séjour du liquide a été modifié en changeant le débit du liquide. Le débit de CO a également été

adapté pour maintenir l'équilibre hydrodynamique gaz/liquide à l'intérieur des microcanaux en visualisant la forme de l'interface gaz/liquide grâce à la caméra CCD.

À partir des débits de gaz et de liquide utilisés précédemment (Tableau 12, entrée 1), le temps de séjour du liquide a été réduit de 60 s à 40 s en augmentant le débit de liquide de 10 à 15 µL/min, et une conversion totale a encore été obtenue (Tableau 12, entrée 2) . Une réduction supplémentaire du temps de séjour du liquide à 30 s a abouti à une conversion de 62% (Tableau 12, entrée 3). Ces deux expériences (Tableau 12, entrées 2 et 3) ont été menées toujours avec le CO en large excès ($F_{CO}/F_{SUBSTRAT}$ = 107). Par conséquent, le temps de séjour de liquide optimisé, c'est-à-dire le temps de séjour le plus court permettant une conversion totale, était de 40 s, correspondant à un débit de liquide de 15 µL/min.



Entrée	Débit de liquide (µL/min)	Temps de séjour du liquide (s)	Débit de CO (mL/min)	Conversion du p-iodoanisole en amide 1 (%)	Ecart type (%)
1	10	60	1.5	>90	0
2	**15**	**40**	**3.0**	**>90**	**0**
3	20	30	4.0	62	± 4

Tableau 12: Optimisation du temps de séjour de la phase liquide à 50°C dans le microréacteur BiFlow 2.7

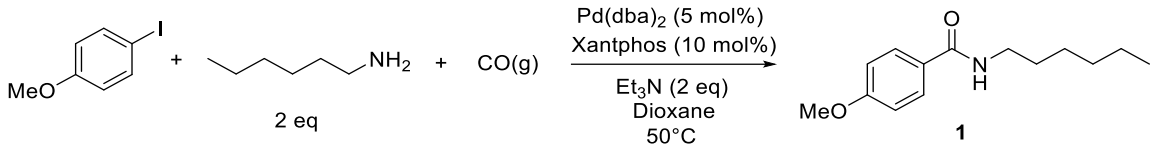
A noter que les couples de débits CO/liquide [3.0 mL/min – 15 µL/min] et [4.0 mL/min – 20 µL/min] (Tableau 10, entrées 2 et 3) n'avaient pas été étudiés lors de l'étude de l'écoulement gaz/liquide dans le microréacteur avec le CO et le dioxane à 80°C présentée à la section [Chapitre 1 – II – 2 – ii], mais se sont avérés adaptés pour avoir un écoulement gaz/liquide stable entre le CO et la phase liquide à 50°C.

iii. Optimisation du débit volumique de CO

Comme expliqué précédemment, lors de l'optimisation du temps de séjour du liquide, le débit de CO a été grossièrement adapté pour maintenir un écoulement gaz/liquide stable dans les microcanaux. En conservant le débit de liquide optimisé de 15 µL/min à 50°C, nous avons donc voulu optimiser plus précisément le débit de CO qui était de 3.0 mL/min (Tableau 13, entrée 1) pour le réduire au maximum, dans un souci de sécurité,

d'économie, mais aussi pour anticiper la partie expérimentale suivante où le CO proviendrait de la décomposition du CO_2 par plasma.

Une conversion totale a encore été obtenue en réduisant le débit à 2.5 mL/min (Tableau 13, entrée 2). Cependant, la réduction du débit de CO à 2.3 mL/min et 2.0 mL/min a entraîné une conversion de 74% (Tableau 13, entrées 3 et 4), pourtant toujours dans des conditions de large excès de CO ($F_{CO}/F_{SUBSTRAT}$ = 82 et 71 respectivement). Par conséquent, le débit de CO optimisé, c'est-à-dire le débit le plus faible permettant une conversion totale, est de 2.5 mL/min, correspondant à un temps de séjour du CO de 0.6 s. La baisse de conversion alors que le temps de séjour du CO augmente peut s'expliquer par la baisse de pression de CO en entrée du microréacteur, même si celle-ci est très légère (de 2.0 bars à 1.7 bar). Une pression de CO plus faible pourrait en effet induire un transfert de matière du CO dans la phase liquide réduit, et donc avoir un impact négatif sur la conversion.



Entrée	Débit de CO (mL/min)	Temps de séjour du CO (s)	Conversion du p-iodoanisole en amide 1 (%)	Ecart type (%)
1	3.0	0.50	>90	0
2	**2.5**	**0.60**	**90 (95%[2])**	**± 7**
3	2.3	0.65	74	± 9
4	2.0	0.75	74	± 3

Tableau 13: Optimisation du débit de CO à 50°C et pour un débit de liquide de 15µL/min (temps de séjour liquide = 40 s)

Encore une fois, le couple de débits CO/liquide [2.0 mL/min – 15 µL/min] n'avait pas été étudié lors de l'étude de l'écoulement gaz/liquide dans le microréacteur avec le CO et le dioxane à 80°C présentée à la section [Chapitre 1 – II – 2 – ii], mais s'est avéré adapté pour avoir un écoulement gaz/liquide stable entre le CO et la phase liquide à 50°C.

Ainsi, les conditions optimisées de la réaction sont donc un débit de liquide de 15 µL/min, correspondant à un temps de séjour du liquide dans le microréacteur d'environ 40 s, un débit de CO de 2.5 mL/min, correspondant

[2] Rendement isolé obtenu après purification sur colonne chromatographique sur silice. Le spectre RMN ^{1}H est donné en Annexe 2.

à un temps de séjour du CO dans le microréacteur d'environ 0.6 s, et une température de 50°C. Dans ces conditions optimisées, le rapport de débit molaire de CO sur le débit molaire du substrat ($F_{CO}/F_{SUBSTRAT}$) est de 89.

Il est important de noter qu'aucun régulateur de contre-pression (BPR) n'a été utilisé pour augmenter la pression du système dans le but de favoriser davantage le transfert de matière gaz-liquide, car, dans notre cas, la réaction est très efficace et la conversion est totale sans utiliser de BPR. L'ajout d'un BPR n'aurait pas de valeur ajoutée dans notre cas, ce qui a l'avantage par ailleurs de faciliter la mise en œuvre du procédé.

En comparant ces résultats avec l'état de l'art des études de carbonylation conduites en flux à partir de CO, présentées à la section [Chapitre 1 – I – 5], notre procédé est de loin celui qui utilise les conditions les plus douces en termes de température et de pression, et de surcroît avec un temps de séjour aussi court. Pour rappel, de fortes pressions (>3 bars) et de hautes températures (>100°C) sont souvent rencontrés dans la littérature. Les conditions les plus douces qu'il est possible de rencontrer sont 120°C à pression atmosphérique, avec un temps de séjour de 2 min en microréacteur en verre avec un écoulement annulaire, donnant un rendement de 94% [77]. Notre procédé est, de ce fait, plus rapide, et plus économe en énergie.

iv. Etude de la concentration volumique de CO en phase gazeuse

Après avoir optimisé les temps de séjour de la phase liquide et du CO, l'influence de la concentration volumique de CO au sein de la phase gazeuse à un débit de gaz fixe a été étudiée.

Le but de cette étude était de se placer dans des conditions proches de celles du couplage des deux microréacteurs, où la quantité de CO produite à partir du CO_2 serait plus faible et donc beaucoup diluée dans la phase gazeuse, et de voir l'impact sur la conversion. De plus, le fait de diminuer la concentration volumique de CO au sein de la phase gazeuse permet de se rapprocher des conditions réelles de radiomarquage puisque le $^{11}CO_2$ est obtenu en sortie de cyclotron dilué en faible concentration dans un gaz vecteur, donc inévitablement la concentration de ^{11}CO sera faible pour la réaction d'aminocarbonylation.

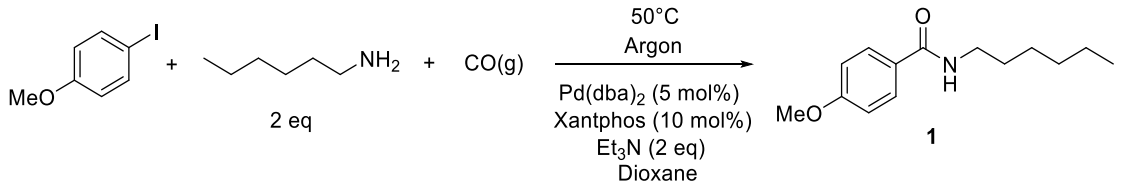
Des mélanges Ar/CO de diverses concentrations volumiques en CO dans la phase gazeuse (100%, 5.6%, 1.1% et 0.6%) ont été étudiés tandis que le débit de gaz total était maintenu à 2.5 mL/min et le débit de liquide était de 15 µL/min, correspondant aux débits optimisés déterminés précédemment. Ces concentrations volumiques de CO correspondaient à un rapport entre les débits molaires de CO et du substrat ($F_{CO}/F_{SUBSTRAT}$) de 89, 5, 1 et 0.5 respectivement.

Avec un débit de liquide de 15 µL/min et une concentration de substrat de 8.3×10^{-2} mmol/mL (voir section [Chapitre 1 – III – 1 – i]), le débit molaire du substrat $F_{SUBSTRAT}$ est égal à 2.1×10^{-8} mol/s. Le flux molaire de CO F_{CO} (mol/s) a été déduit en fonction de la valeur choisie du rapport $F_{CO}/F_{SUBSTRAT}$ (89, 5, 1 ou 0.5). Enfin, le débit de CO a été calculé en multipliant F_{CO} par le volume molaire du gaz parfait (22.4 L/mol) :

$$Q_{CO}\ (mL/min) = F_{CO}(mol/s) \times 22.4\ (L/mol) \times 1000 \times 60$$

Le débit de CO ainsi calculé a été complété par de l'argon pour atteindre le débit total optimisé de gaz précédemment déterminé, égal à 2.5 mL/min.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 14.



Entrée	Concentration volumique de CO (%)	$\frac{F_{CO}}{F_{SUBSTRAT}}$	Conversion (%)	Ecart type (%)
1	100	89	90	± 7
2	5.6	5	61	± 7
3	1.1	1	53	± 10
4	0.6	0.5	14	± 3

Tableau 14: Etude de la concentration volumique de CO pour un débit de gaz total de 2.5 mL/min (temps de séjour du gaz = 0.6 s), et un débit de liquide de 15 µL/min (temps de séjour liquide = 40 s), à 50 ° C

La réaction avec les paramètres optimisés précédemment présentés (50°C ; liquide à 15 µL/min, CO à 2.5 mL/min) correspond à une concentration volumique de CO de 100% et un rapport de débit molaire de CO sur le débit molaire du substrat ($F_{CO}/F_{SUBSTRAT}$) de 89 (Tableau 14, entrée 1). Les résultats indiquent que la conversion diminue en diminuant la concentration volumique de CO. Ceci peut s'expliquer par la quantité décroissante de CO entrant dans la phase liquide. De plus, bien que le CO soit toujours en excès pour $F_{CO}/F_{SUBSTRAT} = 5$, la conversion n'était pas totale, et peut s'expliquer par une cinétique plus lente, soit parce que le transfert de matière est plus lent, soit parce que la cinétique intrinsèque de la réaction est plus lente. En revanche, le résultat à 1.1% de concentration volumique de CO (Tableau 14, entrée 3) était très prometteur pour la suite du projet pour le couplage des deux microréacteurs, nous assurant que, même si la conversion de CO_2 en CO par plasma est faible, une conversion correcte du substrat en amide **1** peut être attendue.

v. Influence du temps de séjour du liquide en condition équimolaire

En conservant une concentration volumique de CO de 1.1% ($F_{CO}/F_{SUBSTRAT} = 1$) dans le mélange Ar/CO, l'influence du temps de séjour du liquide sur la conversion du substrat en amide **1** a été étudiée, en faisant varier le débit de liquide (3ème colonne, Tableau 15). Le débit total de gaz a également été ajusté afin d'assurer un écoulement gaz/liquide stable (4ème colonne, Tableau 15).

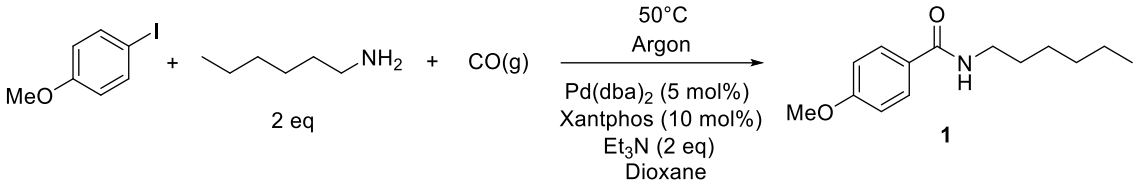
Selon le débit de liquide utilisé (15, 10 ou 7.5 µL/min), le débit molaire du substrat $F_{SUBSTRAT}$ a été calculé en utilisant une concentration de substrat de 8.3×10^{-2} mmol/mL (voir section [Chapitre 1 – III – 1 – i]) :

$$F_{SUBSTRAT}(\mathrm{mol/s}) = \frac{Q_{liq}\ (\mu L/min)}{60} \times 8.3.10^{-8}\ (\mathrm{mol}/\mu L)$$

Ensuite, puisque $F_{CO}/F_{SUBSTRAT} = 1$, F_{CO} (mol/s) a été déduit, et le débit de CO a été calculé en multipliant F_{CO} par le volume molaire du gaz parfait (22.4 L/mol) :

$$Q_{CO}\ (mL/min) = F_{CO}(mol/s) \times 22.4\ (L/mol) \times 1000 \times 60$$

Le débit de CO ainsi calculé a été complété par de l'argon pour atteindre le débit total de gaz permettant un écoulement gaz/liquide stable pour le débit de liquide en question (4ème colonne, Tableau 15).



Entrée	Temps de séjour du liquide (s)	Débit de liquide (µL/min)	Débit total de gaz (mL/min)	Pression partielle d'entrée expérimentale de CO (mbar)	Conversion (%)	Ecart type (%)
1	40	15	2.5	21	53	± 10
2	60	10	1.8	17	33	± 3
3	80	7.5	1.3	16	30	± 11

Tableau 15: Influence du temps de séjour du liquide en conditions équimolaires à 50°C, pour une concentration volumique de CO = 1.1%

La pression partielle d'entrée du CO calculée selon la méthode décrite dans la section [Chapitre 1 – III – 1 – ii] est présentée dans la 5ème colonne du Tableau 15. Le débit molaire d'argon utilisé pour calculer la fraction molaire du CO dans le mélange de gaz est calculé selon :

$$F_{Ar}(\mathrm{mol/s}) = \frac{Q_{Ar}\ (\mathrm{m}L/min)}{22.4\ \left(\frac{\mathrm{L}}{\mathrm{mol}}\right) * 1000 * 60}$$

Contrairement à ce à quoi on pouvait s'attendre, la conversion diminue lorsque le temps de séjour du liquide augmente. Ce résultat inattendu s'explique par la diminution, même modérée, de la pression partielle de CO. En effet, pour augmenter le temps de séjour du liquide de 40 à 80 s, les débits de gaz et de liquide ont été diminués, conduisant à une diminution de la pression d'entrée, et donc de la pression partielle de CO à l'entrée du réacteur. Par exemple, la pression partielle de CO à l'entrée du réacteur diminue d'environ 25% lorsque le

temps de séjour du liquide est multiplié par un facteur 2 (Tableau 15, entrées 1 et 3). Par conséquent, cette diminution de la pression partielle de CO pourrait expliquer la diminution de la conversion du substrat, car moins de CO est transféré dans la phase liquide. Ces résultats suggèrent que la diffusion de CO à l'interface gaz/liquide peut être une étape limitante pour la réaction dans des conditions de basse pression. Jensen et al. suggèrent que pour les réactions conduites à des pressions de CO élevées (2.8 – 13.8 bars), c'est plutôt l'addition oxydante qui est l'étape limitante en dessous de 120 °C [79].

En comparant le Tableau 12 et le Tableau 15, on peut conclure que l'influence du temps de séjour du liquide sur la conversion du substrat dépend du pourcentage de CO dans le mélange gazeux: si le CO est en excès par rapport au substrat, la conversion augmente avec le temps de séjour (Tableau 12), par contre, si le CO n'est pas en excès (typiquement, en condition équimolaire dans ce cas), l'augmentation du temps de séjour peut affecter négativement la conversion en raison de l'influence du débit de gaz sur la pression partielle d'entrée du CO (Tableau 15).

3. Conclusion

Dans cette partie, les résultats de l'étude de la réaction d'aminocarbonylation du p-iodoanisole et de la N-hexylamine à partir d'une bouteille de CO dans un microréacteur gaz/liquide ont été présentés. L'optimisation des conditions expérimentales menant à la conversion maximale du substrat en amide **1** a conduit à une température de 50°C, un débit de liquide de 15 µL/min correspondant à un temps de séjour de 40 s, un débit de CO de 2.5 mL/min correspondant à un temps de séjour de 0.6 s. Aucun BPR n'a été utilisé et la réaction a été menée à pression atmosphérique. Dans ces conditions, une conversion du substrat en amide **1** de 90 ± 7% a été obtenue. A notre connaissance, aucune étude n'a mené à une telle efficacité de réaction dans des conditions si douces, en un temps si court.

Ensuite, l'influence de la concentration volumique du CO dans la phase gazeuse sur la conversion a été étudiée, et une conversion de 53 ± 10% a été obtenu avec 1.1% de CO dans l'argon. Ce résultat fût très prometteur pour la suite du projet pour le couplage des deux microréacteurs, nous assurant que, même si la conversion de CO_2 en CO par plasma est faible, une conversion correcte du substrat en amide **1** pouvait être attendue.

Chapitre 2 : Aminocarbonylation à partir du CO_2 en microréacteur plasma DBD

I. Etat de l'art

1. Les plasmas

i. Définition générale

L'état de plasma constitue le quatrième état de la matière après les états solide, liquide et gazeux. Le plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé, constitué d'espèces hautement réactives :

- Des atomes peuvent être présents dans un état électroniquement excité ;
- Des molécules neutres peuvent être présentes dans un état excité électroniquement, vibrationnellement, et/ou rotationnellement
- Des métastables, qui sont des états électroniquement excités spécifiques, ne pouvant se désexciter qu'au moyen de collision ;
- Des ions ;
- Des électrons libres ;
- Des photons issus de la désexcitation d'espèces électroniquement excitées, responsables de la luminosité du plasma et, en quelque sorte, sa « signature ».

Les charges électriques libres présentes dans le plasma le rendent électriquement conducteur, contrairement au gaz qui est un excellent isolant. Par ailleurs, le gaz ionisé ne peut être qualifié de plasma que si les charges positives et négatives s'équilibrent, c'est-à-dire si le plasma est globalement électriquement neutre.

Très souvent deux catégories de plasmas sont définies : les plasmas naturels et les plasmas créés par l'homme. Les plasmas naturels composent 99% de l'Univers : la couronne solaire, le vent solaire, la nébuleuse et l'ionosphère terrestre, mais les premiers connus sont la foudre et les aurores boréales. Les plasmas créés par l'homme en laboratoire et dans l'industrie sont générés en faisant passer un courant électrique à travers un gaz, que l'on nomme communément décharge électrique.

Toutes les particules ne sont pas forcément ionisées dans le plasma. Le degré d'ionisation définit le rapport de la densité des principales espèces chargées sur la densité du gaz neutre. Dans les systèmes plasma-chimiques conventionnels, le degré d'ionisation est faible, généralement compris entre 10^{-7} et 10^{-4}, et on dit alors que le plasma est faiblement ionisé (quelques électrons dans un « océan » de neutres). A contrario, lorsque le degré d'ionisation est proche de l'unité, le plasma est dit totalement ionisé (il n'y a plus que des électrons et des ions).

ii. Plasma thermique et non thermique

Comme dans tout gaz, la température dans le plasma est déterminée par les énergies moyennes des particules de plasma (neutres et chargées). Ainsi, les plasmas, en tant que systèmes multi-composants, sont capables de présenter des températures multiples.

Dans les décharges électriques courantes, les électrons reçoivent l'énergie du champ électrique et, en raison de leur masse légère, sont immédiatement accélérés à des vitesses plus élevées que les particules lourdes (ions et neutres). Lors de la collision avec une particule lourde, les électrons ne perdent qu'une petite partie de cette énergie, du fait de leur masse plus légère. C'est pourquoi la température des électrons dans le plasma est initialement supérieure à celle des particules lourdes.

Cette différence de température entre les électrons et les particules lourdes est due à l'échauffement et est proportionnelle au carré du rapport du champ électrique *E* à la pression *p*. Dans le cas de petites valeurs de *E/p*, les températures des électrons et des particules lourdes se rapprochent, et le plasma est alors à l'équilibre thermodynamique. Le plasma peut être caractérisé par une température unique à chaque point de l'espace : $T_e \approx T_i \approx T_0$, où T_e, T_i et T_0 représentent respectivement la température des électrons, la température des ions, et la température des neutres. Les températures des différentes espèces peuvent varier dans l'espace mais sont égales entre elles. Cette température peut varier de quelques milliers de Kelvin à plus d'un million de Kelvin selon le type de plasma. Ce plasma à l'état d'équilibre est appelé plasma thermique, ou aussi plasma chaud. Les plasmas thermiques permettent de fournir une puissance élevée (jusqu'à plus de 50 MW par unité) à des pressions de fonctionnement élevées, mais leur application reste limitée au vu de la faible sélectivité d'excitation et de la température de gaz très élevée exigeant des conditions de trempe sévères.

A contrario, il existe des plasmas très loin de l'équilibre thermodynamique qui se caractérisent par de multiples températures, correspondant aux différentes espèces présentes dans le plasma. Bien que la relation entre ces différentes températures puisse être assez sophistiquée, elle peut être classiquement présentée comme $T_e > T_i \approx T_0$. C'est la température de l'électron T_e qui dépasse largement celle des particules lourdes. Un tel plasma hors équilibre est appelé plasma non thermique, ou plasma froid. En effet, alors que la température des électrons varie typiquement de 1 à 10 eV soit environ 10 000 à 100 000 K (1 eV = $1.6.10^{-19}$ J = 11 600 K), les températures des ions et des particules neutres sont proches de la température ambiante (de 300 à 2500 K) [108].

Les plasmas non thermiques hors équilibre sont capables de produire des concentrations très élevées d'espèces chimiquement actives (électrons, ions, atomes, radicaux, métastables, photons) qui ont une réactivité beaucoup plus grande que les atomes et les molécules à l'état fondamental, à des températures aussi basses que la température ambiante. Ces caractéristiques permettent une intensification significative des processus chimiques traditionnels, une augmentation de leur efficacité et souvent une activation de réactions chimiques impossibles en chimie conventionnelle. De plus, ils sont facilement réalisables en laboratoire au moyen de haute tension. Nous nous focaliserons dans cette étude sur les décharges plasma non-thermiques qui apportent ainsi les conditions idéales pour mener des réactions chimiques.

iii. Différents types de décharges plasma non-thermiques

A basse pression, les électrons ont en moyenne une énergie cinétique supérieure à l'énergie correspondante au mouvement aléatoire des molécules, ce qui correspond à un état hors équilibre. C'est pourquoi généralement, les plasmas non-thermiques hors équilibre sont limitées aux basses pressions. Dans le sens inverse, les plasmas thermiques en équilibre sont limités aux hautes pressions (dont la pression atmosphérique). Cependant, comme il faut un certain temps ou un certain nombre de collisions pour établir l'équilibre entre les électrons et les particules lourdes, il est possible d'avoir des plasmas hors équilibre également à des pressions plus élevées. Les plasmas non thermiques peuvent donc être générés soit à basse pression, soit à plus haute pression telle que la pression atmosphérique.

Les cinq décharges hors-équilibre les plus notables sont les décharges corona (*corona discharges* en anglais), les décharges luminescentes (*glow discharges* en anglais), les décharges de radiofréquences (RF) (*RF discharges* en anglais), les décharges micro-ondes (*microwave discharges* en anglais), et les décharges à barrière diélectrique ou décharges silencieuses (*dielectric barrier discharges* ou *silent discharges* en anglais).

Sur la Figure 69 ci-dessous, les décharges sont regroupées selon leur régime temporel (stationnaire ou transitoire), leur gamme de pression et leur apparence visuelle.

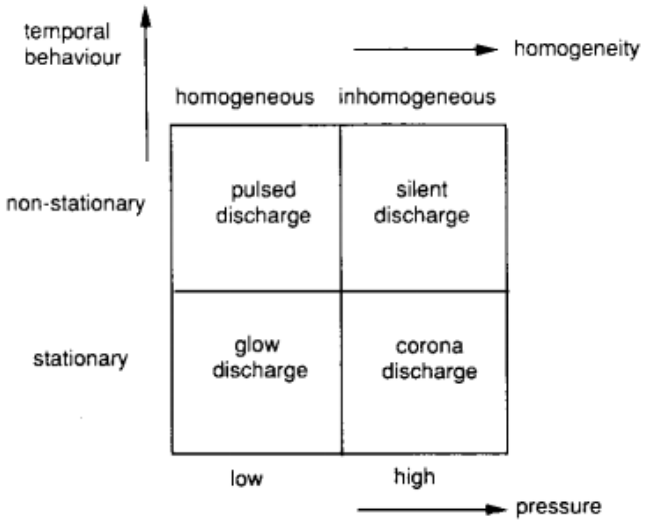


Figure 69: Différents types de décharges hors-équilibre classées en fonction de leur régime temporel, leur gamme de pression et leur aspect visuel [109]

La **décharge luminescente** stationnaire est une décharge basse pression. La pression étant typiquement inférieure à 10 mbar, afin de maintenir l'état hors-équilibre (donc une valeur de *E/p* grande), le champ électrique *E* doit donc être assez élevé. En raison de la haute énergie des électrons, ces derniers excitent les atomes et les molécules neutres, produisant facilement une lueur diffuse, d'où le nom. C'est la décharge du tube fluorescent et des tubes néons. Ces décharges luminescentes ont pour avantage l'utilisation d'une tension et d'un courant relativement faibles. Cependant, en raison de la basse pression et du faible débit

massique qui en résulte, la décharge luminescente nécessite des installations complexes et couteuses, et est donc limitée lorsqu'il s'agit d'applications industrielles.

Si l'on augmente la pression, il faut augmenter le champ en conséquence afin de maintenir l'état hors-équilibre. À des pressions et des champs plus élevés, la décharge devient très instable et se transforme en une décharge d'arc. Une façon de stabiliser la décharge à haute pression consiste à utiliser des géométries d'électrodes non homogènes, par exemple, une électrode pointue et un plan. C'est la **décharge corona**. Bien qu'elle soit adaptée aux applications où seules de très faibles concentrations d'espèces excitées ou chargées sont nécessaires en raison du petit volume actif autour du point où a lieu le plasma, la décharge corona n'est pas très bien adaptée à la production industrielle de grandes quantités d'espèces chimiques.

La décharge silencieuse, ou **décharge à barrière diélectrique (DBD)**, présente des avantages inhérents par rapport aux précédentes décharges. Elle combine les avantages des propriétés du plasma hors équilibre avec la facilité de fonctionnement à pression atmosphérique. Les décharges DBD ont également l'avantage d'être facilement transposable du laboratoire aux applications industrielles. L'application la plus importante des décharges DBD hors équilibre pour la synthèse chimique par plasma est la génération d'ozone [110]–[116]. D'autres applications industrielles existent comme le contrôle de la pollution, le traitement de surface, les lasers CO_2 à haute puissance, les lampes à excimère ultra-violette, les lampes fluorescentes sans mercure à base d'excimère et les écrans plats plasma [115]. Historiquement, la décharge silencieuse remonte à 1857, lorsque Werner von Siemens a montré que l'ozone peut être produit en soumettant un flux d'oxygène ou d'air à une décharge DBD [117]. L'histoire, la physique des décharges et la chimie du plasma des décharges à barrière diélectrique et leurs applications sont discutées en détail par Kogelschatz et al. [115]. Les décharges à barrière diélectrique sont celles que nous utiliserons dans ces travaux.

Les **décharges de radiofréquences** (RF) fonctionnent entre 1 et 60 MHz, très souvent au standard industriel à 13.54 MHz, et sont largement utilisées en laboratoire pour produire des plasmas pour la spectroscopie d'émission optique. Ils sont utilisés à basse pression mais aussi à pression atmosphérique.

Les **décharges micro-ondes** fonctionnent dans la région des micro-ondes (0.5 - 10 GHz), mais les fréquences maximales utilisées pour les applications de décharge sont généralement inférieures à 3 GHz. Une fréquence très courante est 2.45 GHz. Ils peuvent être utilisés dans une large plage de pression, allant de moins de 1 mbar à environ la pression atmosphérique.

iv. Décharges à barrières diélectriques (DBD)

Les décharges à barrière diélectrique sont caractérisées par la présence d'une ou deux couches de diélectrique dans l'espace de décharge entre les électrodes métalliques. Puisqu'une couche diélectrique empêche le courant continu de passer, les décharges DBD fonctionnent avec une excitation alternative, ou courant alternatif (AC), généralement dans la gamme du kHz. Elles peuvent avoir une configuration tubulaire ou planaire comme le montre la Figure 70, avec un espace de décharge allant de la centaine du micromètre à plusieurs centimètres, selon l'application. La barrière diélectrique peut être constituée de verre, de quartz, de céramique ou d'autres matériaux à faible perte diélectrique et à haute résistance à la rupture. Un revêtement

métallique pour l'électrode est ensuite appliqué sur la barrière diélectrique. L'utilisation de deux barrières diélectriques (appelé « double DBD ») offre l'avantage de maintenir les électrodes à l'extérieur du volume de décharge, évitant ainsi l'érosion des électrodes et la contamination du plasma par de la vapeur métallique.

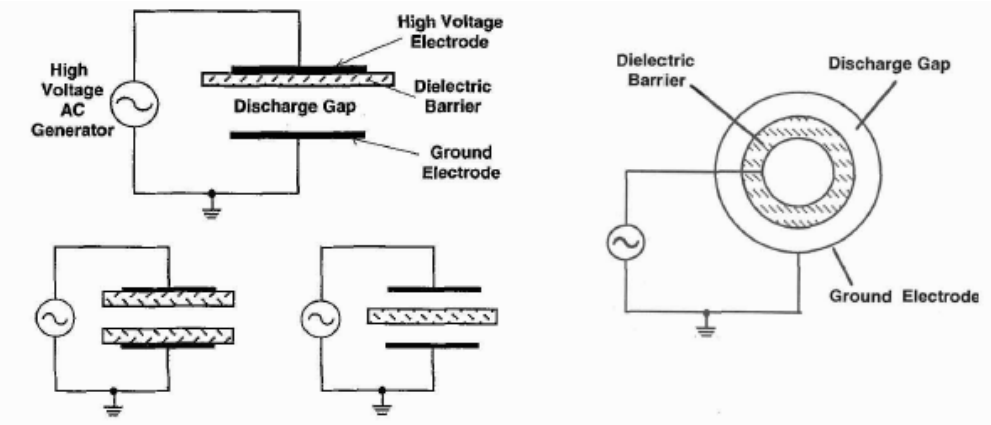


Figure 70: Configuration planaire et cylindrique d'une décharge à barrière diélectrique [116]

Une fois que l'ionisation se produit dans l'espace de décharge, la charge transportée s'accumule sur le diélectrique, le champ dû à cette charge provoque une réduction du champ dans l'intervalle de décharge et interrompt le flux de courant après quelques nanosecondes. Cette barrière diélectrique permet ainsi d'arrêter le courant électrique et empêche la formation d'arcs. C'est justement pour cette raison qu'elles sont appelées « décharges silencieuses », car la formation d'arcs s'accompagne d'une surchauffe locale, de la génération d'ondes de choc locales et de bruit.

La gamme de fréquences préférentielle se situe entre 1 kHz et 10 MHz, et des tensions de l'ordre de quelques centaines de V à plusieurs kV sont nécessaires. Les DBD ont généralement des valeurs de champ électrique réduit supérieures à 200 Td (la notion de champ électrique réduit est abordée dans le paragraphe suivant), et ont une énergie électronique moyenne généralement comprise entre 1 et 10 eV [118]–[120], un degré d'ionisation de 10^{-4} [109], et des densités d'électrons de 10^{14} à 10^{15} cm^{-3} [115]. Les énergies électroniques de quelques eV sont idéales pour l'excitation des espèces atomiques et moléculaires et la rupture des liaisons chimiques [109]. Ainsi, les décharges DBD sont idéales pour les applications en chimie volumique du plasma.

v. Mécanisme de décharge dans un plasma DBD à pression atmosphérique

Le déclenchement d'une décharge plasma dans un gaz entre deux électrodes métalliques se produit s'il y règne un champ électrique *E* suffisamment fort pour accélérer les quelques électrons libres initialement présents et leur permettre d'ioniser les neutres, c'est-à-dire les atomes et molécules composant le gaz. Si leur énergie est suffisante, chaque ionisation va produire des électrons secondaires qui sont à leur tour accélérés et produisent

d'autres ionisations pour aboutir à l'ionisation partielle du gaz. C'est ce qu'on appelle « l'avalanche d'électrons » qui est schématisé sur la Figure 71. L'énergie acquise par un électron dans un champ électrique dépend de la distance sur laquelle il a été accéléré, c'est-à-dire de son libre parcours moyen dans le gaz. Le paramètre pertinent est donc le champ électrique réduit *E/n* ou *n* est la densité des neutres dans le gaz.

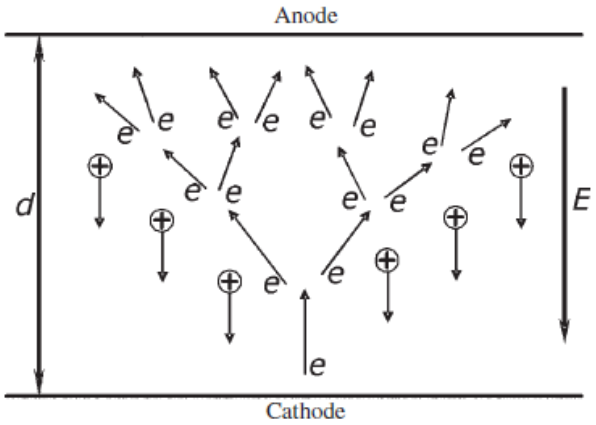


Figure 71: Schéma de l'avalanche d'électrons selon le mécanisme de Townsend [121]

Deux coefficients régissent l'évolution de l'avalanche électronique, nommés *α* et *γ*. Le coefficient d'ionisation de Townsend *α*, homogène à l'inverse d'une longueur, exprime le nombre d'électrons produits par l'avalanche, par unité de longueur, dans la direction de sa propagation. Le coefficient d'émission secondaire *γ* rend compte de la réponse de la cathode au bombardement des ions positifs (crées par l'avalanche) qu'elle reçoit : pour chaque impact ionique, la cathode libère en moyenne *γ* électrons. Ces électrons sont à leur tour à l'origine d'autres avalanches. Ainsi, un critère pour une décharge auto-entretenue est que les ions produits par chaque avalanche libèrent au moins un électron par émission secondaire à la cathode, soit :

$$\gamma(\exp(\alpha d) - 1) \geq 1$$

Le coefficient *α* dépend de la nature du gaz et du champ électrique *E* appliqué. *d* est la distance inter-électrode. Une expression semi-empirique a été proposée par Raizer [122] :

$$\frac{\alpha}{p} = A \exp\left(-\frac{B}{E/p}\right)$$

Où *p* est la pression du gaz, et *A* et *B* sont des constantes dépendantes du gaz, données dans le Tableau 16 ci-dessous pour quelques gaz.

	Air	CO_2	H_2	Ne	Kr	N_2	H_2O	He	Ar	Xe
A ($cm^{-1}.torr^{-1}$)	15	20	5	4	17	10	13	3	12	26
B ($V.cm^{-1}.torr^{-1}$)	365	466	130	100	240	310	290	34	180	350

Tableau 16: Paramètres A et B nécessaires pour le calcul du coefficient d'ionisation α, reproduit de [11]

Le coefficient d'émission secondaire *γ* dépend, lui, non seulement du gaz mais aussi du matériau de la cathode et de son état de surface. Il est donc très difficile de le mesurer, et sa valeur évolue dans le temps, y compris pendant la décharge. Des valeurs typiques sont de l'ordre de 0.01 à 0.1.

Comme expliquée précédemment, la décharge plasma ne se déclenche que s'il y règne un champ électrique *E* suffisamment fort, dépassant une certaine valeur critique. La loi de Paschen prévoit qu'en dessous d'un seuil de tension appelé « tension de claquage », l'énergie des électrons est très faible et que le plasma ne se déclenche pas. Cette tension de claquage dépend du gaz, mais aussi du paramètre *pd*, produit de la pression et de la distance inter-électrodes. La courbe représentant la tension de claquage V_B d'un gaz en fonction du produit *pd* est appelée courbe de Paschen [123]. Son expression s'obtient en combinant les équations précédentes en faisant appel au champ réduit *E/n* [121] :

$$V_B = \frac{B.pd}{\ln A - \ln(\ln(1/\gamma + 1)) + \ln(pd)}$$

Des courbes de Paschen expérimentales pour différents gaz, comme présentées sur la Figure 72, donnent la tension de claquage en fonction du paramètre *pd* [122], [124].

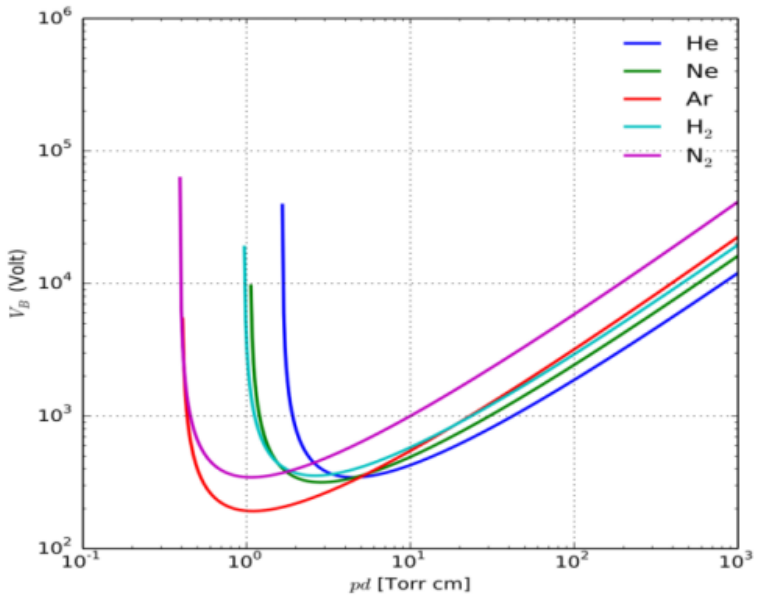


Figure 72 : Courbes de Paschen traçant la tension de claquage en fonction du paramètre pd, dans différents gaz [125]

Une fois que l'avalanche d'électrons est initiée, il existe deux mécanismes de décharge possibles pour les décharges DBD à pression atmosphérique, dépendant du type de gaz, des conditions utilisées et du champ réduit *E/n* [126]. L'un est le mécanisme de claquage de Townsend [121], qui confère une structure diffuse au plasma, et l'autre est le mécanisme de claquage par microdécharges, qui confère une structure filamentaire au plasma.

Dans le cas du claquage par microdécharges, il se crée un grand nombre de minuscules canaux (ou aussi appelés filaments), répartis aléatoirement dans le temps et dans l'espace, qui partent de l'avalanche et s'étendent rapidement en direction d'une électrode, ou des deux. Ce mode est appelé « mode filamentaire », et les canaux conducteurs sont appelés « streamer ». Lorsqu'un *streamer* connecte les deux électrodes, un fort courant électrique peut l'emprunter, jusqu'à ce que le champ électrique local s'effondre, causé par l'accumulation de charges sur la surface du diélectrique. Les microdécharges ne durent ainsi que quelques dizaines de nanosecondes avant de s'éteindre. Ils atteignent un rayon de 100 µm à 200 µm et se propage en une décharge de surface plus grande au niveau de la ou des surfaces diélectriques. Le volume des microdécharges, et donc le volume du plasma, représente environ 1 à 10% du volume total de gaz [127], [128]. Le reste du gaz n'est pas ionisé et sert de réservoir de fond pour absorber l'énergie dissipée dans les microdécharges et pour collecter et transporter les espèces à durée de vie longue créées dans les microdécharges. Le produit *pd,* qui est la grandeur habituellement utilisée en plasma, est généralement supérieur à 200 torr.cm pour les décharges par microdécharges.

Dans le cas du claquage de Townsend, une décharge diffuse et homogène est obtenue [129]. Par opposition au mécanisme de microdécharges, une multitude d'avalanches est créée et entretenue par le phénomène d'émission secondaire, mais aucune n'est capable de créer une ionisation suffisante pour former un *streamer*. Pour obtenir des décharges homogènes, il faut réduire l'intensité du champ électrique dans l'espace de gaz et limiter l'ionisation et le développement des avalanches électroniques. Pour *pd* <30 torr.cm, le taux d'ionisation est généralement trop faible pour créer des *streamers*. Une fois que la décharge s'est généralisée sur toute la cathode, elle produit un plasma homogène où la répartition des charges d'espace empêche la création de *streamers* et de microdécharges.

vi. La chimie du plasma non thermique

Dans le cas des plasmas non thermiques hors équilibre, l'énergie fournie par la décharge électrique est transférée aux électrons. Les électrons énergétiques entrent en collision avec les molécules de gaz et les excitent à des niveaux d'énergie plus élevés, créant des espèces hautement réactives atomiques et moléculaires, ioniques et excitées, par des processus d'excitation, d'ionisation et de dissociation. Les espèces réactives peuvent ensuite réagir à leur tour et initier d'autres réactions chimiques. Les électrons énergétiques ont donc un rôle d'initiateurs de réactions chimiques, et leur énergie moyenne est donc un paramètre très important. En raison du caractère de non-équilibre de ces plasmas, la température globale du gaz peut être aussi basse que la température ambiante, tandis que les électrons hautement énergétiques produits ont des températures électroniques élevées (de 1 à 10 eV). Cette caractéristique de non-équilibre permet à des

réactions thermodynamiquement défavorables de se produire à basses températures, alors qu'elles ne se produiraient pas avec des procédés chimiques conventionnels.

Les principaux types de réaction survenant dans un plasma volumique sont énumérés sur la Figure 73. Les symboles A et B représentent les atomes, A_2 et B_2 les molécules et e représente un électron. M est un partenaire de collision temporaire et les espèces marquées par « + » ou « - » sont des ions. Les espèces excitées sont marquées d'un astérisque (*). La vitesse de toutes ces réactions dépend de l'énergie électronique, de la densité électronique, de la température du gaz, de la pression du gaz et des propriétés des gaz.

Electron/Molecular Reactions			
Excitation:	$e + A_2$	$\rightarrow$	$A_2^* + e$
Dissociation	$e + A_2$	$\rightarrow$	$2A + e$
Attachment	$e + A_2$	$\rightarrow$	A_2^-
Dissociative attachment	$e + A_2$	$\rightarrow$	$A^- + A$
Ionization	$e + A_2$	$\rightarrow$	$A_2^+ + 2e$
Dissociative ionization	$e + A_2$	$\rightarrow$	$A^+ + A + e$
Recombination	$e + A_2^+$	$\rightarrow$	A_2
Detachment	$e + A_2^-$	$\rightarrow$	$A_2 + 2e$
Atomic/Molecular Reactions			
Pennning Dissociation	$M^* + A_2$	$\rightarrow$	$2A + M$
Pennning Ionization	$M^* + A_2$	$\rightarrow$	$A_2^+ + M + e$
Charge Transfer	$A^\pm + B$	$\rightarrow$	$B^\pm + A$
Ion Recombination	$A^- + B^+$	$\rightarrow$	AB
Neutral Recombination	$A + B + M$	$\rightarrow$	$AB + M$
Decomposition			
Electronic	$e + AB$	$\rightarrow$	$A + B + e$
Atomic	$A^* + B_2$	$\rightarrow$	$AB + B$
Synthesis			
Electronic	$e + A$	$\rightarrow$	$A^* + e$
	$A^* + B$	$\rightarrow$	AB
Atomic	$A + B$	$\rightarrow$	AB

Figure 73: Principales réactions dans un plasma volumique [109]

Les différents processus physiques et chimiques d'un plasma hors équilibre à la pression atmosphérique s'étendent sur une plage de temps d'environ 12 ordres de grandeur. Un aperçu des processus physiques et chimiques les plus importants avec leurs échelles de temps typiques est présenté sur la Figure 74.

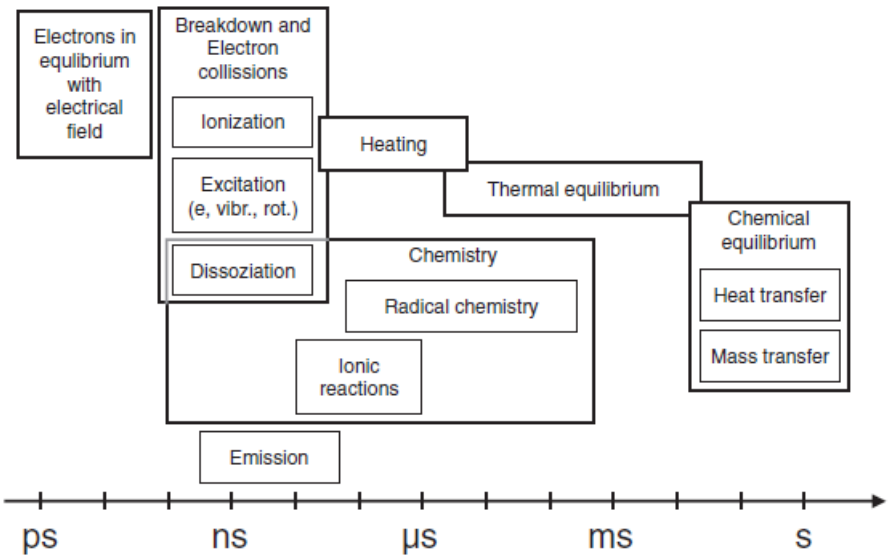


Figure 74: Echelle de temps des principaux processus physico-chimiques dans un plasma non thermique à pression atmosphérique [130]

L'équilibre des électrons avec le champ électrique est généralement de l'ordre de la picoseconde. L'ionisation et le claquage électrique se déroulent généralement à des échelles de temps de la nanoseconde. Le chauffage des particules lourdes prend un temps beaucoup plus long, environ 100 ns à 1 µs. Pour les réactions chimiques, il faut considérer trois échelles de temps différentes: (1) la dissociation induite par les électrons de haute énergie généralement en quelques nanosecondes; (2) la chimie des radicaux en raison de son interaction avec les neutres est principalement sur une échelle de temps de l'ordre de la micro à la milliseconde et (3) les réactions ioniques qui sont importantes dans les plasmas à haute densité d'électrons se produisent à une échelle de temps intermédiaire généralement de l'ordre de 10 ns à 1 µs. L'équilibre thermique entre T_e , T_0 et T_i nécessite généralement plusieurs millisecondes.

vii. Les microplasmas

Les plasmas micrométriques ou « microplasmas » sont définis comme des plasmas dont au moins une dimension est dans la gamme du micromètre [108], [130]–[133].

Comme il a été vu précédemment, il existe un bon nombre d'applications de plasma où la condition de pression atmosphérique est bénéfique ou même nécessaire. Cependant, avec l'augmentation de la pression,

le plasma se rapproche de l'équilibre thermodynamique, la température du gaz a tendance à se rapprocher de la température des électrons, et pour obtenir un état hors équilibre avec $T_e > T_i$ et T_0 (avec T_i et T_0 proches de la température ambiante), il faut mettre en œuvre une ou plusieurs des approches suivantes [130] :

- Empêcher l'équilibre thermique en pulsant le plasma,
- Augmenter (localement) le champ électrique en utilisant des électrodes pointues,
- Réduire la densité d'électrons ou la densité de courant en introduisant des barrières diélectriques ou résistives,
- Réduire la taille du plasma,
- Augmenter le transfert de chaleur par convection/refroidissement forcés.

Ainsi, l'utilisation d'un système de petite taille (typiquement à l'échelle micrométrique) est une possibilité pour la mise en œuvre d'un plasma hors équilibre à pression atmosphérique.

C'est d'ailleurs ce que confirme la loi de Paschen [124] : pour déclencher un plasma avec une tension de claquage aussi petite que possible[3], lorsque la pression du gaz *p* augmente, il faut diminuer la distance inter-électrodes *d*. Lorsque la pression augmente jusqu'à la pression atmosphérique, une valeur de *d* en dessous de 1 mm est nécessaire pour presque tous les gaz. Prenons l'exemple de l'argon : sur la Figure 72, on voit que la tension de claquage est de 200 V environ, obtenue pour $pd \approx 1\ torr.cm$. A pression atmosphérique, cela impose une distance inter-électrodes $d \approx 13\ \mu m$. Les paramètres typiques d'opération des microplasmas, c'est-à-dire à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, et une distance inter-électrodes inférieure à 1 mm, correspondent à des valeurs de *pd* entre 1 et 10 torr.cm. Ces valeurs de *pd* sont similaires à celles rencontrées dans les plasmas de grande échelle et à basse pression, cependant, le courant et les densités d'énergie dans les microplasmas sont plus élevés.

La miniaturisation des réacteurs à plasma permet un fonctionnement à faible puissance (inférieur à 1 W). En général, l'intensité du champ électrique dans l'espace entre deux électrodes augmente proportionnellement à l'inverse de la largeur de l'espace, de sorte qu'il est possible de surmonter le premier potentiel d'ionisation du gaz avec une basse tension [134]. Par rapport aux plasmas conventionnels de grande échelle, les microplasmas ont des densités de puissance plus élevées, ils sont plus denses en électrons, et possèdent un champ électrique plus fort [108], [135], [136]. Malgré la densité de puissance élevée, l'état de non-équilibre thermodynamique est possible, avec une stabilité maintenue, grâce aux dimensions réduites des décharges comme expliqué précédemment, mais aussi aux pertes d'énergie sur les surfaces entourant le plasma dues au rapport surface/volume élevé [132].

Un type de microdécharge ayant une configuration de DBD fréquemment rencontré dans la littérature est la décharge à barrière diélectrique cylindrique (C-DBD), constituée d'un tube diélectrique recouvert d'électrode, dont l'espace de décharge typique est généralement inférieur à 2 mm [108]. A noter que le terme « microdécharge » ici est différent de celui précédemment abordé se référant aux décharges filamentaires

[3] Car plus la tension de claquage sera élevée, plus la densité de courant sera élevée pendant la décharge, et plus il y aura de risques d'instabilité de la décharge pouvant causer des arcs électriques.

dans les plasmas DBD. Ici, le terme « microdécharge » a un sens plus large pour mentionner les décharges électriques générées dans des volumes très petits, sous le sens de « microplasma ».

Les microplasmas peuvent être datés de la fin des années 1950 [137], même si ce n'est que dans les années 1990 que la recherche sur les microplasmas a vraiment commencé à décoller. Ce regain d'intérêt pour les microplasmas peut s'expliquer par le fort potentiel des microtechnologies à les générer, les manipuler et les contrôler avec précision à des échelles plus petites que le réacteur plasma conventionnel, mais aussi par l'extension des techniques de microfabrication. En effet, même si les réacteurs plasma à échelle macroscopique permettent des transformations chimiques efficaces, leur contrôle est cependant difficile à obtenir. La génération de plasmas dans des microcanaux pourrait contrôler avec une plus grande précision les transformations chimiques. La miniaturisation des plasmas, associée à la technologie microfluidique, devrait ainsi permettre l'accès à une gamme plus large de produits chimiques, permettant des développements scientifiques et techniques dans un large éventail de disciplines et de domaines d'application. La recherche sur les microplasmas s'est développée très rapidement, et le spectre des applications possibles ne cesse de s'élargir : applications biomédicales, synthèses de nanomatériaux, systèmes d'analyse microchimique, analyseurs de gaz, photodétecteurs, microlasers, traitement des matériaux, etc…

2. Décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD

i. Contexte

Malgré l'intérêt de la réaction de carbonylation abordé dans le [Chapitre 1 – I – 3], le monoxyde de carbone est un gaz hautement toxique et inflammable, et sa manipulation sous forme de bouteille pressurisée reste un obstacle pour les industriels. Ainsi, une stratégie possible pour éviter la manipulation du CO est de partir d'un réactif inoffensif et bon marché, tel que le CO_2, et de le convertir en CO dans un environnement confiné.

De plus, bien que la quantité de CO_2 utilisée pour la réaction de carbonylation en microréacteur soit faible, son utilisation en tant que matière première à la place du CO s'inscrit également dans un contexte de « chimie verte ». En effet, le CO_2 représente environ 85% des gaz à effet de serre émis annuellement, provenant essentiellement de la combustion de combustibles fossiles [138], et l'impact des gaz à effet de serre sur le changement climatique est désormais admis [139]. La valorisation du CO_2 en produits chimiques à valeur ajoutée, comme le CO, est donc une voie attrayante pour valoriser le CO_2, et pourrait ainsi résoudre simultanément deux problèmes importants, à savoir le réchauffement climatique, ainsi que la dépendance à l'égard des matières comme éléments constitutifs de l'industrie chimique.

ii. Voies de décomposition du CO_2 en CO

La dissociation du CO_2 est une réaction très endothermique qui nécessite des procédés à haute énergie pour surmonter sa stabilité thermodynamique élevée ($\Delta H = 279.8\ kJ/mol$) [140], et donc des températures très

élevées, qui sont en pratique très difficiles à mettre en œuvre[4]. De plus, la voie catalytique implique la synthèse de catalyseurs qui est souvent compliquée et onéreuse, en plus des problèmes de désactivation rapide du catalyseur classiquement rencontrés [144].

Pour surmonter ces limites, de nouvelles technologies ont été développées, comme les voies électrochimique, thermochimique, photochimique, biochimique, et catalytique [141], [145]–[152]. Une autre approche très prometteuse est la technologie plasma non-thermique [120], [153]–[156].

La présence d'électrons à haute énergie capables de favoriser des réactions chimiques thermodynamiquement défavorables, telles que la décomposition du CO_2 en CO, dans des conditions de fonctionnement douces (température ambiante et pression atmosphérique), ainsi qu'une mise à l'échelle facile, font du plasma non thermique un candidat intéressant pour la décomposition du CO_2 en CO. Le plasma non thermique peut ainsi surmonter la stabilité du CO_2 avec un coût énergétique raisonnable, contrairement au procédé thermique conventionnels. Il présente aussi l'avantage d'avoir des vitesses de réaction élevées et d'atteindre l'état d'équilibre rapidement [157]. Liu et al. montrent en effet grâce à une modélisation cinétique que la production de CO atteint un régime permanent au bout de 7.10^{-3} s [158].

La dissociation du CO_2 en monoxyde de carbone et en oxygène a été étudiée dans divers systèmes plasma tels que les décharges radiofréquences (RF), les décharges micro-ondes, les décharges luminescentes, les décharges plasma capillaire [159], les décharges corona [160], les décharges d'arc glissant [161], mais les plus couramment utilisés pour la conversion du CO_2 restent les plasmas DBD [128], [136], [156], [162]–[167]. Ces derniers sont en effet capables de produire des électrons à haute énergie (1–10 eV) pouvant déclencher les réactions chimiques dans les conditions ambiantes, leur conception très simple à faible coût est appropriée à la transposition pour de potentielles applications industrielles. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD à pression atmosphérique.

iii. Décomposition du CO_2 en CO en plasma DBD

Mécanisme de décharge

Un plasma de CO_2 atmosphérique généré dans un DBD fluide fonctionne typiquement en mode filamentaire, c'est-à-dire avec un mécanisme de décharge par microdécharges [119], [128], [141], [167].

[4] Typiquement, des températures de l'ordre de 3500 K sont utilisées pour une conversion raisonnable d'environ 60% [141]–[143]

Espèces réactives d'un plasma non thermique de CO_2

Le Tableau 17 ci-dessous répertorie les espèces de particules lourdes présentes dans un plasma de CO_2 : Les espèces neutres (espèces 1 à 5), les 28 espèces excitées par vibration (espèces 6–33), les espèces excitées électroniquement (espèces 34 et 35), les ions positifs (espèces 36 à 38), et les ions négatifs (espèces 39 à 42). Une liste plus exhaustive peut-être trouvée dans [119].

Numéro	Espèces	Energie (eV)
Espèces neutres à l'état fondamental		
1	CO_2 (v_0)	0
2	CO	0
3	O_2	0
4	O_3	0
5	O	0
Espèces excitées vibrationnellement		
6	CO_2 (v_1)	0.083
7	CO_2 (v_{2a})	0.172
8	CO_2 (v_{2b})	0.159
9	CO_2 ($v_{3\,1}$)	0.291
10	CO_2 ($v_{3\,2}$)	0.579
11	CO_2 (v_4)	0.252
12	CO_2 (v_5)	0.339
13	CO_2 (v_6)	0.442
14	CO_2 (v_7)	0.505
15	CO_2 (v_8)	2.5
16 - 33	CO_2 (v_{33}) - CO_2 (v_{320})	0.87 – 5.24
Espèces excitées électroniquement		
34	CO_2*	7.0
35	CO_2**	10.5
Ions positifs		
36	CO_2^+	13.8
37	CO_2^+ (A)	17.6
38	CO_2^+ (B)	18.1
Ions négatifs		
39	O^-	1.46
40	O_2^-	0.45
41	CO_3^-	3.5
42	CO_4^-	

Tableau 17: Liste des particules lourdes dans un plasma de CO_2 [168]

Différentes voies plasma-chimiques

Comme expliqué précédemment, dans les plasmas non thermiques, les électrons reçoivent leur énergie du champ électrique, et par la suite, à travers des collisions, cette énergie est répartie entre les pertes d'énergie élastique et différents canaux d'excitation, d'ionisation et de dissociation. L'excitation peut être électronique, vibrationnelle ou rotationnelle. En d'autres termes, l'impact d'électrons peut entraîner la dissociation directe du CO_2, ou son ionisation, ou le transfert d'énergie de l'état fondamental de la molécule de CO_2 vers des niveaux d'excitation vibrationnel, électronique, ou rotationnel, selon l'énergie des électrons. Ainsi, il existe différents « chemins » menant à la dissociation du CO_2, qui n'ont pas tous la même probabilité d'occurrence.

La Figure 75 illustre la fraction de l'énergie transférée aux différents canaux d'excitation, d'ionisation et de dissociation du CO_2, en fonction du champ électrique réduit *E/n*, calculée à partir des sections efficaces des réactions d'impact d'électrons correspondantes.

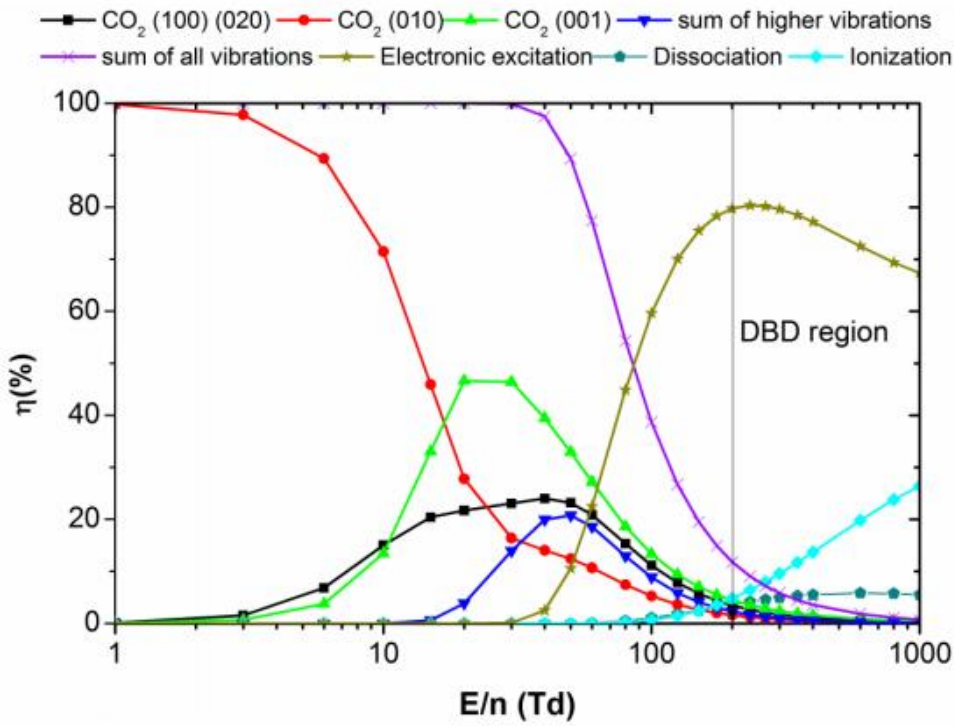


Figure 75: Fractions d'énergie électronique transférées vers différents canaux d'excitation ainsi que d'ionisation et de dissociation du CO_2, en fonction du champ électrique réduit E/n [119]

D'après Fridman [169], [170], jusqu'à 97% de la puissance de décharge pour un plasma non thermique avec un champ électrique réduit d'environ 20 à 40 Td peut être attribuée à l'excitation vibrationnelle dans un plasma moléculaire, et c'est ce que confirme la Figure 75 (courbe «sum of all vibrations»). En revanche, dans un plasma DBD où le champ réduit est typiquement supérieur à 200 Td (région indiquée comme « région DBD » sur la Figure 75), 70 à 80% de l'énergie des électrons passe en excitation électronique, tandis que les 20 à

30% restants sont utilisés pour l'ionisation, et environ 5% pour la dissociation[5]. La fraction de l'énergie électronique attribuée à l'excitation vibrationnelle est de 12% à 200 Td, mais diminue rapidement en augmentant le champ réduit. Ainsi, il semblerait que la majeure partie de l'énergie électronique soit attribuée à l'excitation électronique en plasma DBD.

Des études de modélisation de la dissociation du CO_2 en plasma DBD ont été menées afin d'identifier les principaux mécanismes de dissociation, et il a été constaté que la dissociation du CO_2 en plasma DBD était principalement dictée par trois voies [128], [171] :

- La dissociation par impact électronique : ce processus chimique se produit via la formation d'un état intermédiaire, de son état électronique fondamental à un état excité à faible valence CO_2*, qui stimule la réaction de dissociation (Figure 76, flèche verte). Ce processus est aussi appelé « excitation-dissociation par impact électronique ».

  $$CO_2 + e \rightarrow {CO_2}^* + e \rightarrow CO + O + e$$

  Sur la Figure 75, ce processus est mentionné comme « dissociation ». La somme des réactions d'excitation électronique par impact d'électron qui forment des niveaux excités sans dissociation est mentionnée comme « excitation électronique ».

  La dissociation par impact électronique nécessite une énergie de 7 à 10 eV (ou 11.9 eV selon [172]) supérieure à l'énergie strictement nécessaire pour rompre la liaison C=O (c'est-à-dire 5.5 eV), ceci en raison du passage par l'état intermédiaire excité ${CO_2}^*$.

- L'ionisation par impact électronique, suivi d'une recombinaison dissociative électron-ion :

  $$CO_2 + e \rightarrow CO_2^+ + e + e \rightarrow CO + O + e$$

- L'attachement dissociatif d'électrons :

  $$CO_2 + e \rightarrow CO + O^-$$

Dans la littérature, on rencontre un autre chemin de dissociation du CO_2, qui est la dissociation par excitation vibrationnelle. Cette dissociation se fait par étape au moyen d'impacts électroniques de faible énergie (de l'ordre de 1 eV), en commençant par les niveaux vibrationnels les plus bas, suivi de collisions vibration-vibration (VV), peuplant progressivement les niveaux vibrationnels supérieurs, jusqu'à atteindre la dissociation du CO_2. Ce processus dit de « montée en échelle » est illustré sur la Figure 76 par la flèche rouge. Ce processus de dissociation du CO_2 est plus économe en énergie car seule la quantité minimale de 5.5 eV requise pour la rupture de liaison est utilisée, contrairement au surplus d'énergie consommée dans le cas d'une excitation-dissociation électronique [173].

[5] Notez que la dissociation par impact d'électrons est également induite par l'excitation électronique, et nécessite donc beaucoup d'énergie.

$$CO_2 + e \rightarrow CO_2(v^*) + e$$

$$CO_2(v^*) + e \rightarrow e + CO + O$$

Ici *v* symbolise l'état excité vibrationnel. Cependant, comme on peut l'observer que la Figure 75, l'excitation vibrationnelle est d'une importance mineure dans la « région DBD » pour un champ réduit supérieur à 200 Td, en raison du fait que la plupart des électrons ont des énergies autour de 2–3 eV [119], ce qui est un peu trop élevé pour exciter les états vibrationnels du CO_2.

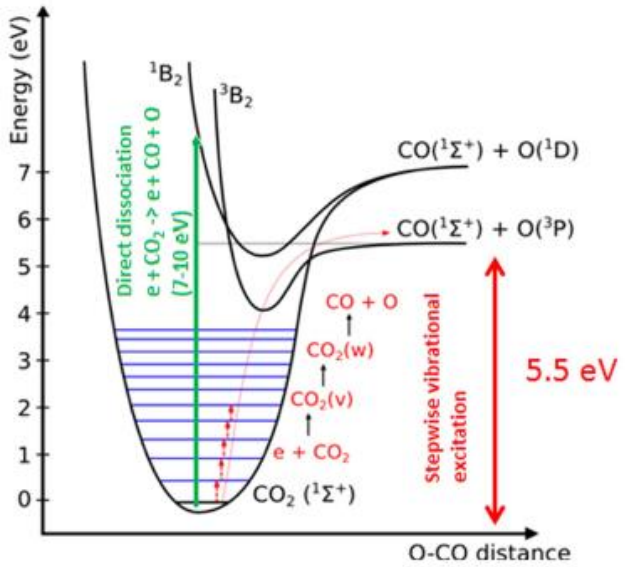


Figure 76: Schéma des niveaux électroniques et vibrationnels du CO_2, illustrant le processus de dissociation par impact électronique et la dissociation par excitation vibrationnelle [173]

Selon Aerts et al., l'excitation-dissociation, l'ionisation et l'attachement dissociatif contribuent respectivement à environ 50%, 25% et 25% à la conversion totale du CO_2 [119]. Leurs résultats montrent également que la majorité de la conversion de CO_2 (94%) se produit par des réactions du CO_2 à l'état fondamental et seulement 6% par des réactions avec du CO_2 excité par vibration, car les états excités finissent par se désexciter à l'état fondamental du CO_2. Selon Ponduri et al. l'excitation-dissociation, l'ionisation et l'attachement dissociatif contribuent respectivement à environ 80%, 10% et 10% à la conversion totale du CO_2 [168] pour les conditions expérimentales utilisées. Ils constatent que l'excitation vibrationnelle du CO_2 est dominante pour des énergies moyennes inférieures à environ 1.2 eV, et que l'excitation par impact électronique des états électroniquement excités CO_2* et CO_2** devient prédominante quand l'énergie moyenne des électrons est supérieure à environ 3 eV.

En conclusion, la division du CO_2 est dominée par des réactions d'excitation électronique résultant de l'impact d'électrons avec des molécules de CO_2 à l'état fondamental, suivie d'une dissociation [119], [155], [171], [173]. L'ionisation par impact électronique est également importante, mais est compensée par le fait qu'une grande partie des ions formés finit par se recombiner, entraînant la formation de CO_2. La dissociation par excitation vibrationnelle s'avère être d'une importance mineure dans un plasma DBD [119], [128].

La Figure 77 ci-dessous résume les principales voies plasma-chimiques menant à la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD qui viennent d'être présentée ici.

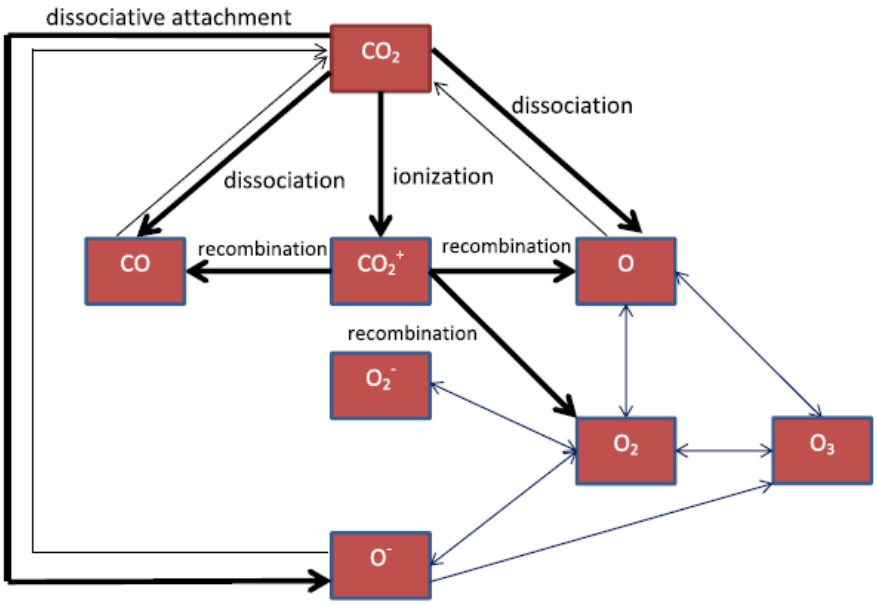


Figure 77: Réactions chimiques dominantes (ligne épaisse), ainsi que les réactions secondaires (lignes fines). Les flèches bleues indiquent les conversions entre O, O_2 et O_3 [173]

Bien que la chimie du plasma atomique et moléculaire puisse être très complexe, le fractionnement du CO_2 peut être résumé comme suit [155], [174]:

$$CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2}O_2; \;\; \Delta H = 2.9\ eV$$

Il est évident, au vu de ce qui vient d'être énoncé, que cette équation chimique n'inclut pas les nombreuses voies de réaction simples et multiples qui se produisent au sein d'un plasma de CO_2.

Les réactions secondaires

Il est important de considérer les réactions secondaires qui peuvent se produire.

Tout d'abord, même si les molécules de CO créées sont relativement stables, elles peuvent se recombiner avec des ions O^- ou des atomes O pour former à nouveau CO_2 [175].

$$CO + O \rightarrow CO_2$$

Ensuite, la dissociation du CO en carbone C et en oxygène atomique [156] est à considérer :

$$CO \rightarrow C + O \ ; \ \Delta H = 10 \ eV$$

Peu d'études ont observé la formation de carbone lors de la décomposition du CO_2 en plasma DBD [176]. Cette réaction est en effet peu probable en raison de la forte énergie requise pour la dissociation du CO. La plupart du temps dans la littérature, aucun carbone ne se forme pendant la réaction [135], [177].

D'autre part, les atomes d'O se recombinent également rapidement en O_2 ou O_3, et il existe plusieurs réactions possibles entre O, O_2, O_3, O^- et O_2^- comme le montre la Figure 77 [128].

iv. Décomposition du CO_2 dilué dans l'argon en plasma DBD

L'addition de gaz diluant pour la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD permettrait d'améliorer la conversion du CO_2 et l'efficacité énergétique, qui sont les deux paramètres importants pour mesurer la performance de la réaction. En effet, le gaz diluant modifie les caractéristiques du gaz plasmagène comme la densité et l'énergie des électrons, donc le comportement de décharge du CO_2, et donc sa chimie du plasma.

Les gaz diluant classiquement rencontrés dans la littérature pour la décomposition du CO_2 par plasma DBD sont Ar, He et N_2 ; cependant, l'argon semble toutefois se démarquer, montrant de meilleurs résultats en terme de conversion du CO_2 en CO [136], [162], [166], [172], [176], [178]. Nous nous focaliserons donc sur le cas de l'argon.

Les réactions d'impacts électroniques mises en jeu dans un plasma d'argon ont été définies par les réactions suivantes [179] :

$$(R1) \quad Ar + e^- \rightarrow \quad Ar + e^-$$

$$(R2) \quad Ar + e^- \rightarrow \quad Ar^* + e^-$$

$$(R3) \quad Ar + e^- \rightarrow \quad Ar^+ + 2e^-$$

$$(R4) \quad Ar^* + e^- \rightarrow \quad Ar^+ + 2e^-$$

$$(R5) \quad 2\,Ar^* \rightarrow \quad Ar + Ar^+ + e^-$$

$$(R6) \quad Ar^* \rightarrow \quad Ar$$

$$(R7) \quad Ar^+ \rightarrow \quad Ar$$

La réaction (R1) est une réaction d'impact électronique élastique. La réaction (R2) est une réaction d'excitation. Les réactions (R3) et (R4) sont des réactions d'ionisation, la première de l'argon à l'état fondamental et la seconde de l'argon excité. La réaction (R5) est une réaction d'ionisation de l'argon par

l'impact de deux atomes excités. Ces réactions (R1) à (R5) sont des réactions se déroulant dans le volume du réacteur. Les réactions (R6) et (R7) sont des réactions de désexcitation aux parois.

Concernant le CO_2, comme nous l'avons vu précédemment, les réactions d'impact électronique ont été définies par les réactions suivantes [179] :

$$(R8) \quad CO_2 + e^- \rightarrow \quad CO_2 + e^-$$

$$(R9) \quad CO_2 + e^- \rightarrow \quad {CO_2}^* + e^-$$

$$(R10) \quad CO_2 + e^- \rightarrow \quad CO + O^-$$

$$(R11) \quad CO_2 + e^- \rightarrow \quad {CO_2}^+ + 2e^-$$

La réaction (R8) est une réaction d'impact électronique élastique. La réaction (R9) est une réaction d'excitation qui en regroupe neuf, d'énergies électroniques différentes. On retrouve ensuite une réaction d'attachement dissociative (R10). La réaction (R11) est une réaction d'ionisation du CO_2 à l'état fondamental.

Il existe plusieurs raisons pour expliquer le fait que la dilution du CO_2 dans l'argon améliore les performances de sa décomposition en CO :

- Le coefficient d'ionisation de Townsend α de l'argon est d'un ordre de grandeur plus élevé que celui du CO_2 [172]. Cela signifie que le nombre d'électrons produits par l'avalanche par unité de longueur est considérablement augmenté lors de l'ajout d'argon, de sorte qu'une tension plus basse peut être suffisante pour initier le plasma. Ceci implique une tension de claquage plus faible lors de l'ajout d'argon au CO_2, que l'on peut également voir sur les courbes de Paschen [172], [178]. Par conséquent, à puissance de décharge constante, plus de puissance peut être utilisée pour la dissociation de CO_2, car moins d'énergie sera dissipée pour le claquage.
- La capacité effective du plasma augmente de manière significative lors de l'addition d'argon [172], indiquant que l'espace de décharge sera plus «rempli de plasma», avec une densité plus élevée de filaments de microdécharge. Ainsi, la probabilité qu'une molécule de CO_2 réagisse avec les électrons est augmentée.
- Plus de charges sont générées dans les mélanges CO_2/Ar que dans le CO_2 pur. Ce phénomène est visible sur les courbes de Lissajous et également sur les profils de courant électrique [172].
- Une autre raison de l'amélioration de la décomposition du CO_2 en CO est l'augmentation de la population d'ion CO_2^+, due à l'échange de charge entre les ions Ar^+ et CO_2, selon le mécanisme suivant [172] :

  $$(R12) \quad Ar^+ + CO_2 \rightarrow Ar + {CO_2}^+$$

  Cette augmentation de la population d'ion CO_2^+ entraîne une dissociation du CO_2 à la suite de la recombinaison électron-CO_2^+ :

  $$(R13) \quad {CO_2}^+ + e \rightarrow CO + O$$

A noter que la tension de claquage inférieure obtenue lors de l'addition d'argon ou d'hélium peut également être expliquée par la probabilité plus faible de collisions inélastiques[6]. En effet, dans l'argon et l'hélium, l'excitation et l'ionisation par impact électronique sont les seules collisions inélastiques possibles, et elles sont caractérisées par des seuils d'énergie assez élevés (soit 15.8 et 11.5 eV pour l'ionisation et l'excitation de Ar, et même 24.6 et 19.8 eV pour l'ionisation et l'excitation de He). En revanche, pour le CO_2, le seuil des collisions inélastiques est beaucoup plus bas, c'est-à-dire 6.23 eV pour l'excitation électronique, 5.52 eV pour la dissociation, et seulement 0.08 eV pour l'excitation vibrationnelle aux niveaux vibrationnels les plus bas. De plus, comme de nombreux niveaux vibrationnels peuvent être excités, il y a beaucoup plus de possibilités pour les électrons de participer à des collisions inélastiques dans le CO_2 que dans l'argon ou l'hélium. En conclusion, la probabilité plus faible des électrons pour les collisions inélastiques avec Ar ou He se traduit par un libre parcours des électrons plus long dans le plasma Ar ou He. Par conséquent, les électrons ont plus de temps pour s'accélérer, de sorte que des tensions plus faibles sont suffisantes pour initier la décharge.

Ainsi, la formation du CO peut s'expliquer par les réactions de transfert de charge entre les ions Ar^+ et CO_2, puis dissociation du CO_2 par recombinaison électron-CO_2^+ (réaction R12 et R13) [172]. Une autre réaction possible est la réaction par impact avec les espèces excités de l'argon :

$$(R14) \quad CO_2 + Ar^* \rightarrow \quad CO + O^\bullet + Ar$$

Ramakers et al. [172] ont comparé l'hélium et l'argon, et ont montré que jusqu'à 70% de gaz diluant dans le mélange, He et Ar ont tous deux le même effet, mais à un pourcentage de gaz plus élevé, Ar était plus efficace que He [172]. A paramètres fixés, ils obtiennent une conversion autour de 5% dans le plasma de CO_2 pur, et une conversion de 41% dans le mélange gazeux CO_2/Ar : 5/95, contre 25% dans le mélange CO_2/He : 5/95.

Il est également montré que la conversion du CO_2 augmente avec l'augmentation du rapport molaire Ar/CO_2 [172], [176], [178]. Ceci est due à la diminution de la résistance diélectrique du mélange gazeux lors de l'ajout d'argon, grâce à laquelle plus d'énergie est disponible pour la dissociation des molécules de CO_2. Plus le rapport molaire Ar/CO_2 est élevé, plus il y a de chance pour que la molécule de CO_2 entre en collision avec des molécules excitées d'argon. De plus, moins il y a de molécules de CO_2 par rapport aux atomes d'Ar, et plus il y aura d'électrons disponibles pour exciter le CO_2.

L'énergie électronique moyenne pour le CO_2 pur, pour le mélange CO_2/Ar à 10% de CO_2 et le mélange CO_2/Ar à 5% de CO_2, calculée avec Bolsig+ (site us.lxcat.net) [180]–[182], est tracée en fonction du champ réduit $_{E/n}$ sur la Figure 78. Il est clair que l'énergie moyenne des électrons augmente plus rapidement dans le mélange CO_2/Ar que dans le plasma de CO_2 pur. Cela peut s'expliquer par le fait que les électrons ne perdent pas leur énergie si rapidement par des collisions inélastiques, en raison des seuils plus élevés pour les collisions

[6] Les collisions élastiques sont les collisions les plus simples. Elles se caractérisent par la conservation de la masse, et surtout de l'énergie cinétique. Ceci implique qu'il n'y a aucun changement dans l'état interne de la particule. Les collisions inélastiques induisent des variations dans l'état interne d'une partie ou de l'ensemble des particules en interaction. Certaines particules seront détruites, d'autres créées, par des processus de recombinaison, d'ionisation, etc.

inélastiques avec Ar, comme discuté ci-dessus. L'effet est beaucoup plus prononcé dans le mélange à 5% de CO_2 qu'à 10% de CO_2.

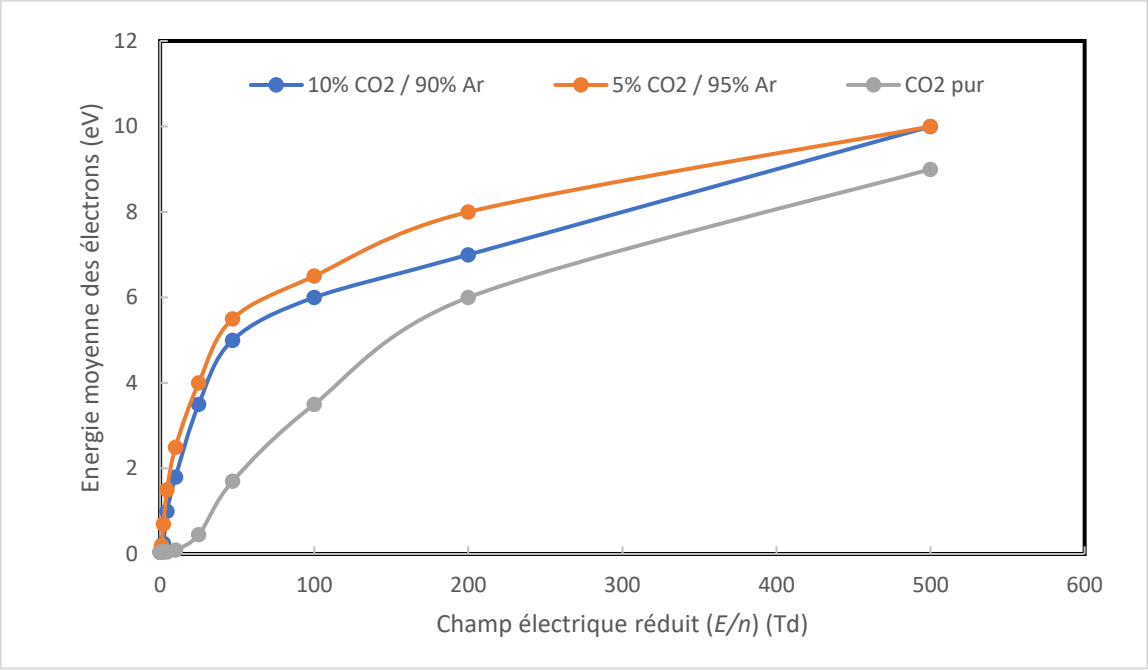


Figure 78: Énergie électronique moyenne dans un plasma de CO_2 pur, et dans le mélange CO_2/Ar de 5/95 et 10/90, en fonction du champ électrique réduit, calculée avec Bolsig+ [181]

A 200 Td, valeur typique pour un plasma DBD, l'énergie moyenne des électrons pour le CO_2 pur est de 6 eV, pour le mélange CO_2/Ar à 10% de CO_2 de 7 eV, et pour le mélange CO_2/Ar à 5% de CO_2 de 8 eV.

D'un point de vue réactionnel, l'addition d'argon a une influence sur la distribution d'énergie dans les différents canaux précédemment abordée (Figure 75) et a donc inévitablement un impact sur le processus de dissociation du CO_2. Des modélisations de la dissociation du CO_2 dans l'argon ont été faites dans le but d'étudier cet impact [166], [172]. Ramakers et al. ont comparé la constante de vitesse pour le processus d'excitation-dissociation pour le CO_2 pur et pour le mélange CO_2/Ar à 5% de CO_2, et montrent qu'à 200 Td, elle est presque 2 fois plus grande dans le mélange CO_2/Ar à 5% de CO_2 que dans le CO_2 pur [172]. Ils confirment également que la densité électronique et l'énergie électronique moyenne augmentent lors de l'addition d'Ar. En multipliant la constante de vitesse d'excitation-dissociation par la densité électronique, ils obtiennent le taux d'excitation-dissociation par impact électronique, qui est de 4500 s^{-1} dans le mélange CO_2/Ar à 5% de CO_2, et 1200 s^{-1} dans le plasma de CO_2 pur, expliquant la conversion de CO_2 plus élevée dans le mélange CO_2/Ar. Cependant, il s'avère que le processus d'excitation-dissociation ne soit pas prédominant pour la dissociation du CO_2 dans les mélanges CO_2/Ar. En effet, Ramakers et al. ont estimé la vitesse de la réaction de transfert de charge précédemment décrite entre 7220 et 18000 s^{-1} dans le mélange CO_2/Ar à 5% de CO_2, soit jusqu'à 4 fois plus rapide que la vitesse d'excitation-dissociation par impact électronique. Ceci est confirmé par Lindon et al., qui montrent également que le seul changement important dû à l'ajout d'argon est la vitesse de transfert

de charge entre les ions Ar^+ et CO_2, qui est plus de 100 fois plus élevée que les autres vitesses de transfert de charge [166]. La réaction de transfert de charge est donc prédominante par rapport au processus d'excitation-dissociation pour la dissociation du CO_2 dilué dans l'argon, et cela explique donc pourquoi la conversion du CO_2 augmente lors de l'ajout d'argon.

v. Mesure de l'efficacité de décomposition du CO_2 en CO

Pour mesurer l'efficacité de la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD, le taux de conversion du CO_2 et l'efficacité énergétique sont les deux paramètres principaux évalués.

Dans le cas de la décomposition du CO_2 dans l'argon, il est important de distinguer « conversion effective » et « conversion absolue ». La conversion absolue de CO_2 est définie comme la variation de la concentration de CO_2 par rapport à la concentration initiale de CO_2.

$$X_{CO2\ abs}(\%) = \frac{CO2\ converti\ (\frac{mol}{s})}{CO2\ initial\ (\frac{mol}{s})} \times 100$$

La conversion effective de CO_2 est définie comme le produit de la conversion absolue et de la concentration en CO_2 dans le mélange gazeux CO_2/Ar noté [CO2] :

$$X_{CO2\ eff}(\%) = X_{CO2\ abs} \times [CO2](\%)$$

L'efficacité énergétique est définie comme le rapport entre l'enthalpie de dissociation du CO_2 ($\Delta H = 279.8\ kJ/mol$), et l'énergie injectée par molécule de CO produite dans le plasma.

$$\eta(\%) = \frac{\Delta H\left(\frac{kJ}{mol}\right)}{SIE\ \left(\frac{kJ}{L}\right)} \times C_{CO}(\frac{mol}{L})$$

L'énergie spécifique d'entrée, ou « SIE » correspond justement à l'apport d'énergie spécifique (*Specific Input Energy*) défini comme la quantité d'énergie électrique fournie divisée par le débit volumique de gaz total. Notez que l'enthalpie de la réaction ne change presque pas dans une plage de température de 298 à 473 K, qui est une température de gaz typique à l'intérieur du plasma DBD [183].

$$SIE\ \left(\frac{kJ}{L}\right) = \frac{P\ (W)}{Q_{gaz}(\frac{mL}{min})} * 60\ (\frac{s}{\min})$$

Il est généralement rencontré que plus le taux de conversion est élevé, plus l'efficacité énergétique est faible. Par conséquent, il existe un compromis clair entre la conversion et l'efficacité énergétique. En fonction de l'application visée et des conditions aux limites, l'un ou l'autre peut être optimisé ou un compromis entre les deux peut être recherché. La conversion et l'efficacité énergétique sont souvent tracées en fonction de SIE.

Lorsque l'énergie spécifique s'entrée est élevée, une quantité importante d'énergie est convertie en chaleur dans le mélange gazeux, ce qui entraîne une efficacité énergétique inférieure mais un taux de conversion élevé. Lorsque le SIE est faible, l'efficacité énergétique est élevée mais la faible quantité d'énergie disponible ne permet pas une bonne conversion du CO_2.

A noter que différentes combinaisons de puissance et de débit de gaz peuvent donner lieu au même SIE. Mei et al. [184] montrent que la façon dont le SIE est modifié a une influence différente sur la conversion du CO_2 et l'efficacité énergétique de la réaction. Leurs résultats montrent que la modification du SIE en changeant le débit de CO_2 a une influence plus prononcée sur la conversion du CO_2 par rapport au changement de puissance. En revanche, la puissance du plasma joue un rôle plus important sur l'efficacité énergétique de la réaction. Par conséquent, la puissance du plasma et le débit de CO_2 doivent être pris en compte lors de la recherche d'un SIE approprié pour atteindre simultanément une conversion de CO_2 et une efficacité énergétique élevées.

L'efficacité énergétique d'un DBD est généralement autour de 10% pour une conversion de CO_2 autour de 30% (par exemple [128]). Cette efficacité énergétique faible peut s'expliquer par la voie de dissociation du CO_2 majoritaire en plasma DBD, c'est-à-dire la dissociation par impact électronique ou « excitation-dissociation », qui implique un surplus d'énergie (7-10 eV) par rapport à l'énergie strictement nécessaire pour rompre la liaison C=O (5.5 eV). L'efficacité énergétique peut être améliorée en insérant un garnissage (matériau diélectrique) dans le réacteur, appelé lit fixe (ou *packed bed reactor* en anglais) [156], [178], [185]–[188], qui permet l'augmentation des champs électriques aux points de contact, entraînant des énergies d'électrons plus élevées. Il est également possible d'intégrer un catalyseur au garnissage de manière à avoir un garnissage catalytiquement actif, qui permet d'améliorer la conversion du CO_2 et l'efficacité énergétique du procédé. On parle alors de « catalyse plasma » ou de procédé « hybride plasma-catalytique » [189], [190].

A noter que même si l'ajout d'He et d'Ar conduit à une augmentation de la conversion absolue de CO_2, la conversion effective diminue, car il y a moins de CO_2 présent dans le mélange et l'augmentation de la conversion absolue n'est pas suffisante pour contrer cette baisse de la fraction de CO_2. En conséquence, l'efficacité énergétique diminue également puisqu'elle dépend de la conversion effective du CO_2 [166], [172], [191].

D'autres paramètres peuvent être calculés pour mesurer l'efficacité de la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD, comme le rendement en CO et le bilan carbone dont les formules sont :

$$Y_{CO}(\%) = \frac{CO\ produit\ (\frac{mol}{s})}{CO2\ initial\ (\frac{mol}{s})} \times 100$$

$$B_{carbone}(\%) = \frac{CO2\ sortie\ \left(\frac{mol}{s}\right) + CO\ formé\ (\frac{mol}{s})}{CO2\ initial\ (\frac{mol}{s})}$$

L'efficacité de la décomposition du CO_2 par plasma DBD est étroitement liée aux paramètres plasma utilisés (par exemple, la composition de la phase gaz, la fréquence, la puissance de décharge, les matériaux diélectriques et leur épaisseur, l'espace de décharge, le débit d'alimentation, etc.). Il a été constaté que le débit de CO_2 et la puissance de décharge jouent le rôle le plus important dans la conversion du CO_2 ([163], [164], [184]), suivi de l'espace de décharge, de la longueur de décharge, de l'épaisseur du matériau diélectrique et de la fréquence de décharge. Concernant l'efficacité énergétique, c'est la puissance du plasma qui a montré un effet plus significatif par rapport aux autres paramètres plasma [164].

vi. Etat de l'art de la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD

Dans cette partie, un état de l'art des études de décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD, en mode AC, sans garnissage, avec ou sans dilution dans un gaz diluant, est présenté dans le Tableau 18 ci-dessous.

Entrée	Référence	Type de réacteur	Gaz	Conditions expérimentales	Conversion CO2	Efficacité énergétique
1	[176]	Réacteur cylindrique d = 2mm	98% Ar - 2% CO2	50 mL/min 7 kV	20%	-
2	[162]	Réacteur cylindrique	98.5% Ar – 1.5% CO2	2000 mL/min 3.6 kV 2.2 kHz 25 W	9.5%	4.4%
3	[192]	Réacteur planaire d = 1mm	90% N2 - 10% CO2	2.4 kV 10 kHz 240 W	16%	-
4	[163]	Réacteur cylindrique d = 2mm	CO2 pur	50 mL/min 40 kV 60 kHz 200 W	30%	5%
5	[185]	Réacteur cylindrique d = 4mm	CO2 pur	40 mL/min 16.8 kV 13 kHz 36 W	12.6%	-
6	[143]	Réacteur cylindrique d = 3mm	CO2 pur	50 mL/min 30 kV 9 kHz 50 W	15%	3.1%

7	[166]	Réacteur planaire d = 3.2mm	40% Ar - 60% CO2	200 ou 300 mL/min 2-3 kV 30 kHz 55 W	5%	2%
8	[172]	Réacteur cylindrique d = 1.8mm	95% Ar - 5% CO2	300 mL/min 23.5 kHz 80 W	41%	3%
9	[128]	Réacteur cylindrique d = 1.8mm	CO2 pur	10 mL/min 40 kV 23.5 kHz 40 W	34.2%	2%
10	[136]	Réacteur cylindrique d = 0.7mm	50% Ar - 50% CO2	20 mL/min 6.4-8.6 kV 18 kHz 20 W	18%	1.7%
11	[135]	Réacteur cylindrique d = 0.6mm	CO2 pur	20 mL/min 18 kHz 15W	14.5%	3.6%
12	[193]	Réacteur cylindrique d = 4.5mm	CO2 pur	20 mL/min 40 W	35%	2%
13	[194]	Réacteur cylindrique d = 2mm	CO2 pur	200 mL/min 28.6 kHz 50 W	16.1%	14.5%
14	[195]	Réacteur cylindrique d = 2mm	CO2 pur	200 mL/min 27.1 kHz 74 W	24.6%	12.5%
15	[183]	Réacteur cylindrique d = 2mm	CO2 pur	200 mL/min 28.6 kHz 100 W	28%	11%
16	[184]	Réacteur cylindrique d = 2.5mm	CO2 pur	41.9 mL/min 10 kV 50 Hz 15.8 W	14.3%	8%
17	[178]	Réacteur cylindrique d = 5mm	66% Ar - 33% CO2	30 mL/min 50 Hz	10.6%	9%
18	[196]	Réacteur cylindrique d = 2mm	CO2 pur	100 mL/min 15 kV 13.5 kHz 89 W	16%	3.6%

19	[197]	Réacteur cylindrique d = 2mm	CO2 pur	50 mL/min 4.5 kV 28.6 kHz 50-55 W	35%	6%
20	[164]	Réacteur cylindrique d = 2.5mm	CO2 pur	25 mL/min 30 kV 50 W	27.2%	2.8%
21	[198]	Microréacteur planaire (2 mL) constitué de microcanaux de 12 µL	CO2 pur	40 mL/min 2 kV 20 kHz 7.2 W	7.7%	9%

Tableau 18 : Etat de l'art de la décomposition du CO2 en CO par plasma DBD, sans garnissage, et en mode AC

On remarque que la géométrie la plus couramment utilisée pour étudier la conversion du CO_2 est un réacteur DBD cylindrique (ou aussi appelé coaxial ou tubulaire).

Dans des conditions similaires à celles de notre étude, c'est-à-dire en plasma DBD, sans garnissage, en mode AC, la conversion la plus élevée obtenue est de 41%, obtenue par Ramakers et al. avec un mélange de gaz composé de 95% d'argon et 5% de CO_2 (Tableau 18, entrée 8) [172]. En CO_2 pur, la conversion maximale atteinte jusqu'à présent est d'environ 35% (Tableau 18, entrées 12 et 19) [193], [197]. On remarque qu'une seule étude a été menée en microréacteur, les autres études étant en milliréacteurs. Elle a été réalisée à partir de CO_2 pur, menant à une conversion du CO_2 de 7.7% et une efficacité énergétique de 9% (Tableau 18, entrée 21) [198]. Il sera possible de comparer nos résultats avec ceux-ci.

Pour améliorer l'efficacité de la décomposition (donc augmenter la conversion du CO_2 et l'efficacité énergétique), plusieurs approches ont déjà été étudiées, notamment l'introduction d'un garnissage, catalytique ou non, dans le réacteur cylindrique, ou l'utilisation d'une alimentation en mode pulsé.

II. Partie expérimentale

Après avoir vu la théorie à la fois physique et chimique du plasma ainsi que l'état de l'art de la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD, nous allons aborder la partie expérimentale. Dans un premier temps, les résultats de la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD en microréacteur seront présentés, puis dans un second temps, les résultats de la réaction d'aminocarbonylation à partir du CO_2 issus du couplage des deux microréacteurs (le premier étant dédié à la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD et le second à la réaction d'aminocarbonylation à partir du CO produit *in situ*) seront présentés.

1. Décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD

Après avoir optimisé les paramètres procédés d'aminocarbonylation afin de maximiser la conversion du substrat en amine **1** dans le Chapitre 1, nous allons dans cette partie optimiser les paramètres procédés de la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD afin de maximiser la concentration volumique de CO produit, dans l'optique du couplage des deux microréacteurs.

i. Matériel et méthodes

Microréacteur BiFlow 2.7 avec électrodes

Le même microréacteur (BiFlow 2.7) que pour la réaction d'aminocarbonylation, décrit à la section [Chapitre 1 – II – 2 – ii], a été utilisé pour la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD. Cependant des électrodes sous forme de couches minces ont été déposées sur les surfaces externes en verre du microréacteur, afin de générer une décharge plasma à l'intérieur des canaux microfluidiques (Figure 79).

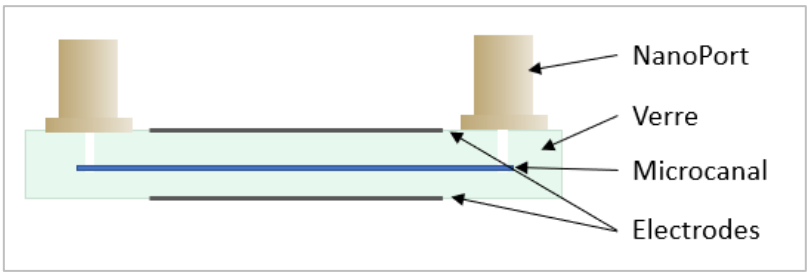


Figure 79: Vue en coupe du microréacteur BiFlow 2.7 avec électrodes

Dans cette configuration, les deux parois en verre du microréacteur de part et d'autre du microcanal et prises en sandwich entre les deux électrodes servent de barrières diélectriques pour le plasma DBD. On parlera ainsi de décharges plasma à double barrières diélectriques. Comme expliqué précédemment, cette configuration a l'avantage d'éviter l'érosion des électrodes par le plasma puisqu'elles n'y sont pas exposées, et la contamination de la phase gaz par des nanoparticules de cuivre causée par une érosion potentielle de l'électrode au cours de la décharge plasma. Elle permet également d'obtenir des décharges parfaitement homogènes.

Dépôt des électrodes en cuivre

Le besoin de visualiser la décharge nous a amené à utiliser des électrodes en cuivre ayant une forme de peigne. Si les dents de ce peigne sont positionnées au niveau des murs des canaux, cette forme permet un accès visuel aux canaux malgré l'opacité du cuivre. L'avantage du cuivre est son faible coût et sa bonne conductivité.

Les différentes étapes de dépôt des électrodes sont représentées sur la Figure 80.

Structuration des électrodes par lithographie

Les électrodes ne devant recouvrir qu'une certaine partie du microréacteur afin de pouvoir observer les décharges, il est nécessaire de structurer leurs dépôts. Pour cela, nous avons fait appel aux techniques de photolithographie.

De la résine photosensible Microposit S1818 (Rohm and Haas Company, États-Unis) a été enduite par centrifugation sur la surface du microréacteur, à une vitesse de rotation de 3500 tr/min pendant 30 s, pour former une couche de 0.5 µm. En parallèle, un photomasque a été réalisé à partir d'un film plastique enduit d'une couche photosensible, au moyen d'un photoplotter laser haute résolution qui a reproduit sous forme de zones opaques/transparentes les électrodes dessinées sur un logiciel de CAO (Clewin). Le microréacteur recouvert de résine S1818 a ensuite été exposée à des radiations UV à 365 nm à 250 $mJ.cm^{-2}$ au travers de ce photomasque dans un appareil d'insolation UV-KUB (KLOÉ, France). La résine S1818 étant une résine positive, ce sont les parties insolées qui sont retirées par dissolution dans un bain de développeur Microposit MF-319 pendant 30 s. La couche de résine S1818 restante sert à protéger les zones qui ne doivent pas être recouvertes de cuivre.

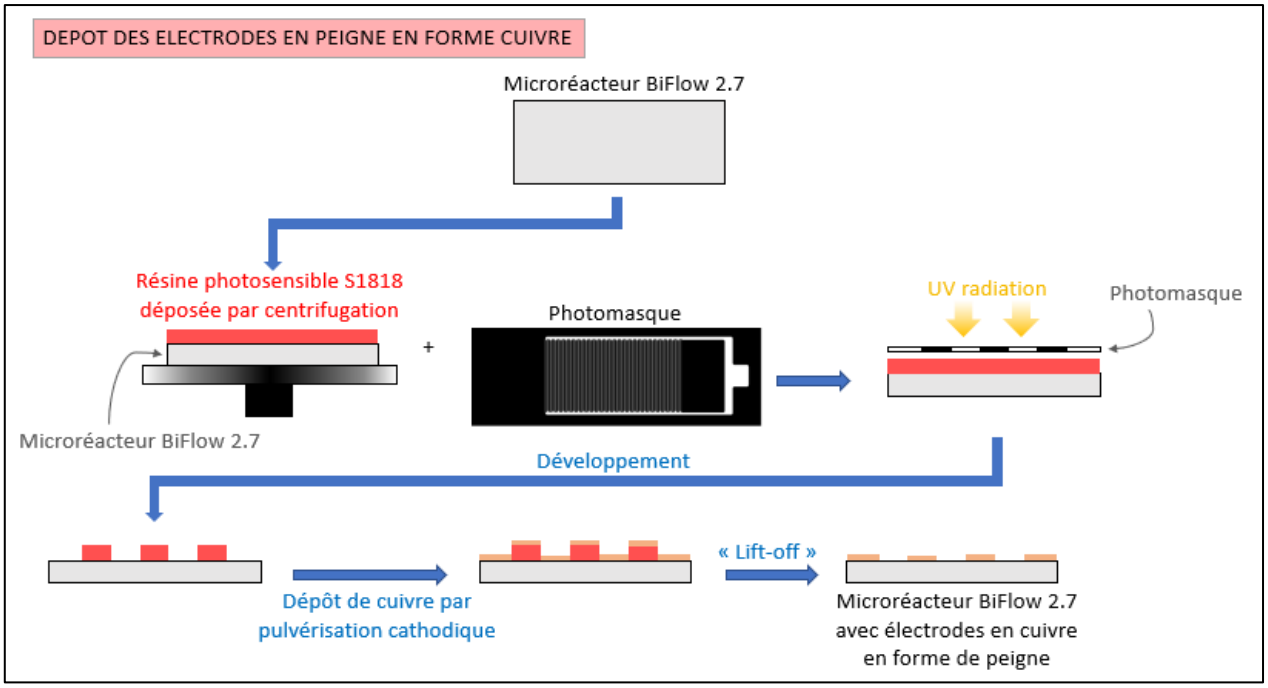


Figure 80: Etapes de dépôt d'électrodes en cuivre en forme de peigne sur le microréacteur BiFlow 2.7

Pulvérisation cathodique

Ensuite, une couche mince de cuivre est déposée par pulvérisation cathodique (communément appelée par son terme anglophone *sputtering*) par-dessus la couche de résine S1818, dans un bâti de dépôt hybride HSPT520 de la société *Plasmionique Inc* installé au sein de la plateforme technologique de l'Institut Pierre-Gilles de Gennes (Figure 81b). C'est une technique qui utilise les propriétés abrasives du plasma. Le principe est de générer un plasma basse pression de gaz noble à proximité du morceau de matériau que l'on souhaite déposer (la cible). Dans notre cas, de l'argon est utilisé en tant que gaz noble, et les espèces réactives créées à partir du plasma d'argon vont venir se choquer contre la surface de la cible de cuivre, venant ainsi éjecter des atomes de cuivre par un effet purement mécanique. Ces atomes de cuivre expulsés voyagent jusqu'à l'échantillon à recouvrir (notre microréacteur), situé sur un porte-échantillon à une dizaine de centimètres du substrat, comparable au libre parcours moyen des atomes dans le gaz à la pression utilisée de 10^{-6} torr. Un vide poussé (10^{-6} mTorr) est établi afin de purger l'atmosphère et de retirer les plus faibles traces de diazote présentes à l'intérieur du bâti. Une première atmosphère contrôlée à 15 mTorr est établie, constituée d'un mélange d'argon et de dioxygène. Un plasma est ensuite créé à l'intérieur de l'enceinte depuis le porte substrat, permettant ainsi un nettoyage de la surface en verre du microréacteur. L'atmosphère est ensuite purgée puis remplacée par une atmosphère d'argon pur à 9 mTorr. Un plasma capacitif, dont l'une des électrodes est la cible elle-même, est ensuite créé avec une puissance plasma de 100 W pendant 20 min, et les atomes d'argon excités viennent percuter la surface en cuivre pour en éjecter une partie par action mécanique. L'échantillon se couvre ainsi petit à petit d'une couche mince de cuivre (Figure 82).

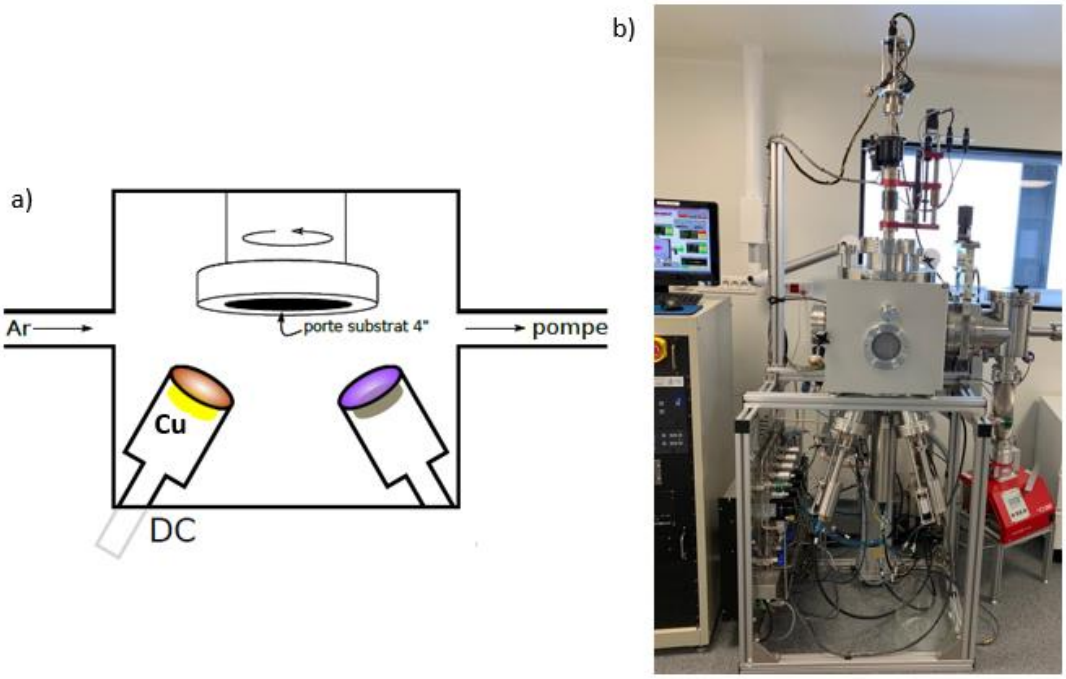


Figure 81 : a) Schéma des éléments présents dans la chambre principale du réacteur hybride Plasmionique HSPT520 pour la pulvérisation cathodique ; b) Photographie du réacteur hybride Plasmionique HSPT520 utilisé. La cible de cuivre est montée sur un système de génération de plasma DC.

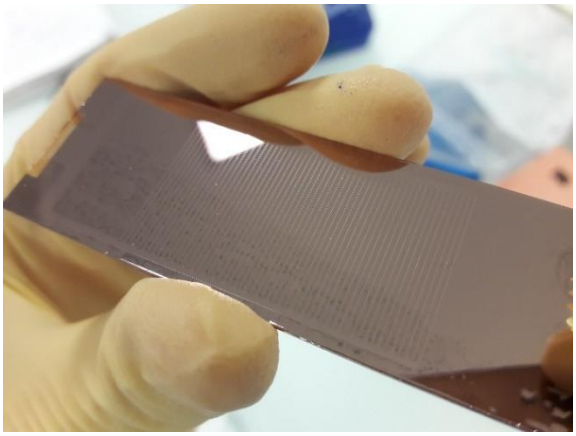


Figure 82: Photographie du microréacteur recouvert d'une couche de cuivre après l'étape de sputtering

Lift-off

Enfin, un bain d'acétone a permis de dissoudre la résine S1818 restante, emportant avec elle les dépôts de cuivre à sa surface : c'est l'étape dite de « lift-off ». Le dépôt restant fixé sur le verre a donc finalement la forme prévue par le photomasque (Figure 84a).

Ces trois étapes (lithographie, pulvérisation et lift-off) sont répétées pour l'autre côté du microréacteur.

Connectiques fluidiques

La partie femelle du NanoPort™ muni du joint en téflon sont collés par de la colle époxy classique transparente (résistante jusqu'à 80°C) de la même manière que décrite au [Chapitre 1 – III – 1 – ii] (Figure 84b). La partie mâle est connectée à un tube en PTFE 1/16'' x 0.8 mm (CIL) et vissée sur la partie femelle du NanoPort™.

Connectiques électriques

Afin de connecter électriquement les électrodes du réacteur (qui sont sous la forme de couches minces) et le circuit électrique extérieur, nous avons appliqué des bandes d'aluminium sur une partie de l'électrode au moyen de pate d'argent qui assure un bon contact entre le cuivre et la bande d'aluminium, le tout étant maintenu par du scotch 3M (Figure 83 et Figure 84c). Des pinces crocodile ont ensuite permis de contacter les bandes d'aluminium au circuit électrique extérieur.

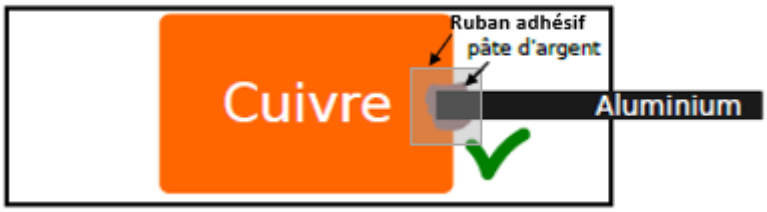


Figure 83: Schéma de la connexion entre les électrodes en cuivre et la bande d'aluminium

Isolation électrique des électrodes

Comme les deux électrodes en cuivre se trouvent à l'extérieur du réacteur, exposées à l'air, l'utilisation de tension suffisamment élevée se traduira non seulement par des décharges à l'intérieur du réacteur mais pourra aussi causer des décharges parasites entre les électrodes et les composants métalliques du circuit électrique environnant. En plus d'utiliser une partie de l'énergie injectée, ces décharges parasites pourraient provoquer une abrasion des électrodes externes. Pour pallier ce problème, nous avons entièrement recouvert le microréacteur de PDMS (PolyDiMethylSiloxane) pour isoler les électrodes du circuit électrique extérieur (Figure 84d). L'épaisseur totale du microréacteur recouvert de PDMS était d'environ 0.5 cm.

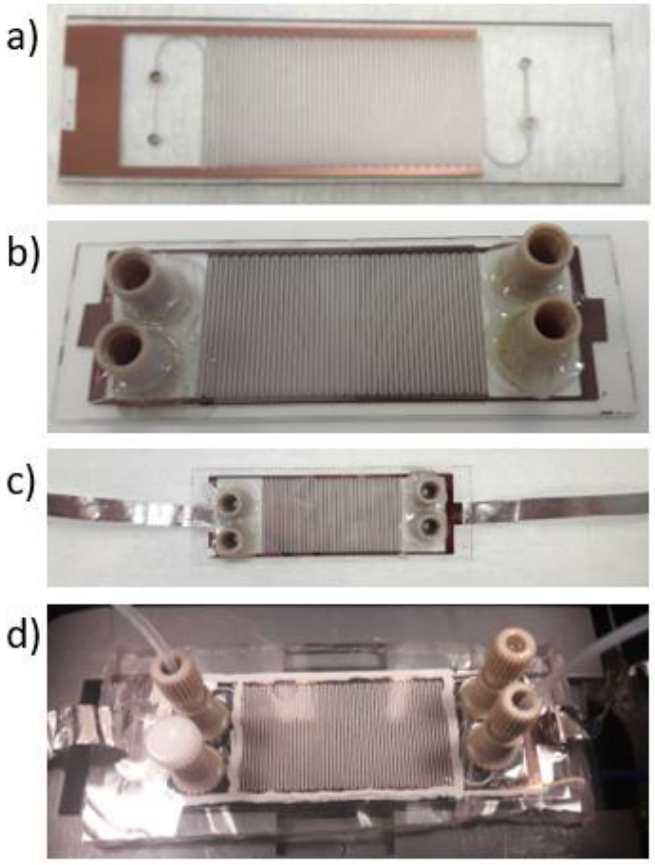


Figure 84: a) Electrode en cuivre en forme de peigne déposée sur une seule face du microréacteur BiFlow 2.7 en verre; b) Microréacteur avec électrodes déposées sur chaque face et parties femelle des NanoPort™ collées au moyen de colle époxy; c) Microréacteur avec bandes d'aluminium connectées aux électrodes en cuivre au moyen de pâte d'argent et de ruban adhésif; d) Microréacteur recouvert de PDMS pour l'isolation électrique

Production de la haute-tension AC

Dans nos expériences en microréacteur plasma, nous avons utilisé le régime de courant alternatif (AC), dont les tensions ont été imposées entre les électrodes en cuivre. L'excitation sinusoïdale à des fréquences proches du kHz est fréquemment rencontrée dans les expériences de microplasmas en raison de sa simplicité de mise en place et de sa robustesse [111], [199], [200].

Dans nos expériences utilisant le plasma, un générateur basse fréquence (GBF) (ELC, GF467F, 5MHz) fournit une tension continue alternative (AC) (ou signal sinusoïdale), dont la tension est amplifiée avec un facteur 1000 par un amplificateur de tension (TREK 10/40A). La tension aux bornes du condensateur (dont la présence est requise pour la mesure de la puissance de la décharge comme nous le verrons ci-après) U_c est mesurée au moyen d'une sonde basse tension qui divise la tension par 10 (Teledyne LeCroy PP024 500 MHz 10:1), et la tension totale du réacteur et du condensateur branchés en série U_{TOT} est mesurée via la sortie 1000:1 de l'amplificateur de tension. Un oscilloscope permet de visualiser les signaux sinusoïdaux de U_c et U_{TOT} en fonction du temps, ainsi que U_{TOT} en fonction de U_c.

Une attention particulière a été portée à l'isolation électrique des parties métalliques de l'assemblage au moyen de gaines isolantes, afin de ne pas provoquer de décharges parasites avec le câble électrique desservant la haute tension, qui pourraient entraîner une perte d'énergie et donc une conversion réduite du CO_2 en CO.

Le montage utilisé est représenté sur la Figure 85. Les expériences ont été réalisées à 1, 2 et 3 kHz, avec une amplitude comprise entre 9 et 18 kVpp. La haute tension a été atteinte de manière très progressive par palier de 1 kVpp pour ne pas risquer de casser le microréacteur en déclenchant un plasma trop brutalement.

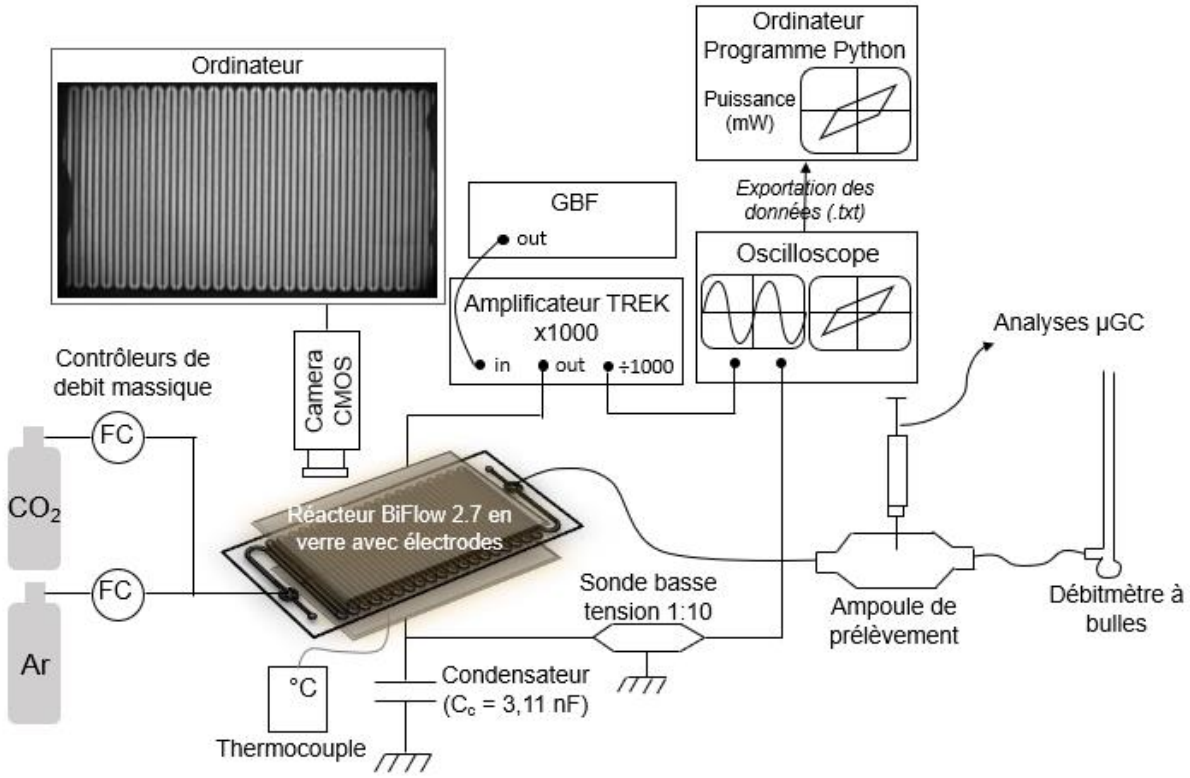


Figure 85: Schéma de l'installation entière, comprenant le système de production de la haute tension, l'alimentation en gaz, la caméra pour le diagnostic optique, et l'analyse du gaz sortant

Mesure de la capacité du microréacteur

La capacité du réacteur C_R a été mesurée par un pont diviseur de tension capacitif : un condensateur de capacité C_C de 3.11 nF est placé en série avec le réacteur, et leurs tensions respectives sont comparées pour une tension et une fréquence fixes imposées en l'absence de décharge plasma.

Le montage électrique utilisée pour cette étude est le même que celui décrit précédemment.

En l'absence de plasma, c'est-à-dire à une tension inférieure à la tension de claquage du gaz (qui en l'occurrence ici est l'air) U_{TOT} en fonction de U_c est une droite (on verra par la suite qu'en présence de plasma, la figure « s'ouvre » pour former un parallélogramme, que l'on appelle figure de Lissajous, et qui servira à la mesure de la puissance de la décharge). Avec quelques règles simples d'électricité comme il est possible de voir sur la Figure 86, on arrive à montrer par le calcul que la capacité du réacteur C_R est égale à :

$$C_R = \frac{1}{A-1} \times C_C$$

Où A représente la pente de la droite $U_{TOT}=f(U_C)$ obtenue expérimentalement.

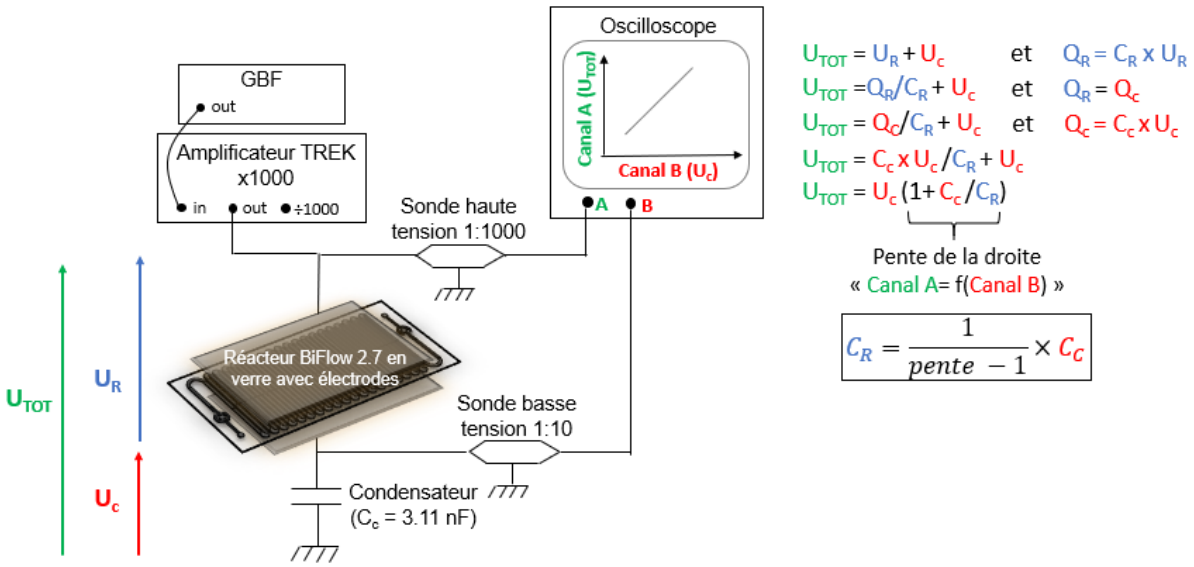


Figure 86: Schéma explicatif pour le calcul de la capacité du microréacteur

Une tension électrique U_{TOT} est imposée au circuit présenté sur la Figure 86 et les données (U_{TOT} ; U_c) sont enregistrées. Il suffit ensuite de prendre quelques points parmi ces données, étendus sur plusieurs périodes, de tracer U_{TOT} en fonction de U_c et d'en calculer la pente grâce à une régression linéaire. Ceci a été fait pour différentes tensions et différentes fréquences, et les résultats sont présentés dans le Tableau 19.

Tension appliqué (kV)	Fréquence (kHz)	Pente de la droite « $U_{TOT} = f(U_c)$ »
2	1	96.57
3	1	95.25
3.7	1	96.75
2	2	102.96
3	2	103.33
3.7	2	103.39

Tableau 19 : Valeurs de la pente de la droite « $U_{TOT} = f(U_c)$ » calculées pour différentes fréquences et différentes tensions

La moyenne des valeurs de pente est calculée, et la capacité du réacteur est déduite.

On trouve $C_R = 31.5\ pF$

La capacité du condensateur est donc environ 100 fois plus grande que celle du microréacteur. Cette information est importante car elle permet de choisir judicieusement le condensateur qui doit être mis en série pour la bonne mesure de la puissance de la décharge plasma par la méthode de Lissajous, qui sera expliquée par la suite. En effet, pour mesurer la puissance du plasma par la méthode Lissajous, il est préconisé d'utiliser un condensateur de capacité environ 100 fois plus élevée de manière que $U_{TOT} \approx U_R$. Ainsi, ce même condensateur de 3.11 nF sera conservé par la suite pour effectuer les mesures de puissance par la méthode de Lissajous.

Mise en place de l'écoulement de la phase gazeuse

Puisque l'objectif final était de coupler les deux microréacteurs, et donc d'utiliser la phase gazeuse issue de la décomposition du CO_2 en CO par plasma pour la réaction d'aminocarbonylation, la valeur du débit total de gaz utilisé dans cette partie est celle du débit de gaz optimisé de la réaction d'aminocarbonylation, soit 2.5 mL/min, correspondant à un temps de séjour du gaz de 0.9 s dans la configuration où le gaz circule sans liquide dans le plasma (volume total de 35 µL).

D'après la littérature, il a été vu dans le [Chapitre 2 – I – 2 – iv], que l'ajout d'argon améliorait les performances de dissociation du CO_2 en CO par plasma DBD. C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD dans deux mélanges de gaz :

- 90% d'argon (2.25 mL/min) et 10% de CO_2 (0.25 mL/min)
- 95% d'argon (2.375 mL/min) et 5% CO_2 (0.125 ml/min)

Ces concentrations ont été choisies car d'après Ramakers et al. [172] plus le ratio Ar/CO_2 est élevé, meilleure est la conversion du CO_2, et celles choisies ici sont celles ayant donné les meilleurs résultats en termes de conversion du CO_2 dans leur étude.

L'alimentation en gaz a été gérée par des contrôleurs de débit massique Bronkhorst EL-FLOW PRESTIGE FG-110C qui permettaient d'imposer un débit, en NmL/min, via l'interface de l'ordinateur. Pour le CO_2, un contrôleur de débit massique de la gamme [0.014 – 0.7 NmL/min] a été utilisé, et pour l'argon, un contrôleur de débit massique de la gamme [0.2 – 10 NmL/min]. Leur précision est de 1% de la mesure + 1% de la pleine échelle.

Les sorties des deux contrôleurs de débit massique se rejoignent en un mélangeur en « T », et le tube capillaire en PTFE d'environ 40 cm est connecté à l'entrée liquide du microréacteur comme on le voit sur la Figure 84d. Le tube capillaire en PTFE de sortie du microréacteur est connecté à la sortie liquide, de manière qu'il n'y ait aucune zone de rétention dans le microréacteur. Les deux autres entrée et sortie sont bouchées.

Le tube capillaire de sortie du microréacteur est relié à une ampoule en verre munie d'un septum, dans laquelle des prélèvements de gaz sont réalisés pour l'analyse des gaz sortant du microréacteur. La sortie de l'ampoule, elle, est reliée à un débitmètre à bulles permettant de contrôler le débit tout au long de l'expérience, et ainsi d'assurer l'absence de fuite.

Avant chaque expérience, le mélange de gaz Ar/CO_2 s'écoule dans le montage sans plasma pendant une vingtaine de minutes (car l'ampoule de prélèvement met 12 min à se remplir d'après les calculs présentés ci-dessous) et une vérification de la teneur en CO_2 est faite en analysant le gaz contenu dans l'ampoule de prélèvement (dont le protocole est détaillé ultérieurement). La mesure est réalisée 3 fois en laissant bien le temps à l'ampoule de prélèvement de se renouveler totalement en gaz. De plus, une vérification du débit est également faite systématiquement avant d'allumer la haute-tension.

Pour calculer combien de temps l'ampoule de prélèvement met à se remplir, un bilan matière est effectué sur l'ampoule en configuration de réacteur parfaitement agité continu en régime permanent (Figure 87) :

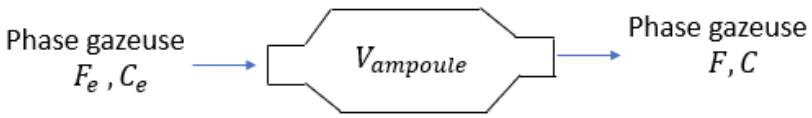


Figure 87: Schéma d'un réacteur parfaitement agité continu pour le calcul du temps de remplissage de l'ampoule de prélèvement

$$F_e - r\, V_{ampoule} = F$$

$$F_e - \frac{dC}{dt}\, V_{ampoule} = F$$

$$C_e\, Q - \frac{dC}{dt}\, V_{ampoule} = C\, Q$$

$$V_{ampoule}\frac{dC}{dt} = Q(C_e - C)$$

$$\frac{dC}{C_e - C} = \frac{Q}{V_{ampoule}}dt$$

$$\int_0^{0.95\times C_e} \frac{dC}{C_e - C} = \int_0^t \frac{Q}{V_{ampoule}}dt$$

$$[-\ln(C_e - C)]_0^{0.95\times C_e} = \frac{Q}{V_{ampoule}}[dt]_0^t$$

$$-\ln(C_e - 0.95\, C_e) + \ln\,(C_e) = \frac{Q}{V_{ampoule}}\, t$$

$$\ln\left(\frac{C_e}{C_e(1-0.95)}\right) = \frac{Q}{V_{ampoule}}\, t$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-0.95}\right) = \frac{Q}{V_{ampoule}}\, t$$

$$t = \frac{V_{ampoule}}{Q} \times \ln\left(\frac{1}{1-0.95}\right)$$

Avec r la vitesse de remplissage de l'ampoule, $V_{ampoule}$ le volume de l'ampoule de prélèvement, Q le débit de gaz entrant et sortant de l'ampoule, F_e et C_e respectivement le flux molaire de gaz entrant et la concentration de gaz entrant, F et C respectivement le flux molaire de gaz sortant et la concentration de gaz sortant, et t le temps de remplissage de l'ampoule. La concentration de gaz a été intégrée entre 0 et la concentration de gaz que l'on souhaite avoir dans l'ampoule après qu'elle eut été remplie, c'est-à-dire 95% de la valeur de la concentration en entrée.

Pour un débit de gaz Q égal à 2.5 mL/min, un volume d'ampoule $V_{ampoule}$ de 10 mL, le temps de remplissage de l'ampoule de prélèvement est d'environ 12 min.

Diagnostics

Pour chaque expérience, les concentrations volumiques (en %) de CO et CO_2 à la sortie du microréacteur plasma, l'intensité lumineuse, la température et la puissance de décharge ont été systématiquement mesurées. Le détail est donné ci-dessous.

Mesure de la puissance

Rappelons que U_R, U_c et U_{TOT} sont respectivement la tension aux bornes du microréacteur, la tension aux bornes du condensateur placé en série avec le microréacteur, et la tension aux bornes du microréacteur et du condensateur.

La mesure de la puissance électrique fournie au microréacteur est déterminée en utilisant la méthode de Lissajous (pour plus de détails sur la théorie, voir [201]–[205]), très utilisée en plasma DBD. La figure de Lissajous est obtenue en traçant la charge circulant dans le microréacteur *q* en fonction de la tension U_R aux bornes des électrodes du microréacteur. C'est dans cet intérêt qu'a été inséré le condensateur supplémentaire entre le microréacteur et la masse, puisqu'il permet de mesurer la charge *q* passant à travers le microréacteur.

Lorsque le champ électrique imposé est trop petit pour la génération de plasma, la figure de Lissajous est une ligne droite, car le système se comporte comme une cellule purement capacitive et la charge varie proportionnellement à la tension. Lorsque le champ électrique est suffisamment élevé pour déclencher le plasma, la figure de Lissajous « s'ouvre » et prend la forme d'un parallélogramme.

L'énergie transférée au microréacteur pendant une période T s'écrit :

$$E = \int_0^T U_R(\mathrm{t})\, dq$$

Cette intégrale correspond à l'aire de la figure de Lissajous (*q* en fonction de la tension U_R).

En multipliant par la fréquence, on peut accéder à la puissance moyenne transférée au microréacteur.

$$P = f \times E = f \times A_{Lissajous}$$

Ainsi, l'aire du parallélogramme est un moyen de mesure la puissance de décharge.

Un programme Python (Annexe 3) a été écrit pour calculer cette puissance, moyennée sur un nombre entier de périodes (généralement entre 5 et 10 périodes selon la fréquence utilisée) à partir des données extraites de l'oscilloscope (U_{TOT} ; U_C ; fréquence). U_R est calculé par différence entre U_{TOT} et U_c dans le programme Python, et la charge *dq* est calculée à partir des données U_C :

$$dq = C_C\, dU_C$$

$$P = f \times \int_0^T U_R(\mathrm{t})\, dq$$

$$P = f \times C_C \times \int_0^T (U_{TOT}(\mathrm{t}) - U_C(\mathrm{t})) \times dU_C$$

A noter que U_R est quasiment égale à la tension U_{TOT} en raison du fait que la capacité du condensateur soit environ 100 fois plus grande que la capacité du microréacteur (c'est d'ailleurs pour cette raison que la capacité du microréacteur a été précédemment mesurée). Ainsi, il est possible de faire l'approximation que la figure de Lissajous soit, à un facteur C_C près, U_{TOT} en fonction de U_C (au lieu de U_R en fonction de q). La configuration des branchements de notre montage électrique permet justement de visualiser en temps réel sur l'oscilloscope U_{TOT} en fonction de U_c comme le montre la Figure 88. Ainsi, en visualisant sur l'oscilloscope la courbe U_{TOT} en fonction de U_c, il est possible de savoir si un plasma est généré ou non, en fonction de si la figure est « ouverte » sous forme de parallélogramme ou « fermée » sous la forme d'une droite.

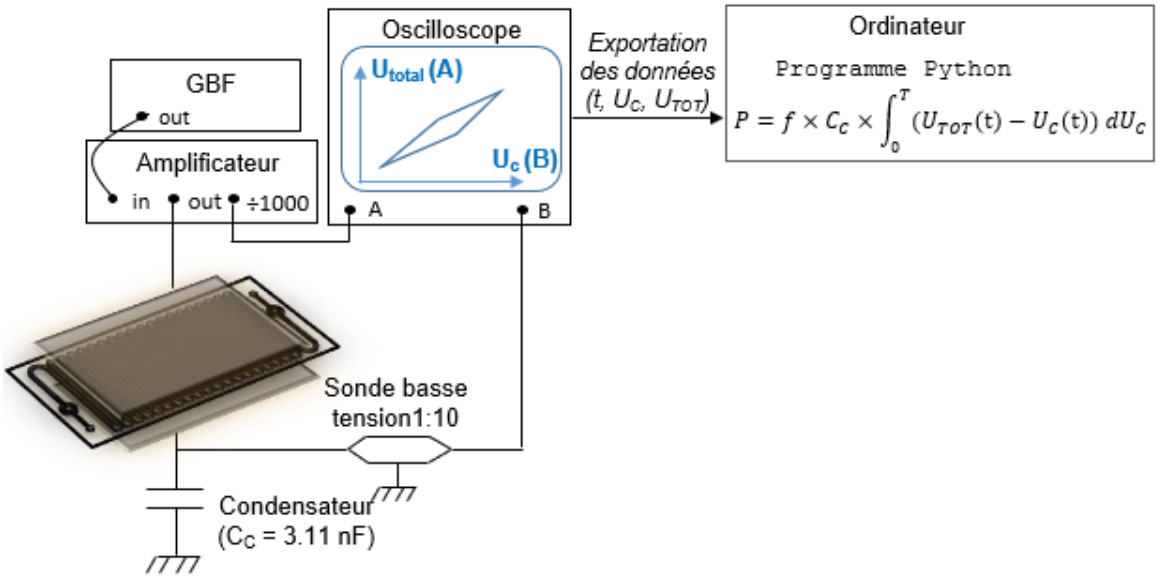


Figure 88: Schéma de principe du calcul de la puissance de décharge plasma

Caractérisation optique

Un diagnostic optique de la décharge a été possible grâce à la configuration des électrodes en cuivre en forme de peigne. Une caméra CMOS (caméra Kuro Back Illuminated Scientific CMOS, Princeton Instruments) montée sur un macroscope (Leica Z16 APO) a permis de visualiser la stabilité et l'homogénéité de la décharge, de savoir si des arcs plasma ou des décharges parasites se créaient. De plus, des captures ont pu être faites et l'intensité

de la lumière générée par le plasma a pu être mesurée grâce au logiciel Image J. Pour cela, le microréacteur a été placé dans une boîte noire afin de mieux détecter l'émission de lumière du plasma (la boite noire n'apparait cependant pas sur le schéma du montage présenté sur la Figure 85).

Mesure de la température

Un petit trou dans la boite noire permet d'y faire passer un thermocouple. Ce dernier est mis en contact de la surface inférieure du microréacteur (câble bleu sur la Figure 89), surélevé par un support comme le montre la Figure 89, pour mesurer la température à la surface du PDMS recouvrant le microréacteur. En négligeant la résistance thermique du revêtement PDMS et des parois en verre du microréacteur, on estimera que la température mesurée est proche de celle à l'intérieur des microcanaux. La température est relevée une fois stabilisée.

Une série d'expériences de décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD a été réalisée avec et sans thermocouple, dans les mêmes conditions expérimentales, afin de voir l'influence du thermocouple sur la puissance de la décharge, calculée avec la méthode Lissajous précédemment décrite. En effet, les thermocouples standard (métalliques) sont utilisés dans de nombreuses applications, mais peuvent poser problème dans les plasmas, car la mesure peut être fortement influencée par les champs électromagnétiques, et le thermocouple peut affecter de manière significative les propriétés du plasma. Aucun effet sur la puissance n'a été observée, certainement grâce à l'isolation des électrodes par le PDMS.

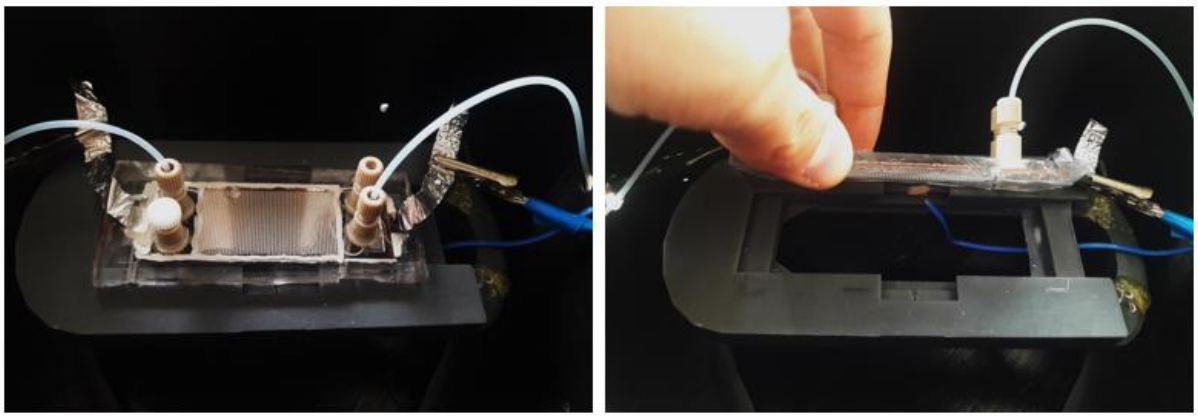


Figure 89 : Photographies du microréacteur surélevé par un support pour le mettre en contact avec le thermocouple, muni des connectiques fluidiques et électriques

Analyse de la phase gazeuse

Les plasmas convertissent partiellement le gaz d'alimentation en d'autres espèces en phase gazeuse à longue durée de vie, par exemple CO_2 en CO. Le flux gazeux sortant du microréacteur a été analysé ex situ par

chromatographie en phase gazeuse en prélevant un petit volume du flux gazeux dans l'ampoule de prélèvement et en l'injectant dans l'appareil d'analyse.

L'appareil de chromatographie en phase gazeuse est une Micro GC Agilent Technologies 490 (µGC). Cet appareil est dédié à l'analyse de gaz et vapeurs uniquement, et ne peut pas supporter les liquides. La liste des composés gazeux qui peuvent être analysés en micro GC est donc très vaste. Tout comme la chromatographie traditionnelle, la µGC est une technique séparative. Elle est équipée de deux colonnes (colonne PoraPLOT U, 10 mètres de long avec injecteur chauffé, et colonne Molesieve 5A avec capacité de rétro-rinçage et injecteur chauffé) – le même échantillon passe par les deux colonnes simultanément pendant une analyse. Dans la première, la phase mobile est l'argon, et la colonne permet la séparation de gaz très légers, comme le dihydrogène, le dioxygène et le diazote. La deuxième, alimentée à l'hélium, ne permet pas de séparer ces gaz, qui sortent en même temps. Elle permet cependant la séparation de produits plus lourds, et est utilisée typiquement pour séparer le dioxyde de carbone, les alcanes légers et d'autres molécules gazeuses plus lourdes. Le détecteur est un détecteur Micro-Catharomètre (TCD), il est universel (répond à toutes les espèces), très linéaire sur la gamme 0-100% et permet de mesurer dans la même analyse des concentrations très variées. Aucun gradient de température n'est utilisé et la température des colonnes est fixée à 50°C. Les échantillons de gaz sont injectés à l'aide d'une seringue Agilent Manual Syringe [100 µL – 10 mL] et d'un accessoire d'adaptation installé sur la µGC.

Les chromatogrammes obtenus par µGC-TCD représentent des pics, propres à une molécule de gaz, en fonction de leur temps de rétention. Un exemple de chromatogramme est donné sur la Figure 90 (colonne 1 uniquement) obtenu avant (a) et après (b) application de la haute tension pour un mélange Ar/CO_2 : 90/10 à 3 kHz et 18 kVpp.

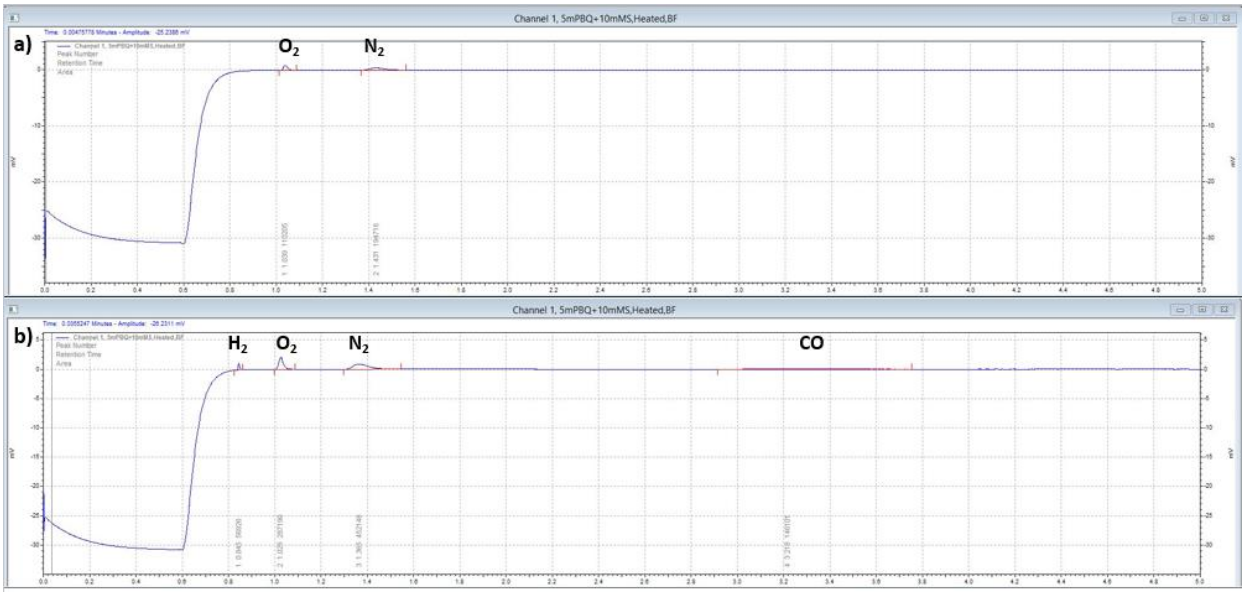


Figure 90: Exemple de chromatogramme GC-TCD de la phase de sortie du réacteur obtenu avant (a) et après (b) application de la haute tension, pour un mélange Ar/CO_2 : 90/10 à 2.5 mL/min à 3 kHz et 18 kVpp

Sur ce chromatogramme, la présence de N_2 et O_2 est due à une fraction d'air ambiant injectée dans la µGC en même temps que l'échantillon, probablement à cause de fuite au niveau de jonction seringue-µGC. Nous n'en tiendrons pas compte dans la suite. De la même manière, les traces de H_2 visibles sur le chromatogramme sont dues soit à la décomposition de molécules de H_2O présentes dans le mélange de gaz, soit à une pollution avec une autre analyse de gaz contenant du H_2 qui aurait été effectuée juste avant notre mesure.

Il a été observé que le volume de prélèvement dans la seringue, et le temps pendant lequel le volume prélevé était injecté dans la µGC avait une influence sur l'aire du pic du chromatogramme. Ainsi, pour toutes les analyses de gaz par µGC, un protocole a été mis en place : Un échantillon de gaz de 5 mL est prélevé avec la seringue à travers le septum de l'ampoule de prélèvement pendant environ 5 s, et est injecté dans la µGC pendant environ 15 s.

Afin d'extraire des informations quantitatives des chromatogrammes obtenus par µGC, une calibration doit être effectuée pour chaque espèce de gaz à identifier dans le plasma. Nous l'avons fait pour le CO_2 et le CO. Comme le gaz diluant utilisé pour la décomposition du CO_2 en CO est l'argon, les calibrations du CO_2 et du CO ont été réalisées dans l'argon. Pour cela, un mélange de gaz avec une concentration volumique du gaz cible (CO ou CO_2) connue s'écoule dans le microréacteur, au bout duquel l'ampoule de prélèvement est installée pour analyser le gaz sortant du microréacteur.

Un mélange de 0.2% à 20% de CO_2 dans le mélange [Ar + CO_2] a été utilisé pour la calibration du CO_2 dans l'argon. Un contrôleur de débit massique de la gamme [0.014 - 0.7 NmL/min] a été utilisé pour le CO_2, en faisant varier son débit entre 0.2 mL/min et 0.7 mL/min. Deux contrôleurs de débit massique de la gamme [0.2 - 10 NmL/min] et [0.8 – 100 NmL/min] ont été utilisé pour l'argon, en faisant varier son débit entre 2.8 mL/min et 99.8 mL/min. Le mélange de gaz s'écoule à travers le microréacteur et l'ampoule de prélèvement pendant une vingtaine de minutes pour être certain que le gaz contenu dans l'ampoule de prélèvement ait été totalement renouvelé. Le prélèvement du gaz est réalisé selon le protocole décrit précédemment. La µGC-TCD nous donne l'aire du pic correspondant au CO_2 et il est ainsi possible d'étalonner la concentration volumique du CO_2 avec l'aire du pic de CO_2 fourni par la µGC-TCD. Chaque mesure a été réalisée 3 fois, c'est-à-dire que 3 aires ont été obtenues pour une même concentration volumique de CO_2.

Le même protocole a été utilisé pour la calibration du CO dans l'argon.

La courbe d'étalonnage pour le CO_2 est présentée sur la Figure 91, et celle pour le CO sur la Figure 92. Des régressions linéaires ont été faites par rapport aux mesures expérimentales, avec un bon indice de régression R^2. Ainsi, pour chaque concentration volumique de gaz cible (CO_2 ou CO), correspond une valeur « théorique » de l'aire issue de la régression linéaire.

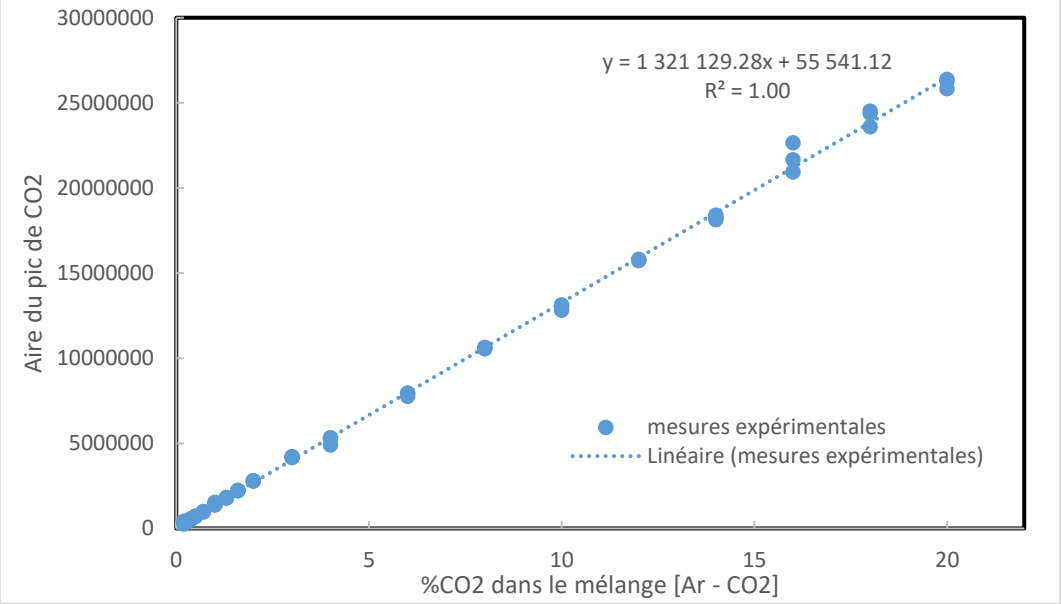


Figure 91: Courbe d'étalonnage du CO_2 dans Ar pour le calcul de sa concentration volumique par µGC

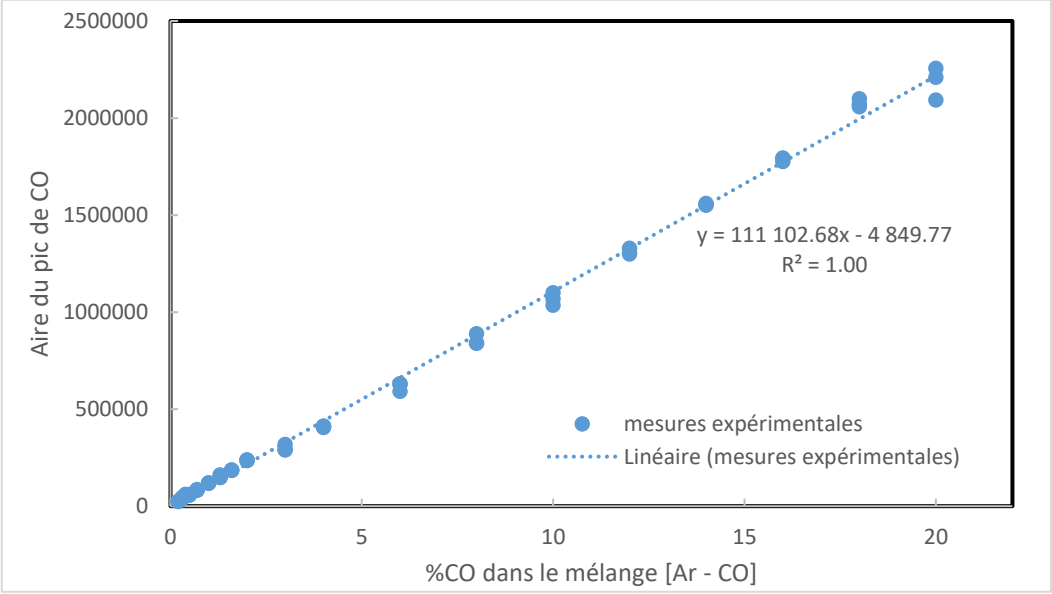


Figure 92: Courbe d'étalonnage du CO dans Ar pour le calcul de sa concentration volumique par µGC

Ainsi, en pratique, lors de l'analyse de la phase gazeuse en sortie du microréacteur, pour déterminer la concentration volumique de CO_2 et la concentration volumique de CO à partir des aires de leur pic respectif, les formules suivantes sont utilisées :

$$\%CO2 = \frac{Aire\ du\ pic - 55541.12}{1321129.28}$$

$$\%CO = \frac{Aire\ du\ pic + 4849.77}{111102.68}$$

Pour déterminer l'erreur sur la concentration volumique calculée, on a recours aux calculs des intervalles de prédiction comme illustré en rose clair sur la Figure 93. Pour une aire mesurée par µGC (par exemple $y_{1\ mesuré}$ sur la Figure 93), la régression linéaire nous permet de calculer la concentration volumique du gaz cible ($x_{1\ calculé}$), et le calcul de l'intervalle de prédiction nous donne la borne inférieure ($x_{1\ inf}$) et supérieure ($x_{1\ sup}$) correspondants à l'erreur.

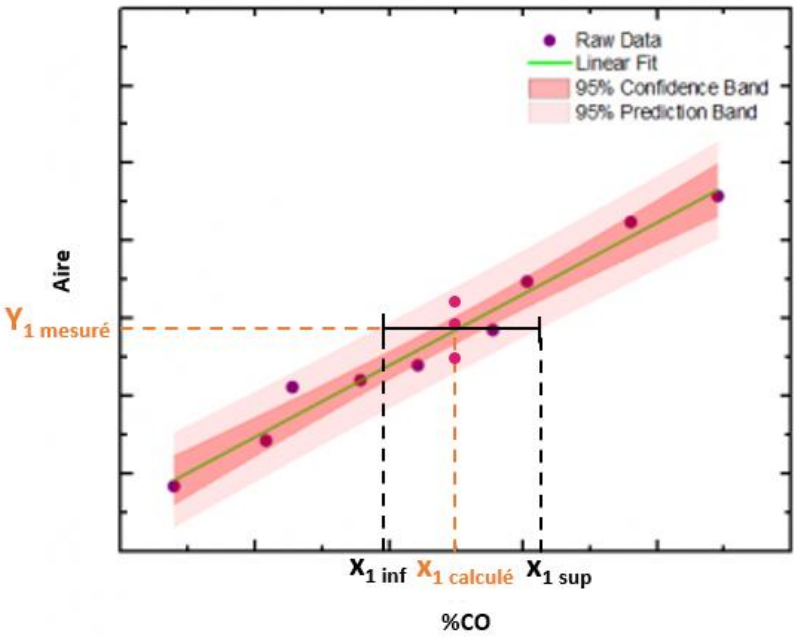


Figure 93: Schéma de principe pour le calcul des intervalles de prédiction

Pour cela, les équations suivantes sont utilisées, en utilisant la fonction « *solveur* » de Excel, pour trouver le x_{1sup} et x_{1inf} correspondant au y_1 (aire du pic connu) obtenu par µGC-TCD.

$$y_1 = b_0 + b_1 x_{1sup} + t_{\alpha(n-2)} \times s_{x/y} \sqrt{\frac{1}{n_0} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{1sup} - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

$$y_1 = b_0 + b_1 x_{1\ inf} - t_{\alpha(n-2)} \times s_{x/y} \sqrt{\frac{1}{n_0} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{1\ inf} - \bar{x})^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2}}$$

La fonction Excel « *DROITEREG »* permet d'obtenir les statistiques de la régression linéaire dans une matrice, utiles pour le calcul. Par exemple, sur la Figure 94, la fonction « *DROITEREG (%CO fixé; aires mesurées par µGC; VRAI; VRAI)* » est calculée pour les données expérimentales concernant la calibration du CO, où *y* est l'aire du pic de CO mesurée par µGC, et *x* la concentration volumique de CO (en %) fixé dans le mélange de gaz. b_0 est l'abscisse à l'origine, et b_1 est la pente de la droite issue de la régression linéaire. $t_{\alpha(n-2)}$ est le coefficient de Student à 5% obtenu grâce à la fonction Excel « *LOI.STUDENT.INVERSE(0,05; nb degrés liberté*) ». Le nombre de degrés de liberté nécessaire au calcul de cette fonction est obtenu dans la matrice de la fonction « *DROITEREG* ». $sx_{/y}$ est l'écart type de prédiction sur y, disponible dans la matrice de la fonction « *DROITEREG* ». n_0 est le nombre de mesures réalisées pour un même *x* c'est-à-dire une même concentration volumique en CO, qui est donc égale à 3. *n* est le nombre total de mesures réalisées pour la calibration du CO. x_i est l'ensemble des valeurs de la concentration volumique de CO, et $\bar{x}$ est la moyenne des concentrations volumiques de CO fixés.

	Fonction DROITEREG $y = b_1 x + b_0$		
b_1	111102,6804	-4849,7744	b_0
écart type sur b_1	722,3509377	6593,51938	écart type sur b_0
Coef détermination	0,997722539	35332,2976	écart type de prédiction sur y
Stat F	23656,61442	54	nb degrès de liberté
	2,95322E+13	6,7412E+10	somme carré résidus

Figure 94: Matrice obtenue grâce à la fonction « DROITEREG (%CO fixé ; aires mesurées par µGC ; VRAI; VRAI) *» calculée pour les données expérimentales concernant la calibration du CO*

Ainsi, pour chaque expérience de décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD, l'analyse de la phase gazeuse par µGC donne accès à des aires de pic de CO et de CO_2 sur les chromatogrammes, qu'il est possible de convertir en concentration volumique grâce aux courbes de calibration du CO et du CO_2, puis l'erreur sur la concentration volumique calculée par régression linéaire est calculée au moyen des équations de l'intervalle de prédiction et d'un solveur sur Excel.

La calibration de O_2 et N_2 a été réalisée plus simplement en injectant de l'air dans la µGC, et en associant la valeur de l'aire de O_2 à une concentration volumique de 21%, et en associant la valeur de l'aire de N_2 à une concentration volumique de 78%.

La quantité de H_2 produite étant très faible, une courbe de calibration du H_2 dans de l'argon issue de travaux antérieurs a été utilisée, par gain de temps, et est présentée sur la Figure 95.

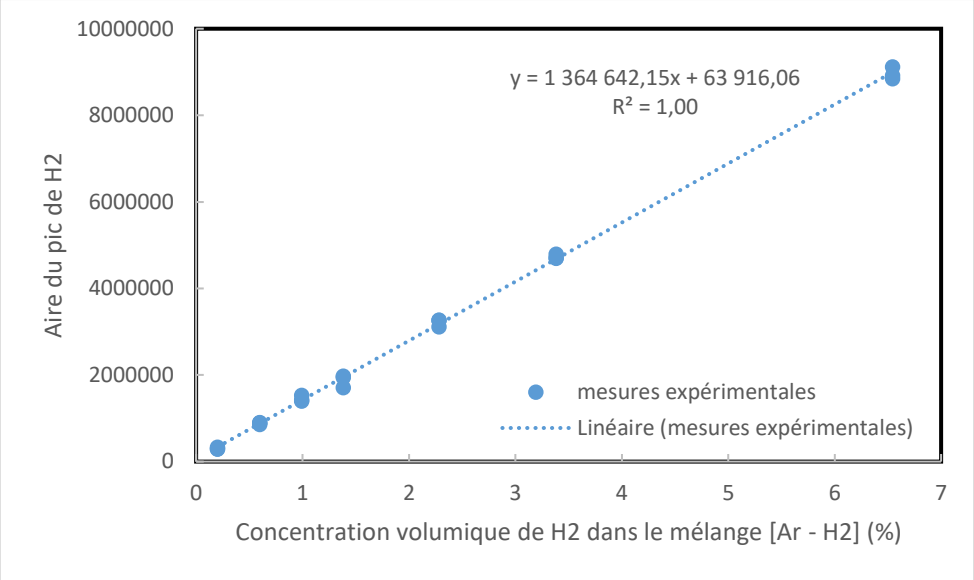


Figure 95: Courbe d'étalonnage du H_2 dans Ar pour le calcul de sa concentration volumique par µGC

Pour déterminer la concentration volumique de H_2 à partir de l'aire de son pic sur le chromatogramme GC-TCD, la formule suivante est utilisée :

$$\%H2 = \frac{Area - 63916.06}{1364642.15}$$

ii. Résultats

Pour chaque mélange gazeux (Ar/CO_2 : 90/10 et Ar/CO_2 : 95/5), on a fait varier la tension à fréquence fixe. Les tensions utilisées étaient de 9 kVpp, 12 kVpp, 15 kVpp et 18 kVpp, et les fréquences utilisées étaient de 1 kHz, 2 kHz et 3 kHz. Chaque expérience a été répétée 3 fois. Plusieurs paramètres ont été calculés et présentés en fonction du SIE (*Specific Input Energy*). Rappelons sa formule :

$$SIE\ \left(\frac{kJ}{L}\right) = \frac{P\ (W)}{Q_{gaz}(\frac{mL}{min})} * 60\ (\frac{s}{\text{min}})$$

Où P est la puissance du plasma calculée par la méthode Lissajous, et Q_{gaz} est le débit de gaz total utilisé (soit 2.5 mL/min).

L'erreur sur le SIE est calculée en prenant seulement en considération l'erreur sur le débit de gaz total. Pour un débit de gaz total de 2.5 mL/min, quelle que soit la proportion Ar/CO_2, l'erreur est de 2.5 ± 0.13 mL/min.

Dans un premier temps, l'étude des paramètres permettant de caractériser la décharge (puissance, température, et intensité lumineuse) sera présentée. Ensuite, une vue d'ensemble des composés présents

dans la phase gazeuse en sortie du microréacteur ainsi que le bilan carbone seront présentés. Puis, l'étude des paramètres directement liés à la performance de la décomposition du CO_2 en CO, tels que la conversion du CO_2, la concentration volumique de CO formé, et l'efficacité énergétique, en fonction du SIE, sera présentée.

Détermination du temps d'établissement d'un régime permanent

Une série d'expériences a d'abord été menée pour déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre de la réaction de décomposition du CO_2 en CO par plasma, en mesurant le pourcentage de CO produit et la température en fonction du temps. Les expériences ont été faites avec un mélange de gaz composé de 90% Ar et 10% CO_2, avec un débit total de 2 mL/min, une fréquence de 1 kHz et une tension de 18 kVpp. Des prélèvements de gaz via l'ampoule de prélèvement ont été fait à différents temps et ont été analysé par µGC.

Comme on peut le voir sur la Figure 96, il a été observé que la concentration volumique de CO se stabilise après 20 min. Cela confirme le fait que l'ampoule de prélèvement se remplisse en environ 15 min. De la même manière, on peut voir sur la Figure 97 que la température se stabilise après 20 min. Ainsi, toutes les expériences de cette partie ont été menées pendant 20 min.

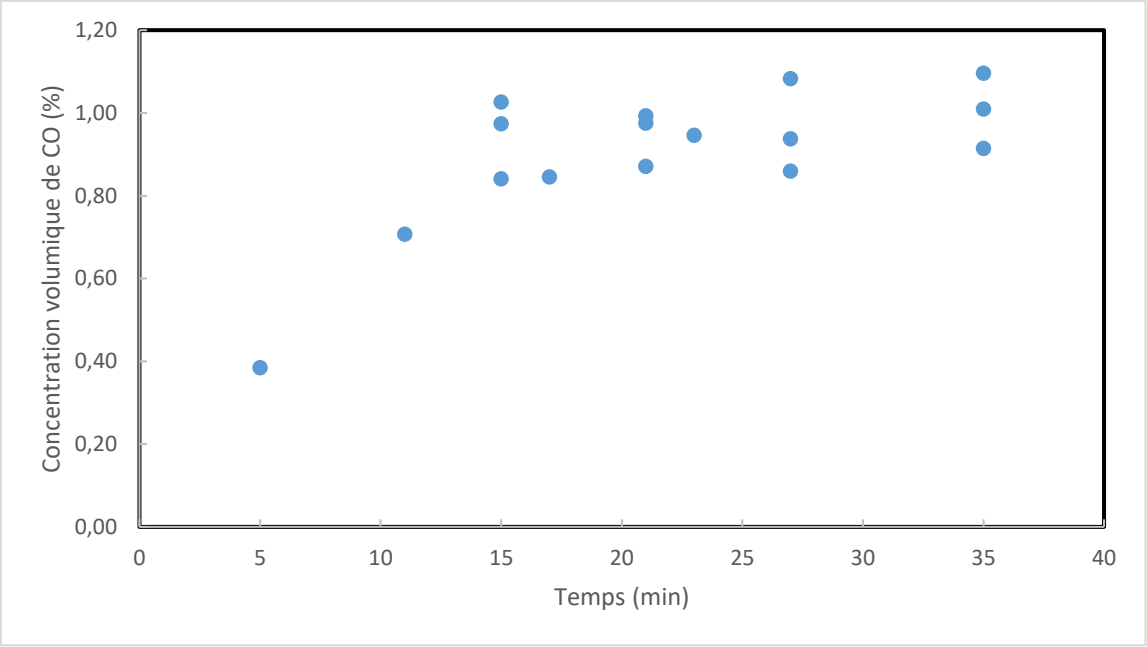


Figure 96: Variation de la concentration volumique de CO (%) en fonction du temps, produit par la décomposition du CO_2 par plasma DBD. Conditions opératoires : Mélange Ar/ CO_2 avec un rapport 90/10, débit de gaz total de 2 mL/min, fréquence de 1 kHz, et tension 18 kVpp.

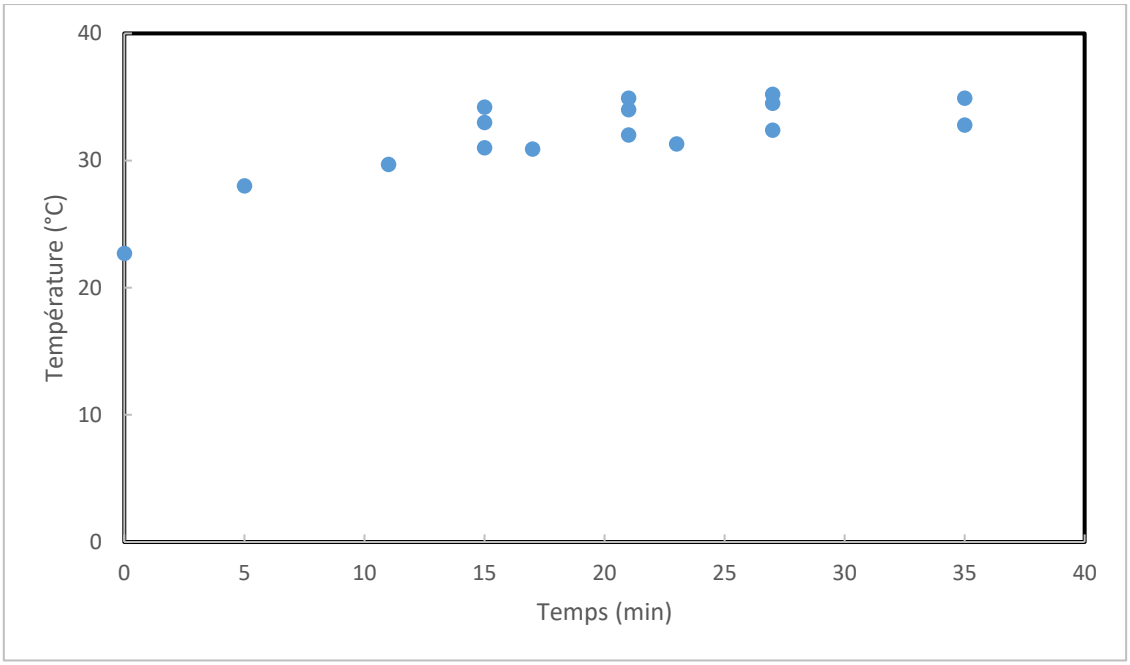


Figure 97: Variation de la température en fonction du temps lors de la décomposition du CO_2 par plasma DBD. Conditions opératoires : Mélange Ar/ CO_2 avec un rapport 90/10, débit de gaz total de 2 mL/min, fréquence de 1 kHz, et tension 18 kVpp.

Etude de la puissance en fonction de la tension

Comme on peut le voir sur la Figure 98 ci-dessous, pour une composition de gaz donnée et une fréquence fixe, plus la tension est élevée, plus la puissance est élevée, ce qui s'explique par une énergie par période qui augmente lorsque la tension augmente. Inversement, à tension fixe, plus la fréquence est élevée, plus la puissance est élevée, ce qui est logique puisque la décharge est répétée plus souvent.

De plus, pour une même fréquence et tension, la composition du gaz ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur la puissance, excepté pour 3 kHz, où le mélange Ar/CO_2 : 95/5 fournit plus de puissance que le mélange Ar/CO_2 : 90/10 à tension fixe. Cela est certainement dû au fait que plus il y a d'argon, plus il y a d'électrons produits par l'avalanche en raison du coefficient d'ionisation de Townsend α plus élevé de l'argon, provoquant une puissance de plasma plus élevée. De plus, cela pourrait s'expliquer par l'énergie des électrons plus grande pour le mélange Ar/CO_2 : 95/5 comme il a été observé sur la Figure 78 du [Chapitre 2 – I – 2 – iv].

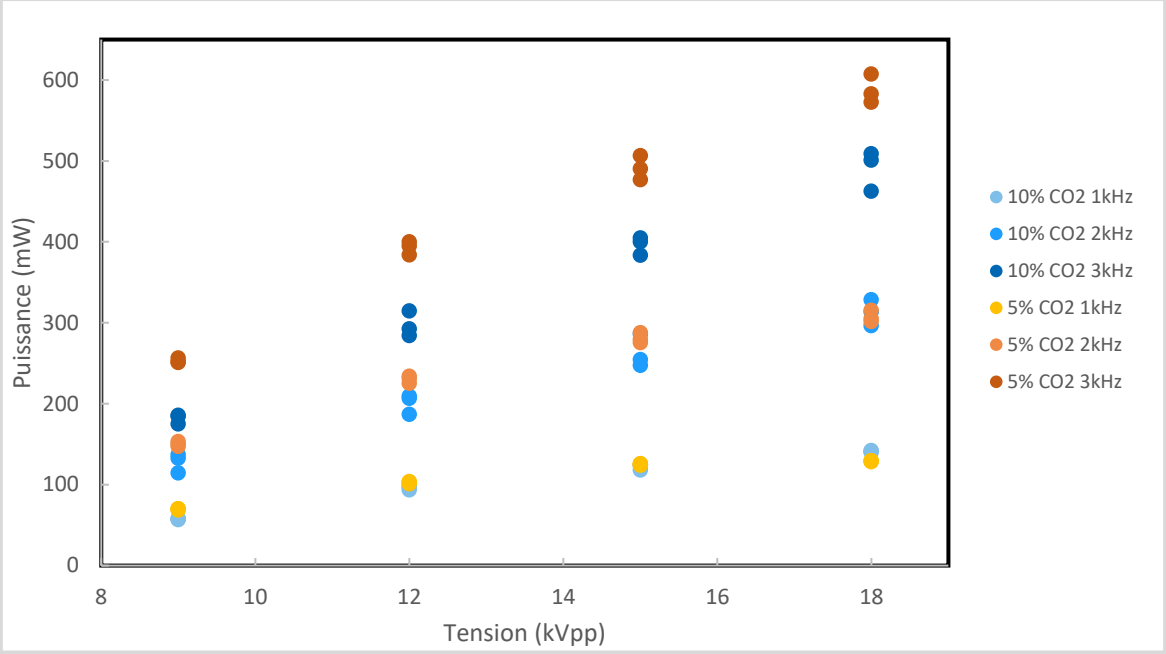


Figure 98: Graphe de la puissance en fonction de la tension appliquée, pour les deux compositions de gaz, à différentes fréquences

Etude de la température

Sur la Figure 99 ci-dessous, la température est tracée (avec une erreur de ± 1°C) en fonction du SIE. À une composition de gaz donnée, la température augmente lorsque le SIE augmente. Cela est dû au fait que plus le SIE est grand, plus l'énergie dissipée sous forme de chaleur dans le microréacteur est importante.

La composition du gaz semble avoir une légère influence sur la température lorsque le SIE varie. En effet, la température augmente davantage pour le mélange Ar/CO_2 : 90/10.

La température reste malgré tout modérée, ne dépassant pas 60°C, en raison de la dissipation rapide de la faible quantité de chaleur générée par le plasma grâce au rapport surface/volume élevé du microréacteur.

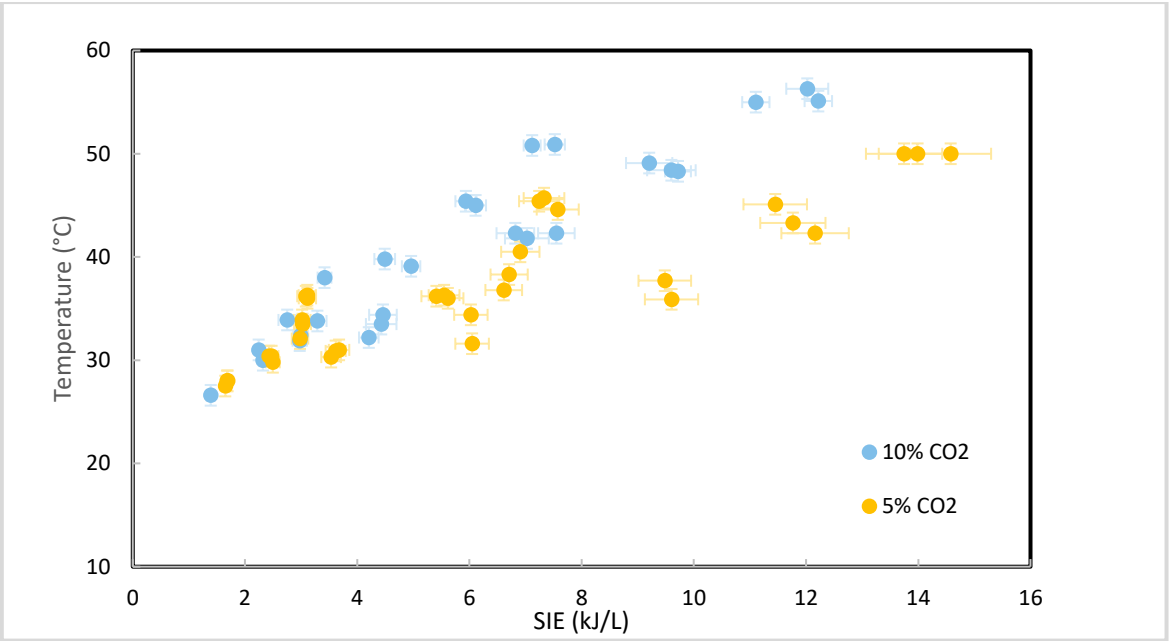


Figure 99: Variation de la température en fonction du SIE, pour les deux compositions de gaz

Etude de l'intensité lumineuse

Un diagnostic visuel de la décharge a pu être fait grâce à un macroscope surmonté d'une caméra CMOS. Des images ont été capturées en réglant à chaque fois le temps d'exposition de la caméra à 150 ms, soit plusieurs ordres de grandeur plus long que la décharge. Plusieurs photographies ont été prises pour chaque expérience. Cette série d'images a ensuite été traitée avec le logiciel Image J pour en mesurer l'intensité lumineuse des décharges (sans unité).

La relation étroite entre la puissance électrique consommée et l'émission de lumière est décrite, par exemple, par Enloe et al. [206], [207]

Sur la Figure 100, l'intensité lumineuse relative est tracée en fonction de la puissance de décharge. On voit que l'intensité lumineuse augmente de manière proportionnelle au SIE, ce qui est logique puisque l'augmentation de l'énergie induit la création de plus d'espèces électroniquement excitées, qui peuvent à leur tour générer des photons responsables de la luminosité du plasma lorsqu'ils se désexcitent.

De plus, l'intensité lumineuse est plus élevée pour le mélange de gaz à 10% de CO_2. Ce résultat semble difficile à interpréter, car l'intensité lumineuse traduit la quantité d'espèces excitées présentes qui émettent des photons par désexcitation, mais nous ne savons pas qui des espèces excitées du CO_2 ou de l'argon génèrent le plus de lumière lors de leur désexcitation. Des études plus poussées seraient nécessaires pour expliquer ce phénomène mais cela sort du scope de cette thèse.

La Figure 101 représente une photographie du microréacteur BiFlow 2.7 pendant une décharge plasma à 2 kHz et 17 kVpp pour un mélange de gaz Ar/CO_2 : 90/10. La décharge plasma semble diffuse, cependant, au

temps d'exposition du capteur optique utilisé, il n'est pas possible de voir des décharges filamentaires. Aucune conclusion sur le type de décharge comme mentionné au [Chapitre 2 – I – 2 – iii] ne peut être faite.

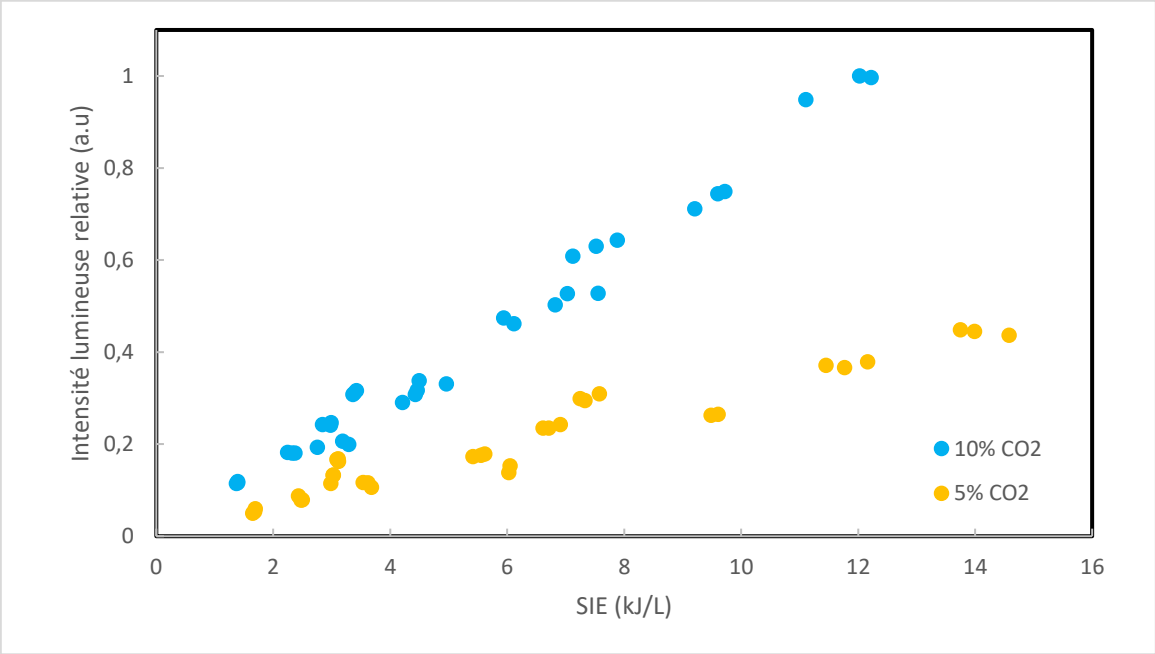


Figure 100: Variation de l'intensité lumineuse relative en fonction du SIE, pour les deux compositions de gaz

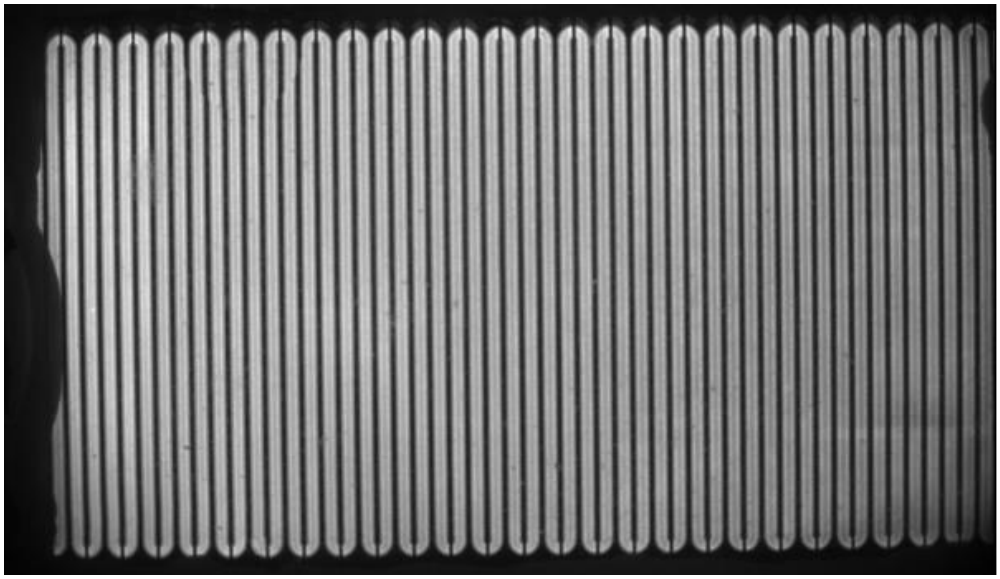


Figure 101: Photographie d'une décharge plasma dans le microréacteur BiFlow 2.7, à 2 kHz et 17 kVpp dans un mélange de gaz à 10% de CO_2

Etude des concentrations volumiques des gaz

Sur la Figure 102, la concentration volumique du CO, du CO_2, du O_2, du N_2 (en axe principal) et le bilan carbone (en axe secondaire) sont présentés, en utilisant les données brutes sans les barres d'erreur, afin de faciliter la lecture.

Rappelons la formule du bilan carbone, en utilisant les concentrations volumiques de CO et de CO_2 obtenues à l'aide des courbes de calibration :

$$B_{carbone}(\%) = \frac{\%CO_{2\ sortie} + \%CO_{sortie}}{\%CO_{2\ entrée}}$$

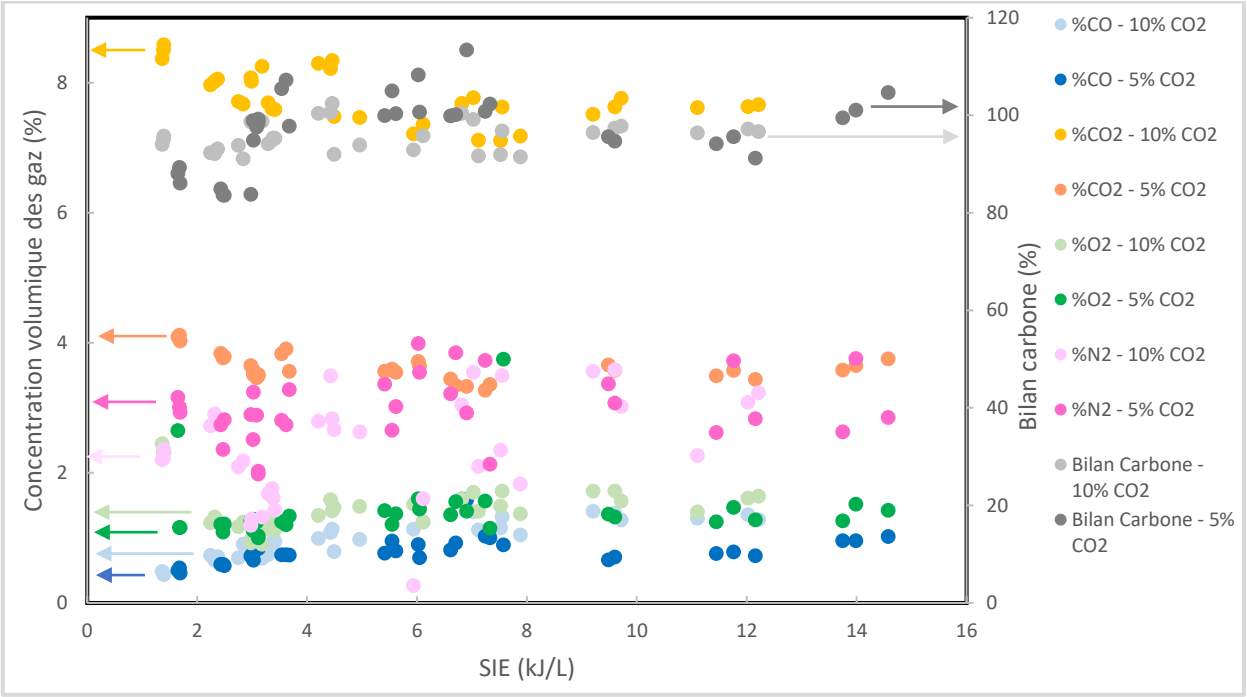


Figure 102:Concentration volumique du CO, CO_2, N_2, O_2 (axe principal) et bilan carbone (axe secondaire) en fonction du SIE pour les deux compositions de gaz

A première vue, il semblerait que le bilan carbone (nuances de gris) soit respecté, puisque la valeur est proche de 100%. Cependant, d'après les résultats sur le rendement du CO qui seront présentés par la suite, on observe que le rendement du CO est inférieur à la conversion en CO_2, ce qui signifie que la sélectivité du CO n'est pas totale, et donc par déduction que le bilan carbone n'est pas respecté. Il est également possible de le constater en visualisant de manière globale le graphe de la Figure 102. En effet, prenons l'exemple du mélange à 10% de CO_2 : Il reste environ 8% de CO_2, soit 2% de CO_2 consommé pendant la réaction plasma, contre environ 1% de CO formé. La sélectivité du CO serait donc approximativement au moins égale à 50%.

Il semblerait donc qu'une réaction parasite se produise en parallèle, formant des produits carbonés non détectés. Il se pourrait par exemple que le CO_2 se décompose en atome de carbone et que des dépôts de carbone aient lieu sur les parois internes des microcanaux, bien que nous n'ayons rien vu par caméra. La formation de carbone solide peut résulter de la dissociation du CO_2 ou du CO selon les équations suivantes :

$$CO + e^- \rightarrow C + O + e^-$$

$$CO_2 + e^- \rightarrow C + O_2 + e^-$$

Debjyoti et al. montrent que l'argon est le gaz diluant qui fournit la moins bonne sélectivité par rapport à l'hélium ; et que plus la concentration volumique d'argon est élevée, plus la sélectivité en CO diminue pour une même puissance donnée. Ils obtiennent typiquement entre 70% et 80% de sélectivité en CO pour un SEI entre 1.5 et 5 J/mL, et font l'hypothèse que la réaction compétitive de formation du carbone a lieu [178]. De même, Yap et al. observent un dépôt de carbone, qu'ils caractérisent même par microscopie électronique à balayage (SEM) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Ils obtiennent une sélectivité en CO d'environ 60% quelle que soit la puissance du plasma en CO_2 pur [156].

Ainsi, le bilan carbone n'est finalement pas complet, et les mesures expérimentales ne sont pas assez précises pour le mettre en évidence. Cela est dû aux débits des gaz très faibles de CO et de CO_2 utilisés lors de leur calibration sur la µGC.

Concernant la concentration volumique de O_2 (nuances de vert), elle est stable et environ égale à 1.3% dans les deux mélanges de gaz. Il est difficile d'émettre une conclusion quant à ce résultat, puisqu'on ne peut pas discerner le dioxygène provenant de fuites potentielles au niveau du branchement seringue-µGC lors de l'injection de l'échantillon de gaz, et le dioxygène créé par la décomposition du CO_2 par plasma DBD. Cependant, les mesures de N_2 (nuances de rose) peuvent nous aider dans l'interprétation des résultats. En effet, n'ayant aucune source d'azote dans notre mélange réactionnel initial, on peut supposer que la concentration volumique de N_2 provient d'une fuite d'air lors de l'injection de l'échantillon dans la µGC. Pour les deux mélanges de gaz, elle est relativement constante et égale à 2.7%. En se basant sur la proportion N_2/O_2 de l'air de 78/21, une concentration volumique de N_2 de 2.7% impliquerait une concentration volumique de O_2 d'environ 0.7% provenant d'une fuite d'air. Ainsi, la différence entre 1.3% et 0.7%, soit environ 0.6% peut être associée à la création de O_2 par plasma par décomposition du CO_2. En moyennant la concentration volumique du CO obtenu à 1%, une concentration volumique de O_2 produit de 0.6% est plutôt cohérente avec la réaction de décomposition du CO_2 en CO où 0.5 mole de O_2 est créée pour 1 mole de CO créée.

$$CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2}O_2$$

Etude de la conversion absolue et effective de CO_2

La conversion absolue $X_{CO2\ abs}$ (en %) et la conversion effective $X_{CO2\ eff}$ (en %) de CO_2 ont été calculées en utilisant les concentrations volumiques de CO et de CO_2 obtenues à l'aide des courbes de calibration :

$$X_{CO2\ abs}(\%) = \frac{\%CO_{2\ entrée} - \%CO_{2\ sortie}}{\%CO_{2\ entrée}} \times 100$$

$$X_{CO2\ eff}(\%) = X_{CO2\ abs} \times C_{CO2/Ar}$$

Où $\%CO_{2\ entrée}$ and $\%CO_{2\ sortie}$ représentent la concentration volumique de CO_2 en entrée du microréacteur (sans plasma) et en sortie du microréacteur (avec plasma) respectivement. $C_{CO2/Ar}$ représente la concentration volumique (en %) en entrée du microréacteur de CO_2 dans le mélange de gaz, c'est-à-dire dans le cas présent soit 5% soit 10%. La conversion effective est tout simplement la concentration en CO_2 qui a réagi dans le réacteur.

Sur la Figure 103, la conversion absolue du CO_2 est tracée en fonction du SIE.

Les barres d'erreur verticales sur la conversion absolue du CO_2 ont été calculées à l'aide de l'intervalle de prédiction comme expliqué précédemment. Les fortes incertitudes sur la conversion absolue du CO_2 peuvent s'expliquer par les très faibles débits de CO_2 utilisés lors de la calibration du CO_2 dans l'argon pour avoir une large gamme de concentrations volumiques de CO_2. En effet, l'utilisation de très faibles débits impliquent des incertitudes plus grandes sur le débit appliqué (puisque l'incertitude sur le débit est de 1% de la mesure + 1% de la pleine échelle, plus le débit utilisé est petit sur la pleine échelle, et plus l'incertitude sera grande), donnant des aires de pics en µGC sur des gammes plus étendues, et donc des intervalles de prédiction assez larges.

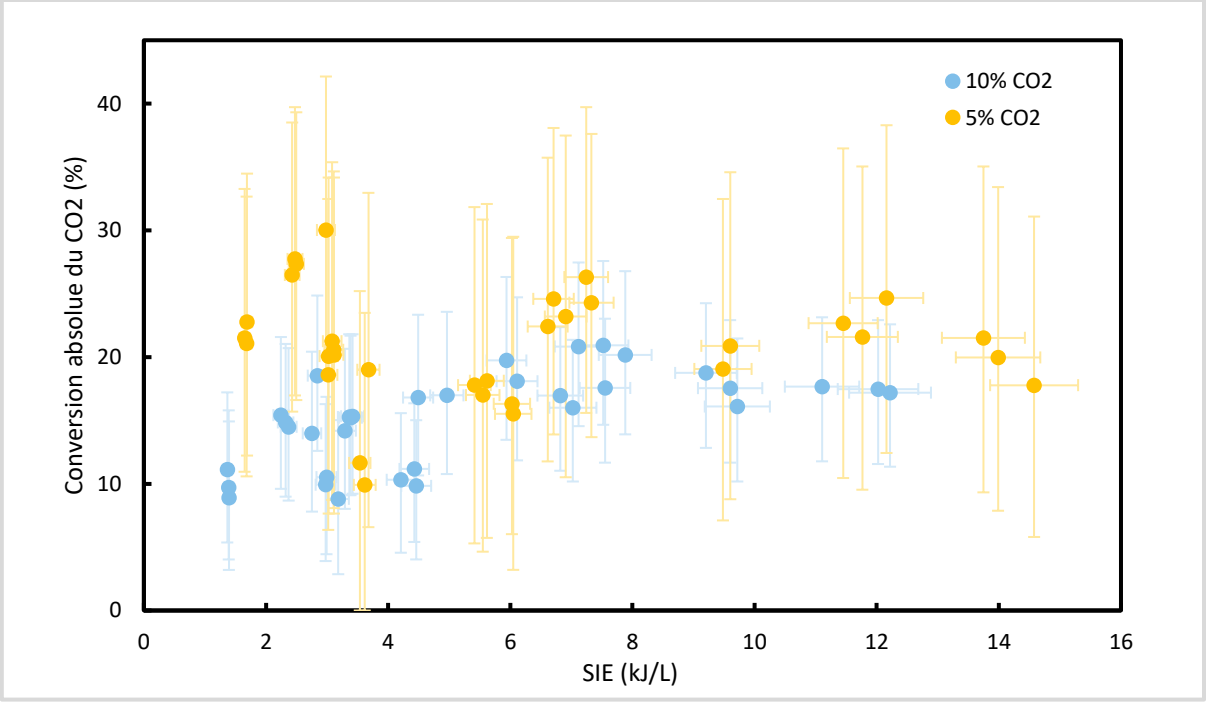


Figure 103: Variation de la conversion absolue du CO_2 en fonction du SIE, pour les deux compositions de gaz

Par soucis de visibilité, les données ont été regroupées par plage de SIE [0 ;1[; [1 ;2[; [3 ;4[; etc., en moyennant sur la plage en question les SIE et les conversions absolues de CO_2 correspondantes. Les erreurs sur *x* et sur *y* ont été prises comme étant les erreurs les plus grandes sur chaque plage de SIE, comme l'explique la Figure 104 :

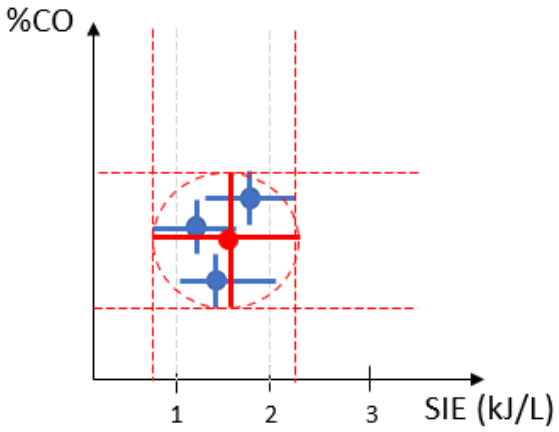


Figure 104: Schéma explicatif pour le regroupement des données

Ainsi, les résultats après regroupement des données sont présentés sur la Figure 105.

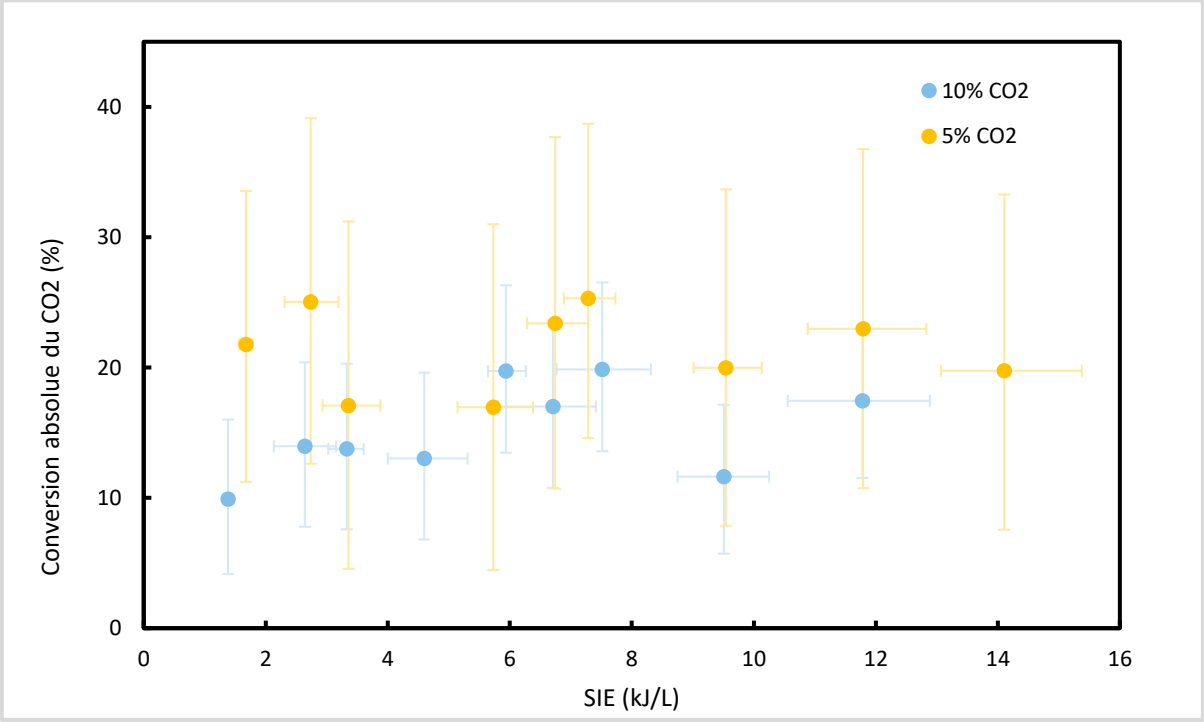


Figure 105: Variation de la conversion absolue du CO_2 en fonction du SIE après regroupement des données expérimentales par tranche de SIE, pour les deux compositions de gaz

Sur la Figure 105, on remarque que pour les deux mélanges de gaz, les conversions absolues atteignent assez vite une valeur seuil lorsque le SIE augmente. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le CO réagisse de nouveau pour reformer du CO_2. En effet, l'augmentation du SIE signifie que les électrons sont produits en plus grand nombre, donc que la fréquence de collision entre les espèces actives de plasma augmente. Ainsi, il y a une probabilité plus grande que les molécules de CO puissent réagir avec les atomes d'oxygène pour reformer le CO_2 par réaction inverse.

On remarquera toutefois que ce palier est plus rapidement atteint pour le mélange de gaz à 5% de CO_2. On peut tenter d'expliquer cette différence avec le mélange de gaz à 10% par le fait que, lorsqu'il y a moins de CO_2, le nombre d'espèces réactives par quantité de réactif à convertir est plus élevé. De ce fait, comme il vient d'être dit, il y a une probabilité plus importante pour le mélange de gaz à 5% de CO_2 que les atomes d'oxygène réagissent avec le CO pour former du CO_2 par réaction inverse. Ainsi, la réaction inverse entre CO et O_2 serait peut-être facilitée dans le mélange de gaz à 5% de CO_2, même à faible SIE.

Ici, l'augmentation du ratio Ar/CO_2 a un impact positif sur la conversion du CO_2, puisque la conversion de CO_2 est plus élevée pour le mélange à 5% de CO_2 par rapport au mélange à 10% de CO_2. Ce résultat était prévisible d'après la littérature [172], [176], [178]. Comme il a été précédemment expliqué dans le [Chapitre 2 – I – 2 – iv], on peut expliquer ce résultat par le fait que, premièrement, la résistance diélectrique du mélange gazeux diminue avec l'augmentation du ratio Ar/CO_2, ce qui permet de bénéficier d'une plus grande quantité d'énergie pour la dissociation du CO_2; deuxièmement, le nombre d'espèces réactives par molécule de CO_2 à convertir est plus élevé ce qui favorise donc sa conversion, et troisièmement, le transfert de charge des espèces excitées d'argon aux molécules de CO_2 augmentent avec une teneur en Ar plus élevée, ce qui contribue à l'amélioration de la conversion du CO_2.

Sur la Figure 106 ci-dessous, la conversion effective du CO_2 est tracée en fonction du SIE.

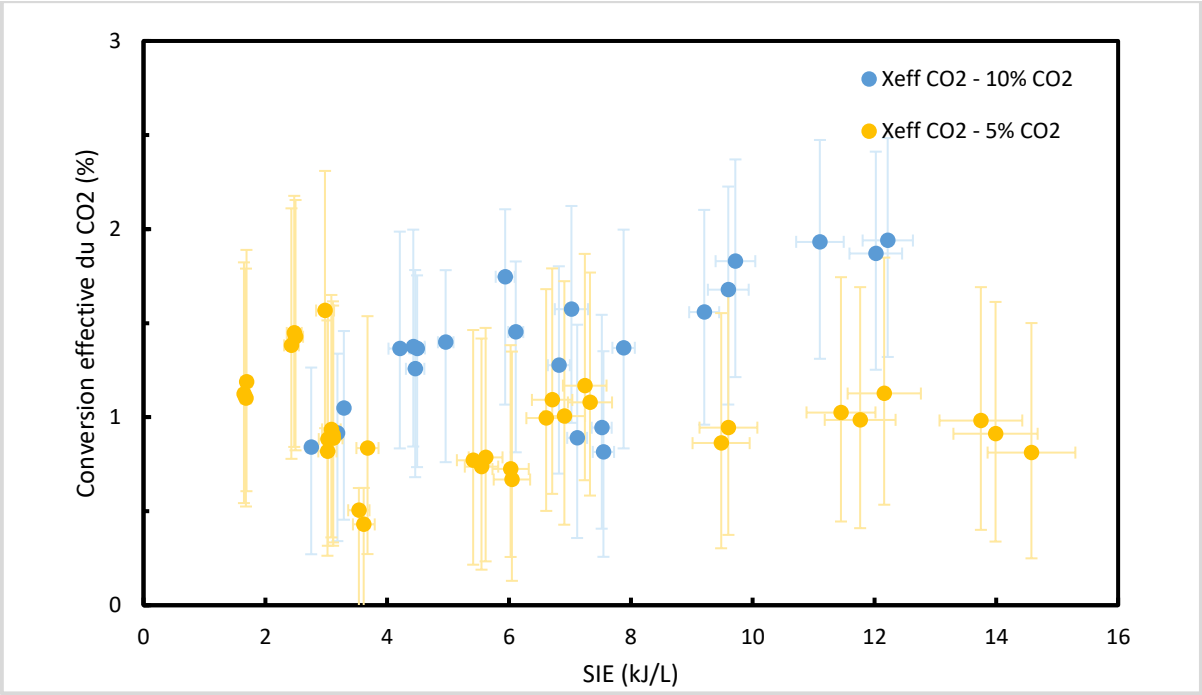


Figure 106: Variation de la conversion effective du CO_2 en fonction du SIE, pour les deux compositions de gaz

De la même manière que pour la conversion absolue du CO_2, les données ont été regroupées par plage de SIE [0 ;1[; [1 ;2[; [3 ;4[; etc., en moyennant sur la plage en question les SIE et les conversions effectives du CO_2 correspondantes (Figure 107). Les erreurs sur *x* et *y* ont été calculées selon le principe expliqué en Figure 93.

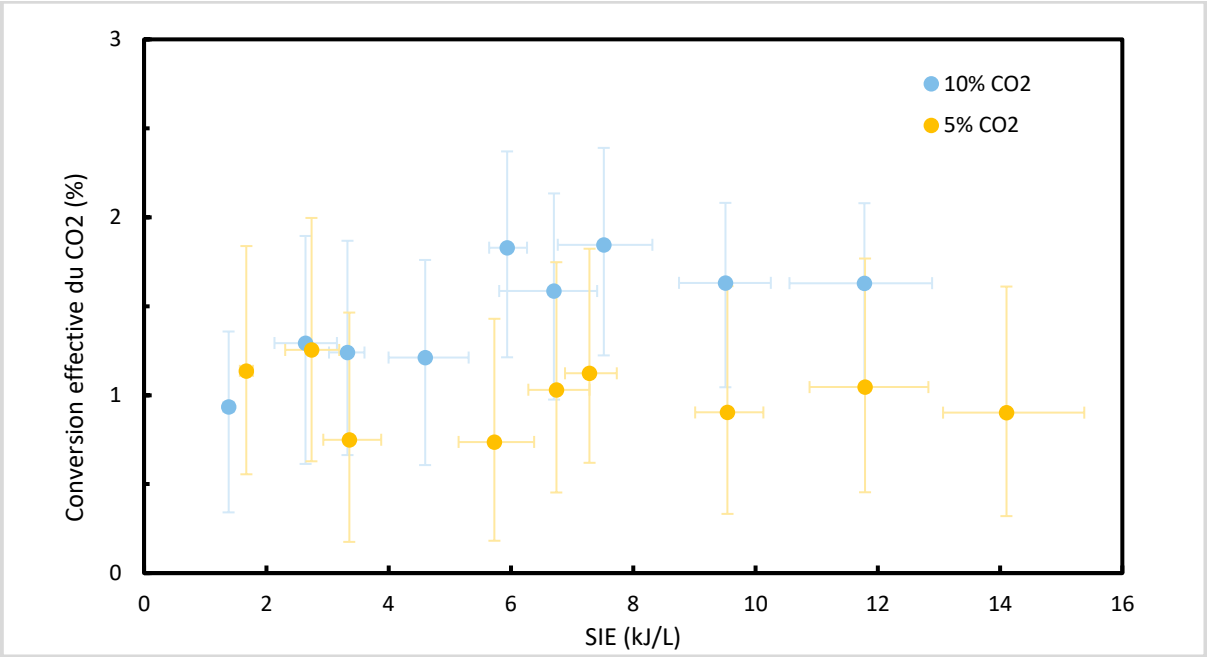


Figure 107: Variation de la conversion effective du CO_2 en fonction du SIE après regroupement des données expérimentales par tranche de SIE, pour les deux compositions de gaz

Les mêmes observations que pour la conversion absolue du CO_2 peuvent être faites. Pour le mélange de gaz à 10% de CO_2, la conversion effective du CO_2 passe de 0.8% à 2% environ lorsque le SIE passe de 2.8 à 12 kJ/L. Pour le mélange de gaz à 5% de CO_2, la conversion effective du CO_2 reste stable à environ 0.9%.

La conversion absolue de CO_2 maximale de 30.0 ± 11.5% a été obtenue pour le mélange gazeux à 5% de CO_2, à une fréquence de 1 kHz et une tension de 15 kVpp. La conversion effective de CO_2 maximale de 1.9 ± 0.7% a été obtenue pour le mélange gazeux à 10% de CO_2, à une fréquence de 2 kHz et une tension de 18 kVpp.

Etude du rendement en CO

Le rendement en CO a été calculé avec la formule suivante, et les résultats sont comparés avec la conversion absolue du CO_2 sur la Figure 108.

$$Y_{CO}(\%) = \frac{\%CO_{sortie}}{\%CO_{2\ entrée}} \times 100$$

Rappelons également que le rendement en CO est égal à :

$$Y_{CO}(\%) = X_{CO2\,abs} \times S_{CO/CO2}$$

Les barres d'erreur ont été retirées pour plus de visibilité, mais restent globalement du même ordre de grandeur que celles présentées sur la Figure 105.

Malgré les points expérimentaux très disparates, on observe que le rendement du CO est inférieur à la conversion en CO_2 dans chacun des mélanges de gaz, ce qui signifie que la sélectivité du CO n'est pas totale, comme il a été mentionné précédemment.

Les valeurs du rendement de CO se rapprochent cependant de celles de la conversion du CO_2 lorsque le SIE augmente, traduisant l'augmentation de la sélectivité en CO. Ce constat a également été fait dans la littérature par Debjyoti et al. [178].

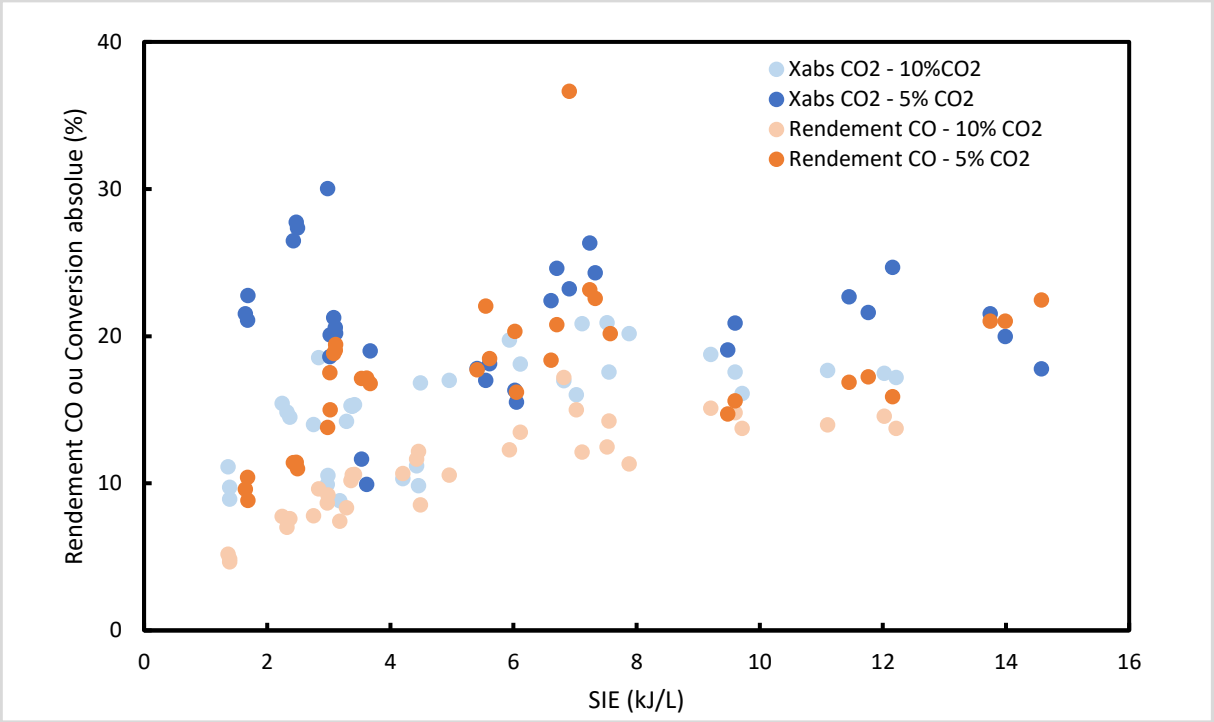


Figure 108: Variation de la conversion absolue du CO2 et du rendement en CO en fonction du SIE, pour les deux mélanges de gaz

Le rendement en CO maximal de 23.1 ± 10.0% a été obtenu pour le mélange gazeux à 5% de CO_2, à une fréquence de 2 kHz et une tension de 18 kVpp.

Etude de la concentration volumique de CO

Sur la Figure 109, la concentration volumique de CO (en %) est tracée en fonction du SIE.

Les barres d'erreur verticales sur la concentration volumique de CO ont été calculées à l'aide de l'intervalle de prédiction comme expliqué précédemment. Les fortes incertitudes sur la concentration volumique du CO peuvent s'expliquer de la même manière que celles sur la conversion du CO_2.

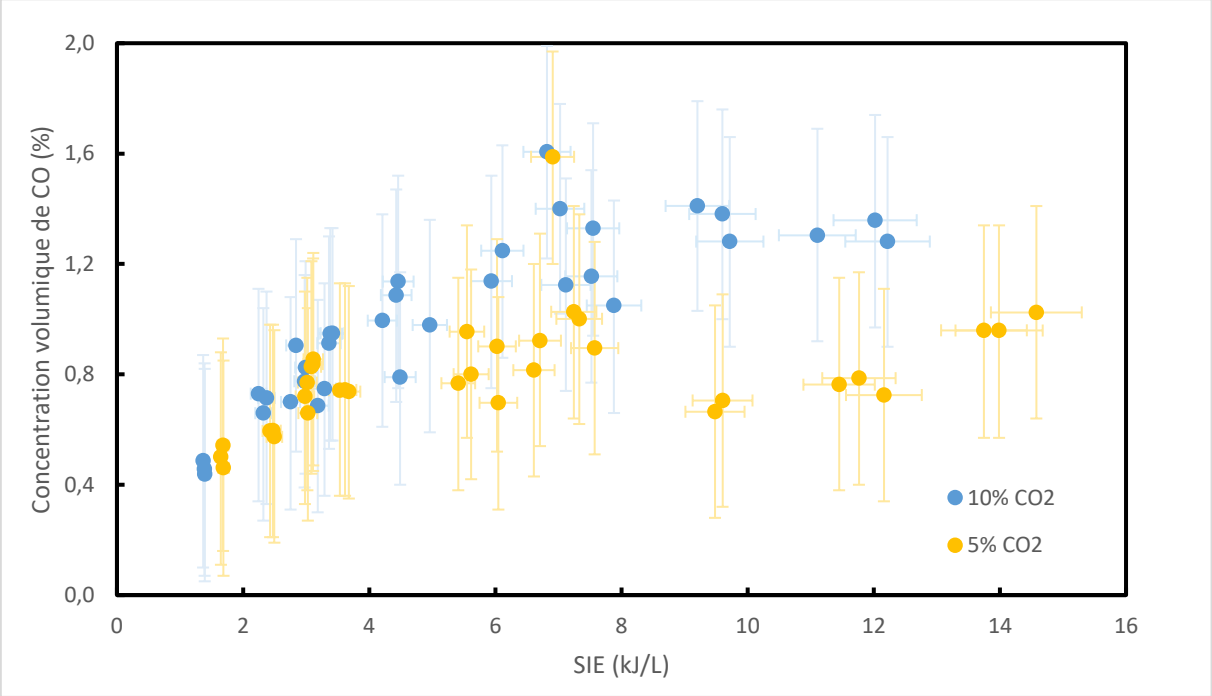


Figure 109: Variation de la concentration volumique de CO en fonction du SIE, pour les deux compositions de gaz

De la même manière que pour la conversion absolue du CO_2, les données ont été regroupées par plage de SIE [0 ;1[; [1 ;2[; [3 ;4[; etc., en moyennant sur la plage en question les SIE et les concentrations volumiques de CO correspondantes. Les erreurs sur *x* et *y* ont été calculées selon le principe expliqué en Figure 93.

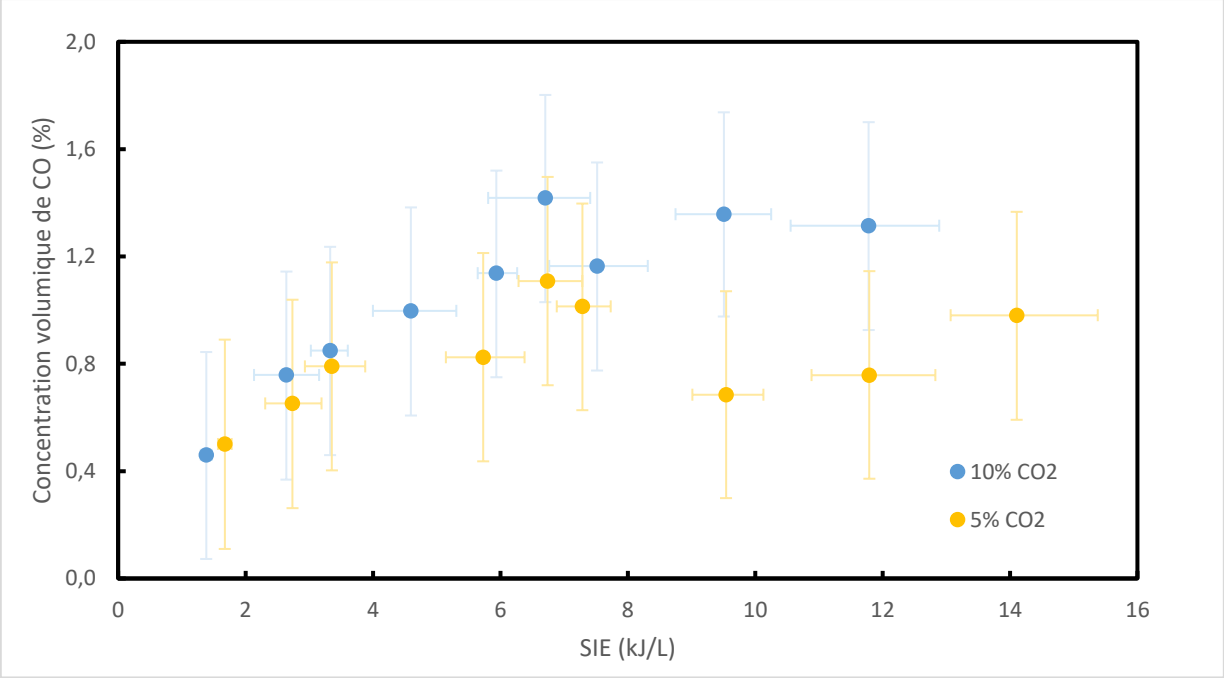


Figure 110: Variation de la concentration volumique de CO en fonction du SIE après regroupement des données expérimentales par plage de SIE, pour les deux compositions de gaz

On remarque que dans les deux mélanges de gaz, la concentration volumique de CO augmente jusqu'à environ 7 kJ/L. Cela peut s'expliquer par le fait que plus le SIE augmente, plus l'énergie fournie est importante, favorisant ainsi la décomposition du CO_2 en CO. Cependant, à partir de 7 kJ/L, la concentration volumique de CO se stabilise. L'énergie fournie est peut-être suffisamment élevée pour permettre la réaction inverse de recombinaison entre CO et O_2 pour reformer du CO_2 [136], comme nous l'avons déjà expliqué lors de l'analyse de la conversion absolue du CO_2 en fonction du SIE. Il y aurait donc un « équilibre » entre la création de CO par la décomposition du CO_2, et la consommation de CO pour la réaction inverse, expliquant ainsi la stabilisation de la concentration volumique de CO.

On remarque également que la concentration volumique maximale de CO est inférieure dans le cas du mélange gazeux à 5% CO_2. Si l'augmentation du ratio Ar/CO_2 a un impact positif sur la conversion du CO_2 comme nous l'avons vu précédemment, elle peut aussi avoir un effet limitant sur la concentration volumique de CO. En effet, on peut supposer que le processus de transfert de charge entre les ions Ar^+ ou Ar^{2+} et CO_2 par la réaction :

$$Ar^+ + CO_2 \rightarrow Ar + {CO_2}^+$$

suivi de la recombinaison électrons-ion dissociative des ions $CO2^+$:

$${CO_2}^+ + e \rightarrow CO + O$$

Qui est limitée si la quantité de CO_2 diminue, et ainsi les ions Ar^+ ou Ar^{2+} sont moins susceptibles de rencontrer les molécules de CO_2 pour produire du CO.

La concentration volumique maximale de 1.6% ± 0.4% a été obtenue pour le mélange gazeux à 10% de CO_2, à une fréquence de 3 kHz et une tension de 12 kVpp, correspondant à une puissance de 284 mW. C'est le résultat ultime de cette étude de décomposition du CO_2 en CO par plasma, puisqu'ensuite l'objectif est de mener la réaction d'aminocarbonylation présentée au Chapitre 1 en utilisant le CO formé in situ par la décomposition du CO_2 par plasma, en couplant les deux réacteurs en série.

Les principaux paramètres de l'expérience menant à cette concentration volumique maximale de CO sont recensés dans le Tableau 20. On remarquera que la conversion effective du CO_2 est sensiblement égale à la concentration volumique de CO (ou d'une autre manière le rendement en CO est sensiblement égal à la conversion absolue du CO_2), ce qui démontre que la sélectivité du CO était totale lors de cette expérience. Cela peut s'expliquer par la forte valeur de SIE comme le montre Debjyoti [178]. Par ailleurs, il n'a pas été possible de comparer ces résultats à ceux de la littérature, car la concentration volumique de CO n'est presque jamais fournie, et les données permettant de la déduire non plus.

Paramètres	Valeur
Concentration volumique maximale de CO (%)	1.6% ± 0.4
Conversion absolue de CO_2 (%)	17.0 ± 5.7
Conversion effective de CO_2 (%)	1.6 ± 0.5
Ar/ CO_2	90/10
Fréquence (kHz)	3
Débit (mL/min)	2.5
Puissance (W)	0.28
SIE (kJ/L)	6.8 ± 0.4
Température (°C)	42
Efficacité énergétique (%)	2.9 ± 1.1
Rendement en CO (%)	17.2 ± 4.6%

Tableau 20 : Principaux paramètres de l'expérience menant à la concentration volumique maximale de CO

Etude de l'efficacité énergétique

Avec la conversion du CO_2, l'efficacité énergétique est un paramètre important à calculer dans les études de décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD. Pour rappel, il correspond au rapport entre l'énergie nécessaire pour la conversion du CO_2 et l'énergie injectée par molécule de CO formée, et peut être écrit comme suit [172]:

$$\eta(\%) = \frac{\Delta H\left(\frac{kJ}{mol}\right)}{SIE\ \left(\frac{kJ}{L}\right)} \times C_{CO}(\frac{mol}{L})$$

$$\eta(\%) = \frac{\Delta H\left(\frac{kJ}{mol}\right)}{SIE\ \left(\frac{kJ}{L}\right)} \times \frac{\%CO_{sortie}}{22.4\ (\frac{L}{mol})}$$

Avec $\Delta H = 279.8\ kJ/mol$ qui correspond à l'enthalpie de dissociation du CO_2 selon la réaction :

$$CO_2 \rightarrow CO + \frac{1}{2}O_2$$

Sur la Figure 111, l'efficacité énergétique est tracée selon le SIE, en faisant également apparaitre la conversion absolue du CO_2 comme cela se fait usuellement dans la littérature. Les barres d'erreur n'y figurent pas par soucis de visibilité. On peut observer une relation positive entre la conversion du CO_2 et le SIE, et une relation négative entre l'efficacité énergétique et le SIE. L'augmentation de la puissance de décharge a augmenté la conversion du CO_2, pour les raisons expliquées précédemment, mais a diminué l'efficacité énergétique. Cela est logique au vu de la formule de l'efficacité énergétique : l'augmentation de SIE abaisse η, et la quantité de CO n'augmente pas suffisamment pour compenser cette baisse. De manière pratique, on peut aussi l'expliquer par le fait que l'énergie est non totalement consommée pour la conversion du CO_2, mais potentiellement utilisée sous forme de dissipation thermique. Ainsi, la conversion du CO_2 et l'efficacité énergétique ne peuvent pas atteindre leur optimum pour le même SIE. Par conséquent, il existe un compromis évident entre la conversion et l'efficacité énergétique.

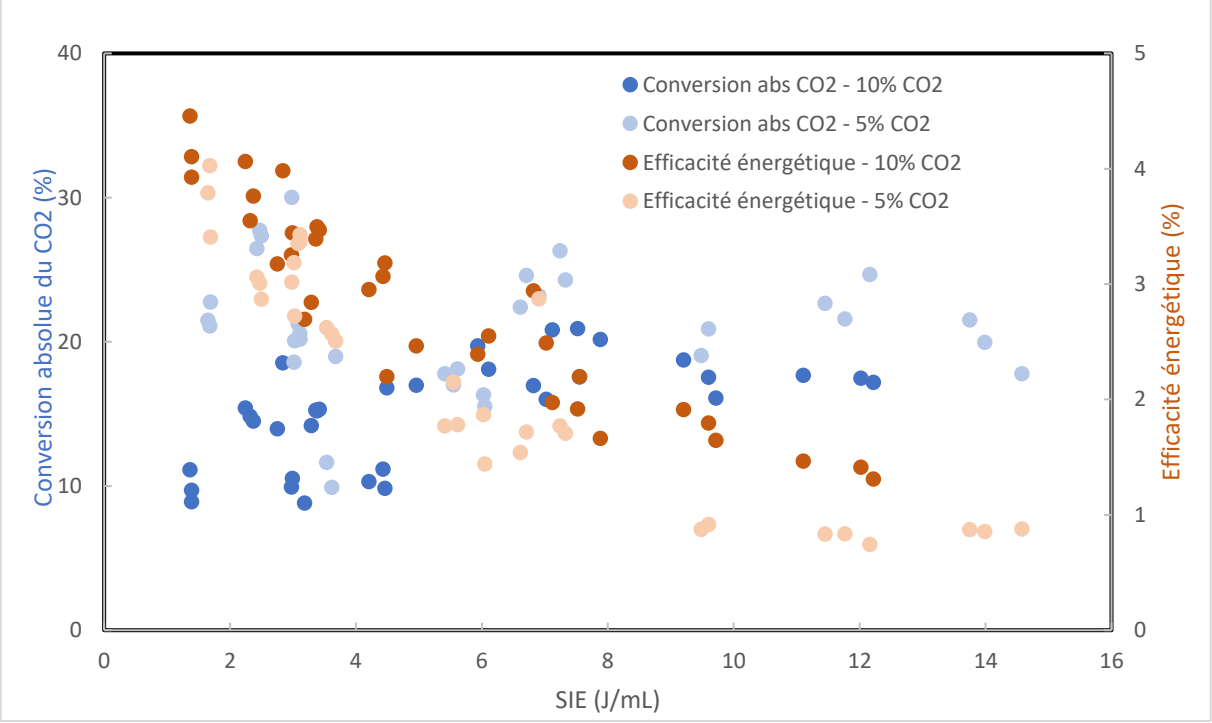


Figure 111: Variation de la conversion absolue du CO_2 et de l'efficacité énergétique en fonction du SIE, pour les deux compositions de gaz

L'efficacité énergétique maximale de 4.5 ± 3.8% a été obtenue pour le mélange gazeux à 10% de CO_2, à une fréquence de 1 kHz et une tension de 9 kVpp.

Pour comparer nos résultats à la littérature, d'après l'état de l'art de la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD qui a été présenté à la section [Chapitre 2 – I – 2 – vi], on remarque que la conversion absolue de CO_2 maximale obtenue dans ce travail (30.0 ± 11.5%) n'est pas la plus élevée, en revanche, elle est celle ayant les conditions énergétiques les plus douces. La conversion absolue la plus élevée reportée dans la littérature était de 41% pour un mélange de gaz composé de 5% de CO_2 et 95% d'argon [172]. La Tableau 21 compare les différents paramètres énergétiques entre leurs travaux et les nôtres, permettant d'atteindre la conversion absolue maximale de CO_2. Rappelons que le SIE est la quantité d'énergie électrique fournie par volume de gaz et correspond à la puissance divisée par le débit volumique de gaz. Pour une conversion d'environ 30% plus faible, notre microsystème plasma permet un SIE de 80% plus faible comparée aux résultats de Ramakers et al. Le rapport conversion/SIE est donc nettement plus élevé dans notre cas. Ainsi, même si nous obtenons une moins grande conversion absolue de CO_2, le très faible SIE de notre microsystème plasma le rend plus économe en énergie et en matière.

D'autre part, comme il a été vu dans l'état de l'art, la seule étude de décomposition du CO_2 par plasma en microréacteur obtenait une conversion du CO_2 de 7.7% et une efficacité énergétique de 9% [198]. Notre microréacteur plasma est donc bien plus performant, tant sur le point de la conversion que sur l'efficacité énergétique.

	Conversion absolue maximale de CO_2	**Ar/ CO_2**	**Fréquence (kHz)**	**Débit (mL/min)**	**Puissance (W)**	**SIE (kJ/L)**	**Efficacité énergétique (%)**
Nos résultats	30%	95/5	1	2.5	0.12	3	3
Ramakers et al. [172]	41%	95/5	23.5	300	80	16	3

Tableau 21: Comparaison de nos résultats avec ceux de Ramakers et al. [4]

iii. Conclusion

Dans cette partie, les résultats de la décomposition du CO_2 en CO dilué dans l'argon en microréacteur plasma DBD ont été présentés. L'étude a été menée pour deux ratio Ar/CO_2 différents, ainsi que pour des fréquences et tensions différentes. Différents paramètres couramment rencontrés dans les études de décomposition du CO_2 en CO par plasma ont pu être calculés et ont été présentés en fonction du SIE. Dans la littérature, la

conversion du CO_2 et l'efficacité énergétique sont les deux paramètres les plus importants pour évaluer la performance de la décomposition du CO_2 en CO par plasma. Dans le contexte général de cette thèse, nous nous sommes plutôt focalisés sur la concentration volumique du CO, à la recherche de son optimum, afin de pouvoir mener efficacement la réaction d'aminocarbonylation *in situ* en utilisant le CO produit par plasma. Une concentration volumique de CO maximale de 1.6% ± 0.4% a été obtenue pour le mélange gazeux à 10% CO_2 pour un SIE de 6.8 kJ/L ± 0.4 kJ/L à une fréquence de 3 kHz et une tension de 12 kVpp. Dans ces conditions, la conversion du CO_2 est égale à 17.0% ± 5.7%, la sélectivité en CO est quasiment totale, l'efficacité énergétique est de 2.9 ±1.1%, la température d'environ 42°C et la puissance de décharge est d'environ 300 mW. De plus, bien que cela ne soit pas évident de prime abord sur les graphiques en raison de la représentation en fonction du SIE, les résultats obtenus étaient répétables.

2. Couplage des deux microréacteurs

Après avoir optimisé les paramètres procédés du plasma de manière à maximiser la concentration volumique du CO, nous avons pu mettre en œuvre la réaction d'aminocarbonylation à partir du CO issu de la décomposition du CO_2 en microréacteur plasma DBD. Pour cela, les deux microréacteurs précédemment décrits ont été assemblés.

Comme il a été vu dans le Chapitre 1, une conversion du substrat de 53% par réaction d'aminocarbonylation à partir du CO commercial a été obtenue pour une concentration volumique de CO de 1.1%, correspondant à un rapport entre les débits molaires de CO et du substrat ($F_{CO}/F_{SUBSTRAT}$) de 1. Ainsi, la concentration volumique maximale de CO de 1.6 ± 0.4% obtenue à partir de la décomposition du CO_2 par plasma devrait être suffisante pour mener à bien la réaction d'aminocarbonylation en ligne en mettant bout à bout les deux microréacteurs.

Les mêmes conditions expérimentales qui ont permis d'obtenir à la fois la concentration volumique maximale de CO et la conversion du substrat en amide **1** maximale ont été utilisées.

i. Matériel et méthodes

Les microréacteurs

Les deux microréacteurs précédemment décrits ont été mis en ligne pour réaliser l'aminocarbonylation à partir du CO_2 : le premier servant à la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD, et le second pour la réaction d'aminocarbonylation.

Le premier microréacteur était le même microréacteur que celui utilisé pour l'étude de la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD présentée dans le [Chapitre 2 – II – 1 – i].

Le second microréacteur était le même microréacteur que celui utilisé pour l'étude l'aminocarbonylation à partir du CO commercial présentée dans le [Chapitre 1 – II – 2 – ii].

Mise en place de l'écoulement de la phase gazeuse

Le premier microréacteur est alimenté en gaz via des contrôleurs de débit massique Bronkhorst EL-FLOW PRESTIGE FG-110C. Le débit total de gaz était de 2.5 mL/min, correspondant à un temps de séjour du gaz de 0.9 s, en utilisant le ratio Ar/CO_2 : 90/10, soit un débit d'argon de 2.25 mL/min et un débit de CO_2 de 0.25 mL/min. L'alimentation en CO_2 s'est faite au moyen d'un contrôleur de débit massique de la gamme [0.014 – 0.7 NmL/min], et l'alimentation en Ar s'est faite au moyen d'un contrôleur de débit massique de la gamme [0.2 – 10 NmL/min]. Leur précision est de 1% de la mesure + 1% de la pleine échelle. Les sorties des deux contrôleurs de débit massique se rejoignent en un mélangeur en « T », et le tube capillaire résultant est connecté à l'entrée liquide du premier microréacteur. Le tube capillaire de sortie du microréacteur est connecté à la sortie liquide, de manière qu'il n'y ait aucune zone de rétention dans le microréacteur. Les deux autres entrée et sortie du microréacteur sont bouchées.

Le tube capillaire de sortie du premier microréacteur est ensuite relié au deuxième microréacteur et connecté sur l'entrée gaz, de manière que la phase gazeuse de sortie du premier microréacteur soit la phase gazeuse d'entrée du deuxième microréacteur.

La phase gazeuse ressort du deuxième microréacteur par sa sortie liquide (l'autre sortie étant bouchée), de manière qu'il n'y ait aucune zone de rétention dans le microréacteur. La phase liquide sortante du deuxième microréacteur emprunte la même sortie que la phase gazeuse, où la séparation directe des deux phases se fait par gravité. Le liquide reste dans le vial tandis que le gaz s'échappe à l'air libre.

Mise en place de la phase liquide

La phase liquide pour la réaction d'aminocarbonylation a été préparée de la même manière que pour la réaction d'aminocarbonylation à partir du CO commercial vue au Chapitre 1. Les quantités de matière utilisées sont rappelées dans le tableau suivant (Tableau 22). La seringue (Terumo Syringe 3 mL) contenant la phase liquide est installée sur le pousse-seringue (kd Scientific Legato 180) dont la gamme de débit est 7.5 – 20 µL/min. La phase liquide est acheminée dans le deuxième microréacteur par son entrée liquide avec un débit de liquide de 15 µL/min correspondant à un temps de séjour de 40 s, et en ressort par la même sortie que la phase gazeuse comme expliquée précédemment. La phase liquide est récupérée dans le vial, pour être par la suite analysée par ^{1}H RMN.

	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mmol)	Masse (mg)	Densité (g/mL)	Volume (mL)	Volume (µL)	Concentration (mmol/mL)
$Pd(dba)_2$ (s)	575.00	0.0125	7.19				4.2×10^{-3}
Xantphos (s)	262.29	0.025	6.56				8.3×10^{-3}
p-iodoanisole (s)	234.03	0.25	58.51				8.3×10^{-2}
Dioxane (l)	88.10	35.07	3090	1.03	3	3000	11.69
N-hexylamine (l)	101.19	0.5	50.595	0.77	0.0657	65.7	0.17
Et_3N (l)	101.19	0.5	50.595	0.73	0.0697	69.7	0.17

Tableau 22: Quantités de matière utilisées pour la préparation de la phase liquide pour la réaction d'aminocarbonylation dans le cas du couplage des 2 microréacteurs

Montage expérimental

Le même montage électrique que pour la décomposition du CO_2 en CO en microréacteur plasma DBD a été utilisé pour la production de la haute-tension dans cette partie, avec une fréquence de 3 kHz et une tension de 12 kVpp.

Le deuxième microréacteur a été placé sous un macroscope (Leica Z16 APO) sur lequel était montée une caméra CCD (PixeLINK PL-B781U), le microréacteur étant rétro-éclairée par une lampe LED diffuse. La caméra est branchée à l'ordinateur, permettant de visualiser l'écoulement gaz/liquide à l'intérieur des microcanaux du deuxième microréacteur.

La même lampe infrarouge que celle utilisée pour la réaction d'aminocarbonylation à partir du CO commercial a été utilisée pour chauffer le deuxième microréacteur à la température optimisée c'est-à-dire 50°C. La même méthode a été utilisée : les deux thermocouples ont été positionnés sous et sur le deuxième microréacteur, en faisant l'approximation que la moyenne des deux températures affichées par les thermocouples soit la température à l'intérieur des microcanaux, et la température requise pour la réaction d'aminocarbonylation a été fixée en adaptant la distance de la lampe IR du deuxième microréacteur.

Le montage expérimental utilisé pour le couplage des deux microréacteurs est représenté sur la Figure 112.

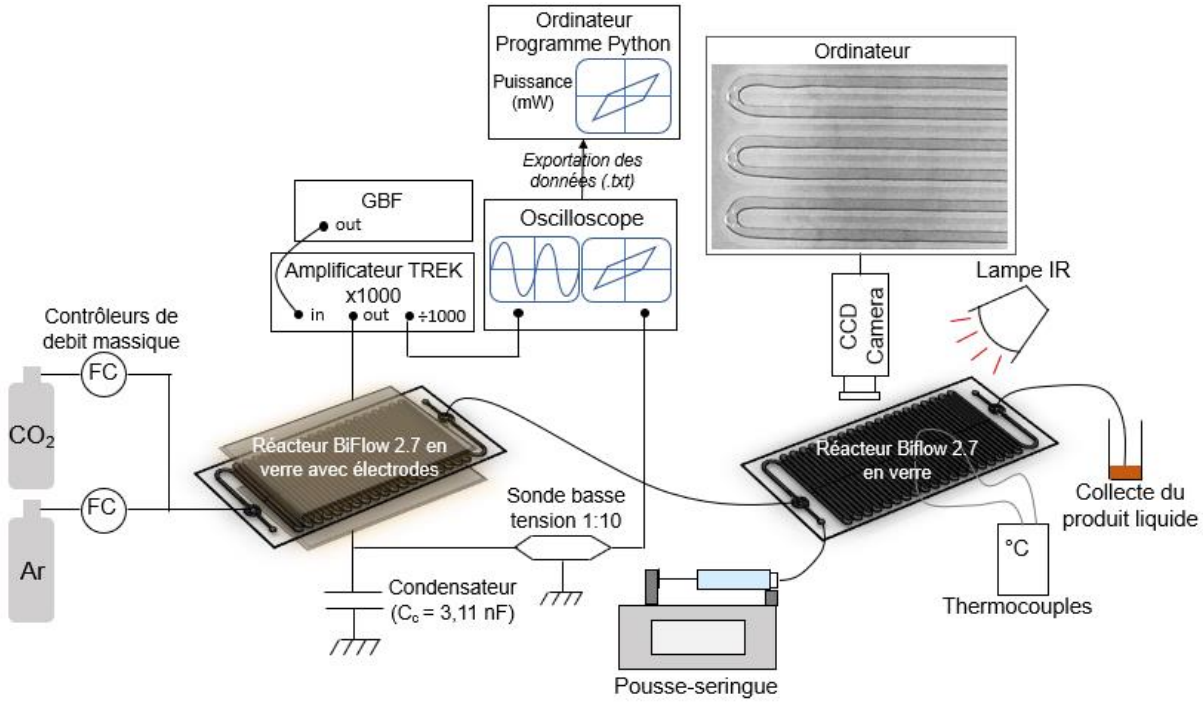


Figure 112: Schéma de l'installation entière, comprenant les deux microréacteurs en série, le système de production de la haute tension, l'alimentation en gaz et en liquide, la caméra pour le diagnostic optique, la lampe IR pour chauffer le deuxième microréacteur à 50°C, et les thermocouples

Etapes préliminaires

Vérification des fuites

Avant de lancer les expériences, une vérification des fuites a été effectuée. Pour cela, uniquement la phase gazeuse a circulé dans le montage entier, sans circulation de la phase liquide (l'entrée liquide du deuxième microréacteur étant bouchée). La sortie du deuxième microréacteur a été connectée à l'ampoule de prélèvement, elle-même connectée au débitmètre à bulle. L'écoulement de la phase gazeuse a été généré dans tout le montage, et le débit en sortie du deuxième microréacteur a été mesuré à l'aide du débitmètre à bulle pour s'assurer de l'absence de fuite.

Vérification de la composition de la phase gazeuse

Après avoir vérifié les fuites, le mélange de gaz Ar/CO_2 s'est écoulé dans le montage sans plasma pendant une vingtaine de minutes (l'ampoule de prélèvement mettant environ 12 min à se remplir) et une vérification de la teneur en CO_2 a été faite en analysant le gaz contenu dans l'ampoule de prélèvement par µGC, comme décrit à la section [Chapitre 2 – II – 1 – i]. La mesure a été réalisée 3 fois en laissant bien le temps à l'ampoule de prélèvement de se renouveler totalement en gaz.

Nettoyage du microréacteur

Après avoir vérifié les fuites et la teneur en CO_2 de la phase gazeuse, l'ampoule de prélèvement et le débitmètre à bulle ont été retirés et remplacés par le flacon destiné à la collecte de la phase liquide comme schématisé sur la Figure 112, et le tube capillaire de la phase liquide a été vissé sur l'entrée liquide du deuxième microréacteur.

Avant de lancer la réaction, le deuxième microréacteur a été nettoyé en faisant circuler du dioxane pendant 30 min, en chauffant avec la lampe IR à la température requise pour la réaction d'aminocarbonylation. Ensuite, la seringue de dioxane a été remplacée par une seringue contenant la phase liquide de réaction, et la réaction a été effectuée, en collectant la solution à la sortie du microréacteur dans un nouveau flacon. Après la réaction, le réacteur a été nettoyé à nouveau en faisant circuler du dioxane pendant 15 minutes.

Diagnostic

Mesure de la puissance

La même méthode de mesure de la puissance de la décharge que pour la décomposition du CO_2 en CO par plasma a été utilisée dans cette partie. Les données (U_c ; U_{TOT} ; fréquence) recueillies par l'oscilloscope ont été exportées en fichier *.txt* et utilisées pour le calcul de la puissance de décharge par la méthode de Lissajous, au moyen d'un programme Python (Annexe 3). La puissance a été moyennée sur un nombre entier de périodes (généralement entre 5 et 10 périodes selon la fréquence utilisée).

Evaluation optique

Grâce au macroscope (Leica Z16 APO) et à la caméra CCD (PixeLINK PL-B781U), l'écoulement gaz/liquide dans les microcanaux du deuxième microréacteur a pu être observé. Aucune mesure particulière n'a été faite, mais cela a simplement permis de vérifier en temps réel la bonne stabilité de l'écoulement gaz/liquide. C'était également un moyen de prévention, pour la détection de problèmes invisibles à l'œil nu, comme par exemple des fuites de liquide ou de gaz qui pouvaient être causées en amont du deuxième microréacteur, ou un bouchage dans le microcanal.

Analyse de la phase liquide

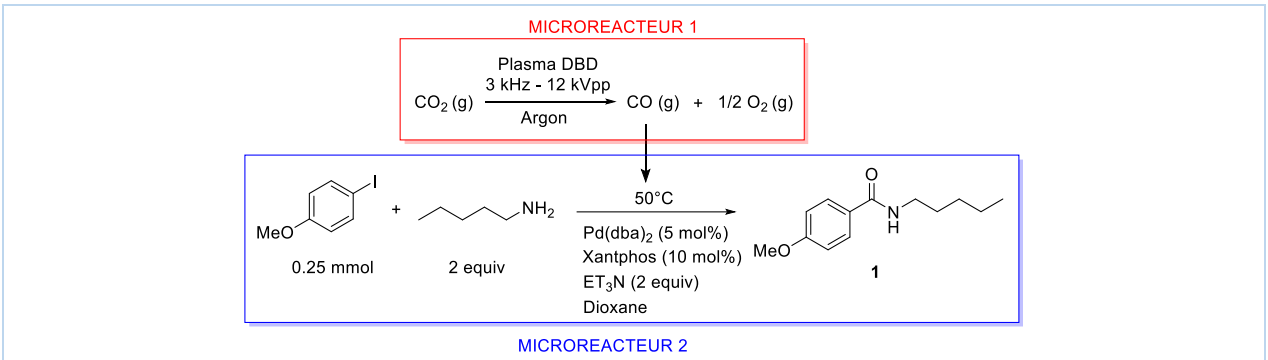
La phase liquide à la sortie du deuxième microréacteur a été collectée dans un vial le temps de l'expérience, puis analysée par ^{1}H RMN. La conversion du p-iodoanisole en amide **1** a été déterminée en utilisant la méthode décrite au Chapitre 1 – III – 1 – iii].

ii. Résultats

Les mêmes conditions expérimentales qui ont permis d'obtenir à la fois la concentration volumique maximale de CO lors de la décomposition du CO_2 en CO en microréacteur plasma DBD, et la conversion maximale du substrat en amide **1** par réaction d'aminocarbonylation, ont été utilisées.

Il a été attendu que le flux gaz/liquide dans le deuxième microréacteur soit stabilisé avant d'allumer la haute tension. La haute tension a été atteinte de manière très progressive par palier de 1 kVpp comme expliqué précédemment, pour ne pas risquer de casser le microréacteur en déclenchant un plasma trop brutalement.

La réaction a été menée pendant 45 min, et répétée deux fois. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous (Tableau 23).



Entrée	Conversion du substrat en amide 1 calculée à partir du pic du doublet aromatique	Conversion du substrat en amide 1 calculée à partir du pic du singulet	Moyenne des conversions	Puissance (mW)
1	71%	69%	70%	586
2	69%	71%	70%	578

Tableau 23 : Résultats des réactions de couplage

Une conversion du substrat en amide **1** de 70% a été obtenue pour les deux réactions. Cette faculté de répétabilité prouve une fois de plus la robustesse de notre système microfluidique plasma.

De plus, une puissance de décharge dans le premier microréacteur d'environ 580 mW a été obtenue, contre 300 mW lors de la décomposition du CO_2 en CO lorsque le second microréacteur gaz/liquide n'est pas connecté au microréacteur plasma à la même fréquence et à la même tension. L'hypothèse pour expliquer cet écart est que l'ajout du deuxième microréacteur pour la réaction d'aminocarbonylation à la suite du microréacteur plasma engendre une perte de charge supplémentaire, donc une montée en pression dans le premier réacteur plasma. Cette augmentation de pression dans le microréacteur plasma induirait un mouvement aléatoire des molécules plus rapide dans le gaz, engendrant plus de collisions, et donc une puissance de plasma plus élevée.

De plus, un écoulement gaz-liquide stable a été observé dans le deuxième microréacteur pour les deux réactions.

Pour rappel, une conversion du substrat en amide **1** de 53% avait été obtenue par réaction d'aminocarbonylation à partir du CO commercial, pour une concentration volumique de CO de 1.1%. Les résultats obtenus lors du couplage sont donc tout à fait logiques, une concentration de CO égale à environ 1.5% conduisant à une conversion de 70%.

En comparant ces résultats avec l'état de l'art des études de carbonylation conduites en flux à partir de précurseurs de CO, présentées à la section [Chapitre 1 – I – 5 – ii], notre procédé est de loin celui qui utilise les conditions les plus douces en termes de température et de pression, et de surcroît avec un temps de séjour aussi court. De plus, les précurseurs utilisés pour former le CO sont des produits chimiques plus chers, que ce soit en obtention, en atomes, ou en toxicité, alors que le CO_2 est très peu cher, très peu toxique, très pauvre en atomes et qu'il s'agit d'un déchet que l'on valorise.

Il est important de noter qu'une fois de plus, aucun régulateur de contre-pression (BPR) n'a été utilisé pour augmenter la pression du système dans le but de favoriser davantage le transfert de matière gaz-liquide dans le deuxième microréacteur. En considérant l'application de PET pour laquelle pourrait être transposé ce procédé, comme mentionné dans l'introduction, les résultats obtenus sont plus que satisfaisants pour l'application de PET, sans utiliser de BPR.

A noter que l'oxygène produit dans le premier microréacteur lors de la décomposition du CO_2 ne pose aucun problème de sécurité lorsque le flux gazeux est mis au contact du flux liquide dans le deuxième microréacteur, en raison de la très faible quantité produite s'élevant à environ 1.3%. En effet, la concentration limite en oxygène (CLO), qui est la concentration minimale en oxygène dans un mélange gazeux contenant un gaz ou une vapeur combustible, permettant une inflammation si une source d'ignition suffisante est mise en contact avec le mélange, est généralement comprise entre 10 et 15%.

iii. Conclusion

Dans cette partie, les résultats du couplage des deux microréacteurs dans lesquels sont respectivement menées la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD et la réaction d'aminocarbonylation ont été présentés.

Une conversion de 70% du substrat en amide **1** a été obtenue de manière répétable. Cette faculté de répétabilité prouve une fois de plus la robustesse de notre système microfluidique plasma.

Cette conversion est proche de celles obtenues en utilisant du CO commercial à des concentrations volumique de CO similaires (1.1% de CO donnait une conversion de 53%), avec le même temps de séjour de liquide.

A notre connaissance, c’est la première fois que l'aminocarbonylation est réalisée à partir d’un précurseur de CO en utilisant une synthèse microfluidique en 2 étapes, dans des conditions si douces, en un temps de séjour total inférieur à 1 min.

Chapitre 3 : Carbonylation en microréacteur plasma

I. Contexte

Plasma de gaz seul

Dans le Chapitre 2, la réactivité d'un plasma d'argon et de CO_2 a été abordée et il a été montré que le CO_2 pouvait être dissocié par plasma pour former du CO, par réaction par impact électronique.

D'autres molécules peuvent être synthétisées par plasma de gaz à partir d'un tout autre type de réaction : les réactions chimiques de type radicalaire. En effet, comme il a été expliqué précédemment, le plasma est un moyen physique de créer des espèces ionisées et excitées, mais aussi des radicaux, qui peuvent réagir entre eux pour former de plus grosses molécules, par réactions de type radicalaire [208]–[210]. Les radicaux sont générés en continu, et toutes les molécules sont susceptibles de créer des radicaux si l'énergie des électrons est suffisante.

Par exemple, le méthanol peut être synthétisé par plasma par réactions radicalaires à partir d'un mélange gazeux de CH_4 et O_2 [211], [212], l'acétylène à partir de CH_4 [213], le méthane à partir de CO ou CO_2 et de H_2 [214]–[216], ou encore divers produits hydrocarbonés à partir de mélanges gazeux constitués de CH_4, et CO_2 [217].

Prenons l'exemple de la formation de méthanol dans un plasma non thermique [212] : le CH_4 est dissocié en $CH_3^\bullet$ par impact électronique ou par interaction avec des espèces excitées ou radicalaires (R15). Par la suite, $CH_3^\bullet$ réagit avec O_2 pour former du peroxyde de méthyle ($CH_3OO^\bullet$) qui déclenche une réaction oxydative en chaîne (R16) - (R17). L'hydroperoxyde de méthyle (CH_3OOH) est partiellement décomposé pour donner CH_3OH et HCHO (R18).

$$(R15) \quad CH_4 + (e^-;\ H^\bullet;\ O^\bullet;\ O^-;\ OH) \rightarrow CH_3^\bullet + (e^-;\ H^\bullet;\ O^\bullet;\ O^-;\ OH)$$

$$(R16) \quad CH_3^\bullet + O_2 \rightarrow CH_3OO^\bullet$$

$$(R17) \quad CH_3OO^\bullet + CH_4 \rightarrow CH_3^\bullet + CH_3OOH$$

$$(R18) \quad CH_3OOH \rightarrow CH_3OH$$

Des composés organiques peuvent également être vaporisés, soit sous forme de vapeurs organiques pures, soit dilués avec un gaz porteur. Cette phase gazeuse peut ensuite être mélangée à l'air ou O_2 pour générer une réaction d'oxydation par décharge plasma. Par exemple, l'oxydation du benzène, du propylène, du cyclohexane, du cyclohexène, et d'autres hydrocarbures avec diverses compositions de gaz ont été étudiées [218]–[226]. Sinon, d'autres gaz que O_2 peuvent être utilisés, comme l'argon, utilisé pour la transformation du benzène en composés polymères solubles dans le benzène [227] ; He, Ar, Kr ou Xe pour la conversion du n-hexane et du cyclohexane conduisant à la formation d'hydrocarbures à chaîne ramifiée [228] ; ou encore Ar,

H_2 et un mélange de propane-butane pour la polymérisation du benzène formant des composés liquides et solides [229].

Plasma dans une phase liquide seule

D'autres configurations que le gaz seul peuvent être utilisées pour exploiter les atouts de la chimie radicalaire par plasma : il est possible de générer directement une décharge plasma dans une phase liquide (communément appelé « *in-liquid plasma* » en anglais). Le plasma généré en phase liquide est un phénomène très différent du plasma en phase gaz, et même s'il est encore en plein développement, il est très utilisé pour la synthèse de nanomatériaux et le traitement des eaux usées [230]. Très souvent, la phase liquide en question est une solution aqueuse, mais quelques études ont été menées en utilisant des solvants organiques et des gaz liquéfiés [231], [232], du n-dodécane [233], [234], du méthanol [234], de la cellulose [234], et un mélange de toluène (30%) dans de l'eau pure pour la production de phénol [235]. Des études expérimentales portant sur l'initiation des streamers dans le cyclohexane et le propane liquide ont également été menées [236], [237].

Plasma de gaz au contact avec une phase liquide

La troisième configuration possible est de mettre en contact une phase liquide avec une phase gazeuse soumise à une décharge plasma (que l'on appellera donc « phase plasma »), engendrant un transfert de la réactivité du plasma dans le liquide au niveau de l'interface liquide/plasma. Les interactions de plasmas non-thermiques avec une phase liquide ont été discutées par Bruggeman et al. [238]. Dans une autre revue, ils détaillent les mécanismes de génération du plasma et les caractéristiques physiques des plasmas non-thermiques en contact avec des liquides [239]. La plupart des cas discutés concernent des solutions d'eau ou d'électrolyte sous forme liquide. Toutefois, d'autres applications de système plasma-liquide emploient des liquides différents, tels que les huiles de transformateur, les solutions biologiques, et les aliments liquides [240].

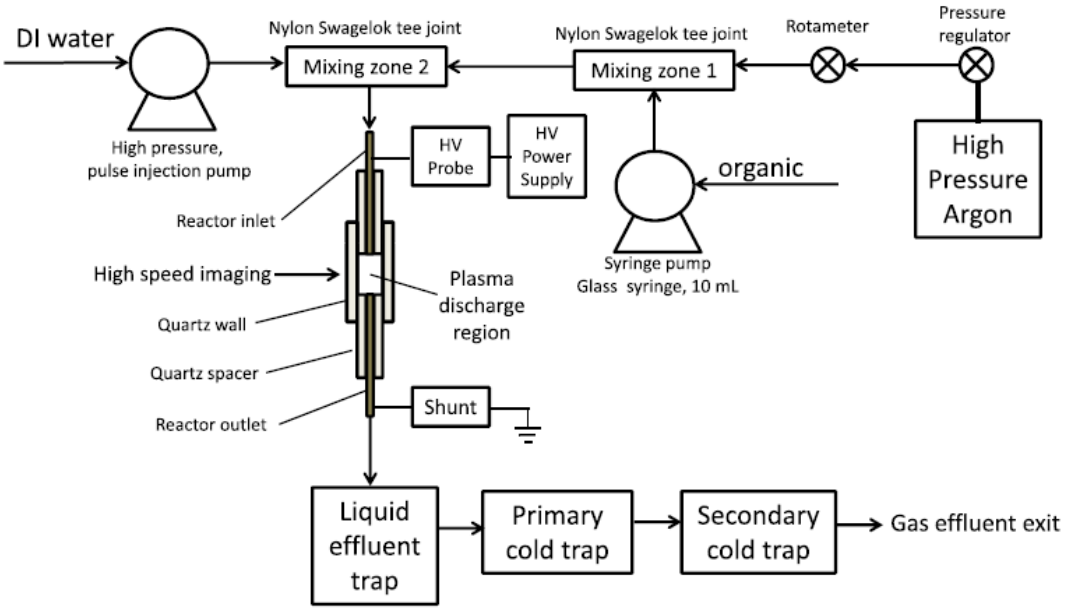


Figure 113: Schéma général du procédé de carbonylation du n-hexane et du cyclohexane avec de l'eau par voie plasma [241]

A des fins de synthèse organique, les composés organiques à convertir sont introduits sous forme de vapeurs dans un gaz vecteur (en général de l'argon), constituant ainsi la phase gazeuse, mise en contact avec l'eau. Les réactions mises en jeu sont alors généralement des réactions d'oxydation ou d'hydroxylation. Les molécules organiques d'intérêt subissent une attaque électronique par des radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ formés à partir de la dissociation de l'eau par le plasma pour générer des espèces chimiques plus utiles. Par exemple, l'hexane et le cyclohexane sont oxydés en alcools ou cétones [241]–[243] ; et le méthanol peut être formé par plasma micro-ondes par la réduction du CO_2 avec H_2O [244]. La Figure 113 explique le procédé utilisé par Wandell et al. [241] pour l'hydroxylation et l'oxydation du n-hexane et du cyclohexane, vaporisés dans un courant d'argon puis mélangés à haute pression avec un courant d'eau désionisée. Ce mélange a ensuite été pulvérisé dans un réacteur plasma tubulaire pour produire les produits alcools et les cétones correspondantes. La phase liquide aqueuse est alors utilisée pour fournir l'oxygène et le groupe hydroxyle, nécessaires aux réactions d'oxydation et d'hydroxylation respectivement, mais permet également d'« extraire » les produits de la réaction pour éviter une suroxydation dans la phase plasma.

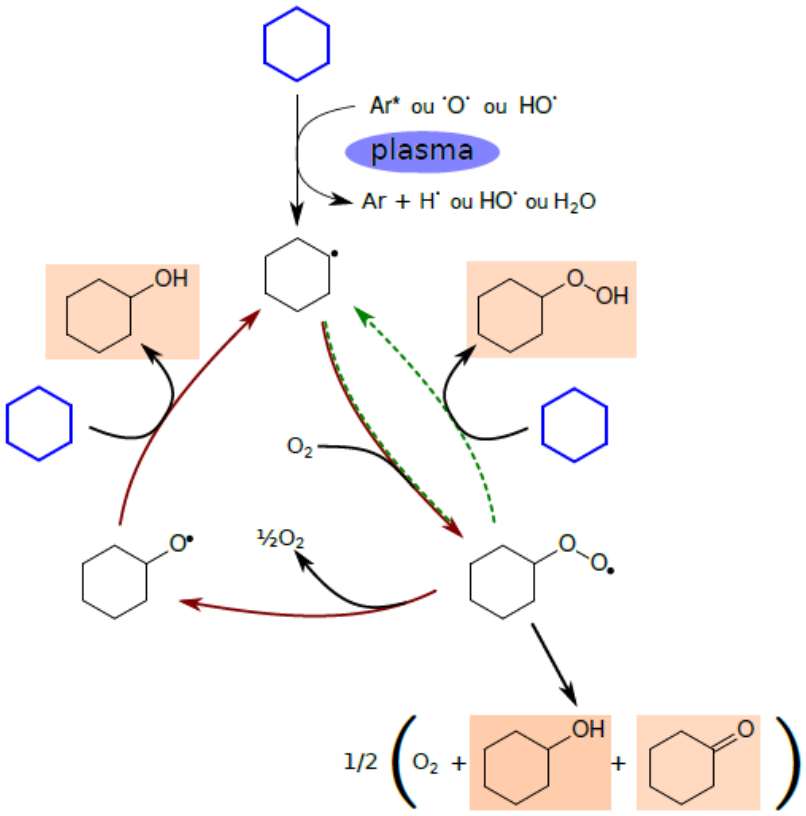


Figure 114: Mécanisme simplifie de l'oxydation du cyclohexane par voie plasma. En rouge et en vert sont schématisés respectivement les cycles de propagation a et b. Schéma issu de [101]

A notre connaissance, aucune expérience de synthèse organique où le réactif à convertir est présent sous forme liquide n'avait encore été menée avant les travaux réalisés par notre équipe de recherche 2PM [101],[179]. Les radicaux du plasma diffusent vers la surface du liquide organique, amorçant des réactions à l'interface. C'est d'ailleurs dans ce but qu'a été créé le microréacteur BiFlow 2.7 décrit et utilisé dans tout ce projet de thèse, bien que quelque peu détourné pour l'application du présent projet de thèse. Il a été le premier réacteur microfluidique plasma permettant la mise en œuvre de réactions organiques plasma/liquide impliquant une phase liquide organique. En utilisant cette nouvelle configuration de réacteur, et en s'inspirant des techniques développées avec l'eau pure, la synthèse de composés organiques a été explorée dans des travaux antérieurs, telles que l'oxydation du cyclohexane [101], l'hydroxylation du benzène et du cyclohexane, l'amination du cyclohexane, la carbonylation, carboxylation et déshydrogénation du cyclohexane [179].

L'oxydation du cyclohexane, dont le mécanisme est détaillé sur la Figure 114 ci-dessus, a été étudiée expérimentalement et modélisée [101]. La simulation a permis de dégager le schéma global du mécanisme d'oxydation du cyclohexane par voie plasma qui donne les trois produits majoritaires cyclohexanol, cyclohexanone et d'hydroperoxyde de cyclohexyle, et que nous pouvons conceptualiser comme une réaction en chaine radicalaire. Le plasma agit comme une source externe de radicaux cyclohexyle. Les produits sont formés soit pendant la propagation, soit dans l'étape de terminaison qui rompt le cycle.

Initiation par les espèces réactives créés dans le plasma :

$$(R19) \quad C_6H_{12} + (Ar^{\bullet};\ O^{\bullet};\ HO^{\bullet}) \rightarrow C_6H_{11}^{\bullet} + (Ar;\ H^{\bullet};\ HO^{\bullet}; H_2O\ )$$

Propagation *a* :

$$(R20) \quad C_6H_{11}^{\bullet} + O_2 \rightarrow\ C_6H_{11}OO^{\bullet}$$

$$(R21) \quad 2\ C_6H_{11}OO^{\bullet} \rightarrow\ 2\ C_6H_{11}O^{\bullet}\ + O_2$$

$$(R22) \quad C_6H_{11}O^{\bullet} +\ C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}^{\bullet} + C_6H_{11}OH$$

Propagation *b* :

$$(R23) \quad C_6H_{11}^{\bullet} + O_2 \rightarrow\ C_6H_{11}OO^{\bullet}$$

$$(R24) \quad C_6H_{11}OO^{\bullet} +\ C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}^{\bullet} + C_6H_{11}OOH$$

Terminaison :

$$(R25) \quad 2\ C_6H_{11}OO^{\bullet} \rightarrow C_6H_{11}OH +\ C_6H_{10}O + O_2$$

D’un autre côté, la carbonylation du cyclohexane et du benzène avec du dioxyde de carbone pur, a été menée [179]. Comme on peut le voir sur la Figure 115, il n’a pas été observé de produit de carbonylation, mais des produits d’auto-réactions (recombinaison des radicaux du cyclohexane ou du benzène sur eux-mêmes), ainsi que des produits d’hydroxylation. Malgré l’absence théorique de dioxygène dans la phase gazeuse, le CO_2 a semblé être une source d’oxygène.

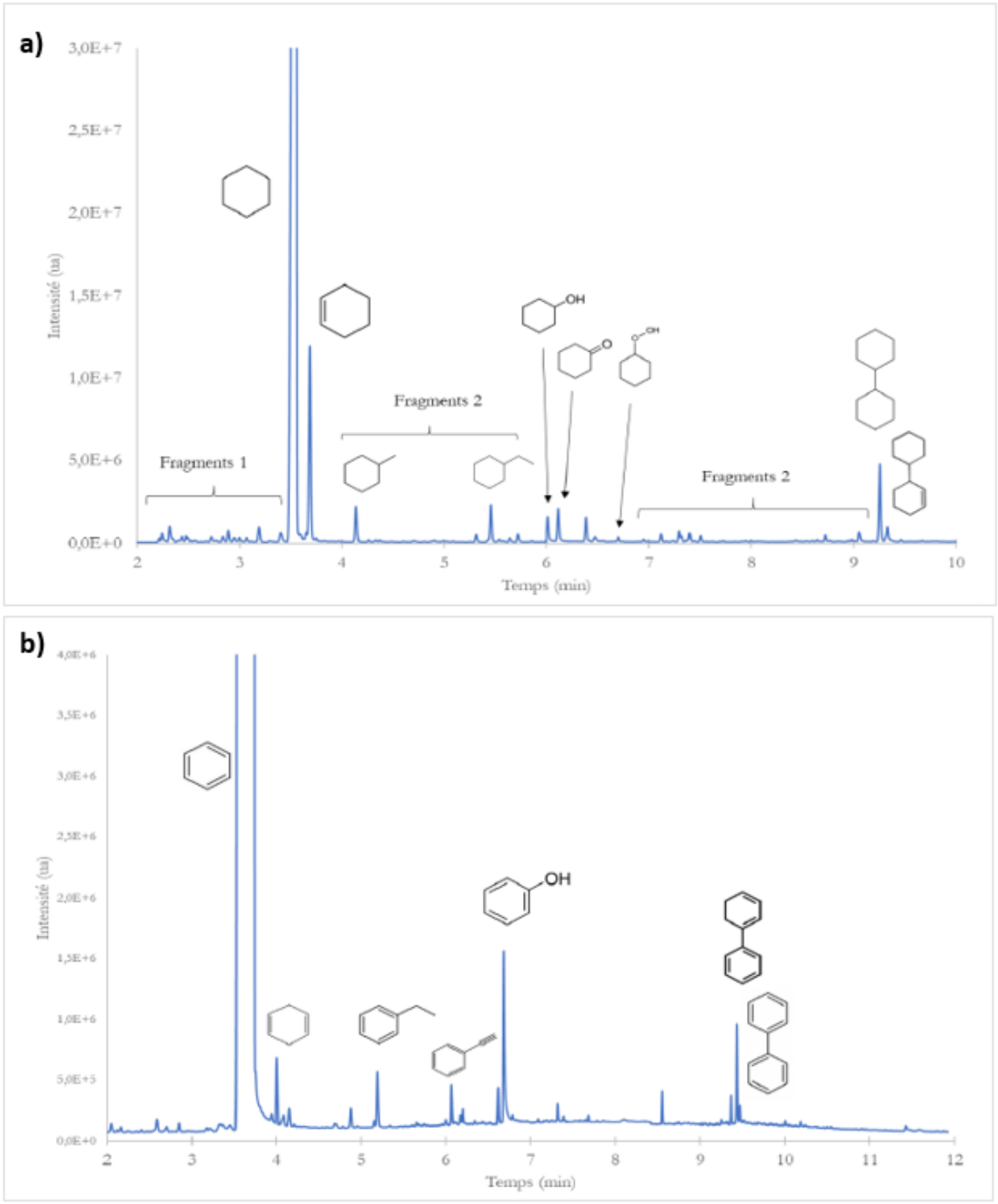


Figure 115: Chromatogramme GC-FID de la phase liquide en sortie du réacteur. a) Réaction entre le cyclohexane et le CO2 ; b) Réaction entre le benzène et le CO2. Conditions expérimentales : phase liquide injecté à 8 µL/min, CO2 injecté à 1 mL/min, 6 kVpp, 1 kHz. [179]

Le CO_2 n'ayant pas permis de carbonyler le cyclohexane et le benzène [179], peut être en raison de la trop faible quantité de CO produite à partir du CO_2, le CO pur a été par la suite utilisé. Sur la Figure 116 sont présentés les chromatogrammes GC-FID de la phase liquide en sortie du réacteur pour les réactions de carbonylation du cyclohexane (a) et du benzène (b) à partir du CO.

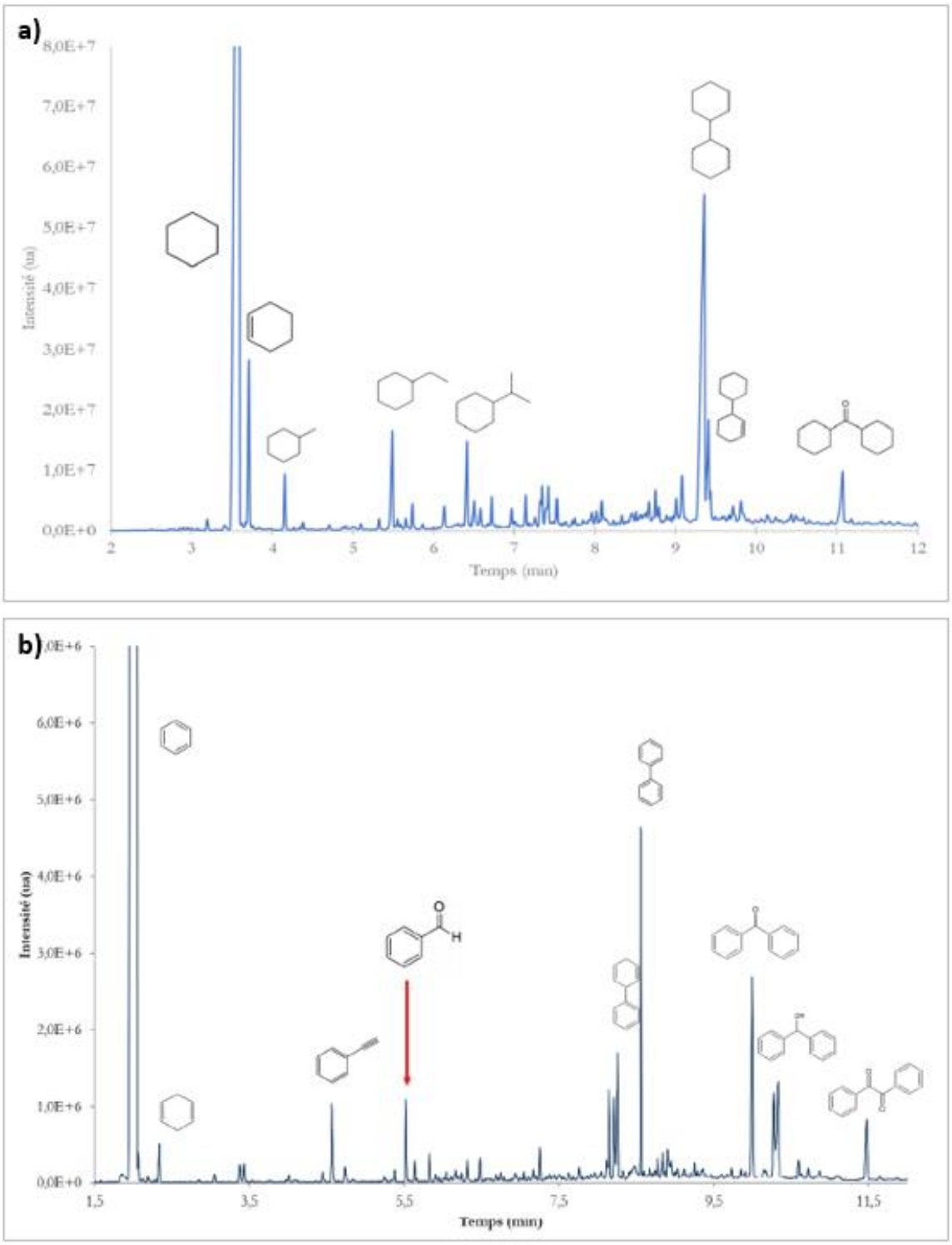


Figure 116: Chromatogramme GC-FID de la phase liquide en sortie du réacteur. a) Réaction entre le cyclohexane et le CO ; b) Réaction entre le benzène et le CO. Conditions expérimentales : phase liquide injecté à 8 µL/min, CO injecté à 1 mL/min, 7 kVpp, 1 kHz. [179]

On peut voir que pour le cyclohexane, seulement des produits d'auto-réactions ont été formés. Un greffage de CO a tout de même été possible comme le montre l'apparition de la dicyclohexylméthanone en bout de chromatogramme (Figure 116a). Dans ces conditions, il n'a cependant pas été possible de faire le cyclohexanecarboxaldéhyde C6H11C(O)H. Concernant le benzène, de nombreux produits d'auto-réactions sont aussi formés mais également le benzaldéhyde, même s'il n'est pas le produit majoritaire (Figure 116b). Il a donc été possible de carbonyler le benzène par ce procédé. Que ce soit pour le cyclohexane ou le benzène, les produits majoritaires sont les produits de dimérisation, avec incorporation ou non de CO. Le CO est donc un gaz qui favoriserait plus la dimérisation que la chimie d'addition.

Le procédé en microréacteur plasma développé par notre équipe de recherche 2PM permet ainsi de mettre en œuvre des réactions usuellement rencontrées en chimie conventionnelle, mais avec des conditions douces de température et de pression, et sans catalyseur. Typiquement, les réactions d'amination et d'oxydation du cyclohexane ont été réalisées avec succès alors que leur mise en œuvre industrielle en chimie conventionnelle implique l'utilisation de catalyseurs, d'une haute température, et parfois d'une haute pression [245]–[250].

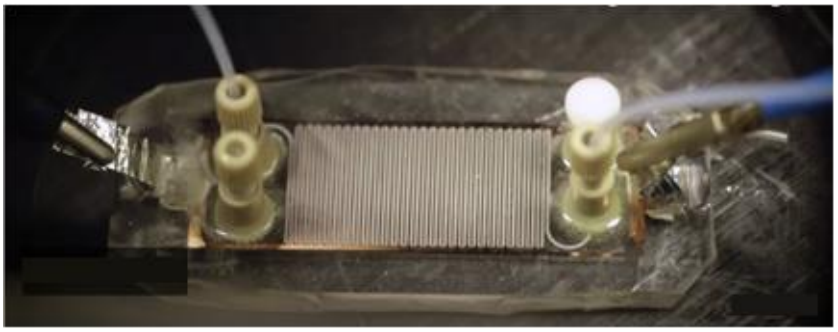


Figure 117: Photographie du microréacteur gaz/liquide plasma (BiFlow 2.7) développé par l'équipe 2PM

La réactivité induite par nos microréacteurs plasma gaz/liquide (Figure 117) sans l'utilisation de catalyseur est rendue possible grâce aux espèces énergétiques produites par le plasma qui peuvent par elles-mêmes activer des mécanismes inhabituels en chimie organique conventionnelle. Le plasma en lui-même est une source de réactivité et peut ainsi être considéré comme un catalyseur, tout en restant dans des conditions de réaction douces. S'il fonctionne, il présente donc un intérêt économique et écologique important par rapport aux réactions utilisées dans la chimie industrielle actuelle. De plus, la réduction de taille du réacteur peut contrer les conversions très faibles et la faible sélectivité de l'action du plasma, grâce au meilleur contrôle des conditions de la décharge plasma. Ainsi, ce procédé en continu combinant la technologie plasma et le microréacteur diphasique gaz/liquide, capable d'activer des molécules organiques et de générer des réactions radicalaires, est une voie de synthèse très prometteuse pour le développement d'une nouvelle chimie. Le défi principal de la chimie par plasma est aujourd'hui de pouvoir manipuler la réactivité des espèces de haute énergie produites, en parvenant à une réactivité sélective avec le moins de sous-produits possibles.

Ainsi, dans l'objectif de poursuivre les recherches précédemment entreprises par notre équipe de recherche 2PM sur les potentialités offertes par le procédé plasma en microréacteur pour la chimie fine, des expériences

ont été menées en nous focalisant sur la réaction de carbonylation, de manière logique dans le contexte de ce projet de thèse.

Les travaux de carbonylation précédemment menés par notre équipe 2PM constituent, à notre connaissance, la seule étude de carbonylation par plasma gaz/liquide (et qui plus est où la molécule organique à fonctionnaliser se trouve en phase liquide) (Figure 118). Il a été montré que la carbonylation n'était pas possible à partir du CO_2 mais présentait des résultats prometteurs avec le CO.

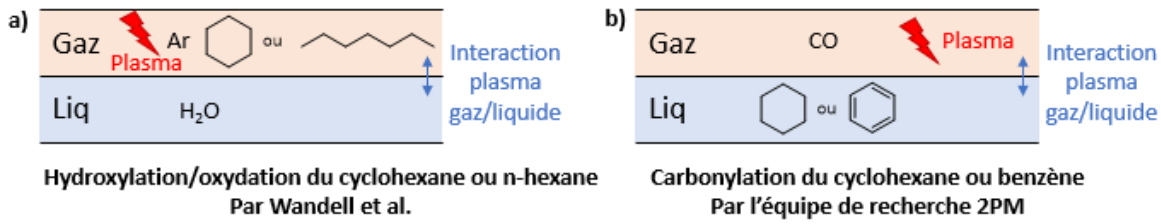


Figure 118: Schéma de principe des études menées de plasma en interaction avec une phase liquide : a) Etudes menées par Wandell et al. [241] ; b) Etudes menées par notre équipe de recherche 2PM [179]

Dans cette partie un peu plus « exploratoire », nous avons donc axé notre étude sur la possibilité de réaliser la réaction d'aminocarbonylation de la molécule de benzène. Le benzène a été choisi comme molécule réactive « modèle » car c'est une molécule simple et surtout non oxygénée, ce qui était un critère de choix pour être sûr que le groupement carbonyle greffé sur la molécule d'intérêt ne provienne pas de la molécule elle-même si la carbonylation a lieu. Nous avons voulu savoir si le plasma pouvait remplacer le catalyseur et la source de chaleur nécessaires à la réaction d'aminocarbonylation, comme il a été vu au Chapitre 1.

II. Matériel et méthodes

Le montage expérimental utilisé est schématisé sur la Figure 119. Les phases gazeuse et liquide sont acheminées dans le microréacteur BiFlow 2.7 avec électrodes, le flux sortant est récupéré dans un flacon où les deux phases sont séparées par gravité : le liquide est collecté dans ce flacon tandis que les effluents gazeux circulent dans une ampoule de prélèvement et un débitmètre à bulle. La phase liquide est analysée par GC-MS, et la phase gazeuse par µGC. Le même système électrique que pour la décomposition du CO_2 en CO par plasma est utilisé, et selon la caméra utilisée (CMOS ou CCD), les écoulements au sein du microréacteur ou bien la décharge plasma sont visualisés.

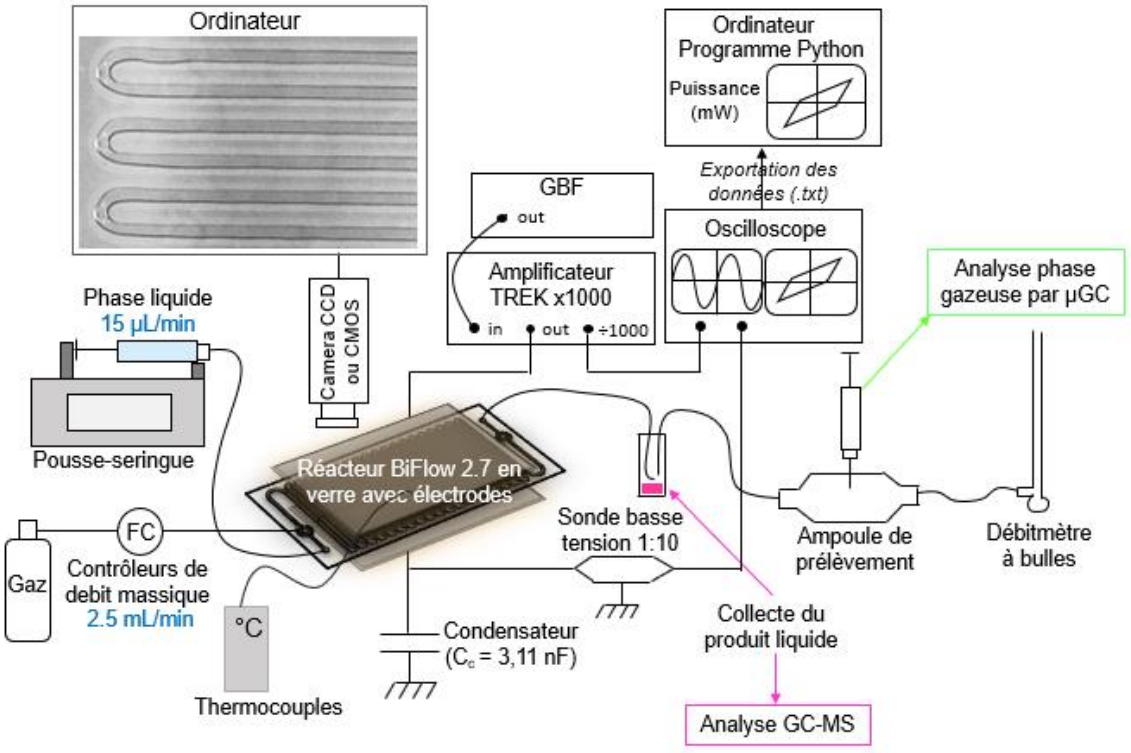


Figure 119: Schéma du montage expérimental pour l'étude de la carbonylation du benzène en microréacteur plasma gaz/liquide

1. Microréacteur BiFlow 2.7 avec électrodes

Le même microréacteur BiFlow 2.7 a été utilisé pour cette partie, si ce n'est que la géométrie et la nature des électrodes déposées sur les surfaces externes en verre du microréacteur a changé. Alors que des électrodes en cuivre en forme de peigne ont été utilisées pour la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD, ici, des électrodes plan/plan en oxyde d'indium-étain (ITO, Indium Tin Oxide) dopé à l'or[7] ont été utilisées. Le choix de la nature des électrodes en ITO/Au a été fait par défaut, car au moment des expériences, la cible de cuivre était défaillante, et le choix de ne pas perdre de temps a été privilégié. Cependant, en comparant une même expérience réalisée en réacteur avec des électrodes en forme de peigne en cuivre et en réacteur avec des électrodes plan/plan ITO/Au, il a été admis que la nature de l'électrode n'avait pas d'impact sur la chimie du plasma.

[7] Les travaux de thèse du Dr. Zhang [251] ont montré qu'une électrode déposée en ITO pur était trop résistive, entraînant des problèmes de charges non homogènes sur la surface ainsi qu'une augmentation de la température lorsque la haute tension y était connectée. Pour pallier ce problème, les électrodes en ITO ont été dopées à l'or. Les électrodes ainsi obtenues sont ainsi bien plus conductrices.

Les électrodes en ITO/Au sont transparentes et permettent de visualiser à la fois la décharge et les écoulements diphasiques à l'intérieur des microcanaux.

i. Dépôt des électrodes plan/plan en ITO/Au

Structuration des électrodes par lithographie

De la même manière que pour les électrodes en cuivre en forme de peigne, il a été nécessaire de structurer le dépôt des électrodes, au moyen des techniques de photolithographie. Le protocole est décrit à la section [Chapitre 2 – II – 1 – i]. La seule chose différente est la forme du photomasque utilisé, comme on peut le remarquer sur la Figure 121. Les différentes étapes de dépôt des électrodes sont représentées sur la Figure 121.

Pulvérisation cathodique

Le dépôt de la couche d'ITO dopé à l'or a été réalisé au moyen du même réacteur hybride Plasmionique HSPT520 que pour la pulvérisation cathodique du dépôt de cuivre. Le principe de fonctionnement est identique. La cible d'or est montée sur un système de génération de plasma DC, tandis que la cible d'ITO non conductrice est montée sur un magnétron générant un plasma par excitations radiofréquences. Pendant le dépôt d'ITO, un plasma capacitif de 60 W pendant 20 min est également appliqué sur une cible en or ultrapure. Ce plasma permet le dépôt de particules d'or par la même technique, et est appliqué pendant 20% du temps de dépôt de l'ITO (40% ITO seul, 20% avec les deux cibles, et à nouveau 40% en ITO seul). Le microréacteur est ensuite placé dans un four pour un recuit de 2h à 400°C. Des couches d'environ 70 nm d'épaisseur sont obtenues.

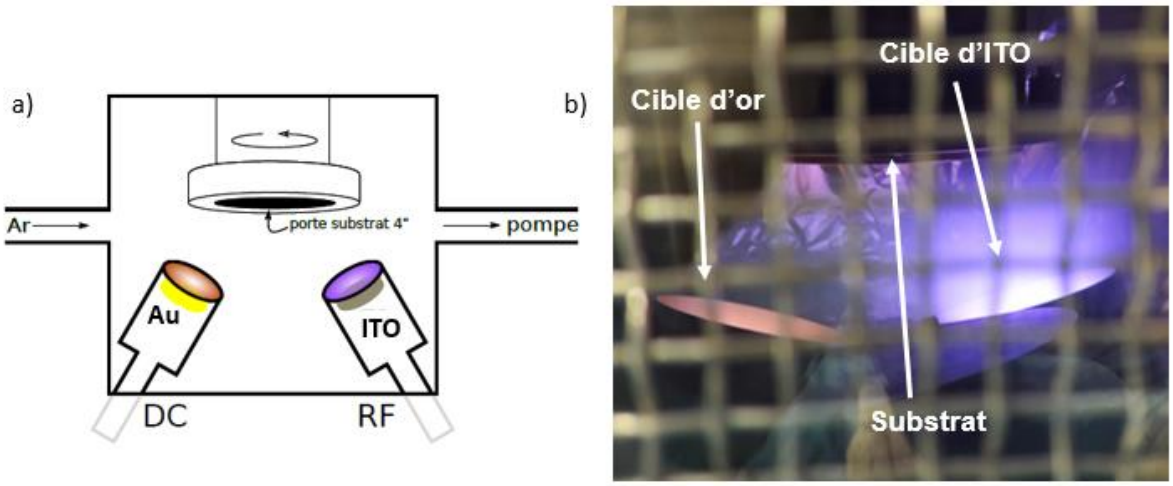


Figure 120: a) Schéma des éléments présents dans la chambre principale du réacteur hybride Plasmionique HSPT520 pour le dépôt des électrodes plan/plan en ITO/Au ; b) Photographie de l'intérieur de la chambre du réacteur hybride Plasmionique HSPT520 pendant la pulvérisation cathodique du dépôt ITO/Au.

Lift-off

Enfin, un bain d'acétone a permis de dissoudre la résine S1818 restante, emportant avec elle les dépôts d'ITO dopé à l'or à sa surface : c'est l'étape dite de « lift-off ». Le dépôt restant fixé sur le verre a donc finalement la forme prévue par le photomasque.

Ces trois étapes (lithographie, pulvérisation et lift-off) sont répétées pour l'autre côté du microréacteur.

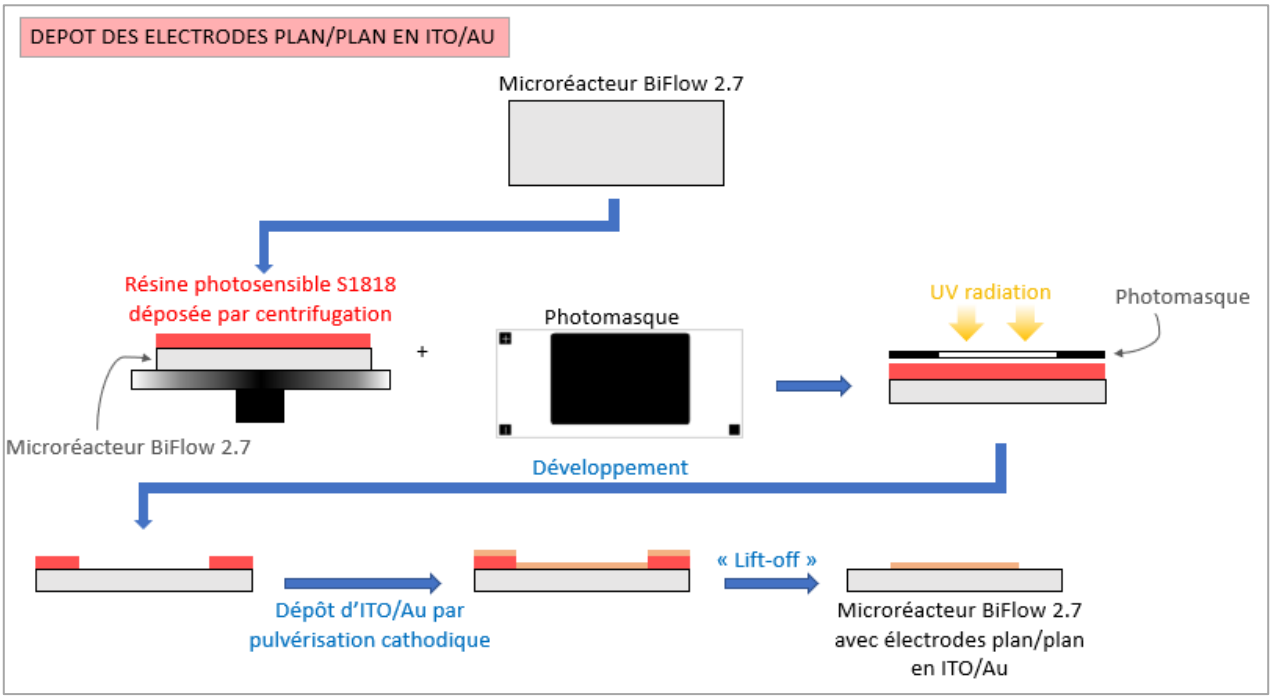


Figure 121: Etapes de dépôt d'électrodes plan/plan en ITO/Au sur le microréacteur BiFlow 2.7

ii. Connectiques fluidiques

La partie femelle du NanoPort™, dans laquelle est inséré le joint en téflon, est collée par de l'adhésif en résine époxy (Loctite 9492) résistante à haute température jusqu'à 180°C sur la surface en verre du microréacteur, en face des trous d'entrée et de sortie du microréacteur, de la même manière que décrite à la section [Chapitre 1 – III – 1 – ii]. La partie mâle du NanoPort™ est connectée à un tube en PTFE 1/16'' x 0.8 mm (CIL) et vissée sur la partie femelle du NanoPort™.

iii. Connectiques électriques

Comme expliqué à la section [Chapitre 2 – II – 1 – i], des bandes d'aluminium sont appliquées sur une partie de l'électrode au moyen de pate d'argent assurant un bon contact entre l'ITO et la bande d'aluminium, le tout étant maintenu par du ruban adhésif. Des pinces crocodile ont ensuite permis de connecter les bandes d'aluminium au circuit électrique extérieur. La Figure 122 représente une photographie d'un microréacteur BiFlow 2.7 avec électrodes plan/plan en ITO/Au, auquel ont été ajoutées les connectiques fluidiques et électriques.

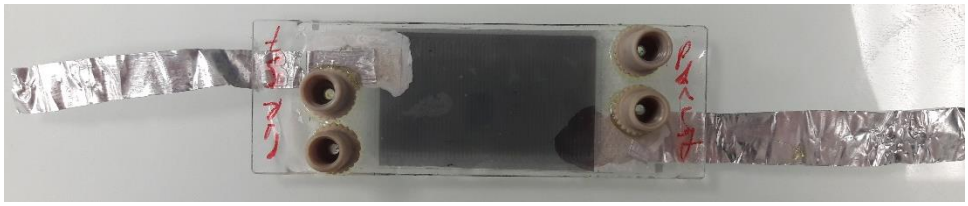


Figure 122 : Photographie d'un microréacteur BiFlow 2.7 avec bandes d'aluminium connectées aux électrodes ITO/Au au moyen de pâte d'argent et de ruban adhésif

iv. Isolation électrique des électrodes

Comme expliqué à la section [Chapitre 2 – II – 1 – i], le microréacteur a été entièrement recouvert de PDMS (PolyDiMethylSiloxane), avec une épaisseur totale d'environ 0.5 cm, pour isoler les électrodes du circuit électrique extérieur et éviter des décharges parasites entre les électrodes et les composants métalliques du circuit électrique environnant. Les épaisseurs de PDMS de part et d'autre du microréacteur étaient à peu près équivalentes environ égales à 2 mm.

2. Mise en place de l'écoulement de la phase gazeuse et de la phase liquide

Le microréacteur a été alimenté en gaz via un contrôleur de débit massique Bronkhorst EL-FLOW PRESTIGE FG-110C, dont la précision est de 1% de la mesure + 1% de la pleine échelle. Le débit total de gaz était de 2.5 mL/min, correspondant à un temps de séjour du gaz de 0.6 s lorsque le gaz est en présence de liquide dans le microréacteur BiFlow 2.7.

Une expérience a été réalisée en utilisant un mélange de Ar/CO_2 avec un ratio volumique de 90/10, soit un débit d'argon de 2.25 mL/min et un débit de CO_2 de 0.25 mL/min. L'alimentation en CO_2 s'est faite au moyen d'un contrôleur de débit massique de la gamme [0.014 – 0.7 NmL/min], et l'alimentation en Ar au moyen d'un

contrôleur de débit massique de la gamme [0.2 – 10 NmL/min]. Le reste des expériences a été réalisé avec du CO pur, en utilisant un contrôleur de débit massique de la gamme [0.2 – 10 NmL/min].

La seringue contenant la phase liquide a été installée sur le pousse-seringue, et la phase liquide a été acheminée dans le microréacteur par son entrée liquide avec un débit de 15 µL/min, correspondant à un temps de séjour de 40 s. Les phases liquides utilisées étaient soit du benzène pur (VWR, 99.9%), soit un mélange de benzène et de N-hexylamine (Aldrich 99%). Le tube capillaire de sortie du microréacteur a été connecté à la sortie liquide, de manière qu'il n'y ait aucune zone de rétention dans le microréacteur, la sortie gaz du microréacteur étant bouchée. La phase gazeuse et la phase liquide ressortaient donc par le même tube, et ont été séparées par gravité. La phase liquide a été récupérée dans un flacon, pour être par la suite analysée par GC-MS, tandis que la phase gazeuse continuait de circuler dans l'ampoule de prélèvement et le débitmètre à bulle.

3. Production de la haute tension AC

Le même montage électrique que pour la décomposition du CO_2 en CO en microréacteur plasma DBD, décrit dans la section [Chapitre 2 – II – 1 – i], a été utilisé pour la production de la haute-tension dans cette partie. Aucune autre source d'énergie (telle que la lampe infrarouge) n'a été apportée à la réaction pour ces expériences. La seule source d'énergie et de réactivité était le plasma.

Nous avons attendu que le flux gaz/liquide dans le microréacteur soit stabilisé avant d'allumer la haute tension. La haute tension a été atteinte de manière très progressive par palier de 1 kVpp, pour ne pas risquer de casser le microréacteur en déclenchant une décharge plasma trop brutalement.

4. Etapes préliminaires

i. Vérification des fuites

Avant de lancer les expériences, une vérification des fuites a été effectuée. Pour cela, uniquement la phase gazeuse circulait dans le montage entier, sans circulation de la phase liquide (l'entrée liquide du microréacteur étant bouchée), et le contrôle du débit en sortie du microréacteur a été mesurée à l'aide du débitmètre à bulle, afin de s'assurer de l'absence de fuite.

Dans le cas de l'expérience où un mélange de CO_2 et d'argon a été utilisé, la composition du mélange de gaz Ar/CO_2 a également été vérifiée. Pour cela, le mélange de gaz s'est écoulé dans le montage sans plasma pendant une vingtaine de minutes et le gaz contenu dans l'ampoule de prélèvement a été analysé par µGC. La mesure a été réalisée 3 fois en laissant bien le temps à l'ampoule de prélèvement de se renouveler totalement en gaz.

ii. Nettoyage du microréacteur

Après avoir vérifié les fuites, le microréacteur a été rincé en faisant circuler la phase liquide utilisée pour la réaction (soit le benzène pur, soit le mélange de benzène et de N-hexylamine) pendant environ 30 min, sans récupérer la phase liquide sortante du microréacteur.

Après la réaction, le microréacteur a été de nouveau rincé pendant 15 minutes en continuant de faire circuler la même phase liquide, en collectant la solution à la sortie du microréacteur dans un autre flacon.

5. Diagnostics

Pour chaque expérience, l'écoulement gaz/liquide a été observé, la phase gazeuse sortante du microréacteur a été analysée par µGC, la phase liquide récupérée pendant la réaction et le flacon de liquide « rinçage » ont été analysée par GCMS, la température a été mesurée et la puissance de décharge a été calculée. Le détail est donné ci-dessous.

i. Mesure de la puissance

La même méthode de mesure de la puissance de la décharge que pour la décomposition du CO_2 en CO par plasma a été utilisée dans cette partie. Les données (U_c ; U_{TOT} ; fréquence) recueillies par l'oscilloscope ont été exportées en fichier *.txt* et utilisées pour le calcul de la puissance de décharge par la méthode de Lissajous, au moyen d'un programme Python (Annexe 3). La puissance a été moyennée sur un nombre entier de périodes (généralement entre 5 et 10 périodes selon la fréquence utilisée).

Plusieurs mesures de puissance ont été faites au cours des expériences, et c'est la moyenne de ces différentes mesures qui sera présentée dans les résultats.

ii. Mesure de la température

La température a été mesurée, mais non contrôlée. Pour cela, un thermocouple a été mis en contact du PDMS entourant le microréacteur. Plusieurs mesures de température ont été faites au cours des expériences, et la température donnée en résultat correspond à la température une fois stabilisée. Une erreur de +/- 1°C sur le résultat est appréciée.

iii. Evaluation optique

Selon la réaction, la caméra CCD (pour la visualisation de l'écoulement gaz/liquide à l'intérieur des microcanaux) ou la caméra CMOS (pour la visualisation de décharge plasma dans la boite noire) a été utilisée. Dans les deux cas, la caméra en question est montée sur un microscope, et branchée à l'ordinateur.

Aucune mesure particulière n'a été faite, mais cela a simplement permis de vérifier en temps réel, en fonction de la caméra utilisée, soit la bonne stabilité de l'écoulement gaz/liquide et l'absence de fuites de liquide ou de gaz, soit la stabilité et l'homogénéité de la décharge plasma.

iv. Analyse de la phase gazeuse

Le flux gazeux sortant du microréacteur a été analysé *ex situ* par µGC de la même manière que pour la décomposition du CO_2 en CO (voir [Chapitre 2 – II – 1 – i]), en prélevant 5 mL de gaz dans l'ampoule de prélèvement et en l'injectant dans l'appareil d'analyse. Plusieurs prélèvements de gaz ont été faits à différents temps de l'expérience.

Pour l'expérience avec le mélange Ar/CO_2, les courbes de calibration du CO_2 et du CO dans l'argon ont été utilisées afin d'extraire des informations quantitatives des chromatogrammes obtenus par µGC. Les concentrations volumiques de CO_2 et de CO ont pu être calculées à partir des aires de leur pic. L'erreur sur les concentrations volumiques calculées par régression linéaire a été calculée au moyen des équations de l'intervalle de prédiction et du solveur sur Excel, comme expliqué à la section [Chapitre 2 – II – 1 – i].

Pour les autres expériences en CO pur, la courbe de calibration du CO dans l'argon ne semble pas adaptée pour quantifier le CO puisqu'elle avait été réalisée avec des concentrations volumiques de CO comprises entre 0.2 et 20% dans l'argon, alors qu'ici, le CO est pur. Nous nous en sommes servi simplement pour avoir un ordre de grandeur de la concentration volumique de CO dans la phase gazeuse sortante du microréacteur, sans calculer l'erreur au moyen des équations de l'intervalle de prédiction.

Les concentrations volumiques de O_2 et N_2 ont été calculées à partir de la calibration qui avait été faite avec l'air ambiant, et la concentration volumique de H_2 à partir de la calibration du H_2 dans l'argon issue de travaux antérieurs. A noter que les résultats donnés sont à considérer avec précaution au vu de l'imprécision de la méthode d'analyse. Pour ces trois gaz, l'erreur sur la concentration volumique n'a pas été calculée par manque de données.

v. Analyse de la phase liquide

La phase liquide à la sortie du microréacteur a été collectée dans un flacon pendant la réaction et analysée par chromatographie en phase gaz (CPG) sur un appareil Agilent 7890B.

Cette technique est bien adaptée pour des composés organiques dont les masses molaires sont entre 30 et 500 g/mol. L'échantillon à analyser est soit gazeux, soit volatilisé dans l'injecteur porté à haute température (typiquement 200°C). Gazeux, il est entrainé par un flux de gaz porteur (hélium) dans une colonne capillaire de plusieurs dizaines de mètres de long, situé dans un four à température réglable. Les différents composés y sont alors séparés en fonction de leur affinité avec une phase fixe présente sur la surface interne de la colonne qui modifie leur temps de rétention. Ils peuvent enfin être détectés à leur sortie de la colonne par différents détecteurs.

L'appareil utilisé ici est équipé nativement d'un détecteur à ionisation de flamme (FID, pour *Flame Ionization Detector*), et a également été couplé à un système de détection Agilent 8977B par spectroscopie de masse (MS, pour *Mass Spectroscopy*).

Détection par spectroscopie de masse

Ce type de détecteur permet l'analyse qualitative des produits sortant de la colonne. Ils passent par un étage d'ionisation qui scinde les molécules en fragments chargés dont les masses sont déterminées par leur déviation au sein d'un champ magnétique. Grâce à une base de données, il est alors possible, connaissant le spectre de masse des fragments, d'identifier la molécule originale. Cette analyse est effectuée environ dix fois par seconde, et peut ainsi donner la nature des composés détectés en fonction de leur temps de rétention.

Toutefois, la qualité et la certitude de l'identification dépend de la base de données enregistrée dans le logiciel. Si le composé détecté ne s'y trouve pas, le logiciel ne peut que proposer d'autres molécules. D'autres facteurs comme une mauvaise séparation peuvent également nuire à la qualité du spectre mesuré. Pour donner un ordre d'idée de la confiance que l'on peut avoir dans chaque identification, le logiciel propose un « score » qui reflète un indicateur de confiance. S'il est supérieur à 97%, on peut affirmer que l'identification est sûre. En-dessous, il faut prendre ce résultat comme un indice et non une preuve. Dans tous les cas, il importe de rester critique face aux propositions du logiciel, et d'évaluer soi-même leur cohérence par rapport à ce que l'on sait de l'échantillon injecté. La meilleure confirmation de l'identification d'un composé est d'effectuer une comparaison avec le produit commercial.

L'ensemble du spectre de masse peut être intégré pour donner une valeur globale qui peut être représentée en fonction du temps de rétention. Un chromatogramme est ensuite réalisé, qui est très pratique pour visualiser la séparation de chaque composé. Cependant, il ne permet pas de remonter à la quantité de chaque composé, car la quantité de fragments détectés dépend autant de leur nature (la façon dont les liaisons se cassent dans l'étage d'ionisation) que de leur concentration. Il n'est donc théoriquement pas possible de comparer les quantités de différents composés entre elles, mais nous le ferons dans cette étude pour interpréter les chromatogrammes GC-MS obtenus (attention toutefois à garder à l'esprit que cela n'est pas rigoureux).

Détection par ionisation de flamme (FID)

L'évaluation quantitative de la composition de l'échantillon peut être faite par le détecteur à ionisation de flamme (FID). Dans celui-ci, le flux sortant de la colonne est introduit dans une flamme de dihydrogène. La combustion des composés organiques qui s'y trouvent crée des fragments ionisés qui rendent la flamme conductrice. La mesure de la conductivité de la flamme au cours du temps fournit alors une information sur la quantité de molécules organiques qui s'y trouvent.

Méthode utilisée

Dans cette étude, l'évaluation quantitative par GC-FID n'a pas été réalisée par manque de temps. Une évaluation qualitative uniquement sera présentée. La phase liquide n'a donc subi qu'une seule analyse de chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) permettant la qualification des molécules obtenues.

Une seringue (Agilent Gold Standard Syringe) a été utilisée pour faire les analyses GC-MS. La seringue est nettoyée à l'isopropanol cinq fois avant chaque analyse. La seringue est ensuite rincée 3 fois avec la phase liquide à analyser, puis un échantillon de 1 µL de celle-ci est injecté dans la GC-MS.

L'appareil de CPG doit être paramétré en fonction des besoins, afin d'assurer une bonne séparation des différents composés. Chaque « méthode » comprend l'ensemble des températures, débits, pressions, etc. que va imposer la machine durant son fonctionnement. Par exemple, la température du four (où est placée la colonne capillaire) détermine la vitesse de propagation des différentes espèces dans la colonne : une température élevée permet de faire sortir même les composés les plus lourds en un temps raisonnable, et une température basse permet une meilleure séparation de composés aux temps de rétention proches.

Les échantillons sont injectés dans un *liner* porté à 200°C. L'échantillon est dilué dans l'argon, et 0.5% du mélange est ensuite injecté dans une colonne à 50°C, parcouru par un écoulement d'argon dont le débit est fixé à 1 mL/min. La colonne reste à cette température pendant 3 minutes, puis augmente jusque 300°C à une vitesse de 40 °C/min. La colonne reste ensuite à cette température pendant 11 minutes, pour arriver à un total de 20 minutes. En sortie de colonne, l'échantillon est dirigé vers le détecteur choisi, c'est-à-dire soit le spectromètre de masse (en passant au préalable par une transition à 200°C) dans notre cas. Un « *solvent delay* » à 2.5 min a été appliqué, afin de ne pas visualiser le pic du benzène dont le temps de rétention est d'environ 2.2 min.

Dans cette étude, nous n'avons considéré que les molécules identifiées par la base de données NIST ayant un indice de confiance supérieur à 90%. Les pics du chromatogramme ayant un score inférieur à 90% n'ont pas été identifiés. De plus, aucune vérification et comparaison avec un produit commercial n'a été faite sur les identifications données par la base de données NIST, par manque de temps.

III. Résultats

Les expériences présentées dans cette partie ont été menées à différents temps de réaction qui seront mentionnés dans chaque cas, à cause de problèmes rencontrés parfois pendant l'expérience, obligeant à raccourcir le temps de réaction.

De plus, par manque de temps, les expériences n'ont pas pu être répétées, et les résultats sont donc à considérer avec précaution.

1. Carbonylation du benzène à partir du CO_2

i. Conditions expérimentales

La carbonylation du benzène à partir du CO_2 a d'abord été étudiée, faisant suite aux précédents résultats obtenus par notre équipe 2PM et présentés en introduction de ce chapitre (Figure 115). La carbonylation du benzène et du cyclohexane à partir du CO_2 n'avait pas abouti. Ici, nous avons voulu savoir si l'ajout d'argon pouvait permettre d'améliorer la carbonylation du benzène (Figure 123), puisqu'il a été montré dans le Chapitre 2 qu'il améliorait la décomposition du CO_2 en CO. Nous avons émis l'hypothèse que si une plus grande quantité de CO est formée grâce à l'ajout d'argon, la carbonylation du benzène pourrait avoir lieu.

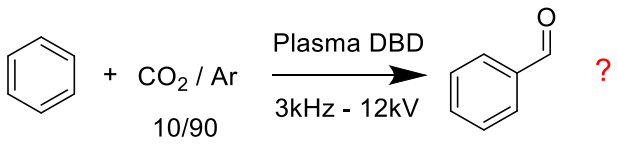


Figure 123: Réaction étudiée entre le benzène et le mélange gazeux CO_2/Ar

Cette expérience a été faite avec un mélange de gaz composé de 90% d'argon et de 10% de CO_2, dont les débits étaient respectivement de 2.25 mL/min et 0.25 mL/min. La phase liquide correspond au benzène pur. Le rapport molaire benzène/CO_2 globale est de 15 dans cette configuration selon le calcul suivant :

$$\left(\frac{F_{Benzène}}{F_{CO2}}\right)_{global} = \frac{C_{benzène}\left(\frac{mol}{L}\right) \times Q_{liq}\left(\frac{\mu L}{min}\right) \times 1.10^{-3} \times 22.4}{Q_{CO2}\left(\frac{mL}{min}\right)}$$

Où F_{CO2} et $F_{Benzène}$ sont respectivement les débits molaires de CO_2 et du benzène, $C_{benzène}$ est la concentration du benzène dans la phase liquide, Q_{CO2} et Q_{liq} les débits volumiques de CO_2 et de liquide respectivement.

Dans ces conditions, pour les débits de gaz et de liquide employés, le benzène est en large excès par rapport au CO_2.

En utilisant la loi de Raoult, la fraction molaire de benzène dans la phase gazeuse peut-être également calculée. D'après le calcul ci-dessous, elle est de 0.24.

$$x^{g}_{Benzène} = \frac{x^{l}_{Benzène} \times P^{sat}_{Benzène}}{P}$$

Où $x^{g}_{Benzène}$ est la fraction molaire de benzène dans la phase gazeuse, P est la pression totale du système (que l'on suppose être égale à 1 bar), $x^{l}_{Benzène}$ est la fraction molaire de benzène dans la phase liquide (égale à 1 dans ce cas), $P^{sat}_{Benzène}$ est la pression de vapeur saturante du benzène à la température du système. Pour une température de 38°C (voir ci-après), la pression de vapeur saturante du benzène est d'environ 0.24 bar.

Le rapport molaire benzène/CO_2 dans la phase gaz est de 3.2 d'après :

$$\left(\frac{F_{Benzène}}{F_{CO2}}\right)_{gaz} = \frac{10\, x^{g}_{Benzène}}{1 - x^{g}_{Benzène}}$$

Le facteur 10 provient du rapport de dilution du CO_2 dans l'argon. On remarque alors que le benzène est toujours en excès par rapport au CO_2, même dans la phase gazeuse.

Une décharge plasma a été générée à une fréquence de 3 kHz et une tension de 12 kVpp (soit les paramètres précédemment optimisés dans le Chapitre 2 pour la décomposition du CO_2 en CO et pour le couplage des deux microréacteurs) pendant 30 min.

ii. Résultats

La température stabilisée du microréacteur était de 38°C, et la puissance de 626 mW.

La phase gazeuse a été analysée par µGC et les résultats sont présentés dans le Tableau 24. On remarque que du CO est produit en plus faible quantité (environ 1%) que lors de la décomposition du CO_2 en CO par plasma DBD (environ 1.6%) pour la même valeur de tension et de fréquence. Cependant, la puissance dans les deux cas est différente : alors qu'elle est de 626 mW en présence de benzène, elle est seulement de 284 mW en gaz seul CO_2/Ar. Ceci peut s'expliquer par l'ionisation du benzène sous l'effet du plasma, qui crée d'avantage d'électrons dans la phase gazeuse. En effet, d'après les calculs présentés précédemment, une fraction non négligeable de benzène passe en phase gazeuse. De plus, l'argon ayant une énergie d'ionisation de 15.8 eV [181], et le benzène ayant une énergie d'ionisation de 9.6 eV [252], il est plus facile de d'ioniser le benzène. La puissance du plasma étant directement liée à la quantité d'électrons présents dans la phase gazeuse, il est donc logique d'observer une augmentation de la puissance en présence de benzène. Il se pourrait également que la présence de liquide altère la mesure de la puissance, mais cette question n'a pas été approfondie pour le moment. La quantité plus faible de CO formé en présence de benzène pourrait s'expliquer par le fait qu'une

partie de l'énergie de décharge est utilisée pour la formation des produits obtenus en phase liquide (Figure 124), laissant moins d'énergie pour convertir le CO_2 en CO.

Molécule	CO	CO_2	H_2	N_2	O_2
Concentration volumique (%)	0.9 ± 0.4	10.0 ± 0.3	0.50	0.04	0.01

Tableau 24: Résultats de l'analyse par µGC de la phase gazeuse pour la carbonylation du benzène à partir du CO_2 par plasma. Conditions expérimentales : benzène liquide injecté à 15 µL/min, CO2/Ar 10/90 injecté à 2.5 mL/min, tension de 12 kVpp à 3 kHz.

Sur le chromatogramme GC-MS présenté sur la Figure 124 issu de l'analyse de la phase liquide, on observe des produits d'auto-réaction mais aucun produit de carbonylation.

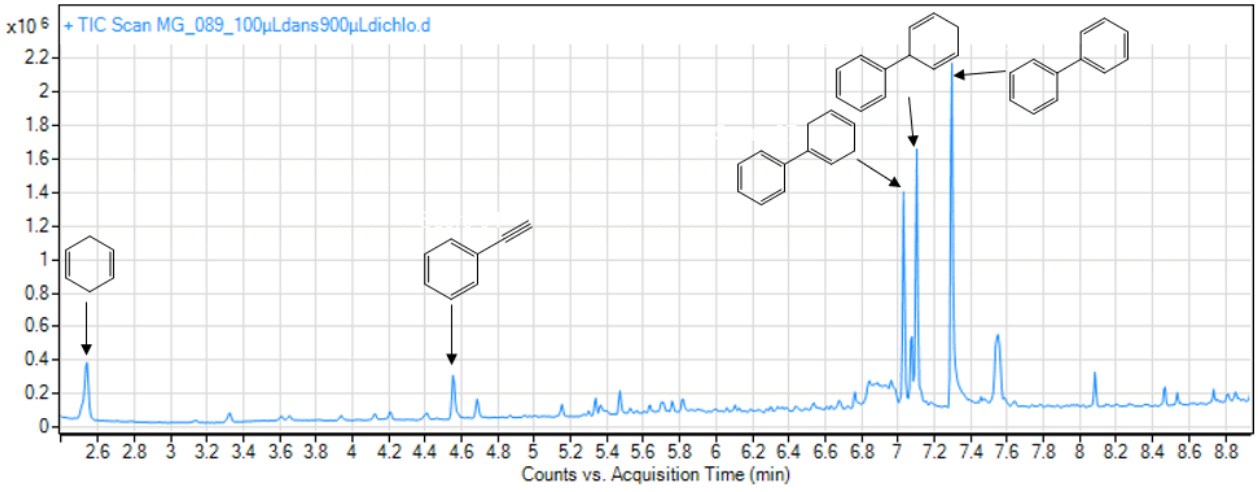


Figure 124: Chromatogramme GC-MS de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : benzène liquide injecté à 15 µL/min, CO2/Ar 10/90 injecté à 2.5 mL/min, tension de 12 kVpp à 3 kHz.

Nous avons, dans l'ordre de sortie du chromatogramme GC-MS, le cyclohexa-1,4-diene (t_r = 2.5 min) la phényléthyne (t_r = 4.55 min), et trois dimères, le 2,5-dihydro-1,1'-biphenyle (t_r = 7.05 min), le 1,4-dihydro-1,1'-biphenyle (t_r = 7.1 min), et le biphényle (t_r = 7.3 min). Une fois les deux radicaux phényl recombinés, les isomères 2,5-dihydro-1,1'-biphenyle et 1,4-dihydro-1,1'-biphenyle sont obtenus par l'hydrogénation du radical phényl par la suite. Par ailleurs, la formation des trois dimères provoque la formation de dihydrogène, ce qui explique la quantité de H_2 obtenu par analyse µGC. La phényléthyne est une autre forme de dimérisation, et on suppose qu'elle est issue de la réaction du benzène avec l'acétylène C_2H_2. L'acétylène, lui,

serait issu de la décomposition du benzène par plasma, comme l'observent Ogata et al. dans un plasma d'air [226].

En comparant ces résultats à ceux obtenus lors de la réaction plasma entre le benzène et le CO_2 pur réalisée dans des travaux antérieurs (Figure 115b) [179], on observe que les mêmes molécules sont synthétisées à l'exception du phénol, pouvant s'expliquer par la trop faible quantité de CO_2 et de CO dans le cas présent, empêchant l'oxydation du benzène. Ainsi, l'ajout d'argon n'a pas permis d'améliorer les résultats précédemment obtenus pour réaliser la carbonylation du benzène à partir du CO_2.

De plus, l'observation de l'écoulement gaz/liquide à la caméra CCD a montré un écoulement instable. Grâce au débitmètre à bulle installé en aval du microréacteur, il a été constaté par moment que le gaz ne sortait plus du microréacteur, il se compressait, et parfois il sortait avec un débit de 4 mL/min, relâchant la pression. L'expérience n'a pu durer que 30 min car au bout de ce temps, le microréacteur s'est bouché. Nous pouvons supposer que cela a été causé par des réactions s'apparentant à de la polymérisation radicalaire. A noter que ce problème de bouchage est apparu plusieurs fois, suggérant que la chimie du plasma du benzène est plus délicate à mettre en œuvre en microréacteur. Par la suite, un protocole de nettoyage a été mis en place, permettant de déboucher le microréacteur. Successivement, un mélange de méthanol et de dichlorométhane (50 :50), de l'acétone, de l'acétonitrile, puis du DMSO, ont été passés dans le microréacteur, dans un sens et dans l'autre.

iii. Interprétation des résultats

Puisque la réaction s'apparente à un plasma d'argon et du benzène en écoulement biphasique, essayons de voir quelles réactions interviennent, au vu des produits obtenus.

Comme il a été expliqué dans la section [Chapitre 2 – I – 2 – iv], des espèces réactives générées par le plasma d'argon ainsi que de l'oxygène atomique sont produits lorsqu'une décharge est générée dans un mélange Ar/CO_2. A partir de là, les réactions radicalaires possibles pouvant expliquer les produits obtenus sont :

$$(R26) \quad C_6H_6 + Ar^* \rightarrow C_6H_5^{\bullet} + H^{\bullet}$$

$$(R27) \quad C_6H_6 + H^{\bullet} \rightarrow C_6H_7^{\bullet}$$

$$(R28) \quad C_6H_5^{\bullet} + C_6H_5^{\bullet} \rightarrow C_{12}H_{10}\ (biphényle)$$

$$(R29) \quad C_6H_5^{\bullet} + C_6H_7^{\bullet} \rightarrow C_{12}H_{12}\ (dihydro\ biphényle)$$

$$(R30) \quad C_{12}H_{12} + X \rightarrow C_2H_2 + fragments\ (acétylène)$$

$$(R31) \quad C_2H_2 + X \rightarrow C_2H_1^{\bullet}$$

$$(R32) \quad C_2H_1^{\bullet} + C_6H_5^{\bullet} \rightarrow C_8H_6\ (phényléthyne)$$

Où X = Ar*, Ar^+, e^-, $H^\bullet$ ou $C_6H_5^\bullet$

En présence de CO et de O_2, les réactions suivantes pourraient également avoir lieu :

$$(R33)\ \ C_6H_5^\bullet + CO \leftrightarrow C_6H_5C^\bullet O$$

$$(R34)\ \ C_6H_5C^\bullet O + H^\bullet \rightarrow C_6H_5CHO\ (benzaldéhyde)$$

$$(R35)\ \ C_6H_5C^\bullet O + C_6H_5^\bullet \rightarrow C_6H_5COC_6H_5\ (benzophénone)$$

$$(R36)\ \ C_6H_5C^\bullet O + C_6H_7^\bullet \rightarrow C_6H_5COC_6H_7$$

$$(R37)\ \ H^\bullet + CO \rightarrow HC^\bullet O$$

$$(R38)\ \ C_6H_5^\bullet + HC^\bullet O \rightarrow C_6H_5CHO\ (benzaldéhyde)$$

$$(R39)\ \ C_6H_5^\bullet + O_2 \rightarrow C_6H_5OO^\bullet$$

$$(R40)\ \ C_6H_6 + C_6H_5O^\bullet \rightarrow C_6H_5^\bullet + C_6H_5OH$$

$$(R41)\ \ C_6H_5OO^\bullet \rightarrow C_6H_5O^\bullet + O^\bullet$$

$$(R42)\ \ 2\ C_6H_5O^\bullet \rightarrow C_6H_5OOH_5C_6\ (benzil)$$

Nous n'avons cependant pas obtenu les produits carbonylés ou oxydés issus des réactions (R33) à (R42), sans doute en raison des trop faibles concentrations en CO et O_2 dans la phase gazeuse.

2. Carbonylation du benzène à partir du CO

i. Conditions expérimentales

La carbonylation du benzène à partir du CO pur a ensuite été étudiée (Figure 125), faisant suite aux précédents résultats obtenus par notre équipe 2PM et présentés en introduction de ce Chapitre (Figure 116), afin de savoir si le benzaldéhyde pouvait être formé grâce aux réactions impliquant CO détaillées dans la section précédente. En effet l'utilisation de CO pur permettra d'augmenter la concentration des radicaux $HC^\bullet O$ et $C_6H_5C^\bullet O$.

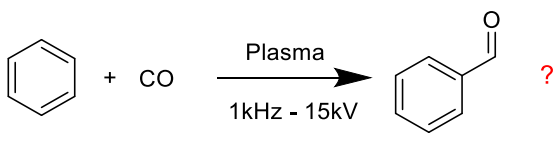


Figure 125: Réaction étudiée entre le benzène et le CO

Cette expérience a été faite avec du CO pur, avec un débit total de 2.5 mL/min, et le benzène comme phase liquide.

Dans cette configuration, le ratio molaire de benzène/CO global est d'environ 1.51, selon le même calcul présenté précédemment.

En utilisant la loi de Raoult, la fraction molaire du benzène dans la phase gaz est 0.24, et le ratio molaire de benzène/CO dans la phase gazeuse est de 0.32, selon les calculs suivants :

$$\left(\frac{F_{Benzène}}{F_{CO}}\right)_{gaz} = \frac{x^{g}_{Benzène}}{1 - x^{g}_{Benzène}} = \frac{\frac{x^{l}_{Benzène} \times P^{sat}_{Benzène}}{P}}{1 - \frac{x^{l}_{Benzène} \times P^{sat}_{Benzène}}{P}}$$

Une décharge plasma a été générée à une fréquence de 1 kHz et une tension de 15 kVpp pendant 20 min. Le choix d'utiliser une fréquence et une tension plus douces pour la suite des expériences s'explique par le fait qu'il n'était plus question de décomposer le CO_2 en CO, partant directement du CO pur.

ii. Résultats

La température stabilisée du microréacteur était de 37°C, et la puissance de 144 mW. Cette différence de puissance par rapport à l'expérience précédente (626 mW) provient du couple tension/fréquence utilisé différent, mais aussi du fait que l'argon, présent en grande quantité, produisait une plus grande quantité d'électrons en raison de son coefficient d'ionisation de Townsend α plus élevé, comme il a été expliqué à la section [Chapitre 2 – II – 1 – ii].

La phase gazeuse a été analysée par µGC et les résultats sont présentés dans le Tableau 25. Rappelons que ces valeurs sont à manipuler avec précaution au vu de la courbe de calibration du CO non adaptée pour de telles quantités de CO, et des calibrations très approximatives de O_2 et N_2. Concernant la concentration volumique de O_2, il est difficile de discerner le dioxygène provenant de fuites d'air potentielles au niveau du branchement seringue-µGC lors de l'injection de l'échantillon de gaz, et le dioxygène créé par la décomposition du CO par plasma DBD. Cependant, la mesure de N_2 peut nous aider dans l'interprétation des résultats. En supposant que tout le N_2 provienne d'une fuite d'air au niveau du branchement seringue-µGC (puisque qu'aucune source d'azote n'est présente dans le mélange réactionnel gaz/liquide), et en se basant sur la proportion N_2/O_2 de l'air de 78/21, on peut estimer la quantité de O_2 provenant de la fuite d'air à environ 1.0%. De ce fait, 0.3% de O_2 serait créé par le plasma de CO, ce qui est logique car le CO se casse difficilement dans la décharge (ΔH = 1070 kJ/mol). La faible quantité de H_2 produite peut s'expliquer par les réactions d'addition rapides des radicaux $H^{\bullet}$ sur le benzène largement présent sous forme vapeur dans la phase plasma.

Molécule	CO	H_2	N_2	O_2
Concentration volumique (%)	94.6	0.2	3.9	1.3

Tableau 25: Résultats de l'analyse par µGC de la phase gazeuse pour la carbonylation du benzène à partir du CO_2 par plasma. Conditions expérimentales : benzène liquide injecté à 15 µL/min, CO pur injecté à 2.5 mL/min, tension de 15 kVpp à 1 kHz.

On voit sur le chromatogramme GC-MS sur la Figure 126 que dans ces conditions plusieurs produits carbonylés sont formés, notamment le benzaldéhyde qui est le pic le plus haut (réaction R34 et R38). Il est donc possible de carbonyler le benzène par le plasma, comme cela avait déjà été montré lors des travaux précédents (Figure 116b). On voit également que les produits de dimérisation, contenant ou non le CO, sont présents en quantité importante. La benzophénone est obtenue via la réaction (R35) et le benzil (Ph-CO-CO-Ph) via la réaction (R42). En raison de la présence de O_2, du phénol est également produit par hydroxylation du benzène (réaction R40).

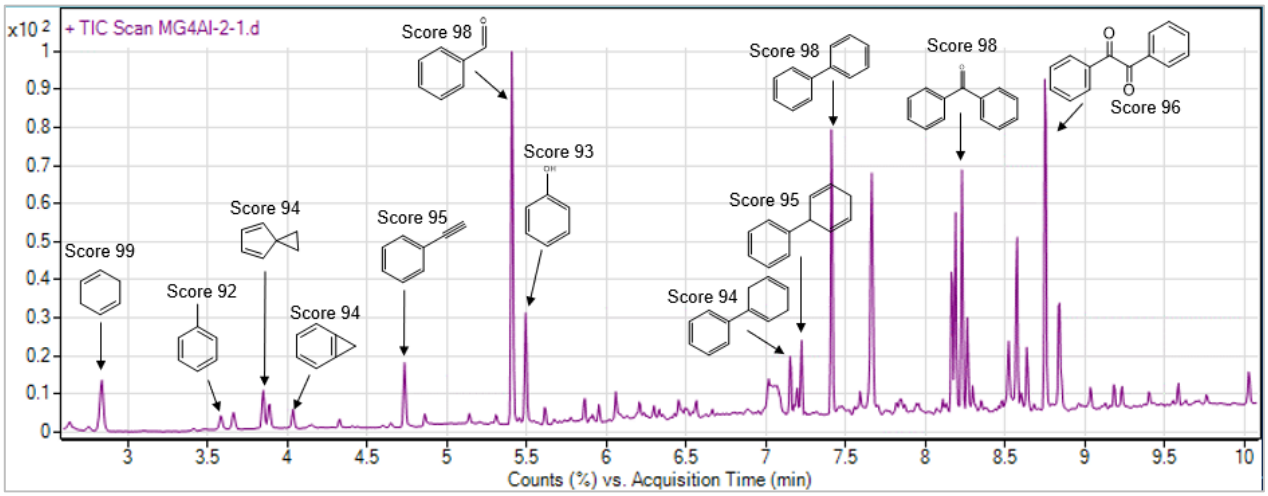


Figure 126: Chromatogramme GC-MS de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : benzène liquide injecté à 15 µL/min, CO pur injecté à 2.5 mL/min, tension de 15 kVpp à 1 kHz.

En comparant ces résultats à ceux obtenus lors de la réaction plasma entre le benzène et le CO pur réalisée dans des travaux antérieurs (Figure 116b), on observe que les mêmes molécules sont synthétisées, mais que dans le cas présent, nous avons réussi à obtenir majoritairement le benzaldéhyde. La sélectivité plus grande du benzaldéhyde dans notre étude, comparée aux résultats de la Figure 116b, pourrait s'expliquer par des conditions expérimentales différentes : microréacteur, tension, fréquence, débits de gaz et de liquide. Notamment il est possible que la température dans le canal ait été plus grande lors des travaux antérieurs, ce qui aurait pu conduire à une concentration de benzène en phase vapeur plus élevée, et donc favoriser les réactions de dimérisation.

3. Aminocarbonylation du benzène à partir du CO

Fort du succès de la carbonylation directe du benzène par le CO par voie plasma, nous avons ensuite voulu étudier l'ajout d'une amine en phase liquide, pour étudier la réaction d'aminocarbonylation du benzène et de la N-hexylamine par le CO selon le schéma réactionnel ci-dessous. Deux ratios molaires benzène/N-hexylamine différents ont été utilisés afin d'étudier son influence sur la sélectivité de la réaction d'aminocarbonylation : $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 100$ et $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 10$. Le ratio molaire favorisant la réaction d'aminocarbonylation a ensuite été gardé en utilisant un refroidisseur afin de limiter l'évaporation du benzène, et donc les réactions de dimérisation en phase gaz.

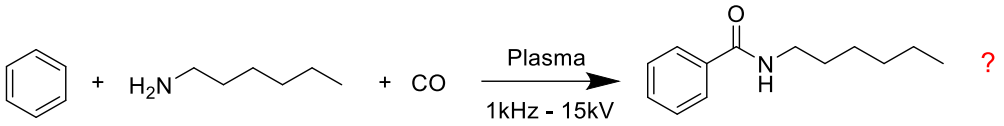


Figure 127 : Réaction étudiée entre le benzène, la N-hexylamine et le CO

i. Réaction avec n(benzène)/n(N-hexylamine)=100

Conditions expérimentales

La phase liquide injectée dans le microréacteur a été préparée en mélangeant la N-hexylamine sous forme liquide avec le benzène, selon les quantités indiquées dans le Tableau 26 ci-dessous.

	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mmol)	Volume (mL)	Volume (µL)	Concentration (mmol/mL)
N-hexylamine (l)	101.19	0.33	0,0434	43.4	0.11
Benzène (l)	78.11	33.5	3	3000	11.02

Tableau 26: Quantités de matière utilisées pour la préparation de la phase liquide pour la réaction d'aminocarbonylation du benzène et de la N-hexylamine par plasma, avec $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 100$

Cette expérience a été faite avec du CO pur, avec un débit total de 2.5 mL/min. Dans cette configuration, le ratio molaire de benzène/CO global est d'environ 1.48, la fraction molaire de benzène dans la phase gaz de 0.24, et le ratio molaire de benzène/CO dans la phase gazeuse de 0.31, d'après les calculs présentés précédemment.

Une décharge plasma a été générée à une fréquence de 1 kHz et une tension de 15 kVpp pendant 45 min.

Résultats

La température stabilisée du microréacteur était d'environ 40°C, et la puissance d'environ 200 mW. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles de l'expérience précédente avec le benzène pur (37°C et 146 mW) pour le même couple tension/fréquence, pouvant s'expliquer par la mise en œuvre d'une chimie du plasma intensifiée due à la présence de l'amine.

La phase gazeuse a été analysée par µGC et les résultats sont présentés dans le Tableau 27. Concernant les concentrations volumiques de O_2 et de N_2, il est difficile de distinguer leur provenance, entre des fuites d'air potentielles au niveau du branchement seringue-µGC lors de l'injection de l'échantillon de gaz, et leur création par les décharges plasma sur le CO et la N-hexylamine, fournissant respectivement une source d'oxygène et d'azote. La faible quantité de H_2 produite peut s'expliquer de la même façon que précédemment.

Molécule	**CO**	**H_2**	**N_2**	**O_2**
Concentration volumique (%)	95.1	0.2	3.6	1.1

Tableau 27: Résultats de l'analyse par µGC de la phase gazeuse pour la carbonylation du benzène à partir du CO par plasma, avec $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 100$. *Conditions expérimentales : phase liquide injecté à 15 µL/min, CO pur injecté à 2.5 mL/min, tension de 15 kVpp à 1 kHz.*

La phase liquide a été analysée par GC-MS en utilisant une méthode différente afin de mieux séparer les composés. Au lieu d'augmenter la température à une vitesse de 40°C/min comme pour les deux précédentes analyses, une vitesse de 5°C/min a été appliquée pour atteindre une température de 300°C. La colonne reste ensuite à cette température pendant 5 minutes, pour arriver à un total de 58 minutes. On voit sur le chromatogramme GC-MS reporté sur la Figure 128 que le produit (E)-N-hexyl-1-phenylmethanimine (que l'on nommera imine **3**) est majoritaire, mais l'amide N-hexylbenzamide (que l'on nommera amide **2**) est également formé.

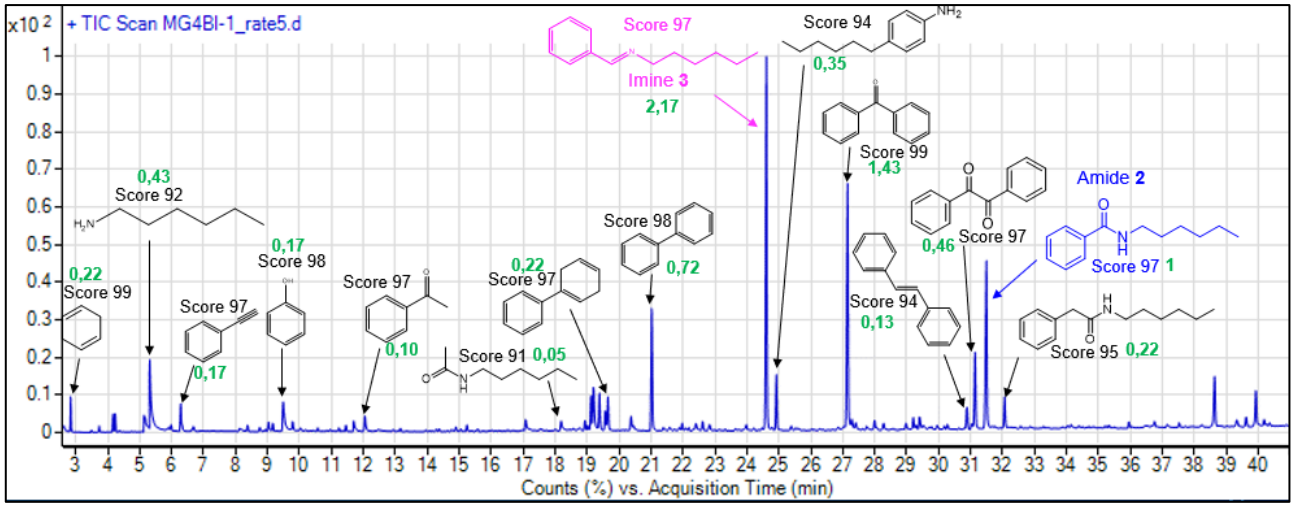


Figure 128: Chromatogramme GC-MS de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : benzène et N-hexylamine dans un ratio molaire de 100 :1, injecté à 15 µL/min, CO pur injecté à 2.5 mL/min, tension de 15 kVpp à 1 kHz.

Pour comparer ces résultats avec l'expérience suivante dont le ratio molaire benzène/N-hexylamine est de 10, le rapport de la hauteur de chaque pic sur la hauteur du pic de l'amide **2** (t_r= 31.5 min) $\frac{hauteur\ du\ pic\ X}{hauteur\ du\ pic\ de\ l'amide\ \mathbf{2}}$ a été calculé et apparait en vert sur la Figure 128.

Interprétations des résultats

La méthode classique de formation d'une imine consiste à faire réagir un composé carbonylé (aldéhyde ou cétone) sur une amine primaire par catalyse acide, l'électrophilie de l'atome de carbone du groupe carbonyle est ainsi augmentée par protonation. La réaction est favorisée par l'élimination de l'eau du milieu au fur et à mesure de sa formation. Le mécanisme réactionnel par voie chimique conventionnelle est détaillé sur la Figure 129. Dans notre cas, le composé carbonylé pourrait être le benzaldéhyde formé au préalable par mécanisme radicalaire présenté précédemment (réaction R34 et R38). En effet, comme indiqué sur la Figure 128, il n'y a pas de benzaldéhyde présent dans le milieu réactionnel lorsque l'amine est présente, ce qui pourrait indiquer sa consommation pour former l'imine.

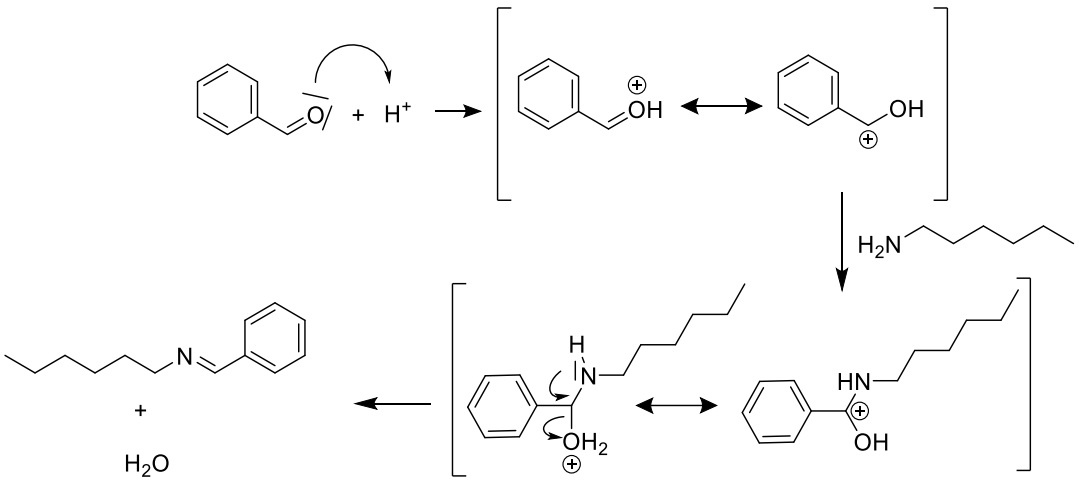


Figure 129: Mécanisme réactionnel de la formation de l'imine 3 par voie conventionnelle

Si la réaction se fait par voie radicalaire, un mécanisme radicalaire potentiel pourrait être :

$$(R43) \quad C_6H_6 + (R^* \, ou \, e^-) \rightarrow CH_3^{\bullet} + fragments$$

$$(R44) \quad C_6H_5^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \rightarrow C_6H_5CH_3$$

$$(R45) \quad C_6H_5CH_3 + (R^* \, ou \, e^- ou \, H^{\bullet}) \rightarrow C_6H_5CH_2^{\bullet} + H^{\bullet}$$

$$(R46) \quad NH_2C_6H_{13} \rightarrow N^{\bullet}HC_6H_{13} + H^{\bullet}$$

$$(R47) \quad C_6H_5CH_2^{\bullet} + N^{\bullet}HC_6H_{13} \rightarrow C_6H_5CH_2NHC_6H_{13}$$

$$(R48) \quad C_6H_5CH_2NHC_6H_{13} + H^+ \rightarrow C_6H_5CHNC_6H_{13} + H_2$$

Le benzène étant présent en quantité non négligeable dans la phase gazeuse, des ions H^+ pourraient être créés sous l'effet du plasma. De ce fait, nous ne pouvons pas exclure la voie chimique conventionnelle pour la formation de l'imine **3**. Il est cependant difficile à ce stade de savoir si la formation de l'imine se fait par voie classique ou par voie radicalaire.

Le deuxième produit majoritaire est la benzophénone $C_{13}H_{10}O$ issue de la réaction de recombinaison entre un radical phényl et un radical benzoyle (réaction R35).

Ensuite, on constate que la réaction d'aminocarbonylation entre le benzène, la N-hexylamine et le CO a eu lieu, et le produit issu de cette réaction, la N-hexylbenzamide, est présent en quantité non négligeable. Il est donc possible de mener une réaction d'aminocarbonylation initiée par plasma, sans catalyseur, entre le benzène et la N-hexylamine. Pour expliquer la formation de l'amide **2**, on peut envisager une oxydation du radical acyl en ion acylium, lequel peut être piégé par l'amine.

Le mécanisme pourrait être :

$$(R38)\quad C_6H_5C^{\bullet}O \rightarrow C_6H_5C^{+}O + e^{-}$$

$$(R39)\quad C_6H_5C^{+}O + NH_2C_6H_{13} \rightarrow C_6H_5CHNC_6H_{13}$$

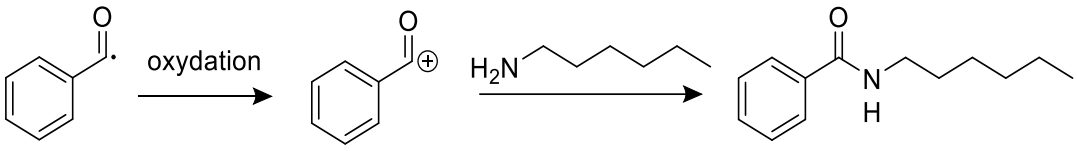


*Figure 130: Mécanisme réactionnel envisagé pour la formation de l'amide **2***

D'autre part, l'amide **2** pourrait aussi se former par mécanisme radicalaire :

$$(R40)\quad C_6H_5C^{\bullet}O + N^{\bullet}HC_6H_{13} \rightarrow C_6H_5CHNC_6H_{13}$$

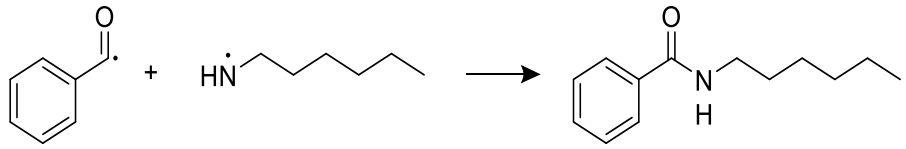


Figure 131: Mécanisme réactionnel envisagé pour la formation de l'amide 2

Enfin, il se forme toujours les produits de dimérisation du benzène, avec incorporation ou non du CO.

ii. Réaction avec n(benzène)/n(N-hexylamine)=10

Conditions expérimentales

Une phase liquide a été préparée en mélangeant la N-hexylamine sous forme liquide avec le benzène, selon les quantités indiquées dans le Tableau 28.

	Masse molaire (g/mol)	Quantité de matière (mmol)	Volume (mL)	Volume (µL)	Concentration (mmol/mL)
N-hexylamine (l)	101.19	3.3	0.4337	433.7	0.96
Benzène (l)	78.11	33.5	3	3000	9.77

Tableau 28: Quantités de matière utilisées pour la préparation de la phase liquide pour la réaction d'aminocarbonylation du benzène par plasma, avec $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 10$

Cette expérience a été menée avec du CO pur, avec un débit total de 2.5 mL/min. Dans cette configuration, le ratio molaire benzène/CO global est d'environ 1.31, et le ratio molaire de benzène/CO dans la phase gazeuse de 0.28, et la fraction molaire de benzène dans la phase gazeuse de 0.22 selon les calculs présentés précédemment.

Une décharge plasma a été générée à une fréquence de 1 kHz et une tension de 15 kVpp pendant 45 min.

Résultats

La température stabilisée du microréacteur était d'environ 39°C, et la puissance d'environ 244 mW. Ces valeurs sont sensiblement identiques à celles de l'expérience précédente avec $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 100$ (40°C et 200 mW) pour les mêmes conditions expérimentales.

La phase gazeuse a été analysée par µGC et les résultats sont présentés dans le Tableau 29. Comme l'expérience précédente avec $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 100$, il est difficile de distinguer la provenance du O_2 et du N_2, entre des fuites d'air potentielles au niveau du branchement seringue-µGC lors de l'injection de l'échantillon de gaz, et leur création par les décharges plasma sur le CO et la N-hexylamine, fournissant respectivement une source d'oxygène et d'azote.

Molécule	**CO**	**H_2**	**N_2**	**O_2**
Concentration volumique (%)	93.3	0.3	4.8	1.6

Tableau 29: Résultats de l'analyse par µGC de la phase gazeuse pour la carbonylation du benzène à partir du CO_2 par plasma, avec $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 10$. Conditions expérimentales : phase liquide injecté à 15 µL/min, CO pur injecté à 2.5 mL/min, tension de 15 kVpp à 1 kHz.

La phase liquide a été analysée par GC-MS en utilisant la même méthode que pour l'expérience avec $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 100$, il est donc possible de comparer les deux expériences entre elles via leur chromatogramme. On voit sur le chromatogramme GC-MS reporté sur la Figure 132 que ce n'est plus l'imine **3**, qui est majoritaire, mais le produit issu de l'amide **2**. Ainsi, en augmentant le rapport molaire N-hexylamine/benzène, il est possible de favoriser la réaction d'aminocarbonylation devant la formation de l'imine et la formation de la benzophénone $C_{13}H_{10}O$. On voit également apparaitre de nouveaux produits impliquant la N-hexylamine, en raison de l'augmentation de la quantité de N-hexylamine. Cependant, il y a de nombreux pics sur le chromatogramme, en quantité non négligeable (notamment aux temps de rétention de 19 et 36 min), qui n'ont pas été identifiés par la base de données NIST.

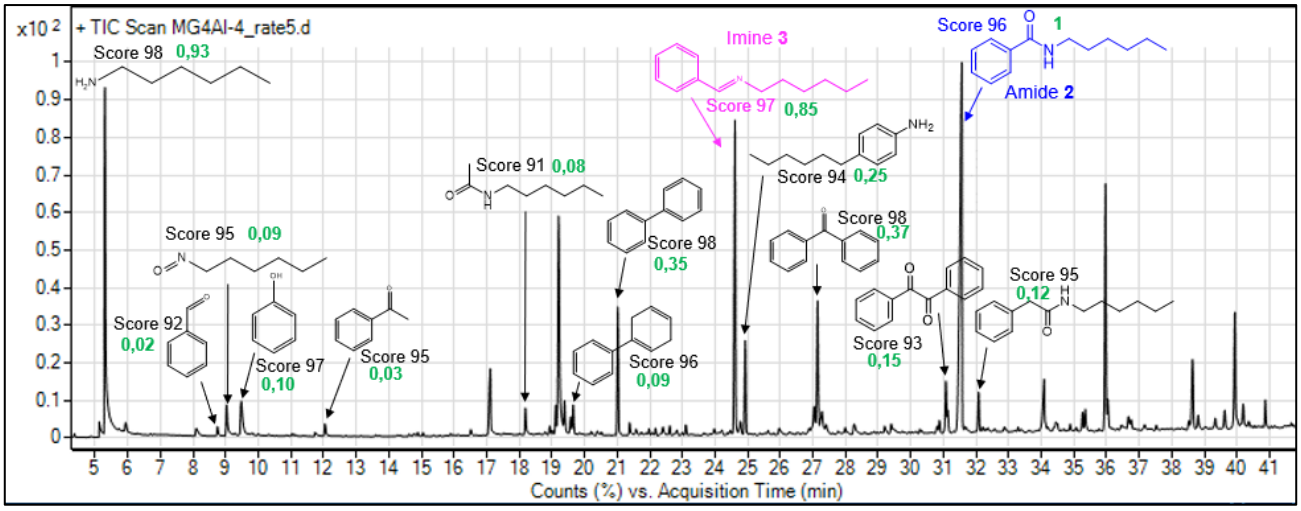


Figure 132: Chromatogramme GC-MS de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : benzène et N-hexylamine dans un ratio molaire de 10 :1, injecté à 15 µL/min, CO pur injecté à 2.5 mL/min, tension de 15 kVpp à 1 kHz.

Pour comparer ces résultats avec l'expérience précédente où $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 100$ (voir paragraphe suivant), le rapport de la hauteur de chaque pic sur la hauteur du pic de l'amide **2** (t_r= 31.5 min) $\frac{hauteur\ du\ pic\ X}{hauteur\ du\ pic\ de\ l'amide\ \mathbf{2}}$ a été calculé et apparait en vert sur la Figure 132.

De plus, on a observé à la caméra CMOS que l'interface gaz/liquide était irrégulière à l'entrée du réacteur (Figure 133), et que l'écoulement gaz/liquide n'était pas stable. Parfois, le liquide bloquait dans les microcanaux, faisant office de bouchon, empêchant la circulation du gaz. Nous pouvons émettre l'hypothèse que les molécules organiques créées ont généré un dépôt sur les parois internes des microcanaux, et par accumulation, a provoqué un bouchage. De plus amples analyses seraient nécessaires pour le confirmer. Cela reprend le constat déjà fait pour la carbonylation par plasma du benzène à partir du CO_2, suggérant que la chimie du plasma du benzène est délicate à mettre en œuvre en microréacteur.

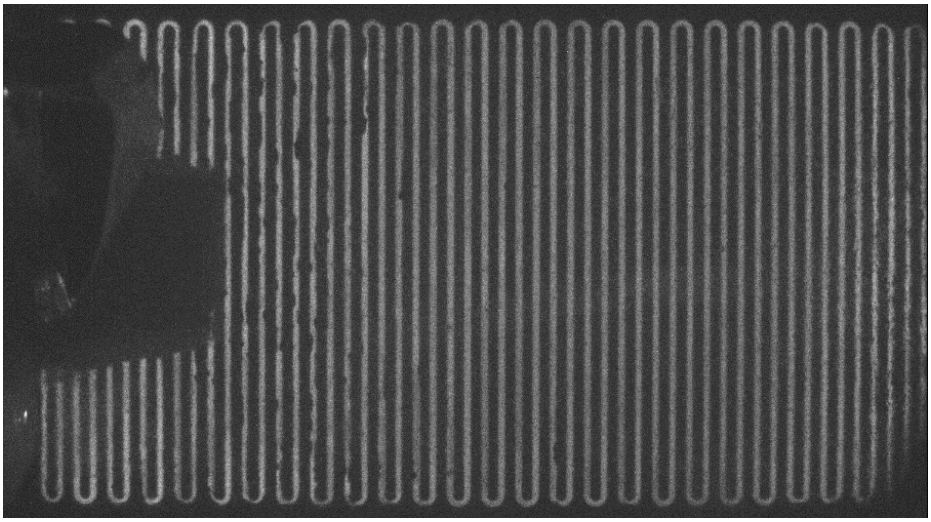


Figure 133: Photographie réalisée avec la caméra CMOS d'une décharge plasma dans le microréacteur BiFlow 2.7 lors de la réaction entre le benzène, la N-hexylamine et le CO. Conditions expérimentales : benzène et N-hexylamine dans un ratio molaire de 10 :1, injecté à 15 µL/min, CO pur injecté à 2.5 mL/min, tension de 15 kVpp à 1 kHz.

iii. Comparaison des deux expériences

Les deux expériences d'aminocarbonylation entre le benzène, le CO et la N-hexylamine, effectuées avec un rapport molaire benzène/N-hexylamine de 10 et de 100 sont comparées.

En ce qui concerne la phase gazeuse sortante du microréacteur, les deux expériences présentées précédemment sont comparées dans le Tableau 30. Globalement, les compositions sont relativement identiques. Le rapport volumique N_2/O_2 est quasiment identique dans chaque cas, et à peu près égal à 3, mais il n'est pas possible de distinguer leur provenance comme mentionné précédemment.

Molécule	**CO**	**H_2**	**N_2**	**O_2**
Concentration volumique (%) $\frac{\mathbf{n_{benzène}}}{\mathbf{n_{n-hexylamine}}} = \mathbf{10}$	93.3	0.3	4.8	1.6
Concentration volumique (%) $\frac{\mathbf{n_{benzène}}}{\mathbf{n_{n-hexylamine}}} = \mathbf{100}$	95.1	0.2	3.6	1.1

Tableau 30 : Comparaison des concentrations volumiques des gaz obtenus pour les deux expériences menées avec $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 10$ *et* $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 100$

En ce qui concerne la phase liquide sortante du microréacteur, les deux expériences présentées précédemment sont comparées via les ratios $\frac{hauteur\ du\ pic\ X}{hauteur\ du\ pic\ de\ l'amide\ \mathbf{2}}$ de chaque molécule sur l'histogramme présenté sur la Figure 134.

Sur les chromatogrammes GC-MS, nous observons plus de sous-produits d'auto-réaction du benzène, ainsi que de produits de polymérisation du benzène et du CO pour $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 100$, ce qui semble logique puisque moins d'amine est présente pour réagir, et que le benzène est présent en plus grande quantité à la fois dans la phase liquide et dans la phase gazeuse. En revanche, plus de sous-produits (non-identifiés par la base de données NIST) apparaissent pour $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 10$.

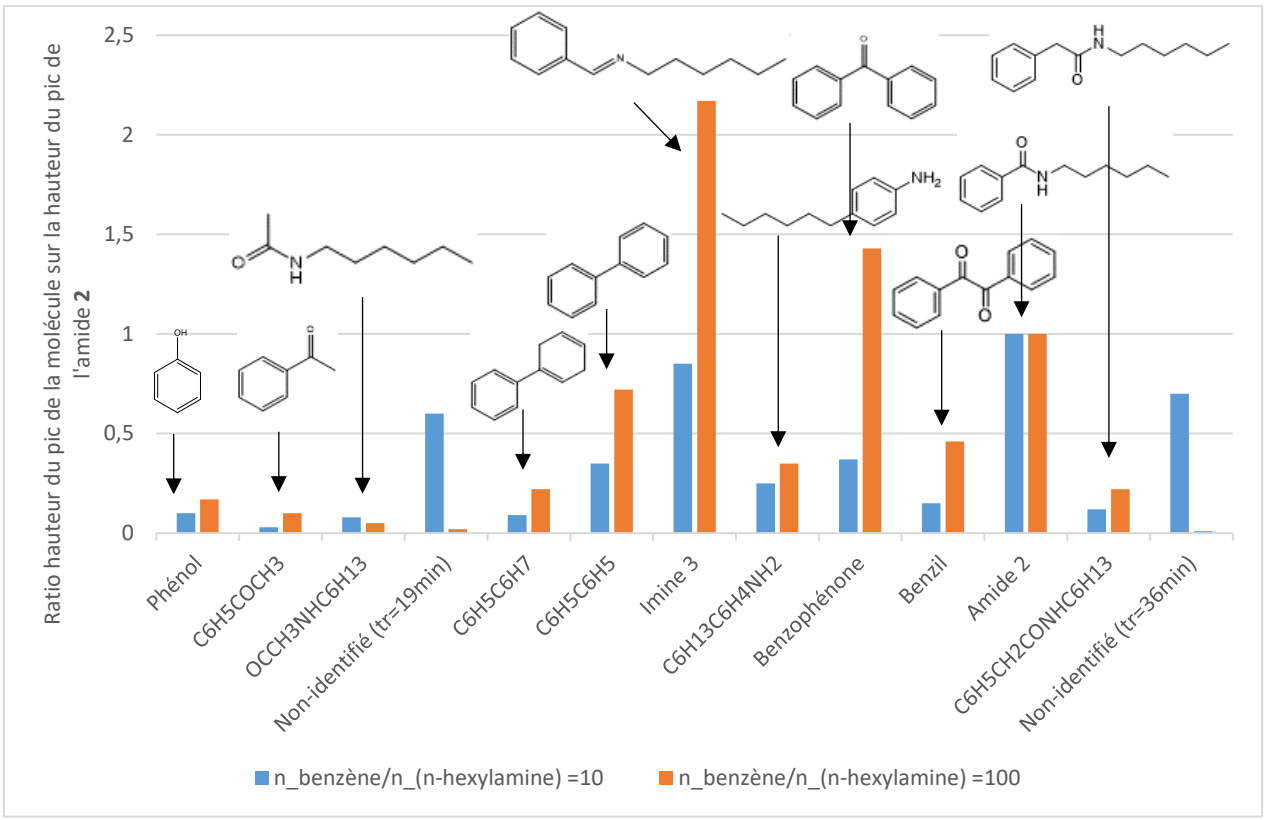


*Figure 134: Comparaison des ratios de la hauteur de pic de chaque molécule du chromatogramme GC-MS sur la hauteur du pic de l'amide **2**. En bleu sont représentés les résultats de la réaction où $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 100$, et en orange sont représentés les résultats de la réaction où $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 10$*

On voit très nettement que la formation de l'imine est favorisée lorsqu'il y a moins d'amine, alors que c'est la réaction d'aminocarbonylation qui est favorisée lorsqu'il y a plus d'amine. Ainsi, si on veut favoriser la réaction d'aminocarbonylation sans avoir de sous-produits de dimérisation du benzène et du CO, il faut privilégier un rapport molaire benzène/N-hexylamine faible.

Ce résultat est plutôt contradictoire avec le mécanisme d'oxydation du radical acyl en ion acylium, et piégeage par l'amine proposé à la Figure 130. En effet, une plus forte quantité d'hexylamine devrait fournir un milieu plus réducteur et donc défavoriser la formation d'ion acylium pour engendrer l'amide. Qui plus est, la plus forte concentration de chaine hexyle devrait augmenter la formation de benzaldehyde (par abstraction d'H du radical acyle à la chaine hexyle) et donc favoriser la formation d'imine (Figure 129). Ce résultat laisserait penser que le mécanisme de formation de l'imine soit de type radicalaire.

Dans le cas des produits indésirables issus du benzène, on constate qu'ils sont moins formés par rapport à l'amide **2** lorsque le ratio molaire benzène/N-hexylamine est faible. C'est l'inverse en revanche pour les deux produits non identifiés aux temps de rétention 19 et 36 minutes. La raison pourrait être que ces produits sont formés uniquement à partir de la N-hexylamine.

iv. Réaction avec n(benzène)/n(N-hexylamine)=10 et refroidisseur

Conditions expérimentales

Le ratio molaire benzène/N-hexylamine favorisant la réaction d'aminocarbonylation, c'est-à-dire le ratio de 10, a été gardé pour l'expérience qui a suivi qui consistait à utiliser un refroidisseur, afin de diminuer la pression de vapeur saturante des substrats.

La pression de vapeur saturante est liée à la tendance des molécules à passer de l'état liquide (ou solide) à l'état gazeux. Plus la pression de vapeur saturante est élevée, plus le composé sous forme liquide aura tendance à s'évaporer. A 40°C, la pression de vapeur saturante du benzène est de 0.24 bar. En supposant que la pression dans le microréacteur soit environ égale à 1 bar, cela implique qu'environ 24% du gaz dans le microréacteur est du benzène. Ainsi, en diminuant la température du microréacteur, on évite une quantité de benzène en phase vapeur trop élevée qui pourrait favoriser les réaction parasites de dimérisation.

Une phase liquide a été préparée en mélangeant la N-hexylamine sous forme liquide avec le benzène, selon les quantités indiquées dans le Tableau 28.

Cette expérience a été faite avec du CO pur, avec un débit total de 2.5 mL/min. Le ratio molaire benzène/CO global est d'environ 1.31.

Cette fois, le microréacteur BiFlow 2.7 recouvert de PDMS a été posé sur un refroidisseur, consistant en un bloc métallique dans lequel de l'eau thermostatée à 4°C circule (Figure 135). Ceci a empêché la visualisation de l'écoulement gaz/liquide à l'intérieur des microcanaux par caméra CCD et/ou de la décharge plasma par caméra CMOS. Le thermocouple a été posé à la surface du PDMS pour mesurer la température sur la couche supérieure de PDMS comme le montre la Figure 135. Etant donné que les épaisseurs de PDMS de part et d'autre du microréacteur sont à peu près égales, la température dans le microréacteur a été estimée comme étant la moyenne entre la température de l'eau thermostatée (4°C) et la température mesurée par le thermocouple.

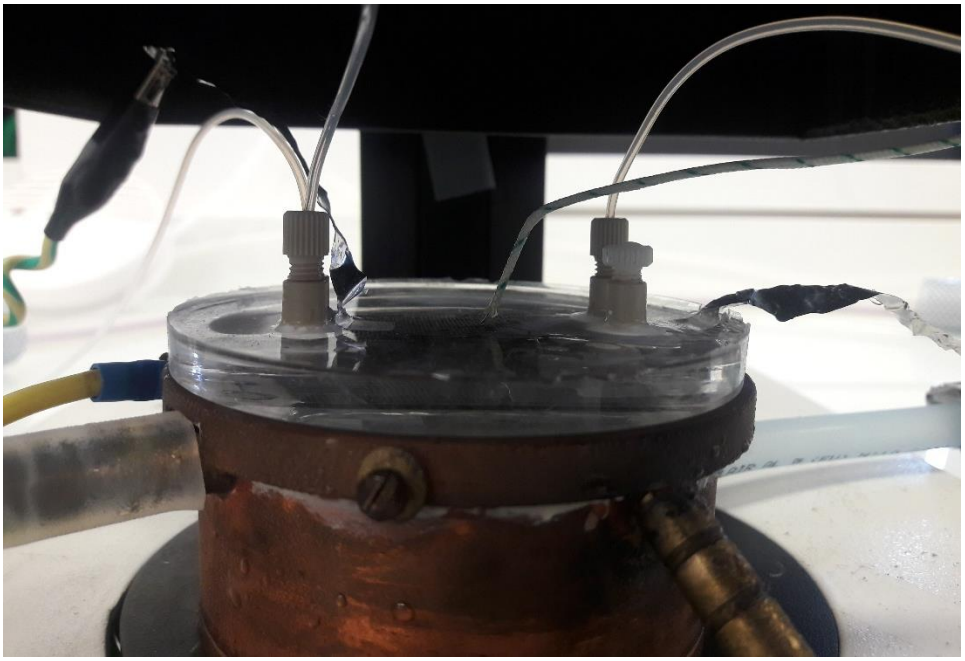


Figure 135 : Photographie du microréacteur BiFlow 2.7 avec électrodes ITO/Au posé sur le refroidisseur

Une décharge plasma a été générée à une fréquence de 1 kHz et une tension de 15 kVpp pendant 45 min.

Résultats

La température lue sur le thermocouple s'est stabilisée au bout de 4 min à environ 26°C, supposant ainsi une température au sein des microcanaux d'environ 15°C en négligeant les résistances thermiques (moyenne entre la température de l'eau thermostatée à 4°C et la température lue sur le thermocouple de 26°C). Dans cette configuration, à 15°C, la pression de vapeur saturante du benzène est de 0.08 bar. Selon les calculs présentés précédemment, le ratio molaire de benzène/CO dans la phase gazeuse n'est donc plus que de 0.08, et la fraction molaire du benzène dans la phase gazeuse de 0.07. Il n'a pas été possible de diminuer d'avantage la température du microréacteur à cause de la température du liquide de refroidissement déjà au minimum. De plus, cela aurait pu causer de la condensation entre la plaque métallique du refroidisseur et le microréacteur, générant des risques de court-circuit.

La puissance a été mesurée et était d'environ 187 mW. Cette puissance est inférieure à celle obtenue pour l'expérience avec le même ratio molaire benzène/N-hexylamine de 10 sans refroidisseur (244 mW), ce qui est plutôt logique puisque la puissance et la température sont liées.

La phase gazeuse a été analysée par µGC et les résultats sont présentés dans le Tableau 31. L'interprétation est la même que les précédentes expériences.

Molécule	CO	H_2	N_2	O_2
Concentration volumique (%)	95	0.3	3.5	1.2

Tableau 31: Résultats de l'analyse par µGC de la phase gazeuse pour la carbonylation du benzène à partir du CO_2 par plasma, avec $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 10$ avec refroidisseur. Conditions expérimentales : phase liquide injecté à 15 µL/min, CO pur injecté à 2.5 mL/min, tension de 15 kVpp à 1 kHz

La phase liquide a été analysée par GC-MS en utilisant la même méthode que pour les deux expériences d'aminocarbonylation du benzène et du N-hexylamine sans refroidisseur, il est donc possible de comparer les expériences entre elles via leur chromatogramme. On voit sur le chromatogramme GC-MS reporté sur la Figure 136 que le produit issu de la réaction d'aminocarbonylation, l'amide **2**, n'est plus majoritaire, contrairement au cas sans refroidisseur. Le produit majoritaire, de masse molaire 140 g/mol, n'a pas pu être identifié par la base de données NIST. L'imine **3** est obtenue sensiblement à la même hauteur que le N-hexylbenzamide.

Pour comparer ces résultats avec l'expérience précédente sans refroidisseur, le rapport de la hauteur de chaque pic sur la hauteur du pic de l'amide **2** (t_r= 31.5 min) $\frac{hauteur\ du\ pic\ X}{hauteur\ du\ pic\ de\ l'amide\ \mathbf{2}}$ a été calculé et apparait en vert sur la Figure 136.

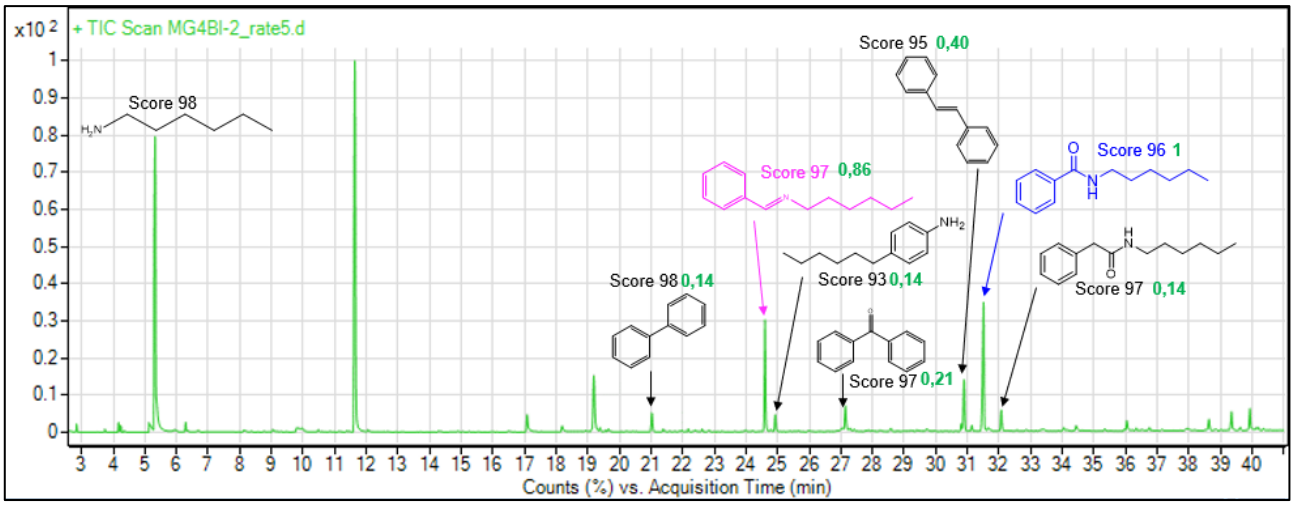
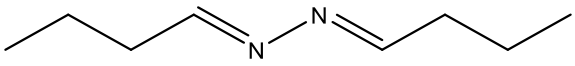


Figure 136: Chromatogramme GC-MS de la phase liquide en sortie du réacteur. Conditions expérimentales : benzène et N-hexylamine dans un ratio molaire de 10 :1, injecté à 15 µL/min, CO pur injecté à 2.5 mL/min, tension de 15 kVpp à 1 kHz, avec refroidisseur

Grâce au spectre de masse du pic non-identifié par la base de données NIST présenté en Annexe 4, nous avons essayé de déterminer la molécule non-identifiée au temps de rétention 11.7 min. Il semblerait que ce soit un

dimère formé à partir de la N-hexylamine, le (1E,2E)-1,2-dibutylidenehydrazine, de masse molaire 140 g/mol et de formule semi-développée :



(1*E*,2*E*)-1,2-dibutylidenehydrazine

Le raisonnement qui nous a amené à proposer cette molécule est détaillé en Annexe 4.

v. Comparaison des deux expériences avec et sans refroidisseur

Les deux expériences d'aminocarbonylation entre le benzène, le CO et la N-hexylamine, avec un rapport molaire benzène/N-hexylamine de 10, effectuées avec et sans refroidisseur sont comparées.

En ce qui concerne la phase gazeuse sortante du microréacteur, les deux expériences présentées précédemment sont comparées dans le Tableau 32. Globalement, les compositions sont relativement identiques. Le rapport volumique N_2/O_2 est quasiment identique dans chaque cas, et à peu près égal à 3, mais il n'est pas possible de distinguer leur provenance comme mentionné précédemment.

Molécule	**CO**	**H_2**	**N_2**	**O_2**
Concentration volumique (%) sans refroidisseur	93.3	0.3	4.8	1.6
Concentration volumique (%) avec refroidisseur	95	0.3	3.5	1.2

Tableau 32 : Comparaison des concentrations volumiques des gaz obtenus pour les deux expériences menées avec $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 10$, *avec et sans refroidisseur*

En ce qui concerne la phase liquide sortante du microréacteur, les deux expériences présentées précédemment sont comparées via les ratios $\frac{hauteur\ du\ pic\ X}{hauteur\ du\ pic\ de\ l'amide\ \mathbf{2}}$ de chaque molécule sur l'histogramme présenté sur la Figure 137.

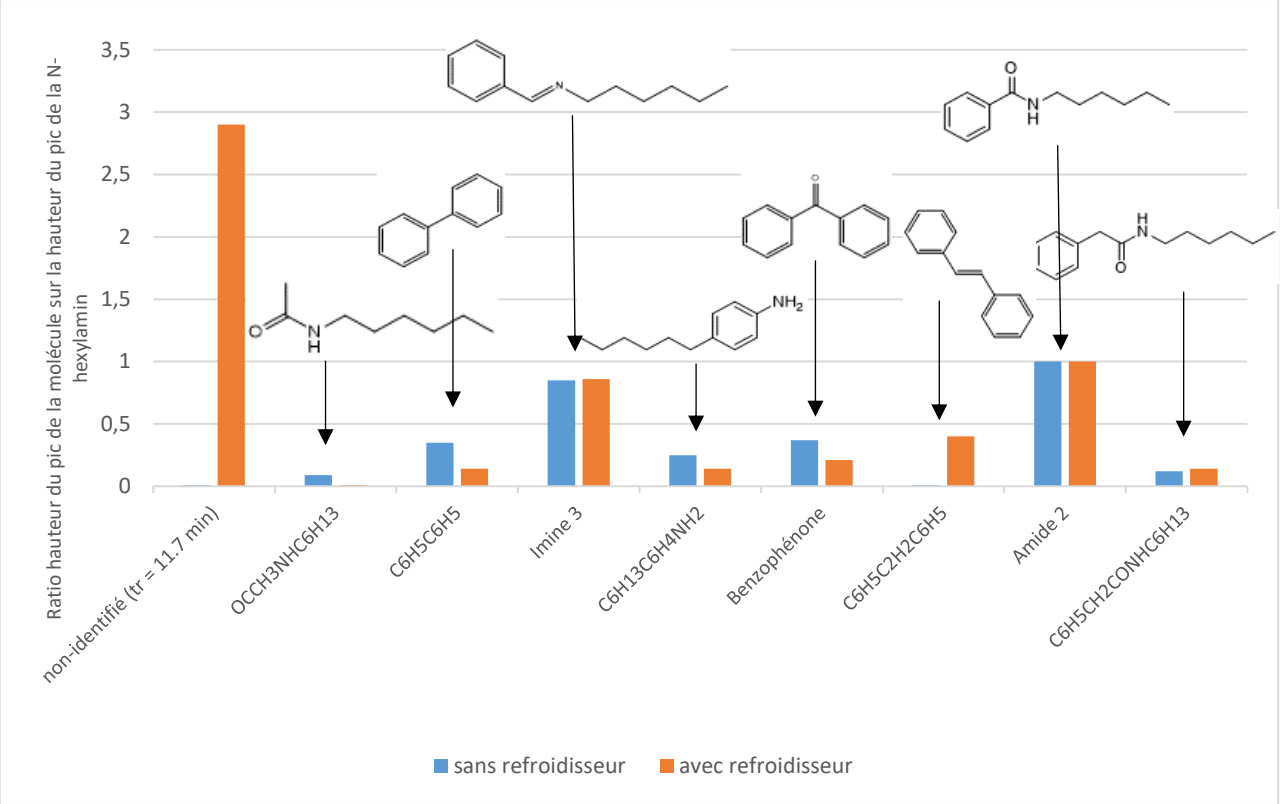


Figure 137: Comparaison des ratios de la hauteur de pic de chaque molécule du chromatogramme GC-MS sur la hauteur du pic de la N-hexylamine. En bleu sont représentés les résultats de la réaction avec $\frac{n_{benzène}}{n_{n-hexylamine}} = 10$ *sans refroidisseur, et en orange sont représentés les résultats avec refroidisseur.*

L'utilisation du refroidisseur ne semble pas favoriser davantage la réaction d'aminocarbonylation plutôt que la formation de l'imine. En revanche, il favoriserait la synthèse du (1E,2E)-1,2-dibutylidenehydrazine que nous avons identifié.

De plus, la présence du refroidisseur réduirait la formation de produits indésirables issus du benzène (excepté le $C_6H_5C_2H_2C_6H_5$) comme nous pouvons le voir sur l'histogramme. Ce résultat est logique puisque la baisse de température a une forte influence sur la pression de vapeur saturante du benzène (elle passe de 0.24 bar à 0.08 bar lorsque la température passe de 40°C à 15°C) et ralentit de ce fait son passage en phase gaz. La présence du refroidisseur est donc intéressante pour limiter la formation de dimères ou autres sous-produits d'auto-réaction formés à partir du benzène.

La dimérisation du benzène a donc pu être réduite grâce au refroidisseur, en limitant le passage en phase gaz du benzène, mais celle de l'amine semble avoir été augmentée. Ce résultat est difficile à expliquer étant donné la très faible pression de vapeur saturante de la N-hexylamine à 15°C, inférieure à 0.0106 bar, correspondant à une fraction molaire inférieure à 0.001 dans la phase gaz selon la loi de Raoult. Dans tous les cas, on constate qu'il est difficile de trouver les bonnes conditions pour le couplage du benzène, de la N-hexylamine, et du CO.

IV. Conclusion

Dans ce Chapitre un peu plus « exploratoire », une étude expérimentale de décharges plasma DBD en microréacteur sur un écoulement parallèle de CO ou de CO_2 et de liquide a été menée. Plus précisément, nous cherchions à savoir s'il était possible de carbonyler la molécule de benzène à partir d'un mélange de CO_2/Ar ou du CO, avec pour seule source d'énergie et d'activation le plasma DBD. Le CO_2 dilué dans l'argon n'a pas permis la carbonylation du benzène, mais uniquement son hydrogénation et sa dimérisation. En revanche, la génération de plasma DBD sur l'écoulement CO/benzène a permis la carbonylation du benzène, même si la réaction n'était pas sélective. Ensuite, nous avons voulu savoir s'il était possible de réaliser une réaction d'aminocarbonylation, en couplant le benzène, le CO et la N-hexylamine, avec également pour seule source d'énergie et d'activation le plasma DBD. L'influence du rapport molaire benzène/N-hexylamine sur les produits formés et leur sélectivité a été étudiée, et il a été montré que plus il y a d'amine, plus la réaction d'aminocarbonylation est favorisée au profit des autres réactions concurrentes comme la formation d'imine, ou la synthèse de la benzophénone. Pour finir, un refroidisseur a été utilisé pour savoir s'il était possible d'améliorer la sélectivité de la réaction d'aminocarbonylation. Malheureusement les résultats ont indiqué que si les réactions de dimérisation impliquant des espèces radicalaires issues du benzène étaient moins présentes à plus faible température, les réactions de dimérisation impliquant des radicaux formés à partir de la N-hexylamine étaient au contraire favorisées.

Pour conclure, le plasma pourrait donc remplacer à la fois le catalyseur et la source de chaleur pour la réaction de carbonylation, mais des études supplémentaires sont encore indispensables pour améliorer la sélectivité de la réaction. Un contrôle précis de la température du réacteur apparaît notamment nécessaire pour déterminer les conditions stœchiométriques optimum à imposer en phase vapeur.

Bien qu'il soit difficile de connaitre les mécanismes réactionnels réellement mis en jeu dans un système complexe tel que celui d'un plasma/liquide, ce procédé en continu combinant la technologie plasma et le microréacteur diphasique gaz/liquide, capable d'activer des molécules organiques et de générer des réactions radicalaires, est une voie de synthèse très prometteuse pour le développement d'une nouvelle chimie.

Conclusion générale et perspectives

I. Conclusion

Ce travail de thèse est à l'interface de trois domaines : la microfluidique, la carbonylation, et le plasma. La microfluidique et le plasma ont été combinés dans un procédé innovant en 2 étapes pour la synthèse d'un amide, dont le développement a montré des résultats sans précédent.

Dans un premier temps, la réaction d'aminocarbonylation du p-iodoanisole et de la N-hexylamine catalysée au palladium en microréacteur gaz/liquide à partir de CO commercial a été étudiée. Un rendement >95% en amide a été obtenu, en un temps de séjour de 40 s, à 50°C, et à pression atmosphérique. D'après la littérature, la carbonylation qui se rapproche le plus de nos conditions est l'aminocarbonylation du iodobenzène et du benzylamine, menée dans un microréacteur en verre de 60 µL à 120°C, à pression atmosphérique, avec un temps de séjour de 2 min, pour un rendement de 94% [77]. Notre procédé est par conséquent plus économe en énergie, avec un temps de séjour 3 fois plus court. On doit ces résultats à l'utilisation du microréacteur BiFlow 2.7, dont la géométrie particulière en canaux lui confère une très grande aire interfaciale gaz/liquide favorisant les transferts de matière entre le CO et la phase liquide réactionnelle, ainsi qu'un contrôle hydrodynamique et thermique élevé.

Dans un deuxième temps, la décomposition du CO_2 en CO dilué dans l'argon en microréacteur plasma DBD a été étudiée, et les conditions opératoires permettant de produire le maximum de CO ont été recherchées. Une concentration volumique de CO maximale de 1.6% dans le mélange de gaz a été obtenue, pour un mélange de gaz Ar/CO_2 initial de 90/10, en un temps de séjour inférieur à 1 s, à 42°C, à pression atmosphérique, à une fréquence de 3 kHz et une tension de 12 kVpp. Bien qu'il n'ait pas été possible de comparer cette concentration volumique de CO aux résultats de la littérature, il a toutefois été remarqué que notre microréacteur plasma permettait un rapport conversion/SIE nettement plus élevé, le rendant de ce fait plus économe en énergie et en matière.

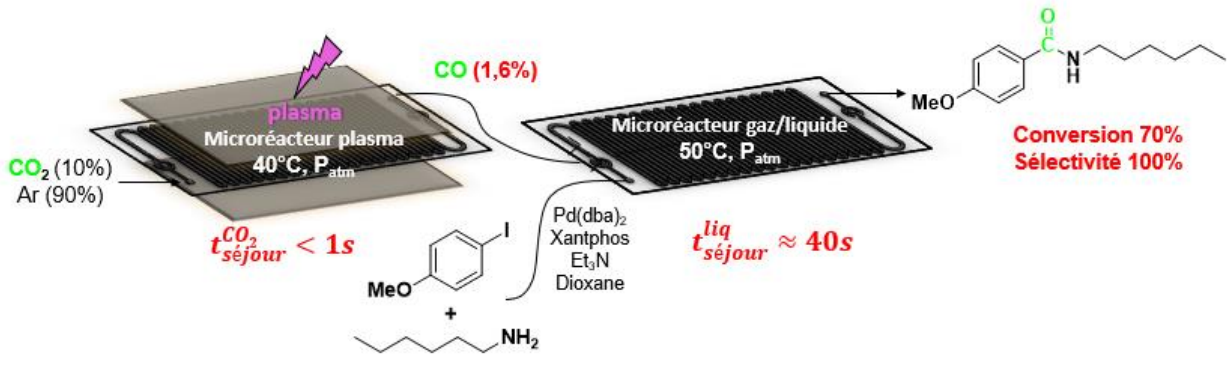


Figure 138: Représentation et résultats du procédé microfluidique/plasma pour la synthèse d'amide à partir du CO_2

Enfin, les deux microréacteurs ont été connectés en série afin de mettre en œuvre la réaction d'aminocarbonylation du p-iodoanisole et de la N-hexylamine catalysée au palladium à partir du CO_2. Les mêmes conditions opératoires que celles trouvées lors des processus d'optimisation précédemment présentés ont été utilisées. Le CO_2 a été décomposé en CO par plasma dans le premier microréacteur plasma, puis le mélange gazeux a ensuite alimenté le deuxième microréacteur gaz/liquide, dans lequel il a été mis en contact de la phase liquide réactionnelle pour qu'ait lieu la réaction d'aminocarbonylation. Une conversion de 70% du p-iodoanisole en amide a été obtenue, sans aucun produit secondaire (Figure 138) [253].

L'intérêt de partir d'un précurseur de CO pour réaliser la réaction de carbonylation est tout d'abord d'éviter la manipulation et le stockage de CO commercial, qui est un gaz hautement toxique. Ensuite, le choix du CO_2 en tant que précurseur de CO se justifie par les nombreux avantages qu'il présente. En effet, contrairement aux précurseurs rencontrés dans la littérature utilisés pour la carbonylation en flux, le CO_2 est très peu toxique, ne génère aucun déchet autre que l'oxygène, et est très bon marché, puisqu'il peut s'agir d'un déchet valorisable.

Ainsi, notre procédé, combinant microfluidique et plasma, a permis de synthétiser des molécules de hautes valeurs ajoutées telles que les molécules carbonylées à partir de CO_2, en s'abstenant de toute manipulation de CO, dans des conditions douces de températures et de pression, en un temps total inférieur à 2 min, et sans déchet (Figure 139). A notre connaissance, il n'existe pas de technologie microfluidique permettant la mise en œuvre de réactions de carbonylation aussi performante, tant d'un point de vue chimique, sécurité, écologique et économique. Ce procédé constituerait une nouvelle voie vers une chimie plus propre, plus sûre, et plus durable, pour la synthèse de molécules carbonylées à haute valeur ajoutée.

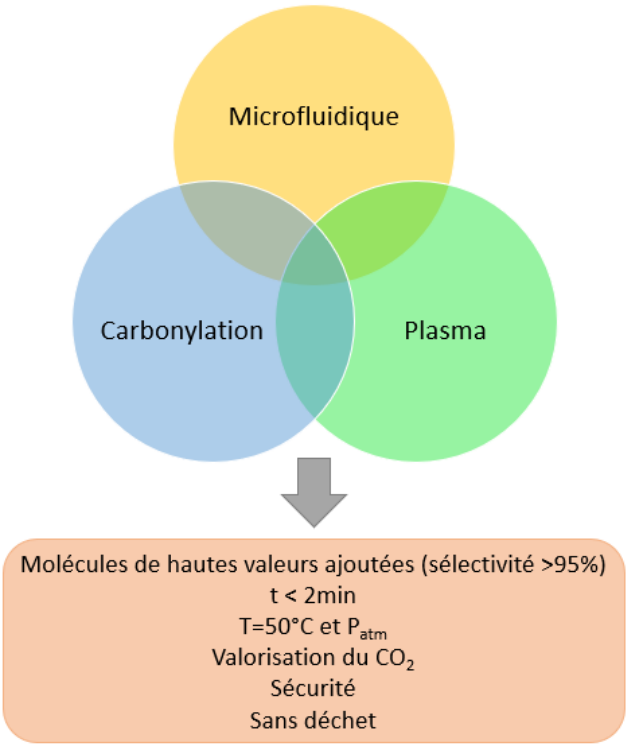


Figure 139: Synergie des disciplines

II. Perspectives

Tout d'abord, il serait intéressant d'utiliser ce procédé pour réaliser d'autres réactions de carbonylation, en changeant le substrat et le nucléophile, et permettre ainsi la synthèse organique d'une plus large gamme de molécules d'intérêt biologique.

D'autre part, afin d'améliorer la conversion du CO_2 en CO, et ainsi obtenir une plus grande conversion du substrat en amide, il serait intéressant d'utiliser une décharge DBD en mode pulsé. En effet, le mode pulsé, qui consiste à injecter la même puissance qu'en mode AC mais en un temps condensé sous forme de nano ou micro-impulsions haute tension (Figure 140), a souvent montré une amélioration de la performance de décomposition du CO_2 en CO, c'est-à-dire à la fois la conversion, mais aussi l'efficacité énergétique [165], [194], [197], [204], [254], [255].

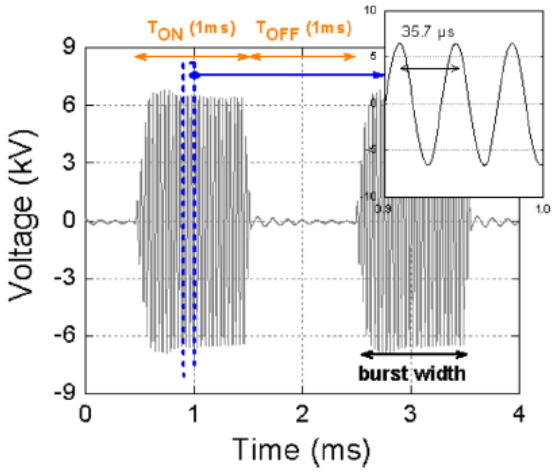


Figure 140: Schéma d'un signal haute tension en mode pulsé avec un rapport cyclique de 50% (T_{ON} = T_{OFF} = 1 ms) [197]

De plus, un tel outil pourrait parfaitement être transposé à la radiochimie du carbone-11 pour une application en imagerie TEP. Ce procédé permettrait en effet de surmonter les difficultés majeures de la synthèse radiochimique au carbone-11 (la durée de demi-vie très courte du ^{11}C, la très faible concentration radio-isotopique de ^{11}CO et la très faible solubilité du CO dans les solvants organiques courants) (Figure 141). Pour cela, une collaboration avec un centre de radiochimie disposant d'un cyclotron serait nécessaire, dans le but de tester notre procédé en utilisant le $^{11}CO_2$ directement en sortie de cyclotron. Des démarches administratives ont été engagées mais non abouties pour le moment par manque de temps et en raison de la situation sanitaire. Une étape intermédiaire serait d'utiliser le $^{13}CO_2$ pour vérifier que le groupe carbonyle inséré entre le nucléophile et le substrat provient bien du CO_2.

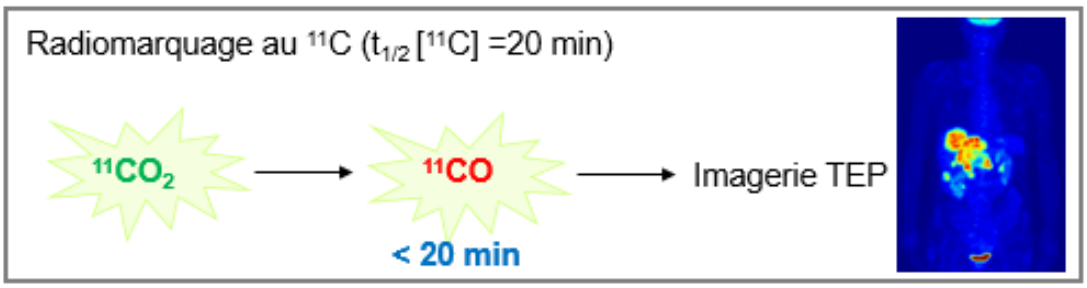
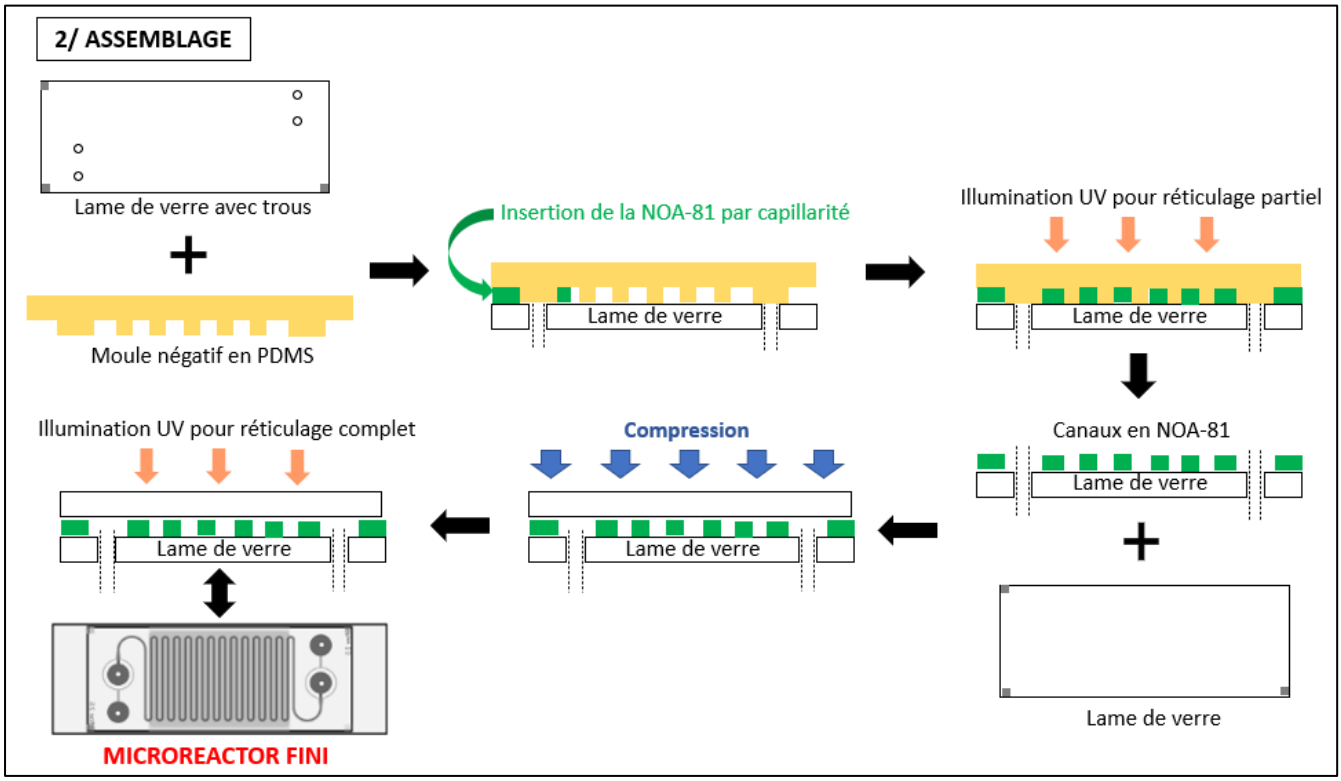


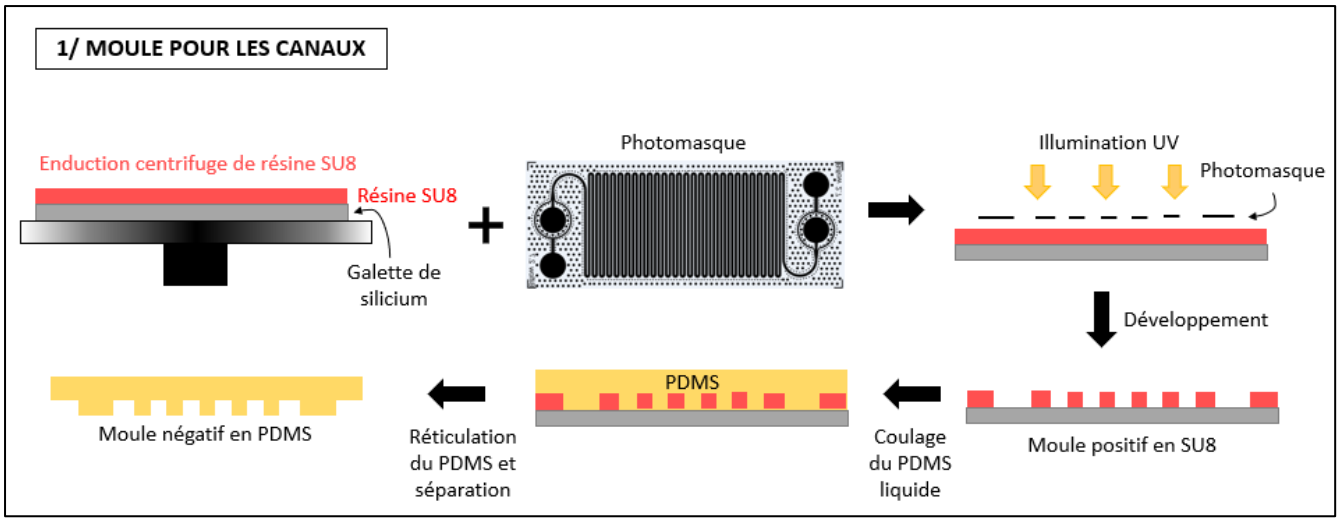
Figure 141: Schéma de principe de l'application de notre procédé au radiomarquage au carbone-11

Pour finir, les résultats présentés dans le Chapitre 3 concernant l'étude de carbonylation et d'aminocarbonylation du benzène par plasma sans utiliser de catalyseur, sont très prometteurs puisque le produit attendu a pu être obtenu. Cependant, ces résultats suscitent aussi de nombreuses questions, notamment sur les chemins réactionnels mis en jeu et la sélectivité des réactions. Il serait intéressant de poursuivre sur cette voie pour essayer de comprendre davantage les mécanismes réactionnels des molécules créées et d'optimiser leur sélectivité, et ainsi mieux maitriser cette nouvelle voie de synthèse de la chimie plasma/liquide.

Annexes

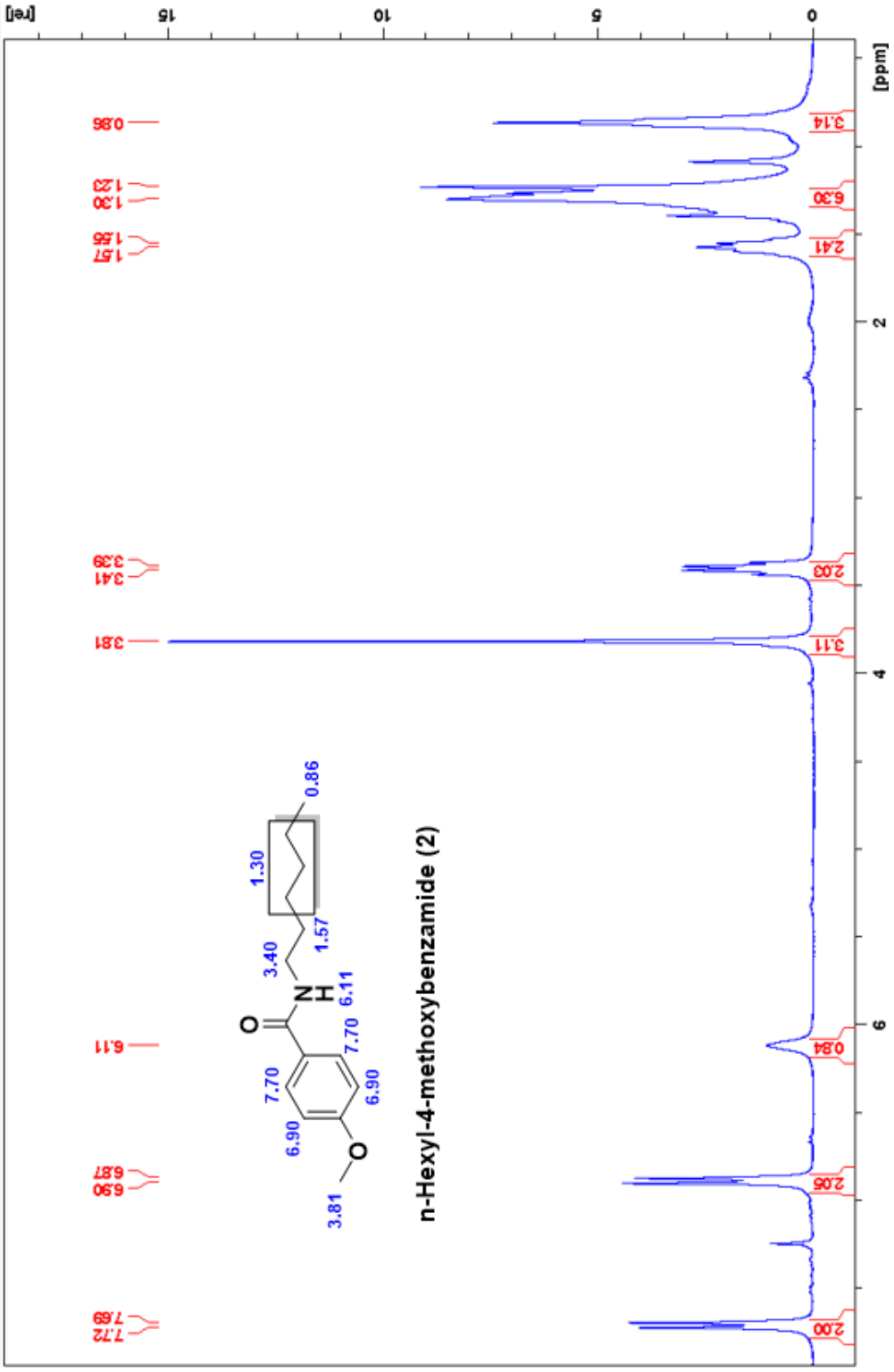
I. Annexe 1 : Etapes de microfabrication d'un microréacteur





II. Annexe 2 : Spectre RMN ^{1}H du produit pur amide **1**

Spectre RMN ^{1}H du produit issu de la réaction d'aminocarbonylation du p-iodoanisole et N-hexylamine à partir du CO, dans le microréacteur Biflow, à 50°C, avec un débit de liquide de 15 µL/min, et un débit de CO de 2.5 mL/min. Le produit a été lavé puis purifié sur colonne chromatographie de silice.



III. Annexe 3 : Programme Python pour le calcul de la puissance selon la méthode de Lissajous

```
import cmath
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import os
import glob


def traceur(s):
    data = np.genfromtxt(s,skip_header=3)
    L = np.shape(data)[0]
    Ur = []
    DQ = []
    E=0
    capa=0.00000000311

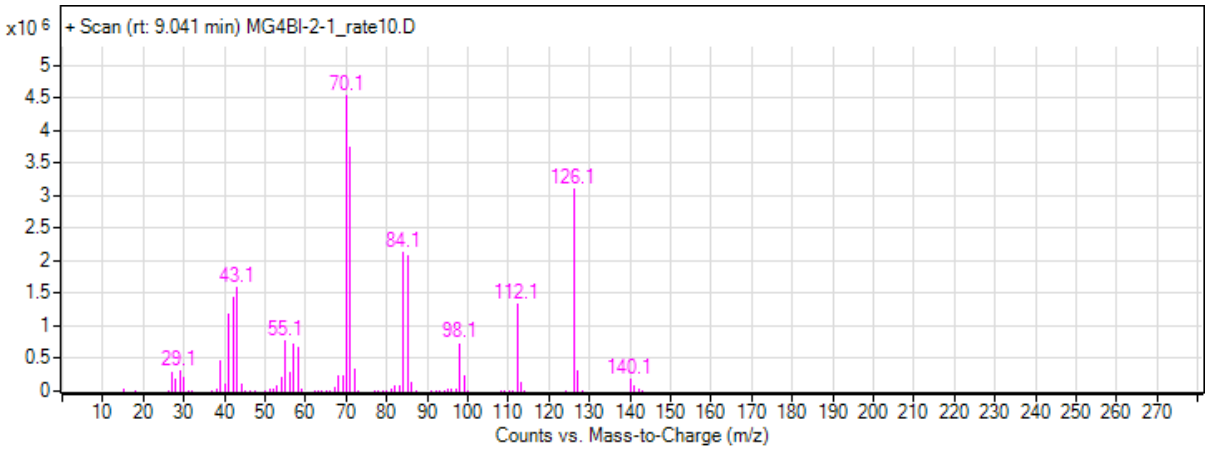
    for i in range(1,L):
        DQ.append((data[i,1]-data[i-1,1])*capa)
        Ur.append(((data[i,2]*1000-data[i,1])+(data[i-1,2]*1000-data[i-1,1]))/2)
        E = E+DQ[i-1]*Ur[i-1]
    P = E*1000/(data[-1,0]-data[0,0])
    plt.plot(data[0:L,1],((data[0:L,2]*1000)-data[0:L,1]))
    A = 'U condensateur (V)'
    B = 'U réacteur (V)'
    C = str(s)
    D = C[2:-4]+".png"
    plt.xlabel(A)
    plt.ylabel(B)
    plt.grid(True)
    plt.title(C[2:-4])
    plt.savefig(D)
    plt.close()
    #plt.show()
    #print(P)
    return P

def alltraceur():
    liste = glob.glob("./*.txt")
    l =len(liste)
    Liste = []
    fichier = open("data.txt", "a")
    for i in range (0,l):
          Liste.append(traceur(liste[i]))
          string = str(str(Liste[i])+'      '+str(liste[i])[2:-4]+"\n")
          fichier.write(string)
    fichier.write('ceci est en watts  - end')
    fichier.close()
    return

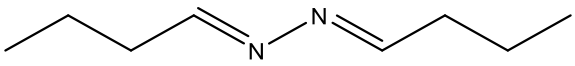
alltraceur()
```

IV. Annexe 4 : Détermination de la molécule à t_R = 9.04 min

Le spectre de masse du pic non-identifié sur le chromatogramme GC-MS présenté sur le Figure 133 au temps de rétention de 9.04 min est :



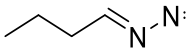
Ce spectre de masse a permis de proposer la molécule suivante :

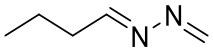


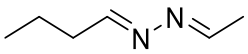
(1*E*,2*E*)-1,2-dibutylidenehydrazine

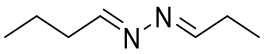
En effet, les différents fragments de cette molécule pourraient correspondre aux m/z du spectre de masse.

- Le m/z de 15 correspondrait au radical méthyl $CH_3^{\bullet}$;
- Le m/z de 29 correspondrait au radical $C_2H_5^{\bullet}$
- Le m/z de 43 correspondrait au radical $C_3H_7^{\bullet}$
- Le m/z de 55 correspondrait au radical $N^{\bullet}CHCH_2CH_2^{\bullet}$
- Le m/z de 84 correspondrait au radical $C_4H_8NN^{\bullet\bullet}$

  
- Le m/z de 98 correspondrait à $C_4H_8N_2CH_2$

  
- Le m/z de 112 correspondrait $C_6H_{12}N_2$

  
- Le m/z de 126 correspondrait $C_7H_{14}N_2$

Références bibliographiques

[1] I. R. Baxendale, « The integration of flow reactors into synthetic organic chemistry », *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 88, n° 4, p. 519-552, 2013, doi: 10.1002/jctb.4012.

[2] M. B. Plutschack, B. Pieber, K. Gilmore, et P. H. Seeberger, « The Hitchhiker's Guide to Flow Chemistry », *Chem. Rev.*, vol. 117, n° 18, p. 11796-11893, sept. 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00183.

[3] G. Dummann, U. Quittmann, L. Gröschel, D. W. Agar, O. Wörz, et K. Morgenschweis, « The capillary-microreactor: a new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid–liquid reactions », *Catalysis Today*, vol. 79-80, p. 433-439, 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00056-7.

[4] L. Ducry et D. M. Roberge, « Controlled Autocatalytic Nitration of Phenol in a Microreactor », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, n° 48, p. 7972-7975, 2005, doi: 10.1002/anie.200502387.

[5] G. A, K. Mn, et A. Dw, « Effective interfacial area for mass transfer in the liquid-liquid slug flow capillary microreactors », *Chem. Eng. Process.*, vol. 49, n° 4, p. 358-366, 2010.

[6] M. N. Kashid et L. Kiwi-Minsker, « Microstructured Reactors for Multiphase Reactions: State of the Art », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, n° 14, p. 6465-6485, juill. 2009, doi: 10.1021/ie8017912.

[7] V. Hessel, D. Kralisch, N. Kockmann, T. Noël, et Q. Wang, « Novel process windows for enabling, accelerating, and uplifting flow chemistry », *ChemSusChem*, vol. 6, n° 5, p. 746-789, mai 2013, doi: 10.1002/cssc.201200766.

[8] N. Kockmann, M. Gottsponer, B. Zimmermann, et D. M. Roberge, « Enabling Continuous-Flow Chemistry in Microstructured Devices for Pharmaceutical and Fine-Chemical Production », *Chemistry – A European Journal*, vol. 14, n° 25, p. 7470-7477, 2008, doi: 10.1002/chem.200800707.

[9] A. I. Stankiewicz et J. A. Moulijn, « Process Intensification: Transforming Chemical Engineering », p. 13.

[10] Andrzej Stankiewicz, Tom Van Gerven, Georgios Stefanidis, « The Fundamentals of Process Intensification », *Wiley.com* https://www.wiley.com/en-us/The+Fundamentals+of+Process+Intensification-p-9783527680153

[11] R. L. Hartman, J. P. McMullen, et K. F. Jensen, « Deciding Whether To Go with the Flow: Evaluating the Merits of Flow Reactors for Synthesis », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, n° 33, p. 7502-7519, 2011, doi: 10.1002/anie.201004637.

[12] D. Tyler McQuade and Peter H. Seeberger, « Applying Flow Chemistry: Methods, Materials, and Multistep Synthesis | The Journal of Organic Chemistry ». https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jo400583m

[13] C. Wiles et P. Watts, « Continuous flow reactors: a perspective », *Green Chemistry*, vol. 14, n° 1, p. 38-54, 2012, doi: 10.1039/C1GC16022B.

[14] J. Wegner, S. Ceylan, et A. Kirschning, « Ten key issues in modern flow chemistry », *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 16, p. 4583-4592, avr. 2011, doi: 10.1039/C0CC05060A.

[15] Ley, Steven V.; Baxendale, Ian R., « The Changing Face of Organic Synthesis: Ingenta Connect ». https://www.ingentaconnect.com/content/scs/chimia/2008/00000062/00000003/art00019

[16] D. Webb et T. F. Jamison, « Continuous flow multi-step organic synthesis », *Chemical Science*, vol. 1, nº 6, p. 675-680, 2010, doi: 10.1039/C0SC00381F.

[17] J. Britton et C. L. Raston, « Multi-step continuous-flow synthesis », *Chemical Society Reviews*, vol. 46, nº 5, p. 1250-1271, 2017, doi: 10.1039/C6CS00830E.

[18] S. Mascia *et al.*, « End-to-end continuous manufacturing of pharmaceuticals: integrated synthesis, purification, and final dosage formation », *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, vol. 52, nº 47, p. 12359-12363, nov. 2013, doi: 10.1002/anie.201305429.

[19] A. Adamo *et al.*, « On-demand continuous-flow production of pharmaceuticals in a compact, reconfigurable system », *Science (New York, N.Y.)*, vol. 352, nº 6281, p. 61-67, avr. 2016, doi: 10.1126/science.aaf1337.

[20] R. Porta, M. Benaglia, et A. Puglisi, « Flow Chemistry: Recent Developments in the Synthesis of Pharmaceutical Products », *Organic Process Research & Development*, vol. 20, nº 1, p. 2-25, janv. 2016, doi: 10.1021/acs.oprd.5b00325.

[21] D. M. Roberge, L. Ducry, N. Bieler, P. Cretton, et B. Zimmermann, « Microreactor technology: a revolution for the fine chemical and pharmaceutical industries? », *Chemical engineering & technology*, vol. 28, nº 3, p. 318-323, 2005.

[22] F. Darvas, D. G, et V. Hessel, *Flow Chemistry Organic: Volume 1: Fundamentals*. Walter de Gruyter GmbH, 2014.

[23] P. Plouffe, A. Macchi, et D. M. Roberge, « From Batch to Continuous Chemical Synthesis—A Toolbox Approach », *Org. Process Res. Dev.*, vol. 18, nº 11, p. 1286-1294, nov. 2014, doi: 10.1021/op5001918.

[24] C. G. Frost et L. Mutton, « Heterogeneous catalytic synthesis using microreactor technology », *Green Chem.*, vol. 12, nº 10, p. 1687-1703, oct. 2010, doi: 10.1039/C0GC00133C.

[25] R. Munirathinam, J. Huskens, et W. Verboom, « Supported Catalysis in Continuous-Flow Microreactors », *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 357, nº 6, p. 1093-1123, 2015, doi: 10.1002/adsc.201401081.

[26] K. F. Jensen, B. J. Reizman, et S. G. Newman, « Tools for chemical synthesis in microsystems », *Lab Chip*, vol. 14, nº 17, p. 3206-3212, 2014, doi: 10.1039/C4LC00330F.

[27] M. Brzozowski, M. O'Brien, S. V. Ley, et A. Polyzos, « Flow Chemistry: Intelligent Processing of Gas–Liquid Transformations Using a Tube-in-Tube Reactor », *Accounts of Chemical Research*, vol. 48, nº 2, p. 349-362, févr. 2015, doi: 10.1021/ar500359m.

[28] Lu Yang and Klavs F. Jensen, « Mass Transport and Reactions in the Tube-in-Tube Reactor | Organic Process Research & Development ». https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/op400085a

[29] J. Yoshida, H. Kim, et A. Nagaki, « Green and Sustainable Chemical Synthesis Using Flow Microreactors », *ChemSusChem*, vol. 4, nº 3, p. 331-340, 2011, doi: 10.1002/cssc.201000271.

[30] J. Yue, G. Chen, Q. Yuan, L. Luo, et Y. Gonthier, « Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas–liquid flow through a rectangular microchannel », *Chemical Engineering Science*, vol. 62, n° 7, p. 2096-2108, 2007, doi: 10.1016/j.ces.2006.12.057.

[31] D. M. Ratner, E. R. Murphy, M. Jhunjhunwala, D. A. Snyder, K. F. Jensen, et P. H. Seeberger, « Microreactor-based reaction optimization in organic chemistry—glycosylation as a challenge », *Chem. Commun.*, n° 5, p. 578-580, 2005, doi: 10.1039/B414503H.

[32] R. D. Chambers, M. A. Fox, D. Holling, T. Nakano, T. Okazoe, et G. Sandford, « Elemental fluorine : Part 16. Versatile thin-film gas–liquid multi-channel microreactors for effective scale-out », *Lab Chip*, vol. 5, n° 2, p. 191-198, 2005, doi: 10.1039/B416400H.

[33] J. P. McMullen et K. F. Jensen, « Integrated Microreactors for Reaction Automation: New Approaches to Reaction Development », *Annual Rev. Anal. Chem.*, vol. 3, n° 1, p. 19-42, juin 2010, doi: 10.1146/annurev.anchem.111808.073718.

[34] D. J. Lamberto, M. M. Alvarez, et F. J. Muzzio, « Experimental and computational investigation of the laminar flow structure in a stirred tank », *Chemical Engineering Science*, vol. 54, n° 7, p. 919-942, avr. 1999, doi: 10.1016/S0009-2509(98)00275-9.

[35] V. Hessel et T. Noël, « Micro Process Technology, 2. Processing », in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, p. b16_b37.pub2.

[36] V. Hessel, L. Holger, et F. Schönfeld, « Micromixers—A Review on Passive and Active Mixing Principles », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, p. 2479-2501, avr. 2005, doi: 10.1016/j.ces.2004.11.033.

[37] J. Aubin et C. Xuereb, « Microréacteurs pour l'industrie », Techniques de l'ingénieur, p. 15, 2008.

[38] Z. Yang, S. Matsumoto, H. Goto, M. Matsumoto, et R. Maeda, « Ultrasonic micromixer for microfluidic systems », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 93, n° 3, p. 266-272, oct. 2001, doi: 10.1016/S0924-4247(01)00654-9.

[39] Kevin D. Nagy, Bo Shen, Timothy F. Jamison, and Klavs F. Jensen, « Mixing and Dispersion in Small-Scale Flow Systems », Org. Process Res. Dev. 2012, 16, 5, 976–981, https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/op200349f

[40] T. Aillet, K. Loubière, L. Prat, et O. Dechy-Cabaret, « Impact of the diffusion limitation in microphotoreactors », *AIChE Journal*, vol. 61, n° 4, p. 1284-1299, 2015, doi: https://doi.org/10.1002/aic.14718.

[41] C. J. Mallia et I. R. Baxendale, « The Use of Gases in Flow Synthesis », *Organic Process Research & Development*, vol. 20, n° 2, p. 327-360, févr. 2016, doi: 10.1021/acs.oprd.5b00222.

[42] T. Noël, Y. Su, et V. Hessel, « Beyond Organometallic Flow Chemistry: The Principles Behind the Use of Continuous-Flow Reactors for Synthesis », in *Organometallic Flow Chemistry*, vol. 57, T. Noël, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2015, p. 1-41.

[43] P. Sobieszuk, J. Aubin, et R. Pohorecki, « Hydrodynamics and Mass Transfer in Gas-Liquid Flows in Microreactors », *Chemical Engineering & Technology*, vol. 35, n° 8, p. 1346-1358, août 2012, doi: 10.1002/ceat.201100643.

[44] Y. Su, Y. Zhao, F. Jiao, G. Chen, Q. Yuan, « The intensification of rapid reactions for multiphase systems in a microchannel reactor by packing microparticles », AIChE Journal, 2011, https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aic.12367

[45] Y. Su, Y. Zhao, G. Chen, et Q. Yuan, « Liquid–liquid two-phase flow and mass transfer characteristics in packed microchannels », *Chemical Engineering Science*, vol. 65, n° 13, p. 3947-3956, juill. 2010, doi: 10.1016/j.ces.2010.03.034.

[46] Y. Su, G. Chen, et Q. Yuan, « Ideal micromixing performance in packed microchannels », *Chemical Engineering Science*, vol. 66, n° 13, p. 2912-2919, juill. 2011, doi: 10.1016/j.ces.2011.03.024.

[47] J.-I. Yoshida, « Flash chemistry: flow microreactor synthesis based on high-resolution reaction time control », *The Chemical Record*, vol. 10, n° 5, p. 332-341, 2010, doi: https://doi.org/10.1002/tcr.201000020.

[48] J. Yoshida, A. Nagaki, et T. Yamada, « Flash Chemistry: Fast Chemical Synthesis by Using Microreactors », *Chemistry – A European Journal*, vol. 14, n° 25, p. 7450-7459, 2008, doi: https://doi.org/10.1002/chem.200800582.

[49] B. Gutmann, D. Cantillo, O. Kappe, « Continuous-Flow Technology — A Tool for the Safe Manufacturing of Active Pharmaceutical Ingredients », Angewandte Chemie International Edition, 2015, https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201409318?casa_token=-ZnpHVIDybIAAAAA%3ALzYCZCt8OqS8KuAJpYA5bkXzhQ5TsIIRDpAoT2jvcQRwrhxTvvZr8SaDx_uwLmc21gp16kuJyQ95OHvh

[50] N. Di Miceli Raimondi, N. Olivier-Maget, N. Gabas, M. Cabassud, et C. Gourdon, « Safety enhancement by transposition of the nitration of toluene from semi-batch reactor to continuous intensified heat exchanger reactor », *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 94, p. 182-193, 2014, doi: 10.1016/j.cherd.2014.07.029.

[51] M. N. Kashid, A. Gupta, A. Renken, et L. Kiwi-Minsker, « Numbering-up and mass transfer studies of liquid–liquid two-phase microstructured reactors », *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, n° 2, p. 233-240, avr. 2010, doi: 10.1016/j.cej.2010.01.020.

[52] D. Elliott et al., « Batch versus Flow Photochemistry: A Revealing Comparison of Yield and Productivity», Chemistry – A European Journal, 2014, https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201404347

[53] R. A. Green, R. C. D. Brown, D. Pletcher, et B. Harji, « An extended channel length microflow electrolysis cell for convenient laboratory synthesis », *Electrochemistry Communications*, vol. 73, p. 63-66, déc. 2016, doi: 10.1016/j.elecom.2016.11.004.

[54] T. Bieringer, S. Buchholz, et N. Kockmann, « Future Production Concepts in the Chemical Industry: Modular – Small-Scale – Continuous », *Chemical Engineering & Technology*, vol. 36, n° 6, p. 900-910, 2013, doi: 10.1002/ceat.201200631.

[55] I. Dencic et V. Hessel, « Industrial Microreactor Process Development up to Production », in *Microreactors in Organic Chemistry and Catalysis*, T. Wirth, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, p. 373-446.

[56] N. Kockmann et D. M. Roberge, « Scale-up concept for modular microstructured reactors based on mixing, heat transfer, and reactor safety », *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 50, n° 10, p. 1017-1026, oct. 2011, doi: 10.1016/j.cep.2011.05.021.

[57] James J. Douglas, Martin J. Sevrin, and Corey R. J. Stephenson, « Visible Light Photocatalysis: Applications and New Disconnections in the Synthesis of Pharmaceutical Agents », *Org. Process Res. Dev.* 2016, 20, 7, 1134–1147, https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.oprd.6b00125

[58] Evan J. Horn, Brandon R. Rosen, and Phil S. Baran, « Synthetic Organic Electrochemistry: An Enabling and Innately Sustainable Method», ACS Cent. Sci. 2016, 2, 5, 302–308, https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscentsci.6b00091

[59] G. Vladisavljević, I. Kobayashi, et M. Nakajima, « Production of uniform droplets using membrane, microchannel and microfluidic emulsification devices », *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 13, juill. 2012, doi: 10.1007/s10404-012-0948-0.

[60] A. deMello, « Control and detection of chemical reactions in microfluidic systems », Nature 442, 394–402 (2006). https://doi.org/10.1038/nature05062

[61] J. R. Goodell *et al.*, « Development of an Automated Microfluidic Reaction Platform for Multidimensional Screening: Reaction Discovery Employing Bicyclo[3.2.1]octanoid Scaffolds », *J. Org. Chem.*, vol. 74, n° 16, p. 6169-6180, août 2009, doi: 10.1021/jo901073v.

[62] E. Garcia-Egido, V. Spikmans, S. Y. F. Wong, et B. H. Warrington, « Synthesis and analysis of combinatorial libraries performed in an automated micro reactor system », *Lab Chip*, vol. 3, n° 2, p. 73-76, mai 2003, doi: 10.1039/B302381H.

[63] K. Jensen, « Microreaction Engineering—Is Small Better », *Chemical Engineering Science*, vol. 56, p. 293-303, janv. 2001, doi: 10.1016/S0009-2509(00)00230-X.

[64] S. Waelchli et P. Rudolf von Rohr, « Two-phase flow characteristics in gas–liquid microreactors », *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 32, n° 7, p. 791-806, juill. 2006, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2006.02.014.

[65] E. V. Rebrov, « Two-phase flow regimes in microchannels », *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, vol. 44, n° 4, p. 355-367, août 2010, doi: 10.1134/S0040579510040019.

[66] I. Hassan, M. Vaillancourt, et K. Pehlivan, « Two-Phase Flow Regime Transitions in Microchannels: A Comparative Experimental Study », *Microscale Thermophysical Engineering*, vol. 9, n° 2, p. 165-182, avr. 2005, doi: 10.1080/10893950590945049.

[67] P. M.-Y. Chung et M. Kawaji, « The effect of channel diameter on adiabatic two-phase flow characteristics in microchannels », *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 30, n° 7-8, p. 735-761, juill. 2004, doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2004.05.002.

[68] K. A. Triplett, S. M. Ghiaasiaan, S. I. Abdel-Khalik, et D. L. Sadowski, « Gas-liquid two-phase flow in microchannels Part I: two-phase flow patterns », *International Journal of Multiphase Flow*, p. 18, 1999.

[69] A. Günther et K. F. Jensen, « Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis », *Lab Chip*, vol. 6, n° 12, p. 1487-1503, 2006, doi: 10.1039/B609851G.

[70] J. W. Coleman et S. Garimella, « Characterization of two-phase flow patterns in small diameter round and rectangular tubes », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 42, n° 15, p. 2869-2881, août 1999, doi: 10.1016/S0017-9310(98)00362-7.

[71] J. Yue, L. Luo, Y. Gonthier, G. Chen, et Q. Yuan, « An experimental investigation of gas–liquid two-phase flow in single microchannel contactors », *Chemical Engineering Science*, vol. 63, n° 16, p. 4189-4202, août 2008, doi: 10.1016/j.ces.2008.05.032.

[72] X. Y. Ji, Y. G. Ma, T. T. Fu, Ch. Y. Zhu, et D. J. Wang, « Experimental investigation of the liquid volumetric mass transfer coefficient for upward gas-liquid two-phase flow in rectangular microchannels », *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 27, n° 4, p. 573-582, déc. 2010, doi: 10.1590/S0104-66322010000400009.

[73] A. Schoenberg et R. F. Heck, « Palladium-catalyzed formylation of aryl, heterocyclic, and vinylic halides », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 96, n° 25, p. 7761-7764, déc. 1974, doi: 10.1021/ja00832a024.

[74] A. Brennführer, H. Neumann, et M. Beller, « Palladium-Catalyzed Carbonylation Reactions of Aryl Halides and Related Compounds », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, n° 23, p. 4114-4133, mai 2009, doi: 10.1002/anie.200900013.

[75] X.-F. Wu, H. Neumann, et M. Beller, « Palladium-catalyzed carbonylative coupling reactions between Ar–X and carbon nucleophiles », *Chemical Society Reviews*, vol. 40, n° 10, p. 4986, 2011, doi: 10.1039/c1cs15109f.

[76] X.-F. Wu, H. Neumann, et M. Beller, « Synthesis of Heterocycles via Palladium-Catalyzed Carbonylations », *Chemical Reviews*, vol. 113, n° 1, p. 1-35, janv. 2013, doi: 10.1021/cr300100s.

[77] P. W. Miller, L. E. Jennings, A. J. deMello, A. D. Gee, N. J. Long, et R. Vilar, « A Microfluidic Approach to the Rapid Screening of Palladium-Catalysed Aminocarbonylation Reactions », *Advanced Synthesis & Catalysis*, vol. 351, n° 18, p. 3260-3268, 2009, doi: 10.1002/adsc.200900563.

[78] T. Fukuyama, T. Totoki, et I. Ryu, « Carbonylation in microflow: close encounters of CO and reactive species », *Green Chem.*, vol. 16, n° 4, p. 2042-2050, mars 2014, doi: 10.1039/C3GC41789A.

[79] J. S. Moore, C. D. Smith, et K. F. Jensen, « Kinetics analysis and automated online screening of aminocarbonylation of aryl halides in flow », *Reaction Chemistry & Engineering*, vol. 1, n° 3, p. 272-279, 2016, doi: 10.1039/C6RE00007J.

[80] Gross Ulrike, Koos Peter, O'Brien Matthew, Polyzos Anastasios, et Ley Steven V., « A General Continuous Flow Method for Palladium Catalysed Carbonylation Reactions Using Single and Multiple Tube-in-Tube Gas-Liquid Microreactors », *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2014, n° 29, p. 6418-6430, sept. 2014, doi: 10.1002/ejoc.201402804.

[81] T. Fukuyama, Md. Rahman, M. Sato, et I. Ryu, « Adventures in Inner Space: Microflow Systems for Practical Organic Synthesis », *Synlett*, vol. 2008, n° 2, p. 151-163, janv. 2008, doi: 10.1055/s-2007-1000884.

[82] C. B. Kelly, C. (Xiang) Lee, M. A. Mercadante, et N. E. Leadbeater, « A Continuous-Flow Approach to Palladium-Catalyzed Alkoxycarbonylation Reactions », *Organic Process Research & Development*, vol. 15, n° 3, p. 717-720, mai 2011, doi: 10.1021/op200037n.

[83] E. R. Murphy, J. R. Martinelli, N. Zaborenko, S. L. Buchwald, et K. F. Jensen, « Accelerating Reactions with Microreactors at Elevated Temperatures and Pressures: Profiling Aminocarbonylation Reactions », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, n° 10, p. 1734-1737, févr. 2007, doi: 10.1002/anie.200604175.

[84] C. J. Mallia, G. C. Walter, et I. R. Baxendale, « Flow carbonylation of sterically hindered ortho-substituted iodoarenes », *Beilstein J Org Chem*, vol. 12, p. 1503-1511, juill. 2016, doi: 10.3762/bjoc.12.147.

[85] J. Balogh, Á. Kuik, L. Ürge, F. Darvas, J. Bakos, et R. Skoda-Földes, « Double carbonylation of iodobenzene in a microfluidics-based high throughput flow reactor », *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 302, n° 1-2, p. 76-79, avr. 2009, doi: 10.1016/j.molcata.2008.11.035.

[86] X. Gong, P. W. Miller, A. D. Gee, N. J. Long, A. J. de Mello, et R. Vilar, « Gas-Liquid Segmented Flow Microfluidics for Screening Pd-Catalyzed Carbonylation Reactions », *Chemistry - A European Journal*, vol. 18, n° 10, p. 2768-2772, mars 2012, doi: 10.1002/chem.201104059.

[87] M. A. Mercadante et N. E. Leadbeater, « Continuous-flow, palladium-catalysed alkoxycarbonylation reactions using a prototype reactor in which it is possible to load gas and heat simultaneously », *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 9, n° 19, p. 6575, 2011, doi: 10.1039/c1ob05808h.

[88] C. Csajági *et al.*, « High-Efficiency Aminocarbonylation by Introducing CO to a Pressurized Continuous Flow Reactor », *Organic Letters*, vol. 10, n° 8, p. 1589-1592, avr. 2008, doi: 10.1021/ol7030894.

[89] Md. T. Rahman, T. Fukuyama, N. Kamata, M. Sato, et I. Ryu, « Low pressure Pd-catalyzed carbonylation in an ionic liquid using a multiphase microflow system », *Chemical Communications*, n° 21, p. 2236, 2006, doi: 10.1039/b600970k.

[90] P. W. Miller, N. J. Long, A. J. de Mello, R. Vilar, J. Passchier, et A. Gee, « Rapid formation of amides via carbonylative coupling reactions using a microfluidic device », *Chem. Commun. (Camb.)*, n° 5, p. 546-548, févr. 2006, doi: 10.1039/b515710b.

[91] P. W. Miller *et al.*, « Rapid Multiphase Carbonylation Reactions by Using a Microtube Reactor: Applications in Positron Emission Tomography 11C-Radiolabeling », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, n° 16, p. 2875-2878, avr. 2007, doi: 10.1002/anie.200604541.

[92] P. Koos, U. Gross, A. Polyzos, M. O'Brien, I. Baxendale, et S. V. Ley, « Teflon AF-2400 mediated gas–liquid contact in continuous flow methoxycarbonylations and in-line FTIR measurement of CO concentration », *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 9, n° 20, p. 6903, 2011, doi: 10.1039/c1ob06017a.

[93] Hone *et al.*, « Continuous-flow Synthesis of Aryl Aldehydes by Pd-catalyzed Formylation of Aryl Bromides Using Carbon Monoxide and Hydrogen », [En ligne]. Disponible sur: http://gateway.webofknowledge.com/gateway/Gateway.cgi?GWVersion=2&SrcAuth=Alerting&SrcApp=Alerting&DestApp=WOS&DestLinkType=FullRecord&KeyUT=WOS%3A000456279600030.

[94] A. Mata, C. A. Hone, B. Gutmann, L. Moens, et C. O. Kappe, « Continuous-Flow Pd-Catalyzed Carbonylation of Aryl Chlorides with Carbon Monoxide at Elevated Temperature and Pressure », *ChemCatChem*, vol. 11, n° 3, p. 997-1001, févr. 2019, doi: 10.1002/cctc.201801974.

[95] S. V. F. Hansen, Z. E. Wilson, T. Ulven, et S. V. Ley, « Controlled generation and use of CO in flow », *Reaction Chemistry & Engineering*, vol. 1, n° 3, p. 280-287, 2016, doi: 10.1039/C6RE00020G.

[96] N. Alonso *et al.*, « First Example of a Continuous-Flow Carbonylation Reaction Using Aryl Formates as CO Precursors », *J Flow Chem*, vol. 4, n° 3, p. 105-109, juill. 2014, doi: 10.1556/JFC-D-14-00005.

[97] C. Brancour, T. Fukuyama, Y. Mukai, T. Skrydstrup, et I. Ryu, « Modernized Low Pressure Carbonylation Methods in Batch and Flow Employing Common Acids as a CO Source », *Organic Letters*, vol. 15, n° 11, p. 2794-2797, juin 2013, doi: 10.1021/ol401092a.

[98] Y. Takebayashi, K. Sue, S. Yoda, T. Furuya, et K. Mae, « Direct carbonylation of nitrobenzene to phenylisocyanate using gas–liquid slug flow in microchannel », *Chemical Engineering Journal*, vol. 180, p. 250-254, janv. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2011.11.031.

[99] T. Noël, J. R. Naber, R. L. Hartman, J. P. McMullen, K. F. Jensen, et S. L. Buchwald, « Palladium-catalyzed amination reactions in flow: overcoming the challenges of clogging via acoustic irradiation », *Chem. Sci.*, vol. 2, n° 2, p. 287-290, févr. 2011, doi: 10.1039/C0SC00524J.

[100] C. G. Vinson et J. J. Martin, « Heat of Vaporization and Vapor Pressure of 1,4-Dioxane. », *J. Chem. Eng. Data*, vol. 8, n° 1, p. 74-75, janv. 1963, doi: 10.1021/je60016a021.

[101] J. Wengler, « Synthèse organique en micro-réacteur plasma », Theses, Sorbonne Université / Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2018.

[102] J. Wengler *et al.*, « Microfluidic chips for plasma flow chemistry: application to controlled oxidative processes », *React. Chem. Eng.*, vol. 3, n° 6, p. 930-941, nov. 2018, doi: 10.1039/C8RE00122G.

[103] J. Wengler, S. Ognier, S. Al Ayoubi, et M. Tatoulian, « Biphasic Plasma Microreactor and Method of Using the Same », sept. 06, 2019.

[104] J. F. Oliver, C. Huh, et S. G. Mason, « Resistance to spreading of liquids by sharp edges », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 59, n° 3, p. 568-581, mai 1977, doi: 10.1016/0021-9797(77)90052-2.

[105] A. Aota, K. Mawatari, et T. Kitamori, « Parallel multiphase microflows: fundamental physics, stabilization methods and applications », *Lab Chip*, vol. 9, n° 17, p. 2470-2476, sept. 2009, doi: 10.1039/B904430M.

[106] Ph. Wägli, A. Homsy, et N. F. de Rooij, « Norland optical adhesive (NOA81) microchannels with adjustable wetting behavior and high chemical resistance against a range of mid-infrared-transparent organic solvents », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 156, n° 2, p. 994-1001, août 2011, doi: 10.1016/j.snb.2011.02.005.

[107] C. Lescot, D. U. Nielsen, I. S. Makarov, A. T. Lindhardt, K. Daasbjerg, et T. Skrydstrup, « Efficient Fluoride-Catalyzed Conversion of CO2 to CO at Room Temperature », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 16, p. 6142-6147, avr. 2014, doi: 10.1021/ja502911e.

[108] R. Foest, M. Schmidt, et K. Becker, « Microplasmas, an emerging field of low-temperature plasma science and technology », *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 248, n° 3, p. 87-102, févr. 2006, doi: 10.1016/j.ijms.2005.11.010.

[109] B. Eliasson et U. Kogelschatz, « Nonequilibrium volume plasma chemical processing », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, n° 6, p. 1063-1077, déc. 1991, doi: 10.1109/27.125031.

[110] H. L. Chen, H. M. Lee, S. H. Chen, et M. B. Chang, « Review of Packed-Bed Plasma Reactor for Ozone Generation and Air Pollution Control », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47, n° 7, p. 2122-2130, avr. 2008, doi: 10.1021/ie071411s.

[111] M. H. Kim *et al.*, « Efficient generation of ozone in arrays of microchannel plasmas », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, n° 30, p. 305201, juill. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/30/305201.

[112] U. Kogelschatz, « Advanced Ozone Generation », in *Process Technologies for Water Treatment*, Boston, MA: Springer US, 1988, p. 87-118.

[113] L. Wei *et al.*, « An analysis of the effect of inert gases on ozone generation using dielectric barrier discharge in oxygen », *The European Physical Journal D*, vol. 68, n° 1, janv. 2014, doi: 10.1140/epjd/e2013-40556-8.

[114] H. Drost, « Plasmachemie », Akademie-Verlag, Berlin, Germany, 1978.

[115] U. Kogelschatz, « Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications », Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 23, No. 1, March 2003.

[116] U. Kogelschatz, B. Eliasson, et W. Egli, « Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications », *Le Journal de Physique IV*, vol. 07, n° C4, p. C4-47-C4-66, oct. 1997, doi: 10.1051/jp4:1997405.

[117] W. Siemens, « Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähten », *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 178, n° 9, p. 66-122, 1857, doi: 10.1002/andp.18571780905.

[118] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, et P. Ségur, « Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere », *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 47, n° 12B, p. B577-B588, déc. 2005, doi: 10.1088/0741-3335/47/12B/S42.

[119] R. Aerts, T. Martens, et A. Bogaerts, « Influence of Vibrational States on CO2 Splitting by Dielectric Barrier Discharges », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 44, p. 23257-23273, nov. 2012, doi: 10.1021/jp307525t.

[120] C. Liu, G. Xu, et T. Wang, « Non-thermal plasma approaches in CO2 utilization », *Fuel Processing Technology*, vol. 58, n° 2-3, p. 119-134, mars 1999, doi: 10.1016/S0378-3820(98)00091-5.

[121] A. Fridman, A. Chirokov, et A. Gutsol, « Non-thermal atmospheric pressure discharges », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, n° 2, p. R1-R24, janv. 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/2/R01.

[122] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1991.

[123] F. Paschen, « Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz », *Annalen der Physik*, vol. 273, n° 5, p. 69-96, 1889, doi: 10.1002/andp.18892730505.

[124] M. A. Lieberman et A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing: Lieberman/Plasma 2e*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

[125] S. P. Das, G. Dalei, et A. Barik, « A Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Reactor: An Efficient Tool to Measure the Sustainability of Non-Thermal Plasmas through the Electrical Breakdown of Gases », *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 410, p. 012004, sept. 2018, doi: 10.1088/1757-899X/410/1/012004.

[126] J. I. Levatter et S. Lin, « Necessary conditions for the homogeneous formation of pulsed avalanche discharges at high gas pressures », *Journal of Applied Physics*, vol. 51, n° 1, p. 210-222, janv. 1980, doi: 10.1063/1.327412.

[127] A. Bogaerts, W. Wang, A. Berthelot, et V. Guerra, « Modeling plasma-based CO2conversion: crucial role of the dissociation cross section », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, n° 5, p. 055016, août 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/5/055016.

[128] R. Aerts, W. Somers, et A. Bogaerts, « Carbon Dioxide Splitting in a Dielectric Barrier Discharge Plasma: A Combined Experimental and Computational Study », *ChemSusChem*, vol. 8, n° 4, p. 702-716, févr. 2015, doi: 10.1002/cssc.201402818.

[129] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, et P. Ségur, « Recent advances in the understanding of homogeneous dielectric barrier discharges », *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 47, n° 2, p. 22805, août 2009, doi: 10.1051/epjap/2009064.

[130] P. Bruggeman et R. Brandenburg, « Atmospheric pressure discharge filaments and microplasmas: physics, chemistry and diagnostics », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, n° 46, p. 464001, nov. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/46/464001.

[131] K. Tachibana, « Current status of microplasma research », *IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering*, vol. 1, n° 2, p. 145-155, 2006, doi: 10.1002/tee.20031.

[132] K. H. Becker, K. H. Schoenbach, et J. G. Eden, « Microplasmas and applications », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, n° 3, p. R55-R70, févr. 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/3/R01.

[133] F. Iza *et al.*, « Microplasmas: Sources, Particle Kinetics, and Biomedical Applications », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 5, n° 4, p. 322-344, 2008, doi: 10.1002/ppap.200700162.

[134] J. H. Lozano-Parada et W. B. Zimmerman, « The role of kinetics in the design of plasma microreactors », *Chemical Engineering Science*, vol. 65, n° 17, p. 4925-4930, sept. 2010, doi: 10.1016/j.ces.2010.03.056.

[135] X. Duan, Z. Hu, Y. Li, et B. Wang, « Effect of dielectric packing materials on the decomposition of carbon dioxide using DBD microplasma reactor », *AIChE Journal*, vol. 61, n° 3, p. 898-903, 2015, doi: 10.1002/aic.14682.

[136] X. Duan, Y. Li, W. Ge, et B. Wang, « Degradation of CO2 through dielectric barrier discharge microplasma », *Greenhouse Gas Sci Technol*, vol. 5, n° 2, p. 131-140, avr. 2015, doi: 10.1002/ghg.1425.

[137] A. D. White, « New Hollow Cathode Glow Discharge », *Journal of Applied Physics*, vol. 30, n° 5, p. 711-719, mai 1959, doi: 10.1063/1.1735220.

[138] O. US EPA, « Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks: 1990-2018 », *US EPA*, févr. 04, 2020. https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks-1990-2018 (consulté le août 26, 2020).

[139] « CO2 Emissions From Fuel Combustion Highlights 2014 », INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, p. 136, 2014.

[140] R Sanderson, « Chemical Bonds and Bonds Energy - 2nd Edition », 1976

[141] R. Snoeckx et A. Bogaerts, « Plasma technology – a novel solution for CO_2 conversion? », *Chemical Society Reviews*, vol. 46, n° 19, p. 5805-5863, 2017, doi: 10.1039/C6CS00066E.

[142] S. Rayne, « Thermal Carbon Dioxide Splitting: A Summary of the Peer-Reviewed Scientific Literature », *Nature Precedings*, avr. 2008, doi: 10.1038/npre.2008.1741.2.

[143] D. Mei, X. Zhu, Y.-L. He, J. D. Yan, et X. Tu, « Plasma-assisted conversion of CO_2 in a dielectric barrier discharge reactor: understanding the effect of packing materials », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 24, n° 1, p. 015011, déc. 2014, doi: 10.1088/0963-0252/24/1/015011.

[144] X.-S. Li, B. Zhu, C. Shi, Y. Xu, et A.-M. Zhu, « Carbon dioxide reforming of methane in kilohertz spark-discharge plasma at atmospheric pressure », *AIChE Journal*, vol. 57, n° 10, p. 2854-2860, 2011, doi: 10.1002/aic.12472.

[145] W. Zhang *et al.*, « Progress and Perspective of Electrocatalytic CO_2 Reduction for Renewable Carbonaceous Fuels and Chemicals », *Advanced Science*, vol. 5, n° 1, p. 1700275, janv. 2018, doi: 10.1002/advs.201700275.

[146] K. Li, X. An, K. H. Park, M. Khraisheh, et J. Tang, « A critical review of CO2 photoconversion: Catalysts and reactors », *Catalysis Today*, vol. 224, p. 3-12, avr. 2014, doi: 10.1016/j.cattod.2013.12.006.

[147] D. U. Nielsen, X.-M. Hu, K. Daasbjerg, et T. Skrydstrup, « Chemically and electrochemically catalysed conversion of CO2 to CO with follow-up utilization to value-added chemicals », *Nature Catalysis*, vol. 1, n° 4, p. 244-254, avr. 2018, doi: 10.1038/s41929-018-0051-3.

[148] G. Zhao, X. Huang, X. Wang, et X. Wang, « Progress in catalyst exploration for heterogeneous CO_2 reduction and utilization: a critical review », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 41, p. 21625-21649, 2017, doi: 10.1039/C7TA07290B.

[149] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, et C. P. Kubiak, « Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO_2 », *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 63, n° 1, p. 541-569, mai 2012, doi: 10.1146/annurev-physchem-032511-143759.

[150] B. Endrődi, G. Bencsik, F. Darvas, R. Jones, K. Rajeshwar, et C. Janáky, « Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide », *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 62, p. 133-154, sept. 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2017.05.005.

[151] E. E. Benson, C. P. Kubiak, A. J. Sathrum, et J. M. Smieja, « Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO2 to liquid fuels », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n° 1, p. 89-99, déc. 2008, doi: 10.1039/B804323J.

[152] M. Aresta, A. Dibenedetto, and A. Angelini, « Catalysis for the Valorization of Exhaust Carbon: from CO2 to Chemicals, Materials, and Fuels. Technological Use of CO2 », Chem. Rev. 2014, 114, 3, 1709–1742 https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr4002758

[153] V. D. Rusanov, A. A. Fridman, et G. V. Sholin, « The physics of a chemically active plasma with nonequilibrium vibrational excitation of molecules », *Soviet Physics Uspekhi*, vol. 24, n° 6, p. 447-474, juin 1981, doi: 10.1070/PU1981v024n06ABEH004884.

[154] M. Capitelli, Éd., *Nonequilibrium Vibrational Kinetics*, vol. 39. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1986.

[155] A. Fridman, *Plasma Chemistry, Cambrigde University Press, New York, 2008.* 2008.

[156] D. Yap, J.-M. Tatibouët, et C. Batiot-Dupeyrat, « Carbon dioxide dissociation to carbon monoxide by non-thermal plasma », *Journal of CO2 Utilization*, vol. 12, p. 54-61, déc. 2015, doi: 10.1016/j.jcou.2015.07.002.

[157] B. Ashford et X. Tu, « Non-thermal plasma technology for the conversion of CO 2 », *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 3, p. 45-49, févr. 2017, doi: 10.1016/j.cogsc.2016.12.001.

[158] Y. Liu, F. Rehman, et W. B. Zimmerman, « Reaction engineering of carbon monoxide generation by treatment with atmospheric pressure, low power CO 2 DBD plasma », *Fuel*, vol. 209, p. 117-126, déc. 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.07.097.

[159] S. Mori, A. Yamamoto, et M. Suzuki, « Characterization of a capillary plasma reactor for carbon dioxide decomposition », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 15, n° 4, p. 609-613, nov. 2006, doi: 10.1088/0963-0252/15/4/003.

[160] G. Horváth, J. D. Skalný, et N. J. Mason, « FTIR study of decomposition of carbon dioxide in dc corona discharges », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 22, p. 225207, oct. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/22/225207.

[161] T. Nunnally, K. Gutsol, A. Rabinovich, A. Fridman, A. Gutsol, et A. Kemoun, « Dissociation of CO2in a low current gliding arc plasmatron », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 44, n° 27, p. 274009, juin 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/27/274009.

[162] G. Zheng, J. Jiang, Y. Wu, R. Zhang, et H. Hou, « The Mutual Conversion of CO2 and CO in Dielectric Barrier Discharge (DBD) », p. 10.

[163] S. Paulussen *et al.*, « Conversion of carbon dioxide to value-added chemicals in atmospheric pressure dielectric barrier discharges », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, n° 3, p. 034015, mai 2010, doi: 10.1088/0963-0252/19/3/034015.

[164] D. Mei et X. Tu, « Conversion of CO2 in a cylindrical dielectric barrier discharge reactor: Effects of plasma processing parameters and reactor design », *Journal of CO2 Utilization*, vol. 19, p. 68-78, mai 2017, doi: 10.1016/j.jcou.2017.02.015.

[165] T. Wang, H. Liu, X. Xiong, et X. Feng, « Conversion of carbon dioxide to carbon monoxide by pulse dielectric barrier discharge plasma », *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, vol. 52, p. 012100, janv. 2017, doi: 10.1088/1742-6596/52/1/012100.

[166] M. A. Lindon et E. E. Scime, « CO2 dissociation using the Versatile atmospheric dielectric barrier discharge experiment (VADER) », *Frontiers in Physics*, vol. 2, sept. 2014, doi: 10.3389/fphy.2014.00055.

[167] F. Brehmer, S. Welzel, M. C. M. van de Sanden, et R. Engeln, « CO and byproduct formation during CO $_2$ reduction in dielectric barrier discharges », *Journal of Applied Physics*, vol. 116, n° 12, p. 123303, sept. 2014, doi: 10.1063/1.4896132.

[168] S. Ponduri, M. M. Becker, S. Welzel, M. C. M. van de Sanden, D. Loffhagen, et R. Engeln, « Fluid modelling of CO2 dissociation in a dielectric barrier discharge », *Journal of Applied Physics*, vol. 119, n° 9, p. 093301, mars 2016, doi: 10.1063/1.4941530.

[169] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.

[170] A. A. Fridman et V. D. Rusanov, « Theoretical basis of non-equilibrium near atmospheric pressure plasma chemistry », *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, n° 6, p. 1267-1278, 1994, doi: 10.1351/pac199466061267.

[171] T. Kozák et A. Bogaerts, « Splitting of CO $_2$ by vibrational excitation in non-equilibrium plasmas: a reaction kinetics model », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 23, n° 4, p. 045004, juin 2014, doi: 10.1088/0963-0252/23/4/045004.

[172] M. Ramakers, I. Michielsen, R. Aerts, V. Meynen, et A. Bogaerts, « Effect of Argon or Helium on the CO2 Conversion in a Dielectric Barrier Discharge », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 12, n° 8, p. 755-763, 2015, doi: 10.1002/ppap.201400213.

[173] A. Bogaerts *et al.*, « CO2conversion by plasma technology: insights from modeling the plasma chemistry and plasma reactor design », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 26, n° 6, p. 063001, mai 2017, doi: 10.1088/1361-6595/aa6ada.

[174] B. deB Darwent, « Bond dissociation energies in simple molecules », Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.), 31, 52 pages (Jan. 1970).

[175] A. Lebouvier, S. A. Iwarere, P. d'Argenlieu, D. Ramjugernath, et L. Fulcheri, « Assessment of Carbon Dioxide Dissociation as a New Route for Syngas Production: A Comparative Review and Potential of Plasma-Based Technologies », *Energy Fuels*, vol. 27, n° 5, p. 2712-2722, mai 2013, doi: 10.1021/ef301991d.

[176] H. Matsumoto, S. Tanabe, K. Okitsu, Y. Hayashi, et S. L. Suib, « Profiles of Carbon Dioxide Decomposition in a Dielectric-Barrier Discharge-Plasma System », *BCSJ*, vol. 72, n° 11, p. 2567-2571, nov. 1999, doi: 10.1246/bcsj.72.2567.

[177] « Effect of CO on NO and N2O conversions in nonthermal argon plasma: Journal of Applied Physics: Vol 99, No 11 ». https://aip.scitation.org/doi/full/10.1063/1.2197067 (consulté le sept. 02, 2020).

[178] Debjyoti Ray, Rajdeep Saha, et Subrahmanyam Ch., « DBD Plasma Assisted CO2 Decomposition: Influence of Diluent Gases », *Catalysts*, vol. 7, n° 9, p. 244, août 2017, doi: 10.3390/catal7090244.

[179] A. LEPOETRE, « Fonctionnalisation de Molécules Organiques Modèles en Micro-réacteur Plasma », Thèse, PSL/Chimie ParisTech, 2019.

[180] G. J. M. Hagelaar et L. C. Pitchford, « Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 14, n° 4, p. 722-733, nov. 2005, doi: 10.1088/0963-0252/14/4/011.

[181] « BOLSIG+ solver ver. 03/2016, www.lxcat.net ». .

[182] « Morgan database, www.lxcat.net, retrieved on August 20, 2020 ». .

[183] A. Ozkan *et al.*, « The influence of power and frequency on the filamentary behavior of a flowing DBD—application to the splitting of CO2 », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, nº 2, p. 025013, févr. 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/2/025013.

[184] D. Mei, Y.-L. He, S. Liu, J. Yan, et X. Tu, « Optimization of CO_2 Conversion in a Cylindrical Dielectric Barrier Discharge Reactor Using Design of Experiments: Optimization of CO_2 Conversion », *Plasma Processes and Polymers*, vol. 13, nº 5, p. 544-556, mai 2016, doi: 10.1002/ppap.201500159.

[185] Q. Yu, M. Kong, T. Liu, J. Fei, et X. Zheng, « Characteristics of the Decomposition of CO2 in a Dielectric Packed-Bed Plasma Reactor », *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 32, nº 1, p. 153-163, févr. 2012, doi: 10.1007/s11090-011-9335-y.

[186] K. Van Laer, A. Bogaerts, « Improving the Conversion and Energy Efficiency of Carbon Dioxide Splitting in a Zirconia-Packed Dielectric Barrier Discharge Reactor », 2015, Energy Technology, https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ente.201500127

[187] D. Ray et C. Subrahmanyam, « CO2 decomposition in a packed DBD plasma reactor: influence of packing materials », *RSC Adv.*, vol. 6, nº 45, p. 39492-39499, avr. 2016, doi: 10.1039/C5RA27085E.

[188] S. Xu, P. I. Khalaf, P. A. Martin, et J. C. Whitehead, « CO2 dissociation in a packed-bed plasma reactor: effects of operating conditions », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, nº 7, p. 075009, juill. 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aacd6a.

[189] L. F. Spencer et A. D. Gallimore, « CO2 dissociation in an atmospheric pressure plasma/catalyst system: a study of efficiency », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 22, nº 1, p. 015019, déc. 2012, doi: 10.1088/0963-0252/22/1/015019.

[190] D. Mei, X. Zhu, C. Wu, B. Ashford, P. T. Williams, et X. Tu, « Plasma-photocatalytic conversion of CO2 at low temperatures: Understanding the synergistic effect of plasma-catalysis », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 182, p. 525-532, mars 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.052.

[191] J.-Y. Wang, G.-G. Xia, A. Huang, S. L. Suib, Y. Hayashi, et H. Matsumoto, « CO2 Decomposition Using Glow Discharge Plasmas », *Journal of Catalysis*, vol. 185, nº 1, p. 152-159, juill. 1999, doi: 10.1006/jcat.1999.2499.

[192] R. Li, Y. Yamaguchi, S. Yin, Q. Tang, et T. Sato, « Influence of dielectric barrier materials to the behavior of dielectric barrier discharge plasma for CO2 decomposition », *Solid State Ionics*, vol. 172, nº 1, p. 235-238, août 2004, doi: 10.1016/j.ssi.2004.02.036.

[193] A. Bogaerts, T. Kozák, K. van Laer, et R. Snoeckx, « Plasma-based conversion of CO2: current status and future challenges », *Faraday Discuss.*, vol. 183, nº 0, p. 217-232, déc. 2015, doi: 10.1039/C5FD00053J.

[194] A. Ozkan *et al.*, « DBD in burst mode: solution for more efficient CO2conversion? », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, nº 5, p. 055005, août 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/5/055005.

[195] A. Ozkan, T. Dufour, A. Bogaerts, et F. Reniers, « How do the barrier thickness and dielectric material influence the filamentary mode and CO2conversion in a flowing DBD? », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, n° 4, p. 045016, juin 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/4/045016.

[196] P. Chen, J. Shen, T. Ran, T. Yang, et Y. Yin, « Investigation of operating parameters on CO_2 splitting by dielectric barrier discharge plasma », *Plasma Science and Technology*, vol. 19, n° 12, p. 125505, déc. 2017, doi: 10.1088/2058-6272/aa8903.

[197] A. Ozkan, A. Bogaerts, et F. Reniers, « Routes to increase the conversion and the energy efficiency in the splitting of CO_2 by a dielectric barrier discharge », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, n° 8, p. 084004, mars 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa562c.

[198] C. Shin, T. Oh, T. J. Houlahan, C.-H. Fann, S.-J. Park, et J. G. Eden, « Dissociation of carbon dioxide in arrays of microchannel plasmas », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 52, n° 11, p. 114001, janv. 2019, doi: 10.1088/1361-6463/aaf37a.

[199] A. Agiral, A. W. Groenland, J. K. Chinthaginjala, K. Seshan, L. Lefferts, et J. G. E. H. Gardeniers, « On-chip microplasma reactors using carbon nanofibres and tungsten oxide nanowires as electrodes », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, n° 19, p. 194009, sept. 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/19/194009.

[200] S.-K. Fan, Y.-T. Shen, L.-P. Tsai, C.-C. Hsu, F.-H. Ko, et Y.-T. Cheng, « Atmospheric-pressure microplasma in dielectrophoresis-driven bubbles for optical emission spectroscopy », *Lab Chip*, vol. 12, n° 19, p. 3694-3699, août 2012, doi: 10.1039/C2LC40499K.

[201] J. Kriegseis, S. Grundmann, et C. Tropea, « Power consumption, discharge capacitance and light emission as measures for thrust production of dielectric barrier discharge plasma actuators », *Journal of Applied Physics*, vol. 110, n° 1, p. 013305, juill. 2011, doi: 10.1063/1.3603030.

[202] J. Kriegseis, B. Möller, S. Grundmann, et C. Tropea, « Capacitance and power consumption quantification of dielectric barrier discharge (DBD) plasma actuators », *Journal of Electrostatics*, vol. 69, n° 4, p. 302-312, août 2011, doi: 10.1016/j.elstat.2011.04.007.

[203] I. Biganzoli, R. Barni, A. Gurioli, R. Pertile, et C. Riccardi, « Experimental investigation of Lissajous figure shapes in planar and surface dielectric barrier discharges », *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 550, p. 012039, nov. 2014, doi: 10.1088/1742-6596/550/1/012039.

[204] H. Jiang, T. Shao, C. Zhang, W. Li, P. Yan, et E. Schamiloglu, « Study on Q-V Lissajous figures in nanosecond-pulsed surface discharge », in *2012 IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference (IPMHVC)*, juin 2012, p. 540-543, doi: 10.1109/IPMHVC.2012.6518800.

[205] Z. Falkenstein and J. Coogan, « Microdischarge behaviour in the silent discharge of nitrogen - oxygen and water - air mixtures », J. Phys. D: Appl. Phys. 30, 817, https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/30/5/015

[206] C. L. Enloe, T. E. McLaughlin, R. D. VanDyken, K. D. Kachner, E. J. Jumper, et T. C. Corke, « Mechanisms and Responses of a Single Dielectric Barrier Plasma Actuator: Plasma Morphology », *AIAA Journal*, vol. 42, n° 3, p. 589-594, mars 2004, doi: 10.2514/1.2305.

[207] C. L. Enloe *et al.*, « Mechanisms and Responses of a Dielectric Barrier Plasma Actuator: Geometric Effects », *AIAA Journal*, vol. 42, n° 3, p. 595-604, mars 2004, doi: 10.2514/1.3884.

[208] H. Suhr, « Organic syntheses under plasma conditions », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 39, n° 3, p. 395-414, janv. 1974, doi: 10.1351/pac197439030395.

[209] H. Suhr, « Application of nonequilibrium plasmas in organic chemistry », *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 3, n° 1, p. 1-61, mars 1983, doi: 10.1007/BF00566027.

[210] H. Suhr, « Applications and trends of nonequilibrium plasma chemistry with organic and organometallic compounds », *Plasma Chem Plasma Process*, vol. 9, n° 1, p. 7S-28S, mars 1989, doi: 10.1007/BF01015871.

[211] A. Indarto, J.-W. Cho, H. Lee, H. K. Song, et J. Palgunadi, « Partial Oxidation of Methane with Sol-Gel Fe/Hf/YSZ Catalyst in Dielectric Barrier Discharge: Catalyst Activation by Plasma », *Journal of Rare Earths*, vol. 24, n° 5, p. 513-518, oct. 2006, doi: 10.1016/S1002-0721(06)60154-3.

[212] T. Nozaki, V. Goujard, S. Yuzawa, S. Moriyama, A. Ağıral, et K. Okazaki, « Selective conversion of methane to synthetic fuels using dielectric barrier discharge contacting liquid film », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, n° 27, p. 274010, juill. 2011, doi: 10.1088/0022-3727/44/27/274010.

[213] C. Liu, R. Mallinson, L. Lobban, « Nonoxidative Methane Conversion to Acetylene over Zeolite in a Low Temperature Plasma », Chemistry Journal of Catalysis, 1998

[214] E. Jwa, S. B. Lee, H. W. Lee, et Y. S. Mok, « Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO2 over Ni–zeolite catalysts », *Fuel Processing Technology*, vol. 108, p. 89-93, avr. 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.03.008.

[215] A. Ghorbanzadeh, R. Lotfalipour, et S. Rezaei, « Carbon dioxide reforming of methane at near room temperature in low energy pulsed plasma », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, n° 1, p. 293-298, janv. 2009, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.10.056.

[216] G. Ni, Y. Lan, C. Cheng, Y. Meng, et X. Wang, « Reforming of methane and carbon dioxide by DC water plasma at atmospheric pressure », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, n° 20, p. 12869-12876, oct. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.063.

[217] B. Eliasson, C. Liu, et U. Kogelschatz, « Direct Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Hydrocarbons Using Catalytic Dielectric-Barrier Discharges with Zeolites », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, n° 5, p. 1221-1227, mai 2000, doi: 10.1021/ie990804r.

[218] S. E. Boganov *et al.*, « Matrix IR Study of Benzene Transformations in a Pulsed Glow Discharge in the Absence and the Presence of Oxygen », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 34, n° 6, p. 1345-1370, nov. 2014, doi: 10.1007/s11090-014-9576-7.

[219] S. V. Kudryashov, G. S. Shchegoleva, E. E. Sirotkina, et A. Yu. Ryabov, « Oxidation of hydrocarbons in a barrier discharge reactor », *High Energy Chem*, vol. 34, n° 2, p. 112-115, mars 2000, doi: 10.1007/BF02761839.

[220] S. V. Kudryashov, A. N. Ochered'ko, G. S. Shchegoleva, et A. Yu. Ryabov, « Oxidation of propylene with air in barrier discharge in the presence of octane », *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol. 84, n° 8, p. 1404-1407, août 2011, doi: 10.1134/S1070427211080180.

[221] S. V. Kudryashov, A. Yu. Ryabov, G. S. Shchegoleva, V. Yu. Savinykh, et A. I. Suslov, « Oxidative conversion of cyclohexane in discharge plasma maintained with different high-voltage power sources », *High Energy Chem*, vol. 42, n° 1, p. 51-55, janv. 2008, doi: 10.1134/S0018143908010104.

[222] S. V. Kudryashov, A. Yu. Ryabov, E. E. Sirotkina, et G. S. Shchegoleva, « Oxidation of Cyclohexene in the Presence of Alkanes in a Barrier Discharge Plasma », *High Energy Chemistry*, vol. 37, n° 3, p. 184-186, mai 2003, doi: 10.1023/A:1024103420667.

[223] S. V. Kudryashov, A. Yu. Ryabov, E. E. Sirotkina, et G. S. Shchegoleva, « Oxidation of propylene and isobutylene in a reactor with barrier discharge », *Russ J Appl Chem*, vol. 77, n° 11, p. 1904-1906, nov. 2004, doi: 10.1007/s11167-005-0188-0.

[224] D. Ascenzi, P. Franceschi, G. Guella, et P. Tosi, « Phenol Production in Benzene/Air Plasmas at Atmospheric Pressure. Role of Radical and Ionic Routes », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, n° 25, p. 7841-7847, juin 2006, doi: 10.1021/jp062406p.

[225] H. Sekiguchi, M. Ando, et H. Kojima, « Study of hydroxylation of benzene and toluene using a micro-DBD plasma reactor », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, n° 11, p. 1722-1727, juin 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/11/013.

[226] A. Ogata, N. Shintani, K. Mizuno, S. Kushiyama, et T. Yamamoto, « Decomposition of benzene using a nonthermal plasma reactor packed with ferroelectric pellets », *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 35, n° 4, p. 753-759, juill. 1999, doi: 10.1109/28.777181.

[227] S. A. Perevezentsev, S. V. Kudryashov, S. E. Boganov, A. Yu. Ryabov, et G. S. Shchegoleva, « Transformations of benzene-argon mixture in barrier discharge », *High Energy Chemistry*, vol. 45, n° 1, p. 62-65, janv. 2011, doi: 10.1134/S0018143911010127.

[228] S. V. Kudryashov, A. Yu. Ryabov, E. E. Sirotkina, et G. S. Shchegoleva, « Transformations of n-Hexane and Cyclohexane by Barrier Discharge Processing in Inert Gases », *High Energy Chemistry*, vol. 35, n° 2, p. 120-122, mars 2001, doi: 10.1023/A:1004125607204.

[229] S. V. Kudryashov, S. A. Perevezentsev, A. Yu. Ryabov, G. S. Shchegoleva, et E. E. Sirotkin, « Study of the products of benzene transformation in the presence of argon, hydrogen, and propane-butane mixture in barrier discharge », *Pet. Chem.*, vol. 52, n° 1, p. 60-64, janv. 2012, doi: 10.1134/S0965544112010057.

[230] S. Horikoshi et N. Serpone, « In-liquid plasma: a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters », *RSC Adv.*, vol. 7, n° 75, p. 47196-47218, oct. 2017, doi: 10.1039/C7RA09600C.

[231] Y. Takahashi et K. Ohtsuka, « Corona discharges and bubbling in liquid nitrogen », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 8, n° 2, p. 165-169, févr. 1975, doi: 10.1088/0022-3727/8/2/010.

[232] P. WONG, « High-speed schlieren studies of electrical breakdown in liquid hydrocarbons », February 2011, Canadian Journal of Chemistry 55(11):1890-1898

[233] S. Nomura, H. Toyota, S. Mukasa, H. Yamashita, T. Maehara, et M. Kuramoto, « Microwave plasma in hydrocarbon liquids », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, n° 21, p. 211503, mai 2006, doi: 10.1063/1.2208167.

[234] S. Nomura, « Fuel Production and Materials Synthesis by In-liquid Plasma », *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 619, p. 012034, oct. 2019, doi: 10.1088/1757-899X/619/1/012034.

[235] M. Agung, S. Nomura, S. Mukasa, H. Toyota, O. Kazuhiko, et H. Goto, « One-step phenol production from a water–toluene mixture using radio frequency in-liquid plasma », *Plasma Science and Technology*, vol. 19, n° 5, p. 055503, mai 2017, doi: 10.1088/2058-6272/aa5fc6.

[236] L. Dumitrescu, O. Lesaint, N. Bonifaci, A. Denat, et P. Notingher, « Study of streamer inception in cyclohexane with a sensitive charge measurement technique under impulse voltage », *Journal of Electrostatics*, vol. 53, n° 2, p. 135-146, août 2001, doi: 10.1016/S0304-3886(01)00136-X.

[237] M. Haidara et A. Denat, « Electron multiplication in liquid cyclohexane and propane: an estimation of the ionization coefficient », in *10th International Conference on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids*, sept. 1990, p. 397-401, doi: 10.1109/ICDL.1990.202931.

[238] P. J. Bruggeman *et al.*, « Plasma–liquid interactions: a review and roadmap », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 25, n° 5, p. 053002, sept. 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/5/053002.

[239] P. Bruggeman et C. Leys, « Non-thermal plasmas in and in contact with liquids », *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, n° 5, p. 053001, mars 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/5/053001.

[240] F. Rezaei, P. Vanraes, A. Nikiforov, R. Morent, et N. De Geyter, « Applications of Plasma-Liquid Systems: A Review », *Materials*, vol. 12, n° 17, p. 2751, août 2019, doi: 10.3390/ma12172751.

[241] R. J. Wandell, S. Bresch, K. Hsieh, I. V. Alabugin, et B. R. Locke, « Formation of Alcohols and Carbonyl Compounds From Hexane and Cyclohexane With Water in a Liquid Film Plasma Reactor », *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 42, n° 5, p. 1195-1205, mai 2014, doi: 10.1109/TPS.2014.2304183.

[242] S. Bresch, R. Wandell, H. Wang, I. Alabugin, et B. R. Locke, « Oxidized Derivatives of n-Hexane from a Water/Argon Continuous Flow Electrical Discharge Plasma Reactor », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 36, n° 2, p. 553-584, mars 2016, doi: 10.1007/s11090-015-9686-x.

[243] R. Wandell, B. R. Locke, « Low-Power Pulsed Plasma Discharge in a Water Film Reactor », October 2014, IEEE Transactions on Plasma Science 42(10):2634-2635

[244] T. Ihara, T. Ouro, T. Ochiai, M. Kiboku, et Y. Iriyama, « Formation of Methanol by Microwave-Plasma Reduction of CO_2 with H_2O », *BCSJ*, vol. 69, n° 1, p. 241-244, janv. 1996, doi: 10.1246/bcsj.69.241.

[245] T. Kiyuma et I. Naramoto, « Method for production of cyclohexylamines », US4914239A, avr. 03, 1990.

[246] X. Lu *et al.*, « Highly selective one-step hydrogenation of nitrobenzene to cyclohexylamine over the supported 10% Ni/carbon catalysts doped with 3‰ Rh », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 19, p. 15354-15361, févr. 2016, doi: 10.1039/C5RA27202E.

[247] X. Lu *et al.,* «Microwave-Activated Ni/carbon catalysts for highly selective hydrogenation of nitrobenzene to cyclohexylamine », June 2017, Scientific Reports 7(1)

[248] D. Pingen, C. Müller, D. Vogt, « Direct Amination of Secondary Alcohols Using Ammonia », Angewandte Chemie International Edition, 2010, https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.201002583

[249] A. K. Suresh, M. M. Sharma, and T. Sridhar, « Engineering Aspects of Industrial Liquid-Phase Air Oxidation of Hydrocarbons », Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 11, 3958–3997, https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie0002733

[250] W.-J. Zhou *et al.*, « Highly Selective Liquid-Phase Oxidation of Cyclohexane to KA Oil over Ti-MWW Catalyst: Evidence of Formation of Oxyl Radicals », *ACS Catal.*, vol. 4, n° 1, p. 53-62, janv. 2014, doi: 10.1021/cs400757j.

[251] M. ZHANG, « Développement d'un microreacteur plasma pour la synthèse chimique », Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2016.

[252] J. Savard, « Potentiels d'ionisation et énergies de formation des molécules non polaires - (Deuxième mémoire) », *J. Phys. Radium*, vol. 5, n° 1, p. 27-36, 1934, doi: 10.1051/jphysrad:019340050102700.

[253] Gaudeau *et al.*, « Fast carbonylation reaction from CO(2)using plasma gas/liquid microreactors for radiolabeling applications », [En ligne]. Disponible sur: http://gateway.webofknowledge.com/gateway/Gateway.cgi?GWVersion=2&SrcAuth=Alerting&SrcApp=Alerting&DestApp=WOS&DestLinkType=FullRecord&KeyUT=WOS%3A000573313800009.

[254] K. Okazaki et T. Nozaki, « Ultrashort pulsed barrier discharges and applications », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 74, n° 3, p. 447-452, janv. 2002, doi: 10.1351/pac200274030447.

[255] M. S. Moss, K. Yanallah, R. W. K. Allen, et F. Pontiga, « An investigation of CO2 splitting using nanosecond pulsed corona discharge: effect of argon addition on CO2 conversion and energy efficiency », *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 26, n° 3, p. 035009, févr. 2017, doi: 10.1088/1361-6595/aa5b1d.

RÉSUMÉ

La réaction de carbonylation permet d'accéder à de nombreuses molécules organiques à forte valeur ajoutée, mais implique l'utilisation de monoxyde de carbone, un gaz inflammable et hautement toxique. Au contraire, le dioxyde de carbone est un gaz non toxique, peu coûteux, ininflammable, et son utilisation comme matière première pour produire du CO *in situ* est donc une voie intéressante, tant d'un point de vue sécurité qu'environnemental. L'objectif de cette thèse a donc été de convertir le CO_2 en CO par plasma, puis d'utiliser le CO formé pour réaliser une réaction de carbonylation, le tout en systèmes microfluidiques. Dans un premier temps, la réaction d'aminocarbonylation catalysée au palladium a été étudiée dans un microréacteur gaz/liquide, et les paramètres opératoires ont été optimisés de manière à obtenir une conversion totale du substrat en amide. Dans un deuxième temps, la décomposition du CO_2 en CO dans un microréacteur plasma a été optimisée de façon à maximiser la concentration volumique de CO formé. Finalement, la combinaison en série des deux microréacteurs a permis la synthèse de l'amide en partant du CO_2 avec une conversion de 70%, en un temps de séjour total inférieur à 2 min, à une température de 50°C et à pression atmosphérique. Ainsi, l'association de la microfluidique et du plasma se révèle être une voie très prometteuse pour la synthèse organique rapide et propre de molécules carbonylées. L'aminocarbonylation directe, sans catalyseur et par activation plasma, a été également explorée, et les premiers résultats ouvrent des perspectives encourageantes.

MOTS CLÉS

Chimie en flux, Microfluidique, Carbonylation, Plasma, CO_2, CO

ABSTRACT

The carbonylation reaction provides access to many organic molecules with high added value, but involves the use of carbon monoxide, a flammable and highly toxic gas. On the contrary, carbon dioxide is a non-toxic, inexpensive, non-flammable gas, and its use as a raw material to produce CO *in situ* is therefore an interesting path, both from a safety and environmental point of view. The objective of this thesis was therefore to convert CO_2 into CO by plasma, then to use the CO formed to carry out a carbonylation reaction, both steps in microfluidic systems. First, the palladium-catalysed aminocarbonylation reaction was studied in a gas/liquid microreactor, and the operating parameters were optimized to obtain a total conversion of the substrate to amide. Secondly, the decomposition of CO_2 into CO in a plasma microreactor was optimized to maximize the volume concentration of CO formed. Finally, the serial combination of the two microreactors allowed the synthesis of the amide starting from CO_2 with a conversion of 70%, in a total residence time of less than 2 min, at a temperature of 50 °C and atmospheric pressure. Thus, the association of microfluidics and plasma is proving to be a very promising route for the rapid and clean organic synthesis of carbonyl molecules. Direct aminocarbonylation, without catalyst and by plasma activation, has also been explored, and the first results open up encouraging prospects.

KEYWORDS

Flow chemistry, Microfluidic, Carbonylation, Plasma, CO_2, CO